

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Renan Colucci

**Estudo do transporte misto em transistores
eletroquímicos orgânicos de PEDOT:PSS**

São Carlos

2021

Renan Colucci

**Estudo do transporte misto em transistores
eletroquímicos orgânicos de PEDOT:PSS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Gregório Couto Faria

Versão corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Colucci, Renan

Estudo do transporte misto em transistores eletroquímicos orgânicos de PEDOT:PSS / Renan Colucci; orientador Gregório Couto Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2021.

102 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2021.

1. Condutor misto orgânico. 2. OECT. 3. PEDOT:PSS. 4. Fator de mérito. 5. Capacitância volumétrica. I. Faria, Gregório Couto, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Gregório Couto Faria, pela sugestão do tema, pelas discussões, pelos conselhos e principalmente pela confiança a mim conferida.

Agradeço aos colaboradores da Universidade de Stanford, Dr. Yaakov Tuchman e Prof. Dr. Alberto Salleo, por providenciar os substratos utilizados neste trabalho.

Agradeço ao Prof. Renato Vitalino Gonçalves pela disponibilidade para realizar as medidas de XPS de perfil de profundidade.

Agradeço aos técnicos de laboratório Bruno Bassi, Debora Balogh, Ademir Soares, Bertho e Níbio Mangerona que sempre estiveram disponíveis para eventuais assistências. Faço um agradecimento especial ao Bruno, pelas inúmeras discussões durante a análise e interpretação dos resultados.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Henrique, Rafael, Germán e Priscila que, sempre que necessário, me ajudaram durante a realização dos experimentos e análise de dados. Aproveito para agradecer à todos do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross que contribuíram de forma direta ou indireta no desenvolvimento desta tese.

Agradeço aos meus pais e irmão pelo apoio constante em todas as minhas decisões. Também agradeço pela confiança que depositaram em mim durante minha carreira acadêmica, que sempre serviu de incentivo para prosseguir mesmo diante das dificuldades. Agradeço a minha namorada pelo apoio, incentivo e principalmente pela paciência e tolerância em relação à ausência e falta de tempo durante a elaboração desta tese. Agradeço aos amigos da minha cidade natal que mesmo a distância sempre me apoiaram e incentivaram.

Por fim, agradeço à Capes pela bolsa concedida.

“O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) Código de financiamento 001”

RESUMO

COLUCCI, R. **Estudo do transporte misto em transistores eletroquímicos orgânicos de PEDOT:PSS**. 2021. 102p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Um dos grandes diferenciais dos materiais semicondutores orgânicos é sua habilidade de suportar, em determinadas situações, transporte eletrônico e iônico simultaneamente. Essa habilidade possibilitou tais condutores mistos a serem aplicados com grande sucesso em dispositivos de interesse biológico. Um exemplo é o transistor eletroquímico orgânico (OECT). Esse dispositivo é formado por uma camada semicondutora orgânica, delimitada por dois eletrodos (fonte e dreno), que forma o canal do transistor. Esta camada fica em contato com uma solução eletrolítica, que contém um eletrodo denominado porta. Durante a operação, aplica-se uma tensão no eletrodo porta, o que induz troca iônica entre o polímero e o eletrólito. Isso altera o estado de dopagem do canal, levando a uma mudança na corrente extraída entre fonte-dreno. Um dos principais pontos de interesse é o de aprimorar o desempenho destes dispositivos, a partir da compreensão das propriedades fundamentais do material do canal, e como ele se comporta na presença de diferentes íons. Para tal estudo, foram confeccionados OECTs com poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) como camada ativa. A resposta elétrica e morfológica dos OECTs foi caracterizada utilizando diversos eletrólitos aquosos, com concentração de 100 mM, a saber: NH_4Cl , KCl , NaCl , CaCl_2 e MgCl_2 . Os resultados demonstram que íons com menor raio iônico e maior esfera de hidratação resultam em dispositivos com maior fator de mérito (μC^*). Uma vez que filmes de PEDOT:PSS absorvem água, analisamos a diferença entre a quantidade de água absorvida para as diferentes espécies iônicas. Os resultados demonstram que a quantidade de água cresce seguindo a mesma ordem do fator de mérito e este aumento é de aproximadamente 100% quando comparamos os resultados extremos. Além disso, realizamos um estudo da capacitância volumétrica em função da espessura do filme, com o intuito de avaliar a influência da espécie iônica na sua profundidade de penetração no volume do canal. Observamos que a capacitância volumétrica decai para espessuras superiores a 800 nm quando utilizamos KCl e superiores a 1200 nm para MgCl_2 . Deste modo, nossos resultados demonstram que a natureza da espécie iônica tem impacto importante na resposta dos dispositivos. Essa compreensão é indispensável para busca/desenvolvimento de novos materiais para compor a camada ativa do dispositivo e para a compreensão dos mecanismos biológicos.

Palavras-chave: Condutor misto orgânico. OECT. PEDOT:PSS. Fator de mérito. Capacitância volumétrica.

ABSTRACT

COLUCCI, R. **Study of the mixed conduction in PEDOT:PSS-based organic electrochemical transistor**. 2021. 102p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Organic semiconductor materials are able to support both electronic and ionic transport. This ability enabled such mixed conductors to be applied with great success in devices of biological interest. An example is the organic electrochemical transistor (OECT). In a typical OECT, the active channel is placed in contact with an electrolyte solution containing a gate electrode. During operation, application of a gate voltage induces ion exchange between the polymer and the electrolyte. This changes the doping state of the channel, leading to a change in the source-drain current. One of the main points of interest is to improve the performance of these devices, start from the understanding of the fundamental properties of the channel material, and how it operates in the presence of different ions. Here, we produced poly(3,4-ethylene dioxithiophene):sulfonated polystyrene (PEDOT:PSS) – based OECTs. The electrical and morphological properties of the OECTs were characterized using different aqueous electrolytes, with concentration of 100 mM, namely: NH_4Cl , KCl , NaCl , CaCl_2 and MgCl_2 . The results demonstrate that ions with a smaller ionic radius and a larger dehydration sphere result in devices with a higher factor of merit (μC^*). Once PEDOT:PSS films absorb water, we analyze the difference between the amount of water absorbed for the different ionic species. The results show that the amount of water grows following the same order as the factor of merit and this increase is approximately 100% when we compare the extreme results. Besides that, we carry out a study of the volumetric capacitance as a function of the thickness film, in order to evaluate the influence of the ionic species on its depth of penetration in the volume of the channel. We observe that the volumetric capacitance decreases for thicknesses greater than 800 nm when using KCl and greater than 1200 nm for MgCl_2 . Thus, our results demonstrate that the nature of the ionic species has an important impact on the response of the devices. This understanding is indispensable for the search/development of new materials to compose the active layer of the device and for the understanding of biological mechanisms

Keywords: Organic mixed conductor. OECT. PEDOT:PSS. Factor of merit. Volumetric capacitance.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO TEÓRICA	15
2.1	Condutores Mistos Orgânicos	15
2.1.1	Transporte Eletrônico	16
2.1.1.1	Sólitons, Polarons e Bipolarons	18
2.1.2	Transporte iônico	21
2.1.3	Transporte misto	22
2.2	Transistor Eletroquímico Orgânico	23
2.2.1	Modelo de Bernards-Malliaras (B-M)	28
2.2.2	Modelo de Friedlein e coautores (FDL)	30
2.2.3	Modelo de Faria-Duong (F-D)	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Materiais	35
3.1.1	PEDOT:PSS	35
3.1.2	Solução eletrolítica	35
3.2	Métodos	37
3.2.1	Confecção dos dispositivos	37
3.2.1.1	Dispositivos de dois contatos	37
3.2.1.2	Transistores Eletroquímicos Orgânicos	38
3.2.2	Perfilometria	40
3.2.3	Microscopia de Força Atômica	40
3.2.4	Caracterização elétrica	41
3.2.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Raio X	43
3.2.6	Microbalança de Cristal de Quartzo	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	Estudo do inchaço de filmes de PEDOT:PSS	51
4.2	Caracterização dos OECTs	55
4.2.1	Correntes transientes e o modelo Faria-Duong (F-D)	55
4.2.2	Curvas de saída e modelos de Bernards-Malliaras (B-M) e de Friedlein e coautores (FDL)	60
4.3	Estudo da Capacitância Volumétrica para filmes espessos	65
4.4	Caracterização dos OECTs utilizando diferentes espécies iônicas	75
4.5	Estudo do impacto do <i>overlap</i> em OECTs	84

5	CONCLUSÃO	89
6	PROPOSTAS FUTURAS PARA O TRABALHO	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

O campo conhecido como Bioeletrônica teve início no século XVIII, quando Luigi Galvani conseguiu fazer a perna de um sapo, separada de seu corpo, sofrer uma contração muscular através da aplicação de uma pequena voltagem.¹ De modo geral, este campo de pesquisa se dedica a estudar, propor e aplicar sistemas eletrônicos como interface de integração, monitoramento e mimetização de processos biológicos.²⁻⁶ Tamanha é a importância desta área, que a empresa de inteligência de mercado *Neurotech Reports* prevê que em 2025 o mercado global de dispositivos bioeletrônicos movimentará US\$ 16,6 bilhões, um crescimento de aproximadamente 66% quando comparado com os US\$ 10 bilhões anuais movimentados atualmente.^{7,8}

Inicialmente a bioeletrônica baseou-se na eletrônica tradicional, silício e demais materiais inorgânicos. Entretanto, tais materiais são, via de regra, rígidos e quebradiços, o que inviabiliza a produção de dispositivos flexíveis e, conseqüentemente, dificulta sua integração com sistemas vivos. Além disso, tal eletrônica é incompatível com sistemas aquosos – ambiente imprescindível à vida; sem mencionar que a rígida estrutura cristalina é normalmente incompatível com a condutividade e permeabilidade de íons no volume – portadores de cargas utilizados pela biologia para executar as mais distintas tarefas.³ Neste cenário, os polímeros semicondutores orgânicos, sintetizados de forma pioneira no Instituto de Tecnologia de Tóquio no ano de 1977, ganharam destaque. Estes materiais apresentam propriedades químicas, físicas e elétricas compatíveis com ambientes biológicos.

Os polímeros semicondutores orgânicos são solúveis em inúmeros solventes, entre eles a água, o que possibilita a produção de dispositivos a partir de soluções. Essa solubilidade abre a possibilidade do uso de diversas técnicas de deposição de baixo custo, como por exemplo, *spray coating*, *roll-to-roll*, impressão a jato de tinta e entre outros.^{1,9-14} Além disso, eles são materiais maleáveis (*stretchable*), em alguns casos auto-curáveis (*self-healing*) e biodegradáveis, o que viabiliza a produção de dispositivos flexíveis e os torna ideais para aplicações de interesse biológico.¹⁵⁻¹⁷ No entanto, a sua característica mais notável é a sua capacidade de suportar, em condições específicas,¹⁸ transporte eletrônico e iônico simultaneamente.^{1,3,16,19}

O dispositivo que mais utiliza desta condutividade mista é o transistor eletroquímico orgânico (OECT, do inglês - *organic electrochemical transistor*). Tal dispositivo possui um canal delimitado por dois eletrodos (fonte e dreno), que opera em contato com uma fonte de íons, por exemplo, uma gota de sangue ou suor, bem como um simples eletrólito artificial, onde um terceiro eletrodo (porta) é imerso. O material escolhido para compor o canal deve ser capaz de ser hidratado pelo solvente do eletrólito – sem, claro, dissolver. Esta interação faz com que os íons do eletrólito possam permear o volume do material

ativo e, assim, interagir com suas moléculas.¹⁸ Durante a operação do OECT, um potencial de porta promove a migração de íons no volume do canal. A interação entre os íons e o material resulta na criação/remoção de estado polarônicos, que pode ser detectada através do monitoramento da corrente de dreno.²⁰ Em outras palavras, os OECTs operam como um transdutor de sinais iônicos (biológico) em sinais eletrônicos. Duas características principais conferem aos OECTs alta sensibilidade de transdução iônica-eletrônica: a primeira é que os transistores são amplificadores por natureza; e a segunda é que como os íons penetram o volume do material ativo do canal, o número de cargas que interagem com as macromoléculas poliméricas é muito grande. Isso confere ao sistema uma capacitância da ordem de μF a mF (dependendo da geometria do canal), produzindo transcondutâncias recorde entre a classe dos transistores.^{10,21}

Os OECTs começaram a ser explorados com maior intensidade somente na última década, conforme ilustrado na Figura 1 (a), que apresenta o número de artigos que possuem a expressão "*organic electrochemical transistor*" no título em função do tempo. Dentre esses artigos, uma grande parcela explora a utilização dos OECTs como sensores químicos²² (Figura 1 (b)), sensores de integridade de tecidos²³ (Figura 1 (c)), interfaces neurais²⁴ (Figura 1 (d)), monitoramento em tempo real da integridade de membranas celulares⁵ (Figura 1 (e)), entre outros. O sucesso das aplicações em escala laboratorial demonstra o grande potencial do OECT para se tornar o principal dispositivo do campo da bioeletrônica. Dentre os inúmeros polímeros semicondutores disponíveis, o principal material utilizado como camada ativa é o condutor misto orgânico poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno (PEDOT:PSS). Conforme será detalhado com maior profundidade nos próximos capítulos, o PEDOT:PSS é um polímero dopado (cargas estáticas de PSS⁻ contrabalançam buracos móveis na cadeia de PEDOT)²⁵ e, portanto, produz transistores que operam em modo de depleção. Isso significa que o sistema sofre um processo de des-dopagem através da interação da cadeia polimérica com os cátions do eletrólito.²⁶ Nesse caso, o transistor está inicialmente ligado e desliga mediante ao estímulo no eletrodo porta.

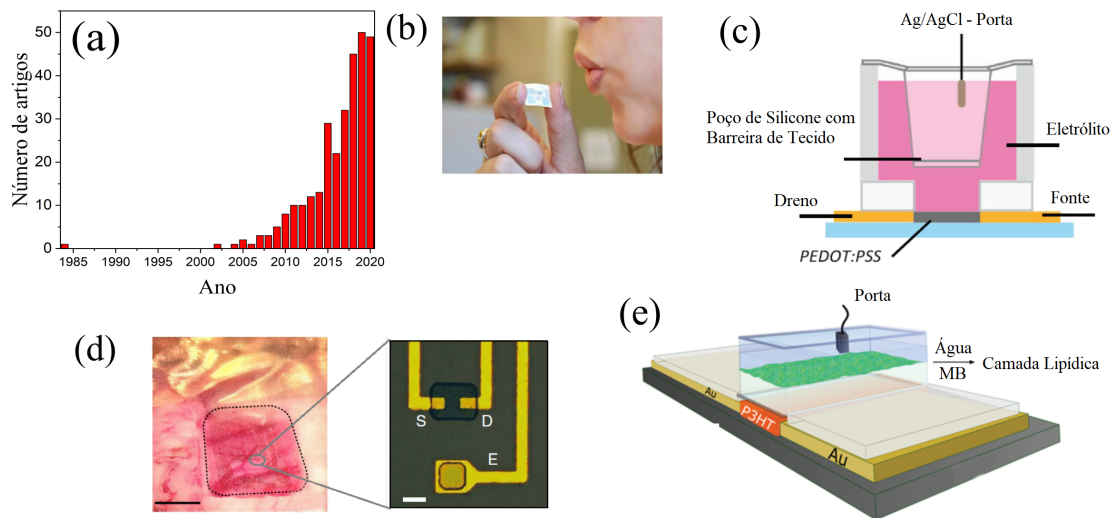


Figura 1 – (a) Gráfico do número de artigos publicados por ano. A busca foi realizada na plataforma *online web of science* utilizando como critério de busca a expressão "*organic electrochemical transistors*" no título do artigo. Exemplos de aplicação dos OECTs: sensor químico²² (b), sensor de integridade de tecidos²³ (c), interface neuronal²⁴ (d) e monitoramento em tempo real da integridade de membranas celulares⁵ (e).

Fonte: Adaptada de CAVASSIN;⁵ BIHAR;²² JIMISON;²³ KHODAGHOLY.²⁴

No entanto, apesar do enorme sucesso dos OECTs, fenômenos de transdução entre sinais iônicos para eletrônicos não são muito bem compreendidos. Além disso, pouco se sabe sobre a influência da geometria do dispositivo e das espécies iônicas presentes no eletrólito na performance dos OECTs. Rivnay e coautores¹⁰ determinaram através da variação da geometria do dispositivo que a capacitância dos filmes de PEDOT:PSS cresce linearmente com o volume do filme, dando início à nomenclatura "capacitância volumétrica". Entretanto, os autores estudaram dispositivos com espessuras máximas de 500 nm, e até o momento não se sabe se para espessuras maiores pode haver uma queda na eficiência de penetração dos íons. Além disso, eles também não exploraram diferentes relações de tamanho entre a área superficial do canal e do eletrodo de porta, relação que pode impactar diretamente na divisão do potencial aplicado no eletrodo de porta²⁷ e consequentemente diminuir a eficiência de penetração dos íons.

Estudos envolvendo diferentes espécies iônicas em filme de PEDOT:PSS indicam que cátions menores e com maior esfera de hidratação são capazes de modular com maior intensidade a corrente de dreno.^{28,29} Coppede e coautores²⁸ realizaram simulações elaboradas a partir da equação de Nerst-Planck, que leva em consideração o coeficiente de difusão dos íons e sua carga, e comparou os resultados com dados experimentais, obtendo boa correlação entre os dois. Pecqueur e coautores²⁹ realizaram a análise da variação da

corrente de dreno, em medidas de corrente alternada, para cada espécie iônica, os resultados obtidos foram similares aos de Coppede. Entretanto, tais estudos não exploraram como os íons impactam, de fato, no dispositivo. As principais questões são: como os diferentes íons afetam a capacitância, a absorção do solvente e a morfologia do material? Esse tipo de estudo foi realizado recentemente para filmes de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT)³⁰ e poli(2-(3,3'-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)-[2,2-bitiofen]-5-il)tieno [3,2-b]tiofeno) (pg(2T-TT)),³¹ que operam de forma oposta ao PEDOT:PSS (modo de acumulação).

Outro ponto interessante é que a literatura usualmente utiliza a técnica de espectroscopia de impedância para determinar a capacitância dos filmes do canal.^{10,21,31-34} Apesar da técnica ser extremamente útil e apresentar bons resultados, ela não é compatível com dispositivos de três terminais, como é o caso dos OECTs. Para realizar medidas de espectroscopia de impedância em OECTs é necessário curto circuitar os eletrodos de dreno e fonte, perdendo a característica principal do dispositivo que é o seu poder de amplificação. Uma alternativa para solucionar essa questão é utilizar o modelo proposto por Faria e coautores,³⁵ que descreve o sistema por um circuito equivalente. Através da utilização do modelo é possível ajustar as curvas transientes da corrente de dreno e porta em função do tempo e extrair o valor da capacitância. Essa análise permite observar como a capacitância depende das voltagens aplicadas no eletrodo de porta e dreno, bem como é a distribuição espacial dos íons no canal.

Concluindo, se faz necessário na literatura um estudo mais detalhado sobre os processos de condução iônica e eletrônica em filmes de PEDOT:PSS. Não menos importante é a compreensão da origem da alta capacitância volumétrica em filmes do condutor misto orgânico, e qual é a sua dependência com as espécies iônicas que compõem os diferentes eletrólitos utilizados. Dessa forma, esse projeto de doutoramento teve como objetivo estudar e compreender aspectos fundamentais de condução e armazenamento de cargas iônicas, e sua transcondução para cargas eletrônicas. Para tal, conduzimos estudos propondo, a variação da geometria dos OECTs e das espécies iônicas que compõem o eletrólito aquoso.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Condutores Mistos Orgânicos

Os condutores mistos são materiais capazes de suportar transporte iônico e eletrônico simultaneamente. A Figura 2 apresenta um gráfico que escala os materiais de acordo com sua habilidade em transportar íons e elétrons. Como podemos observar há duas classes de materiais que apresentam transporte misto, são elas: os materiais cerâmicos e os polímeros semicondutores. Em geral, os materiais cerâmicos apresentam pequena vantagem no que tange a condutividade iônica. No entanto, os polímeros semicondutores possuem um maior equilíbrio entre os dois transportes. Além disso, a transcondutância íon-elétron em polímeros condutores ocorrem na faixa de subunidades de volt, sendo compatível com meios aquosos e biológicos. Por fim, conforme mencionamos na introdução, os polímeros condutores podem ser processados em solução, viabilizando a manufatura de dispositivo com baixo custo, e também permitem a produção de dispositivos flexíveis.^{1,9-14} Devido a esse conjunto de características os polímeros semicondutores ganharam visibilidade na área da bioeletrônica e serão objeto de estudo nesta tese.

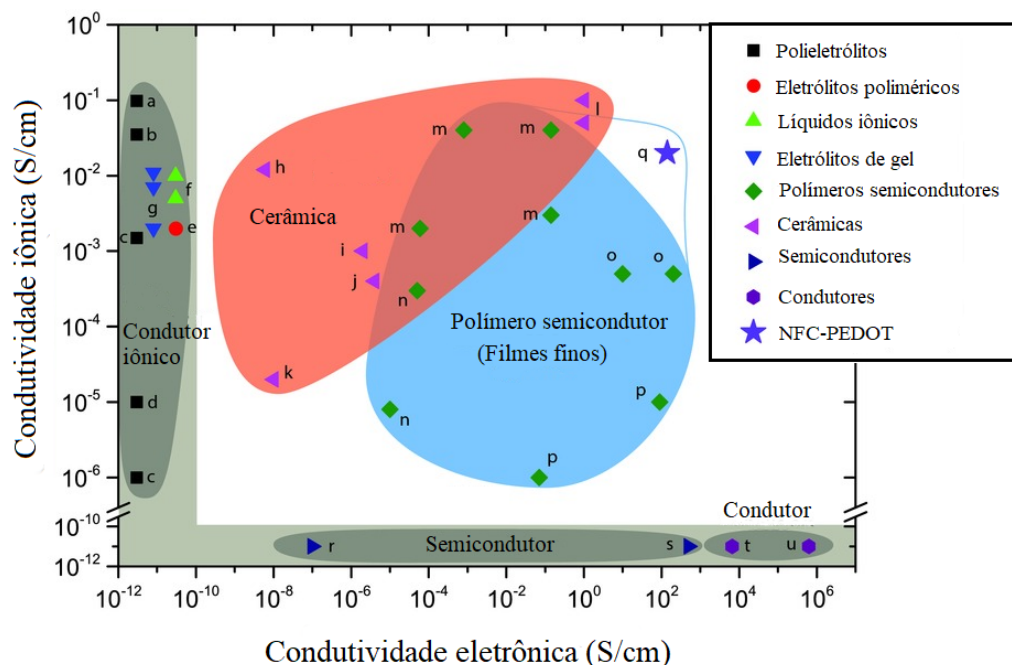


Figura 2 – Levantamento dos condutores iônicos e/ou eletrônicos. Com exceção dos líquidos iônicos, somente condutores sólidos estão incluídos. Os pontos no gráfico representam diferentes materiais, e podem ser consultados na referência 36.

Fonte: Adaptada de MALTI.³⁶

Os polímeros são macromoléculas formados pela repetição de uma mesma estrutura química, composta principalmente por carbonos e hidrogênios, denominada mero (Figura 3 (a)). Eles são caracterizados por seu tamanho, estrutura química e natureza das interações intra e intermoleculares. As interações intramoleculares em polímeros são dadas por ligações do tipo covalente e elas são responsáveis pelas ligações entre os átomos da cadeia principal. As ligações entre as cadeias poliméricas são interações do tipo van der Waals e dão origem a uma estrutura semicristalina (Figura 3 (b)), com regiões amorfas e pequenos domínios cristalinos. Essa configuração confere elasticidade e fluidez a estes materiais, possibilitando a produção de materiais flexíveis. Também, devido à fraca atração intermolecular e as cadeias laterais, os materiais poliméricos são altamente solúveis em diversos solventes, inclusive, em alguns casos em água, dependendo da polaridade da cadeia polimérica.³⁷

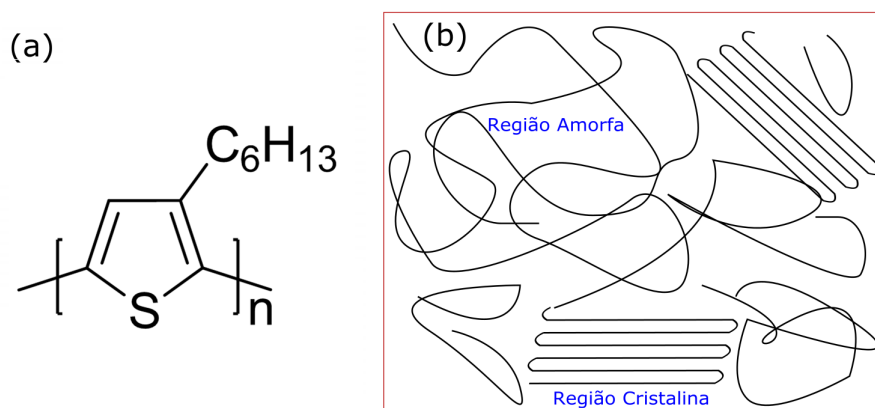


Figura 3 – (a) Estrutura química de um mero do polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). (b) Estrutura de um material polimérico com regiões amorfas e cristalinas (semicristalina).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas próximas seções iremos abordar como ocorrem os dois tipos de transporte, eletrônico e iônico, bem como o acoplamento entre eles, nos condutores mistos orgânicos (ou polímeros semicondutores).

2.1.1 Transporte Eletrônico

O que diferencia os polímeros com propriedades semicondutores dos demais materiais poliméricos é a sua estrutura conjugada, ou seja, a alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos da cadeia principal (Figura 4 (a)). Tais carbonos estão no estado de hibridização sp^2 , o que significa que serão formados três orbitais moleculares sp^2 e um orbital, perpendicular aos anteriores, p_z (Figura 4 (b)). O orbital p_z é o responsável pela formação das ligações conhecidas como π e essas ligações resultam em um orbital

molecular completamente preenchido (ligante (π)) e um completamente vazio (antiligante (π^*)).

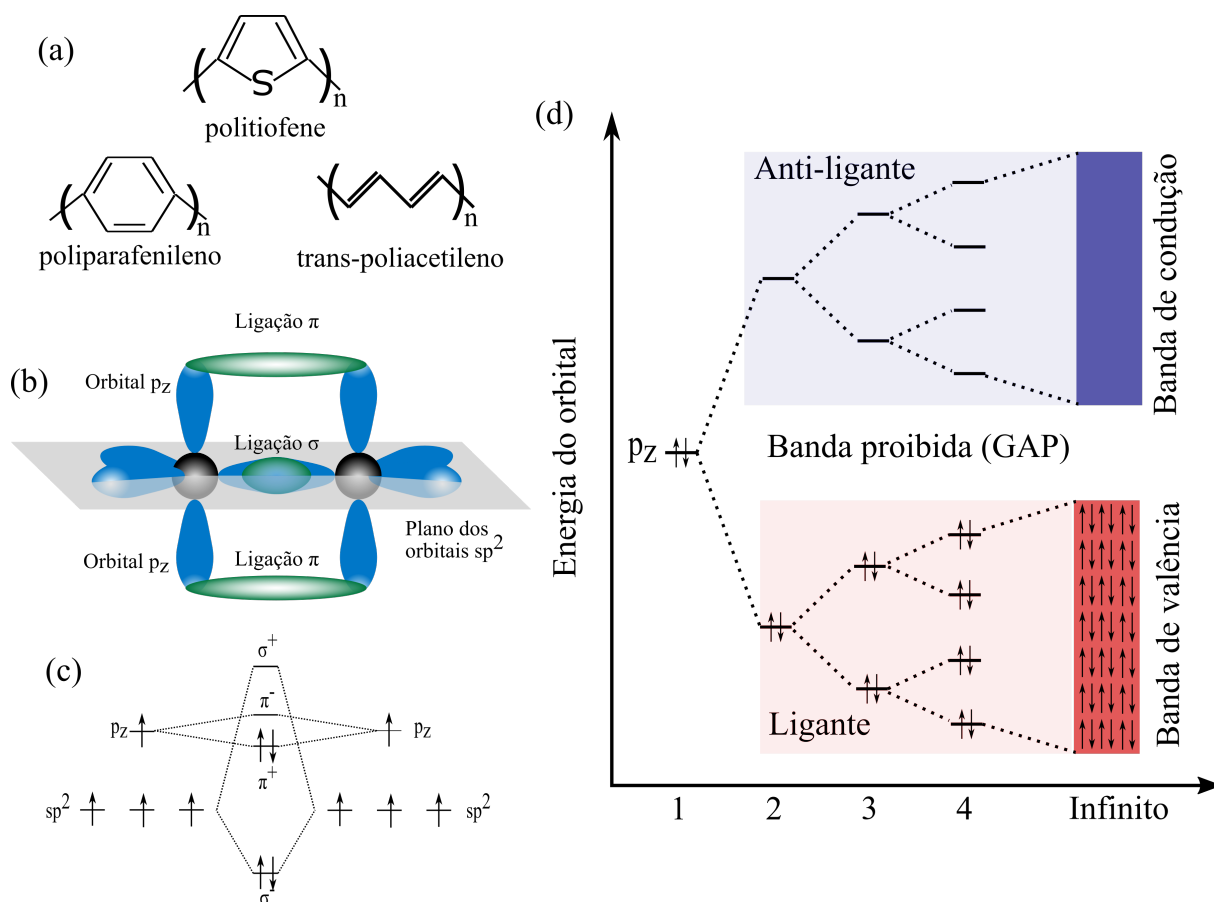


Figura 4 – (a) Meros de polímeros conjugados. (b) Ilustração dos orbitais moleculares sp^2 e p_z e das ligações σ e π dos átomos de carbono. (c) Degenerescência dos níveis energéticos entre dois átomos de carbono. (d) Degenerescência dos orbitais ligante e antiligante em função do número de átomos de carbonos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para respeitar o princípio de exclusão de Pauli, que define que dois elétrons não podem possuir os mesmos números quânticos, a cada nova ligação ao longo da cadeia polimérica ocorre o surgimento de um novo estado com valor energético discreto e muito próximo dos demais, formando um intervalo praticamente contínuo de energia (Figura 4 (d)). Este intervalo contínuo de energia recebe o nome de banda de energia. O efeito da formação dessas bandas em polímeros foi demonstrado através do efeito fotoelétrico com incidência de raios X no célebre trabalho de Pireaux e Caudano.³⁸ A banda formada pelos orbitais ligantes é chamada de Banda de Valência (BV) e a banda formada pelos orbitais anti-ligantes é conhecida como Banda de Condução (BC). O último nível de energia da BV recebe o nome de Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia (HOMO

- do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*). O primeiro nível de energia da BC é conhecido como Orbital Molecular não ocupado de mais Baixa Energia (LUMO - do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Entre o HOMO e LUMO existe um *gap* de energia proibida tipicamente da ordem de 1 a 3 eV, que confere as propriedades semicondutoras aos polímeros conjugados.^{39,40}

Apesar do carácter deslocalizado dos elétrons das ligações π , devido a sua fraca interação com seus átomos de carbono, a condutividade elétrica dos semicondutores orgânicos ainda é baixa. Sendo assim, como nos semicondutores inorgânicos, se faz necessário, para algumas aplicações, realizar processos de dopagem para aumentar a condutividade elétrica do material. Existem diferentes processos de dopagem (redox, fotodopagem, protonação e etc),^{40,41} porém, todos envolvem a criação de uma carga líquida na cadeia conjugada, compensada por um contra-íon. De modo geral, o processo de dopagem retira um elétron da banda de valência ou introduz um elétron na banda de condução (dopagem tipo p ou tipo n, respectivamente) do material. Os processos de dopagem resultam em um aumento da condutividade elétrica que pode alcançar valores da ordem de 1 a $10^4 \Omega^{-1}cm^{-1}$.⁴¹ A formação dessas cargas líquidas necessariamente envolve uma relaxação estrutural do sistema, o que leva a uma localização da carga eletrônica adquirida. Nas próximas linhas iremos discutir a respeito da formação e transporte de cargas dentro da cadeia polimérica.

2.1.1.1 Sólitons, Polarons e Bipolarons

Durante o processo de polimerização pode ocorrer a formação de defeitos estruturais⁴² que quebram a ordem de alternância entre as ligações simples e duplas, formando duas ligações simples (ou duplas) consecutivas. Esta quebra da alternância dá origem a um radical livre conhecido na física do estado sólido como sóliton. Devido a sua baixa massa efetiva ($6m_{\text{elétron}}$) e energia de ligação menor que 2 meV os sólitons são extremamente móveis na cadeia polimérica.⁴³

Os sólitons estáveis se restringem a materiais que possuem dois estados estruturais com mesma energia, como é o caso do *trans*-poliacetileno (Figura 5 (a)). De modo que, podemos definir um sóliton como uma parede de domínio que separa duas regiões com energias degeneradas A e B (Figura 5 (b)). No caso de ocorrer uma sequência de duas ligações simples, há o surgimento de um elétron desemparelhado com energia de ligação menor do que o da banda de valência, o que leva a formação de um estado não-ligante, degenerado e localizado, no meio do *gap* de energia.⁴⁴ Este sóliton é neutro, uma vez que não foi criada carga líquida no material, apesar de possuir *spin* (1/2) ((Figura 5 (c)).⁴⁵

Na maioria dos casos os sólitons surgem de possíveis falhas durante a síntese do material. Entretanto, como mencionamos anteriormente, podemos criar cargas líquidas no material através do processo de dopagem, e estas cargas se configuram como um sóliton. Para o caso de dopagens no qual adicionamos elétrons ao material há o surgimento de um

sóliton negativo com *spin* zero (Figura 5 (d)). Por outro lado se durante o processo de dopagem nós retirarmos um elétron do material há o surgimento de um sóliton positivo, também com *spin* zero (Figura 5 (e)). São esses radicais carregados, que podem se mover na cadeia, os responsáveis pelo aumento da condutividade nos polímeros conjugados.⁴⁵

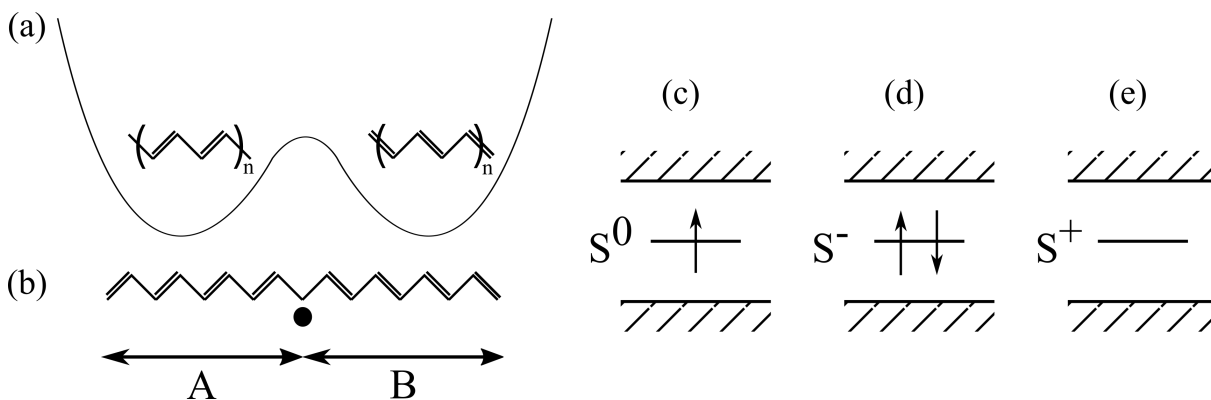


Figura 5 – (a) Ilustração das duas configurações energeticamente equivalentes do trans-poliacetileno. (b) Transição do estado dimerizado A para o estado dimerizado B do trans-poliacetileno, onde o símbolo (•) representa um sóliton. As demais imagens ilustram os níveis de energia de um sóliton neutro (c), negativo (d) e positivo (e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mencionamos anteriormente, os sólitons estáveis se restringem a materiais que possuem estados degenerados, o que não é a realidade da maior parte dos polímeros conjugados. Para materiais no qual não há essa degenerescência, como os polímeros compostos por anéis aromáticos, efeitos estruturais criam dois estados fundamentais estáveis, porém com energias distintas. Esta diferença de energia torna a existência dos sólitons instável. Por exemplo, para o caso do poliparafenileno, a quebra da ordem das ligações simples e duplas mudam a estrutura de benzenóide para quinóide (Figura 6 (a)). Para recuperar a estabilidade da cadeia é necessário a formação de outro sóliton próximo ao anterior, recuperando a estrutura benzenóide (Figura 6 (b)). Esse par de sólitons, neutro e carregado, recebe o nome de polaron.⁴⁶ Podemos definir esse radical (polaron) como uma quase-partícula carregada e com *spin*, que causa uma distorção da rede polimérica. Como resultado da formação de um polaron há o surgimento de dois estados localizados na banda proibida de energia, estes estados são a combinação dos níveis de energia dos sólitons que formaram o polaron. Quando dois polarons, ou dois sólitons carregados, são formados muito próximos um do outro eles podem se combinar e formar um novo radical chamado bipolaron, que possui carga e não possui *spin*.⁴⁴⁻⁴⁶ Estudos energéticos demonstram que a formação dos bipolarons é mais estável do que a existência de dois polarons.⁴⁴ A Figura 6 (c) ilustra os polarons, bipolarons e seus respectivos estados energéticos.

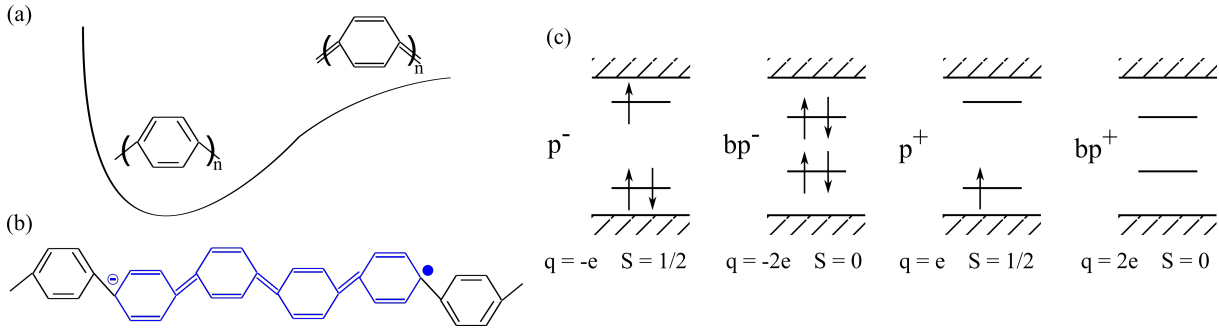


Figura 6 – (a) Ilustração das duas estruturas, benzenóide e quinóide, do poliparafenileno com energias distintas. (b) Ilustração da cadeia do poliparafenileno contendo um polaron. Os símbolos (⊖) e (●) representam a carga líquida criada e o radical livre, respectivamente. (c) Ilustração dos polarons (p) e bipolarons (bp) com seus respectivos níveis de energia na banda proibida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido ao caráter localizado dos estados criados pelos polarons/bipolarons o transporte eletrônico nos polímeros condutores se dá por meio de saltos, ativados termicamente, ou por tunelamento entre estes estados.⁴⁷ A probabilidade desses saltos ocorrerem levam em conta a distância e diferença de energia entre os estados. Há inúmeros modelos teóricos que descrevem esse processo,⁴⁷ sendo o modelo *variable range hopping*, desenvolvido por Mott (Equação 2.1) na década de 1960, a base para a maioria deles:⁴⁸

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (2.1)$$

onde

$$T_0 = \frac{(D^{2+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \Upsilon N(E_F) k_B} \quad (2.2)$$

onde σ é a condutividade, σ_0 é a condutividade do material com máxima probabilidade de salto ($T \rightarrow \infty$), T é a temperatura, D é um parâmetro relacionado com a geometria do sistema e T_0 (definida pela Equação 2.2) é conhecida como temperatura de *hopping*. A temperatura de *hopping* depende do comprimento de localização do portador de carga (ξ), da densidade de estados localizados com energias próximas à do nível de Fermi do material ($N(E_F)$) e da constante Υ que é relacionado com os graus de liberdade do sistema.⁴⁹

Podemos, através das Equações 2.1 e 2.2, estabelecer uma relação entre a concentração de dopante e a condutividade eletrônica. Para baixa concentração os íons dopantes atuam como armadilhas Coulombianas para os portadores de cargas (polarons/bipolarons) resultando em uma baixa condutividade eletrônica. Com o aumento do grau de dopagem o nível de Fermi se aproxima do HOMO/LUMO diminuindo a energia de ativação e

aumentando a probabilidade de saltos, como consequência a condutividade eletrônica aumenta. Em alguns casos, para um alto nível de dopagem ocorre a transição do transporte por saltos para um transporte similar ao de bandas, típico de metais.^{19,50}

2.1.2 Transporte iônico

Devido à sua estrutura semicristalina e ao fato da coesão dos polímeros semicondutores ser formada por fracas interações do tipo van der Waals, há volume livre entre as macromoléculas poliméricas, permitindo que ocorra transporte via fluxos iônicos.¹ Podemos dividir o transporte iônico nos polímeros em dois casos: o primeiro deles é onde o íon é transportado dentro do volume do material sem a presença de um solvente; o segundo ocorre na presença do solvente.

O primeiro caso pode ser representado pela adição de perclorato de lítio no polímero polietilenoglicol. Nesta situação, o sal será quase dissolvido no volume do material, formando íons móveis. O movimento dos íons será dado via *hopping* entre segmentos da cadeia (Figura 7 (a)), o que resulta em uma mobilidade iônica da ordem de $10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Já o segundo caso ocorre quando colocamos um eletrólito em contato com o material, por exemplo, cloreto de potássio aquoso em contato com um filme de PEDOT:PSS. Neste caso, o filme absorve os íons e moléculas do solvente, de modo que o transporte iônico dentro do volume do filme ocorre através do próprio solvente (Figura 7 (b)).^{19,51} Stavrinidou e coautores⁵² determinaram que a mobilidade iônica no filme de PEDOT:PSS, para sais dissolvidos em água, é equivalente a mobilidade iônica em água ultrapura ($\mu_{ion} \approx 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Em OECTs, o segundo tipo de transporte é predominante, isto porque, como já mencionamos, o solvente do eletrólito deve ser capaz de hidratar o material do canal.

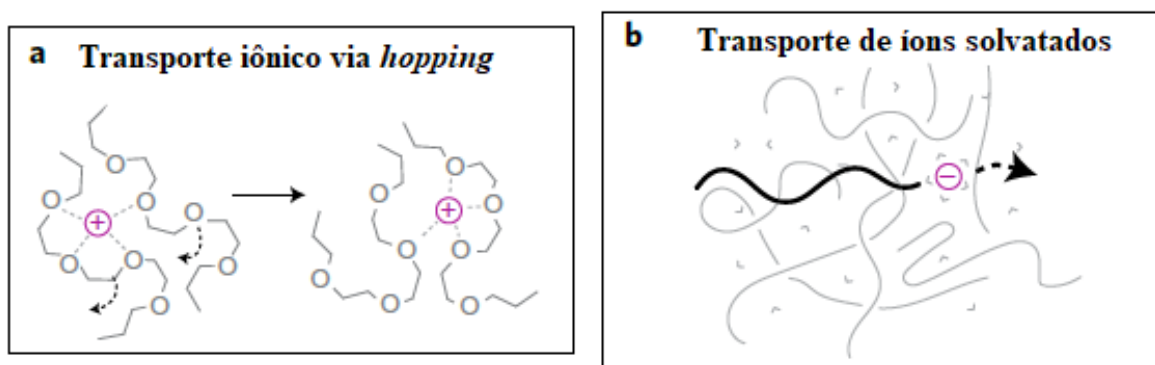


Figura 7 – Ilustração do transporte iônico em filmes secos via *hopping* (a) e em filmes que absorveram solvente (b).

2.1.3 Transporte misto

O transporte misto ocorre através do acoplamento entre o transporte iônico e eletrônico. Vamos imaginar um sistema composto de um condutor misto orgânico dopado em contato com um eletrólito, isto é, um reservatório de íons (Figura 8 (a)). Ao aplicarmos uma diferença de potencial entre eles, os íons do eletrólito irão penetrar o volume do filme polimérico. Para compensar tais cargas iônicas, cargas eletrônicas deverão ser injetadas no filme pelo eletrodo metálico (Figura 8 (b)). Nesse processo será adicionada uma carga líquida ao material (dopagem), ou, em outras palavras, será criado estados polarônicos/bipolarônicos nas cadeias poliméricas. Esta dopagem está condicionada a diferença de potencial que aplicamos, se ela for removida os íons retornam para o eletrólito e a carga eletrônica adicional é coletada pelo eletrodo, e a cadeia polimérica volta a ser neutra.¹⁹

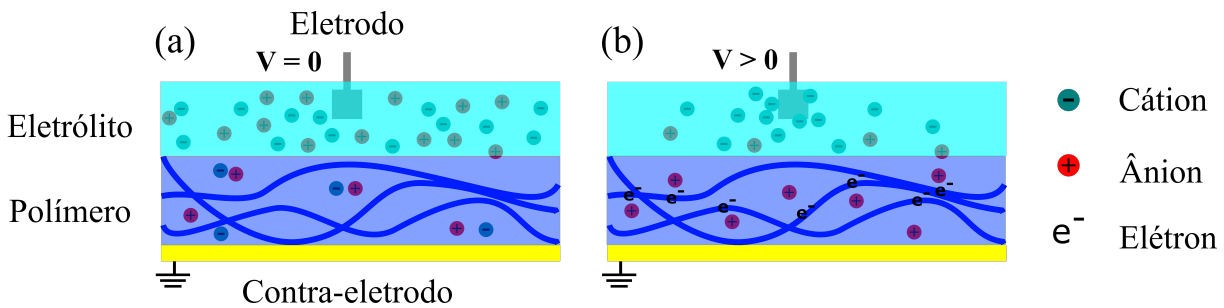


Figura 8 – Ilustração de um filme de um condutor misto orgânico em contato com um eletrólito. (a) $V = 0$ V e (b) $V > 0$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo discutido anteriormente pode ser descrito pela Equação 2.3, onde P representa o polímero neutro, M^+ representa o cátion que irá dopar o polímero e e^- o elétron que garante a neutralidade do processo. O elétron injetado no filme, ao interagir com o sistema, fica armadilhado próximo ao cátion M^+ , dando origem a um polaron. Para materiais que já estão dopados, como é o caso do polímero PEDOT:PSS, o processo é similar, porém há a remoção dos estados polarônicos/bipolarônicos.^{53,54}



A criação, ou remoção, dos estados polarônicos/bipolarônicos podem ser confirmadas através de medidas de espectroscopia de absorção. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos por Colucci e coautores¹⁴ para um filme de PEDOT:PSS submerso em um eletrólito de cloreto de sódio (NaCl). Podemos observar que quando um potencial positivo é aplicado no eletrólito há uma clara variação do espectro de absorção (coloração do filme), que é resultado da remoção dos estados polarônicos/bipolarônicos do meio da banda proibida.

Este fenômeno é conhecido como eletrocromismo e é utilizado em diversas aplicações, como por exemplo, janelas inteligentes.⁵⁵

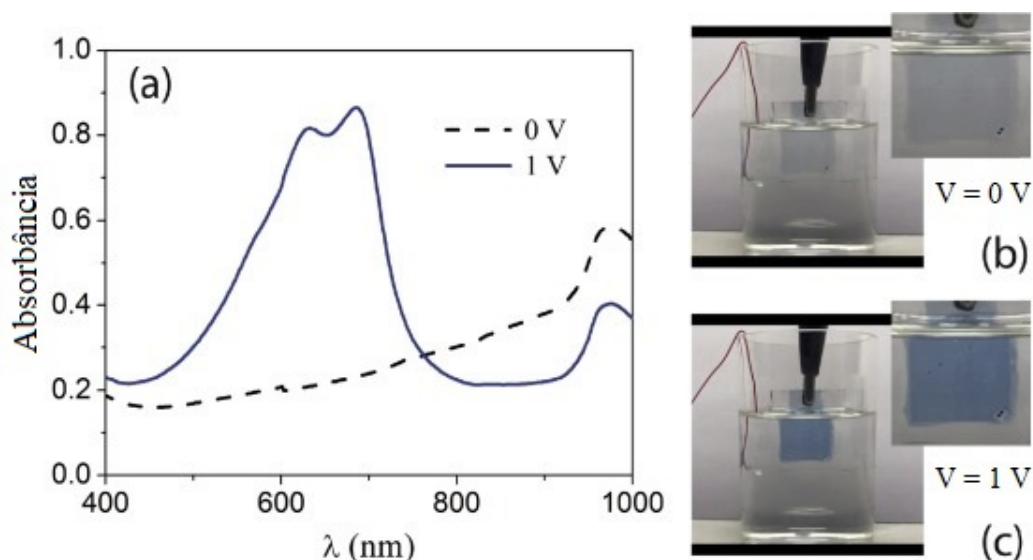


Figura 9 – Espectro de absorção de um filme reticulado de PEDOT:PSS submerso em uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 100 mM (a). Foto do dispositivo com voltagem de 0 V (b) e 1 V (c).

Fonte: Adaptada de COLUCCI.¹⁴

2.2 Transistor Eletroquímico Orgânico

O primeiro transistor eletroquímico orgânico (OECT - do inglês, *Electrochemical organic transistor*) foi desenvolvido em 1984 por White e seus colaboradores. Em seu trabalho, White demonstrou que um sistema de três microeletrodos de ouro cobertos por polipirrol apresenta o comportamento de um transistor de estado sólido, quando imerso em uma solução eletrolítica.⁵⁶ Atualmente em um OECT típico, a camada semicondutora, que está delimitada por dois eletrodos (fonte e dreno), é colocada em contato com uma solução eletrolítica que contém um eletrodo denominado porta (Figura 10 (a)). Durante a operação, aplica-se uma tensão no eletrodo porta, o que induz troca iônica entre o polímero e o eletrólito, que é compensada através da injeção/extração de cargas a partir dos eletrodos dreno e fonte. Isto altera o estado de dopagem do canal, levando a uma mudança na corrente extraída entre fonte-dreno.²⁶

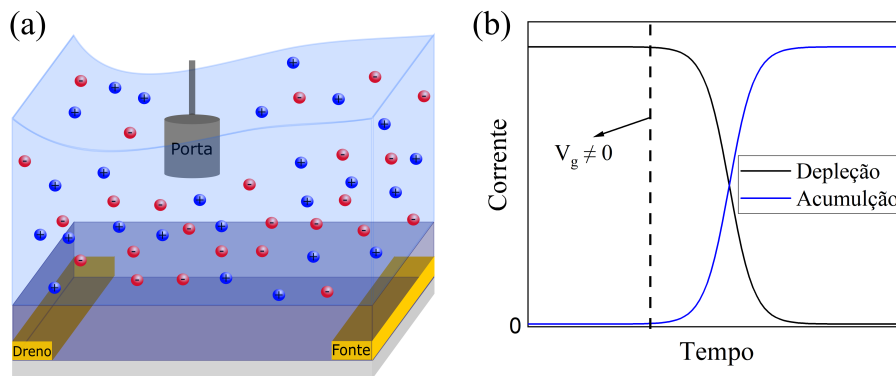


Figura 10 – (a) Ilustração de um transistor eletroquímico orgânico. (b) Comportamento da corrente elétrica em OECTs que operam em modo depleção (preto) e acumulação (azul).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tal qual seus co-irmãos inorgânicos, os OECTs podem operar em modo de depleção ou acumulação. Transistores que operam em modo de depleção estão inicialmente no estado ligado (polímero está inicialmente dopado), ou seja, se uma diferença de potencial for aplicada entre os eletrodos dreno e fonte, será medida uma corrente elétrica diferente de zero. A medida que uma tensão é aplicada no eletrodo porta a corrente começa a diminuir até que o transistor passe para seu estado desligado (polímero des-dopado) (Figura 10 (b) - curva preta). Transistores em modo de acumulação operam de forma oposta. Neste caso, eles estão inicialmente desligados (polímero inicialmente não dopado, neutro) e quando uma tensão mínima requerida, dependente do material utilizado no canal, é aplicada no eletrodo porta, eles passam para o estado ligado (polímero dopado) (Figura 10 (b) - curva azul).

Diferentemente dos transistores de efeito de campo (FET - do inglês, *field effect transistor*), os OECTs apresentam um acúmulo de cargas no volume do material (capacitância volumétrica) e não na interface entre o dielétrico e a camada ativa (capacitância geométrica).¹⁰ Isto porque, ao polarizar o eletrodo porta do dispositivo, os íons permeiam o volume “livre” (inter-cadeia do polímero) interagindo eletrostaticamente com as moléculas poliméricas. Compreendemos que a ideia de uma capacitância volumétrica pode parecer equivocada, e para elucidar tal conceito é importante realizarmos uma discussão a nível molecular sobre a formação dos capacitores no canal dos OECTs. Proctor e coatores⁵⁷ propuseram uma descrição partindo do modelo de Helmholtz, que descreve a capacitância de dupla camada em placas metálicas imersas em eletrólitos. A capacitância de dupla camada nestes casos é dada por $C_{DL} = \epsilon\epsilon_0 A/r$, onde $\epsilon\epsilon_0$ é a constante dielétrica definida pelo solvente do eletrólito, A é a área superficial do metal e r a distância entre o íon e a placa de metal, definida pela a esfera de solvatação do íon (ver Figura 11 (a)).⁵⁸ Para

transportar este modelo para um condutor misto orgânico, os autores dividiram o filme em N planos perpendiculares a superfície (ver Figura 11 (b)), com área $A = WD$ (onde, W é a largura e D a espessura do filme) e com uma distância média α entre si. Cada plano cria um capacitor de placas paralelas com capacitância C_{DL} , onde o número de íons interagindo em cada plano é igual ao número de portadores de cargas que podem ser criados/removidos. Como resultado temos uma associação em paralelo de capacitores com capacitância total dada por:

$$C_T = NC_{DL} = \frac{L A \epsilon \epsilon_0}{\alpha r} = \frac{V \epsilon \epsilon_0}{\alpha r} \quad (2.4)$$

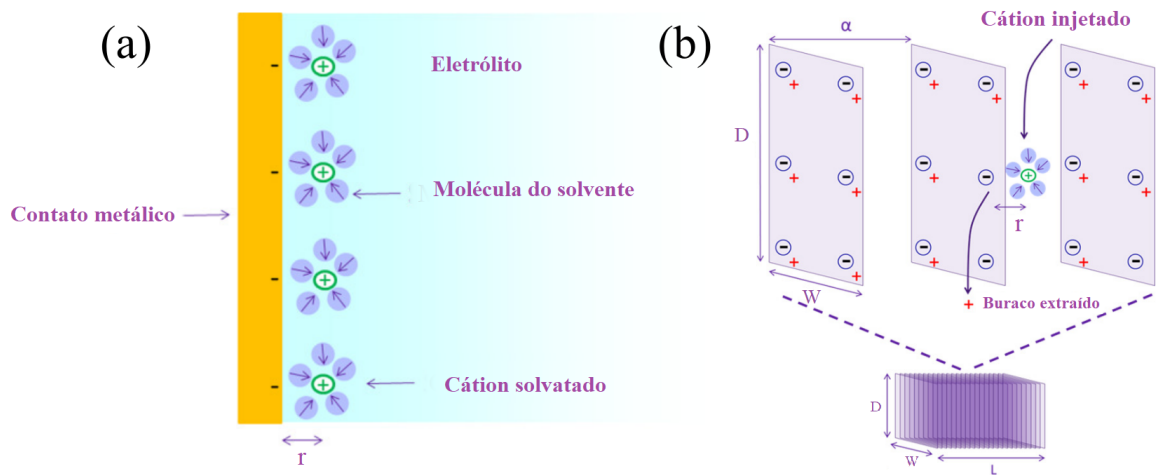


Figura 11 – (a) Ilustração simplificada da formação de uma dupla camada entre uma placa metálica e íons hidratados, segundo o modelo de Helmholtz. (b) Ilustração de um filme dividido em planos aos quais os íons se acumulam e removem estados condutores.

Fonte: Adaptada de PROCTOR.⁵⁷

onde L é o comprimento do filme. A capacitância é inversamente proporcional α , isso porque esse termo depende das propriedades físico-químicas do material e de como será sua interação com o eletrólito. Esses fatores determinam a impedância do filme ao transporte de íons e a quantidade de estados condutores possíveis de serem criados/removidos. Por fim, a Equação 2.4 define uma capacitância proporcional ao volume do filme, corroborando os resultados encontrados anteriormente por Rivnay e coautores¹⁰ e reforçando a validade do termo capacitância volumétrica.

A alta capacitância volumétrica torna os OECTs extremamente sensíveis, ou seja, tensões muito pequenas aplicadas no eletrodo porta resultam em grandes mudanças no valor da corrente extraída no dreno. Uma das formas de qualificar um transistor é através da

sua transcondutância, que relaciona a variação da corrente de dreno e o potencial aplicado no eletrodo porta. A definição matemática deste parâmetro é dada pela [Equação 2.5](#)

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \quad (2.5)$$

onde g_m é a transcondutância, I_d é a corrente do dreno e V_g é a tensão aplicada no eletrodo porta. A curva de transcondutância em função da tensão de porta apresenta um valor máximo que é definido pela geometria do dispositivo.^{59,60} OEETs produzidos com materiais orgânicos podem alcançar transcondutância da ordem de 10 mS ,²¹ valor este que é, ao menos, duas ordens de grandeza maior que os obtidos com silício.⁵⁹

As respostas típicas de um transistor são as curvas de transferência e saída ([Figura 12](#) (a) e (b), respectivamente). As curvas de transferência demonstram como a corrente de dreno é modulada através da varredura da voltagem de porta, mantendo-se fixo a voltagem de dreno. Através da derivada das curvas de transferência podemos determinar a transcondutância do dispositivo ([Equação 2.5](#)). As curvas de saída apresentam a modulação da corrente de dreno durante a varredura da voltagem de dreno, mantendo-se fixo a voltagem de porta. As curvas de saída exibem o regime operacional linear e de saturação.

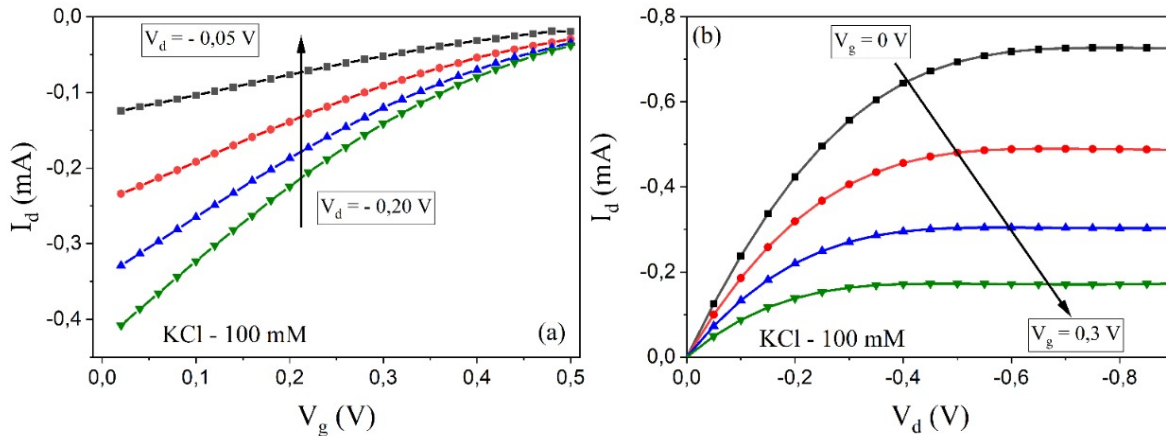


Figura 12 – Curvas de transferência (a) e saída (b). Dados obtidos para um OEET com canal de PEDOT:PSS, que opera em modo depleção, em contato com um eletrólito aquoso de KCl com concentração de 100 mM.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um segundo método de caracterização são as medidas de estado transiente, usualmente se utiliza medidas pulsadas ou medidas de espectroscopia de impedância. As Figuras 13 (a) e (b) apresentam o padrão de curva obtido durante medidas pulsadas, onde uma sequência de pulsos quadrados crescentes de voltagem é aplicada no eletrodo porta

(Figura 13 (a) inferior) e uma voltagem constante é aplicada no eletrodo dreno (Figura 13 (b) inferior). Neste tipo de medida, afere-se simultaneamente o transiente de corrente no eletrodo porta (Figura 13 (a) superior), oriundo do movimento de íons do eletrólito para o polímero, e o transiente de corrente no dreno (Figura 13 (b) superior), este referente à mudança de condutividade do canal devido à dopagem (ou desdopagem) do filme. O caráter transiente permite estudar a dinâmica de dopagem e desdopagem, bem como as respostas capacitivas e resistivas do filme e do eletrólito.

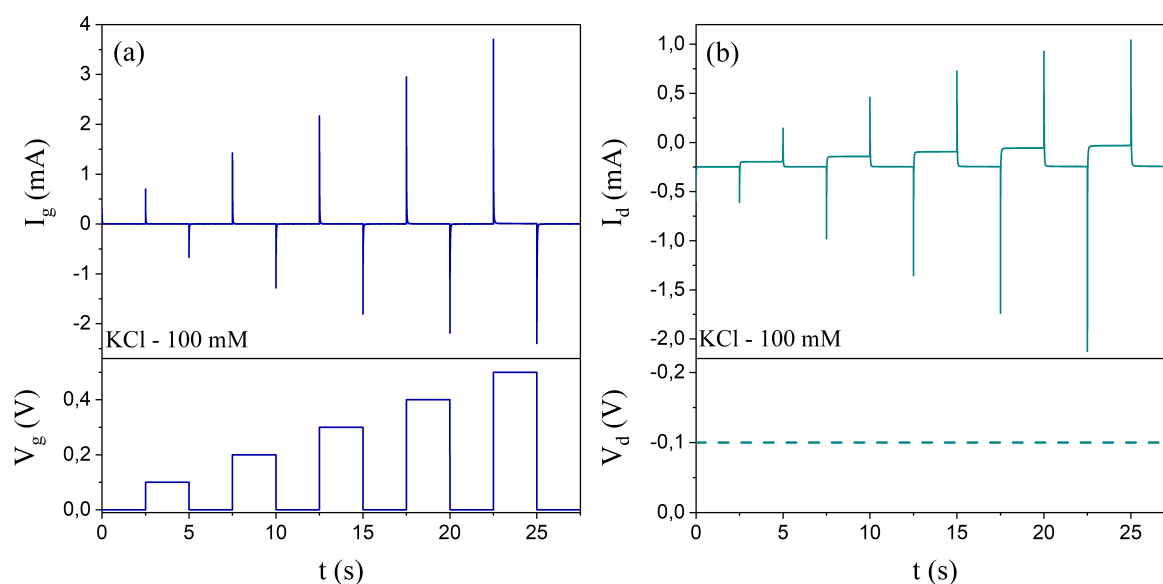


Figura 13 – Gráficos da corrente transiente (superior) e voltagem aplicado (inferior) dos eletrodos porta (a) e dreno (b). A sequência de pulsos quadrados de voltagem aplicada no eletrodo porta variou de 0,1 V até 0,5 V com incremento de 0,1 V e período de 5 s e a voltagem de dreno aplicado foi de - 0,1 V. Dados obtidos para um OECT com canal de PEDOT:PSS, que opera em modo depleção, em contato com um eletrólito aquoso de KCl com concentração de 100 mM.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Atualmente existem inúmeros modelos teóricos que descrevem a resposta elétrica do dispositivo,^{26,28,35,61-68} tanto em medidas de estado estacionário, curvas de saída, e medidas de estado transiente (usualmente medidas pulsadas). Colucci e coautores²⁰ classificam os modelos em quatro categorias: modelos estacionários baseados no trabalho de Bernards-Malliaras (B-M),^{26,63} modelos de circuito equivalente,³⁵ modelos híbridos entre o B-M e circuito equivalente⁶⁹ e modelos contendo difusão iônica.^{28,62,66,67} No presente trabalho utilizaremos três modelos para analisar os dados experimentais obtidos: o modelo B-M original,²⁶ o modelo proposto por Friedlein e coautores baseado no modelo B-M,⁶³ e o modelo de circuito equivalente proposto por Faria e coautores.³⁵

2.2.1 Modelo de Bernards-Malliaras (B-M)

Bernards e Malliaras apresentaram duas proposta, um modelo para descrever o comportamento do estado estacionário e outro para o estado transiente. Entretanto, para o segundo caso, apesar do modelo permitir extrair alguns parâmetros, ele não se ajusta completamente a curva, de modo que há modelos mais adequados para se utilizar. Portanto, aqui discutiremos apenas o modelo B-M que descreve as correntes estacionárias.

A corrente de estado estacionário é definida como o modo operacional do transistor em que a corrente iônica, que advém do eletrólito como resposta a aplicação de uma tensão no eletrodo porta, permanece inalterada. Em outras palavras, o canal está completamente carregado com íons e processos de dopagem ou des-dopagem do material semiconductor não ocorrem mais.

O modelo B-M inicia a descrição da corrente dreno-fonte pela lei de Ohm:

$$J(x) = \sigma E = q\mu\rho \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.6)$$

onde J é densidade de corrente, σ é condutividade elétrica, E é o campo elétrico, q é a carga eletrônica, μ é a mobilidade eletrônica, ρ é a densidade de carga, V é a diferença de potencial ao longo do comprimento do canal e dx é um elemento de comprimento. O acoplamento entre a corrente eletrônica e iônica do modelo B-M, se dá através da densidade de carga que é descrita pela expressão:

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{Q}{q\rho_0\nu} \right) \quad (2.7)$$

onde ρ_0 densidade de carga eletrônica inicial do canal, Q é a carga total de íons que penetra no filme e ν é o volume do canal do OECT. É importante ressaltar que a [Equação 2.7](#) é restrita apenas a OECTs que operam em modo de depleção, uma vez que há carga eletrônica inicial. A carga iônica que penetra no canal pode ser calculada considerando que o canal é um capacitor com capacitância C .

$$Q = C\Delta V = C^*WDdx(V_g - V(x)) \quad (2.8)$$

onde C^* é a capacitância volumétrica, W e D são a largura e espessura do canal, respectivamente, e V_g é o potencial de porta. A [Figura 14](#) ilustra a geometria considerada, bem como a variação do potencial ao longo do canal. O modelo B-M original considerava uma capacitância por unidade de área, entretanto atualmente a literatura considera que a capacitância volumétrica é mais realista para os OECTs.¹⁰

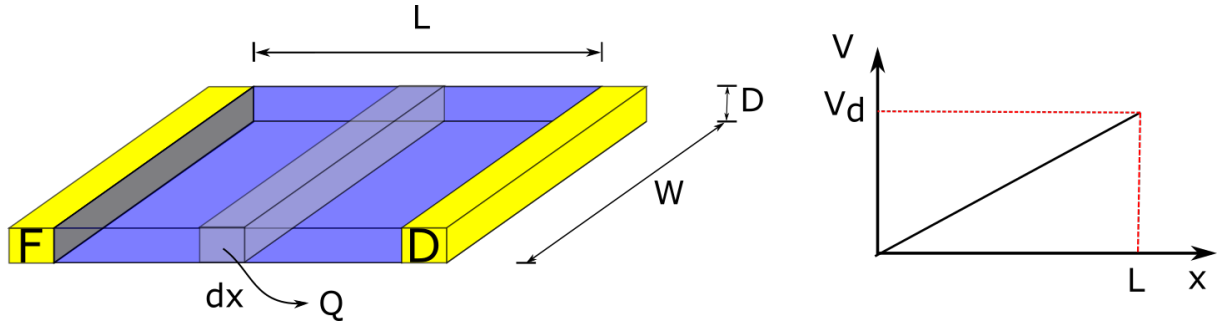


Figura 14 – Geometria e distribuição do potencial no canal utilizadas para elaborar o modelo de Bernards-Malliaras (B-M).

Fonte: Adaptada de BERNARDS..²⁶

Combinando a [Equação 2.6](#), [Equação 2.7](#) e [Equação 2.8](#), temos:

$$J(x) = q\mu\rho_0 \left[1 - \frac{C^*WDdx(V_g - V(x))}{q\rho_0\nu} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.9)$$

Podemos definir o termo $V_p = q\rho_0/C^*$ como a voltagem de *pinch-off*, que representa matematicamente a voltagem necessária para remover todos os polarons/bipolarons do material. Apesar deste estado nunca ser alcançado, isto é, o dispositivo nunca é desligado totalmente, a voltagem de *pinch-off* permite determinar o ponto de saturação da curva de saída. No estado estacionário a corrente é constante, logo $J = J(x)$. Rearranjando a [Equação 2.9](#):

$$J = q\mu\rho_0 \left[1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.10)$$

Integrando a [Equação 2.10](#) ao longo de todo o comprimento do canal:

$$I = \frac{q\mu\rho_0WD}{L} \left(1 - \frac{V_g - \frac{V_d}{2}}{V_p} \right) V_d \quad (2.11)$$

Observe que essa expressão possui dependência quadrática com V_d , portanto ela não descreve inteiramente as características de saída de um OEET. Após o dispositivo alcançar a corrente de saturação, a [Equação 2.11](#) não leva a uma corrente constante. Portanto, a equação acima só é válida para descrever a curva de saída até a voltagem de saturação $V_d = V_s = V_g - V_p$. Substituindo esta expressão na [Equação 2.11](#), podemos determinar a corrente de saturação.

$$I_s = -\frac{q\mu\rho_0WD}{L} \frac{V_s^2}{2V_p} = -\frac{WD}{2L} \mu C^* V_s^2 \quad (2.12)$$

O produto μC^* , foi definido em 2017, por Inal e coautores,³² como o fator de mérito dos OECTs. De fato, este fator é adequado para se qualificar os OECTs, ele leva em conta simultaneamente o transporte eletrônico, através da mobilidade eletrônica (μ), e o transporte iônico, através da capacitância volumétrica (C^*).

2.2.2 Modelo de Friedlein e coautores (FDL)

O modelo desenvolvido por Bernards e Malliaras assume que a mobilidade eletrônica é constante. Entretanto, inúmeros trabalhos na literatura já demonstram que essa afirmação nem sempre é verdade, em alguns casos a mobilidade eletrônica pode depender da densidade carga ρ , do campo elétrico E e até mesmo da temperatura.^{63,70-72} Friedlein e coautores⁶³ adicionaram ao modelo B-M a dependência da mobilidade com a densidade de portadores através do trabalho seminal de Vissenberg e Matters⁷⁰ sobre mobilidade em transistores orgânicos. A proposta de Friedlein e coautores é incorporar no modelo B-M a seguinte dependência da mobilidade:⁶³

$$\mu(\rho) = \mu_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{E_0}{k_B T} - 1} \quad (2.13)$$

onde E_0 é um parâmetro que descreve a largura energética da cauda da densidade de estados, sendo que $E_0 \approx 2k_B T$ para polímeros conjugados.^{63,73} Adicionando a proposta de Friedlein e coautores ao modelo B-M, isto é, reescrevendo a [Equação 2.10](#):

$$J = q\mu_0\rho_0 \left[1 - \frac{V_g - V(x)}{V_p} \right]^{\frac{E_0}{k_B T} - 1} \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.14)$$

Integrando a [Equação 2.14](#) ao longo de todo o comprimento do canal:

$$I = \frac{q\mu_0\rho_0 W D}{L} \frac{V_p}{\frac{E_0}{k_B T} - 1} \left[\left(1 - \frac{V_g - V_d}{V_p} \right)^{\frac{E_0}{k_B T} + 1} - \left(1 - \frac{V_g}{V_p} \right)^{\frac{E_0}{k_B T} + 1} \right] \quad (2.15)$$

A [Equação 2.14](#) define matematicamente o modelo FDL, e assim como o modelo B-M ela descreve a curva de saída até a corrente de saturação. De modo similar podemos realizar a substituição de $V_d = V_s = V_g - V_p$ e obter a [Equação 2.16](#) que define o valor da corrente de saturação.

$$I_s = \frac{q\mu_0\rho_0 W D}{L} \frac{V_p}{\frac{E_0}{k_B T} - 1} \left(1 - \frac{V_g}{V_p} \right)^{\frac{E_0}{k_B T} + 1} \quad (2.16)$$

2.2.3 Modelo de Faria-Duong (F-D)

Diferente das correntes do estado estacionário, as correntes do estado transiente são obtidas enquanto a corrente iônica ainda não cessou, ou seja, os processos de dopagem

e des-dopagem ainda estão em progresso. A análise da corrente transiente fornece inúmeras informações sobre a dinâmica do sistema e principalmente sobre o tempo de resposta dos OEECTs, uma vez que este tempo é limitado pela mobilidade iônica.

Um dos modelos desenvolvidos e que demonstrou grande capacidade de descrever os dados experimentais é o modelo, baseado em circuito equivalente, de Faria-Duong (F-D).³⁵ A descrição de dispositivos por circuito equivalente é um procedimento extensivamente utilizado na área da eletrônica orgânica para descrever correntes elétricas e medidas de impedância.⁷⁴ O circuito equivalente proposto por Faria e coautores está ilustrado na Figura 15 (a), ele é composto por uma resistência referente ao eletrólito (R_s) associada em série com uma associação em paralelo de uma resistência (R_D) e uma capacitância (C_D), referentes ao canal. A resistência do eletrólito, além de depender da concentração, espécie iônica e solvente da solução, segue a Lei de Ohm, ou seja, depende da área superficial do eletrodo porta e do canal, e da distância entre eles.⁵⁸ A resistência R_D , conhecida com resistência de troca de carga, representa a possibilidade de que ocorra transferência de carga entre a espécie iônica e a cadeia polimérica. Uma vez que os íons estão cercados pelas moléculas do solvente, o valor de R_D usualmente é da ordem de $k\Omega$ a $M\Omega$, dependendo do eletrólito, do material do canal e geometria do dispositivo.^{20,35}

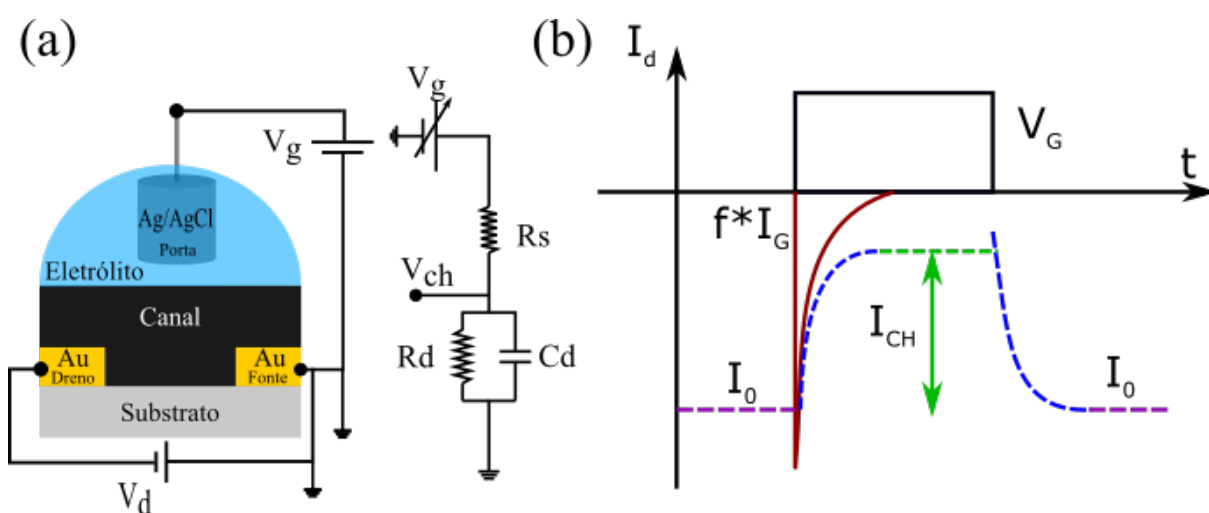


Figura 15 – (a) Circuito equivalente de um OEECT, proposto por Faria e coautores. (b) Componentes da curva transiente medida no dreno.

Fonte: Adaptada de FARIA.³⁵

O modelo considera que a resposta transiente da corrente de dreno, $I_d(t)$, pode ser descrita pela soma de três contribuições (ver, Figura 15 (b)):

$$I_d(t) = I_d(0) - f \times I_g(t) + g_m V_{ch}(t) \quad (2.17)$$

Inicialmente, quando o material está dopado (anterior ao pulso de tensão na porta), há apenas a corrente do canal ($I_d(0)$), que corresponde à condutividade natural do filme polimérico. Quando o pulso é aplicado na porta (V_g), um fluxo de íons move da solução eletrolítica para o canal, dando origem à corrente de porta (I_g) que tem formato exponencial. Parte da corrente do eletrodo porta é extraída pelo dreno e a fração com que isso ocorre é computada pelo fator f ($0 \leq f \leq 1$). Finalmente o material atinge um novo nível de dopagem e, portanto, um novo nível de corrente dado por I_{ch} . Esta última corrente (I_{ch}) é proporcional à razão On/Off do dispositivo, e pode ser reescrita em termos da voltagem experimentada no canal (V_{ch}) e da transcondutância do material/dispositivo.³⁵

A Figura 16 ilustra a origem do fator f . Para $V_d = 0$, os eletrodos fonte e dreno estão em curto circuito, e portanto não há uma direção preferencial para os íons seguirem. Desta forma, os processos de dopagem/des-dopagem são uniformes ao longo do canal, e $f = 0,5$. Quando $V_d \neq 0$, os íons têm um caminho preferencial para seguir e portanto os processos de dopagem/des-dopagem não são uniformes ao longo do canal, neste caso $f \neq 0,5$.

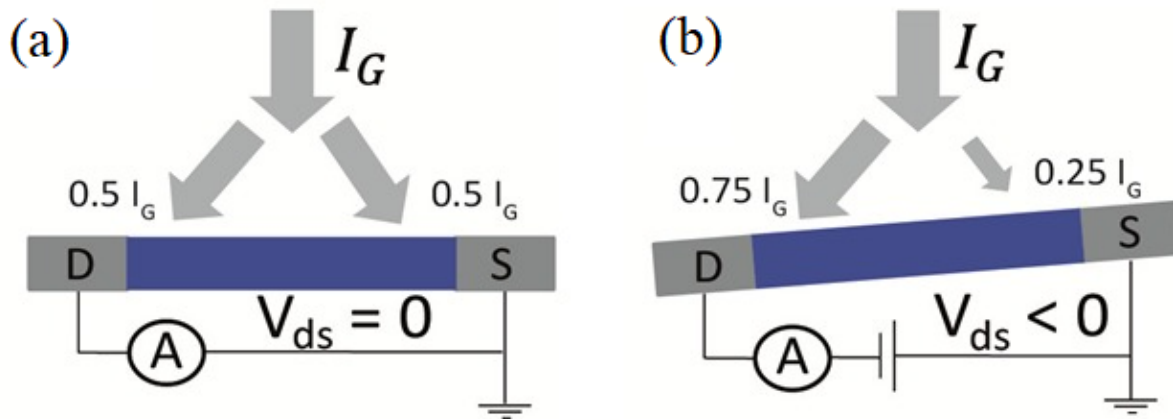


Figura 16 – Esquema representativo de como a corrente de dreno é distribuída entre a fonte e o dreno para: $V_d = 0$ V (a) e $V_d \leq 0$ (b).

Fonte: Adaptada de FARIA.³⁵

Os valores de $I_d(0)$ e g_m são obtidos diretamente da curva experimental de I_d . No entanto, para calcular os valores de I_g e V_{ch} é necessário determinar os valores da capacitância e resistências do circuito equivalente (Figura 15 (a)). O cálculo da impedância equivalente do circuito pode ser facilmente realizado pelo Método de Laplace,⁷⁵ sendo possível determinar os valores de I_g (Equação 2.18) e V_{ch} (Equação 2.19).

$$I_g(t) = \frac{V_0}{R_d + R_s} + \frac{V_0 R_d}{R_s(R_d + R_s)} \exp\left(-\frac{R_d + R_s}{C_d R_d R_s} t\right) \quad (2.18)$$

$$V_{ch}(t) = \frac{V_0 R_d}{R_d + R_s} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_d + R_s}{C_d R_d R_s} t\right) \right] \quad (2.19)$$

Com esses valores é possível reescrever a [Equação 2.17](#) como:

$$I_d(t) = I_d(0) + \frac{V_0(g_m R_d - f)}{R_d + R_s} - \frac{V_0 R_d(g_m R_s + f)}{R_s(R_d + R_s)} \exp\left(-\frac{R_d + R_s}{C_d R_d R_s} t\right) \quad (2.20)$$

onde $\frac{R_d C_d R_s}{R_d + R_s} = \tau$ representa o tempo de carga do dispositivo. No entanto, na maioria dos casos $R_d \gg R_s$, portanto τ pode ser reduzido à $C_d R_s$. Assim sendo, ajustando as curvas através da extensão deste modelo é possível obter valores de capacitância e resistência das camadas do dispositivo e caracterizá-lo quanto sua impedância a fluxo de íons, bem como à capacidade de acumular cargas no volume do canal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 PEDOT:PSS

O material escolhido para a produção da camada ativa dos dispositivos é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado, ou PEDOT:PSS, cuja estrutura química é ilustrada na [Figura 17](#) (a). Adquirimos o produto comercialmente da empresa *Heraeus Clevios*, sob a nomenclatura PH1000. O PEDOT é um polímero condutor que pode ser produzido pela polimerização oxidativa do monômero 3,4 etilenodioxitiofeno (EDOT). Durante o processo de oxidação cada monômero perde dois elétrons formando os estados polarônicos e bipolarônicos positivos, o que o torna um semicondutor do tipo p. Para compensar o excesso de cargas positivas, tornar o material estável e solúvel em água é utilizado o contra íon PSS.²⁵ A condutividade do PEDOT:PSS pode ser aumentada adicionando solventes de alto ponto de ebulição, como o etileno glicol (EG) ou sulfóxido de dimetilo (DMSO). De fato, o solvente EG induz uma separação de fase entre o PEDOT condutor e o PSS isolante, modificando a microestrutura conformacional do material, aumentando, assim, sua condutividade.^{76,77} No presente projeto foi utilizada uma solução de PEDOT:PSS contendo 5 v/v % de EG, 0,1 v/v % do surfactante ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) que facilita a formação de filmes finos⁷⁸ e 1 v/v % de 3-glicidoxipropil-trimetilsilano (GOPTS - [Figura 17](#) (b)) que atuará como reticulante (do inglês, *cross link*), garantindo a integridade do filme polimérico quando em contato com interfaces aquosas.^{79,80}

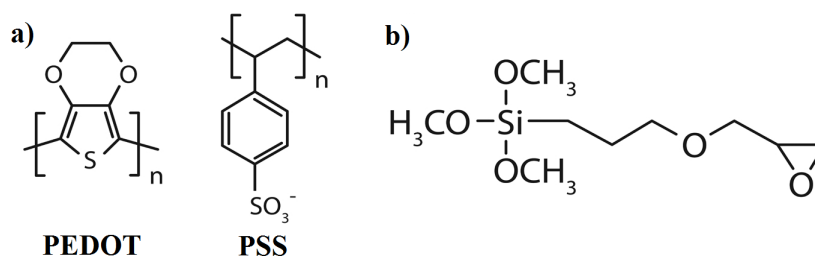


Figura 17 – Estrutura química do PEDOT:PSS (a) e do GOPTS (b).

Fonte: Adaptada de RIVNAY.⁷⁶

3.1.2 Solução eletrolítica

As características dos íons (tamanho, raio de hidratação, carga e natureza) escolhidos para operar dispositivos eletroquímicos orgânicos define como será a interação íon-semicondutor e conseqüentemente limita a eficiência do mesmo.²⁸⁻³¹ Sabe-se que a

interação entre espécies iônicas e hidrocarbonetos pode ser descrita pela série de Hofmeister. Tal série foi desenvolvida por Franz Hofmeister e colaboradores no ano de 1888. A série foi elaborada a partir do estudo da interação de diferentes espécies iônicas com proteínas presentes nos ovos, em solução aquosa.⁸¹ Durante esses estudos os pesquisadores observaram que algumas espécies iônicas eram capazes de aumentar a solubilidade das proteínas, enquanto outras podiam diminuir ou pouco alterar a solubilidade das mesmas. A partir de seus resultados, Hofmeister propôs uma série empírica que é ilustrada na Figura 18. A série é organizada de forma que os íons a esquerda (região vermelha) da série aumentam a solubilidade do material e os íons da direita diminuem (região verde), já os íons centrais promovem pouca ou nenhuma mudança na solubilidade das macromoléculas. Apesar da série de Hofmeister ter sido desenvolvida originalmente para descrever a interação íon-proteína, nos últimos anos a série vem sendo utilizada para descrever os impactos da interação entre íons e polímeros (hidratação); já que, como as proteínas, os materiais poliméricos são macromoléculas a base de carbonos e hidrogênios.^{34,82,83}

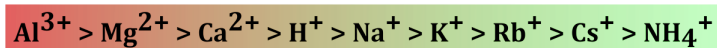
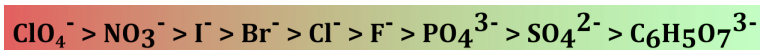


Figura 18 – Série de Hofmeister.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No presente trabalho foram utilizados os sais: cloreto de amônia (NH_4Cl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2), diluídos em água ultrapura com concentração de 100 mM (concentração dita biológica). Como o material utilizado para os estudos é um semicondutor dopado do tipo-p (PEDOT:PSS), durante a operação dos OECTs será induzido cátions para o interior do material. Por esse motivo o ânion (Cl^-) foi mantido constante (região central da série de Hofmeister) e os cátions foram escolhidos de forma a abranger toda a série de Hofmeister. A Tabela 1 apresenta os parâmetros físicos dos íons escolhidos.

Tabela 1 – Parâmetros físicos das espécies iônicas utilizadas no presente trabalho.

	Raio iônico (pm)	Raio de hidratação (pm)	Condutividade iônica ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Massa (10^{-23}g)	Difusão ($10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Nº de coordenação ^a
NH_4^+	148	331	73,70	2,99	1,96	6
K^+	133	331	73,50	6,49	1,96	6
Na^+	95	358	50,11	3,82	1,33	5
Ca^{2+}	99	412	119,00	6,65	0,79	10
Mg^{2+}	65	428	106,12	4,04	0,71	6
Cl^-	181	121	76,31	5,88	2,03	6

^a O número de coordenação é o número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação.⁸⁴

3.2 Métodos

3.2.1 Confecção dos dispositivos

3.2.1.1 Dispositivos de dois contatos

Os dispositivos de dois contatos ([Figura 19](#)) foram utilizados para o estudo da capacitância volumétrica em função da espessura e para as medidas de espectroscopia de raio x de perfil de profundidade. Para a confecção dos dispositivos foram utilizadas lâminas de vidro para microscopia, lisa, com dimensões 2,6 cm x 7,6 cm e espessura de 1,2 mm a 1,4 mm. As lâminas foram cortadas afim de se obter substratos com dimensões de 1,2 cm x 1,2 cm. Esses substratos passaram pelo processo de limpeza descrito abaixo:

1. Lavagem em água com detergente com o objetivo de retirar as impurezas mais grosseiras;
2. Banho ultrassônico fervente em detergente *dextran* diluído em água destilada (1/9) durante 15 minutos a 80 °C para a remoção das impurezas restantes;
3. Cinco banhos sucessivos em água destilada para remoção grosseira do detergente;
4. Banho ultrassônico fervente em água destilada durante 15 minutos a 80 °C para remoção completa do detergente;
5. Banho ultrassônico fervente em isopropanol durante 15 minutos a 80 °C para facilitar a secagem dos substratos;
6. Secagem final com ar comprimido seco;
7. Tratamento sob radiação UV para remoção de possíveis impurezas e contaminantes residuais.

Após finalizar o processo de limpeza dos substratos realizamos a deposição, por evaporação térmica, de uma camada de 15 nm de cromo e em seguida uma segunda camada de 75 nm de ouro. A camada de cromo tem como objetivo garantir a aderência do ouro sobre o substrato, uma vez que o ouro não se adere ao vidro de forma adequada. Após a deposição dos contatos de ouro foi realizado novamente o processo de limpeza e realizada a deposição dos filmes de PEDOT:PSS. As deposições foram realizadas através da técnica de *spin-coating*, o tempo de rotação foi de 60 segundos e as velocidades de rotação foram de 3000 rpm, 2000 rpm e 1500 rpm. Para a obtenção de filmes com espessuras maiores que 200 nm seguimos o protocolo publicado por Stavrinidou e coautores.⁵² O procedimento consiste em realizar a deposição de várias camadas, sendo que entre as camadas o substrato é levado a uma *hot plate* aquecida a 90 °C durante 60 segundos. Para a deposição de múltiplas camadas nós utilizamos a rotação de 1500 rpm. Após o término das deposições,

os substratos foram colocados sobre uma *hot plate* pré aquecida a temperatura de 120 °C durante 20 minutos para a evaporação dos solventes. Por fim, os dispositivos foram colocados em banho de água ultrapura durante 24 h para a remoção do excesso de PSS⁻ e outros íons que possam estar presentes no filme de PEDOT:PSS.⁸⁸

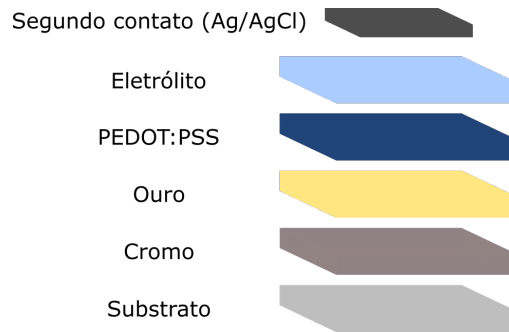


Figura 19 – Ilustração da arquitetura dos dispositivos de dois contatos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.1.2 Transistores Eletroquímicos Orgânicos

Os substratos contendo as delimitações do canal, bem como os contatos de ouro, fonte e dreno, foram obtidos a partir de uma colaboração com pesquisadores da Universidade de Stanford. O método por eles utilizado foi desenvolvido pelo Prof. Gregório Faria, orientador do presente projeto, quando ele realizou seu Pós-Doutoramento na universidade citada. Os dispositivos foram fabricados utilizando-se um processo litográfico com duas camadas de proteção e uma camada de sacrifício. Abaixo descrevemos as etapas do procedimento litográfico.

1. Deposição dos contatos metálicos fonte e dreno (ouro), que definem o canal (Figura 20 (a));
2. Evaporação térmica da primeira camada de proteção de parileno (Figura 20 (b));
3. Deposição, por spin-coating, da camada de sacrifício de sabão Micro-90 dissolvido em água (Figura 20 (c));
4. Deposição da segunda camada de proteção de parileno (Figura 20 (d));
5. Deposição do fotorresiste (Figura 20 (e));
6. Alinhamento da máscara de luz e exposição do substrato à luz ultravioleta para reticulação do fotorresiste exposto (Figura 20 (f));
7. Revelação do fotorresiste;
8. *Etching* químico para a remoção do parileno e formação do canal (Figura 20 (g));

9. Limpeza dos substratos em banho ultrassônico em isopropanol por 5 min e exposição à radiação UV por 5 min;
10. Deposição da solução de PEDOT:PSS (Figura 20 (h)).

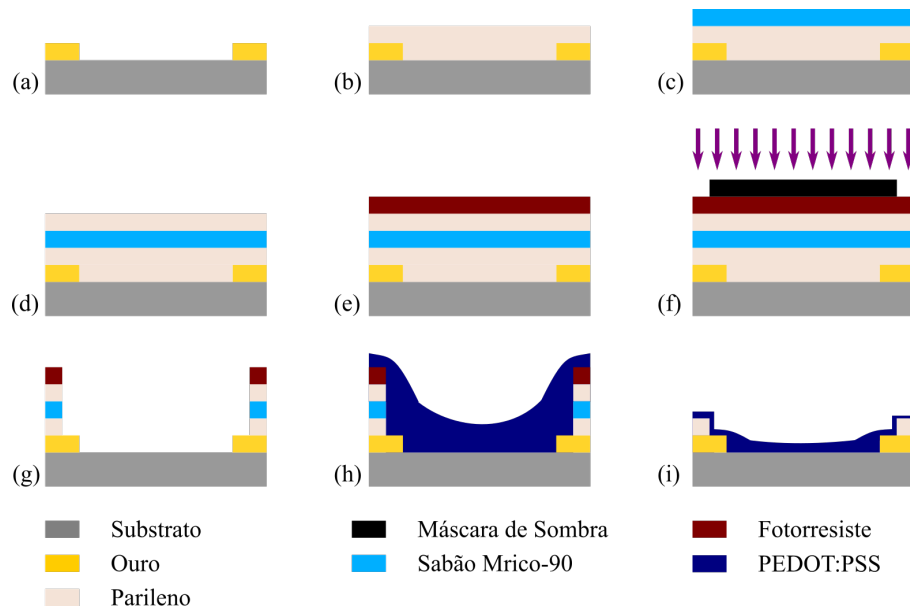


Figura 20 – (a) Substrato com o canal definido pelos eletrodos de ouro. (b) Deposição da primeira camada de proteção de parileno. (c) Deposição da camada de sacrifício de sabão Micro-90. (d) Deposição da segunda camada de proteção de parileno. (e) Deposição de fotorresiste. (f) Alinhamento da máscara e exposição à radiação UV. (g) Realização do *etching* químico para a formação do canal. (h) Deposição da solução de PEDOT:PSS. (i) Remoção mecânica da camada de sacrifício.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O método de deposição da solução do canal foi o *spin-coating* com velocidade de rotação de 1000 rpm e 3000 rpm. Após o passo 10 os dispositivos foram colocados sobre uma *hot plate* pré aquecida a temperatura de 120 °C durante 20 minutos para a evaporação dos solventes. Após este procedimento foi realizada a remoção da camada de sacrifício (Figura 20 (i)) e os dispositivos foram colocados em banho de água ultrapura durante 24 h. As dimensões ($W \times L$) dos dispositivos utilizados foram: 0,2 cm \times 0,1 cm; 0,3 cm \times 0,3 cm; 0,4 cm \times 0,4 cm; 0,5 cm \times 0,5 cm. A Figura 21 apresenta uma imagem real de um dos substratos utilizados na presente tese, as dimensões dos dispositivos apresentados são 0,2 cm \times 0,1 cm.

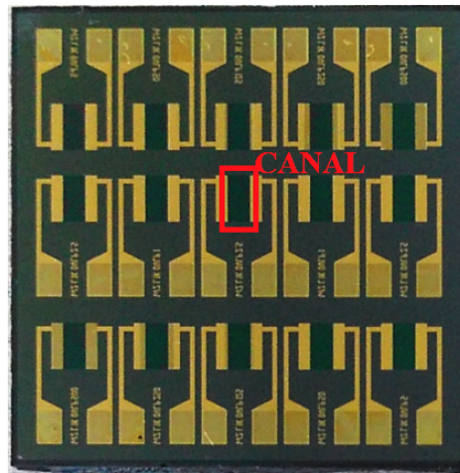


Figura 21 – Imagem real de um dos substratos utilizados para o desenvolvimento da tese, as dimensões ($W \times L$) dos dispositivos apresentados são $0,2 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Este método litográfico, apesar de extenso, garante que os eletrodos de ouro sejam passivados e não entrem em contato direto com o eletrólito que será colocado sobre o canal. Apesar de o ouro ser um eletrodo estável, dependendo das tensões de operação do transistor, há a possibilidade de ocorrer indesejáveis reações eletroquímicas parasitas entre o eletrodo de Au e o eletrólito. Durante meu doutoramento, auxiliei o Prof. Gregório e demais alunos a implementar uma variante deste método em nossos laboratórios. Como não contamos com uma alinhadora de máscaras, tão pouco um sistema de deposição de parileno, não conseguimos fabricar canais com dimensão menores que $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$.

3.2.2 Perfilometria

Para determinar a espessura dos filmes produzidos utilizamos a técnica de perfilometria, através do equipamento *Veeco Dektak 150*. Para realizar as medidas foram feitos riscos nos filmes com um punção de aço, de forma que a profundidade do vale formado correspondesse à espessura do filme. A análise foi realizada em três regiões diferentes da amostra e a espessura foi dada pela média aritmética das medidas. Consideramos como erro da medida de espessura o desvio padrão encontrado durante o cálculo da média.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM - do inglês *Atomic Force Microscopy*) foram realizadas utilizando um *Dimension Icon* da empresa *Bruker* em condições de laboratório. As imagens obtidas foram analisadas através do software *NanoScope Analysis*.

3.2.4 Caracterização elétrica

Todas as caracterizações elétricas dos dispositivos de dois contatos e OECTs foram realizadas sobre uma *Probe Station Signatone*, série 1160. A fonte e o dreno foram conectadas com as pontas de prova do equipamento e como eletrodo de porta foram utilizados *pellets* de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl)* (Figura 22) obtidos da empresa *Warner Instruments*.

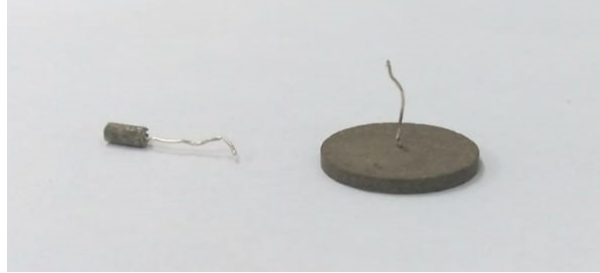


Figura 22 – Foto dos eletrodos de Ag/AgCl utilizados no presente trabalho

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as medidas de estado estacionário, curvas de transferência e saída, nos utilizamos o sistema de caracterização de semicondutores da Keithley, modelo 4200. As curvas de transferência obtidas foram derivadas para determinar a transcondutância (Equação 2.5) e as curvas de saída foram analisadas através dos modelos B-M e FDL. As análises foram realizadas utilizando o programa OriginPro 2019. Para realizar os ajustes nos criamos duas novas funções no programa, sendo para o modelo B-M a Equação 3.1 e para o modelo FDL a Equação 3.2.

$$y = \frac{q\mathbf{A}WD}{L} \left(1 - \frac{V_g - \frac{x}{2}}{\mathbf{B}q} \right) x \quad (3.1)$$

$$y = \frac{q\mathbf{A}WD}{L} \frac{\mathbf{B}q}{\frac{E_0}{k_B T} - 1} \left[\left(1 - \frac{V_g - x}{\mathbf{B}q} \right)^{\frac{E_0}{k_B T} + 1} - \left(1 - \frac{V_g}{\mathbf{B}q} \right)^{\frac{E_0}{k_B T} + 1} \right] \quad (3.2)$$

onde os parâmetros $\mathbf{A} = \mu\rho_0$ e $\mathbf{B} = \rho_0/C^*$ são encontrados através do ajuste e o fator de mérito é calculado pela razão entre eles ($\mathbf{A}/\mathbf{B} = \mu C^*$). Para o modelo FDL $\mu \equiv \mu_0$ e o termo $E_0/k_B T$ foi considerado 2, uma vez que o material do canal (PEDOT:PSS) é um polímero conjugado.^{63,73} Como ambos os modelos ajustam a curva até a corrente saturação, os dados experimentais foram limitados a este ponto. A Figura 23 apresenta um exemplo de ajuste obtido para os modelos B-M e FDL.

* Tais eletrodos possuem capacitância maior que o canal, condição necessária para que o dispositivo não tenha nenhum fator limitante de desempenho além do próprio material da camada ativa.⁸⁹

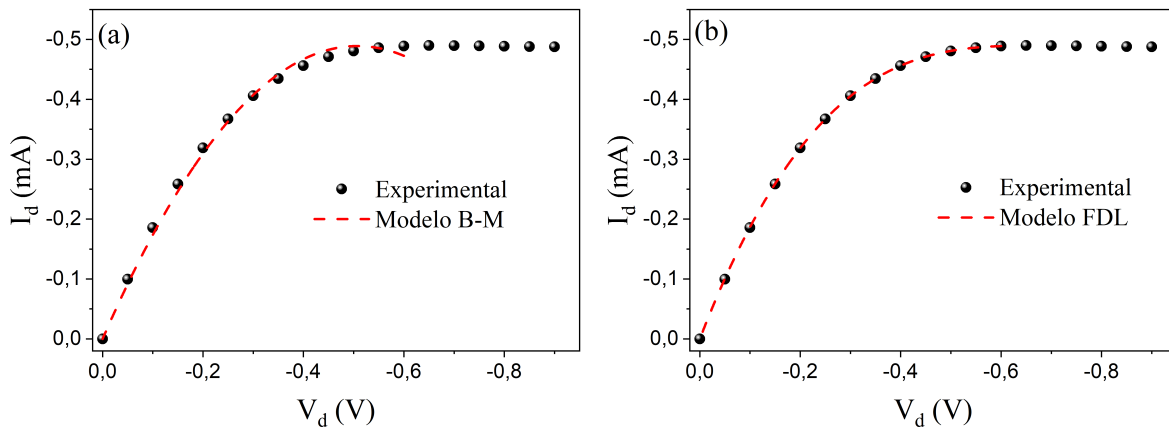


Figura 23 – Ajuste (linha tracejada vermelha) de uma curva de saída de um OECD de PEDOT:PSS des-dopado com eletrólito aquoso de KCl (100 mM) e voltagem de porta de 0,1 V. (a) Modelo B-M. (b) Modelo FDL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para obter as curvas de corrente transiente, porta e dreno, nos realizamos medidas pulsadas utilizando o equipamento *SourceMeter Keithley*, modelo K2636, de canal duplo que foi controlado via código em linguagem *python*. O ajuste das curvas de porta e dreno utilizando o modelo F-D também foram realizados utilizando o programa *OriginPro* 2019. Adicionamos ao programa as [Equação 2.18](#) (corrente de porta) e [Equação 2.20](#) (corrente de dreno). Para realizar o ajuste devemos garantir que o último ponto da curva de corrente, porta e dreno, no qual a voltagem de porta é zero esteja em zero na escala de tempo. Primeiro ajustamos a curva de porta, onde deixamos os valores das resistências e capacitância como parâmetros livres. Em seguida ajustamos a curva de dreno fixando os valores das resistências e capacitância obtidos através da curva de porta e determinamos o valor do fator f . A [Figura 24](#) apresenta um exemplo de ajuste obtido através do modelo F-D para as curvas de porta e dreno.

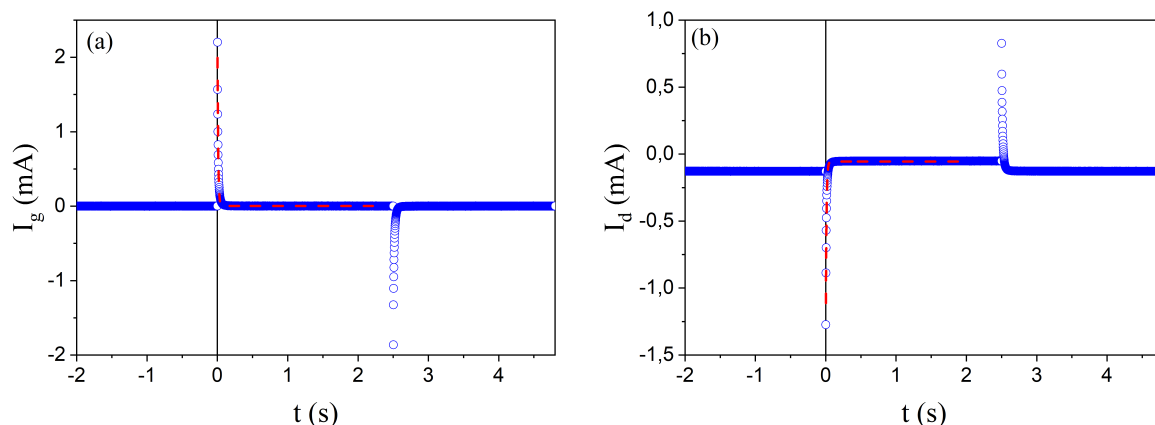


Figura 24 – Ajuste (linha tracejada vermelha) de uma curva transiente de um OECT de PEDOT:PSS des-dopado com eletrólito aquoso de KCl (100 mM) utilizando o modelo F-D. As voltagens utilizadas foram: $V_d = -0,05 V$ e $V_g = 0,3 V$ e o período do pulso foi de 2,5 s. (a) Corrente de porta. (b) Corrente de dreno.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Raio X

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS - do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) é uma técnica espectroscópica quantitativa sensível à superfície (profundidade média de 0,5 a 3 nm) capaz de determinar a composição elementar da amostra. Esta técnica é baseada no efeito fotoelétrico. Durante o experimento a amostra é atingida por um feixe de raio-x com energia entre (100 a 1400 eV). Os elétrons da superfície da amostra ao interagirem com o raio-x incidente absorvem energia e são emitidos (Figura 25 (a)). O equipamento mede a energia cinética (E_k) dos elétrons emitidos da amostra e através da Equação 3.3 determina a energia de ligação do elétron emitido.

$$E_k = h\nu - BE - \phi \quad (3.3)$$

onde $h\nu$ é a energia do raio-x incidente, BE é a energia de ligação do elétron emitido com relação ao nível de Fermi e ϕ é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido.^{90,91}

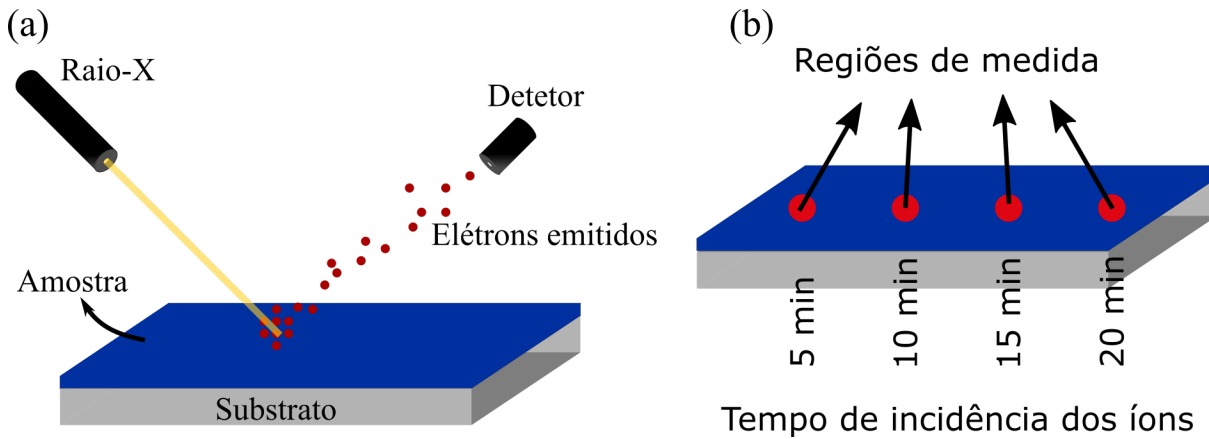


Figura 25 – Ilustração do sistema de medida do XPS (a) e de como foi realizada a mudança de região para as medidas de perfil de profundidade (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

No presente projeto utilizamos a técnica de XPS de perfil de profundidade. Esta vertente da técnica consiste em remover camadas do material através da incidência de um feixe de íons de argônio (Ar^+), permitindo assim, realizar a medida de XPS no volume da amostra. Dessa forma, conseguimos estudar a capacidade de penetração dos íons nos filmes de PEDOT:PSS e a separação de fase entre o PEDOT e PSS.

O equipamento utilizado para as medidas de XPS de perfil de profundidade foi o ScientaOmicron ESCA⁺ espectrômetro, equipado com uma fonte de raios-X monocromática (K-Alpha 1486,6 eV) e um analisador de elétrons do tipo hemisférico, com alta resolução e equipado com 125 canais individuais de detecção. Durante as medidas a pressão da câmara de análise foi de $2 \cdot 10^{-9}$ mbar e os espectros de *survey* e alta resolução foram registrados com um passo em energia de 0,5 eV e 0,05 eV, respectivamente. Os parâmetros utilizados para a realização da remoção de material via íons de argônio (Ar^+) estão apresentados na Tabela 2. As análises dos espectros obtidos foram realizadas através do *software* CasaXPS.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para a realização remoção de PEDOT:PSS utilizando íons de argônio.

Parâmetro	Valor
E_k	3,5 keV
<i>Beam</i>	3 μA
<i>Emission</i>	15 mA
<i>Fil</i>	1,2
<i>BC setpoint</i>	3 μA
Vácuo	$2,2 \cdot 10^{-7}$ mBar

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os experimentos de XPS de perfil de profundidade nós utilizamos os dispositivos de dois contatos. Uma voltagem de 0,3 V foi aplicada no eletrodo porta e após observar que corrente de porta estabilizou, o eletrólito foi removido instantaneamente da superfície da amostra com o auxílio de um jato de gás de nitrogênio com pureza de 99,996 %, obtido da empresa Cequímica. Este procedimento nos permitiu prender os íons do eletrólito no volume do filme. Para possibilitar a determinação da espessura da camada removida, após atingir o filme com os íons de Ar^+ e obter o espectro de XPS, a amostra foi transladada e o processo foi realizado em uma nova região, porém com um tempo de incidência dos íons Ar^+ maior (Figura 25 (b)). Posteriormente foi realizada medidas de AFM e perfilometria nas regiões analisadas, para avaliarmos a morfologia e a espessura de cada região exposta ao feixe de Ar^+ .

3.2.6 Microbalança de Cristal de Quartzo

A microbalança de cristal de quartzo (QCM - do inglês, *quartz crystal microbalance*) é um equipamento que pode detectar pequenas variações de massa, da ordem de nanômetros. A QCM utiliza as propriedades de um cristal de quartzo para realizar as medidas. Durante o experimento uma voltagem AC é aplicada no substrato de quartzo com frequência próxima de sua ressonância (MHz). A medida que algum material é depositado sobre o cristal a sua frequência de oscilação (f) decresce (Figura 26). Através da técnica, é possível medir a espessura de filmes durante a deposição em vácuo ou em ambientes líquidos, determinar a densidade e viscosidade de líquidos, adsorção de espécies ou inchaço de filmes depositados sobre o cristal de quartzo e etc.

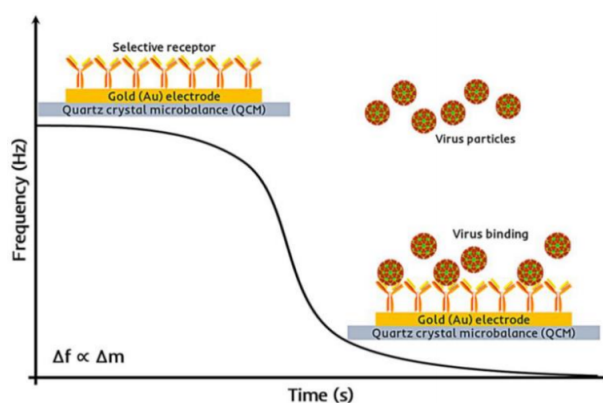


Figura 26 – Ilustração do funcionamento de uma QCM. A mudança de massa devido a ligação do vírus com o receptor é detectado através da variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo.

Fonte: Adaptada de AFZAL.⁹²

Quando se utiliza o equipamento para o estudo da hidratação e/ou inchaço de filmes poliméricos submersos em eletrólitos, a variação da frequência pode ocorrer acompanhada

por dissipação de energia (D). Ou seja, ocorre mudanças conformacionais associadas a natureza elástica do filme. Para prevenir esta situação os filmes devem ter espessuras menores que 200 nm.^{93,94} Respeitando este limite, podemos utilizar o modelo de Sauerbrey para quantificar a variação de densidade de massa (Δm) através da variação da frequência (Δf), como descreve a [Equação 3.4](#).

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\mu\rho}}{2f_0^2} \Delta f = -\left(\frac{1}{-2,26 \times 10^{-6} f_0^2}\right) \Delta f = -\frac{\Delta f}{C_f} \quad (3.4)$$

onde μ é o módulo de cisalhamento do cristal de quartzo ($2,947 \cdot 10^{11} \text{ g} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$), ρ é a densidade do cristal de quartzo ($2,648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), f_0 é a frequência de oscilação fundamental do cristal de quartzo e C_f é o fator de sensibilidade do cristal ($\text{Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).^{95,96} Sendo que, podemos transformar a variação de massa por área em variação de espessura reescrevendo a [Equação 3.4](#) como:

$$\Delta m = \Delta D \rho \quad (3.5)$$

onde ΔD é a variação de espessura do filme e ρ densidade do solvente responsável pela mudança de massa.^{80,97}

Podemos utilizar a microbalança em conjunto com medidas elétricas (EQCM - do inglês, *electrochemical quartz crystal microbalance*), em geral se utiliza medidas eletroquímicas como a voltametria cíclica. Para a análise dos resultados, devemos combinar a equação de Sauerbrey com a lei de Faraday da eletrólise para obter uma relação entre a variação de densidade de massa e a carga.^{30,98}

$$\Delta f = \frac{C_f M Q}{F A n} \quad (3.6)$$

A [Equação 3.6](#) descreve a combinação citada, onde M é a massa molar da espécie dopante, Q é a carga consumida durante a reação redox, F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), A é a área ativa de deposição do substrato e n é o número de elétrons transferidos durante a reação. Durante medidas de EQCM é importante se atentar ao impacto da mudança de ambiente, uma vez que transicionaremos de uma medida no ar para uma medida em meio líquido. Bruckenstein e Shay mostraram em seu trabalho que a mudança de ambiente acarreta uma variação na frequência de oscilação do cristal, mas que essa variação não é dependente da altura do líquido.⁹⁵

No presente projeto foi utilizado a Microbalança de Cristal de Quartzo 200 da empresa *Stanford Research Systems* (SRS) ([Figura 27 \(a\)](#)). O cristal de quartzo desse equipamento ([Figura 27 \(b\)](#)) possui frequência de ressonância de 5 MHz. O procedimento de limpeza dos cristais foi realizado através da imersão do cristal em solução piranha durante 2 minutos. O suporte do cristal foi acoplado a um reservatório de líquido pra

possibilitar as medidas em ambiente aquoso (Figura 27 (c) e (d)). O sistema foi montado sobre uma mesa e coberto com uma caixa, para prevenir a circulação de ar.



Figura 27 – Foto do equipamento QCM 200 (a), de um cristal de quartzo (frente e verso) (b), do suporte do cristal, do cristal com filme de PEDOT:PSS, do suporte para líquido e do eletrodo de porta (c) e do sistema montado (d).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar na Figura 28 (a) que o sistema requer um período de aproximadamente uma hora e meia para alcançar um estado estável e ele é capaz de mantê-lo por longos períodos. Realizamos, em dois cristais distintos, os testes de imersão em água (Figura 28 (b)) sugeridos pelo manual para observar se as variações de frequência e resistência estão de acordo com o esperado. Os resultados obtidos foram: $\Delta f = 730 \text{ Hz}$ e $\Delta R = 325 \Omega$; $\Delta f = 745 \text{ Hz}$ e $\Delta R = 340 \Omega$. Estes valores estão muito próximos do esperado $\Delta f = 715 \text{ Hz}$ e $\Delta R = 380 \Omega$,⁹⁸ uma vez que os valores determinados no manual foram obtidos à 20 °C e nossos experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($\approx 25 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

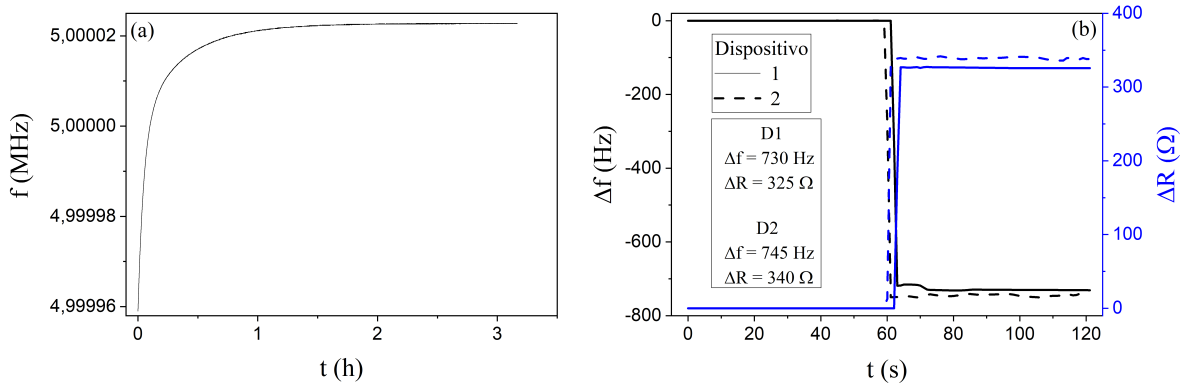


Figura 28 – (a) Gráfico da frequência de oscilação do cristal de quartzo em função do tempo. (b) Variação da frequência de oscilação e resistência do cristal de quartzo ao ser imerso em água.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para determinar o fator de sensibilidade realizamos uma deposição galvânica de prata, que é o procedimento de calibração sugerido no manual do equipamento. Para tal, preparamos uma solução de 50 mM de nitrato de prata em 0,5 M de ácido nítrico. Utilizamos como eletrodo de trabalho o cristal de quartzo, como contra-eletrodo uma placa de platina e como referência um eletrodo de Ag/AgCl. Realizamos o procedimento em dois substratos e as correntes aplicadas foram - 0,12 mA (Figura 29 (a)) e - 0,25 mA (Figura 29 (b)). O valor do fator de sensibilidade foi dado pela média aritmética dos dois valores encontrados e o como erro foi considerado o desvio padrão. O valor encontrado foi de $C_f = (57 \pm 1) \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que é igual, dentro do erro experimental, ao teórico $C_f^{teo} = 56,6 \text{ Hz} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁹⁸

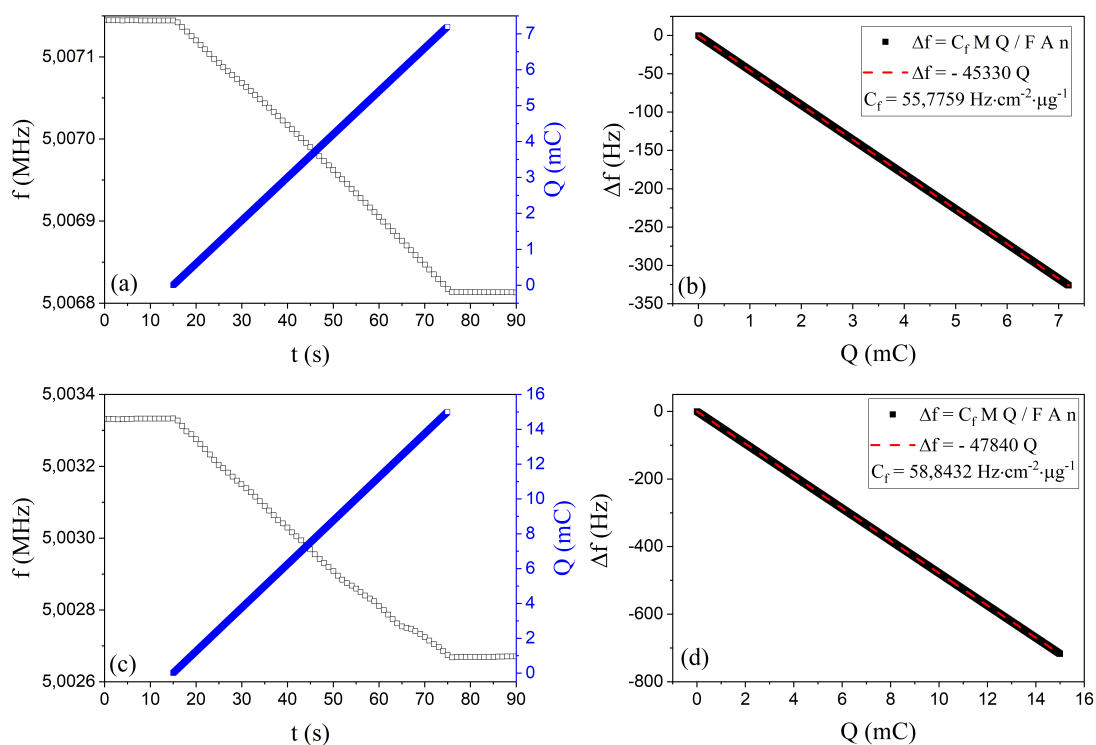


Figura 29 – Resultados obtidos durante a deposição galvânica de prata sobre o cristal de quartzo para a determinação do fator de sensibilidade. Foram utilizados dois cristais e as correntes utilizadas em cada um deles foram distintas, a saber: $-0,12\text{mA}$ (a),(b) e $-0,12\text{mA}$ (c),(d). (a),(c) Gráficos da variação de frequência e carga em função do tempo. (b),(d) Gráficos da variação de frequência em função da carga. As linhas tracejadas em vermelhos são ajustes lineares e os coeficientes angulares representam o termo $C_f M / F A n$ da Equação 3.6.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No presente projeto utilizamos dois procedimentos para a obtenção dos dados. No primeiro analisamos qual é a quantidade de água ultrapura absorvida pelo filme de PEDOT:PSS. Para isso nós colocamos o cristal com o filme depositado para oscilar e alcançar o estado estável. Após atingi-lo nos preenchemos parte do suporte com água ultrapura e observamos a variação de frequência. A quantidade de água absorvida pelo filme é dada pela diferença entre a variação de frequência do cristal com filme e a variação obtida na Figura 28 (b) (cristal sem filme). Durante o segundo experimento realizamos medidas EQCM, nesse caso colocamos o sistema já com eletrólito para oscilar e após atingir o equilíbrio nos aplicamos pulsos quadrados de voltagem no sistema. Para tal, utilizamos um *pellet* de Ag/AgCl como eletrodo de porta. Através das curvas de corrente elétrica determinamos a quantidade de cátions que entrou no filme utilizando o modelo F-D. Utilizando esse valor e a variação de densidade de massa obtida através da medida QCM, nós determinamos o número de moléculas de água que cada cátion carrega para o filme durante a aplicação de uma voltagem.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos durante o desenvolvimento do projeto, onde foram estudadas as propriedades de condução mista em filmes de PEDOT:PSS, quando utilizados como camada ativa em OECTs. O capítulo foi dividido em seções para facilitar a interpretação dos dados. A primeira seção aborda a habilidade dos filmes de PEDOT:PSS em absorver água ("*solvent swelling*"). A segunda seção apresenta a caracterização de um OECT através dos modelos de Faria-Duong (F-D), Bernards-Malliaras (B-M) e de Friedlein e coautores (FDL). A terceira seção apresenta um estudo sobre a dependência da capacitância volumétrica com a espessura do filme e tamanho do eletrodo de porta. A quarta seção demonstra como as diferentes espécies iônicas modificam a resposta elétrica dos OECTs. A quinta, e última, seção discute a importância de se dimensionar apropriadamente o *overlap* entre os contatos de ouro (fonte e dreno) e o filme do canal.

4.1 Estudo do inchaço de filmes de PEDOT:PSS

Nessa seção apresentamos os resultados obtidos durante o estudo da interação dos filmes de PEDOT:PSS com água ultrapura. Como descrito no trabalho de Duong e coautores,¹⁸ um dos critérios para obter um OECT com alto desempenho é que o solvente do eletrólito seja capaz de hidratar/inchar (*swell*) eficientemente o material ativo do canal. No presente trabalho realizamos dois procedimentos experimentais distintos para analisar esse inchaço.

No primeiro experimento realizamos medidas na microbalança de cristal de quartzo (QCM - do inglês *quartz crystal microbalance*) (Figura 30 (a)). Inicialmente analisamos um cristal de quartzo sem filme, deste modo conseguimos determinar qual a variação da frequência referente a mudança de ambiente de ar e para líquido ($\approx 740 \text{ Hz}$, linhas verdes da Figura 30 (a)). Posteriormente, realizamos a mesma análise, porém com um filme de PEDOT:PSS recobrindo o cristal de quartzo (Figura 30 (a)). Para determinar a quantidade de água que penetra o volume do filme de PEDOT:PSS, subtraímos da variação de frequência a contribuição da mudança de ambiente. Com os resultados observamos que filmes com espessuras de ($\approx 100 \pm 10$) *nm* tem um aumento de densidade de massa de (13 ± 1) $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^2$, o que equivale a (17 ± 1) μml de água. Através do procedimento descrito na seção 3.2, convertemos a variação de densidade de massa em variação de espessura. O cálculo estima que o filme de PEDOT:PSS teria aumentado sua espessura em (13 ± 1)%, valor consideravelmente menor que o encontrado por ElMahmoudy e coautores⁸⁰ para um procedimental experimental similar ($\approx 266\%$). Entretanto, na descrição experimental do referido trabalho não fica claro os detalhes experimentais em que a medida foi realizada, em especial se os experimentadores consideraram o efeito da mudança do ambiente de ar

para líquido.

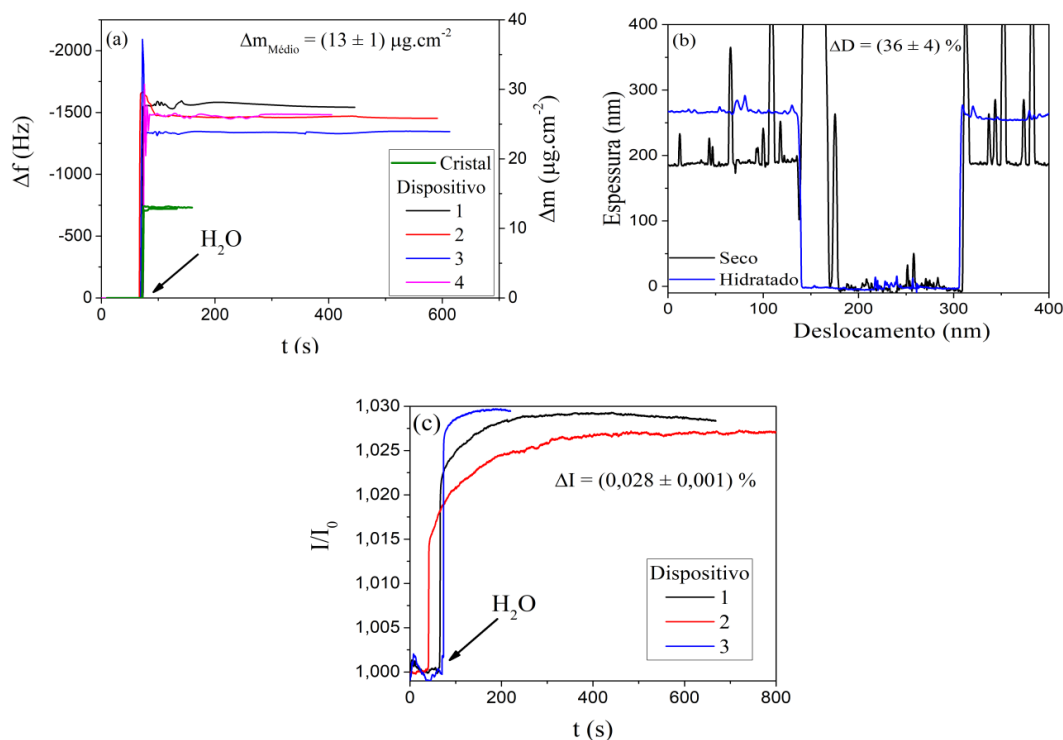


Figura 30 – (a) Variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo e da densidade de massa após a adição de água ultrapura. As linhas verdes representam medidas realizadas em dois cristais sem filme de PEDOT:PSS. (b) Variação da espessura de um filme de PEDOT:PSS durante a sua submersão em água ultrapura. Dados obtidos a partir da técnica de perfilometria. (c) Variação da corrente elétrica normalizada para filmes de PEDOT:PSS durante sua submersão em água ultrapura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No segundo experimento (Figura 30 (b)), no qual realizamos medidas de perfilometria, obtivemos um aumento de $(36 \pm 4) \%$ na espessura do filme, este valor está de acordo com o obtido por Duc e coautores ($(40 \pm 1) \%$) através de medidas de AFM⁸⁸ e por Stavrinidou e coautores ($(35 \pm 4) \%$) utilizando medidas de perfilometria.⁵² Os resultados obtidos indicam que há uma variação considerável do valor do inchaço de acordo com a medida utilizada. Entretanto, as medidas de QCM podem estar superestimando o inchaço, uma vez que tal técnica não mede variação de espessura, mas sim a de massa de água que adentra o filme polimérico. Sendo assim, parte da água que entra no filme ($\approx 83 \%$) não promove uma expansão do mesmo, visto que o filme é amorfo e possui espaço livre.

Como resultado das mudanças morfológicas causadas pela absorção de água, observamos que há um aumento de $(0,028 \pm 0,001)\%$ na corrente elétrica do dispositivo, como apresentado na [Figura 30](#) (c). Para analisarmos esse resultado devemos lembrar que os filmes de PEDOT:PSS possuem duas fases, uma delas rica em PEDOT:PSS e condutora, e a segunda é composta por PSS e é isolante ([Figura 31](#) (a)). A absorção de água por filmes de PEDOT:PSS adicionados de um segundo dopante resulta em dois efeitos conflitantes. O primeiro é a separação de fases ricas em PEDOT:PSS e o segundo é a solvatação dos contra-íons PSS⁻. O primeiro efeito citado impacta negativamente na condutividade, uma vez que a separação das regiões ricas em PEDOT:PSS diminui a percolação do filme (ver [Figura 31](#) (b)). Já o segundo efeito resulta em um aumento da mobilidade eletrônica e consequentemente da condutividade. Este aumento se deve ao fato de que a solvatação dos contra-íons acarreta uma diminuição do potencial de armadilhamento dos portadores de cargas (ver [Figura 31](#) (c) e (d)).⁹⁹ No presente trabalho observamos que o segundo efeito se sobrepõe ao primeiro resultando em uma condutividade elétrica maior. Rivnay e coautores⁷⁶ obtiveram resultados similares, onde observaram que filmes de PEDOT:PSS quando atuando como canal de OECTs possuem mobilidade eletrônica duas vezes maior quando comparados aos filmes de PEDOT:PSS secos.

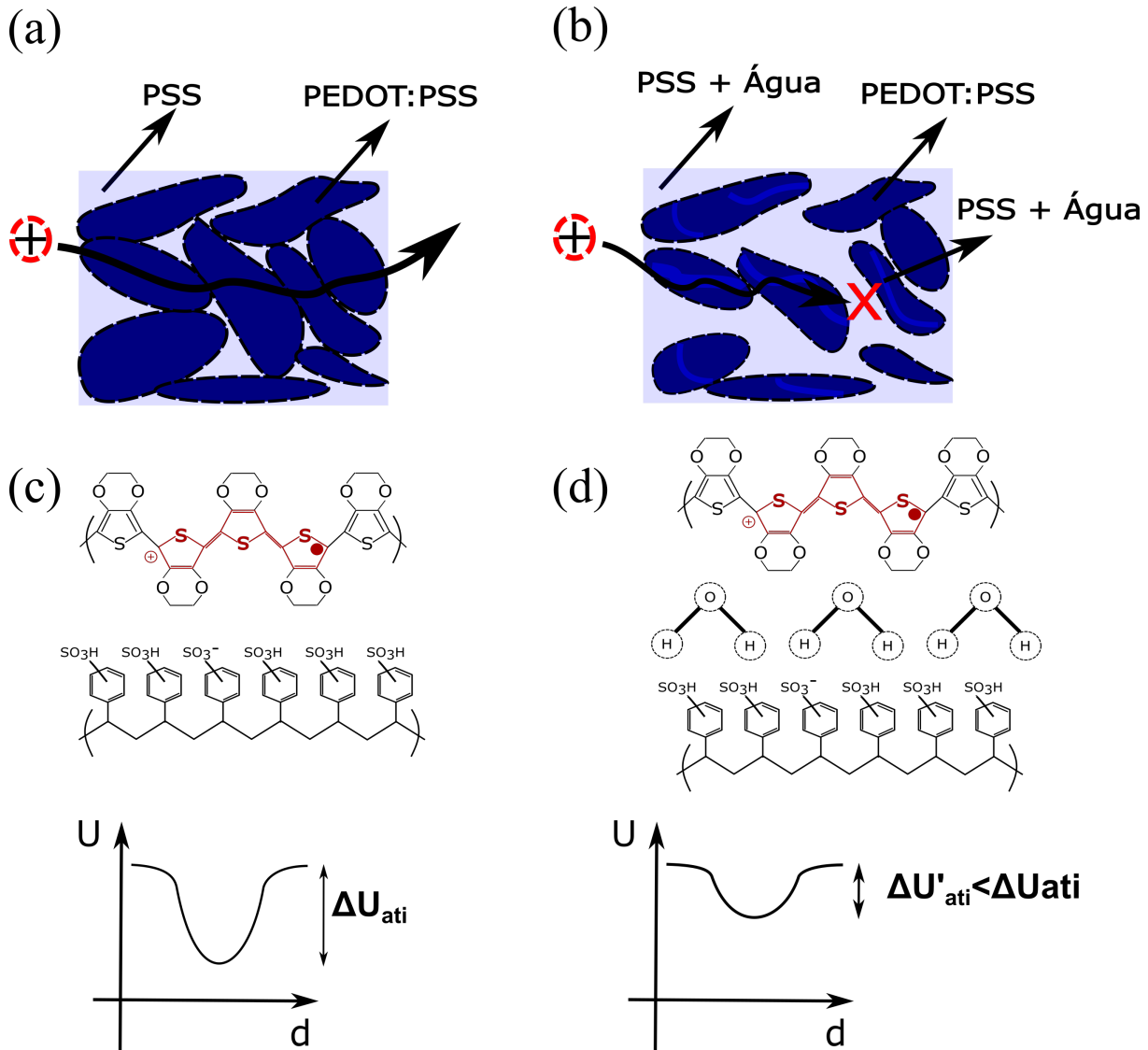


Figura 31 – (a) Esquema ilustrativo da morfologia de um filme seco de PEDOT:PSS. As regiões em azul claro representam uma fase rica em PSS. As regiões azul escuro representam fases ricas em PEDOT:PSS (condutoras), essas regiões estão conectadas formando um caminho ao longo de todo o filme (percolação). (b) Filme de PEDOT:PSS hidratado com água ultrapura. Devido ao inchaço do filme as fases ricas em PEDOT:PSS se separam rompendo a percolação. (c) Representação da cadeia de PEDOT com um polaron (positivo) próximo a uma cadeia contendo um anel aromático de PSS⁻. O gráfico ilustra o poço de potencial que armadilha o polaron para um filme seco. (d) Representação do distanciamento entre o polaron e o PSS⁻ devido a solvatação do PSS⁻. O gráfico ilustra o poço de potencial que armadilha o polaron para um filme hidratado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados apresentados, comprovamos que de fato os filmes de PEDOT:PSS reticulados são hidratados pela água, o que resulta em importantes mudanças

morfológicas no material e alteram suas propriedades de condução elétrica. Esta mudança morfológica, oriunda do inchaço do filme polimérico pela água, provoca um aumento de $(36 \pm 4) \%$ na espessura do filme. É importante destacar que parte da água absorvida pelo filme ocupa espaços livres da cadeia polimérica e não impactam diretamente no aumento de espessura. Além disso, concluímos que as medidas de microbalança não são adequadas para calcular o aumento de espessura de filme finos hidratados.

4.2 Caracterização dos OECTs

O entendimento do mecanismo de funcionamento dos OECTs é indispensável para o seu aprimoramento e aplicação. Os modelos teóricos que descrevem as respostas elétricas são um dos caminhos para esse entendimento, pois eles permitem extrair parâmetros referentes ao transporte iônico e eletrônico. No presente trabalho escolhemos os três modelos apresentados na [seção 2.2](#) para analisar os dados experimentais. Nesta seção apresentaremos os ajustes e parâmetros obtidos utilizando cada um deles. A seção está dividida em duas partes, a primeira apresenta os resultados obtidos através das medidas transientes, analisadas através do modelo de Faria-Duong (F-D); na segunda, apresentamos os resultados obtidos para as correntes estacionárias e analisadas sob os modelos de Bernard-Malliaras (B-M) e de Friedlein e coautores (FDL). Os resultados apresentados foram obtidos durante a caracterização de um único OECT, com dimensões de $0,4 \text{ cm} \times 0,4 \text{ cm} \times 240 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ e utilizando um eletrólito de KCl com concentração de 100 mM em água.

4.2.1 Correntes transientes e o modelo Faria-Duong (F-D)

Todos os resultados apresentados aqui foram obtidos das curvas de corrente de porta e dreno em função do tempo ([Figura 13](#), da [seção 3.2](#)). O primeiro parâmetro extraído dessas curvas é a transcondutância. Ela foi calculada através da diferença das correntes no estado desligado *off* e ligado *on* dividida pela voltagem de porta ($g_m = (I_{off} - I_{on})/V_g$), aproximação assumida originalmente pelo modelo F-D.³⁵ A [Figura 32](#) apresenta as curvas de transcondutância em função da tensão aplicada no eletrodo porta para diferentes valores de tensão de dreno. O gráfico da [Figura 32](#) (a) ($V_d = -0,05 \text{ V}$) demonstra que a transcondutância apresenta um valor máximo de $0,26 \text{ mS}$ (linha tracejada em vermelho da [Figura 32](#)) para tensão de porta próxima a $0,175 \text{ V}$, que corrobora com o resultado obtido por Rivnay e coautores.⁶⁰ Os demais gráficos ([Figuras 32](#) (b), (c) e (d)) demonstram que esse pico translada para esquerda (tensões menores no eletrodo porta) e que o valor de g_m aumenta, conforme a intensidade da tensão de dreno aumenta. Isso se deve ao fato que a diferença de potencial real sentida pelos cátions é, de fato, dada por $V_g - V_d$. Logo, conforme o módulo da tensão do dreno aumenta, a tensão de porta necessária para se alcançar o valor de transcondutância máximo se torna menor.

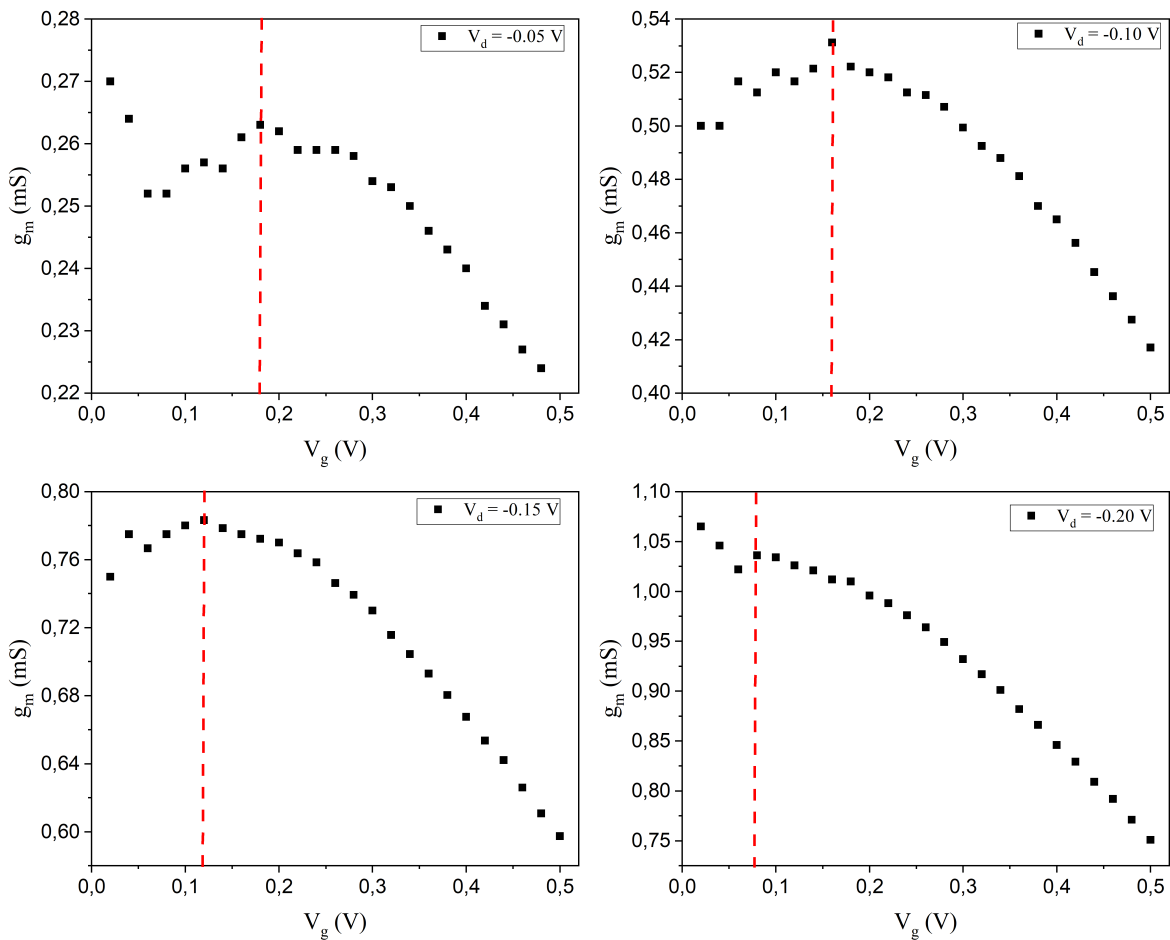


Figura 32 – Gráficos de g_m vs. V_g para diferentes V_d obtidos através da análise das curvas de transiente de dreno. (a) $V_d = -0,05$ V. (b) $V_d = -0,10$ V. (c) $V_d = -0,15$ V. (d) $V_d = -0,20$ V. As linhas tracejadas indicam onde ocorre o valor máximo de transcondutância.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 33 apresenta os ajustes teóricos das curvas de transiente de corrente de porta e dreno através do modelo F-D. O eixo x encontra-se em escala logarítmica para permitir uma melhor visualização da qualidade do ajuste. Através dos ajustes foram obtidos os valores das resistências do eletrólito e transferência de carga, a capacitância do filme polimérico, bem como o valor do fator f . Os valores obtidos para esses quatro parâmetros estão apresentados nos gráficos da Figura 34.

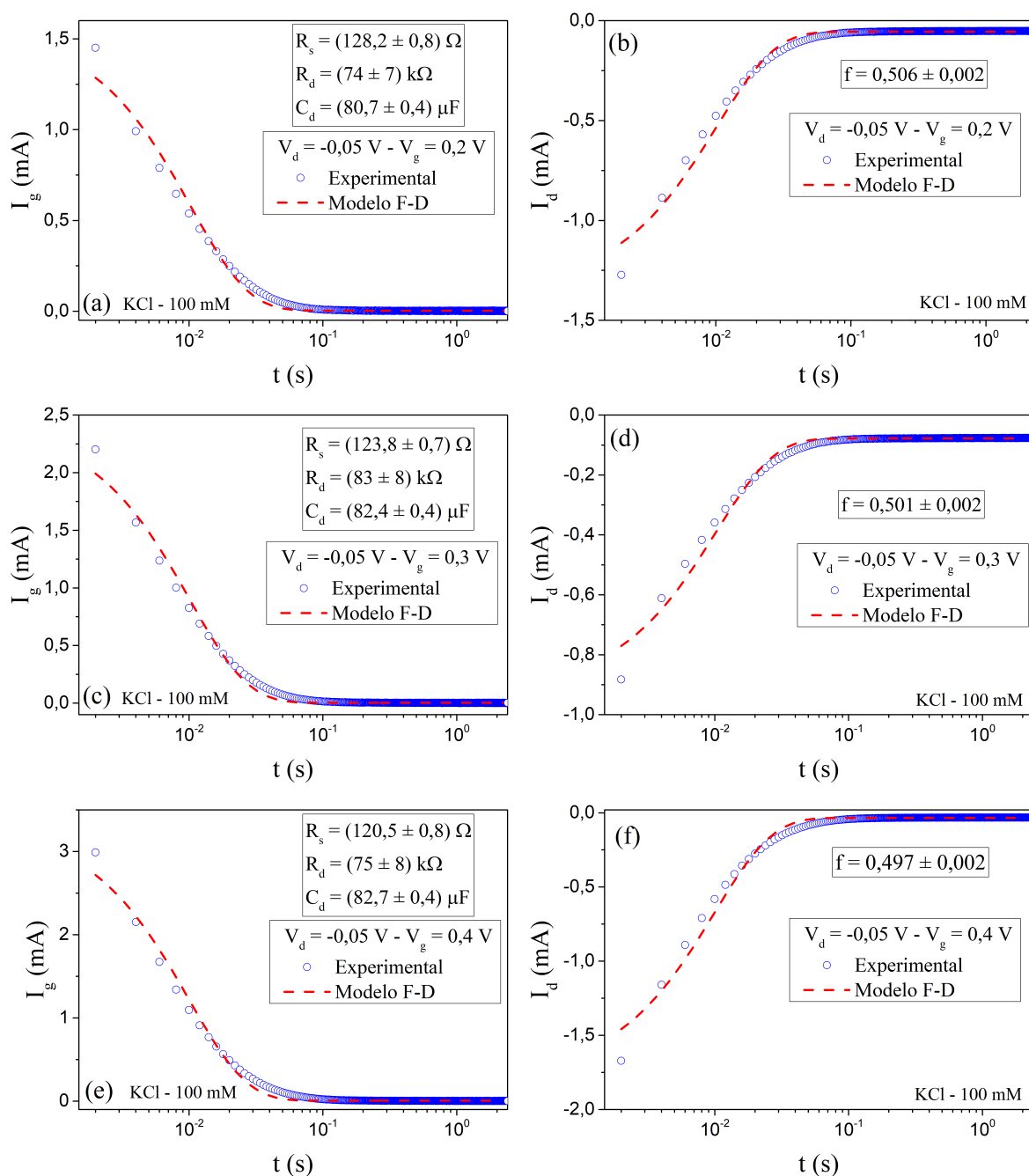


Figura 33 – Gráficos da corrente de porta (a),(c),(e) e de dreno (b),(d),(f) (círculos azuis) com os ajustes teóricos utilizando o modelo F-D (linha tracejada vermelha). (a),(b) $V_d = -0,05 \text{ V}$ e $V_g = 0,2 \text{ V}$. (b),(c) $V_d = -0,05 \text{ V}$ e $V_g = 0,3 \text{ V}$. (e),(f) $V_d = -0,05 \text{ V}$ e $V_g = 0,4 \text{ V}$. Os gráficos apresentados são representativos para todo o conjunto de amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor da resistência do eletrólito (Figura 34 (a)) encontrada foi da ordem de 140Ω , condizente com o valor da condutividade elétrica ($149,81 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, Tabela 1)⁸⁵

da espécie iônica, para a concentração e geometria utilizada. Tal resistência é independente da tensão aplicada no eletrodo dreno, porém apresenta uma dependência com a tensão de porta. O valor decresce em torno de 30Ω para o intervalo de tensão de porta analisado. A resistência de troca de carga (Figura 34 (b)), como esperado, apresentou valor da ordem de dezenas de $k\Omega$. Ela apresenta um crescimento até tensões próximas a $0,25 V$ no eletrodo porta e decai a partir desse valor, sendo que para tensões maiores no dreno a resistência é menor. Para tensões maiores, onde a resistência decresce, o comportamento se deve a distorção (achatamento) da esfera de hidratação devido à força de interação entre o cátion (K^+) e o ânion (PSS^-) que aumenta com a voltagem aplicada.

A capacitância do canal (Figura 34 (c)) é da ordem de $75 - 82 \mu F$, o que resulta em uma capacitância volumétrica entre $20 - 21 F \cdot cm^{-3}$, que é da mesma ordem dos valores encontrados na literatura ($39 F \cdot cm^{-3}$, obtido através de espectroscopia de impedância).¹⁰ Através do gráfico observamos que a capacitância aumenta com a tensão de porta até um valor máximo e a partir deste ponto há uma variação negativa. Este crescimento inicial da capacitância se deve ao fato de que com um potencial maior os íons são capazes de atingir regiões mais cristalinas, que naturalmente possuem uma impedância maior à íons.⁷⁶ Antes da capacitância atingir seu valor máximo ela depende fracamente da tensão de dreno. Entretanto, observamos que o ponto de máximo ocorre para menores tensões de porta quando a tensão de dreno aumenta. A queda da capacitância após atingir seu valor máximo pode estar relacionada com o número de estados máximo possíveis que o material possui para formar os capacitores moleculares (seção 2.2). Apesar de um maior valor de potencial permitir o acesso a um maior número de estados, após um certo limite esse crescimento deve ser proporcionalmente menor que o aumento do valor do potencial. Além disso, uma vez que há uma diminuição da resistência de troca de cargas, parte dos capacitores moleculares podem estar sendo neutralizados.

Por fim, os valores obtidos para o fator f , que descreve a distribuição espacial dos íons no canal do OECT, estão apresentados na Figura 34 (d). Para os casos onde a diferença de potencial entre porta-fonte e porta-dreno são aproximadamente iguais, o valor do fator f é próximo de $0,5$. Ou seja, a corrente eletrônica é extraída na mesma proporção entre o dreno e a fonte. Curiosamente, para valores de voltagem de porta maiores que $0,2 V$, o valor passa a ser menor que meio $0,5$, o que indica uma extração maior de corrente pelo eletrodo fonte. Além disso, para maiores voltagens de dreno o valor f apresentou um valor menor. Resultados que não eram esperados, uma vez que a diferença de potencial entre porta-dreno sempre é maior. Os resultados de Faria e coautores³⁵ para o fator f , demonstram que ele é maior que $0,5$ para voltagens pequenas de porta e tende a $0,5$ a medida que a voltagem aumenta. Em contrapartida, Friedlein e coautores⁶³ observaram, por meio de medidas ópticas, que sempre há uma maior remoção de estados polarônicos/bipolarônicos próximo ao eletrodo dreno, e que esse efeito se torna mais evidente a medida que a voltagem do eletrodo de dreno aumenta. O que significa que o fator f deveria ser sempre maior que $0,5$.

O resultado obtido na presente tese, contraditório com o esperado, pode estar relacionado com a geometria dos dispositivos, a área do eletrodo de porta utilizado era menor que a área superficial do canal, o que pode ter resultado em uma falta de simetria do campo elétrico. Além disso, é importante notar que a obtenção do fator f não é direta, ela depende da determinação de todos os demais parâmetros (g_m , R_s , R_D e C_D), o que resulta em uma propagação de incertezas.

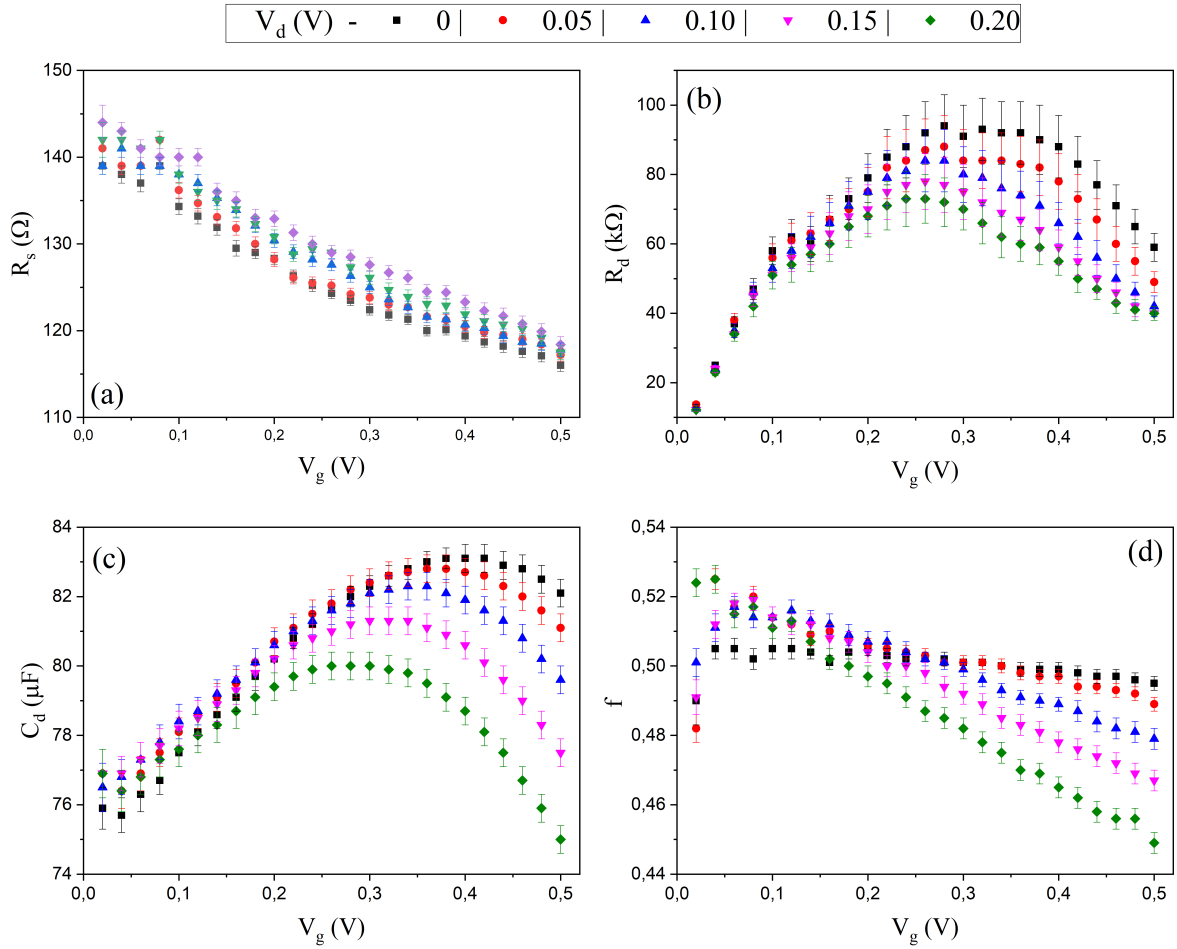


Figura 34 – Parâmetros obtidos através da extensão do modelo F-D em função da voltagem aplicada no eletrodo porta V_g . (a) Resistência do eletrólito (R_s). (b) Resistência de troca de carga R_d . (c) Capacitância do canal C_d . (d) fator f .

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados da resistência do eletrólito e da capacitância apresentados na Figura 34 (a) e (c) calculamos o valor do tempo de carga (τ) (Figura 35 (a)). O tempo de carga é da ordem de unidades de mS, e apresenta um decréscimo até $V_g \approx 0,3V$. A partir desse ponto a queda intensifica e é maior para maiores potenciais de dreno. Em outras palavras, ela segue o padrão da capacitância, uma vez que a resistência do eletrólito é

independente da voltagem de dreno e apresenta um único comportamento para o intervalo de potencial de porta analisado. A Figura 35 (b) apresenta a dependência linear entre o valor do tempo de carga obtido através do modelo F-D (eixo x) e através de um ajuste monoexponencial da curva de corrente de porta (eixo y). Tal resultado valida o modelo proposto, visto que a corrente de porta apresenta o formato de uma carga/descarga de capacitor, ou seja, comportamento descrito por uma função monoexponencial.

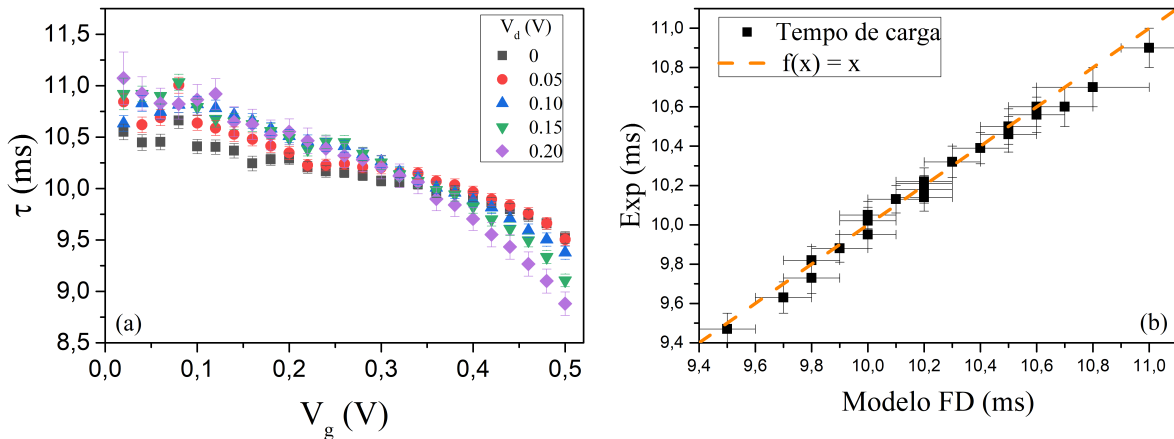


Figura 35 – Gráficos: (a) Tempo de carga (τ) vs. V_g . (b) Dependência linear dos dados em função do tempo de carga obtido através de um ajuste monoexponencial

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos resultados das Figuras 32, 34 e 35 (a) torna evidente a importância de manter o valor da tensão de dreno pequena, pois a mesma distorce o campo elétrico entre o eletrodo porta-fonte e perturba o comportamento da capacitância. Além disso, devido à alta sensibilidade dos OECTs não há necessidade de utilizar altas tensões de porta, o que previne a degradação precoce das amostras (e eventuais materiais biológicos funcionalizados no sistema no caso de biossensores). Portanto, o melhor intervalo de operação dos OECTs é $|V_d| < 0,1 V$ e $|V_g| \leq 0,3 V$. Além disso, tais intervalos de tensão estão dentro dos valores necessários para obter o valor máximo de transcondutância (sensibilidade) para as diferentes geometrias estudadas por Rivnay e coautores.⁶⁰ É importante destacar que os resultados obtidos aqui foram para um dispositivo que possui comprimento e largura de canal de $4 mm$ ($W/L = 1$), para outras geometrias o comportamento pode sofrer variações.

4.2.2 Curvas de saída e modelos de Bernardis-Malliaras (B-M) e de Friedlein e coautores (FDL)

Nessa seção apresentamos o resultado da análise das curvas de saída através da descrição dos modelos B-M e FDL. A Figura 36 (a) apresenta as curvas de saída (pontos)

com as curvas teóricas obtidas através dos ajustes dos dados experimentais utilizando o modelo B-M. Podemos observar que há uma ótima correlação entre os dados experimentais e o ajuste teórico proposto. Através do procedimento descrito na seção 3.2 nós determinamos o fator de mérito μC^* para os diferentes potenciais aplicados no eletrodo porta (Figura 36 (b)). Os valores encontrados variam entre $(90 - 180) F \cdot cm^{-1} \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, este intervalo está em concordância com os presentes na literatura para OECTs com canal de PEDOT:PSS ($(75 - 150) F \cdot cm^{-1} \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$).^{20,32,100,101} O fator de mérito μC^* apresenta um decaimento com a voltagem de porta aplicada, conforme ilustrado na Figura 36 (b). Uma dependência similar foi demonstrada por Inal e coautores³² no artigo onde foi definido o fator de mérito. No trabalho citado, os autores observaram que em OECTs com canal de p(g2T-TT), que operam em modo de acumulação, o fator de mérito cresce com a voltagem aplicada no eletrodo porta.

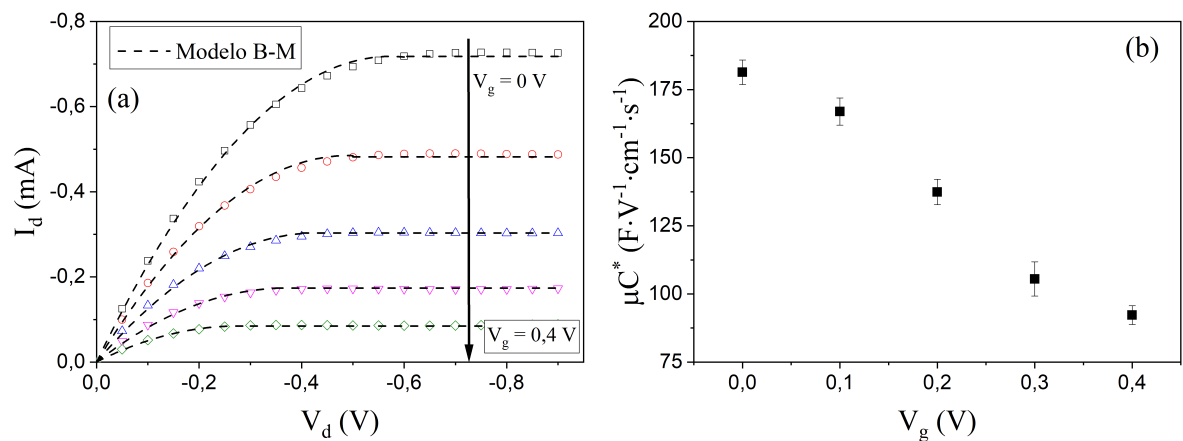


Figura 36 – (a) Curvas de saída com os ajustes teóricos e (b) fator de mérito μC^* obtidos através do ajuste das curvas de saída utilizando o modelo de B-M.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Sabendo que a capacitância volumétrica cresce com a voltagem de porta, conforme visto na Figura 34 (c), e que o comportamento do fator de mérito é oposto, podemos concluir que a mobilidade eletrônica deve apresentar uma queda com o aumento da voltagem de porta. Utilizando os valores do fator de mérito μC^* obtido através do modelo B-M e da capacitância volumétrica obtida com o modelo F-D, nós determinamos a mobilidade eletrônica (μ) do canal. Um detalhe importante é que para $V_g = 0$ V não determinamos uma capacitância através do modelo F-D, sendo assim iremos utilizar o valor obtido para $V_g = 0,02$ V, que é o valor mais próximo de zero.

A Figura 37 apresenta os valores obtidos para a mobilidade eletrônica do material que compõe o filme do canal em função da voltagem aplicada no eletrodo porta. O resultado obtido, $\mu = (4,3 - 9,0) cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, é da mesma ordem de grandeza dos valores encontrado

na literatura.^{76,80,101} Como esperado, a mobilidade eletrônica apresenta um decaimento com a voltagem de porta. Este resultado indica que a mobilidade depende da densidade de cargas, parâmetro que é afetado pela voltagem de porta. Apesar do modelo B-M não considerar tal dependência, ela surge naturalmente devido ao procedimento de medida e a forma como é realizado o ajuste. Como descrito nos procedimentos experimentais, durante a medida da curva de saída, o potencial de porta é aplicado e mantido constante, enquanto é realizada a varredura da voltagem de dreno. Deste modo, a mobilidade extraída através do ajuste é aquela que já foi alterada pelo processo de des-dopagem.

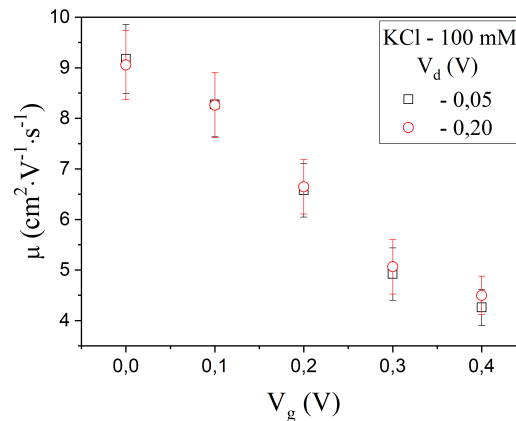


Figura 37 – Valores da mobilidade eletrônica de buracos em função da voltagem de porta. Para o cálculo foi utilizado os valores da capacitância volumétrica obtidos para $V_d = -0,05$ V e $V_d = -0,20$ V

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para confirmar a dependência da mobilidade com a densidade de portadores realizamos os mesmos ajustes utilizando o modelo de Friedlein e coautores (FDL).⁶³ Esse modelo inclui a dependência entre a mobilidade eletrônica e a densidade de estados no modelo B-M. A Figura 38 (a) apresenta as curvas de saída com os ajustes teóricos. Observamos que há correlação superior entre os dados experimentais e modelo teórico, quando comparados com os ajustes obtidos pelo modelo B-M. Entretanto, há de se mencionar que o modelo FDL possui um maior número de parâmetros, o que favorece a qualidade do ajuste. Portanto, essa maior correlação não indica, necessariamente, que ele descreve com maior precisão os processos físico-químicos do sistema. O fator de mérito obtido através do ajuste do modelo FDL (Figura 38 (b)) apresentou comportamento distinto ao obtido pelo modelo B-M. Observa-se um crescimento até 0,2 V, seguido de uma queda. Essa diferença de comportamento se deve ao fato que o modelo FDL extrai a mobilidade inicial (μ_0) do filme de PEDOT:PSS. Isto é, a mobilidade referente ao filme totalmente dopado. O valor encontrado variou entre (145 a 155) $F \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Por fim, a Figura 38 (c) apresenta o comportamento da mobilidade eletrônica inicial do filme

de PEDOT:PSS (estado dopado), observarmos que ela se mantém constante e com valor médio de $(7,2 \pm 0,2) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, como esperado. Este último resultado comprova que há uma dependência da mobilidade eletrônica, em filmes de PEDOT:PSS, com a densidade de estados.

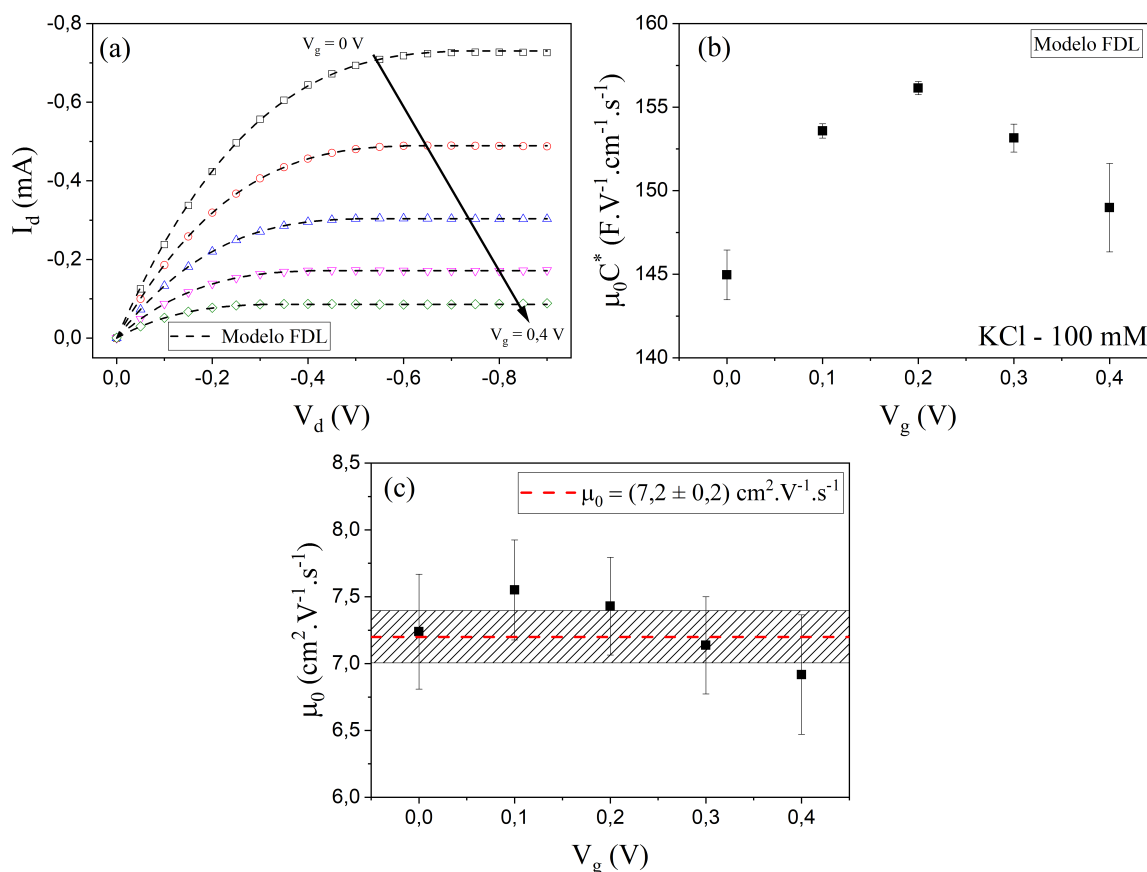


Figura 38 – Curva de saída com os ajustes teóricos (a), fator de mérito $\mu_0 C^*$ (b) e mobilidade eletrônica (c) obtidos através do ajuste das curvas de saída utilizando o modelo FDL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para comparar os resultados dos dois modelos de forma direta, reconstruímos a mobilidade eletrônica em função do potencial de porta para o modelo FDL. Para tal procedimento, utilizamos a mobilidade média encontrada na Figura 38 (c), a capacitância volumétrica obtida com o modelo F-D e a Equação 2.13. A Figura 39 apresenta o gráfico da mobilidade eletrônica (μ) obtida através do modelo modelo B-M (eixo y) e mobilidade eletrônica reconstruída (μ) através do modelo FDL (eixo x), ambas para os diferentes potenciais de porta. Observa-se que os valores obtidos através do modelo B-M são maiores, porém muito próximos, que os obtidos pelo modelo FDL. Além disso, conforme a voltagem de porta aumenta os valores se tornam mais próximos. O resultado da Figura 39 indica

uma equivalência entre os dois modelos e que a mobilidade eletrônica definida como "constante" pelo modelo B-M engloba naturalmente a sua dependência com a densidade de portadores.

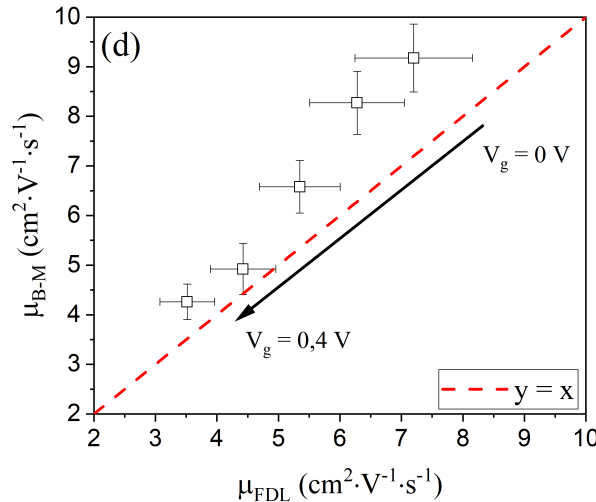


Figura 39 – Gráfico da mobilidade eletrônica (μ) obtida através do modelo B-M (eixo y) e mobilidade eletrônica reconstruída através do modelo FDL (eixo x).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Resumindo, através das análises das curvas de estado transiente e estacionário determinamos todos os parâmetros que impactam diretamente na eficiência de um OECT. A utilização dos modelos B-M/FDL em conjunto com o modelo F-D demonstrou ser uma alternativa viável, visto que eles são complementares. O modelo B-M/FDL permite realizar uma análise do comportamento dos dispositivos no estado estacionário (fator de mérito). Por outro lado, o modelo F-D possibilita analisar a dinâmica dos OECTs (tempo de carga), bem como entender como as características da geometria impacta no desempenho do mesmo (capacitância volumétrica). Além disso, observamos que os dois tipos de modelos complementam: o modelo F-D mostrou que a capacitância apresenta um crescimento com a voltagem de porta, por outro lado o modelo B-M indica que a mobilidade eletrônica apresenta um decaimento. Esses resultados estão em acordo, já que uma maior capacitância resulta em um maior grau de des-dopagem, implicando em uma queda da mobilidade eletrônica. Tal resultado se confirmou ao realizar a análise das curvas de saída utilizando o modelo FDL. Além disso, a mobilidade eletrônica em função do potencial de porta encontrada através dos dois modelos (B-M/FDL) são muito próximas. Deste modo, adotaremos o modelo de B-M, devido a sua simplicidade, para as futuras análises.

4.3 Estudo da Capacitância Volumétrica para filmes espessos

Na literatura a respeito dos dispositivos baseados em condutores misto é aceito que a capacitância possui dependência linear com o volume. Entretanto, os próprios autores que propuseram essa dependência questionam se ela continuaria válida para filmes com espessura maior que $500nm$.¹⁰ Nesta seção iremos apresentar os resultados obtidos durante a investigação dessa questão. Para tal estudo produzimos filmes de PEDOT:PSS sobre contatos metálicos de ouro, com área superficial constante de $(\approx (1,43 \pm 0,05) cm^2)$ e com diferentes espessuras, configurando assim um dispositivo de dois eletrodos (como descrito no [seção 3.2](#)). Para essas medidas, utilizamos eletrólito de KCl com concentração de 100 mM em água. Durante a investigação proposta, utilizamos dois eletrodos de porta distintos, um com área superficial de $1,13 cm^2$, que será referenciado como EPg (Eletrodo de Porta Grande), e o segundo com área de $1,76 \cdot 10^{-2} cm^2$, nomeado de EPP (Eletrodo de Porta Pequeno). Deste modo, foram realizados estudos com razão de área filme-eletrodo porta de 1,26 e 81, respectivamente. A escolha do tamanho dos eletrodos ficou limitada aos disponíveis na empresa *Warner Instruments*, na época em que foram adquiridos. Para o presente estudo foram realizadas medidas em duplicata, em dois conjuntos de amostras distintos e em momentos diferentes.

Para as medidas elétrica, aplicamos uma diferença de potencial constante de $0,3 V$ entre o substrato de ouro e o eletrodo porta e medimos a corrente elétrica que passa entre eles em função do tempo. A [Figura 40](#) (a) e (b) apresenta o ajuste obtido utilizando o modelo F-D para a amostra com espessura de $320 nm$ des-dopada com o EPg e EPP, respectivamente. O *inset* das imagens apresenta os gráficos em escala logarítmica permitindo uma melhor visualização do ajuste. Através do modelo nós obtivemos os valores da resistência do eletrólito, resistência de troca de carga e capacitância do canal.

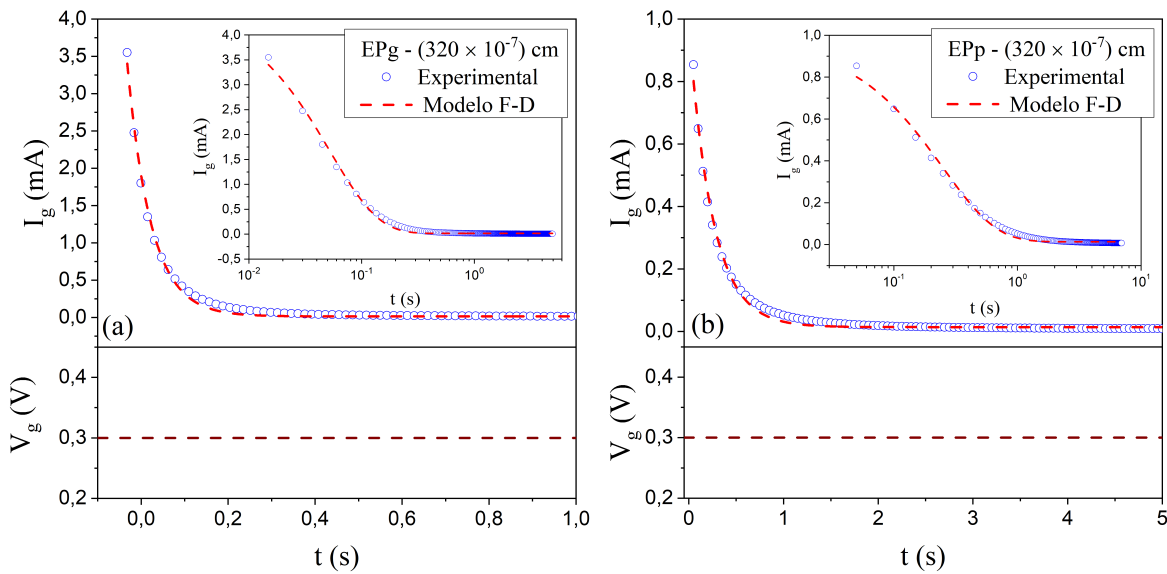


Figura 40 – Corrente elétrica (superior) e potencial de porta (inferior) em função do tempo para a amostra com espessura de 320 nm . A linha tracejada representa o ajuste teórico obtido através do modelo F-D. *Inset* Gráfico da corrente elétrica em função do tempo em escala logarítmica demonstrando de forma mais visível os ajustes obtidos pelo modelo. Eletrodo EPg (a) e EPp (b). Os gráficos apresentados são representativos para todo o conjunto de amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 41 apresenta os valores de capacitância e capacitância volumétrica obtidos para as amostras do conjunto 1 em função do volume (eixo x inferior) e espessura (eixo x superior). Podemos ver na Figura 41 (a), onde utilizamos o eletrodo EPg, que a capacitância cresce linearmente com a espessura (volume), mesmo para filmes com espessura maior que 500 nm . Este comportamento resulta em uma capacitância volumétrica constante igual a $(17 \pm 1)\text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ para toda a faixa de espessura (ver Figura 41 (b)). Entretanto, quando os filmes foram des-dopados com o eletrodo EPp é possível detectar um desvio do comportamento linear da capacitância para espessuras em torno de 1000 nm (Figura 41 (c)). A Figura 41 (d) apresenta essa mudança de comportamento de forma mais clara, indicando que a capacitância volumétrica se mantém constante, com valor igual a $(18,3 \pm 0,5)\text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, até espessuras da ordem de 800 nm e apresenta queda sistemática para valores maiores.

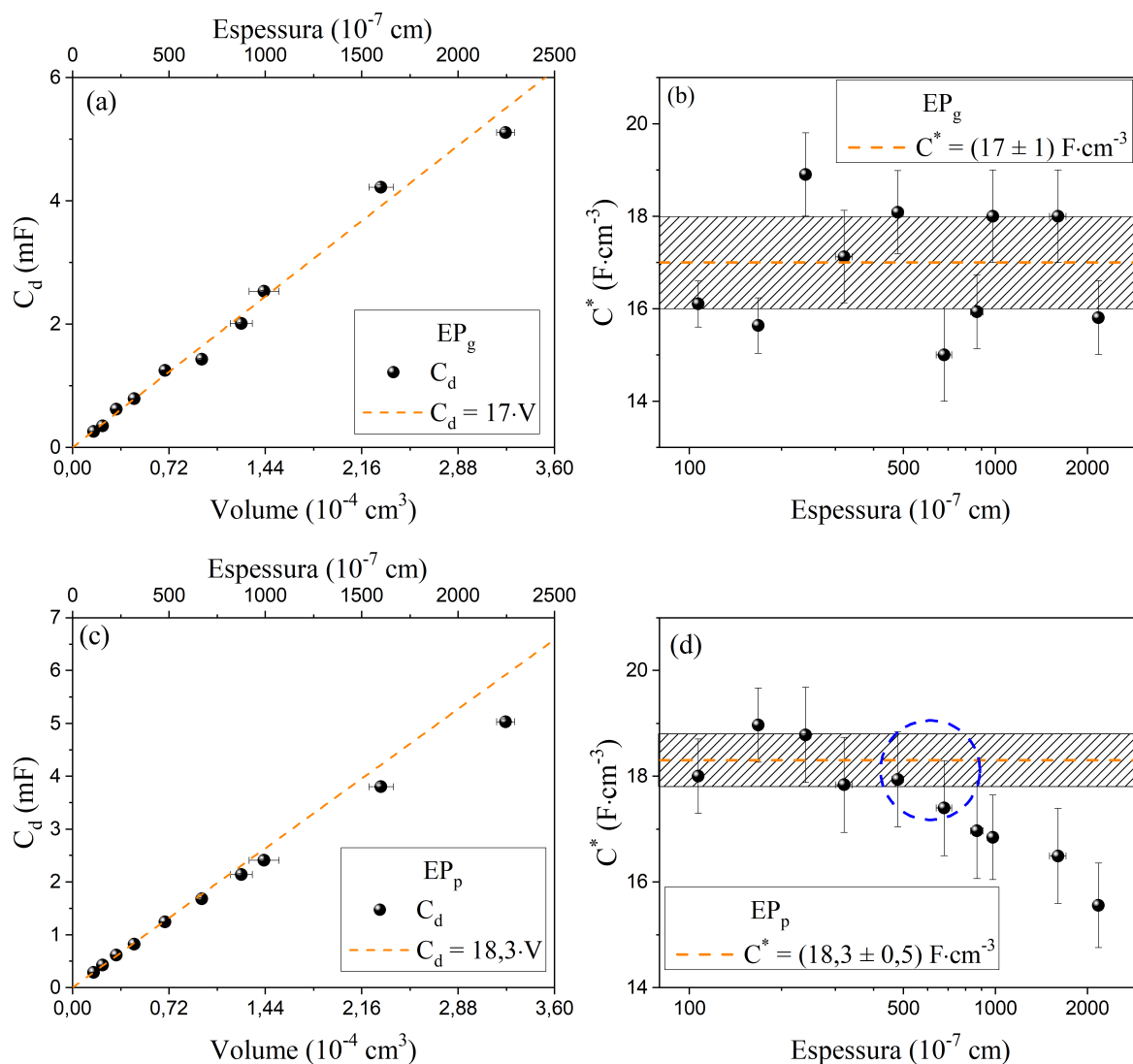


Figura 41 – Capacitância e capacitância volumétrica em função do volume (espessura) para filmes des-dopados utilizando EP_g (a),(b) e EP_p (c),(d), respectivamente. Conjunto de amostras 1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o conjunto de amostras 2 foi obtido o mesmo comportamento (Figura 42), isto é, quando os dispositivos foram des-dopados com o eletrodo EP_g a capacitância volumétrica se manteve constante para todo o intervalo de espessura analisado. Por outro lado, quando des-dopado com o eletrodo EP_p a capacitância apresentou um queda em seu valor para espessuras superiores a 800 nm. Os valores de capacitância volumétrica obtidos durante a análise do conjunto de amostras 2 são da mesma ordem dos encontrados para o conjunto de amostras 1, são eles: $C^* = (21 \pm 1) \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ e $C^* = (21,4 \pm 0,7) \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, para EP_g e EP_p, respectivamente.

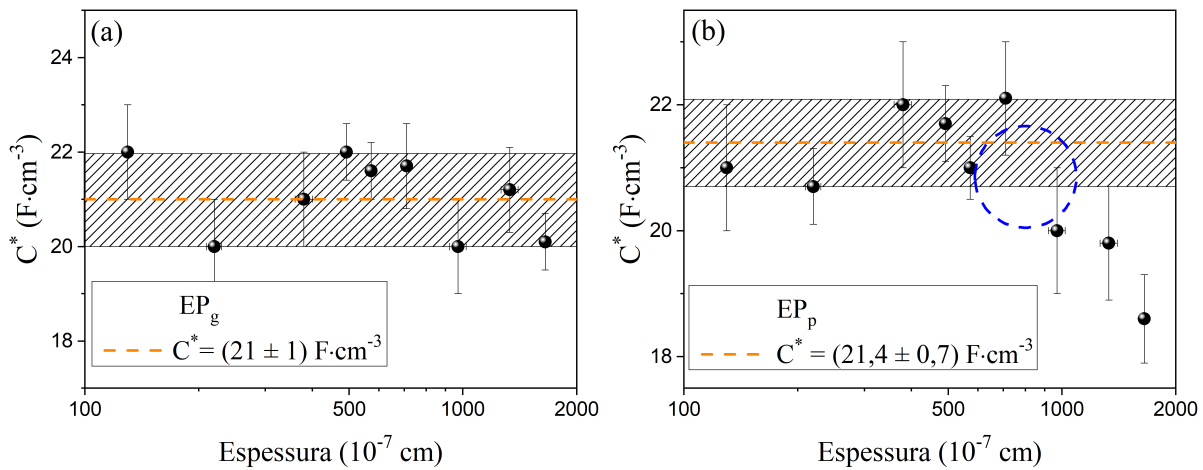


Figura 42 – Capacitância volumétrica em função da espessura para filmes des-dopados utilizando EP_g (a) e EP_p (b), respectivamente. Conjunto de amostras 2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A [Figura 43](#) apresenta os valores da resistência de troca de carga e resistência do eletrólito para os dois eletrodos. Como esperado, a resistência de troca de carga é a mesma para os dois eletrodos, isto porque ela é um parâmetro intrínseco do sistema filme-espécie iônica. Ela apresenta uma queda com a espessura alcançando valores da ordem de $5\text{ k}\Omega$, resultado que aumenta as chances de ocorrer troca de carga entre o íon e o polímero. Já a resistência do eletrólito é diferente para cada um dos eletrodos. Isso ocorre porque mudamos a geometria do sistema (Lei de Ohm). Não há uma dependência entre a resistência do eletrólito com a espessura do filme, e de fato não deveria haver. As flutuações observadas podem ser resultado de pequenas variações na distância eletrodo porta-canal durante a troca de amostras. Entretanto, os resultados deixam claro que para o caso onde foi utilizado o EP_g a resistência do eletrólito é da ordem de dezenas de ohms. Por outro lado, para o segundo caso (EP_p) a resistência é da ordem de centenas de ohms. Desta forma, para grandes espessuras, a resistência do eletrólito começa a apresentar valores significativos se comparados à resistência de troca de carga, e há uma espécie de divisor de tensão. Isto significa que a voltagem de porta, que anteriormente caía entre o canal e o eletrodo de ouro, passa a cair parcialmente entre o eletrodo porta e o eletrólito. Sendo assim, a voltagem de operação do OECT não é aquela aplicada pela fonte de tensão, e sim menor.

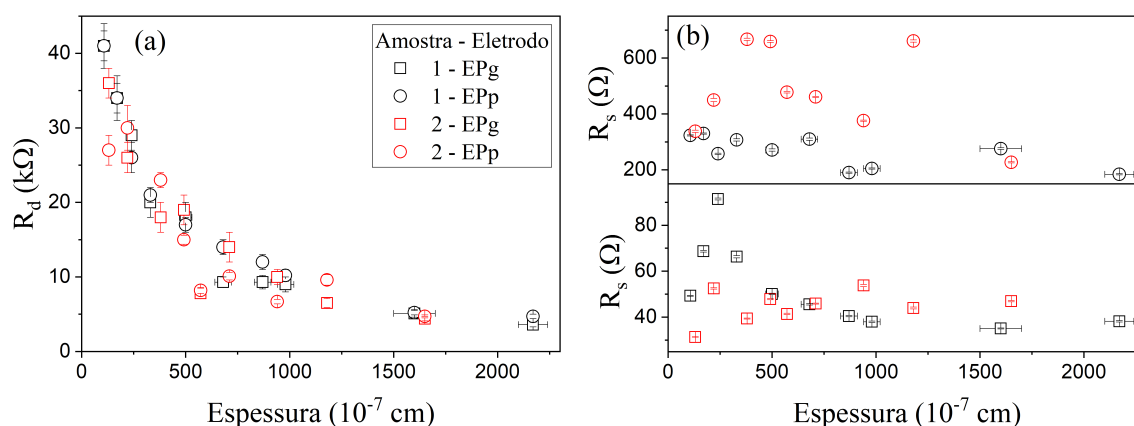


Figura 43 – Valores da resistência do canal (a) e eletrólito (b) para filmes com diferentes espessuras. Os valores representados pelos quadrados foram obtidos utilizando o eletrodo porta grande (EPg) e pelos círculos o eletrodo porta pequeno (EPp). Os dados representados pela cor preta foram obtidos através do conjunto de amostras 1 e os representados pela cor vermelha através do conjunto de amostras 2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figura 44 (a) e (b) apresentam a dinâmica da voltagem efetiva no canal para as amostras do conjunto 1. Esses gráficos foram obtidos através da reconstrução da voltagem do canal (V_{ch}) utilizando Equação 2.19 e os valores previamente determinados dos elementos do circuito equivalente (R_s , R_D e C_D). Inicialmente a voltagem no canal é zero, pois o sistema entende o início do pulso como um sinal de alta frequência. Neste cenário a capacitância se comporta como um curto-circuito (impedância nula). A medida que o tempo passa, o capacitor começa a carregar, desta forma a impedância do circuito em série começa a interferir na distribuição de potencial. Após o capacitor ser totalmente carregado ele passa atuar como um circuito aberto e a divisão de potencial é definida pelas resistências do eletrólito e de troca de carga. Para os dispositivos operados com o eletrodo EPg praticamente toda a voltagem aplicada no eletrodo porta, após atingir o estado estacionário, é destinado ao canal ($R_D \gg R_s$). Por outro lado, para o caso em que o eletrodo EPp é utilizado a voltagem efetiva do canal é menor que aquela aplicada no eletrodo porta. A Figura 44 (c) apresenta a voltagem que cai no canal, após atingir o estado estacionário ($t \rightarrow \infty$), em função da espessura dos filmes, para os dois conjuntos de amostras. Esse gráfico mostra que a voltagem que cai no canal apresenta comportamento similar ao apresentado pela capacitância volumétrica em função da espessura. Inicialmente há um decaimento até aproximadamente a espessura de 800 nm e após esse valor há uma queda mais acentuada. Este último resultado indica que a queda da capacitância volumétrica está relacionado com a voltagem efetiva entre o material ativo e o eletrodo de

OURO.

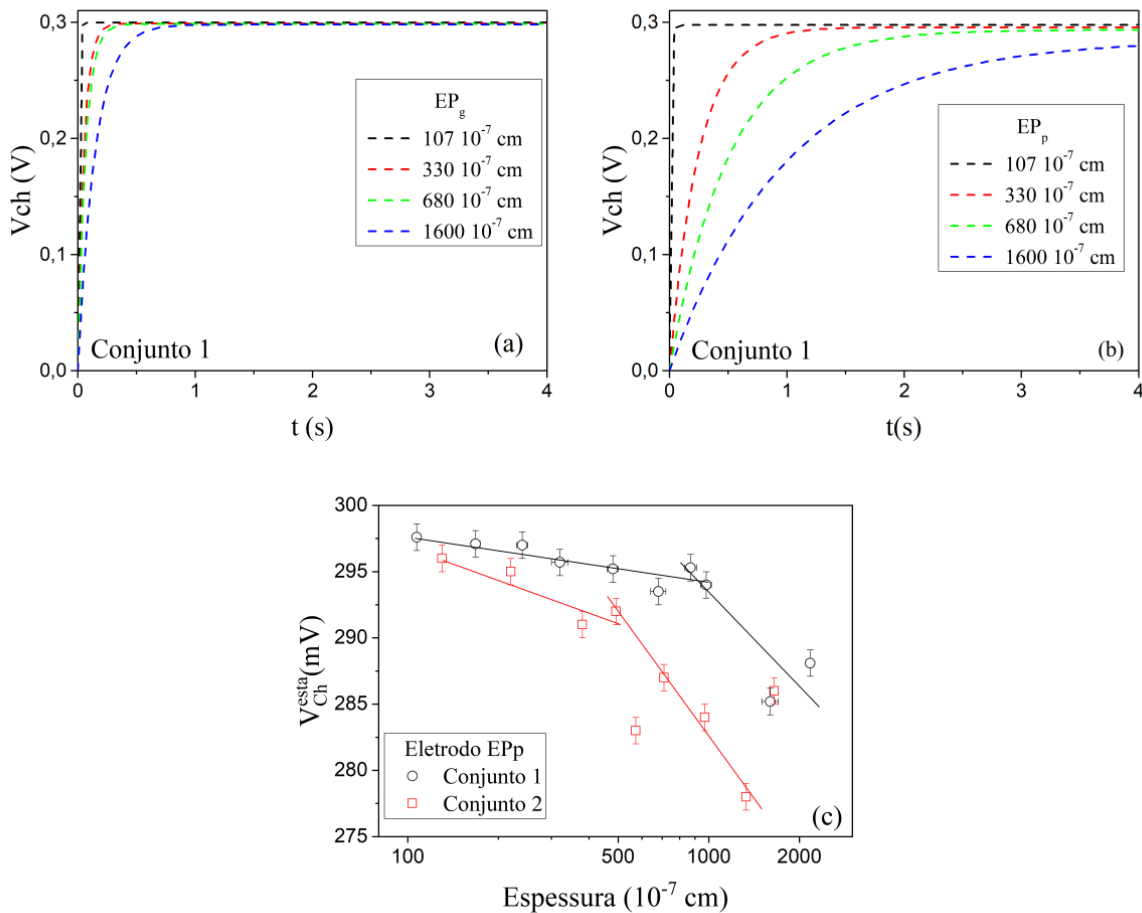


Figura 44 – Potencial que cai sobre o canal em função do tempo para algumas amostras do conjunto de amostras 1. (a) EP_g e (b) EP_p. Estes gráficos foram obtidos através da reconstrução do potencial que cai sobre o canal utilizando Equação 2.19 e os valores previamente determinados dos elementos do circuito equivalente (R_s , R_D e C_D). (c) Apresenta a voltagem do estado estacionário ($t \rightarrow \infty$) sobre o canal para cada uma das amostras dos conjuntos 1 e 2 em função da espessura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para analisar a dinâmica de penetração iônica nos filmes de PEDOT:PSS, nós realizamos medidas de XPS de perfil de profundidade. Os filmes analisados foram desdopados com potássio utilizando o eletrodo porta EP_p, seguindo o procedimento descrito em materiais e métodos (seção 3.2). A Figura 45 (a) apresenta os espectros do potássio (K_{2p}) obtidos para duas amostras (1 e 2) que se diferem apenas pela espessura ($(4000 \pm 200) \text{ nm}$ e $(3000 \pm 200) \text{ nm}$, respectivamente). Através da análise dos espectros, obtivemos os valores das áreas sob as curvas (ver inset da Figura 45 (b)) e confeccionamos um gráfico das áreas

normalizadas para diferentes profundidades. O gráfico da Figura 45 (b) demonstra que a presença de íons de potássio cai aproximadamente 80% após 400 nm. Esse resultado indica que, em filmes de PEDOT:PSS com espessuras maiores que 800 nm e des-dopados com o eletrodo EPP, os íons não alcançam regiões distantes da superfície, corroborando o resultado da queda de capacitância volumétrica.

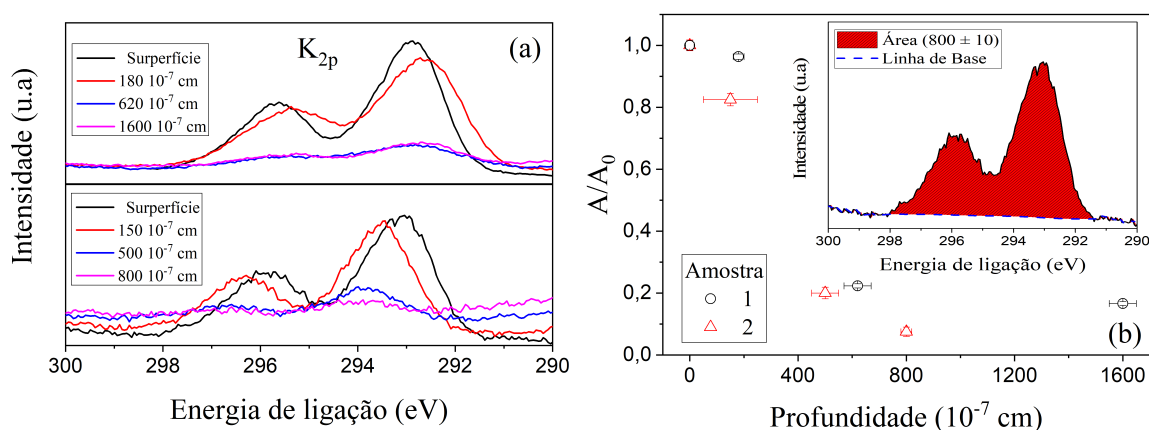


Figura 45 – (a) Espectros de XPS de perfil de profundidade do potássio (K_{2p}) para duas amostras distintas des-dopadas com o eletrodo EPP. Os valores das profundidades foram determinadas através da técnica de perfilometria. (b) Área normalizada obtida através dos espectros da Figura 45 (a) em função da profundidade. *Inset*: A região em vermelho indica a área que foi delimitada para o cálculo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo elemento que analisamos foi o enxofre, apesar de ambos os materiais, PEDOT e PSS, possuírem tal elemento em suas cadeias poliméricas, há uma diferença energética entre eles, o que permite a análise separada dos dois materiais. Como podemos observar na Figura 46 (a), há um pico entre 161 eV – 165,95 eV e um segundo entre 165,95 eV – 172 eV. O sinal do S2p referente ao enxofre do PSS é o que ocorre com maior energia de ligação, isto se deve a presença de três átomos de oxigênio que diminuem a densidade eletrônica do enxofre. O enxofre Sp2 possui um duplete S($p_{1/2,3/2}$) devido ao acoplamento *spin-órbita*, de modo que o pico detectado durante o experimento deve ser deconvoluído em duas curvas, as intensidade máximas dessas duas curvas estão separadas por 1,2 eV e elas possuem uma razão de área de 1:2.^{93,102,103}

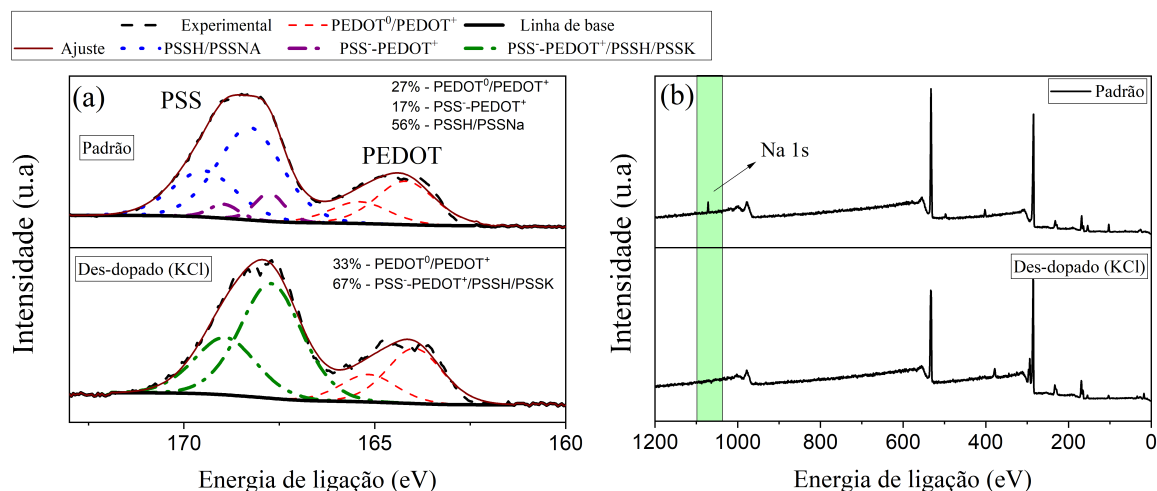


Figura 46 – (a) Espectro do elemento S2p com a deconvolução das curvas para uma amostra padrão (superior) e uma amostra des-dopada com K^+ (inferior). (b) Espectro *survey* da amostra padrão (superior) e da amostra des-dopada com eletrólito de K^+ (inferior). A região demarcada demonstra que na amostra inferior o sódio foi removido durante a operação do dispositivo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para amostras de PEDOT:PSS PH1000 o pico referente ao PSS é deconvoluído em dois dubletos, um referente ao PSSNa/PSSH e um segundo relacionado ao PSS⁻-PEDOT⁺ (Figura 46 (a) superior).^{79,93} Entretanto, como podemos observar na Figura 46 (b), a presença de Na⁺ não é detectada após o dispositivo ser des-dopado, o que significa que a contribuição referente ao PSSNa não existe mais. Por outro lado, ao ser des-dopado o PEDOT⁺ passa a ser neutro e o PSS⁻ passa a interagir com o K⁺, resultando na criação do dubleto PSSK. Dessa forma, a deconvolução resulta na curva apresentada na Figura 46 (a) inferior. Como a concentração de PSS⁻ que não perdeu sua interação com o PEDOT⁺, é muito pequena comparada aos demais elementos, foi realizada apenas uma deconvolução para o sinal do PSS. Esta consideração é similar a realizada por Fabiano e coautores⁹³ durante a análise de PEDOT:PSS des-dopado com polietilenimina (PEI).

Para o caso do PEDOT, os picos obtidos com a deconvolução apresentam uma cauda assimétrica, alongada para energias de ligação maiores. Isto ocorre devido aos sítios de PEDOT⁺, que representam polarons/bipolarons, serem delocalizados ao longo de 3-4 anéis aromáticos.¹⁰² Comparando a deconvolução da Figura 46 (a) superior e inferior, observamos que não houve uma perda significativa desta assimetria, o que indica que a des-dopagem do PEDOT:PSS durante a operação de dispositivos eletroquímicos (OECTs) é parcial.¹⁰²

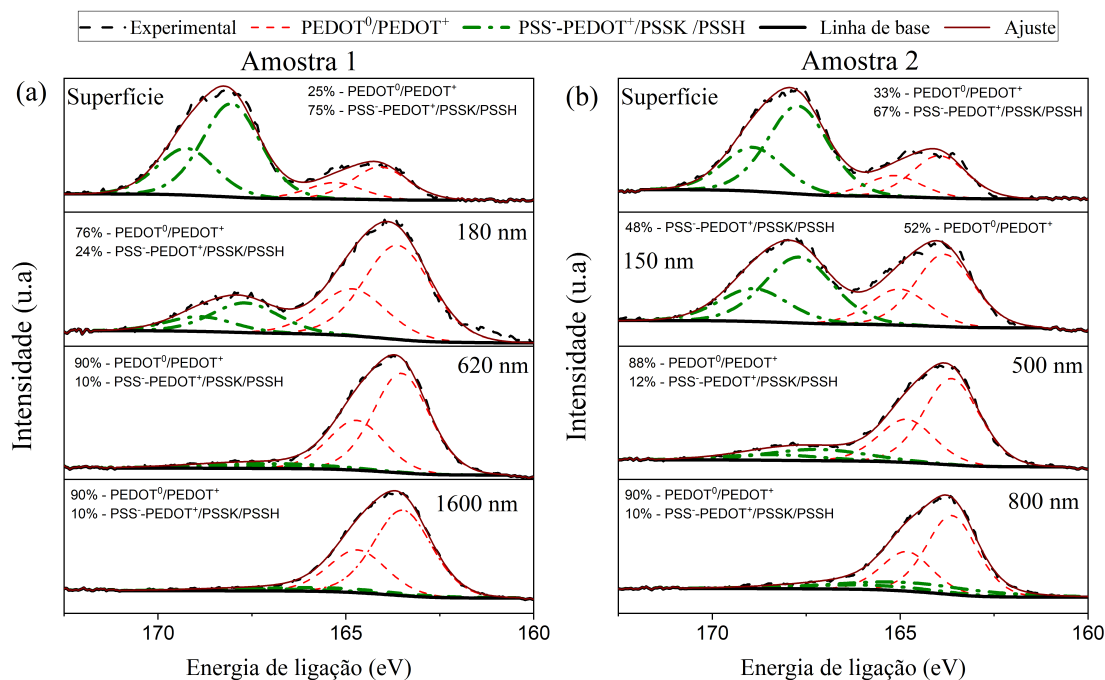


Figura 47 – Espectros do elemento S2p (enxofre) obtidos durante as medidas de XPS de perfil de profundidade para as amostras 1 (a) e 2 (b). Cada quadro apresenta o espectro para uma determinada profundidade. O pico de maior energia de ligação (primeiro) é referente ao enxofre do PSS e o de menor energia de ligação (segundo) ao do PEDOT. Os picos foram deconvoluídos em seus respectivos dubletos, a linha tracejada verde descreve os dubletos de PSS⁻ - PEDOT⁺/PSSK/PSSH e a linha tracejada vermelha descreve o PEDOT⁰/PEDOT⁺.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 47 apresenta os espectros obtidos para o intervalo de energia referente ao elemento S2p para as amostras 1 (Figura 47 (a)) e 2 (Figura 47 (b)). Observa-se através dessas medidas que há separação da fase PEDOT e PSS no filme. As regiões próximas a superfície são ricas em PSS, resultado que corrobora inúmeros trabalhos presentes na literatura.¹⁰²⁻¹⁰⁴ A concentração de enxofre relativa ao PSS é de 75% na superfície, enquanto que, para profundidades superiores a 15% da espessura total do filme, ela passa a ser aproximadamente 10%. Tal separação de fase foi confirmada através de imagens de fases de AFM obtidas nas mesmas regiões onde realizamos as medidas de XPS para a amostra 1. A Figura 48 apresenta os histogramas obtidos através das imagens de fase (*inset* Figura 48) que demonstram que há uma mudança do ângulo de fase de 30° (superfície) para 10° (1600 × 10⁻⁷ cm de profundidade). A mudança do ângulo de fase é resultado da diferença das propriedades dos dois materiais, o PEDOT é um material mais rígido, se comparado ao PSS.¹⁰⁵

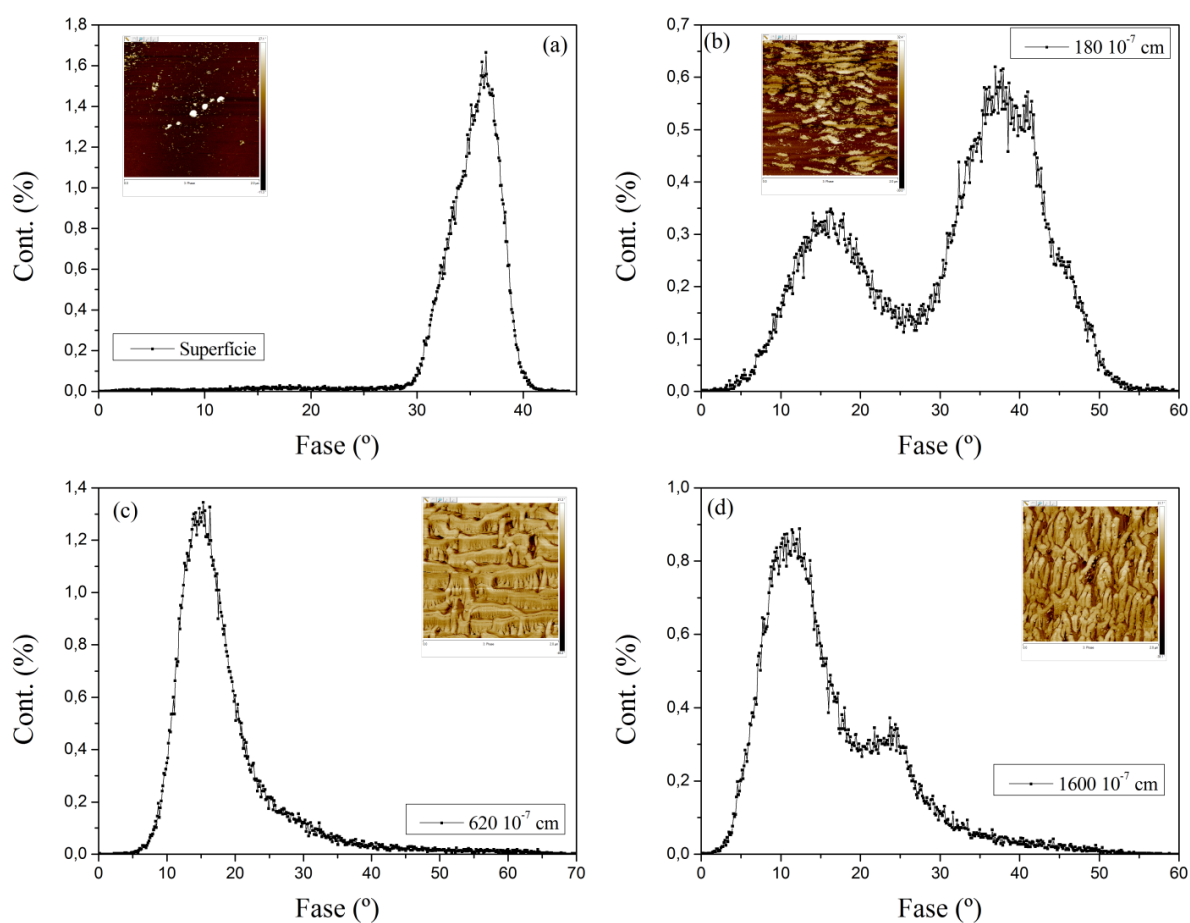


Figura 48 – Histograma do ângulo de fase em função da intensidade para as diferentes profundidades obtidas através da técnica de AFM. Os histogramas foram obtidos nas mesmas regiões onde foram realizadas as medidas de XPS de perfil de profundidade da amostra 1 da Figura 45 (a) inferior. (a) Superfície, (b) $180 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, (c) $620 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ e (d) $1600 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$. Inset: Imagens de fase para as respectivas profundidades.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A separação de fase entre regiões ricas em PEDOT e PSS, impacta na capacidade de penetração dos íons no volume do filme. A condução iônica em filmes de PEDOT:PSS ocorre com maior eficiência na fase rica em PSS.^{52, 76, 106} O PSS possui estrutura amorfa e é hidrofílico, duas características que resulta em menor impedância a íons em solução aquosa, quando comparado ao PEDOT. Dessa forma, podemos inferir que: inicialmente os íons ocupam as regiões ricas em PSS e posteriormente, ao adquirirem energia suficiente, penetram as regiões ricas em PEDOT. Portanto, concluímos através dos resultados obtidos que a diminuição da voltagem que efetivamente cai no canal associada a uma morfologia que apresenta maior impedância à difusão iônica, resulta em uma queda do valor da capacitância

volumétrica. De fato, este resultado está em concordância com a [Figura 34 \(a\)](#) ([seção 4.2](#)), que indica que maiores voltagens resultam em uma capacitância volumétrica maior. Por fim, os resultados apresentados no presente capítulo demonstram que a capacitância volumétrica não é definida apenas pelo material utilizado como camada ativa, mas também pela geometria do dispositivo, isto é, dimensões do canal e relação entre a área superficial do canal-eletrodo porta.

4.4 Caracterização dos OECTs utilizando diferentes espécies iônicas

Estudos prévios demonstram que há uma dependência entre a resposta elétrica dos OECTs com a espécie iônica do eletrólito. Tais variações estão relacionadas com as características dos íons (tamanho, raio de hidratação, carga e natureza), bem como com a natureza do material escolhido para compor o canal.^{28–31,34,82,83} Neste contexto, identificamos que o entendimento da dependência da performance de OECTs com canal de PEDOT:PSS e a espécie iônica de eletrólitos aquosos ainda necessita de estudos complementares.

Nesta seção, apresentaremos resultados obtidos durante a investigação de OECTs de PEDOT:PSS com diferentes espécies iônicas, são elas: NH_4Cl , KCl , NaCl , CaCl_2 e MgCl_2 , todas com concentração de 100 mM em água. A [Tabela 3](#) apresenta a geometria dos dispositivos utilizados. É importante ressaltar que cada dispositivo foi operado com apenas uma espécie iônica, eliminando qualquer efeito de memória do dispositivo.

Tabela 3 – Geometria dos dispositivos analisados com diferentes eletrólitos.

Eletrólito	Dispositivo	$W (cm) \times L (cm)$	$D (10^{-7} cm)$
NH_4Cl	1	$0,3 \times 0,3$	270 ± 20
	2	$0,4 \times 0,4$	220 ± 10
	3	$0,5 \times 0,5$	220 ± 20
KCl	1	$0,3 \times 0,3$	240 ± 10
	2	$0,4 \times 0,4$	240 ± 10
	3	$0,5 \times 0,5$	230 ± 10
NaCl	1	$0,3 \times 0,3$	230 ± 10
	2	$0,4 \times 0,4$	210 ± 10
	3	$0,5 \times 0,5$	210 ± 10
CaCl_2	1	$0,3 \times 0,3$	230 ± 10
	2	$0,4 \times 0,4$	210 ± 10
	3	$0,5 \times 0,5$	200 ± 20
MgCl_2	1	$0,3 \times 0,3$	240 ± 10
	2	$0,4 \times 0,4$	210 ± 10
	3	$0,5 \times 0,5$	210 ± 10

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos (a), (b) e (c) da [Figura 49](#) apresentam os valores obtidos para a

capacitância volumétrica dos dispositivos 1, 2 e 3 da Tabela 3, respectivamente. Através deles observamos que há uma variação do valor da capacitância volumétrica de acordo com a espécie iônica que compõe o eletrólito. Observa-se também, que essa variação independe da voltagem aplicada no eletrodo porta. A Figura 49 (d) apresenta os resultados obtidos para os três dispositivos, quando uma voltagem de $-0,05 V$ é aplicado no eletrodo dreno e $0,3 V$ no eletrodo porta. Através desta análise observamos que capacitância volumétrica média obtida para o cloreto de magnésio é aproximadamente 25% maior que a obtida para o cloreto de amônio (ver linha tracejada da Figura 49 (d)). Como já foi demonstrado na literatura, é esperado resultados diferentes para a capacitância com a variação da espécie iônica.²⁸⁻³¹

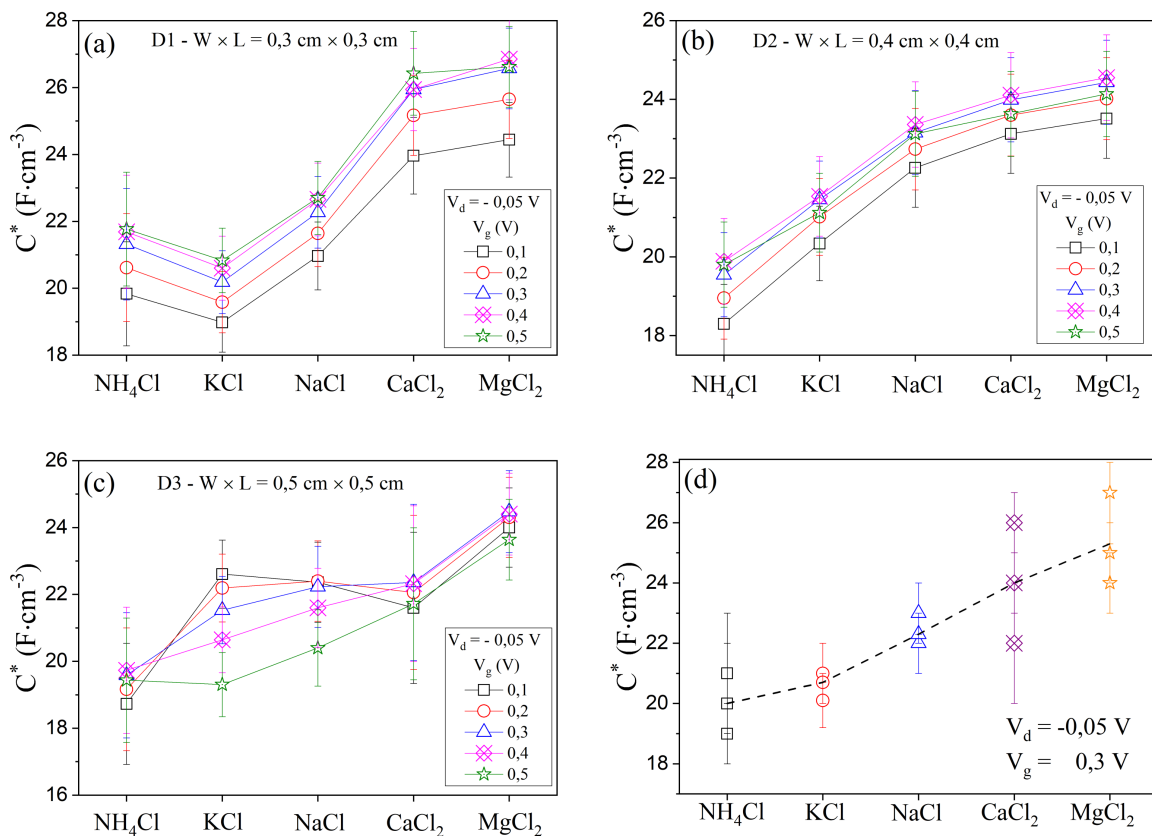


Figura 49 – Capacitância volumétrica obtida para as diferentes espécies iônicas estudadas utilizando os dispositivos da Tabela 3. (a) D1 - $W \times L = 0,3 cm \times 0,3 cm$. (b) D2 - $W \times L = 0,4 cm \times 0,4 cm$. (c) D3 - $W \times L = 0,5 cm \times 0,5 cm$. (d) Gráfico da capacitância volumétrica obtida para as voltagens de: $V_d = -0,05 V$ e $V_g = 0,30 V$. A linha tracejada representa o valor médio dos três dispositivos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No presente trabalho observamos que íons com menor raio iônico apresentam maior capacitância volumétrica. Esse resultado apresenta similaridade com os obtidos

por Coppedè e coautores,²⁸ no qual os autores observaram que a modulação da corrente de dreno está diretamente relacionada com a difusão iônica e número de carga do íon. Os autores observaram que íons com menor valor de difusão iônica e maior número de carga apresentam maior modulação da corrente de dreno. Nossos resultados também corroboram os obtidos por Pecqueur e coautores.²⁹ Em seus trabalhos, eles determinaram que em medidas pulsadas de baixa frequência a diferença entre a corrente de dreno no estado desligado e ligado será maior para íons com raio iônico menor. Uma característica interessante é que para dispositivos que operam em modo acumulação se espera o oposto, como foi confirmado por Flagg e coautores³⁰ e por Cendra e coautores,³¹ ao estudarem os polímeros P3HT e p(g2T-TT), respectivamente.

Para os dispositivos 2 da Tabela 3, realizamos a análise do estado estacionário, isto é, a análise das curvas de saída utilizando o modelo B-M. A Figura 50 (a) nos mostra que o fator de mérito depende da espécie iônica e segue a mesma tendência da capacitância volumétrica, íons com menor raio iônico resultam em maior fator de mérito. Observamos um aumento de 35% do fator de mérito quando comparamos o cloreto de amônia e o cloreto de magnésio. Por outro lado, a mobilidade eletrônica (Figura 50) não apresentou dependência com o eletrólito, de forma que obtivemos um valor médio de $(5,1 \pm 0,4) \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Este último resultado é interessante. De acordo com o seção 4.2 a mobilidade é dependente da densidade de estados, o que significa, a priori, que a mobilidade deveria depender da espécie iônica. Portanto, podemos inferir da Figura 50 (b) que os íons que geram maiores capacitâncias favorecem a mobilidade eletrônica. Este efeito está relacionado com o resultado apresentado na Figura 30 (c) da seção 4.1. Como discutiremos adiante, os íons que resultam em maior capacitância carregam mais moléculas de água para dentro do filme, e portanto aumentam o efeito solvatação do PSS⁻. Deste modo, a mobilidade eletrônica que deveria cair com a diminuição da densidade de estados (seção 4.2), é compensada pela diminuição do potencial de armadilhamento dos portadores de carga restantes (Figura 31 (d)).

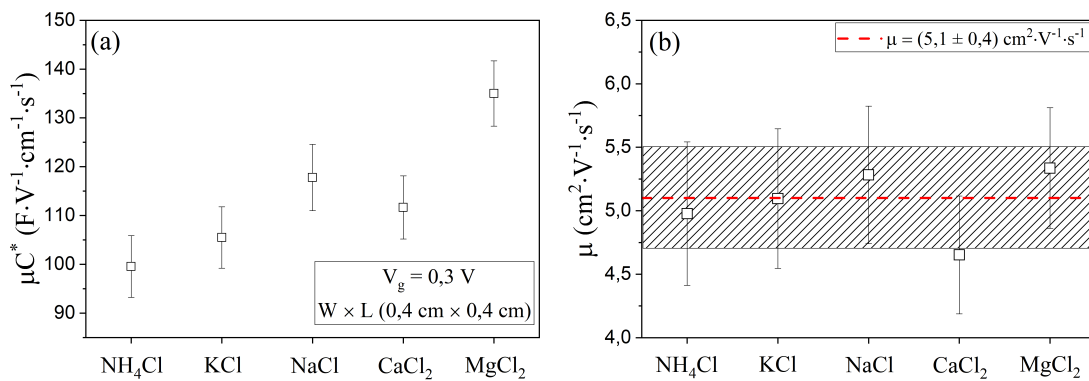


Figura 50 – Fator de mérito (a) e mobilidade eletrônica (b) obtidos através do modelo B-M para as diferentes espécies iônicas. Os dispositivos utilizados nessa análise foram os dispositivos 2 da Tabela 3 ($W \times L = 0,4 cm \times 0,4 cm$) e o potencial de porta aplicado foi 0,3 V.

Para compreender melhor a dinâmica de interação das espécies iônicas com o semicondutor misto, realizamos medidas de microbalança de cristal de quartzo durante o processo de des-dopagem. Inicialmente realizamos ciclos de pulsos quadrados na amostra para obtermos um estado que forneça medidas reprodutíveis, entretanto observamos que a linha de base do gráfico da variação da densidade de massa (ver Figura 51 (a)) não alcançou um valor estável. Por outro lado, observamos na Figura 51 (b) que após o terceiro ciclo a curva de corrente elétrica passa a ser reprodutível. Além disso, podemos observar na Figura 51 (c) que a curva de variação de densidade de massa é reprodutível, o que indica que a variação da linha de base é resultado de massa residual que fica "presa" dentro do filme e é liberada vagorosamente. Para o dispositivo apresentado, 18% da massa ficou retida no volume do filme. Este efeito já foi observado por Savva e coautores⁹⁴ durante o estudo de filmes de PEDOT:PSS e Cendra e coautores³¹ e Savva e coautores³³ ao estudarem p(g2T-TT). A massa residual pode ser água ou íons que entraram no filme durante a polarização, e que lá permanecem armadilhados, mesmo quando a voltagem é interrompida.

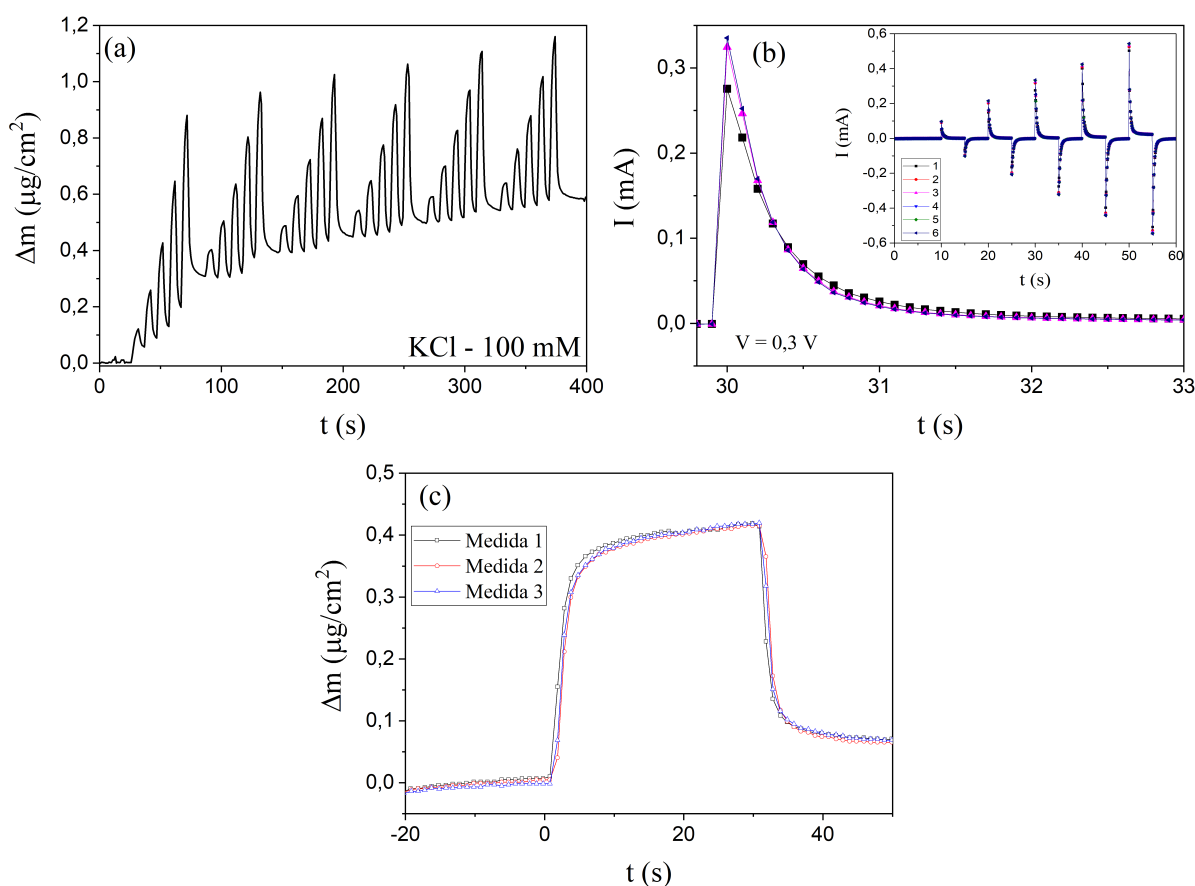


Figura 51 – (a) Gráfico da variação de densidade de massa em função do tempo, obtida para 6 ciclos seguidos. Um ciclo é definido como uma sequência de cinco pulsos quadrados com intensidade crescente de $0,1 \text{ V}$ até $0,5 \text{ V}$, com período de 10 segundos. (b) Corrente elétrica em função do tempo, para um potencial de $0,3 \text{ V}$. *Inset*: Gráfico da corrente para cada um dos ciclos. (c) Variação da densidade de massa para três medidas seguidas utilizando um potencial de $0,3 \text{ V}$. Todas as medidas foram obtidas utilizando um eletrólito de KCl com concentração de 100 mM.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figura 52 (a), (c) e (e) apresentam a variação de densidade de massa em função do tempo e as Figura 52 (b), (d) e (f) apresentam as curvas de corrente elétrica em função do tempo correspondentes. Cada conjunto de gráficos foi obtido utilizando dispositivos diferentes des-dopados com KCl e a voltagem aplicada foi de $0,3 \text{ V}$. Através da variação de densidade de massa da microbalança obtivemos a quantidade de massa que o filme ganhou durante o processo de des-dopagem. Utilizando a curva de corrente em função do tempo extraímos a quantidade de cargas que entrou no filme através do modelo F-D. Sabendo a quantidade de cargas e qual a massa do íon (Tabela 1), fomos capazes de determinar a quantidade média de água que cada cátion carrega para dentro do filme. Ressaltamos que

para esse cálculo consideramos que cada cátion monovalente (NH_4^+ , K^+ e Na^+) representa um portador de carga e cada cátion bivalente (Ca^{2+} e Mg^{2+}) representa dois portadores de carga.

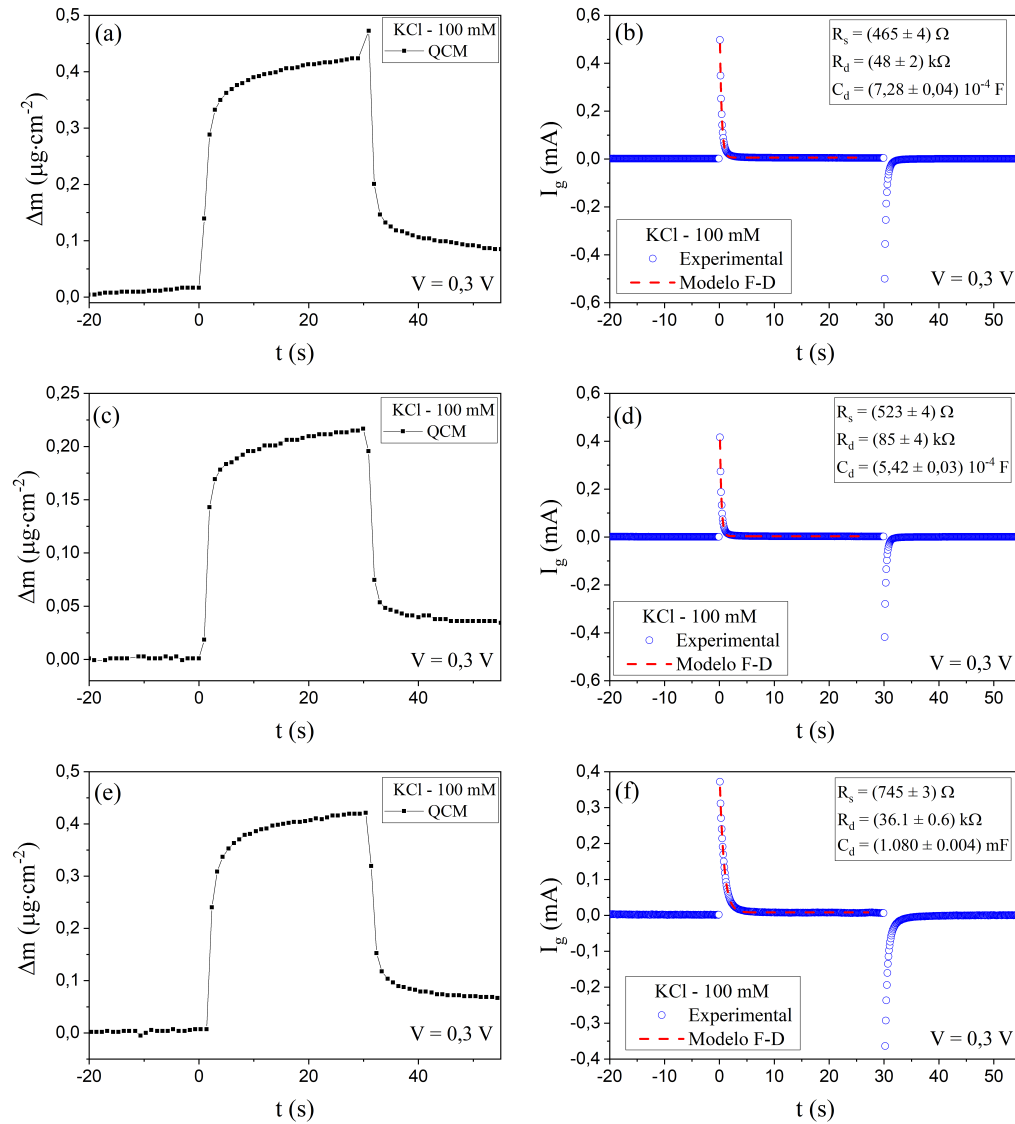


Figura 52 – (a), (c) e (e) Gráfico da variação de densidade de massa em função do tempo obtida para um potencial de 0,3 V, para três dispositivos distintos. (b), (d) e (f) Corrente elétrica em função do tempo para cada um dos dispositivos. A linha tracejada representa o ajuste teórico do modelo F-D e os *insets* apresentam os valores obtidos através do modelo. Todas as medidas foram realizadas utilizando um eletrólito de KCl com concentração de 100 mM em água.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 53 (a) apresenta o número de moléculas de água por íons que penetrou o filme, para os diferentes eletrólitos estudados. Observa-se que há uma dependência com a espécie iônica, sendo que íons com menor raio iônico (Tabela 1) carregam mais água.

Este resultado corrobora com o encontrado por Flagg e coautores,³⁰ que observou que ânions com menor raio iônico carregam maior número de moléculas de água para o volume de filmes de P3HT. Observamos que o número de moléculas de água "arrastadas" pelos íons são diferentes do seu número de coordenação - número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação (Tabela 1). Deste modo, atribuímos os valores encontrados na Figura 53 (a) à manifestação dos efeitos da série empírica de Hofmeister, discutida na seção 3.1. Podemos observar que os íons, que segundo a série, resultam em filmes mais hidratados ($Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+ > NH_4^+$), são os mesmos que na Figura 53 (a) carregam para o volume do canal um maior número de moléculas de água. Além disso, os resultados obtidos por Flagg e coautores e Cendra e coautores também respeitam a série de Hofmeister.^{30,31} Por outro lado, a massa remanescente após a remoção da voltagem não apresentou nenhuma dependência sistemática com a espécie iônica, como podemos checar na Figura 53 (b). Este resultado indica, que a massa remanescente está ligada ao material do canal e as variações observadas no gráfico podem ser resultado de pequenas variações na morfologia que cada um dos filmes possuíam.

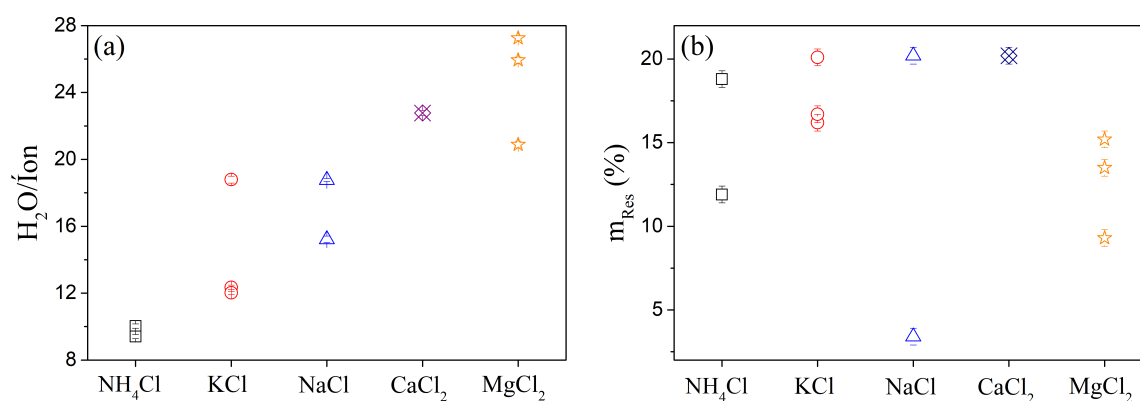


Figura 53 – (a) Gráfico do número de moléculas por íons que penetraram no filme de PEDOT:PSS para cada um dos eletrólitos utilizados. (b) Porcentagem de massa residual no filme após a remoção da voltagem. Todas as medidas foram obtidas utilizando eletrólito com concentração de 100 mM em água e a voltagem aplicada foi de 0,3 V. Cada ponto do gráfico foi obtido utilizando um dispositivo diferente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Afim de investigar se o fato do cloreto de magnésio hidratar mais o filme teria impacto na profundidade máxima de penetração dos íons, nós reproduzimos o estudo da seção 4.3. Para o eletrodo EPg, a capacitância volumétrica se manteve constante e igual a $(26,3 \pm 0,5) F \cdot cm^{-3}$ para todo o intervalo de espessura analisado (Figura 54 (a)). Para o eletrodo EPP, assim como para o caso do cloreto de potássio, observamos uma queda

da capacitância volumétrica (Figura 54 (b)), entretanto essa queda ocorreu em torno de 1200 nm , valor 50% superior ao obtido para o KCl. Isto indica que há uma mudança na impedância iônica do filme, possivelmente devido ao fato do cloreto de magnésio hidratar mais eficientemente o canal de PEDOT:PSS. Isso resulta em um inchaço maior do filme, e permite um fluxo iônico mais efetivo. Além do mais, os íons de magnésio possuem raio iônico menor, o que deve facilitar sua difusão pelas regiões cristalinas. No mais, tais íons são bivalentes, o que favorece o processo de des-dopagem.

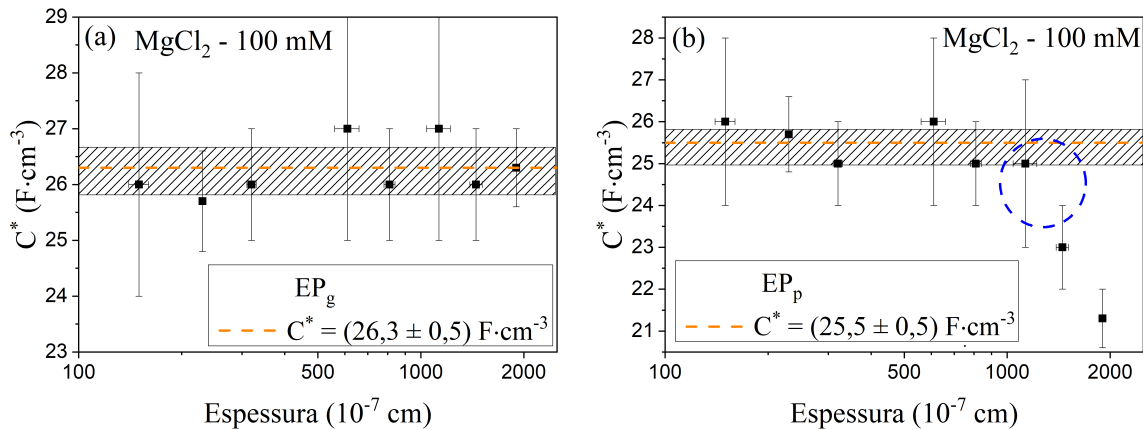


Figura 54 – Capacitância volumétrica em função da espessura para filmes des-dopados com eletrólito de MgCl_2 utilizando EPg (a) e EPp (b), respectivamente. A voltagem aplicada foi de $0,3\text{ V}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando comparamos os nossos resultados com os estudos realizados com OECTs que operam em modo de acumulação (P3HT^{30} e p(g2T-TT)^{31}), a princípio pode parecer que há uma contradição entre os padrões observados. Em OECTs de PEDOT:PSS os cátions com menor raio iônico, maior esfera de hidratação e que carregam maior quantidade de moléculas de água para o filme, geram maior modulação da corrente de dreno. Em dispositivos de P3HT e p(g2T-TT) os ânions com maior raio iônico, menor esfera de hidratação e que carregam menor número de moléculas de água geram maior modulação. Entretanto, estas disparidades são oriundas da natureza dos materiais analisados. O P3HT e p(g2T-TT) não são blendas como o PEDOT:PSS, o que resulta em uma dinâmica diferente. Além disso, o P3HT é um material hidrofóbico e o p(g2T-TT) possui uma parte da cadeia hidrofóbica. Esta rejeição à água deve impactar na interação com os ânions, favorecendo ânions com menor número de coordenação. Uma hipótese levantada por Cendra e coautores,³¹ é que a água que está formando a esfera de hidratação deve passar a interagir com a cadeia polimérica. Deixando assim, o ânion livre para também interagir com a cadeia polimérica e realizar o processo de dopagem. De fato, esta hipótese corrobora

os resultados obtidos para o P3HT e p(g2T-TT).^{30,31} Por outro lado, para OECTs de PEDOT:PSS os cátions irão interagir com o PSS que é um material hidrofílico, sendo assim não haverá a necessidade do cátion perder sua interação com a esfera de hidratação. Para analisarmos, de forma indireta, a quantidade de água que há entre o íon e o material do canal, nós investigamos a resistência de troca de carga (R_d) proposta no modelo F-D. O gráfico abaixo (Figura 55) apresenta os resultados para todos os dispositivos da Tabela 3. Observa-se que há uma tendência da resistência ser maior para os íons que carregam mais águas para dentro do material e possuem maior raio de hidratação (ver Tabela 1). Este resultado indica que, para o caso do PEDOT:PSS, não há perda da esfera de hidratação, ou se há, essa perda ocorre de maneira semelhante para os diferentes cátions.

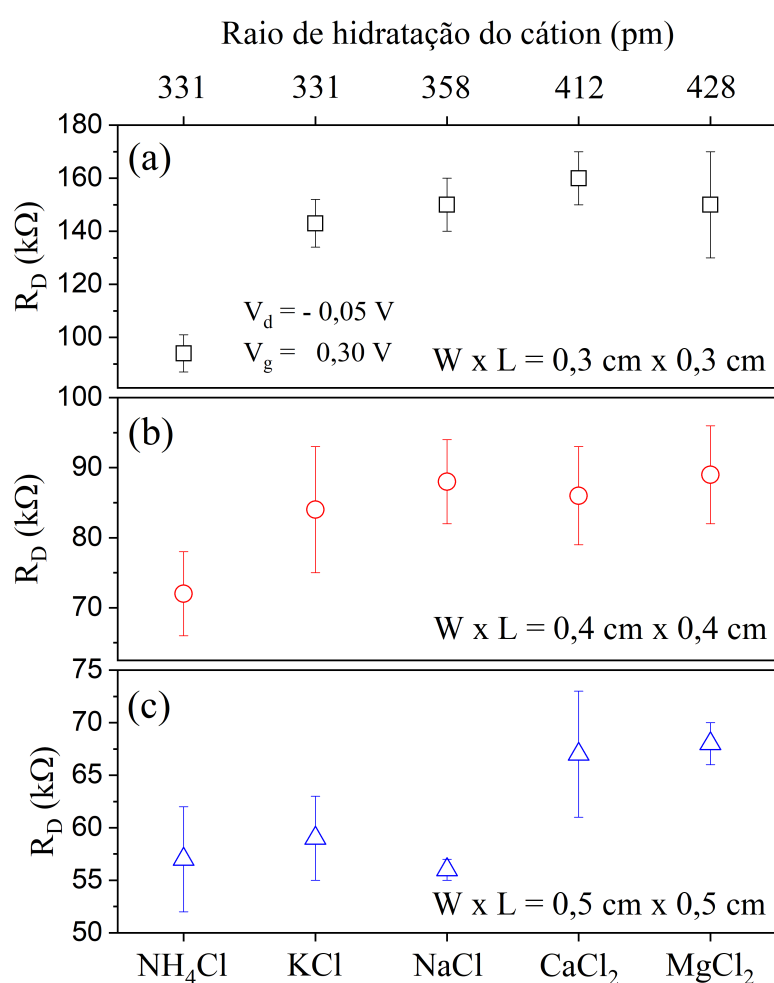


Figura 55 – Resistência do canal obtida através do modelo F-D para os diferentes íons. W x L dos dispositivos analisados: (a) 0,3 cm x 0,3 cm. (a) 0,4 cm x 0,4 cm. (a) 0,5 cm x 0,5 cm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Resumindo, observamos nesse capítulo que há uma relação entre a eficácia dos OECTs e a espécie iônica que compõe o eletrólito, corroborando os estudos presentes

na literatura.²⁸⁻³¹ Cátions com menor raio iônico e maior esfera de hidratação resultam em OECTs com maior fator de mérito. Esse aumento na performance do dispositivo é resultado de uma maior hidratação do filme, promovida pela espécie iônica, que é uma manifestação dos efeitos descritos pela série empírica de Hofmeister. Esse conhecimento da interação dos íons com os polímeros semicondutores é extremamente útil para a proposta/desenvolvimento de novos materiais para o canal.

4.5 Estudo do impacto do *overlap* em OECTs

O estudo da qualidade dos contatos entre o canal e os eletrodos fonte e dreno (*overlap*, Figura 56 (a)) é um assunto extensivamente estudado na área de transistores de efeito de campo.^{107,108} O tamanho do *overlap* pode resultar no surgimento de resistências e capacitâncias parasitas, indesejáveis durante o funcionamento do dispositivo.¹⁰⁸ Na área de OECTs o tópico possui poucos trabalhos.¹⁰⁹⁻¹¹¹ Desta forma, é importante realizar um estudo sistemático do tamanho do *overlap* em OECTs, para diminuir ao máximo os efeitos parasitas nos dispositivos.

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos durante a investigação do impacto do aumento do *overlap* entre o filme do canal e os eletrodos de ouro, fonte e dreno. Para o estudo foram produzidos dispositivos com largura, comprimento e espessura de canal, iguais a: 0,2 cm; 0,1 cm; (100 ± 5) nm, respectivamente. O comprimento dos *overlaps* sobre cada contato de ouro foram iguais a: 1 μ m, 2,5 μ m, 5 μ m, 50 μ m, 125 μ m, 250 μ m e 500 μ m. A largura dos *overlaps* é a mesma do canal devido a arquitetura do dispositivo. A espessura do filme sobre o *overlap* foi determinada através de medidas de AFM. A Figura 56 (b) permite observarmos que há uma diferença de altura entre o canal e o *overlap* de cerca de 60 nm - que é exatamente a espessura do contato de ouro definida durante a deposição dos eletrodos. Isso significa que a espessura do filme sobre o canal e sobre os contatos de ouro (*overlap*) são iguais.

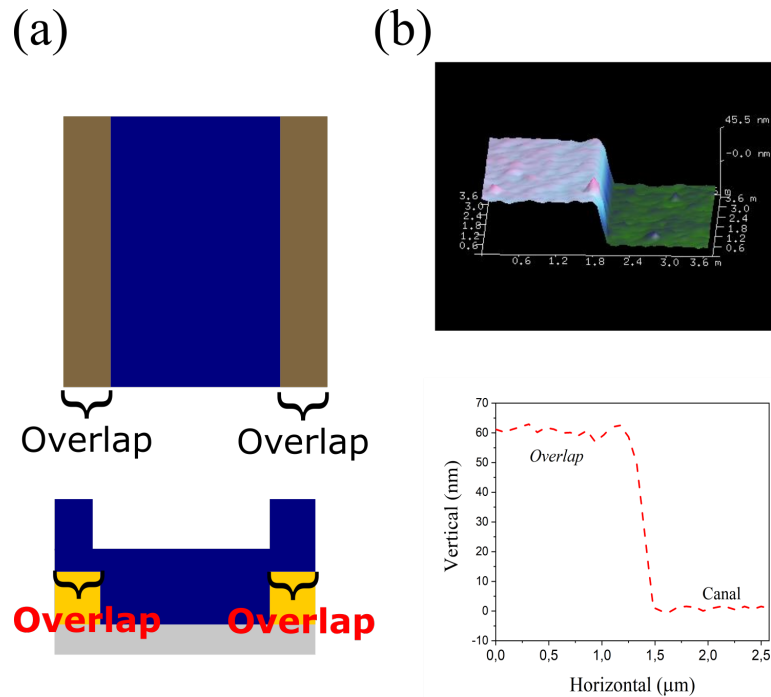


Figura 56 – (a) Ilustração dos dispositivos indicando a região de *overlap*. (b) Superior: Imagem topográfica tridimensional de AFM obtida sobre uma região que engloba parte do canal e parte do *overlap*. Inferior: Perfil da imagem de AFM.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente realizamos medidas de transferência e saída nos dispositivos (Figura 57 (a) e (c)). Através da derivada da curva de transferência (Equação 2.5) e do ajuste utilizando o modelo B-M determinamos a transcondutância (Figura 57 (b)) e o fator de mérito (Figura 57 (d)). Para as Figuras 57 (b) e (d) o eixo x foi construído através da relação entre o comprimento do canal e o comprimento do *overlap* (L_{Ch}/L_{Ov}). Observemos que a transcondutância e o fator de mérito não apresentam uma dependência com tamanho do *overlap* (Figura 57 (b) e (d)), o que indica que os contatos entre o canal-dreno e canal-fonte são ôhmicos.¹¹² Isto é, mesmo com a diminuição da área de contato entre os eletrodos de ouro e o material ativo, não houve a interferência de resistências parasitas na resposta do dispositivo. Para a voltagem de dreno de $-0,1 V$ os dispositivos apresentaram máxima transcondutância para $V_g = 0,18 V$ com valor médio igual a $(0,65 \pm 0,5) mS$ e o fator de mérito médio foi de $(230 \pm 20) F \cdot V^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ para $V_g = 0,3 V$, valor superior aos valores comumente reportados na literatura.^{20,32,100,101}

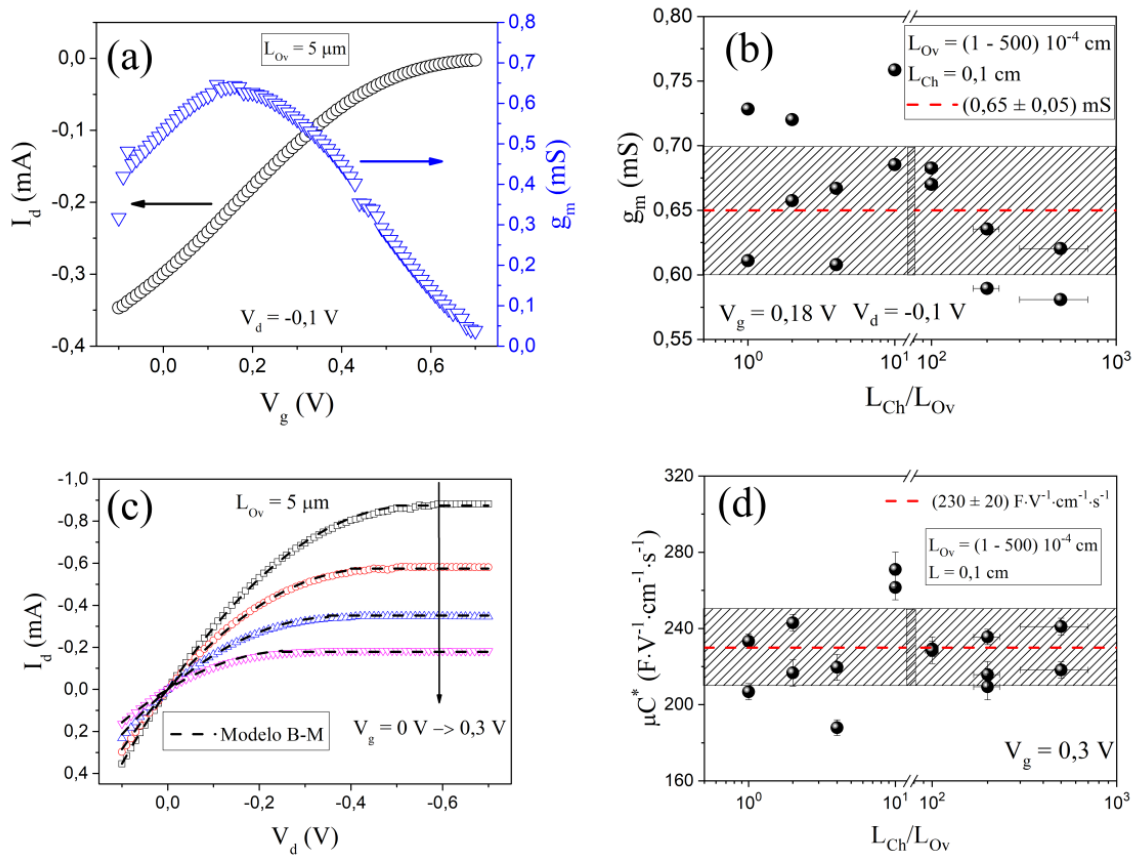


Figura 57 – (a) Curva de transferência (círculos pretos) e transcondutância (triângulos azuis) e (c) curvas de saída com o ajuste teórico obtido com o modelo B-M. Os dados das figuras (a) e (b) foram obtidos para um dispositivo com *overlap* de $5 \mu m$. (b) e (d) valores de transcondutância máxima para $V_d = -0,1$ V e fator de mérito para $V_g = 0,3$ V, respectivamente, em função da razão entre o comprimento do canal e do *overlap* obtidos para o conjunto de dispositivos analisados. As linhas tracejadas em vermelho indicam o valor médio da transcondutância e fator de mérito do conjunto de amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A segunda caracterização dos dispositivos foi realizada através de medidas de transiente. Aqui aplicamos um potencial constante no eletrodo dreno igual a $-0,05$ V e aplicamos pulsos no eletrodo porta com intensidade de $0,3$ V. Utilizando o modelo F-D nós determinamos a capacitância dos dispositivos e calculamos a capacitância volumétrica, Figura 58 (a) e (b), respectivamente. Observar-se pela Figura 58 (b), curva com ícones circulares escuros, que a capacitância volumétrica apresenta uma forte dependência com o comprimento do *overlap* - algo que, inicialmente, não é esperado. Para razões de canal-*overlap* pequenas, isto é, grandes *overlaps*, a capacitância do filme aumenta com forte intensidade, chegando a duplicar seu valor. No extremo oposto, ou seja, quando o *overlap* se torna muito menor que o comprimento do canal, a capacitância atinge valores

constante ($\approx 30 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$). Uma vez que a capacitância volumétrica é uma característica intrínseca do material, esse aumento de valor é resultado do surgimento de capacitâncias parasitas devido ao excesso de *overlap*. Deste modo, para confirmarmos essa dependência realizamos novamente o cálculo da capacitância volumétrica, porém considerando que o volume é a soma do volume do canal com o volume de filme contido no *overlap*. Chamaremos esse novo valor de capacitância volumétrica ajustada. A Figura 58 (b), triângulos vermelhos, demonstra que o valor da capacitância volumétrica ajustada é constante e igual a $(30 \pm 2) \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ (valor similar aos obtidos para dispositivos com baixo *overlap*). Este resultado confirma que o aumento do *overlap* resultou no surgimento de uma capacitância parasita.

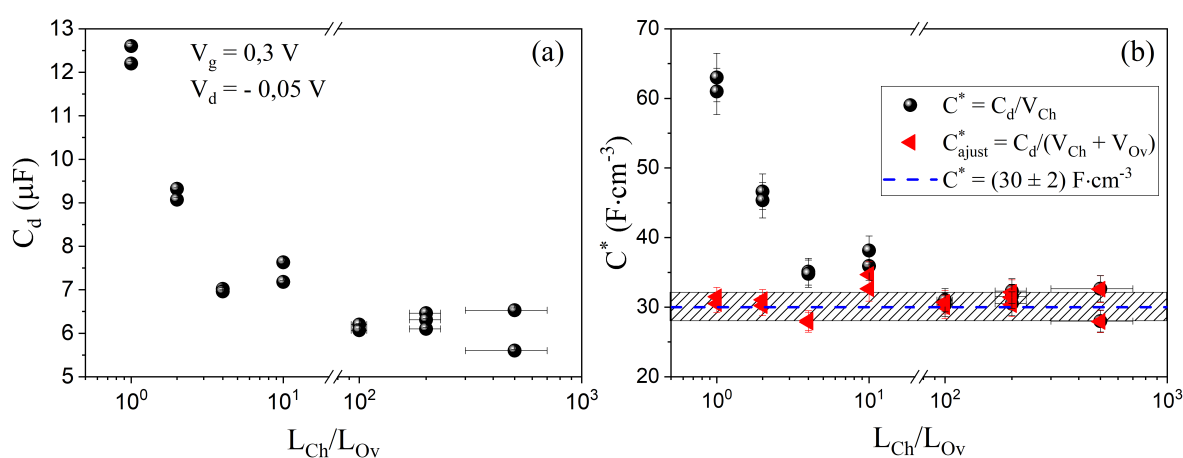


Figura 58 – Gráfico da capacitância (a) e capacitância volumétrica (b) em função da razão entre o comprimento do canal e do *overlap*. (b) os valores representados pelos quadrados pretos foram obtidos dividindo o valor da capacitância extraída através do modelo F-D pelo volume do canal. Os valores representados pelos triângulos vermelhos foram obtidos dividindo o valor da capacitância extraída através do modelo F-D pela soma do volume do canal com o volume do *overlap*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um dos grandes impactos do aumento do *overlap*, isto é da capacitância parasita, é no tempo de carga do dispositivo. O tempo de carga foi definido no modelo F-D como sendo a multiplicação da capacitância do dispositivo pela resistência do eletrólito. Como mostramos a capacitância do dispositivo (Figura 58 (a)) cresce com o aumento do *overlap*. Por outro lado, a resistência do eletrólito cai com o aumento do mesmo (Figura 59 (b)), isso porque ela segue a Lei de Ohm. Entretanto, o aumento da capacitância é muito mais significativa do que a queda da resistência do eletrólito, de modo que, o tempo de carga do dispositivo cresce com o aumento do *overlap*. Podemos observar esse comportamento na Figura 59 (b), que demonstra que para razão de comprimento canal-*overlap* pequena, isto

é, grande *overlap*, o dispositivo apresenta um tempo de carga maior. Quando analisamos os extremos estudados no presente trabalho observamos um aumento de quase 100% no tempo de carga.

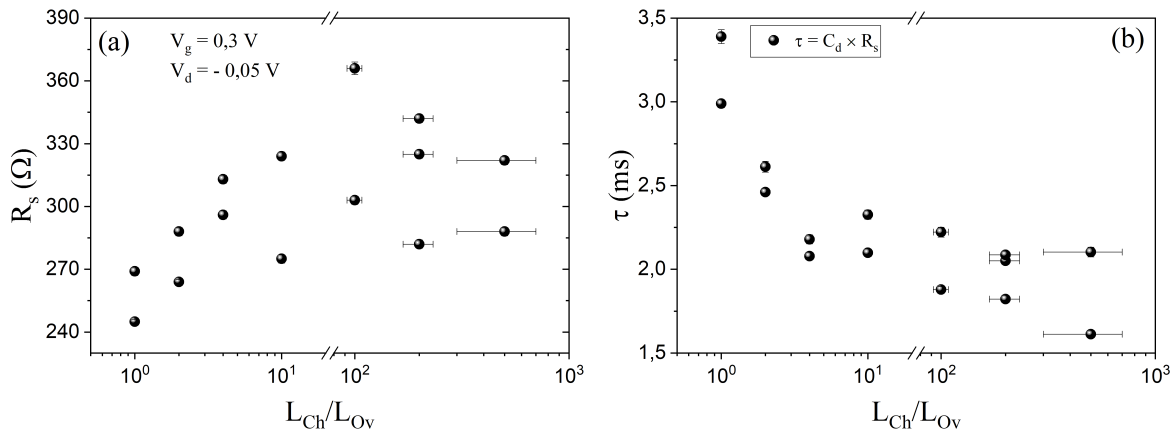


Figura 59 – (a) Gráfico da resistência do eletrólito obtida através do modelo F-D em função da razão entre o comprimento do canal e do *overlap*. (b) Gráfico do tempo de carga (τ) obtido através da multiplicação da resistência do eletrólito pela capacitância do canal. O tempo de carga foi definido no modelo F-D.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da análise dos dados apresentados nesta seção, podemos definir a relação de comprimento (volume) canal-*overlap* para o qual, o *overlap* não irá promover o surgimento de capacitâncias parasitas no dispositivo e conseqüentemente deixá-lo mais lento. Este valor está entre $L_{Ch}/L_{Ov} = 10 - 100$, ou seja, o comprimento (volume) do canal tem que ser, pelo menos, 10 vezes maior que o do *overlap*. Para a fabricação de dispositivos com comprimento da ordem de centenas de microns, respeitar essa relação não é um problema. Entretanto, para produzir dispositivos miniaturizados, da ordem de dezenas ou unidades de microns, adequar a dimensão do *overlap* gera dois desafios. O primeiro é de caráter tecnológico, é necessário possuir equipamentos que permitam produzir dispositivos com tais resoluções. O segundo é garantir, que ao diminuir o *overlap*, que o contato de ouro com o material do canal tenha alta qualidade, caso contrário pode ocorrer o surgimento de resistências parasitas, que impactam de forma negativa o desempenho dos OECTs.¹⁰⁹⁻¹¹¹

5 CONCLUSÃO

Os transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs) apresentam grande potencial de aplicação comercial dentro do campo da bioeletrônica, uma vez que eles agregam alta sensibilidade e baixo custo de produção. Atualmente, a literatura conta com uma vasta lista de aplicações de sucesso do dispositivo em nível de laboratório. Por outro lado, do ponto de vista científico, o interesse nos OECTs se deve ao fato que muitos dos aspectos básicos de seu funcionamento continuam em aberto, principalmente fundamentos que permeiam a origem da alta capacitância do canal, que é a responsável pela sensibilidade do mesmo. Dentro deste contexto, propusemos um estudo fundamental do funcionamento dos OECTs com canal de PEDOT:PSS reticulado. O objetivo foi observar como a capacitância do canal depende das voltagens aplicadas em ambos os eletrodos, da geometria do canal e das espécies iônicas que compõem o eletrólito. Para auxiliar a análise dos resultados elétricos selecionamos três modelos teóricos que descrevem o comportamento dos OECTs, são eles: Faria-Duong (F-D), Bernards-Malliaras (B-M) e de Friedlein e coautores (FDL).

Inicialmente realizamos uma avaliação do inchaço dos filmes de PEDOT:PSS quando entram em contato com a água, uma vez que esse inchaço é indispensável para que o dispositivo funcione de fato como um OECT e apresente acúmulo de cargas no volume. Os resultados obtidos foram condizentes com os encontrados na literatura: os filmes analisados apresentaram um aumento de espessura de $(36 \pm 4)\%$, resultado de uma absorção de $(17 \pm 1)\mu ml$ de água ultrapura em seu volume. Como impacto da absorção de água pelo filme detectamos um aumento da corrente elétrica, resultado da diminuição de armadilhamento dos portadores de cargas devido a solvatação do contra-íon PSS⁻.

Através das medidas elétricas dos OECTs e da utilização dos modelos teóricos extraímos inúmeros parâmetros que refletem o desempenho do dispositivo e como estes se relacionam com os potenciais aplicados. Para dispositivos com dimensões de $0,4\text{ cm} \times 0,4\text{ cm} \times 240 \cdot 10^{-7}\text{ cm}$ observamos que o melhor intervalo de voltagem para utilizar os dispositivos é $|V_d| < 0,1V$ e $|V_g| \leq 0,3V$. Neste intervalo, conseguimos trabalhar com o fator de mérito μC^* , e conseqüentemente transcondutância, máximo. Além disso, nós garantimos que estamos distantes do potencial de hidrólise da água, que é de extrema importância quando se utiliza o dispositivo como biossensor. Para $V_d = -0,05\text{ V}$ e $V_g = 0,3\text{ V}$ os valores dos principais parâmetros encontrados foram: $g_m = 0,25\text{ mS}$, $C^* = 21\text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 5\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $\mu C^* = 100\text{ F} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que são valores da mesma ordem dos presentes na literatura.

O estudo da dependência da capacitância com a espessura demonstrou que a relação linear entre esses dois parâmetros está diretamente relacionada com a geometria do eletrodo de porta. Isto é, com a diminuição da área superficial do eletrodo porta

a resistência do eletrólito cresce consideravelmente. Ao mesmo tempo, o aumento da espessura resulta em uma diminuição da resistência de troca de carga. Esses dois efeitos em conjunto levam à divisão da voltagem aplicada no eletrodo porta, e assim diminuindo a eficiência de penetração dos íons no canal. Além disso, as medidas de XPS de perfil de profundidade demonstraram que há uma separação de fase entre o PEDOT e o PSS, de forma que o PEDOT se concentra nas regiões mais distantes da superfície. O PEDOT é um material com baixa condutividade iônica, o que acarreta uma perda de eficiência da difusão dos íons em regiões distantes da superfície. Para o sistema analisado no presente trabalho, dispositivos com área superficial de $(1,43 \pm 0,05) \text{ cm}^2$, eletrólito de KCl e razão de área filme-eletrodo porta de 81, nós observamos que a espessura limite para termos máxima eficiência de penetração é de 800 nm. Isto é, a capacitância volumétrica dos filmes de PEDOT:PSS apresenta valor constante de aproximadamente $20 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ até esta espessura e a partir desse ponto decresce sistematicamente. Deste modo, apesar do aumento da espessura do filme ser uma alternativa viável para o aumento da transcondutância (sensibilidade) do dispositivo, é importante atentar-se ao eletrodo que será utilizado como porta. Em aplicações do dispositivo como biossensor é comum se utilizar eletrodos de hastes de ouro funcionalizadas como porta. Devido as características físico-químicas desses eletrodos já há uma queda do valor de potencial que cai no canal. Dessa forma, o limite de espessura para garantir máxima penetração dos íons pode ser menor que a encontrada na presente tese.

Analisando o desempenho dos OECTs utilizando diferentes eletrólitos, observamos que a espécie iônica tem um papel importante. Evidenciamos que cátions com menor raio iônico e maior esfera de hidratação permitem atingir maiores valores de capacitâncias volumétrica. No presente estudo alcançamos um aumento de aproximadamente 25% no valor da capacitância volumétrica quando comparamos os extremos. A ordem de aumento da capacitância volumétrica encontrada para as espécies analisadas, é: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$. Além disso, as medidas de EQCM demonstram que os mesmos cátions que resultam em maior capacitância são aqueles que carregam maior número de moléculas de água por íon para o volume do filme. Através da análise da capacitância volumétrica com a espessura utilizando MgCl_2 , encontramos que a espessura limite para máxima capacitância é aproximadamente 1200 nm, valor 50% maior do que o encontrado para o KCl. Compreender como as características dos íons impactam na resposta dos OECTs é o primeiro passo para promover a discriminação dos diferentes íons em fluídos biológicos e desvendar de forma dinâmica e mais sistemática mecanismos biológicos. Além disso, tal compreensão tem papel indispensável para a busca/desenvolvimento de novos materiais para compor a camada ativa do dispositivo.

Através de uma análise sistemática do tamanho do *overlap* entre os contatos de ouro fonte e dreno com o material do canal, observamos que o volume do canal deve ser, pelo menos, 10 vezes maior que os *overlaps*. Essa relação garante que a capacitância

parasita não irá interferir de maneira significativa no tempo de respostas dos OECTs. Em nossos estudos observamos um aumento de 100 % no tempo de carga quando diminuimos essa relação para 1. A razão ideal canal-*overlap* encontrada é consideravelmente grande quando confeccionamos dispositivos da ordem de dezenas de microns, entretanto ele pode ser um desafio durante a produção de dispositivos miniaturizados. Isso porque o tamanho do *overlap* é definido pela resolução dos equipamentos utilizados para a produção dos substratos. Além disso, a qualidade do contato entre o eletrodo e o material ativo do canal, que depende do seu tamanho, tem papel importante na eficiência dos dispositivos, pois ele está diretamente relacionado com a existência ou ausência de resistências parasitas.

6 PROPOSTAS FUTURAS PARA O TRABALHO

Na [seção 4.2](#) nós realizamos uma caracterização completa de como a performance do dispositivo OECT estudado depende dos potenciais aplicados. Entretanto, devido aos objetivos definidos para a tese não foi realizado um estudo sistemático de como a geometria pode impactar nos padrões observados. Essa análise pode ser objeto de estudo de uma dissertação de mestrado. Os resultados podem gerar a formulação de diretrizes gerais para definir os intervalos de voltagem ideais para obter a máxima eficiência de um determinado OECT.

Outro resultado interessante que pode ser melhor explorado em uma dissertação de mestrado está ilustrado na [Figura 60](#). Nela apresentamos o resultado de EQCM para um filme de PEDOT:PSS em contato com um eletrólito aquoso de KCl com concentração de 100 mM. A voltagem aplicada no eletrodo porta foi $-0,3\text{ V}$ - portanto, induzindo fluxo de íons de cloro para o filme polimérico. Inicialmente esperávamos que houvesse a entrada de cloro no volume do filme, o que deveria resultar em um aumento da densidade de massa medida na QCM. Entretanto, como observamos na [Figura 60](#), houve uma queda da massa, o que indicava uma saída de íons e/ou moléculas de água do interior do filme. Nossa hipótese é que quando o filme entra em contato com o eletrólito há a entrada espontânea de íons (positivos e negativos) e água. Uma das nossas propostas de trabalho futuro é investigar melhor esse fenômeno. Durante este estudo será observado as difusões espontâneas dos íons e solvente para o volume da camada ativa através de medidas de QCM e XPS.

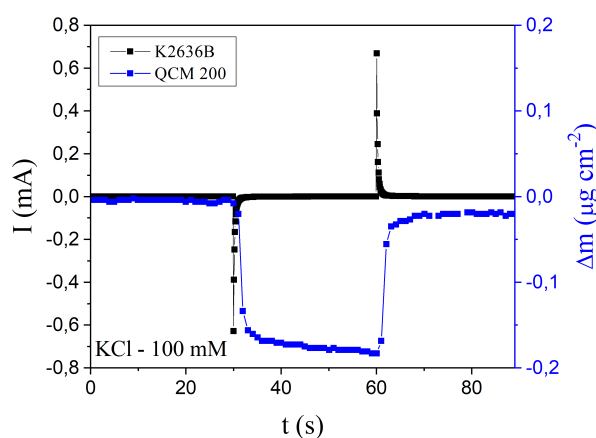


Figura 60 – Gráfico da variação da densidade de massa e corrente elétrica no tempo. Voltagem de $-0,3\text{ V}$ e eletrólito de KCl com concentração de 100 mM.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como terceira proposta temos o objetivo de revisar o modelo F-D que foi desenvolvido em nosso grupo. Idealmente o modelo propõe um circuito equivalente composto por duas resistências e um capacitor, que transportam carga eletrônica. Por outro lado, os OECTs possuem transporte iônico e eletrônico, sendo o primeiro muito mais lento que o segundo.⁵² Desta forma, para tornar o modelo mais próximo do real é necessário adicionar/modificar elementos que levam em conta processos relacionados ao transporte de íons. Temos duas propostas de modificação para o modelo, a primeira é substituir o capacitor ideal por um elemento de constante de fase¹¹³ e a segunda é substituir o capacitor por uma impedância de Warburg.¹¹⁴ Os dois elementos já são utilizados para compor circuitos equivalentes em sistemas eletroquímicos e podem fornecer uma descrição mais completa das medidas transientes em OECTs.

Por último, há a proposta de incluir no modelo de B-M uma mobilidade dependente do campo elétrico. A ideia seria propor uma mobilidade do tipo Poole-Frenkel¹¹⁵ e recalcular o modelo. Sabe-se que a mobilidade de portadores de carga em sistemas poliméricos é dependente do campo. Elaborar um modelo que absorva essa dependência pode gerar formas de melhor compreender a condutividade eletrônica em sistemas mistos.

REFERÊNCIAS

- 1 RIVNAY, J.; OWENS, R. M.; MALLIARAS, G. G. The rise of organic bioelectronics. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 26, n. 1, p. 679–685, 2014.
- 2 GHEZZI, D. *et al.* A polymer optoelectronic interface restores light sensitivity in blind rat retinas. **Nature Photonics**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 5, p. 400–406, 2013.
- 3 SIMON, D. T. *et al.* Organic bioelectronics: bridging the signaling gap between biology and technology. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 21, p. 13009–13041, 2016.
- 4 BURGT, Y. van de *et al.* A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing. **Nature Materials**, Nature Research, v. 16, n. 4, p. 414–418, 2017.
- 5 CAVASSIN, P. *et al.* Organic transistors incorporating lipid monolayers for drug interaction studies. **Advanced Materials Technologies**, Wiley Online Library, v. 5, n. 3, p. 1900680, 2020.
- 6 SINIBALDI, A. Cancer biomarker detection with photonic crystals-based biosensors: an overview. **Journal of Lightwave Technology**, IEEE, 2021. DOI: 10.1109/JLT.2021.3056225.
- 7 SIMMONS, C. **New market research report on bioelectronic medicine forecasts \$16.6B market.** 2020. Disponível em: <https://californianewswire.com/neurotech-reports-new-market-research-report-on-bioelectronic-medicine-forecasts-16-6b-market/>. Acesso em: 23 jul. 2020.
- 8 PEEPLES, L. Core concept: the rise of bioelectric medicine sparks interest among researchers, patients, and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Academy of Sciences, v. 116, n. 49, p. 24379–24382, 2019. ISSN 0027-8424. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/116/49/24379>.
- 9 FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 428, n. 6986, p. 911–918, 2004.
- 10 RIVNAY, J. *et al.* High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 1, n. 4, p. e1400251, 2015.
- 11 SINHA, S. K. *et al.* Screen-printed pedot: Pss electrodes on commercial finished textiles for electrocardiography. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 9, n. 43, p. 37524–37528, 2017.
- 12 RIVNAY, J. *et al.* Organic electrochemical transistors. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 2, p. 1–14, 2018.
- 13 FAN, J.; MONTEMAGNO, C.; GUPTA, M. 3D printed high transconductance organic electrochemical transistors on flexible substrates. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 73, p. 122–129, 2019. DOI: 16/j.orgel.2019.06.012.

- 14 CROSS-LINKED PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices. **Synthetic Metals**, v. 241, p. 47 – 53, 2018. ISSN 0379-6779.
- 15 BENIGHT, S. J. *et al.* Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 1961–1977, 2013.
- 16 SOMEYA, T.; BAO, Z.; MALLIARAS, G. G. The rise of plastic bioelectronics. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 540, n. 7633, p. 379–385, 2016.
- 17 KO, J. *et al.* Self-healable organic electrochemical transistor with high transconductance, fast response, and long-term stability. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 12, n. 30, p. 33979–33988, 2020.
- 18 DUONG, D. T. *et al.* A universal platform for fabricating organic electrochemical devices. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 4, n. 7, p. 1800090, 2018.
- 19 PAULSEN, B. D. *et al.* Organic mixed ionic–electronic conductors. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, p. 1–14, 2019. DOI: <https://doi-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41563-019-0435-z>.
- 20 COLUCCI, R. *et al.* Recent advances in modeling organic electrochemical transistors. **Flexible and Printed Electronics**, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 013001, 2020.
- 21 SAVVA, A. *et al.* Balancing ionic and electronic conduction for high-performance organic electrochemical transistors. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 11, p. 1907657, 2020.
- 22 BIHAR, E. *et al.* A disposable paper breathalyzer with an alcohol sensing organic electrochemical transistor. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, 2016. DOI: <https://doi-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/10.1038/srep27582>.
- 23 JIMISON, L. H. *et al.* Measurement of barrier tissue integrity with an organic electrochemical transistor. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 24, n. 44, p. 5919–5923, 2012.
- 24 KHODAGHOLY, D. *et al.* In vivo recordings of brain activity using organic transistors. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 1575, 2013. DOI: <https://doi-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/10.1038/ncomms2573>.
- 25 LÖVENICH, W. Pedot-properties and applications. **Polymer Science Series C**, Springer, v. 56, n. 1, p. 135–143, 2014.
- 26 BERNARDS, D. A.; MALLIARAS, G. G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 17, n. 17, p. 3538–3544, 2007.
- 27 YAGHMAZADEH, O. *et al.* Optimization of organic electrochemical transistors for sensor applications. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, Wiley Online Library, v. 49, n. 1, p. 34–39, 2011.
- 28 COPPEDE, N.; VILLANI, M.; GENTILE, F. Diffusion driven selectivity in organic electrochemical transistors. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 4297, 2014. DOI: <https://doi-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/10.1038/srep04297>.

- 29 PECQUEUR, S. *et al.* Cation discrimination in organic electrochemical transistors by dual frequency sensing. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 57, p. 232–238, 2018. DOI: 10.1016/j.orgel.2018.03.020.
- 30 FLAGG, L. Q. *et al.* Anion-dependent doping and charge transport in organic electrochemical transistors. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 30, n. 15, p. 5380–5389, 2018.
- 31 CENDRA, C. *et al.* Role of the anion on the transport and structure of organic mixed conductors. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 29, n. 5, p. 1807034, 2019.
- 32 INAL, S.; MALLIARAS, G. G.; RIVNAY, J. Benchmarking organic mixed conductors for transistors. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2017.
- 33 SAVVA, A. *et al.* Influence of water on the performance of organic electrochemical transistors. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 31, n. 3, p. 927–937, 2019.
- 34 FLAGG, L. Q. *et al.* Polymer crystallinity controls water uptake in glycol side-chain polymer organic electrochemical transistors. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 141, n. 10, p. 4345–4354, 2019.
- 35 FARIA, G. C.; DUONG, D. T.; SALLEO, A. On the transient response of organic electrochemical transistors. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 45, p. 215–221, 2017.
- 36 MALTI, A. *et al.* An organic mixed ion–electron conductor for power electronics. **Advanced Science**, Wiley Online Library, v. 3, n. 2, p. 1500305, 2016.
- 37 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1999.
- 38 PIREAUX, J.; CAUDANO, R. Experimental picture of the band structure formation in a solid. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, v. 52, n. 9, p. 821–826, 1984.
- 39 MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, Wiley Online Library, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004.
- 40 MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de polímeros condutores em sensores. parte 1: introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [Campina Grande], v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.
- 41 MACDIARMID, A. G. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.
- 42 MALHOTRA, B. D. Defects in conducting polymers. **Bulletin of Materials Science**, Springer, v. 10, n. 1-2, p. 85–96, 1988.
- 43 SU, W.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, APS, v. 42, n. 25, p. 1698, 1979.

- 44 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.
- 45 HEEGER, A. J. Charge storage in conducting polymers: solitons, polarons, and bipolarons. **Polymer Journal**, Nature Publishing Group, v. 17, n. 1, p. 201–208, 1985.
- 46 HEEGER, A. J. *et al.* Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 60, n. 3, p. 781, 1988.
- 47 TESSLER, N. *et al.* Charge transport in disordered organic materials and its relevance to thin-film devices: a tutorial review. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 21, n. 27, p. 2741–2761, 2009.
- 48 DAVIS, E. A.; MOTT, N. **Electronic processes in non-crystalline materials**. Oxford: Clarendon Press, 1971.
- 49 COLUCCI, R. *et al.* On the charge transport mechanism of cross-linked pedot: Pss films. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, Springer, v. 30, n. 18, p. 16864–16872, 2019.
- 50 WANG, S. *et al.* Hopping transport and the hall effect near the insulator–metal transition in electrochemically gated poly (3-hexylthiophene) transistors. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2012.
- 51 RIESS, I. Polymeric mixed ionic electronic conductors. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 136, n. 1–2, p. 1119–1130, 2000.
- 52 STAVRINIDOU, E. *et al.* Direct measurement of ion mobility in a conducting polymer. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 32, p. 4488–4493, 2013.
- 53 GIOVANNITTI, A. *et al.* N-type organic electrochemical transistors with stability in water. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 7, p. 13066, 2016. DOI: 10.1038/ncomms13066.
- 54 XUAN, Y. *et al.* An all-polymer-air pedot battery. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 13, n. 4, p. 632–637, 2012.
- 55 SAINT-GOBAIN. 1989. Disponível em: <https://www.sageglass.com/en>. Acesso em: 04 abr. 2021.
- 56 WHITE, H. S.; KITTLESEN, G. P.; WRIGHTON, M. S. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 18, p. 5375–5377, 1984.
- 57 PROCTOR, C. M.; RIVNAY, J.; MALLIARAS, G. G. Understanding volumetric capacitance in conducting polymers. **Journal of Polymers Science Part B: polymer physics**, Wiley Online Library, v. 54, n. 15, p. 1433–2436, 2016.
- 58 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Fundamentals and applications. **Electrochemical Methods**, Wiley New York, v. 2, n. 482, p. 580–632, 2001.

- 59 KHODAGHOLY, D. *et al.* High transconductance organic electrochemical transistors. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–6, 2013.
- 60 RIVNAY, J. *et al.* Organic electrochemical transistors with maximum transconductance at zero gate bias. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 48, p. 7010–7014, 2013.
- 61 ROBINSON, N. D. *et al.* On the current saturation observed in electrochemical polymer transistors. **Journal of the Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 153, n. 3, p. H39–H44, 2006.
- 62 PRIGODIN, V. *et al.* Electron-ion interaction in doped conducting polymers. **Physical Review B**, APS, v. 78, n. 3, p. 035203, 2008.
- 63 FRIEDLEIN, J. T. *et al.* Optical measurements revealing nonuniform hole mobility in organic electrochemical transistors. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 1, n. 11, p. 1500189, 2015.
- 64 FRIEDLEIN, J. T. *et al.* Microsecond response in organic electrochemical transistors: exceeding the ionic speed limit. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 38, p. 8398–8404, 2016.
- 65 SIDERIS, P.; SISKOS, S.; MALLIARAS, G. Verilog-a modeling of organic electrochemical transistors. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN CIRCUITS AND SYSTEMS TECHNOLOGIES (MOCASST), 6., 2017, Thessaloniki, Greece. **Proceedings [...]**. Thessaloniki, Greece: IEEE, 2017.
- 66 SZYMAŃSKI, M. Z.; TU, D.; FORCHHEIMER, R. 2-d drift-diffusion simulation of organic electrochemical transistors. **IEEE Transactions on Electron Devices**, IEEE, v. 64, n. 12, p. 5114–5120, 2017.
- 67 TYBRANDT, K.; ZOZOULENKO, I. V.; BERGGREN, M. Chemical potential–electric double layer coupling in conjugated polymer–polyelectrolyte blends. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 3, n. 12, p. eaao3659, 2017.
- 68 SHIRINSKAYA, A. *et al.* Numerical modeling of an organic electrochemical transistor. **Biosensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 4, p. 103, 2018.
- 69 GENTILE, F. *et al.* A theoretical model for the time varying current in organic electrochemical transistors in a dynamic regime. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 35, n. 1, p. 59–64, 2016.
- 70 VISSENBERG, M.; MATTERS, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. **Physical Review B**, APS, v. 57, n. 20, p. 12964, 1998.
- 71 SANTOS, L. *et al.* Transition from dispersive to non-dispersive transport of holes in poly (2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) light-emitting diodes investigated by time of flight measurements. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 515, n. 20-21, p. 8034–8039, 2007.
- 72 FARIA, G. *et al.* Temperature dependence of the drift mobility of poly (9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)-based thin-film devices. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 51, p. 25479–25483, 2011.

- 73 KALB, W. L.; BATLOGG, B. Calculating the trap density of states in organic field-effect transistors from experiment: a comparison of different methods. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 3, p. 035327, 2010.
- 74 LAGO, N. *et al.* A physical-based equivalent circuit model for an organic/electrolyte interface. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 35, p. 176–185, 2016. DOI: 10.1016/j.orgel.2016.05.018.
- 75 ALEXANDER, C. K.; SADIKU, M. N. O. Electric circuits. **Transformation**, v. 135, p. 4–5, 2000.
- 76 RIVNAY, J. *et al.* Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2016.
- 77 WEI, Q. *et al.* Morphological change and mobility enhancement in pedot: Pss by adding co-solvents. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 20, p. 2831–2836, 2013.
- 78 ZHANG, S. *et al.* Solvent-induced changes in pedot: Pss films for organic electrochemical transistors. **APL Materials**, AIP Publishing LLC, v. 3, n. 1, p. 014911, 2015.
- 79 HÅKANSSON, 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**, Wiley Online Library, v. 55, n. 10, p. 814–820, 2017.
- 80 ELMAHMOUDY, M. *et al.* Tailoring the electrochemical and mechanical properties of pedot: Pss films for bioelectronics. **Macromolecular Materials and Engineering**, Wiley Online Library, v. 302, n. 5, p. 1600497, 2017.
- 81 KUNZ, W.; HENLE, J.; NINHAM, B. W. ‘zur lehre von der wirkung der salze’(about the science of the effect of salts): Franz hofmeister’s historical papers. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Elsevier, v. 9, n. 1, p. 19–37, 2004.
- 82 ZHANG, Y. *et al.* Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: pnipam and the hofmeister series. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 127, n. 41, p. 14505–14510, 2005.
- 83 WANG, J.; SATOH, M. Novel pva-based polymers showing an anti-hofmeister series property. **Polymer**, Elsevier, v. 50, n. 15, p. 3680–3685, 2009.
- 84 KIRIUKHIN, M. Y.; COLLINS, K. D. Dynamic hydration numbers for biologically important ions. **Biophysical Chemistry**, Elsevier, v. 99, n. 2, p. 155–168, 2002.
- 85 ZHONG, C. *et al.* **Electrolytes for electrochemical supercapacitors**. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- 86 SAMSON, E.; MARCHAND, J.; SNYDER, K. A. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. **Materials and Structures**, Springer, v. 36, n. 3, p. 156–165, 2003.

- 87 GEISE, G. M.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, Elsevier, v. 39, n. 1, p. 1–42, 2014.
- 88 DUC, C. *et al.* Wettability of pedot: Pss films. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 23, p. 5146–5153, 2016.
- 89 DORIS, S. E.; PIERRE, A.; STREET, R. A. Dynamic and tunable threshold voltage in organic electrochemical transistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 15, p. 1706757, 2018.
- 90 RIBEIRO, E. S. *et al.* Princípios básicos de xas e xps. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2003. DOI: 10.20396/chemkeys.v0i2.9610.
- 91 HEIDE, P. van der. Introduction. *In*: HEIDE, P. van der (ed.). **X-ray photoelectron spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. cap. 1, p. 1–12.
- 92 AFZAL, A. *et al.* Gravimetric viral diagnostics: Qcm based biosensors for early detection of viruses. **Chemosensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 5, n. 1, p. 7, 2017.
- 93 FABIANO, S. *et al.* Poly (ethylene imine) impurities induce n-doping reaction in organic (semi) conductors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 26, n. 34, p. 6000–6006, 2014.
- 94 SAVVA, A.; WUSTONI, S.; INAL, S. Ionic-to-electronic coupling efficiency in pedot: Pss films operated in aqueous electrolytes. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 44, p. 12023–12030, 2018.
- 95 BRUCKENSTEIN, S.; SHAY, M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 30, n. 10, p. 1295–1300, 1985.
- 96 GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TORRESI, R. Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of the Electrochemical Society**, IOP Publishing, v. 138, n. 9, p. 2657, 1991.
- 97 HOANG, D. T. *et al.* In situ multi-modal monitoring of solvent vapor swelling in polymer thin films. **Review of Scientific Instruments**, AIP Publishing LLC, v. 87, n. 1, p. 015106, 2016.
- 98 STANFORD RESEARCH SYSTEMS. **QCM200**: quartz crystal microbalance digital controller. California, 2018. 114 p. Disponível em: <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/QCM200m.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2021.
- 99 WANG, H. *et al.* Ionic seebeck effect in conducting polymers. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, v. 5, n. 11, p. 1500044, 2015.
- 100 KIM, S.-M. *et al.* Influence of pedot: Pss crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.

- 101 MARIANI, F. *et al.* Microscopic determination of carrier density and mobility in working organic electrochemical transistors. **Small**, Wiley Online Library, v. 15, n. 42, p. 1902534, 2019.
- 102 GRECZYNSKI, G. *et al.* Photoelectron spectroscopy of thin films of pedot–pss conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Elsevier, v. 121, n. 1-3, p. 1–17, 2001.
- 103 CRISPIN, X. *et al.* Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)–poly (styrene sulfonate): a photoelectron spectroscopy study. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, Wiley Online Library, v. 41, n. 21, p. 2561–2583, 2003.
- 104 HWANG, J.; AMY, F.; KAHN, A. Spectroscopic study on sputtered pedot · pss: role of surface pss layer. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 7, n. 5, p. 387–396, 2006.
- 105 CRISPIN, X. *et al.* The origin of the high conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)- poly (styrenesulfonate)(pedot- pss) plastic electrodes. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 18, n. 18, p. 4354–4360, 2006.
- 106 VOLKOV, A. V. *et al.* Understanding the capacitance of pedot: Pss. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 27, n. 28, p. 1700329, 2017.
- 107 MÜNZENRIEDER, N. *et al.* Contact resistance and overlapping capacitance in flexible sub-micron long oxide thin-film transistors for above 100 mhz operation. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing LLC, v. 105, n. 26, p. 263504, 2014.
- 108 LIU, C.; XU, Y.; NOH, Y.-Y. Contact engineering in organic field-effect transistors. **Materials Today**, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 79–96, 2015.
- 109 KAPHLE, V. *et al.* Contact resistance effects in highly doped organic electrochemical transistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 39, p. 8766–8770, 2016.
- 110 STOOP, R. L. *et al.* Charge noise in organic electrochemical transistors. **Physical Review Applied**, APS, v. 7, n. 1, p. 014009, 2017.
- 111 DONAHUE, M. J. *et al.* High-performance vertical organic electrochemical transistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 5, p. 1705031, 2018.
- 112 POLYRAVAS, A. G. *et al.* Impact of contact overlap on transconductance and noise in organic electrochemical transistors. **Flexible and Printed Electronics**, IOP Publishing, v. 4, n. 4, p. 044003, 2019.
- 113 LARIO-GARCÍA, J.; PALLÀS-ARENY, R. Constant-phase element identification in conductivity sensors using a single square wave. **Sensors and Actuators A: physical**, Elsevier, v. 132, n. 1, p. 122–128, 2006.
- 114 CHANG, B.-Y.; PARK, S.-M. Integrated description of electrode/electrolyte interfaces based on equivalent circuits and its verification using impedance measurements. **Analytical Chemistry**, ACS Publications, v. 78, n. 4, p. 1052–1060, 2006.
- 115 ECCHER, J. *et al.* Order induced charge carrier mobility enhancement in columnar liquid crystal diodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 5, n. 22, p. 11935–11943, 2013.