

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BIANCA DE ANDRADE FEITOSA

Modelo Eletroquímico Termodinâmico (e-OECT) Para Transistores Orgânicos  
Eletroquímicos

São Carlos

2024



BIANCA DE ANDRADE FEITOSA

Modelo Eletroquímico Termodinâmico (e-OECT) Para Transistores Orgânicos  
Eletroquímicos

Versão corrigida

Tese apresentada à Escola de Engenharia de  
São Carlos da Universidade de São Paulo,  
como requisito para a obtenção do Título de  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento,  
Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Gregório Couto Faria

São Carlos

2024

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F297m                    Feitosa, Bianca  
                              Modelo Eletroquímico Termodinâmico (e-OECT) Para  
                              Transistores Orgânicos Eletroquímicos / Bianca Feitosa;  
                              orientador Gregório Couto Faria. São Carlos, 2024.

                              Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em  
                              Ciência e Engenharia de Materiais e Área de  
                              Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e  
                              Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São  
                              Carlos da Universidade de São Paulo, 2024.

                              1. Polímeros conjugados. 2. Transistores. 3.  
                              Condução Mista. 4. Eletroquímica. 5. Dispositivo. I.  
                              Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **BIANCA DE ANDRADE FEITOSA**.

Título da tese: "Modelo Eletroquímico Termodinâmico (e-OECT) para Transistores Orgânicos Eletroquímicos".

Data da defesa: 08/03/2024.

### Comissão Julgadora

### Resultado

**Prof. Dr. Gregorio Couto Faria**  
(Orientador)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Aprovada

**Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues**

(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UFTPR)

Aprovada

**Profa. Dra. Keli Fabiana Seidel**

(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UFTPR)

Aprovada

**Profa. Dra. Raquel Aparecida Domingues**

(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

Aprovada

**Prof. Titular Antonio José Felix de Carvalho**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovada

  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:  
Prof. Assoc. **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**



*A todas as pessoas que, ao longo  
dessa jornada estenderam-me a mão  
e foram o abraço no momento certo.*



## AGRADECIMENTOS

Essa tese marca o fim de uma etapa desafiadora e de muito crescimento. Você que vem do futuro, fique sabendo que o desenvolvimento desta tese contemplou todo o período da pandemia de COVID-19, o que faz com a reflexão sobre a jornada até esse momento seja carregada de sentimentos. Agradeço às pessoas que tornaram isso possível.

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Gregório Couto Faria, por ter me recebido, se mostrar receptivo para as discussões, pela liberdade e valiosas sugestões na condução dessa pesquisa, e pelo seu lado humano, sempre disposto a ajudar. De fato, levo vários aprendizados que me guiarão como profissional.

Aos Dr. Douglas José Coutinho, Dr. Henrique Frulani de Paula Barbosa que me permitiram participar de suas pesquisas, o que juntamente ao sólido conhecimento em eletroquímica do Dr. Bruno Bassi Millan Torres, culminou no que hoje é esta tese. Esse último, vale ressaltar contribuiu ativamente no desenvolvimento desse estudo, sempre disponível nos momentos de dúvida, excelentes conselhos e puxões de orelhas, aos quais só tenho a agradecer.

Ao Dr. Gustavo Dalkiranis, por ter me dado um valioso conselho num momento de inflexão. Aos técnicos do grupo, Simone, Débora, Rosangela, Níbio e Berto, pela ajuda nas atividades de laboratório, assim como com todas as burocracias que envolvem o Doutorado.

Aos meus amigos e companheiros de pesquisa, Renan, German, Rafael, Marcos Lugnieski, Marcos Silva, Yosthin, João, Kevin e Thays. A meus pais, Francivaldo e Luclean, minha irmã, Brenda, e meu namorado, Orlando, pelo amor, paciência e calma, durante minha vida, em especial nesses últimos anos.

Para mim mesma, por ter me esforçado e trabalhado duro para que essa tese fosse finalizada. A Deus por estar comigo em todos os momentos.

E por último às agências de fomento CAPES, CNPq, FAPESP e INEO pelo suporte. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.



## RESUMO

FEITOSA, BIANCA DE ANDRADE. Modelo Eletroquímico Termodinâmico (e-OECT) Para Transistores Orgânicos Eletroquímicos [tese]. São Carlos (SP): Universidade de São Paulo; 2024.

Os polímeros conjugados são utilizados como camada ativa na construção de dispositivos orgânicos como diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, transistores de efeito de campo entre outros. Dentre estes, há um recente interesse pelos transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs), uma vez que seu fenômeno de condução se baseia não só por fluxos eletrônicos, como também iônicos. Muitos estudos demonstram a aplicabilidade desses dispositivos na fabricação de biossensores e sistemas neuromórficos, por exemplo, aumentando o interesse da comunidade científica por este tipo de dispositivo. Entretanto, ainda se faz necessário um entendimento profundo dos fenômenos físico-químicos que regem seu funcionamento e processos de transdução elétron-íon. Portanto, o presente estudo teve por objetivo o desenvolvimento de um modelo termodinâmico que explique o funcionamento dos OECTs e auxilie na compreensão dos fenômenos eletroquímicos envolvidos. Ancorado em primeiros princípios termodinâmicos e eletroquímicos, o modelo demonstrou ser capaz de extrair três parâmetros físico-químicos importantes para a caracterização dos OECTs, a saber: o desvio do comportamento ideal ( $\gamma$ ), o potencial de oxidação do sistema ( $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ ), a condutividade máxima do filme ( $\sigma_{máx}$ ). Inicialmente utilizou-se de dados extraídos da literatura para uma validação inicial do modelo. Os dados obtidos mostraram-se consistentes com os resultados em tais estudos, permitindo inclusive o aprofundamento de interpretações em alguns casos. Os resultados apontam que as propriedades eletroquímicas do sistema também influenciam no desempenho do dispositivo, ressaltando a eficácia do modelo, especialmente no âmbito de design para aplicações específicas.

Palavras-chave: polímeros conjugados, transistores, condução mista, eletroquímica, dispositivos



## ABSTRACT

FEITOSA, BIANCA DE ANDRADE. Electrochemical Thermodynamic Model (e-OECT) for Organic Electrochemical Transistors. [doctoral thesis]. São Carlos (SP): Universidade de São Paulo; 2024.

Conjugated polymers are used as active layers in construction of organic devices like light-emitting diodes, photovoltaic cells, field effect transistors, among others. Among these, there is a recent interest in organic electrochemical transistors (OECTs), once their conduction phenomenon is based not only on electronic flow, but also on the ionic ones. Many studies demonstrate the applicability of these devices in the manufacture of biosensors and neuromorphic systems, for example, increasing the scientific community's interest in this type of device. However, a deep understanding of the physical-chemical phenomena that govern its functioning and electron-ion transduction processes is still necessary. Therefore, the present study aimed to develop a thermodynamic model that explains the functioning of OECTs and helps in understanding the electrochemical phenomena involved. Anchored in thermodynamic and electrochemical first principles, the model demonstrated that it could extract three important physicochemical parameters for the characterization of OECTs, namely: the deviation from ideal behavior ( $\gamma$ ), the standard oxidation potential of the system ( $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ ), the maximum conductivity of the film ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ). Initially, data extracted from the literature were used for initial validation of the model. The data obtained proved to be consistent with the results in such studies, even allowing for deeper interpretations in some cases. The results indicate that the electrochemical properties of the system also influence the device's performance, highlighting the model's effectiveness, especially in the scope of design for specific applications.

Keywords: conjugated polymers, transistors, mixed conduction, electrochemistry, devices.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura dos polímeros conjugados de 1ª geração.....	27
Figura 2 - Representação esquemática para os orbitais moleculares $sp^2$ (lilás) e $p^z$ (roxo) para as ligações simples e duplas, átomos de carbono em vermelho. ....	28
Figura 3 - Comparação entre os diversos valores de condutividade observados nas diferentes classes de materiais.....	29
Figura 4 - Esquema representativo da densidade de estados gaussiana em função da energia de um semicondutor orgânico para as estruturas de banda. ....	30
Figura 5 - Diagrama esquemático representando as diferentes estruturas de bandas para polarons e bipolarons. ....	31
Figura 6 - Representação esquemática da reação de transferência de elétrons homogênea via rota química para o P3HT com F4TCNQ.....	33
Figura 7 - Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de elétrons via eletrodo para o P3HT, (a) processo não iniciado, (b) oxidação via eletrodo; (c) migração de íons presentes no eletrólito para o interior do filme.....	34
Figura 8 - a) Estrutura típica de um Transistor Eletroquímico Orgânico: O canal, limitado pelos contatos de dreno e fonte, é formado por um polímero condutor/semicondutor. Sob este polímero é adicionado uma solução eletrolítica, através do qual o dispositivo será modulado. b) Curva transfer ( $I_C - V_g$ ) para um dispositivo tipo-p em modo de acumulação ( $V_d < 0$ V) e sua respectiva curva de transcondutância ( $g_m$ ). c) Tabela comparativa para os valores de transcondutância em diversos transistores da literatura. ....	35
Figura 9 - Interrelação entre os diferentes parâmetros que afetam as propriedades de transporte iônico-eletrônico em sistemas orgânicos conjugados. Setas em verde são relações com bom entendimento, em amarelo áreas com avanços recentes e em vermelho correlações pouco exploradas até agora. ....	37
Figura 10 - Medidas para OECTs de P3HT (A) Geometria do dispositivo (B) Estrutura química dos ânions (C) Curvas de transferência características para seis diferentes eletrólitos mostrando o aumento da corrente de transistor para ânions maiores.....	38
Figura 11 - a) Padrões de GIWAXS em 2D para filmes de p(g2T-TT) em seu estado original e após contato por 30 min em eletrólitos aquosos em diferentes sais de $Na^+$ . b) difração de raios-x em alta resolução especular e c) em incidência rasante quando filme submetido a contato em	

contato com eletrólitos aquosos em diferentes sais de Na <sup>+</sup> . d) variação na distância lamelar e espaçamento $\pi$ - $\pi$ observada devido os diferentes íons. ....	39
Figura 12 - (a) Geometria do dispositivo usado no modelo de Bernard e Malliaras, (b) circuito equivalente usado para descrever o acoplamento entre os circuitos iônico e eletrônico.....	41
Figura 13 - Representação de um OECT. G = eletrodo de porta (gate), S = eletrodo de fonte (source) e D = eletrodo de dreno (drain). ....	47
Figura 14 - Curvas de saída (a), transferência (b) e reconstruídas para o comportamento ideal, considerando um material tipo- <i>p</i> no canal. Aqui foram utilizados os seguintes parâmetros $w = 1,5$ mm, $h = 100$ nm, $l = 250$ um, $\sigma_{m\acute{a}x} = 1,5$ S cm <sup>-1</sup> , $\mathcal{E}_{pol} \ominus ' = 0$ V, T = 298,15 K. ....	53
Figura 15 - Curvas de saída (a) e transferência (b) reconstruídas para o comportamento não-ideal (não Nernstiano), considerando um material tipo- <i>p</i> no canal. Aqui foram utilizados os seguintes parâmetros $w = 1,5$ mm, $h = 100$ nm, $l = 250$ um, $\sigma_{m\acute{a}x} = 1,5$ S cm <sup>-1</sup> , $\mathcal{E}_{pol} \ominus ' = 0$ V, T = 298,15 K, $\gamma = 0.4$ . ....	57
Figura 16 - Efeito da variação gama na forma da curva de (a) saída para $\Delta V_{gs} = -0.4$ V e (b) transferência $\Delta V_{ds} = -0.4$ V. Aqui foram utilizados os seguintes parâmetros $w = 1,5$ mm, $h = 100$ nm, $l = 250$ um, $\sigma_{m\acute{a}x} = 1,5$ S cm <sup>-1</sup> , $\mathcal{E}_{pol} \ominus ' = -0.15$ V, T = 298,15 K. ....	57
Figura 17 - Transcondutância para caso (a) ideal e (b) não ideal, $\gamma = 0.4$ . Aqui foram usados os seguintes parâmetros $w = 1.5$ mm, $h = 100$ nm, $l = 250$ um, $\sigma_{m\acute{a}x} = 1.5$ S cm <sup>-1</sup> , $\mathcal{E}_{pol} \ominus ' = 0$ V e T = 298.15 K.....	59
Figura 18 – Curvas de corrente de dreno e transcondutância normalizadas para (a), (b) caso ideal e (c), (d) não ideal, respectivamente. Aqui foram usados os seguintes parâmetros $w = 1.5$ mm, $h = 100$ nm, $l = 250$ um, $\sigma_{m\acute{a}x} = 1.5$ S cm <sup>-1</sup> , $\mathcal{E}_{pol} \ominus ' = 0$ V, T = 298.15 K, e $\gamma = 0.4$ ...	60
Figura 19 – Influência de $\mathcal{E}_{pol} \ominus '$ para o caso (a) ideal e (b) não ideal, e (c) Efeito de $\gamma$ para transcondutância à $\Delta V_{ds} = -0,5$ V. Aqui foram usados os seguintes parâmetros $w = 1.5$ mm, $h = 100$ nm, $l = 250$ um, $\sigma_{m\acute{a}x} = 1.5$ S cm <sup>-1</sup> , $\mathcal{E}_{pol} \ominus ' = 0$ V e T = 298.15 K.....	61
Figura 20 - Potencial padrão de transferência de íons para ânions de água para solvente orgânico reportados na literatura. ....	63
Figura 21 – (a) Curvas de saída (círculos vazados) e ajustes (linha sólida) de Flagg <i>et al</i> (2018). Reimpresso (adaptado) com a permissão de Flagg <i>et al</i> (2018) <sup>77</sup> . Copyright © 2018, American Chemical Society. Parâmetros extraídos: (b) $\sigma_{m\acute{a}x}$ , (c) $\gamma$ e (d) $\mathcal{E}_{pol} \ominus '$ de acordo com os raios iônicos.....	69
Figura 22 - (a) Curvas de transferência (círculos vazados) e ajustes (linha sólida) de Rivnay <i>et al</i> (2016). Adaptado com a permissão de Jonathan Rivnay <i>et al.</i> (2016) <sup>73</sup> . Copyright ©.	

Parâmetros extraídos: (b) $\sigma_{\text{máx}}$ , (c) $\gamma$ e (d) $\varepsilon_{\text{pol}} \ominus'$ de acordo com os percentuais de Etileno Glicol (EG). .....	71
Figura 23 - Estrutura do poli(3-hexiltiofeno-2,5,-diil) (P3HT).....	73
Figura 24 - Ânions para os sais de lítio utilizados na composição dos eletrólitos. ....	74
Figura 25 - Processo de fabricação dos transistores utilizados nas medidas de caracterização elétrica. (a) substrato com os canais definidos pelos eletrodos em ouro; (b) deposição da primeira camada de parileno; (c) deposição da camada de sabão Micro-90; (d) segunda camada de parileno para sacrifício; (e) deposição do fotorresiste; (f) exposição à radiação UV; (g) Etching químico para formação do canal; h) deposição da solução de P3HT; i) remoção da camada de sacrifício. ....	76
Figura 26 - Estudo eletroquímico in situ para o P3TH nos eletrólitos aquosos de interesse. Voltametria cíclica em (a) LiCl, (b) LiClO <sub>4</sub> e (c) LiTFSI. Respectivas variações dos percentuais de absorção UV-Vis para os picos de 520 nm e 800 nm durante as varreduras de voltametria cíclica em (d) LiCl, (e) LiClO <sub>4</sub> e (f) LiTFSI. ....	79
Figura 27 - Espectros UV-Vis para os filmes de P3HT correlacionados às CV (a) LiCl, o espectro para o P3HT neutro está inserido no canto superior direito, (b) LiClO <sub>4</sub> , (c) LiTFSI; (d) ampliação da região de 650 a 1000 nm para LiTFSI. O intervalo entre cada espectro foi de 0.05 V .....	80
Figura 28 - Curvas de saída para (a) LiCl, (b) LiClO <sub>4</sub> e (c) LiTFSI. (d) Curvas de transferência (sólida) e transcondutância (pontilhada) para os eletrólitos em $\Delta V_{ds} = -0.4 V$ . ....	82
Figura 29 - Família de curvas de transferência (linha sólida) e transcondutância (linha pontilhada) para o LiTFSI. ....	83
Figura 30 - Curvas de output (linha pontilhada) e respectivos ajustes (linha sólida), para os eletrólitos em (a) LiCl, (b) LiClO <sub>4</sub> e (c) LiTFSI. Parâmetros extraídos a partir dos ajustes (d) $\varepsilon_{\text{pol}} \ominus'$ , (e) $\gamma$ e (f) $\sigma_{\text{máx}}$ . ....	84



## LISTA DE SÍMBOLOS

$J$	Densidade de Corrente
$q$	Carga Elementar
$\mu_e$	Mobilidade Eletrônica
$\rho$	Densidade de carga
$\rho_i$	Densidade Inicial de Carga
$Q$	Carga Total de Íons
$C^*$	Capacitância Volumétrica
$V_{th}$	Voltagem de Limiar
$\mu$	Potencial Químico
$\Delta_r G$	Energia de Gibbs da Reação
$\nu_i$	Coefficientes estequiométricos
$z$	Número de carga ou elétrons que participam da reação eletroquímica
$F$	Constante de Faraday
$\mathcal{E}_i$	Potencial no Eletrodo $i$
$\mathcal{E}_i^\ominus$	Potencial Padrão de Eletrodo
$R$	Constante dos gases
$T$	Temperatura em Kelvins
$c_i$	Concentração das espécies
$a_i$	Atividade das espécies
$\Delta V_{ij}$	Diferença de Potencial do Eletrodo $i$ em Relação ao Eletrodo $j$
$\rho_0$	Concentração Total de Portadores
$\gamma_i$	Coefficiente de Atividade
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Condutividade Máxima do Canal
$\gamma$	Desvio do Comportamento Ideal



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	Polímeros conjugados.....	27
2.1.1	Transporte em polímeros conjugados.....	29
2.1.2	Eletroquímica e dopagem em polímeros conjugados.....	32
2.2	Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs).....	34
2.2.1	Condutores mistos em OECTs.....	37
2.3	Modelo de Bernard e Malliaras para OECTs.....	39
3	OBJETIVO.....	43
4	DESENVOLVIMENTO DO MODELO ELETROQUÍMICO (e-OECT).....	45
4.1	Termodinâmica de Sistemas Eletroquímicos.....	45
4.1	Desenvolvimento do Modelo: Comportamento Nernstiano (ou Ideal).....	48
4.2	Comportamento Não-Nernstiano (ou não-ideal).....	53
4.3	Corrente de Saturação.....	57
4.4	Transcondutância ( $g_m$ ) (caso ideal e não ideal);.....	58
4.5	O Potencial Padrão de Eletrodo ( $\mathcal{E}_{pol} \ominus'$ );.....	62
4.6	Conclusões Parciais.....	65
5	VALIDAÇÃO DO MODELO.....	67
5.1	Dados da literatura.....	67
5.1.1	Extração dos dados e ajuste das curvas.....	67
5.1.2	Resultados e Discussões.....	68
5.2	Resultados Experimentais.....	73
5.2.1	Materiais e Métodos.....	73
5.2.2	Resultados e Discussões.....	77
5.3	Conclusões Parciais.....	85
6	CONCLUSÕES.....	87
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	89
8	TRABALHOS DESENVOLVIDOS.....	91
	APÊNDICE A – Desenvolvimento do modelo para um canal de material tipo- $p$ .....	103

APÊNDICE B – Desenvolvimento do modelo para um canal de material tipo-n.....	105
APÊNDICE C - Equações de transcondutância para material tipo-n; .....	109
APÊNDICE D - Resumo de equações e variáveis .....	111

# 1 INTRODUÇÃO

O conhecimento científico como forma de solucionar problemas, tem-se tornado cada vez mais multidisciplinar, característica que vem otimizando e dinamizando o seu desenvolvimento. Essa integração tem estimulado a colaboração entre pesquisadores de diversas áreas na busca por decifrar fenômenos complexos que, por vezes, resultam em grandes descobertas científicas. Um desses achados foi a descoberta de propriedades eletrônicas significativas em sistemas orgânicos  $\pi$ -conjugados. Na época da descoberta, devido a um erro estequiométrico durante a adição de catalisador na síntese de poliacetileno, houve a formação de um material plástico com brilho metálico, incomum aos materiais poliméricos. A partir de então, os pesquisadores envolvidos, buscaram entender o que explicava tais características. Verificou-se que este apresentava condutividade próxima as de metais, devido a um processo de dopagem da cadeia conjugada. A importância desta descoberta foi tamanha, que rendeu aos pesquisadores responsáveis o prêmio Nobel de Química do ano de 2000, dando início, assim, ao campo da Eletrônica Orgânica (EO) <sup>1-3</sup>.

Esses materiais passaram a ser explorados como uma possível alternativa aos metais e, especialmente, semicondutores utilizados na eletrônica convencional. A possibilidade de processamento desses materiais em solução confere vantagens significativas, considerando a redução de custos e a agilidade nos processos de fabricação <sup>4-6</sup>. Além disso, suas propriedades mecânicas possibilitam a produção de dispositivos flexíveis, ampliando as aplicações dos materiais eletrônicos em comparação aos materiais convencionais <sup>6,7</sup>. Uma característica essencial desses compostos é a presença de estruturas conjugadas, predominantemente baseadas em carbono, o que as torna passíveis de modificações químicas. Adicionalmente, ao contrário dos metais, os materiais orgânicos não formam camadas de passivação quando em contato com líquidos, permitindo seu uso em sistemas aquosos sem perda da área de superfície de contato <sup>8,9</sup>.

Além da mobilidade eletrônica presente, observamos, em condições específicas, um grau considerável de mobilidade iônica. Tal propriedade abre espaço para uso desses materiais em interfaces com sistemas biológicos, através da transdução de um sinal iônico em sinal eletrônico <sup>10</sup>. Essa subclasse de materiais ficou conhecida como condutores mistos iônico-eletrônicos orgânicos (OMEICS) <sup>8,10,11</sup>, dando origem a um novo ramo da Eletrônica Orgânica,

denominado de Bioeletrônica. Esta área engloba o estudo, e aplicação de sistemas eletrônicos como interface de integração, mimetização e monitoramento de processos biológicos<sup>8,10,12-15</sup>.

Dentre as plataformas que faz uso desse conjunto de propriedades dos OMEICS, estão os transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs). Assim como os transistores tradicionais, estes são dispositivos de três terminais. Dois deles, dreno e fonte, são padronizados e conectados por um filme polimérico semicondutor, geralmente um OMIEC, definindo o canal do transistor. O terceiro eletrodo (porta) está imerso no eletrólito que fica, normalmente, no topo do canal do transistor<sup>10,16</sup>. Durante a operação OECT, uma tensão de porta é aplicada e induz a migração de íons do eletrólito para o semicondutor. Essa migração iônica altera a corrente que flui entre os eletrodos dreno e fonte, levando à modulação baseada no estado de oxidação do canal<sup>17</sup>. Esses dispositivos vêm sendo aplicados particularmente em condições de interface com sistemas biológicos.

Devido à ampla variedade de OMEICS disponíveis e a facilidade de se realizar modificações em suas estruturas, estabelecer uma relação entre as características destes materiais e o desempenho dos OECTs tem sido um desafio. Alguns avanços foram feitos em termos dos efeitos do desenho de moléculas e processamento de dispositivos, e aos efeitos da morfologia do canal sobre propriedades iônico-eletrônicas. Apesar de outras características como o eletrólito e o transporte iônico terem sido estudadas mais recentemente, quando comparadas ao design de moléculas, correspondem apenas a uma pequena porção do campo, deixando uma compreensão incompleta quanto a operação dos OECT<sup>18</sup>.

Uma forma de preencher esta lacuna seria associar modelos teóricos aos achados experimentais. Vários modelos são utilizados para descrever a resposta da OECT e desempenham um papel crucial na compreensão e previsão do comportamento destes dispositivos. Vale ressaltar que cada modelo tem suas vantagens e limitações, e a escolha do adequado depende da situação específica da OECT em estudo e do nível de complexidade necessário para previsões precisas. Por outro lado, a área de eletroquímica se desenvolveu como base para explicar os processos físico-químicos que envolvem a transferência de cargas durante a oxirredução de materiais. Quando aplicada aos OMEICS, traz clareza acerca dos fenômenos de condução mista nesses semicondutores, além de ser facilmente traduzida para os campos da eletrônica, química e da termodinâmica. Com base nisso, decidimos desenvolver um modelo para descrever o comportamento da OECT em estado estacionário, baseado em fundamentos eletroquímicos e termodinâmicos. Através deste modelo obtém-se três parâmetros fundamentais de ajuste que estão correlacionados as propriedades do material do canal. O

modelo mostrou ser capaz de explicar tendências observadas em resultados experimentais da literatura e representa uma nova ferramenta teórica para a descrição e estudos de dispositivos do tipo OECT.

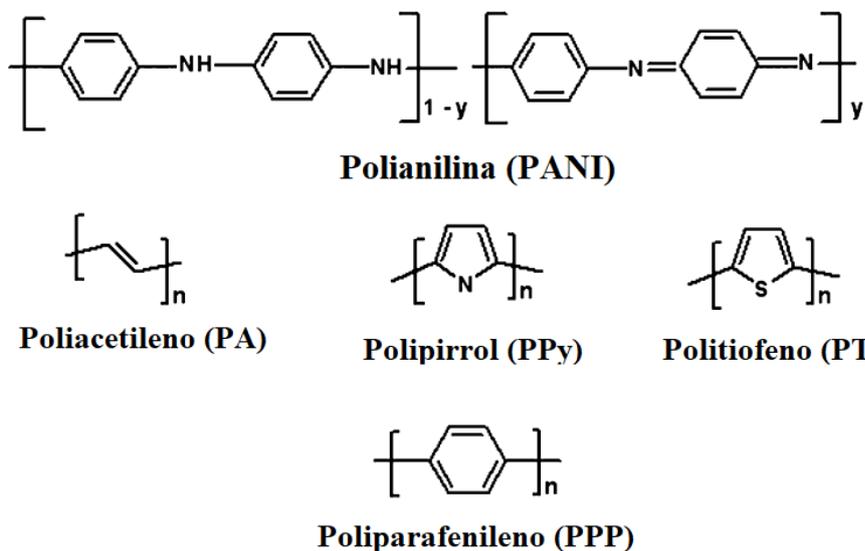


## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros conjugados

Até meados do século passado, acreditava-se que materiais poliméricos não fossem capazes de apresentar condutividade elétrica considerável, sendo que sua aplicação se dava, puramente, como isolantes elétricos. Tal visão mudou quando se percebeu que determinados polímeros, ao serem submetidos a tratamentos com vapores de cloro, bromo, ou iodo, tinham suas características óticas alteradas<sup>19</sup>. Começou-se, então, uma busca para se compreender a razão de tais mudanças, que logo provaram estar associadas a alterações nas condutividades desses materiais<sup>19,20</sup>. Surgiram, assim, os primeiros polímeros conjugados condutivos, também denominados à época de “metais sintéticos”<sup>3</sup>. Sua descoberta e subsequente compreensão dos fenômenos rendeu aos pesquisadores pioneiros da área, Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger o prêmio Nobel de Química do ano de 2000<sup>21</sup>.

Figura 1 - Estrutura dos polímeros conjugados de 1ª geração.



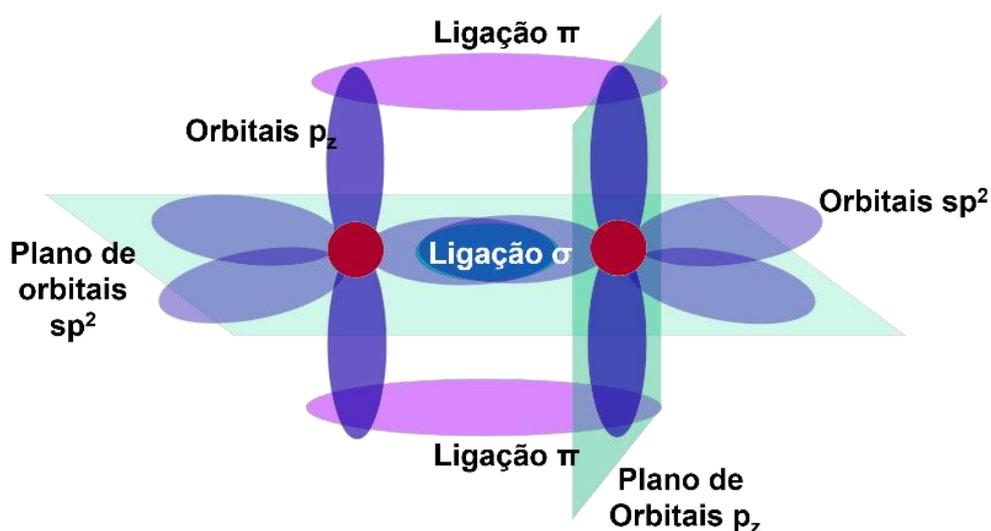
Fonte: Bhadra et al (2009)<sup>22</sup> com modificações.

A possibilidade de obter-se polímeros com propriedade óticas e elétricas que, antes, eram observadas apenas em metais ou semicondutores, abriu um enorme leque de possibilidades. Esses materiais passaram, então, a ser investigados como alternativa aos metais

e, principalmente, semicondutores aplicados na eletrônica tradicional. Por serem facilmente processados em solução, tais materiais se tornam vantajosos visto o menor custo e rapidez associados aos processos de fabricação <sup>4-6</sup>. Além disso, as características mecânicas desses materiais permitem a fabricação de dispositivos flexíveis, ampliando o leque de aplicação de materiais eletrônicos em relação aos materiais convencionais <sup>6,7</sup>.

A área que mais sentiu os efeitos dessa descoberta foi a eletrônica. De fato, o advento dos polímeros conjugados estimulou o nascimento de uma nova subárea dentro da eletrônica, altamente multidisciplinar, denominada de Eletrônica Orgânica (EO). Hoje a EO engloba pesquisadores das mais diversas áreas da química, física, engenharia e, inclusive, biologia. De fato, sistemas eletrônicos de interesse biológico, como biosensores e memórias neuromórficas, por exemplo, formam um vertical onde polímeros conjugados tem ganho muito espaço e revolucionando diversas aplicações de interesse, inclusive no ramo da medicina<sup>10,15,23</sup>. Atualmente há inúmeros dispositivos baseados em tais sistemas, resultado do avanço tecnológico da área <sup>24</sup>. Alguns exemplos de dispositivos construídos com sucesso a partir dessa tecnologia são: diodos emissores de luz (LED) <sup>25-27</sup>, células eletroquímicas emissoras de luz <sup>28</sup>, células fotovoltaicas (PV) <sup>29,30</sup>, transistor de efeito de campo (FET) <sup>31</sup> e transistor emissor de luz (LET) <sup>32,33</sup> – alguns deles, inclusive, já disponíveis comercialmente.

Figura 2 - Representação esquemática para os orbitais moleculares  $sp^2$  (lilás) e  $p^z$  (roxo) para as ligações simples e duplas, átomos de carbono em vermelho.



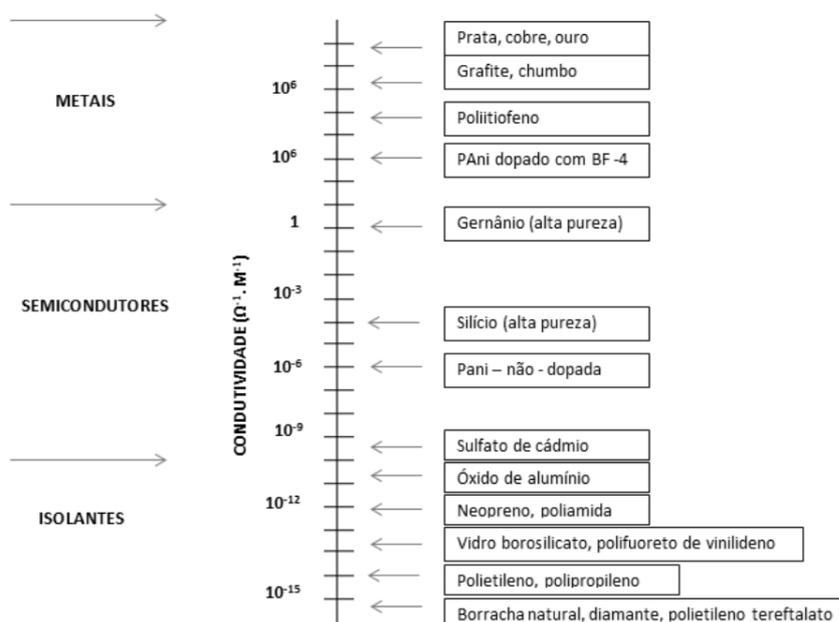
Fonte: própria autora.

A principal característica dos polímeros conjugados, a qual permite o fenômeno da condução eletrônica, é a presença de ligações duplas e simples alternadas na estrutura principal (Figura 1). Nesta estrutura, os quatro elétrons de valência presentes nos átomos de carbono se

combinam para formar orbitais híbridos, três orbitais tipo  $sp^2$ , e um  $p_z$ . O orbital  $p_z$  está perpendicular ao plano do orbitais  $sp^2$  (Figura 2). As ligações simples (tipo  $\sigma$ ) se originam da sobreposição frontal de lóbulos de orbitais  $sp^2$  de átomos vizinhos, enquanto simultaneamente as ligações duplas (tipo  $\pi$ ) se formam pela sobreposição lateral dos lóbulos dos orbitais  $p_z$ . Essas ligações duplas estão mais distantes do núcleo atômico, o que gera um caráter deslocalizado aos elétrons que pertencem a este orbital (Figura 2) <sup>34,35</sup>.

Tal alternância de ligações ao longo da cadeia polimérica gera a sobreposição dos orbitais moleculares  $p_z$  dos meros, resultando na formação de estruturas de bandas que se assemelha, em alguns aspectos, às de semicondutores inorgânicos. Por exemplo, há a formação de um *gap* de energia entre 1 e 4 eV, que, associada à presença de defeitos na cadeia, produz propriedades semicondutoras nesses materiais <sup>36</sup>. Dependendo da estrutura molecular e grau de dopagem, a condutividade observada nesses materiais pode ser equivalente à encontrada em alguns metais (Figura 3).

Figura 3 - Comparação entre os diversos valores de condutividade observados nas diferentes classes de materiais.

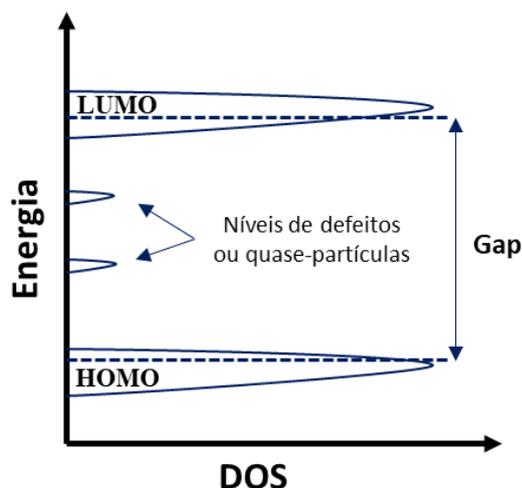


Fonte: Ferreira (2017) <sup>37</sup>

### 2.1.1 Transporte em polímeros conjugados

Por associação, o mecanismo de transporte dos polímeros conjugados pode ser descrito através de uma analogia ao que se tem em semicondutores inorgânicos. A banda proibida do material é definida entre o nível de orbital molecular mais alto ocupado por elétrons (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*), correspondendo a banda de valência, e o nível mais baixo desocupado (LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), representando o que seria a banda de condução. Tais bandas são formadas pela sobreposição dos orbitais moleculares de diversos segmentos que compõe a cadeia polimérica. Logo, devido à desordem intrínseca de sistemas poliméricos, não se tem um valor exato para os níveis de HOMO e LUMO e sim uma distribuição gaussiana de valores de seus níveis de energia em relação a distribuição gaussiana de estados. Normalmente se tomam às médias de tais distribuições como HOMO e LUMO (Figura 4), para definir seus valores nominais<sup>34,35</sup>.

Figura 4 - Esquema representativo da densidade de estados gaussiana em função da energia de um semicondutor orgânico para as estruturas de banda.

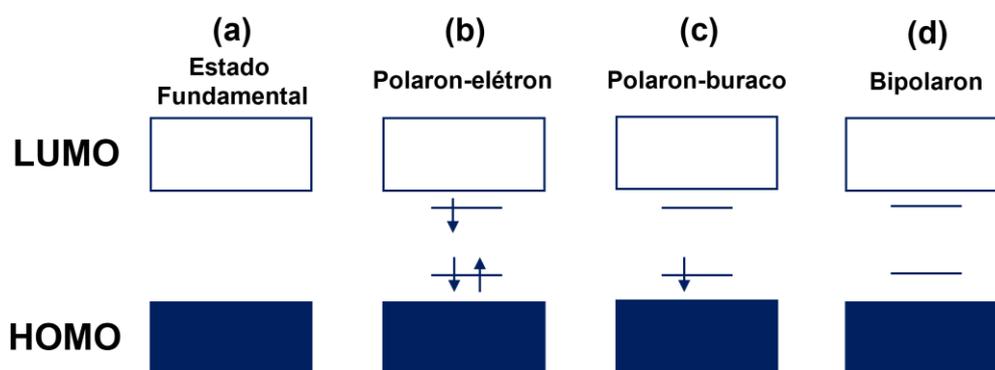


Fonte: Dias et al (2012)<sup>34</sup>, com adaptações.

Para fins didáticos, e descrição das estruturas de banda, será considerado o diagrama esquemático da Figura 5, em que as bandas apresentam valores fixos. A distância entre o HOMO e LUMO do polímero semicondutor define o que conhecemos por banda proibida (do inglês, *bandgap*). Tal banda define a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para banda de condução. Entretanto, essa distância pode ser reduzida através da indução de “defeitos” no interior da banda proibida, muitas vezes oriundas da morfologia do material<sup>35</sup>.

Quando processos de dopagem, (*e.g.*, oxirredução, fotodopagem, protonação, etc.), ocorrem em macromoléculas poliméricas, portadores de cargas (Figura 5 (a)), passam a ocupar estados energéticos localizados entre o HOMO e LUMO (Figura 5 (b), (c) e (d)). Tal fenômeno se dá pela criação de radicais em sua estrutura que geram distorções eletrônicas e geométricas na cadeia polimérica, podendo ocorrer de duas formas. Na primeira delas, a molécula tem sua banda de valência (HOMO) totalmente preenchida e com a adição de elétrons, (redução), ocorre a formação de polarons pelo excesso de elétrons entre HOMO e LUMO (Figura 5 (b)). Tais polarons nada mais são que quase-partículas carregadas cujo spin é igual a  $\frac{1}{2}$ . Sua presença cria estados de energia cujo nível será intermediário à banda proibida do polímero, permitindo que o transporte eletrônico ocorra pela movimentação desses elétrons em excesso. Esse tipo de transporte é característico dos materiais de transporte tipo *n*, como o observado, por exemplo, em fulerenos e no polímero N2200 (poli{[N,N'-bis(2-octildodecil)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,5'-(2,2'-bitiofeno)}), que é bastante utilizado em células solares orgânicas <sup>35</sup>.

Figura 5 - Diagrama esquemático representando as diferentes estruturas de bandas para polarons e bipolarons.



Fonte: própria autora.

A segunda situação ocorre quando o HOMO, antes totalmente preenchido, perde um elétron, (oxidação), também levando a formação de um polaron pela presença do buraco deixado nesse orbital. Agora a movimentação se dá mais próxima ao HOMO, uma vez que esse orbital molecular não está mais totalmente preenchido (Figura 5 (c)), caracterizando polímeros cujo transporte é tipo *p*. Este exemplo representa processos de condução observados em moléculas de P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) e nas regiões de PEDOT em blendas de PEDOT:PSS ((poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poliestireno sulfonado).

Conforme se tem a remoção/adição de elétrons na estrutura do polímero conjugado, novos polarons são formados, criando continuidade na formação desses estados intermediários. Na grande maioria dos casos, dois polarons de cargas similares irão se combinar originando uma nova quase-partícula, denominada de bipolarons. Estes são definidos como quase partículas de spin zero (Figura 5 (d)), que causam grande distorção na rede. A presença de dois polarons de cargas semelhantes confinados em regiões próximas resultam em uma repulsão muito maior que a presença de um bipolaron. Logo, este último tem sua formação favorecida por deixar o sistema em uma condição de menor energia em relação ao de dois polarons isolados <sup>34,35</sup>.

### 2.1.2 Eletroquímica e dopagem em polímeros conjugados

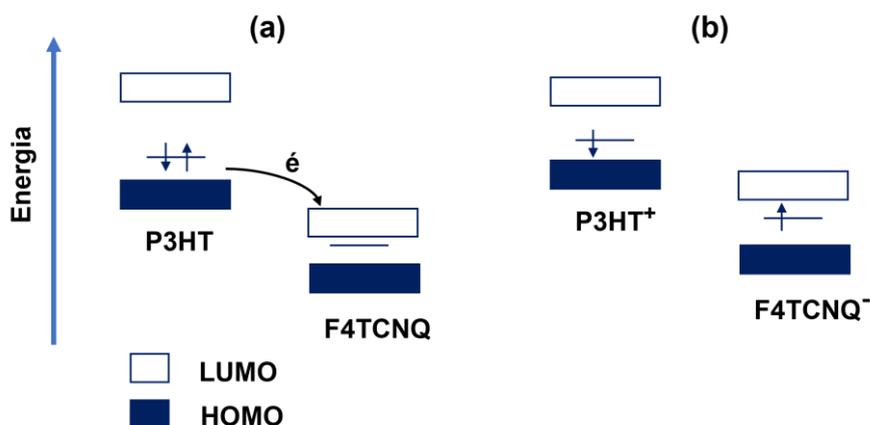
A eletroquímica é área da físico-química que estuda as relações de fenômenos elétricos e químicos envolvendo a transferência de elétrons entre sistemas distintos. Em grande parte, a eletroquímica está relacionada ao efeito de mudanças químicas causadas pela passagem de uma corrente elétrica, como observado em reações de oxirredução, além de ser utilizada para descrever a produção, conversão e armazenamento químico de energia <sup>38</sup>. Logo, esta área está presente no desenvolvimento de polímeros conjugados desde os primórdios, envolvendo condições que vão desde a síntese desses materiais até suas aplicações <sup>39</sup>.

Portanto, neste subcapítulo serão apresentados alguns dos conceitos já bem estabelecidos relacionados à eletroquímica associados aos polímeros conjugados. Em polímeros semicondutores, a eletroquímica é uma das estratégias mais utilizadas no processo de dopagem desses materiais, com propósito similar ao realizado em materiais inorgânicos, ou seja, aumentar sua condutividade pela incorporação ou remoção de cargas na estrutura de bandas do material <sup>38,39</sup>.

Para se entender tais processos, inicialmente se define as duas principais vias de dopagem, via rota química e via eletroquímica. Para exemplificar de forma mais clara tomemos o P3HT (poli(3-hexiltiofeno)) como material a ser dopado. Ao ser utilizada a rota química (Figura 6), o P3HT quando em contato com um agente oxidante, nesse caso F4TCNQ (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane), transfere espontaneamente um elétron de seu

HOMO (Figura 6 (a)), para o LUMO desta outra molécula (Figura 6 (b)). Isso ocorre porque o LUMO do F4TCNQ está em um nível de energia mais baixo que o HOMO do P3HT. Logo, essa transferência é termodinamicamente favorável e carrega o P3HT positivamente em relação ao seu estado inicial, ou seja, ele é transformado de sua forma neutra para oxidada apresentando buracos em sua estrutura <sup>40</sup>.

Figura 6 - Representação esquemática da reação de transferência de elétrons homogênea via rota química para o P3HT com F4TCNQ.



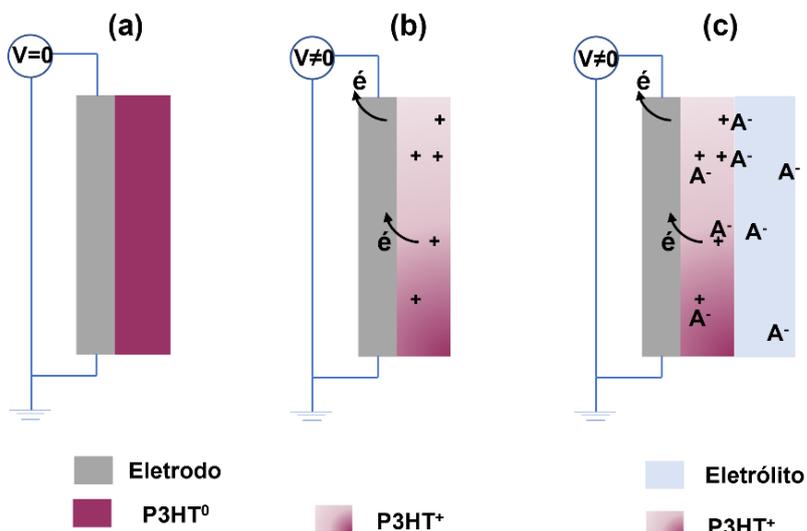
Fonte: própria autora.

A segunda forma e mais interessante para o presente estudo é rota eletroquímica. Agora, o processo de dopagem do P3HT ocorre por transferência heterogênea de elétron (Figura 7). Diferentemente do processo anterior, a força motriz para promover a oxidação do P3HT é uma fonte de energia externa, através da qual é aplicada uma diferença de potencial no eletrodo que está em contato com filme de P3HT (Figura 7 (a)). Nesse caso, elétrons do P3HT podem ser extraídos pelo eletrodo, desde que a diferença entre o HOMO do P3HT e a função trabalho do eletrodo seja energeticamente favorável. Essa situação pode ser entendida como uma oxidação do P3HT na interface com eletrodo (Figura 7 (b)). Esse processo é uma das formas de se criar defeitos como os descritos no item 2.1.1 e, portanto, modular a condutividade desses polímeros conjugados.

O processo de dopagem via eletroquímica é o princípio que está por trás do funcionamento dos dispositivos que serão objeto de estudo do presente trabalho, os transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs). Nesse caso, o filme está em contato com o eletrodo e um eletrólito de suporte. Ao ser promovida a oxidação do P3HT, íons de carga oposta são atraídos

para o interior do filme (Figura 7 (c)), que serão compensados por injeção de carga contrária pelo eletrodo, elevando a densidade de carga na cadeia conjugada.

Figura 7 - Representação esquemática do processo de transferência heterogênea de elétrons via eletrodo para o P3HT, (a) processo não iniciado, (b) oxidação via eletrodo; (c) migração de íons presentes no eletrólito para o interior do filme.



Fonte: própria autora.

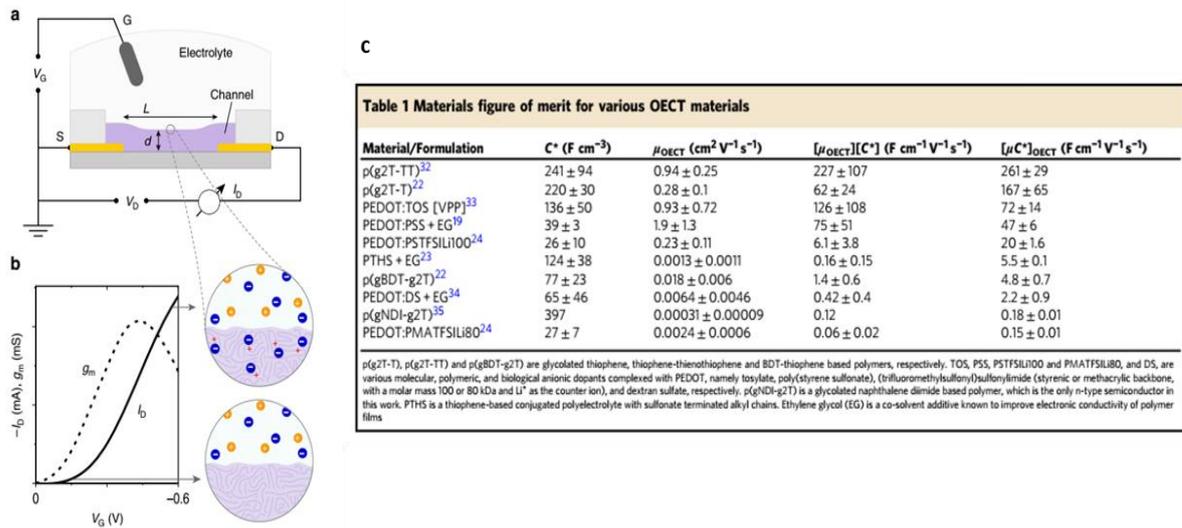
## 2.2 Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OEECTs)

OEECTs são dispositivos constituídos por uma camada de filme semicondutor orgânico, formando um canal entre dois eletrodos chamados “dreno” e “fonte”, sob a qual é adicionada uma solução eletrolítica. Tal solução é conectada a um terceiro eletrodo, normalmente o Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl), denominado de eletrodo “porta” (Figura 8 (a)).

As correntes entre dreno e fonte ( $I_d$ ), são moduladas pelo potencial efetivo no eletrodo “porta” ( $V_g$ ). A partir da aplicação de uma voltagem  $V_g$ , íons da solução eletrolítica migram para o interior do canal, interagindo eletroquimicamente com a camada polimérica e, assim, induzindo (ou removendo) estados polarônicos. Como consequência, o estado de dopagem do filme polimérico é alterado. Esse efeito de amplificação ou redução no sinal de corrente é produto da associação entre a permeabilidade iônica no volume do material polimérico, que é dada pela quantidade de íons absorvidos pelo canal, e representada pelo produto de uma grandeza denominada Capacitância volumétrica ( $C^*$ ), com a mobilidade eletrônica do polímero

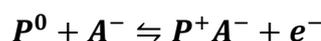
ativo ( $\mu$ ). De fato, o produto  $\mu C^*$  foi atualmente considerado a figura de mérito dos OEECTs e passou a ser a grandeza utilizada para comparar o desempenho desses dispositivos <sup>41,42</sup>. Uma vez que a solução eletrolítica penetra o polímero em grandes quantidades, os dispositivos tipos OEECTs exibem capacitâncias extremamente altas se comparado com os transistores de efeito de campo e, devido a isso, colocam-se entre os dispositivos de mais altos valores de transcondutância já reportados na literatura (Figura 8 (c)) <sup>43,44</sup>.

Figura 8 - a) Estrutura típica de um Transistor Eletroquímico Orgânico: O canal, limitado pelos contatos de dreno e fonte, é formado por um polímero condutor/semicondutor. Sob este polímero é adicionado uma solução eletrolítica, através do qual o dispositivo será modulado. b) Curva transfer ( $I_C - V_G$ ) para um dispositivo tipo-p em modo de acumulação ( $V_d < 0$  V) e sua respectiva curva de transcondutância ( $g_m$ ). c) Tabela comparativa para os valores de transcondutância em diversos transistores da literatura.



Fonte: Inal *et al* (2017) <sup>42</sup>

No que tange o funcionamento dos OEECTs, há dois modos distintos de operação: acumulação e depleção <sup>23</sup>. No modo de acumulação, o material encontra-se, inicialmente, em seu estado desdopado, (polímero neutro), sendo a corrente do canal é ditada exclusivamente pela condutividade natural do filme presente no canal (que é normalmente muito baixa). Logo, na ausência de  $V_G$ , o transistor estar em seu estado “desligado”. Ao ser aplicado o pulso no eletrodo porta ( $V_G$ ), íons do eletrólito penetram o volume do polímero, induzindo uma corrente de compensação entre o eletrodo de dreno e fonte ( $I_d$ ) que dopa o filme polimérico, aumentando a corrente do canal. Nessa situação, o transistor é dito estar em seu estado “ligado”. Em transistores tipo-p que operam em modo de acumulação, por exemplo, o processo eletroquímico pode ser explicado pela seguinte reação eletroquímica:



onde  $P$  é o polímero ativo,  $A$  é a espécie aniônica, e  $e^-$  é um elétron. Exemplos de OECTs que operam em modo de acumulação são os baseados em P3HT como camada ativa <sup>17</sup>.

Já no modo de depleção, o material encontra-se inicialmente em seu estado dopado e, portanto, a corrente no canal é geralmente alta. Nesse caso, o transistor está em seu estado “ligado” na ausência da voltagem de porta ( $V_g$ ). Este, por exemplo é o caso de OECTs à base de PEDOT:PSS. O PEDOT está inicialmente dopado positivamente, devido à interação com ânions do poliestireno sulfonado ( $PSS^-$ ), formando um complexo de transferência de carga  $PEDOT^+PSS^-$ . Após aplicação de  $V_g$  positivo, cátions da solução eletrolítica interagem com as moléculas de  $PSS^-$ , contrabalaneando-as. Para manter a necessidade de neutralidade do volume, buracos do  $PEDOT^+$  são extraídos pelos eletrodos do canal, desdopando-o. Nesse caso, a equação eletroquímica que representa esse modo de operação é a que se segue:



onde  $C$  é a espécie catiônica.

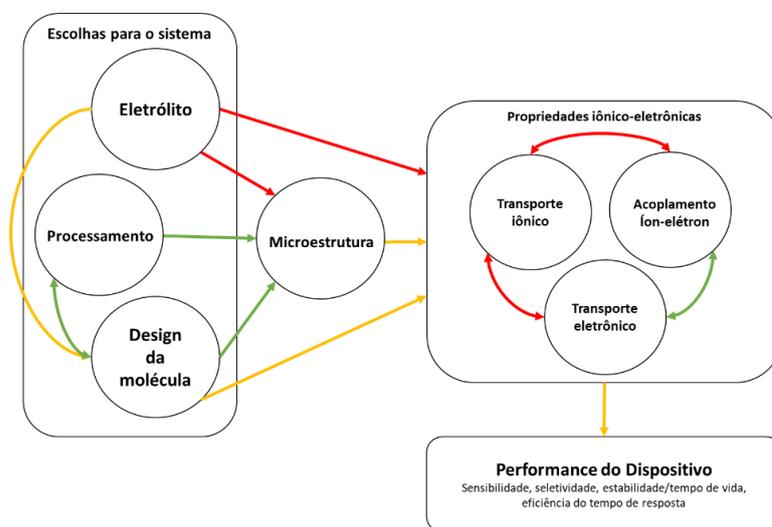
Independentemente do modo de operação dos OECTs, diversos fatores podem influenciar o comportamento eletro-iônico do dispositivo, dentre eles podemos citar: o tipo de material escolhido, característica do solvente do eletrólito, técnica de deposição dos filmes, espessura da camada ativa, além da morfologia e orientação das cadeias no filme polimérico <sup>8,42</sup>. Uma das dificuldades de se estudar essa camada está relacionada ao fato de que o polímero semiconductor mais utilizado na construção de OECTs é o Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) <sup>17,18</sup>. Tal material é adquirido comercialmente, e sua solução contém aditivos e estabilizadores, (em quantidades desconhecidas), tornando o trabalho de investigação bastante obscuro. Outra desvantagem associada ao uso do PEDOT:PSS é o fato do OECTs produzidos operarem em modo de depleção <sup>45</sup>. Conforme dito, por ser intrinsecamente condutor, o transistor está sempre ligado, (estado ON), e desliga ao aplicarmos um potencial positivo na porta. Tal característica é indesejada em muitas aplicações, especialmente em biossensores, dado o alto consumo de corrente elétrica pelo dispositivo. Entretanto avanços recentes quanto a engenharia do dispositivo, compreensão dos mecanismos de funcionamento dos OECTs e a proposição de novos polímeros conjugados permitiu o desenvolvimento de transistores eletroquímicos altamente eficientes, que operem em modo de

acumulação <sup>17,46</sup>. No tópico a seguir, discutiremos detalhes sobre polímeros que apresentam condução mista, especificamente aplicados aos OECTs.

### 2.2.1 Condutores mistos em OECTs

Os condutores mistos representam uma classe de materiais que é predominantemente composta por polímeros  $\pi$ -conjugados. Estes precisam, necessariamente, apresentarem a carga iônica intrinsecamente em sua estrutura ou permitirem serem solvatados pela presença de espécies iônicas móveis, oriundas de camadas eletrolíticas <sup>17</sup>. Tais materiais se dividem basicamente entre os que apresentam a espécie iônica em sua estrutura e aqueles em que a espécie é extrínseca. Dependendo da categoria da molécula, esses sistemas apresentarão morfologias, e mecanismos de transporte diferentes, o que influencia diretamente na performance dos OECTs <sup>8</sup>.

Figura 9 - Interrelação entre os diferentes parâmetros que afetam as propriedades de transporte iônico-eletrônico em sistemas orgânicos conjugados. Setas em verde são relações com bom entendimento, em amarelo áreas com avanços recentes e em vermelho correlações pouco exploradas até agora.



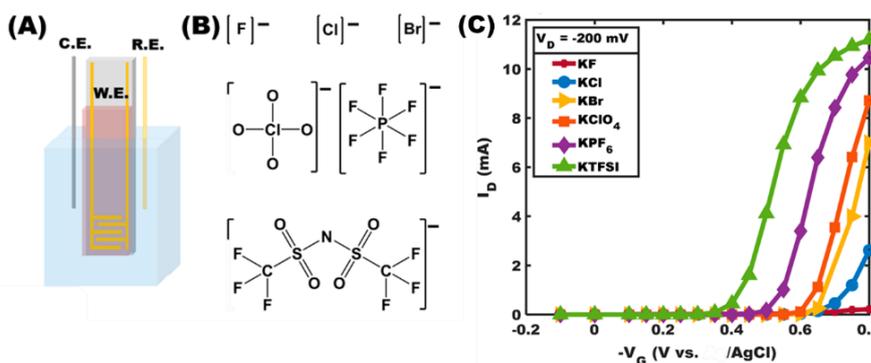
Fonte: Paulsen et al (2019) <sup>8</sup> com adaptações.

Apesar dos avanços no desenvolvimento de novos OECTs para diferentes aplicações, o mecanismo da transdução íon-elétron permanece, ainda, um dos campos mais controversos relacionados a parte fundamental de sua operação. Embora algumas correlações entre o transporte eletrônico e o acoplamento iônico-eletrônico venha sendo amplamente estudada em

polímeros conjugados, uma relação mais abrangente entre diferentes propriedades ainda não está bem estabelecida, conforme descrito por Paulsen *et al* (2020)<sup>8</sup>. Pode ser observada na Figura 9, e pelas conclusões do artigo, que os campos menos explorados na literatura estão relacionados a natureza do eletrólito e sua influência na microestrutura, indicados pelas setas em vermelho. Visto que há uma interação direta do eletrólito com a camada ativa, um estudo mais aprofundado relacionado a sua natureza e às interações íons-solventes-polímero, viriam a contribuir de forma significativa para o conhecimento dos mecanismos de transporte iônico.

Estudos relacionados à natureza do eletrólito têm demonstrado que o tamanho do íon afeta diretamente a operação do dispositivo<sup>47-51</sup>. Íons maiores tendem a dopar mais o canal, assim como reduzir a tensão de operação do OECT e exibir maiores correntes no canal dos transistores (Figura 10). Essa diferença pode ser atribuída a diferentes energias de ativação no processo de dopagem eletroquímica, dependendo da interação química dos polímeros com o eletrólito<sup>48,49</sup>, sendo necessário o desenvolvimento de modelos teóricos robustos, baseado em primeiros princípios termodinâmicos e eletroquímicos.

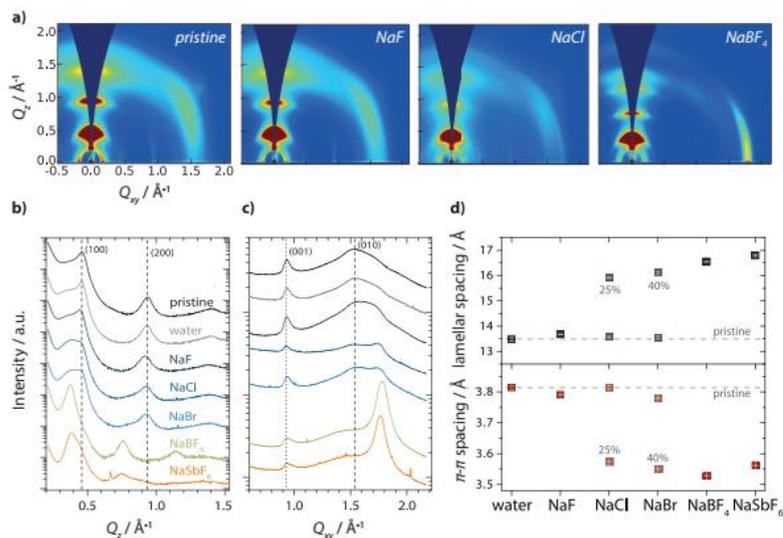
Figura 10 - Medidas para OECTs de P3HT (A) Geometria do dispositivo (B) Estrutura química dos ânions (C) Curvas de transferência características para seis diferentes eletrólitos mostrando o aumento da corrente de transistor para ânions maiores.



Fonte: Flagg *et al* (2018)<sup>48</sup>

Além disso, tem sido observado que o eletrólito altera a microestrutura do canal (Figura 11 (a) pelo aumento da distância entre o espaçamento  $\pi$ - $\pi$  (Figura 11(d)), proporcionalmente ao tamanho do íon.<sup>47</sup> Tais evidências são promissoras para o desenvolvimento e compreensão dos fundamentos de operação dos OECTs. No entanto, tais resultados ainda são prematuros, além de escassos na literatura. Sendo assim, há uma necessidade clara de trabalhos científicos que explorem aspectos fundamentais de sistemas mistos elétron-íon. Para tal, a literatura ainda carece de um robusto modelo teórico, fundamentado em processos básicos em OECTs para que tais trabalhos sejam realizados.

Figura 11 - a) Padrões de GIWAXS em 2D para filmes de p(g2T-TT) em seu estado original e após contato por 30 min em eletrólitos aquosos em diferentes sais de Na<sup>+</sup>. b) difração de raios-x em alta resolução especular e c) em incidência rasante quando filme submetido a contato em contato com eletrólitos aquosos em diferentes sais de Na<sup>+</sup>. d) variação na distância lamelar e espaçamento  $\pi$ - $\pi$  observada devido os diferentes íons.



Fonte: Cendra *et al* (2019) <sup>47</sup>.

Sendo assim, esta tese de doutoramento se propõe a cobrir essas duas lacunas, a saber: 1) desenvolvimento de modelos teóricos, baseados em primeiros princípios, que expliquem as características de saídas dos OECTs e, 2) explorar e compreender a influência do uso de diferentes espécies iônicas e solventes que compõe o eletrólito dos OECTs.

Em termos de modelamento em OECTs, o de Bernards e Malliaras, proposto em 2007, é o mais adotado e que visa explicar aspectos simples do funcionamento dos OECTs. A seguir, portanto, este modelo será discutido. Tal modelo se propõe a explicar curvas de saída de OECTs. No entanto, apesar de amplamente utilizado, trata-se de um desenvolvimento bastante simples e baseado apenas em equações “emprestadas” da eletrônica de silício tradicional. Não há, por exemplo, nenhum fundamento termodinâmico em sua base teórica.

### 2.3 Modelo de Bernard e Malliaras para OECTs

O modelo mais utilizado atualmente para explicar curvas de saídas de OECTs é o modelo de Bernard e Malliaras (B&M), publicado em 2007. Seu desenvolvimento se deu para

explicar o comportamento dos dispositivos em estado estacionário e, exclusivamente, para sistemas que operam no modo de depleção <sup>41</sup>.

A descrição do modelo de B&M parte do princípio que o dispositivo está operando em estado estacionário, ou seja, no modo de operação em que a corrente iônica proveniente do eletrólito, uma vez modulada pelo potencial no eletrodo de porta, permanece inalterada. Logo, o canal do dispositivo está completamente carregado/descarregado, o que, em termos eletroquímicos, seria dizer que há equilíbrio químico entre polímero reduzido, oxidado, cargas eletrônicas e íons dentro do canal. Uma vez atingido esse estado, a corrente no canal pode ser calculada a partir da lei de Ohm, onde:

$$J(x) = q\mu_e\rho(x)\frac{dV(x)}{dx} \quad (1)$$

onde  $J$  representa a densidade de corrente,  $q$  corresponde a carga elementar,  $\mu_e$  é mobilidade eletrônica,  $\rho(x)$  é a densidade de carga para um dado ponto no canal, e  $V$  é a diferença de potencial ao longo do canal. No modelo de B&M original, assume-se uma mobilidade eletrônica ( $\mu_e$ ) como sendo constante, o que geralmente não se aplica aos polímeros semicondutores.

No modelo, assume-se o acoplamento entre o circuito iônico e o circuito eletrônico através da Equação (2) para densidade de carga, em que se tem:

$$\rho = \rho_i \left(1 - \frac{Q}{q\rho_0 v}\right) \quad (2)$$

Nesta relação, a variável  $\rho_i$  corresponde a densidade de carga do material utilizado como camada ativa,  $Q$  é a carga total relacionada aos íons que migram do eletrólito para o interior do filme com a modulação de  $V_G$ , e  $v$  é o volume do canal. Uma vez que as cargas catiônicas  $Q$  assume um valor positivo, enquanto para o caso de cargas aniônicas seu sinal é negativo. Vale destacar que a Equação (2) foi descrita para polímeros que operam em modo de depleção, ou seja, já apresentam carga em seu interior. Posteriormente, nosso Grupo de Pesquisa, em particular Colucci e colaboradores, propuseram sua adaptação para dispositivos que operam em modo de acumulação, como sendo <sup>18</sup>:

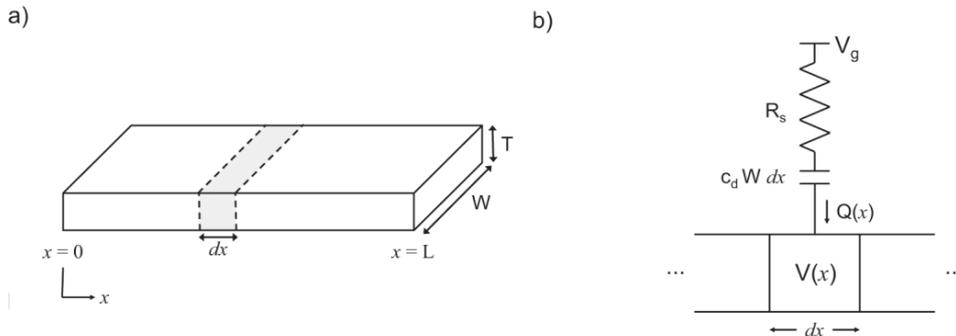
$$\rho = \left( \frac{Q}{qv} \right) \quad (3)$$

Nesse caso,  $\rho_i$  se torna insignificante visto que o canal ainda não foi oxidado. Para se determinar a carga total  $Q$  injetada a partir de  $V_G$ , B&M consideram o canal como sendo um capacitor ideal com uma capacitância  $C_d$ , logo  $Q$  pode ser assumida como por:

$$Q(x) = C_d \Delta V = C^* W T dx [V_G - V_{th} - V(x)] \quad (4)$$

Aqui,  $C^*$  representa a capacitância do filme por unidade de volume,  $W$  seria a largura do canal,  $T$  a espessura do filme (Figura 12). Originalmente B&M assumem a capacitância por unidade de área, porém recentemente a literatura da área passou a adotar a capacitância como sendo volumétrica, visto que os íons ocupam sítios no interior do filme e não apenas na superfície como nos dispositivos de efeito de campo <sup>52</sup>.  $V_{th}$  corresponde a voltagem de limiar, sendo um fator de correção introduzido no modelo que seria próximo ao potencial em que o dispositivo passaria a funcionar, ou seja, exibir corrente no canal.

Figura 12 - (a) Geometria do dispositivo usado no modelo de Bernard e Malliaras, (b) circuito equivalente usado para descrever o acoplamento entre os circuitos iônico e eletrônico.



Fonte: Bernards & Malliaras (2007) <sup>41</sup> com adaptações.

Pela combinação das Equação (1), (2) e (4), a lei ohm pode ser reescrita como:

$$J(x) = q\mu\rho \left[ 1 - \frac{\{C^*(V_G - V_{th} - V(x))\}}{q\rho_i} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (5)$$

Tomando os mesmos passos utilizando a Equação (1), (3) e (4), para o modo acumulação, se tem:

$$J(x) = \mu_e C^* (V_G - V_{th} - V(x)) \frac{dV(x)}{dx} \quad (6)$$

Integrando ambas as equações em função do comprimento do canal, permite o cálculo das equações finais para descrever a corrente do canal dos OECTs para o modo de depleção (Equação (7)) e acumulação (Equação (8)), onde  $L$  é o comprimento do canal e  $V_p = \frac{q\rho_i}{C^*}$ .

$$I = \frac{q\mu\rho_i WT}{L} \left(1 - \frac{(V_G - V_{th} - V_d/2)}{V_p}\right) V_d \quad (7)$$

$$I = \frac{WT\mu_e C^*}{L} (V_G - V_{th} - V_d/2) V_d \quad (8)$$

Veja que em ambas as equações é possível extrair o produto  $\mu_e C^*$  direto do ajuste de curvas experimentais. Apesar de bastante utilizado, o modelo de B&M não descrevem completamente as características das curvas de saída observadas no OECT. Isso é facilmente observado pela dependência quadrática da corrente com  $V_d$ . Nesse caso, a corrente de saturação do transistor não pode ser descrita pelo modelo. Isso é fruto da simplicidade teórica em que o modelo foi desenvolvido. Além disso, o modelo não nos permite o cálculo de nenhum parâmetro eletroquímico ou termodinâmico, visto que suas bases não contemplam princípios de físico-química – algo objetivado neste trabalho e fundamental na operação dos OECTs.

### 3 OBJETIVO

A partir do exposto, o presente estudo tem por objetivo principal propor e desenvolver um modelo que explique o funcionamento dos Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs), e que seja baseado em princípios básicos e fundamentais da termodinâmica de sistemas eletroquímicos. Além disso, objetiva realizar caracterizações experimentais necessárias, de forma a validar o modelo e discutir os eventuais parâmetros associados ao seu desenvolvimento. Por fim, esta tese visa explorar e compreender a influência do uso de diferentes espécies iônicas que compõe o eletrólito dos OECTs.



## 4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO ELETROQUÍMICO (e-OECT)

### 4.1 Termodinâmica de Sistemas Eletroquímicos

Algum dos conceitos relacionados à termodinâmica e sistemas eletroquímicos serão apresentados e considerados como fundamentação no desenvolvimento do modelo. Aqui assumiremos um sistema, (ou célula), no qual está ocorrendo uma determinada reação eletroquímica padrão. Termodinamicamente, reações químicas podem ser descritas em termos de sua energia livre, ou energia de Gibbs da reação ( $\Delta_r G$ ). Essa grandeza traz informações sobre a espontaneidade da reação e sua composição no equilíbrio. Uma das formas de escrevê-la é de acordo com a Equação (9) <sup>38,53</sup>.

$$\Delta_r G = \frac{\Delta_r G}{\Delta n} = \mu_P - \mu_R \quad (9)$$

onde  $\Delta n$  é a variação da quantidade das substâncias (ou matéria) durante a reação e  $\mu$  corresponde ao potencial químico do produto (P) e reagente (R), ou seja, a energia livre molar disponível para que as transformações químicas possam ocorrer. Tais potenciais químicos ( $\mu$ ) são dependentes da composição do sistema, uma vez que, estequiometricamente, quando um composto está presente em maior quantidade, sua formação será favorecida. Desse modo,  $\Delta_r G$  em função da composição da mistura passa então a ser descrita como a Equação (10) <sup>53</sup>.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \sum_i v_i \ln(c_i) \quad (10)$$

A Equação (10) então descreve a energia livre global de uma reação, em que  $\Delta_r G^\ominus$  é a energia livre padrão para quando os produtos e reagentes estão em seu estado padrão, (atividade unitária à pressão de 1 bar). Na relação,  $v_i$  são os coeficientes estequiométricos, e assumem valores positivos para produtos e negativos para reagentes. Quando  $\Delta_r G < 0$ , se tem uma reação espontânea, para  $\Delta_r G = 0$  a reação está em equilíbrio,  $\Delta_r G > 0$  os reagentes são favorecidos <sup>53</sup>.

Quando são consideradas reações eletroquímicas, ou seja, em que envolve a troca de elétrons entre fases à diferentes potenciais,  $\Delta_r G$ , estará relacionada à essa diferença de potencial elétrico nessas fases, através da Equação (11).

$$\Delta_r G = -zF\mathcal{E} \quad (11)$$

aquí  $z$  corresponde ao número de carga ou elétrons que participam da reação eletroquímica,  $F$  é a constante de Faraday, e  $\mathcal{E}$  é a força eletromotriz relacionada à essa reação - que em termos eletroquímicos é assumida convencionalmente da oxidação para a redução. Ao substituir a Equação (11) na Equação (10), obtém-se uma importante relação da termodinâmica de sistemas eletroquímicos, a Equação de Nernst (Equação (12))<sup>53</sup>.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\ominus - \frac{RT}{zF} \sum_i v_i \ln(c_i) = \mathcal{E}^\ominus - \frac{RT}{zF} \sum_i v_i \ln(a_i) \quad (12)$$

Essa Equação (12) descreve o potencial da célula para uma reação eletroquímica em equilíbrio, em função da composição do sistema. Ao ser considerada uma célula eletroquímica com eletrodos onde ocorrem diversas reações, o potencial global da célula será composto pela soma dos potenciais das reações individuais que ocorrem em cada eletrodo. Quando aplicada a uma interface eletrólito-eletrodo,  $\mathcal{E}$  assume o papel diferença de potencial naquele eletrodo,  $\mathcal{E}^\ominus$  é o potencial padrão de eletrodo da reação, o qual é definido para os compostos em seu estado padrão.  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $F$  é a constante de Faraday,  $z$  é o número de elétrons transferidos na reação. O argumento do logaritmo da Equação (12) pode ser escrito de duas formas, em função da concentração ( $c_i$ ) ou da atividade das espécies ( $a_i$ ), onde o primeiro caso é válido para ao caso de um sistema ideal e o segundo ao caso de um sistema real.<sup>53</sup>

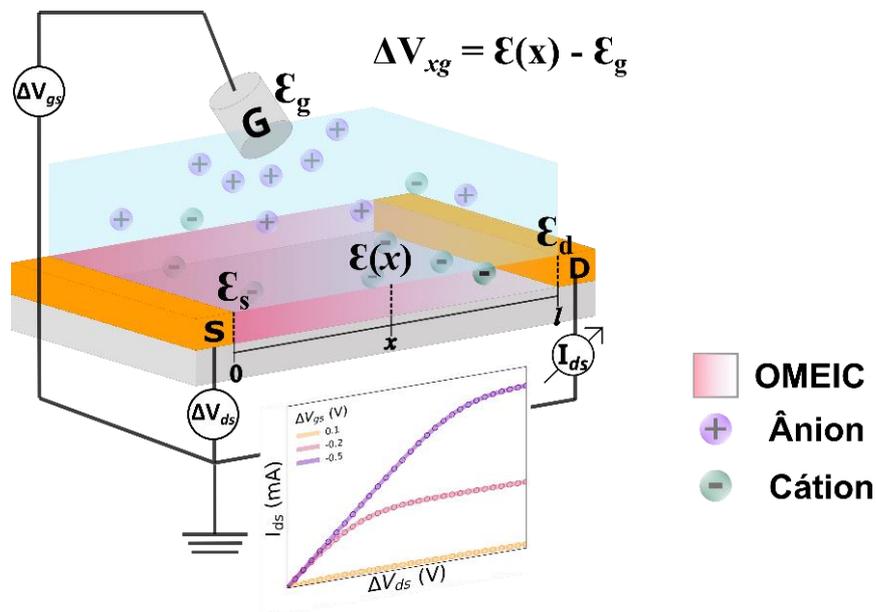
Outro ponto que precisa ser ressaltado, é que é impossível medir um potencial isolado (seja elétrico ou de qualquer outro tipo). Desta forma, estamos sempre medindo a diferença entre o potencial ou sistema de interesse em relação a uma referência. Na eletrostática, a referência do potencial elétrico é apontada para uma distância infinita sob vácuo e seu valor é por conveniência definido como zero. Neste caso, a diferença medida de potencial elétrico tem o mesmo valor que o potencial elétrico local porque o potencial elétrico local do vácuo é zero. Ao medir a tensão em um sistema eletroquímico, estamos medindo a diferença entre os potenciais de dois eletrodos sem saber seus valores exatos, apenas a sua diferença<sup>54</sup>.

Logo, os potenciais de interesse (medidos) (Equação (13)), são considerados como a diferença de potencial entre interfaces ( $\Delta V_{measured}$ ), ou seja, a diferença entre a primeira interface ( $\mathcal{E}_i$ ) com a segunda de referência ( $\mathcal{E}_r$ ). Tal diferença de potencial pode ser associada aos potenciais elétricos ( $\varphi$ ) e químicos ( $\mu$ ) de cada interface, através da relação abaixo:

$$\Delta V_{measured} = \varepsilon_i - \varepsilon_r = - \int_C \vec{\nabla} \left( -\varphi + \frac{\mu}{e} \right) \cdot d \vec{l} \quad (13)$$

Por conta disso, a escala eletroquímica de potencial é padronizada pela definição contra um eletrodo de referência. A IUPAC define o eletrodo de hidrogênio padrão (SHE) como sendo o zero da escala absoluta em eletroquímica, além disso, seu potencial pode ser convenientemente deslocado para a escala de vácuo. De forma mais prática, diversos eletrodos podem ser utilizados como eletrodo de referência, desde que estes sejam eletrodos não polarizáveis, ou seja, apresentem um potencial de eletrodo constante. Eletrodos de referência comumente utilizados são eletrodo de hidrogênio padrão (SHE), calomelano e eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em KCl saturado, para citar alguns <sup>55</sup>. A comunidade bioeletrônica costuma usar fios ou pastilhas de Ag/AgCl como eletrodos de porta, o que do ponto de vista eletroquímico o torna um eletrodo de quase referência. A principal distinção entre o eletrodo tradicional e o quase-referência reside no fato de que, no primeiro, o eletrodo está quimicamente isolado, enquanto no segundo, o eletrodo está em contato direto com o analito.

Figura 13 - Representação de um OEECT. G = eletrodo de porta (gate), S = eletrodo de fonte (source) e D = eletrodo de dreno (drain).



Fonte: Própria autora.

Conforme dito anteriormente, o dispositivo de escolha para construção de biossensores e plataformas de sensoriamento é o Transistor Eletroquímico Orgânico (OECT), sua estrutura típica é apresentada na Figura 13. O OECT consiste em um dispositivo de três eletrodos, dois dos quais padronizados, conhecidos como fonte e dreno, e conectados por um filme de polímero semiconductor, que define o canal do transistor. O terceiro eletrodo (porta) está imerso no eletrólito que fica no topo do canal do transistor. Durante a operação OECT, uma tensão de porta é aplicada e induz a migração de íons do eletrólito para o canal. Essa migração iônica altera a corrente que flui entre os eletrodos dreno e fonte, levando à modulação baseada no estado de oxidação do canal. Tendo esses conceitos em mente, o eletrodo Ag/AgCl utilizado com eletrodo de porta, será considerado no modelo aqui desenvolvido e atuando com o eletrodo de quase-referência.

#### 4.1 Desenvolvimento do Modelo: Comportamento Nernstiano (ou Ideal)

Na verdade, a escolha do fio Ag/AgCl como eletrodo de porta na OECT se deve à sua capacidade de atuar como eletrodo não polarizável na maioria das condições. Seu potencial de eletrodo permanece constante devido à rápida cinética da reação que ocorre no eletrodo descrito na Equação (14). Nessa reação, a prata ( $Ag^0$ ) está em equilíbrio com o cloreto de prata (AgCl), e a concentração de reagentes e produtos são constantes.



Dito isto, a Equação de Nernst, associada ao potencial do eletrodo para a reação Ag/AgCl em equilíbrio pode ser descrito como:

$$\mathcal{E}_{Ag/AgCl} = \mathcal{E}_{Ag/AgCl}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln c_{Cl^-} = \mathcal{E}_g \quad (15)$$

onde  $\mathcal{E}_{Ag/AgCl}^{\ominus}$  corresponde a + 0,222 V para redução de  $Ag^{38}$ , para a concentração constante de  $Cl^-$ . Considerando agora, o OECT como uma célula eletroquímica, durante a modulação do potencial aplicado ao eletrodo de porta, teremos a relação entre seu potencial e o potencial no canal, (considerando o potencial do eletrodo como uniforme e composto pela soma dos

potenciais de dreno, fonte e filme do canal). Logo, a tensão medida é dada pela diferença entre esses dois potenciais de eletrodo (Equação (16)).

$$\Delta V_{meas} = \mathcal{E}_{ch} - \mathcal{E}_g \quad (16)$$

A reação no eletrodo do canal é acoplada à oxidação/redução do material ativo entre a fonte e o dreno, e é dada pela reação idealizada resumida na Equação (17), conjuntamente com sua correspondente Equação de Nernst (Equação (18)). Aqui assume-se uma reação monovalente no canal, onde  $C_{Red^0}$  e  $C_{Ox^+}$  correspondem à concentração de espécies reduzidas e oxidadas respectivamente:



$$\mathcal{E}_{ch} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} \quad (18)$$

Nesta situação, a diferença de potencial do dispositivo pode então ser reescrita como:

$$\Delta V_{meas} = \mathcal{E}_{ch} - \mathcal{E}_g = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus} - \mathcal{E}_g - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} \quad (19)$$

Dado que os *pellets* de Ag/AgCl não são intrinsecamente eletrodos de referência, é difícil determinar claramente  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus}$  e  $\mathcal{E}_g$ . Portanto, por enquanto, tais potenciais serão resumidos em um potencial de eletrodo formal, definido como  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus} - \mathcal{E}_g$ . Assim, a Equação (19) descreve o potencial de eletrodo do canal, porém, dado que o interesse do presente estudo são Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECT), será necessário realizar algumas aproximações. A primeira está associada ao processo de oxidação do canal, e a densidade de carga gerada no dispositivo como resultado desse processo. Foi assumido a existência de uma densidade total de estados disponíveis, e que corresponde à contribuição total da concentração de portadores ( $\rho_0$ ) (Equação (20)), de espécies reduzidas e oxidadas. Onde,  $\rho$  é igual a  $C_{Ox^+}$ , ou seja, o desenvolvimento aqui é realizado para materiais tipo-*p*, e as considerações para o caso de ser utilizado material tipo-*n* no canal podem ser encontradas no material em Apêndice 3. Isso permite reescrever a Equação (19) como Equação (21). Observe que  $\rho$  e  $\rho_0$  serão expressos como mol cm<sup>-3</sup> ao longo deste texto, de acordo com as convenções eletroquímicas padrão, logo todas as unidades relativas as concentrações serão expressas nas mesmas unidades.

$$\rho_0 = C_{Red^0} + C_{Ox^+} \quad (20)$$

$$\Delta V_{meas} = \varepsilon_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} = \varepsilon_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \quad (21)$$

Ademais, o canal do transistor será considerado unidimensional. Isto implica que qualquer movimento iônico através das espessuras do canal será desprezado. A mobilidade eletrônica ( $\mu_e$ ) é assumida constante, o que parece ser válido, dadas as baixas tensões de operação dos OECTs. Sob essas suposições, para cada posição  $x$  ao longo do canal, haverá um potencial local dado pela Equação (22). Este estará relacionado à concentração local das espécies  $C_{Red^0}$  e  $C_{Ox^+}$ , o que permite reescrever a Equação (22), como Equação (23), assumindo as considerações aplicadas as Equações (20) e (21).

$$\Delta V_{xg} = \varepsilon(x) - \varepsilon_g \quad (22)$$

$$\Delta V_{xg} = \varepsilon(x) - \varepsilon_g = \varepsilon_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\rho_0 - \rho(x)}{\rho(x)} \quad (23)$$

Rearranjando a Equação (23), é possível obter a densidade local de portadores ( $\rho(x)$ ) como Equação (24):

$$\rho(x) = \frac{\rho_0}{1 + \exp \left[ -\frac{F}{RT} \left( \varepsilon(x) - \varepsilon_g - \varepsilon_{pol}^{\ominus'} \right) \right]} \quad (24)$$

Conhecendo-se a concentração local de portadoras em função da extensão do canal, associada a lei de Ohm (Equação (25)), e utilizando da Aproximação Gradual do Canal <sup>56</sup> é possível derivar uma expressão analítica para descrever a corrente de dreno ( $I_{ds}$ ) para o OECTs operados em estado estacionário.

$$J(x) = -F\mu_e\rho(x) \frac{d\varepsilon(x)}{dx} \quad (25)$$

A lei de Ohm (Equação (25)) assume a forma da Equação (26), considerando a concentração de portadores anteriormente definida, (Equação (25)).

$$J(x) = -F\mu_e\rho_0 \frac{1}{1 + \exp \left[ -\frac{F}{RT} \left( \varepsilon(x) - \varepsilon_g - \varepsilon_{pol}^{\ominus'} \right) \right]} \frac{d\varepsilon}{dx} \quad (26)$$

Para obter a equação do canal, a Equação (26) é então expressa em termos dos parâmetros geométricos do canal, com  $w$ ,  $h$  e  $l$  representando a largura, espessura e comprimento do canal em centímetros, respectivamente, a qual pode ser prontamente integrada para gerar a equação mestra abaixo (para mais detalhes do processo de integração, consultar **Apêndice A**):

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu_e \rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (27)$$

Os potenciais aplicados nos eletrodos de porta ( $\Delta V_{gs}$ ) e dreno ( $\Delta V_{ds}$ ) podem ser reescritos em função dos potenciais de eletrodo ( $\mathcal{E}$ ) (Equações S8 – S10 – Apêndice A). Assim feitos, a Equação (27), então assume a forma da Equação (28). Esta descreve a corrente que passa pelo canal do OECT para o estado estacionário em termos de diferença de potencial que pode ser medida/aplicada nos eletrodos do dispositivo:

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu_e \rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (-\Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (28)$$

Vale ressaltar que o mesmo tratamento pode ser aplicado a dispositivos operados com material tipo- $n$  como camada ativa de OECT. Detalhes sobre o desenvolvimento e suas respectivas equações podem ser encontrados no **Apêndice B**. A equação final da corrente de drenagem para a camada ativa do tipo  $n$  é mostrada na Equação (29):

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu_e \rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (29)$$

As inéditas Equações (28) e (29) possuem três parâmetros de ajuste:  $\mu_e$ ,  $\rho_0$  e  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , onde  $\mu_e$  e  $\rho_0$  figuram como um produto. O termo  $\mu$  representa a mobilidade eletrônica do material utilizado no canal, e  $\rho_0$  descreve sua densidade de portadores gerada pelas reações redox do canal. Para validar o modelo, as curvas teóricas de saída da OECT foram reconstruídas usando a Equação (28). Em termos de análise dimensional, o produto  $\mu \rho_0 F$  tem  $S \text{ cm}^{-1}$  como unidade, o que nos permite reescrever a Equação (28) em termos da condutividade máxima do canal ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ), conforme mostrado na Equação (30):

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (-\Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (30)$$

No presente modelo,  $\sigma_{m\acute{a}x}$  assume o papel de figura de m茅rito em contraste ao  $\mu C^*$ , amplamente adotado pela comunidade de OEET para avaliação da performance desses dispositivos. Tal figura foi proposto por Inal *et al* (2017)<sup>42</sup>, através do modelo de Bernard & Malliaras (B&M)<sup>41</sup>, proposto inicialmente em 2007. Este produto é uma representação do transporte iônico-eletrônico, através do produto entre a mobilidade eletrônica ( $\mu$ ) e a capacitância volumétrica do filme semicondutor ( $C^*$ ). No modelo de B&M, é assumido que o canal pode ser descrito através de circuito RC equivalente, onde a contribuição iônica será dada por um capacitor ideal, acoplado ao modelo através da densidade de portadores. Apesar de  $\mu C^*$  ser capaz descrever tendências observadas em OEETs, a origem de  $C^*$  carece de uma fundamentação acerca das características intrsecas da interação polímero-eletrólito. Por outro lado,  $\sigma_{m\acute{a}x}$  aqui proposto, tem sua origem acoplada a densidade total de portadores ( $\rho_0$ ), introduzido através da equação de Nernst e lei da conservação de massa. Para tal, é assumido unicamente a condição de equilíbrio eletroquímico no canal do dispositivo. Isso permite que  $\sigma_{m\acute{a}x}$  carregue informaoes que estão correlacionadas as interaoes polímero-eletrólito através dos outros parâmetros de ajuste do modelo ( $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ ) e  $\gamma$ , os quais serão introduzidos e discutidos nos tpicos posteriores. Portanto, aqui  $\sigma_{m\acute{a}x}$  pode ser interpretada com a condutividade máxima ou, alternativamente, a capacidade máxima de dopagem por espécies iônicas que o canal suportaria, para o dado sistema polímero-eletrólito. Percebe-se uma similaridade com o produto  $\mu C^*$  proposto por Inal e colaboradores. No entanto, nosso  $\sigma_{m\acute{a}x}$  configura-se como um fator de m茅rito mais eficiente (e fundamentado) para descrever os OEETs.

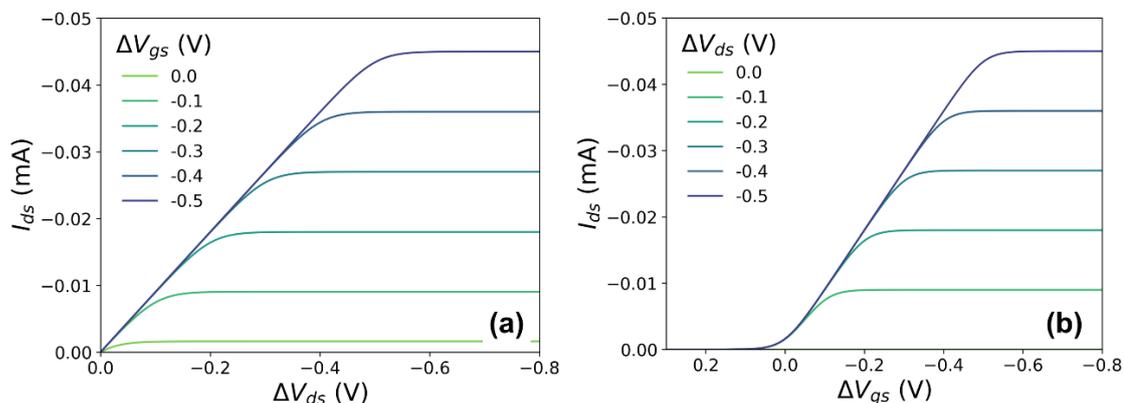
As curvas reconstruídas de saída e transferência a partir da Equação (28) são apresentadas na Figura 14. Elas exibem formato semelhante aos observadas em curvas reais de saída dos OEETs: um aumento linear inicial da corrente, seguido por um regime de saturação. Veja, ainda assim, que em termos da forma da corrente, o modelo descreve regiões lineares e de saturação das curvas de transistores, fato não possível com o tradicional Modelo B&M.

No entanto, ao observar os detalhes do formato das curvas simuladas da Figura 14, percebe-se que a transição entre a região linear e a de saturação  confinada em um curto intervalo de potencial de dreno. Em curvas experimentais reais, no entanto, tal transição é, normalmente, mais suave e se espalha por um intervalo maior de potenciais de dreno. No tpico

seguinte, abordaremos exatamente essa distinção, com a extensão do modelo para o caso de comportamento não-ideal (ou não-Nerstiano).

Figura 14 - Curvas de saída (a), transferência (b) e reconstruídas para o comportamento ideal, considerando um material tipo-*p* no canal. Aqui foram utilizados os seguintes parâmetros  $w = 1,5$  mm,  $h = 100$  nm,  $l = 250$  um,

$$\sigma_{m\acute{a}x} = 1,5 \text{ S cm}^{-1}, \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} = 0 \text{ V}, T = 298,15 \text{ K}.$$



Fonte: própria autoria

#### 4.2 Comportamento Não-Nerstiano (ou não-ideal)

Resultados experimentais demonstram que os polímeros conjugados se comportam de maneira não ideal. Normalmente, uma reação ideal que obedece a equação de Nernst possui um fator pré-logaritmo  $RT/zF$ , onde  $z$  é um número inteiro, representando o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica<sup>38</sup>. No entanto, a literatura de polímeros semicondutores tem constantemente reportado que esse fator, quando medido, apresenta um valor fracionário<sup>57-59</sup>. Este efeito sobre o ‘ $z$ ’ fracionário também foi observado em algumas reações eletroquímicas de moléculas aromáticas adsorvidas em diferentes eletrodos<sup>58,60</sup>. Diversas hipóteses sobre os princípios físico-químicos que levam a esta não idealidade foram propostas, a primeira delas foi considerar esse ‘ $z$ ’ fracionário como resultado das interações entre cadeias poliméricas vizinhas durante a reação redox<sup>58,60-62</sup>. Esse fenômeno também foi associado ao estresse mecânico sofrido pelo filme devido à inserção de íons e solventes do eletrólito<sup>59,63-65</sup>. Além dos efeitos de estresse mecânico, é apontado que simultaneamente poderia haver alterações das interações eletrostáticas entre polarons e bipolarons do polímero semicondutor enquanto ele é oxidado/reduzido<sup>61</sup>.

É concebível que a injeção de contra-íons no polímero leve a rearranjos estruturais do filme, resultando em mudanças significativas na densidade – e conseqüentemente no seu volume – à medida que o potencial no eletrodo de porta é modulado<sup>59,65</sup>. Na verdade, este fenômeno foi observado experimentalmente em condutores mistos orgânicos por Bischak *et al* (2020)<sup>66</sup>. No estudo, os autores investigam a transição de fase estrutural durante a oxidação eletroquímica por injeção de íons em três diferentes materiais à base de tiofeno, P3HT, P3MEEMT (poli(3-([2-(2-metoxietoxi)etoxi]metil)-tiofeno-2,5-diil) e PB2T-TEG (poli[2,5-bis(tiofenil)-1,4-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)-etoxi)benzeno])). Em seus achados, o P3HT e PB2T-TEG foram capazes de sofrer transições de fase, onde o segundo apresentou um processo completamente reversível durante a dopagem eletroquímica. Tal fenômeno foi acompanhado pela formação de interações entre as cadeias principais no estado oxidado. Além disso, os autores relataram que esses materiais apresentam separações de fase entre regiões ricas e pobres em íons em potenciais de operação intermediários.

O aumento do volume do polímero pode induzir deformações nas cadeias poliméricas, levando a alterações no comprimento médio de conjugação. Esta modificação terá impacto no equilíbrio entre as populações polaron e bipolaron e, posteriormente, nas interações entre sítios carregados<sup>59,65</sup>. Além disso, por se tratar de materiais semicristalino, é improvável que haja uma distribuição homogênea dos sítios redox, e a distribuição dessas populações pode, na verdade, ser dependente do potencial durante a operação do dispositivo. Tais observações também foram relatadas por Cavassin *et al* (2023)<sup>67</sup>, onde os autores demonstram que o processo de formação de polaron e bipolaron e a dopagem eletroquímica diferem de regiões ordenadas para regiões desordenadas em P3HT, onde os bipolarons foram encontrados preferencialmente em regiões desordenadas enquanto os polarons estavam nas regiões ordenadas, o que vai de acordo com o previamente reportado por Bischak *et al* (2020)<sup>66</sup>.

De qualquer forma, até o momento é impossível excluir qualquer um desses processos, uma vez que a maioria dos eventos acima mencionados podem ocorrer simultaneamente e não podem ser medidos separadamente por meio de experimentos de corrente-potencial, como as curvas de caracterização tradicional para transistores. Entretanto, exercem forte efeito sobre o comportamento do semiconductor e por consequência do OECT. Assim, se faz necessário substituir o termo  $z$ , não fracionário, por  $\gamma$  para fazer uma distinção com  $z$  para o caso ideal. Agora, a equação de Nernst para uma reação monoeletrônica passa a ser descrita como a Equação (31):

$$\mathcal{E}_{non-id} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{\gamma F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} \quad (31)$$

Do ponto de vista termodinâmico, o  $\gamma$  corresponde ao desvio do comportamento ideal que pode ser interpretado como um excesso de energia livre acrescido ao sistema ideal. Para tal, recorreremos às considerações iniciais adotadas no desenvolvimento do modelo, novamente assumindo uma reação monoeletrônica. Conforme apontado no item 4.1, o argumento do logaritmo da Equação de Nernst (12) pode ser escrito em função da concentração das espécies ( $c_i$ ) que participam da reação ou de suas atividades ( $a_i$ ), onde essas duas grandezas são consideradas iguais para os casos de misturas, reações e soluções ideais (condição que foi assumida no desenvolvimento do modelo). Para soluções reais, haverá um desvio entre a concentração e atividade: essas duas grandezas estarão relacionadas através de  $a_i = \gamma_i c_i$ , onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade e mede o grau de desvio do comportamento real em relação ao comportamento ideal. Desse modo, a Equação de Nernst também pode ser rescrita como a Equação (32), caso geral para sistemas eletroquímicos<sup>53,55</sup>.

$$\mathcal{E}_{non-id} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0} \gamma_{Red}}{C_{Ox^+} \gamma_{Ox^+}} \quad (32)$$

Quando  $\gamma_i = 1$ , a condição de idealidade é satisfeita e  $a_i = c_i$ , retornando à Equação para o caso ideal<sup>53</sup>. Expandindo o produto do logaritmo da Equação (32) para Equação (33), tem-se três termos, onde os dois primeiros correspondem ao potencial do sistema ideal ( $\mathcal{E}_{id}$ ), e o terceiro ao excesso associado ao sistema (Equação (34)) e apresentará a forma da Equação (35).

$$\mathcal{E}_{non-id} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Red}}{\gamma_{Ox^+}} \quad (33)$$

$$\mathcal{E}_{exc} = \mathcal{E}_{non-id} - \mathcal{E}_{id} \quad (34)$$

$$\mathcal{E}_{exc} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{Red}}{\gamma_{Ox^+}} \quad (35)$$

O mesmo procedimento pode ser aplicado para a Equação de Nernst no caso ideal (Equação (12)) e a Equação (31), para as quais o excesso assumirá a forma da Equação (36):

$$\mathcal{E}_{exc} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \quad (36)$$

Essas duas Equações (35) e (36), podem ser igualadas, o que demonstra que:

$$\frac{1}{\gamma} \ln \frac{C_{Red^0}}{C_{Ox^+}} = \ln \frac{C_{Red^0} \gamma_{Red}}{C_{Ox^+} \gamma_{Ox^+}} \quad (37)$$

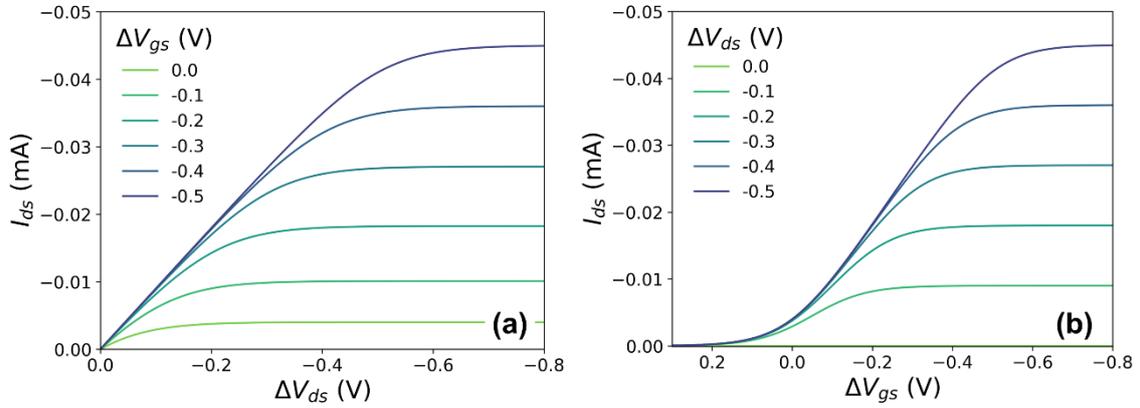
O termo a esquerda da igualdade corresponde ao termo do logaritmo da Equação (31), enquanto o termo a direita ao respectivo na Equação (32). Conforme reportado pela literatura, e pelo aqui desenvolvido, esse valor de  $\gamma$  fracionário medido para o número de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas de polímero semicondutores é resultado das diversas interações que acompanharão a reação de oxirredução como as interações solvente-íon, íon-polímero, polímero-polímero e solvente-polímero. Esses fenômenos levam a um sistema não ideal, ao qual está associado um excesso de energia livre e desvio da atividade em relação a concentração. Uma vez que através das medidas de caracterização do OECT até o momento não é possível quantificar os valores de  $\gamma_{Red}$  e  $\gamma_{Ox^+}$ , optamos por utilizar a Equação (31), considerando o termo  $\gamma$ , no desenvolvimento do modelo para incluir essas interações no comportamento dos dispositivos. Em estudo futuro,  $\gamma_{Red}$  e  $\gamma_{Ox^+}$  serão aprofundados e, eventualmente, passíveis de serem extraídos direto das curvas de corrente-voltagem de OECTs.

Aqui,  $\gamma$  possui um valor fracionário, variando de  $0 < \gamma \leq 1$ , representando o desvio do comportamento ideal. Conseqüentemente, a equação que descreve a corrente de dreno ( $I_{ds}$ ) para um comportamento não-Nernstiano pode então ser reescrita como a Equação (38):

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \frac{RT}{\gamma F} \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (-\Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (38)$$

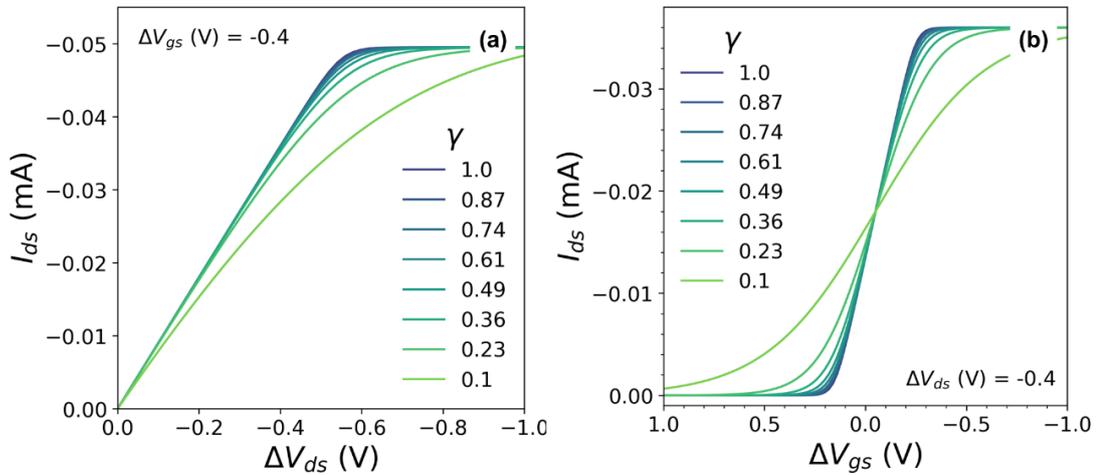
A partir da inserção do fator  $\gamma$ , as curvas de saída projetadas apresentam uma transição mais suave do regime linear para o regime de saturação (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.**), em contraste com a região íngreme desta região exibida pelo comportamento ideal (Figura 14). A variação de  $\gamma$  para valores fracionários e seu efeito no formato das curvas de saída e transferência para um  $\Delta V_{gs} = -0,5$  V e  $\Delta V_{ds} = -0,5$  V, podem ser observados na Figura 16, respectivamente. À medida que  $\gamma$  se aproxima de um valor inteiro a transição do regime linear para o regime de saturação torna-se mais pronunciada, o que dependerá da dinâmica do sistema conforme explicado previamente.

Figura 15 - Curvas de saída (a) e transferência (b) reconstruídas para o comportamento não-ideal (não Nernstiano), considerando um material tipo-*p* no canal. Aqui foram utilizados os seguintes parâmetros  $w = 1,5$  mm,  $h = 100$  nm,  $l = 250$  um,  $\sigma_{m\acute{a}x} = 1,5$  S cm<sup>-1</sup>,  $\mathcal{E}_{pot}^{\ominus'} = 0$  V,  $T = 298,15$  K,  $\gamma = 0.4$ .



Fonte: própria autoria

Figura 16 - Efeito da variação gama na forma da curva de (a) saída para  $\Delta V_{gs} = -0.4$  V e (b) transferência  $\Delta V_{ds} = -0.4$  V. Aqui foram utilizados os seguintes parâmetros  $w = 1,5$  mm,  $h = 100$  nm,  $l = 250$  um,  $\sigma_{m\acute{a}x} = 1,5$  S cm<sup>-1</sup>,  $\mathcal{E}_{pot}^{\ominus'} = -0.15$  V,  $T = 298,15$  K.



Fonte: própria autoria

### 4.3 Corrente de Saturação

Matematicamente, a corrente de saturação do canal pode ser obtida a partir da Equação (39) para materiais tipo- $p$ . Por definição, a corrente de saturação para as curvas de saída, é aquela em que a corrente no canal do dispositivo é constante e, portanto, independente de  $\Delta V_{ds}$  - situação atingida quando considera-se a voltagem aplicada no dreno ( $\Delta V_{ds}$ ) tende a  $-\infty$  (caso de polímero tipo  $p$ ). Portanto a seguinte abordagem pode ser realizada para o cálculo da corrente de saturação:

$$\lim_{\Delta V_{ds} \rightarrow -\infty} I_{ds} = I_{ds(Sat)} \quad (39)$$

Aplicando o limite discutido, obtém-se a Equação (40). Esta descreve a corrente para região de saturação do canal como sendo função apenas de  $\Delta V_{gs}$ .

$$I_{ds(Sat)} = -\frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \frac{RT}{\gamma F} \ln \left[ \left[ 1 + \exp \left[ -\frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right] \right] \right] \quad (40)$$

#### 4.4 Transcondutância ( $g_m$ ) (caso ideal e não ideal);

Um parâmetro também utilizado como indicativo da performance de um OECT é sua transcondutância ( $g_m$ ). Esta é obtida a partir da derivada da corrente de dreno em função do potencial aplicado no eletrodo de porta ( $\Delta V_{gs}$ ). Abaixo são apresentadas as equações de transcondutância para o caso ideal (Equação (41)) e não ideal (Equação (42)).

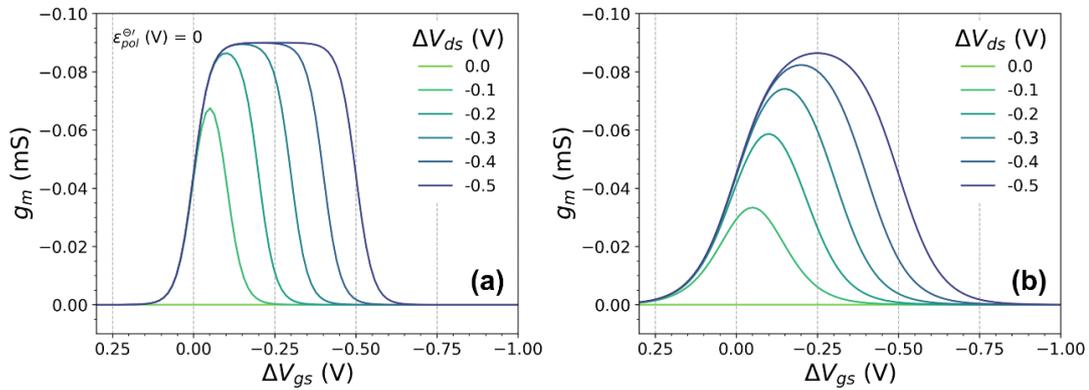
$$g_m = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} - \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (41)$$

$$g_m = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} - \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (42)$$

Essa grandeza pode ser interpretada como a taxa de variação da corrente do estado OFF para ON, e, portanto, indicando a capacidade de amplificação do transistor. OECTs que apresentam elevada transcondutância possuem maior sensibilidade aos compostos participantes das reações presentes no dispositivo, sendo um parâmetro relevante principalmente para aplicações em biossensores. Na Figura 17 (a) e (b), estão representadas as projeções para

algumas famílias de curvas de transcondutância para o caso não ideal e não ideal, respectivamente.

Figura 17 - Transcondutância para caso (a) ideal e (b) não ideal,  $\gamma = 0.4$ . Aqui foram usados os seguintes parâmetros  $w = 1.5$  mm,  $h = 100$  nm,  $l = 250$  um,  $\sigma_{m\acute{a}x} = 1.5$  S cm<sup>-1</sup>,  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} = 0$  V e  $T = 298.15$  K



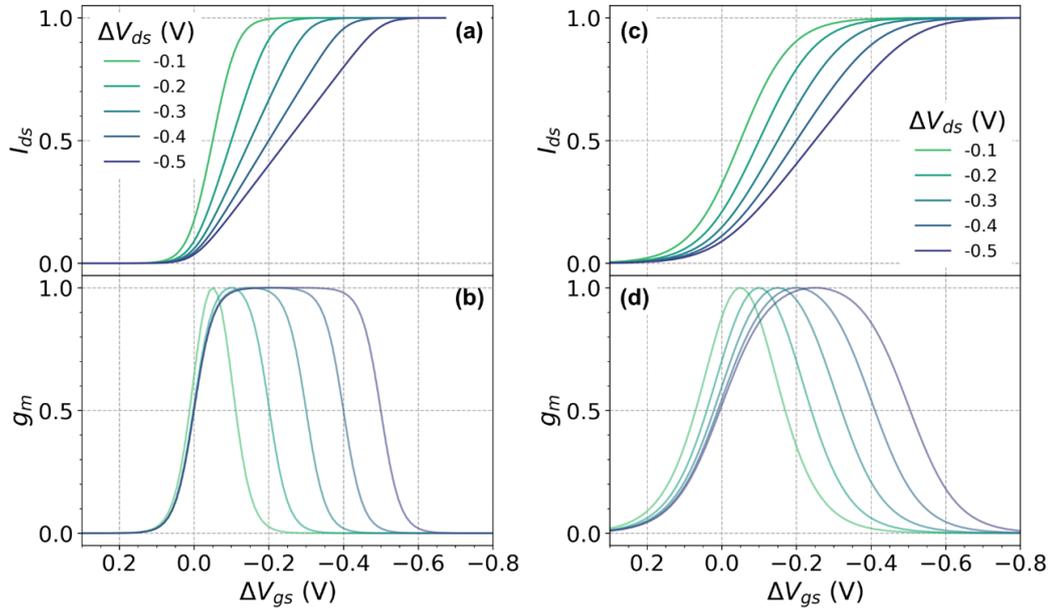
Fonte: própria autoria

Em ambos os casos, o pico da transcondutância ( $g_{m,m\acute{a}x}$ ) não ocorre nos potenciais máximos do eletrodo de porta. Outra observação é que seu valor se desloca com a modulação no potencial do eletrodo de dreno para valores mais negativos o que vem sendo relatado na literatura <sup>51,68,69</sup>. Adicionalmente, em ambos os casos, as curvas apresentam um formato chamado *bell-shaped* <sup>68</sup>. Para um melhor entendimento da origem desse formato, foram plotadas as curvas teóricas de transferência e suas transcondutâncias, ambas normalizadas, para o caso ideal e não ideal (Figura 18).

É possível verificar que para potenciais positivos no eletrodo de porta, não há a presença de corrente no canal, e, portanto, sua transcondutância permanece em zero. Conforme  $\Delta V_{gs}$  se torna mais negativo, temos início da passagem de corrente no canal correspondendo a região de crescimento da transcondutância, até que ela atinge o seu máximo. Observe que para o caso ideal, esse máximo de  $g_{m,m\acute{a}x}$ , vem acompanhado de um platô que aumenta conforme o potencial aplicado em  $\Delta V_{ds}$ , o que na curva de transferência corresponde a sua região linear. Após o  $g_{m,m\acute{a}x}$ , a transcondutância torna a reduzir até zero novamente, o que para os potenciais mais negativos de  $\Delta V_{gs}$  corresponde à região de saturação da curva de transferência.

Figura 18 – Curvas de corrente de dreno e transcondutância normalizadas para (a), (b) caso ideal e (c), (d) não ideal, respectivamente. Aqui foram usados os seguintes parâmetros  $w = 1.5 \text{ mm}$ ,  $h = 100 \text{ nm}$ ,  $l = 250 \text{ um}$ ,

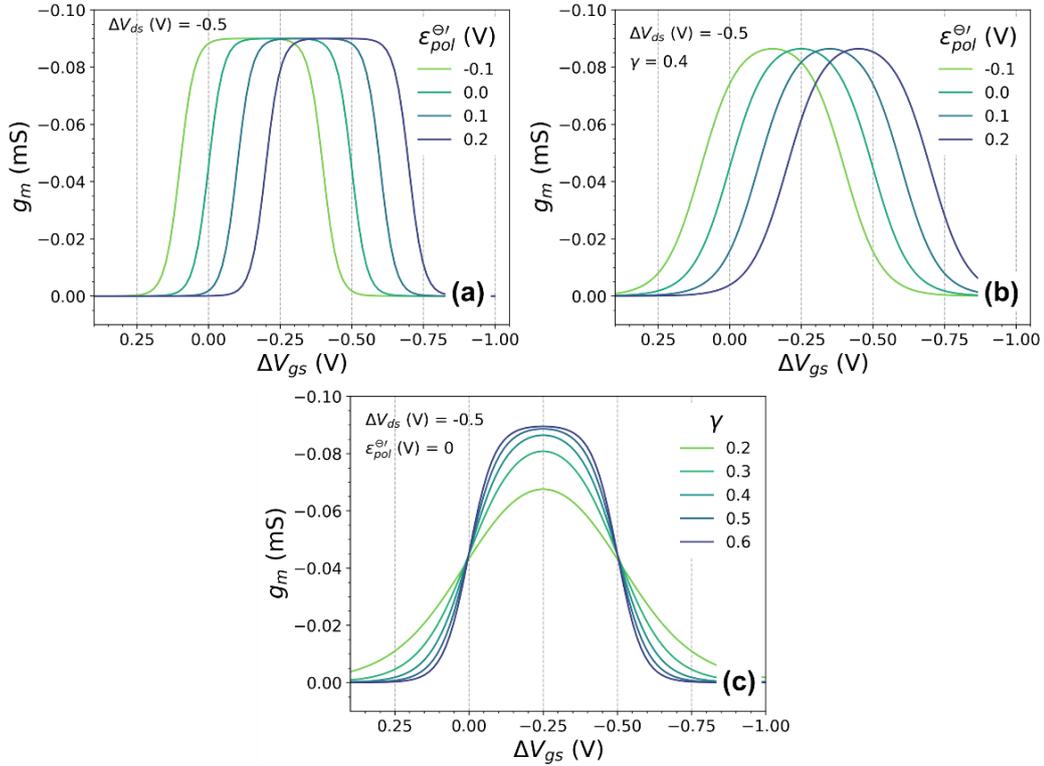
$$\sigma_{m\acute{a}x} = 1.5 \text{ S cm}^{-1}, \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} = 0 \text{ V}, T = 298.15 \text{ K}, \text{ e } \gamma = 0.4$$



Fonte: própria autoria

Entretanto, no presente estudo, com esse propósito, será realizada uma breve análise qualitativa conduzida em termos dos parâmetros de ajuste utilizados no modelo e seus efeitos sobre o formato da curva. Para tal, foram plotadas as curvas de  $g_m$  variando  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  e  $\gamma$  para avaliar separadamente sua influência sobre o caso ideal e não ideal (Figura 19). Observa-se que ocorre um descolamento da curva para potenciais mais negativos com o aumento de  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  para valores positivos, tanto para o caso ideal (Figura 19 (a)), quanto o não ideal (Figura 19 (b)), e portanto da faixa de potencial de operação do dispositivo. Esse descolamento é tido como proporcional ao  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , uma vez que o potencial associado com  $g_{m,m\acute{a}x}$  se desloca aproximadamente à  $\sim \Delta V_{gs} (V) \rightarrow \frac{\Delta V_{ds}}{2} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ . Por outro lado, este parâmetro não exerce efeito sobre a forma da curva, fato que é esperado, uma vez, que conforme será abordado nos próximos tópicos,  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  está relacionado com a facilidade de se promover o processo de dopagem do canal. Discussão essa, que será aprofundada no item 4.5, em sequência ao presente texto. Já  $\gamma$  (Figura 19 (c)) está diretamente relacionado ao alargamento de tais curvas, assim como observado para a forma das curvas de saída e transferência (Figura 16). Para valores próximos de 0, o alargamento da curva é acompanhado de uma redução na intensidade de  $g_{m,m\acute{a}x}$ .

Figura 19 – Influência de  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  para o caso (a) ideal e (b) não ideal, e (c) Efeito de  $\gamma$  para transcondutância à  $\Delta V_{ds} = -0,5$  V. Aqui foram usados os seguintes parâmetros  $w = 1.5$  mm,  $h = 100$  nm,  $l = 250$  um,  $\sigma_{m\acute{a}x} = 1.5S$  cm<sup>-1</sup>,  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} = 0$  V e  $T = 298.15$  K.



Fonte: própria autoria

A literatura reporta que o design e mecanismo de operação do dispositivo afetam as características das curvas de  $g_m$ . Dentre tais estudos, podemos citar o desenvolvido por Rivnay *et al* (2013)<sup>69</sup>, onde foi demonstrado que  $g_m$  escala com as dimensões do canal. Outra observação foi que através da manipulação do design utilizado é possível obter um OECT, com máxima transcondutância a 0 V aplicado ao eletrodo de porta, sendo uma alternativa para otimização de tais dispositivos. Em outro estudo, de Paudel *et al* (2021)<sup>68</sup>, foi investigado as possíveis origens desse formato *bell-shaped* na transcondutância, o que foi realizado através de um modelo para dispositivos em 2D<sup>70</sup> fundamentado em *drift-diffusion*. As curvas foram associadas a resultados experimentais e simulações dos perfis de concentrações de cátions e buracos dentro do canal. Os autores propuseram que esse formato observado na transcondutância estava relacionado à distribuição de íons e buracos dentro do canal, o que durante a modulação do dispositivo gerava diferentes regimes de operação no OECT. Entretanto para uma análise mais aprofundada nesse sentido, se faria necessário que as curvas aqui obtidas fossem associadas a simulações de perfil do canal, representando um tópico a ser aprofundado em trabalhos futuros.

#### 4.5 O Potencial Padrão de Eletrodo ( $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ );

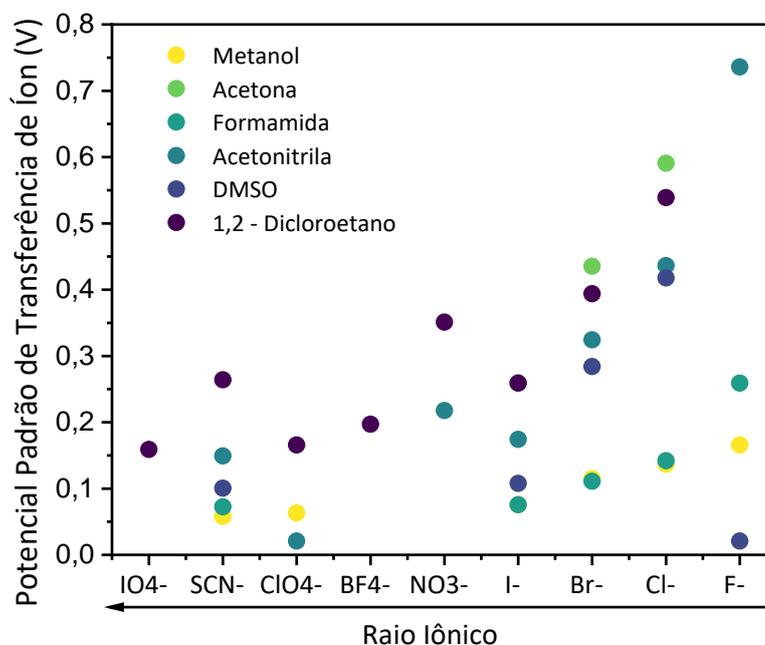
Há um crescente interesse em compreender o impacto do design molecular, processamento e da escolha de eletrólitos sobre a eficiência dos dispositivos OEECTs. Alguns desses fatores já foram objeto de estudos aprofundados, como a influência dos grupos laterais na injeção de íons<sup>71,72</sup>, bem como as variáveis de processamento que afetam a microestrutura do canal<sup>73,74</sup>. No entanto, a influência direta dos grupos laterais e o eletrólito no processo de dopagem de condutores mistos e seu impacto sobre o acoplamento iônico-eletrônico ainda apresenta lacunas a serem exploradas<sup>8</sup>.

É de conhecimento da comunidade que o inchamento do canal devido a interação com solvente facilita a entrada dos contra-íons e o processo de dopagem<sup>17,72,75,76</sup>. Duong *et al* (2018)<sup>17</sup>, por exemplo, se aproveita das interações solvente orgânico-polímero e propõe uma plataforma baseada nos parâmetros de solubilidade de Hansen e na formação de uma interface líquido-líquido estável entre solvente orgânico e água. Através dessa abordagem, é possível utilizar polímeros insolúveis em água na construção de dispositivos, mantendo a interface do eletrólito orgânico com eletrólito aquoso. Foi alcançada uma relação ON/OFF de até  $10^6$ , uma vez que a fase orgânica foi responsável por promover o inchaço parcial dos polímeros semicondutores utilizados como canal.

Posteriormente, constatou-se que além do solvente utilizado, as espécies iônicas têm forte impacto nas condições de operação da OEECT<sup>74,77,78</sup>. No estudo de Flagg *et al* (2018)<sup>77</sup>, foi relatado que a performance de OEECTs está diretamente relacionada ao tamanho iônico e a polarizabilidade do íon, para dispositivos operados em modo de acumulação em eletrólitos aquosos. Observou-se que ânions maiores resultam em tensão de limiar ( $V_{th}$ ) mais baixas e correntes operacionais mais altas do dispositivo. Os autores argumentaram que esse efeito pode estar relacionado à energia necessária para injetar o ânion no filme. Em estudo posterior, os mesmos autores investigaram diferentes ânions, em polímeros semicondutores com e sem adição de cadeias laterais glicoladas (P3MEEMT e P3HT)<sup>72</sup>. A mesma tendência na tensão limiar ( $V_{th}$ ) devido ao tamanho aniônico foi observada, correspondendo a um princípio geral de operação em OEECT, uma vez que o comportamento foi relatado para ambos os polímeros. Isso

demonstra que ambos, tanto solvente quanto espécie iônica contribuem para o comportamento observado nas OECTs.

Figura 20 - Potencial padrão de transferência de íons para ânions de água para solvente orgânico reportados na literatura.

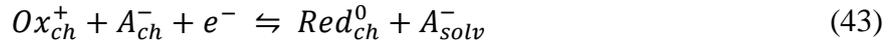


Fonte: Marcus, (1983)<sup>79</sup>, Marcus (1988)<sup>80</sup> e Markin *et al*, (1989),<sup>81</sup>, com adaptações

Apesar de tais avanços, os fundamentos de tais processos ainda carecem de profundo desenvolvimento teórico. Por outro lado, o campo de eletroquímica apresenta fundamentos que podem ser utilizados para elucidar tais dúvidas. Neste campo, frequentemente é reportado que a energia associada ao processo de transferência iônica entre diferentes fases é dependente do raio iônico e do solvente das fases em questão. Na Figura 20, são apresentados alguns dos potenciais padrão de transferência de íons entre fase aquosa e solventes orgânicos para ânions comumente utilizados<sup>79-81</sup>, os ânions estão organizados de acordo com seu raio iônico. Existem diferenças significativas nos valores para uma mesma espécie ao serem utilizados diferentes solventes orgânicos. Um comportamento semelhante também foi observado para o mesmo solvente combinado com diferentes ânions. Além disso, há uma relação clara quanto ao tamanho do raio iônico, em que ânions com maiores raios iônicos exigiriam um potencial menor para serem transferidos da fase aquosa para a orgânica. Embora o potencial padrão de transferência de íons da fase eletrolítica para polímeros semicondutores ainda não tenha sido reportado, um comportamento semelhante pode ser esperado. Neste caso, o material polimérico se comportaria como a fase orgânica, impondo efeitos análogos à transferência iônica de

solventes aquosos para orgânicos. Aqui, através do  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  obtido através do modelo, é possível trazer alguma compreensão sobre o campo dos OEETs, e incluir ao referido fenômeno eletroquímico acima mencionado em sua interpretação.

O parâmetro  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , por definição, representa a energia necessária para que as espécies envolvidas na reação redox ganhem e/ou percam elétrons em seu estado padrão. Em outras palavras, indica o quão fácil seria modular a condutividade no canal para uma determinada combinação polímero-eletrólito. A princípio, podemos imaginar que está seja uma grandeza semelhante à tensão limite ( $V_{th}$ ), associada a uma tensão mínima de operação do dispositivo por outros modelos através da aproximação gradual do canal<sup>18,56,82</sup>. Porém, nos modelos tradicionais para OEETs,  $V_{th}$  não apresenta origem ou interpretação intrínseca ao material, ao contrário de  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , conforme será abordado na discussão a seguir. Ao considerar a reação no canal associada ao equilíbrio com o ânion, a reação redox no canal pode ser então descrita como Equação (43), agora, considerando os ânions presentes no canal ( $A_{ch}^-$ ) e a solução ( $A_{solv}^-$ ):



onde  $Red_{ch}^0$  é o polímero em seu estado reduzido e  $Ox_{ch}^+$  no estado oxidado. A Equação de Nernst deve ser reescrita como Equação (44), para incluir o equilíbrio entre o polímero reduzido, o polímero oxidado, as espécies aniônicas dentro do canal e aquelas ainda presentes na solução.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Red/Ox^+}^{\ominus'} + \phi_{solve \rightarrow ch/A^-}^{\ominus} - \frac{RT}{\gamma F} \ln \frac{Red_{ch}^0 A_{solv}^-}{Ox_{ch}^+ A_{ch}^-} \quad (44)$$

Observe que, como existem duas espécies principais, polímero e ânion,  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  não é mais composto apenas pelo potencial redox do material. Agora é dado por  $\mathcal{E}_{Red/Ox^+}^{\ominus'} + \phi_{solve \rightarrow ch/A^-}^{\ominus}$ . O primeiro termo pode ser interpretado como sendo proporcional ao HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), para oxidação, do polímero semiconductor. A segunda é uma representação termodinâmica do processo de transferência iônica do eletrólito para o canal, a fim de compensar as cargas criadas pela oxidação. Quanto maiores forem os valores do potencial padrão de transferência de íons ( $\phi_{solve \rightarrow ch/A^-}^{\ominus}$ ) somado ao potencial de oxidação do canal ( $\mathcal{E}_{Red/Ox^+}^{\ominus'}$ ), maior será a dificuldade de íons migrarem para o interior da camada polimérica e,

portanto, promover a dopagem do material. Essas interpretações podem ser usadas para esclarecer os fundamentos dos efeitos dos eletrólitos sobre o comportamento da OECT.

#### 4.6 Conclusões Parciais

Neste capítulo apresentamos o desenvolvimento de um modelo inédito, alternativo, baseado em fundamentos termodinâmicos e eletroquímicos, capaz de descrever o comportamento do estado estacionário de OECTs. O modelo descrever tanto a região linear quanto a saturação das curvas de transferência e saída. A partir da equação que descrever a corrente no canal, é possível extrair três parâmetros de ajuste,  $\sigma_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma$  e  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ . A condutividade do canal desempenha o papel de figura de mérito em contraste com  $\mu C^*$  utilizado na literatura, enquanto  $\gamma$  vem do desvio de um comportamento ideal para a reação eletroquímica do canal. Já  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , o potencial padrão do eletrodo, traz informações sobre a energia necessária para promover a oxidação e redução do canal. Isso está correlacionado à composição do eletrólito e do polímero semiconductor na OECT. Nos próximos capítulos será realizada a validação do modelo para dados da literatura e apresentação dos dados experimentais coletados durante o desenvolvimento da presente tese.



## 5 VALIDAÇÃO DO MODELO

Até o momento foram apresentados os fundamentos e discussões teóricas acerca do desenvolvimento do modelo, dos parâmetros de ajuste assim como suas interpretações física. Assim, se faz necessário realizar a validação das hipóteses e interpretações levantadas no capítulo anterior. Para tal, optou-se por realizar a verificação através de duas etapas distintas. Portanto, o presente capítulo foi dividido em duas seções principais. A primeira seção foi dedicada a realizar ajustes em dados já publicados e disponíveis na literatura, a qual oferecerá uma visão concisa da metodologia utilizada para adquirir os dados, seguida pelos resultados provenientes dos ajustes. Já a segunda abrangerá a metodologia e resultados de caracterização dos materiais utilizados na construção de OECTs próprios, caracterização elétrica para estado estacionário e ajuste das curvas obtidas.

### 5.1 Dados da literatura

#### 5.1.1 Extração dos dados e ajuste das curvas

Os dados da literatura utilizados para os ajuste e validação do modelo foram obtidos a partir das curvas de caracterização em estado estacionário de OECTs disponíveis nos respectivos artigos a serem analisados. Atualmente existem diversas ferramentas que podem ser utilizadas na extração desses dados presentes em imagens. Neste trabalho, optou-se por utilizar o aplicativo WebPlotDigitizer<sup>83</sup>, uma ferramenta semiautomática desenvolvida para realizar a reconstrução de dados numéricos a partir de imagens, gráficos, mapas e outras representações gráficas. De maneira simplificada, esse processo envolveu realizar o upload da imagem de interesse a plataforma do aplicativo, selecionar qual o tipo de gráfico a ser analisado (gráfico de barras, mapa com escala, gráfico X-Y). Em seguida, é realizado o ajuste dos eixos do gráfico, isso permitiu que o programa transformasse os pixels da imagem em coordenadas, a partir das quais se pode selecionar a região de interesse a ser extraído os dados, nesse caso as

curvas para estado estacionário. Os dados foram então organizados e armazenados em uma tabela na própria interface do programa que permitiu copiar os dados para outros softwares. No caso específico desse estudo, para o programa OriginPro<sup>84</sup>, onde foram realizados os ajustes utilizando as equações desenvolvidas no modelo.

### 5.1.2 Resultados e Discussões

Uma grande quantidade de estudos sobre OECTs se encontra na literatura avaliando diversos fenômenos e efeitos sobre o funcionamento desses dispositivos. Aqui serão apresentados dois estudos, bastante citados pela comunidade científica, que investigaram diferentes aspectos relacionados a essas características. As interpretações dos autores serão brevemente apresentadas, bem como nossas análises através do modelo aqui desenvolvido em relação aos resultados obtidos por eles.

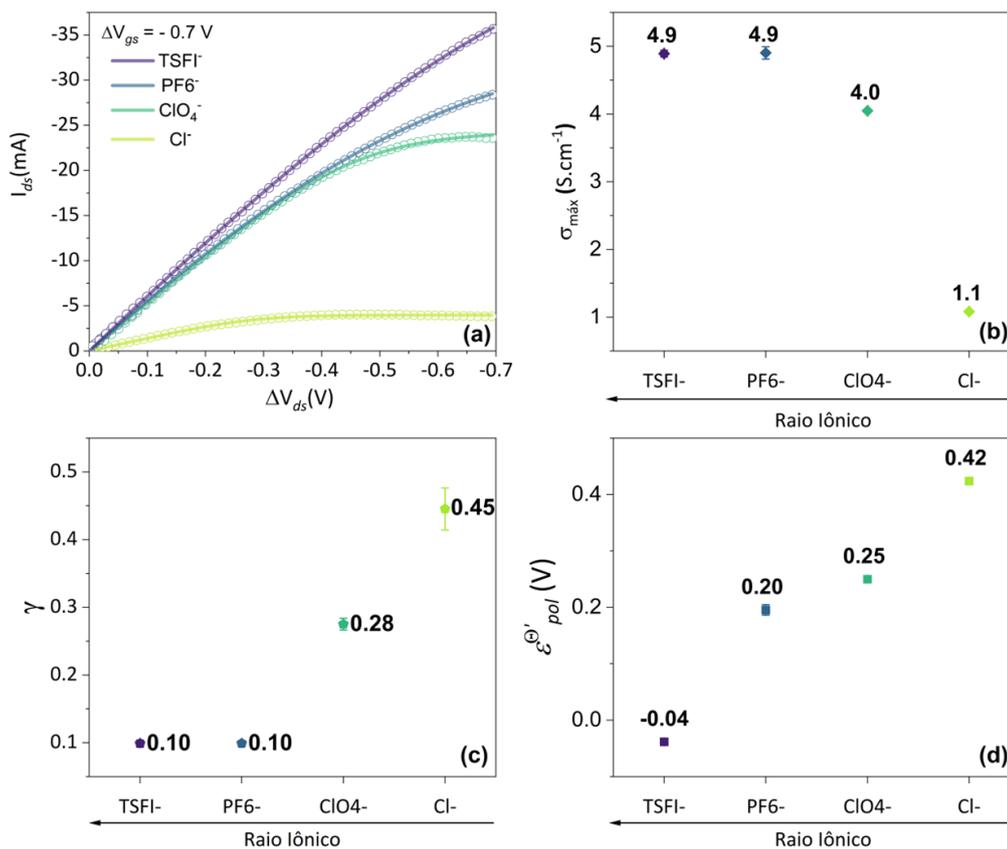
#### 5.1.2.1 Efeitos do tamanho do íon no funcionamento de OECTs

O primeiro artigo selecionado foi o “*Anion-Dependent Doping and Charge Transport in Organic Electrochemical Transistors*”, publicado por Flagg *et al.* (2018)<sup>77</sup>. Neste estudo os autores examinaram a influência de várias espécies aniônicas em eletrólitos aquosos no transporte iônico-eletrônico em OECTs baseados em P3HT. Dentre os resultados obtidos, foi verificado que a escolha do ânion impacta significativamente nessas propriedades de transporte, onde o emprego de ânions moleculares como TSFI leva a correntes de canal mais altas em comparação com ânions atômicos como Cl<sup>-</sup>. Adicionalmente, seguindo a mesma tendência, o tipo de ânion influencia a tensão limite ( $V_{th}$ ) e os níveis de dopagem alcançados durante a oxidação. O estudo também revela que ânions menores exibem uma camada de solvatação de aproximadamente dez moléculas de água, enquanto ânions maiores podem migrar para o filme com pouca ou nenhuma água. Os autores propõem que esses comportamentos são provenientes

de variações na energia de ativação associadas ao processo de dopagem, conforme indicado pelo conjunto de caracterizações empregadas.

Desse modo, a equação de corrente do canal (Equação (38)) foi aplicada aos dados de curva de saída disponíveis no artigo<sup>77</sup>. Os parâmetros do dispositivo foram os disponíveis no referido artigo:  $w = 19 \text{ mm}$ ,  $h = 140 \text{ nm}$ ,  $l = 20 \text{ }\mu\text{m}$  e  $T = 298,15 \text{ K}$ . As curvas de ajuste podem ser observadas na Figura 21 (a) para os contra-íons:  $\text{TSFI}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{Cl}^-$  em  $\Delta V_{gs} = -0.7 \text{ V}$ . A Equação (38) foi capaz de descrever o comportamento da OECT e prever regiões lineares e de saturação para as curvas analisadas. Os valores de  $\sigma_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma$ ,  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  podem ser encontrados nas Figura 21 (b), (c) e (d).

Figura 21 – (a) Curvas de saída (círculos vazados) e ajustes (linha sólida) de Flagg *et al* (2018). Reimpresso (adaptado) com a permissão de Flagg et al (2018)<sup>77</sup>. Copyright © 2018, American Chemical Society. Parâmetros extraídos: (b)  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , (c)  $\gamma$  e (d)  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  de acordo com os raios iônicos.



Fonte: própria autora.

Os resultados do ajuste indicam uma forte relação entre o raio iônico e os parâmetros.  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  e  $\gamma$  decaem para espécies com maior raio, enquanto o comportamento oposto foi observado para  $\sigma_{m\acute{a}x}$ . O fator  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  está diretamente associado à interação eletrólito-polímero e, como

consequência, é sensível ao material escolhido para o canal e ao eletrólito. Assim, a partir dos valores observados na Figura 21, fica clara a influência que esses ânions terão no funcionamento dos dispositivos. Considerando que as curvas experimentais correspondem a OECTs baseadas em P3HT, mas operados em diferentes eletrólitos aquosos, espera-se que as alterações observadas em  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  possam ser atribuídas à influência de espécies iônicas.  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  aumenta consideravelmente, de -0,04 V em TSFI<sup>-</sup>, para 0,42 V em Cl<sup>-</sup>. Isso significa que para as condições estudadas por Flagg *et al* (2018), os dispositivos operados em TSFI<sup>-</sup> necessitaram de menos energia para induzir a transferência do íon para o filme e promover o processo de dopagem do canal, em relação aos ânions com raio iônico menor como o Cl<sup>-</sup> corroborando as interpretações dos autores apresentadas no artigo.

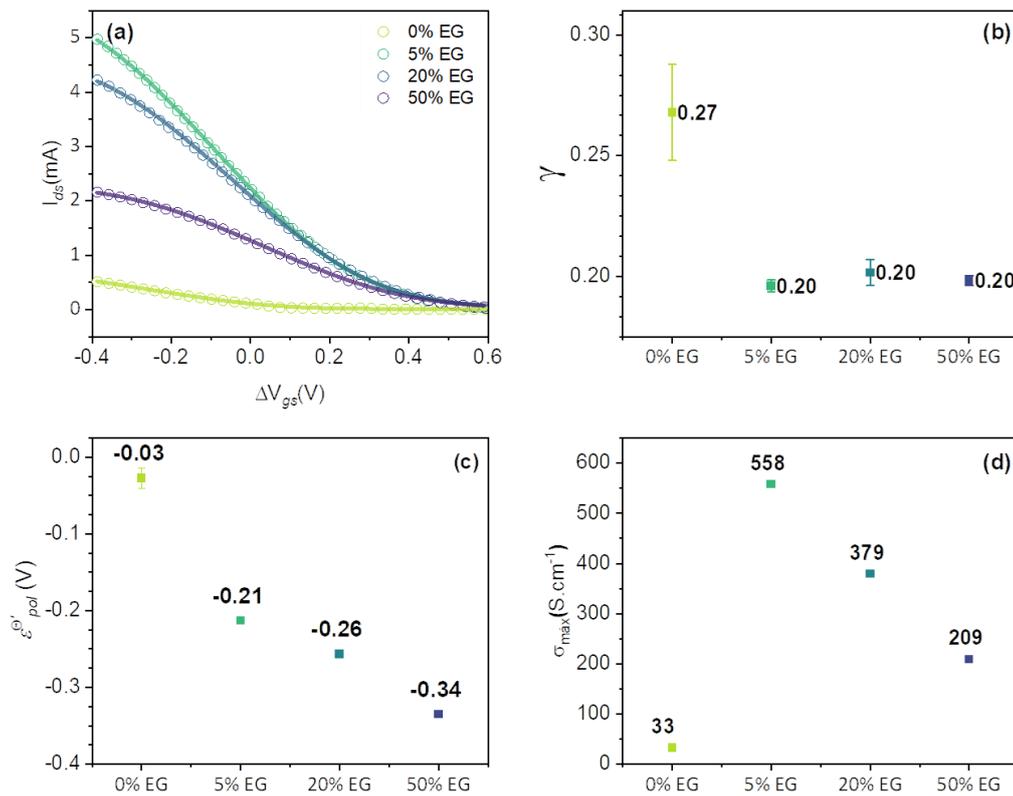
#### 5.1.2.2 Efeitos da microestrutura no dispositivo OECT

Outro parâmetro que tem sido objeto de estudo são os efeitos da microestrutura e morfologia de condutores mistos no funcionamento de OECTs<sup>73,85,86</sup>. Rivnay *et al* (2016) investigaram a relação entre microestrutura e transporte iônico-eletrônico em blendas de PEDOT:PSS, assim como seu impacto sobre o desempenho desses dispositivos. Estes efeitos foram avaliados a partir da adição de um co-solvente (etilenoglicol-EG) nas concentrações de 0%, 5%, 20%, 50%, capaz de modificar a estrutura do semicondutor orgânico.

Os autores observaram que o aumento na concentração do co-solvente resultou em uma separação de fases mais evidente entre PEDOT:PSS e os domínios ricos em PSS. Isto induziu uma maior agregação do PEDOT, uma ligeira densificação do  $\pi$ -*stacking* na fase PEDOT:PSS e crescimento nos tamanhos dos domínios da fase, resultando em melhor mobilidade eletrônica. Estas alterações morfológicas aumentaram a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS, de 6S cm<sup>-1</sup> no filme puro para 800S cm<sup>-1</sup> na formulação com 5% de EG. Concentrações acima de 10% não promoveram aumento significativo na condutividade. Por outro lado, em altas concentrações de EG, foi notada uma redução na mobilidade iônica. Essas observações influenciaram diretamente o desempenho dos dispositivos. O OECT construído com a formulação contendo 5% de co-solvente exibiu a maior transcondutância, em contrapartida, aqueles com concentrações mais elevadas de EG apresentaram menor transcondutância devido

à redução na mobilidade iônica. Isto evidencia a competição entre os fatores como a separação de fases, mobilidade iônica e eletrônica, no processo de funcionamento do dispositivo.

Figura 22 - (a) Curvas de transferência (círculos vazados) e ajustes (linha sólida) de Rivnay *et al* (2016). Adaptado com a permissão de Jonathan Rivnay *et al.* (2016)<sup>73</sup>. Copyright ©. Parâmetros extraídos: (b)  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , (c)  $\gamma$  e (d)  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  de acordo com os percentuais de Etileno Glicol (EG).



Fonte: própria autora

Através das curvas de transferência disponíveis no artigo, foi possível realizar o ajuste utilizando a Equação (38) do modelo e extrair os valores de  $\sigma_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma$ ,  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ . Os parâmetros geométricos para os ajustes foram:  $w = 50 \mu\text{m}$ ,  $l = 50 \mu\text{m}$  e  $h = 390 \text{ nm}$ ,  $174 \text{ nm}$ ,  $208 \text{ nm}$  e  $184 \text{ nm}$  para as concentrações de 0%, 5%, 20%, 50%, respectivamente<sup>73</sup>,  $\Delta V_{ds} = -0,6 \text{ V}$  e  $T = 298,15 \text{ K}$ . As curvas transferência e seus respectivos ajustes e parâmetros extraídos podem ser encontrados na Figura 22. É possível notar que existe uma boa concordância entre as curvas experimentais e os ajustes, onde a equação descreve satisfatoriamente as curvas de transferência (Figura 22 (a)). Os valores encontrados para  $\gamma$  reduziram de 0,27 para 0,20 com a adição de 5% de EG. No entanto, este parâmetro não apresentou alterações significativas devido ao aumento

da concentração do co-solvente. Por outro lado, os parâmetros  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  e  $\sigma_{m\acute{a}x}$  apresentaram alterações para todas as concentrações de EG. A adição de co-solvente levou a uma redução no  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , caindo de -0,03 V para -0,34 V, para 0% e 50% de EG, respectivamente. Isto indica que durante o processo de redução do PEDOT:PSS, a adição de EG dificulta a desdopagem do canal, o que é consistente com os resultados encontrados pelos autores. Os autores também mencionam que apesar do crescimento da fase PEDOT:PSS e, portanto, aumento da mobilidade eletrônica, todo o processo de operação dos OECT também é dependente da difusão de íons no canal. Entretanto, após os íons se difundirem pelas regiões ricas de PSS, o processo passa a ser limitado por esses domínios ricos em PEDOT:PSS onde estes íons não têm mobilidade para alcançar as moléculas de PSS presentes nessa segunda fase e, conseqüentemente, desdopar o canal. Em termos energéticos de  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , seria necessário fornecer mais energia e potencial para chegar ao mesmo nível de desdopagem do canal para os dispositivos construídos com maiores concentrações de EG.

Os dispositivos sem adição de EG apresentaram um  $\sigma_{m\acute{a}x}$  durante a operação de 33 S cm<sup>-1</sup>, este foi aumentado para 558 S cm<sup>-1</sup> com adição de 5% de EG. Porém em concentrações maiores de EG caiu significativamente para 209 S cm<sup>-1</sup> para 50% de EG. Vale lembrar que embora tenham sido encontrados diferentes valores de condutividade, no estudo de Rivnay e coautores as medições foram feitas em um filme de estado sólido, sem eletrólitos, e estes valores podem ser alterados durante a operação do dispositivo devido ao inchaço do canal. Utilizando o modelo apresentado, a condutividade encontrada pode estar mais próxima da condutividade real durante a operação do dispositivo.

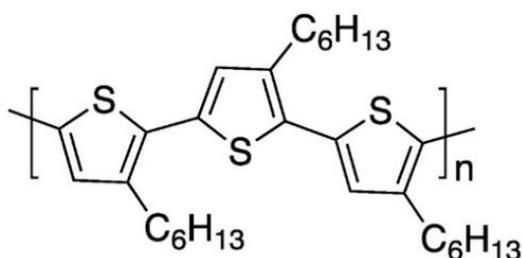
Em ambos os casos apresentados foi possível verificar o potencial de utilização do modelo como ferramenta na interpretação de resultados de caracterização experimental. Dessa forma, nos tópicos subsequentes serão apresentadas caracterização em estado estacionário para OECTs baseado em P3HT, para eletrólitos aquosos de sais de lítio, estudos estes, realizados em nossos laboratórios.

## 5.2 Resultados Experimentais

### 5.2.1 Materiais e Métodos

No presente estudo foi utilizado o poli(3-hexiltiofeno-2,5,-diil) (P3HT-rr) regiorregular (Figura 23), fornecido pela Sigma-Aldrich, como material para camada ativa. Trata-se de um polímero conjugado convencional na eletrônica orgânica, sendo um dos mais utilizado em sistemas que necessitam de materiais do tipo-*p*. O mesmo foi escolhido, devido sua ampla utilização, baixo custo e inúmeras caracterizações já realizadas na literatura, que nos permitirá maior confiabilidade aos dados de validação do modelo.

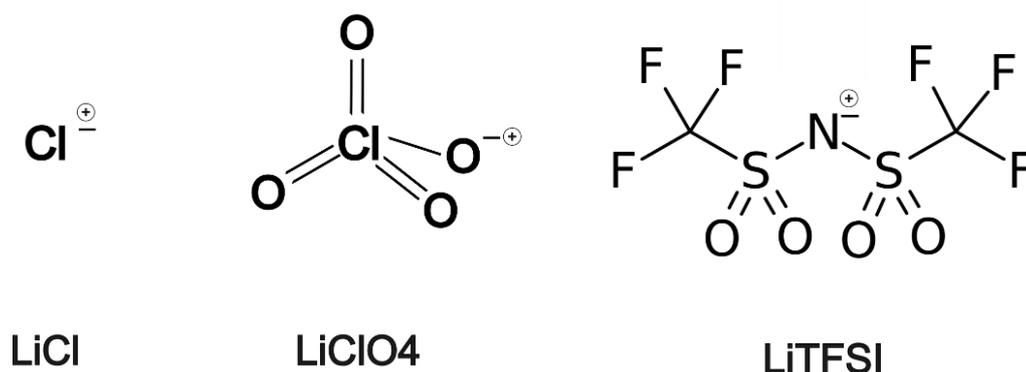
Figura 23 - Estrutura do poli(3-hexiltiofeno-2,5,-diil) (P3HT)



Fonte: própria autora

Conforme abordado no desenvolvimento dessa tese, a escolha do eletrólito adequado representa um segmento ainda pouco explorado no desenvolvimento de OECTs devido à dificuldade de identificar quais os parâmetros relacionados a natureza do eletrólito são relevantes na operação do dispositivo. Portanto, nessa etapa de validação do modelo, optou-se por estudar o efeito de eletrólitos aquosos baseados em sais de lítio: cloreto de lítio (LiCl), perclorato de lítio (LiClO<sub>4</sub>), bistrifluorometanossulfonimidato de lítio (LiTFSI), em ordem crescente de raio aniônico (Figura 24). Todos os sais foram fornecidos pela Sigma-Aldrich e eletrólitos preparados água MiliQ na concentração de 100 mM do sal.

Figura 24 - Ânions para os sais de lítio utilizados na composição dos eletrólitos.



Fonte: própria autora

#### 5.2.1.1 Limpeza dos substratos e preparo dos filmes

O seguinte procedimento foi realizado no preparo das amostras para caracterização espectroeletróquímica. Foram utilizados substratos de vidro recobertos com camada condutora de óxido de índio e estanho (ITO) nas dimensões de 70 x 60 mm. O processo foi iniciado com a limpeza dos substratos através de ultrassonicação, utilizando banhos em soluções subsequentes de detergente extran (Extran® MA) e água miliQ por 15 min em cada, seguido de 10 min em álcool isopropílico. Após secos, os substratos foram expostos a uma câmara de radiação UV por 10 min, para remover possíveis impurezas ou contaminantes orgânicos residuais.

Todo o processo de preparo das soluções e deposição dos filmes foi realizado dentro de uma glovebox. Para deposição do P3HT foram preparadas soluções na concentração de 20 mg  $\text{ml}^{-1}$  em diclorobenzeno (Sigma Aldrich). A solução foi então depositada sobre o ITO via técnica de spin-coating (500 rpm, 180 s), e posteriormente tratada termicamente à 70 °C por 5 minutos. A espessura dos filmes foi determinada por perfilometria, tendo, aproximadamente 120 nm.

### 5.2.1.2 Caracterização espectroeletroquímica

A caracterização espectroeletroquímica, foi composta de voltametria cíclica com espectroscopia UV-Vis *in situ* no modo de transmitância. O uso dessas duas técnicas acopladas tem sido tradicional na avaliação da dopagem de polímeros semicondutores via estratégias eletroquímicas<sup>87-89</sup>. Através delas é possível extrair informações sobre a natureza dos portadores de carga envolvidos no processo de dopagem eletroquímica. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas a partir de um (bi)potenciostato/galvanostato, modelo PalmSens4, em célula eletroquímica padrão de três eletrodos: trabalho, referência e contra eletrodo. O eletrodo de trabalho foi o material de estudo, no caso P3HT depositado sobre ITO. Já o eletrodo de referência padrão de Ag/AgCl saturado em KCl, e contra eletrodo em platina (Pt). Para cada sistema P3HT/eletrólito foi variado o potencial de 0 a 0.9V no eletrodo de trabalho à uma taxa de varredura de 5 mV s<sup>-1</sup>. A fim de eliminar potenciais efeitos decorrentes do processamento do filme, conduziram-se três varreduras iniciais. As análises apresentadas correspondem ao quarto ciclo, realizado após a estabilização da amostra.

Simultaneamente, foi realizada a caracterização espectroscópica UV-Vis *in situ* no modo de transmitância, utilizando como fonte uma lâmpada de tungstênio, direcionada por fibra ótica e o sinal coletado por um espectrômetro USB, modelo OceanOptics USB 4000, sendo coletados os espectros de absorção do material de interesse. Tal técnica permitiu acompanhar as variações de intensidade nas bandas polarônicas e por consequência o grau de dopagem/desdopagem do polímero de acordo com a tensão aplicada ao ciclo de voltametria. Ambas as medidas foram realizadas em temperatura e atmosfera ambiente.

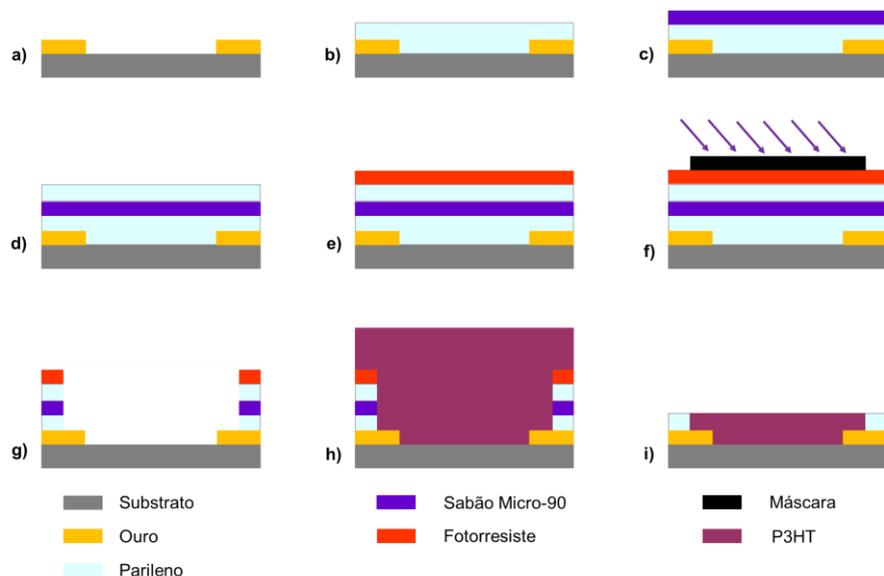
### 5.2.1.3 Fabricação e caracterização dos OECTs

Na confecção dos transistores eletroquímicos orgânicos, foram utilizados substratos com delimitação do canal (Figura 25), obtidos em colaboração com pesquisadores da Universidade de Stanford, a partir do método desenvolvido pelo orientador da presente

pesquisa, Prof.º Gregório Couto Faria durante seu período de pós-doutoramento. Tais substratos utilizam de processos litográficos para sua fabricação e são vantajosos por apresentarem diferentes camadas que permitem uma melhor delimitação do canal, mantendo aos eletrodos de fonte e dreno protegidos do contato com o eletrólito durante a operação do dispositivo.

Inicialmente, é realizada a deposição dos contatos metálicos de ouro, fonte e dreno definindo o canal (Figura 25-a)), seguido da deposição por evaporação térmica da primeira camada de parileno para proteção dos contatos (Figura 25-b)), no próximo passo uma camada de sabão Micro-90 é depositada por *spin-coating* (Figura 25-c)). Uma nova camada de parileno é evaporada (Figura 25-d)), seguida da deposição do fotorresiste (Figura 25-e)). Então é realizado o alinhamento da máscara de proteção e exposição do conjunto à uma fonte de radiação ultravioleta (Figura 25-f)) gerando a reticulação do fotorresiste na região exposta. Após revelar o fotorresiste, o substrato passa por um processo de *etching* químico para remoção das camadas que estavam sob a região protegida pela máscara, formando assim o canal (Figura 25-g)). Antes da deposição do material do canal, o substrato foi limpo em banho ultrassônico por 5 min em isopropanol seguido de exposição à radiação UV por 5 min. (Figura 25-h)).

Figura 25 - Processo de fabricação dos transistores utilizados nas medidas de caracterização elétrica. (a) substrato com os canais definidos pelos eletrodos em ouro; (b) deposição da primeira camada de parileno; (c) deposição da camada de sabão Micro-90; (d) segunda camada de parileno para sacrifício; (e) deposição do fotorresiste; (f) exposição à radiação UV; (g) Etching químico para formação do canal; (h) deposição da solução de P3HT; (i) remoção da camada de sacrifício.



Fonte: Própria autora.

A deposição do canal se manteve nos parâmetros anteriores, a partir de soluções de P3HT em diclorobenzeno (20 mg/ml) via técnica de *spin-coating* (500 rpm, 180 s) (Figura 25-h)).

Após a secagem do filme foi realizada a remoção da camada de sacrifício (Figura 6 – i)), e seguido de tratamento térmico à 70 °C por 5 minutos. As dimensões dos dispositivos utilizados foram comprimento de  $L = 250 \mu\text{m}$  e largura de  $W = 2,0 \text{ mm}$ ). Os canais apresentaram espessura média de  $d = 90 \text{ nm}$ .

Todas as medidas de caracterização elétrica dos OECTs foram conduzidas em uma *Probe-Station Signatorne*, série 1160. Como eletrodos de porta, foram utilizados *pellets* de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), fornecidos pela empresa *Warner Instruments*. As curvas de medidas do estado estacionário (saída e transferência) foram obtidas a partir de geradores de função Keithley modelo 4200. Os ajustes foram então realizados nas curvas obtidas utilizando o programa Origin 2022.

## 5.2.2 Resultados e Discussões

### 5.2.2.1 Caracterização Espectroeletróquímica

A primeira caracterização apresentada corresponde à voltametria cíclica em três eletrodos junto à espectroscopia por absorvância UV-vis *in situ*. Tais técnicas são tradicionalmente utilizadas como ferramenta na identificação dos portadores de carga envolvidos no processo de dopagem, nesse caso especificamente correspondendo à região oxidativa de 0 a 0.9 V para o P3HT. Potenciais mais elevados foram evitados durante as análises devido à possibilidade de desencadear reações irreversíveis e/ou eletrólise da água, que podem ocorrer simultaneamente ao usar potenciais extremos

Na Figura 26, fica evidente, que cada sistema apresentará processos de dopagem distintos. Para os eletrólitos em LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI, dois picos alargados durante a varredura de potencial no filme, indicando processos de dopagem eficientes. Por outro lado, no caso do LiCl, a oxidação e dopagem são praticamente negligenciáveis quando comparadas aos observados nos outros dois eletrólitos, uma vez que nesse sistema não foram identificados picos evidentes.

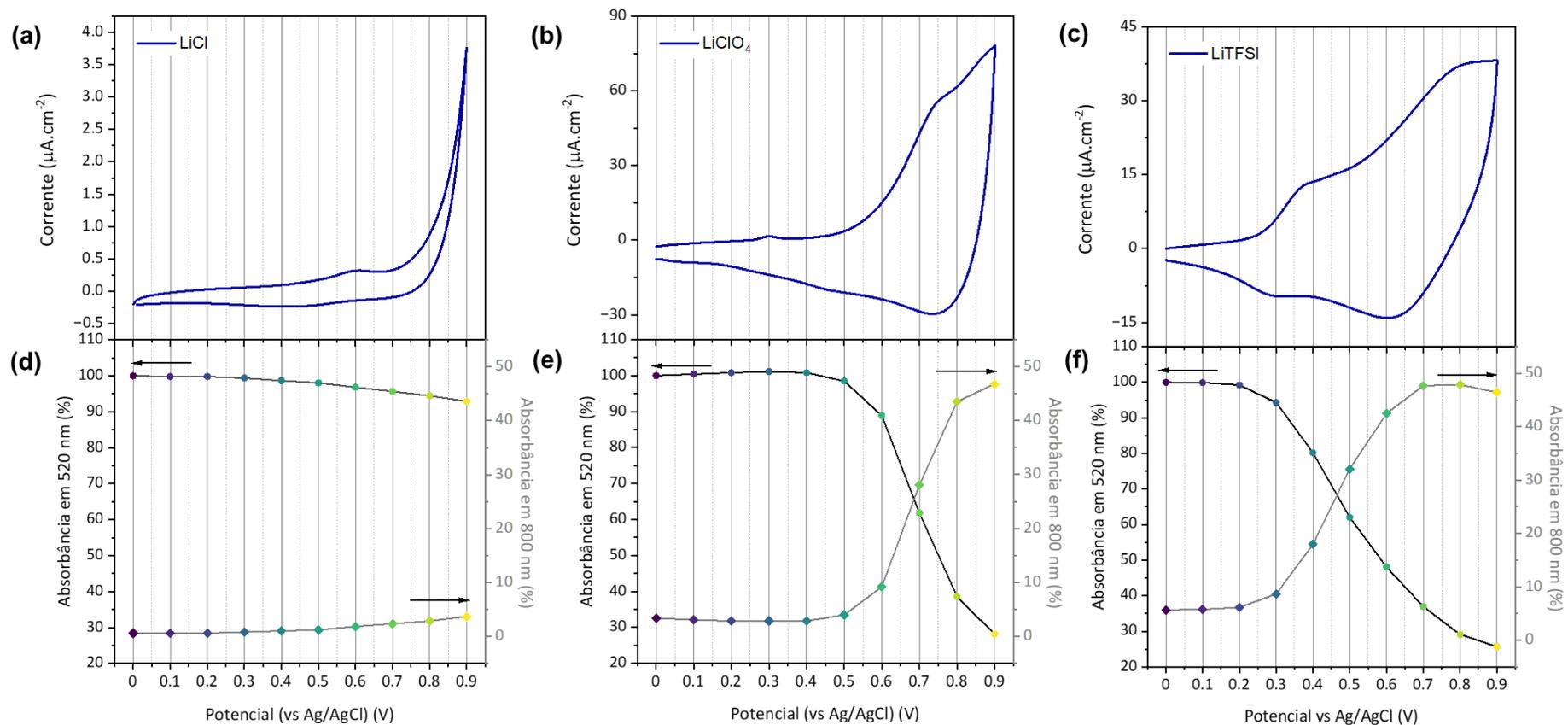
Esse comportamento pode ser resultado de uma maior dificuldade no controle da dopagem do polímero pelo íon Cl<sup>-</sup>, algo fundamental para aplicações.

Tais distinções entre os comportamentos do P3HT dopado em os diferentes eletrólitos é ainda mais evidente quando analisados os espectros UV-Vis coletados durante a voltametria cíclica (CV), Figura 27. É possível verificar que os filmes de P3HT em seu estado neutro apresentam uma banda de absorção característica localizada entre 400 e 650 nm, onde o pico típico em 520 nm corresponde a sua assinatura espectral. Além disso a presença do ombro em 610 nm é característica da presença de estruturas vibracionais agregadas e cristalinas no filme<sup>87,89</sup>. Em comprimentos de onda maiores não são observadas bandas para o estado neutro.

Com o aumento do potencial aplicado no eletrodo de trabalho, a banda na região visível do espectro tem sua intensidade reduzida, enquanto, simultaneamente, é observada a criação de uma nova banda absorção em torno de 800 nm, próxima a região do infravermelho. Essa transição é resultante da geração de bandas polarônicas e bi-polarônicas no P3HT durante o processo de oxidação e dopagem do filme<sup>67,87,89,90</sup>. Quando comparados os espectros para LiCl (Figura 27 (a)), LiClO<sub>4</sub> (Figura 27 (b)) e LiTFSI (Figura 27 (c)), torna-se evidente que tais dinâmicas de oxidação do filme são distintas.

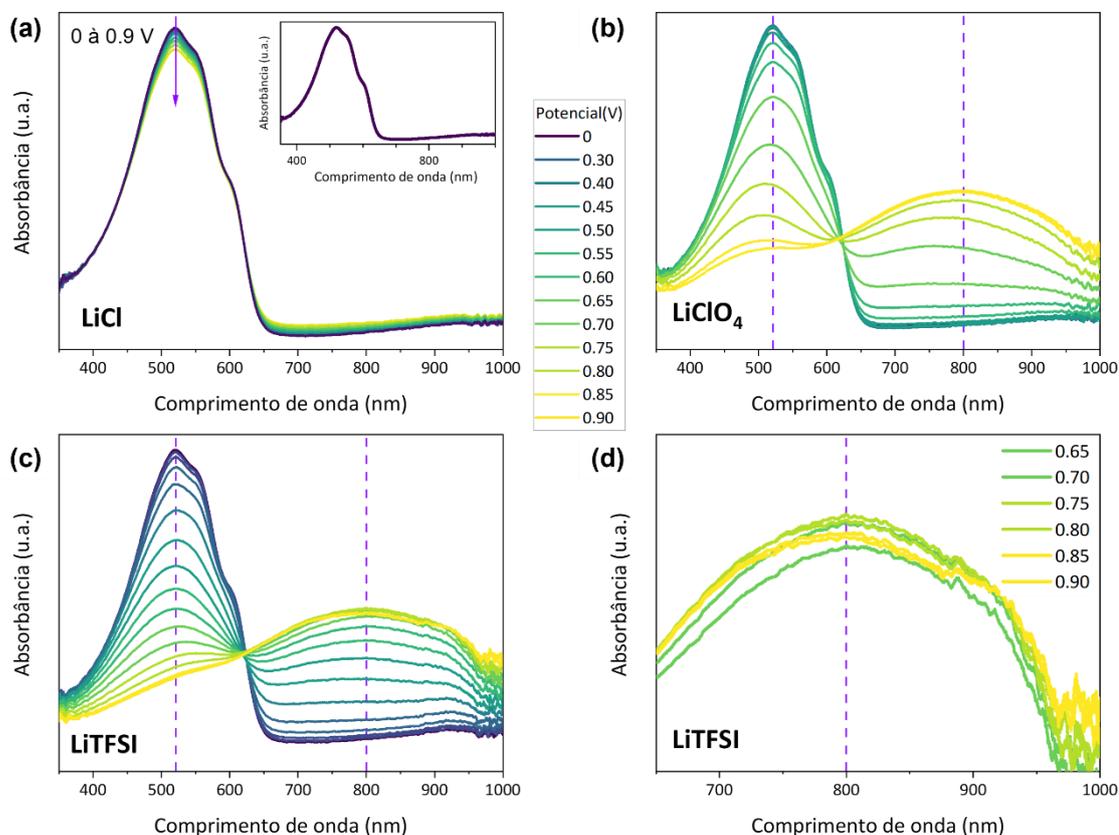
A começar pelos potenciais em que foi iniciada a formação da banda em 800 nm. Para facilitar a visualização das variações nas bandas em 520 e 800 nm, foram plotados os percentuais de absorção relativos para tais comprimento de onda em função do potencial (Figura 26 (d), (e) e (f)). Para o LiTFSI a redução no pico de 520 nm e início da formação da banda em 800 nm é evidente a partir de 0.3 V no eletrodo de trabalho, o que para o LiClO<sub>4</sub> ocorre no potencial de 0.5 V. Isso sugere, que energeticamente o LiTFSI pode dopar o P3TH mais facilmente. Apesar da dopagem ser iniciada em potenciais distintos, pode-se verificar que tanto para o LiClO<sub>4</sub> e quanto LiTFSI, a banda em 800 nm atinge aproximadamente 46 % da intensidade de absorção em 0.9 V em ambos os casos, acompanhado por uma redução de ~28% no LiClO<sub>4</sub> e ~26% para o LiTFSI para a banda em 520 nm.

Figura 26 - Estudo eletroquímico in situ para o P3TH nos eletrólitos aquosos de interesse. Voltametria cíclica em (a) LiCl, (b) LiClO<sub>4</sub> e (c) LiTFSI. Respectivas variações dos percentuais de absorção UV-Vis para os picos de 520 nm e 800 nm durante as varreduras de voltametria cíclica em (d) LiCl, (e) LiClO<sub>4</sub> e (f) LiTFSI.



Fonte: Própria autora

Figura 27 - Espectros UV-Vis para os filmes de P3HT correlacionados às CV (a) LiCl, o espectro para o P3HT neutro está inserido no canto superior direito, (b) LiClO<sub>4</sub>, (c) LiTFSI; (d) ampliação da região de 650 a 1000 nm para LiTFSI. O intervalo entre cada espectro foi de 0.05 V



Fonte: Própria autora.

Inicialmente, pode-se presumir que ambos os eletrólitos exibem eficiência semelhante na dopagem. Contudo, uma diferença sutil pode ser adotada para realizar tal distinção, notadamente em relação à formação de bipolarons. Observando Figura 27 (d) para o LiTFSI, é possível notar que o aumento na banda em 800 nm atinge o valor máximo (aproximadamente 48% da absorção) quando potencial aplicado corresponde à 0.75 V, a partir do qual diminui para cerca de 46 % para 0.9 V. Apesar de sutil, a literatura associa essa redução na banda de 800 nm à combinação de polarons para formação dos bipolarons. Esses portadores de carga também apresentam como assinatura espectral uma banda alargada na região de 1200 nm, superior a analisada nesse estudo. Ademais, tem sido reportado que no infravermelho os bipolarons são identificados antes mesmo da redução da banda em 800 nm, ocorrendo a partir 0.4 V <sup>67,87,89,90</sup>, dependendo do eletrólito utilizado. Essa redução na banda de 800 nm não foi observada para os outros eletrólitos nas condições adotadas nesse estudo.

Para o eletrólito utilizando LiCl (Figura 26 (d)), as variações na intensidades das bandas de interesse foram muito inferiores às observadas para os eletrólito com o LiClO<sub>4</sub> e LiTFSI. Inclusive, pode-se considerar que não ocorre a oxidação do P3HT para esse eletrólito. Algumas hipóteses podem ser abordadas nesse sentido: a primeira estaria relacionada ao fato do ânion Cl<sup>-</sup> ter dificuldade de penetrar o interior do filme polimérico, algo já discutido na literatura<sup>15,50</sup>. O mais provável, entretanto, é que tais diferenças estejam relacionadas com o potencial padrão para que o Cl<sup>-</sup> seja capaz de oxidar o P3HT. Conforme discutido no item 4.5, onde se abordou a existência de uma barreira energética associada a transferência de íons entre diferentes fases. Fica claro, portanto, a existência de fatores termodinâmicos e eletroquímicos fundamentais que podem resultar ou não em interação polímero-íon. As mudanças observadas nas curvas de voltametria (Figura 26) e espectroscopia UV-Vis (Figura 27) evidenciam os fenômenos ocorrido durante a oxirredução do filme e confirmam que o P3HT apresenta diferentes processos de dopagem para cada eletrólito estudado. Ao que os achados indicam, parece haver uma correlação entre a dopagem do P3TH e o raio da espécie aniônica junto a energia necessária para promover esses processos, onde em termos de energia para promover o processo teríamos TFSI<sup>-</sup><ClO<sub>4</sub><sup>-</sup><Cl<sup>-</sup>. Além disso tais caracterizações já nos dão um indicativo da performance desses dispositivos. Tais achados, serão utilizados para interpretar e corroborar os resultados obtidos a partir das respostas de transistores apresentadas a seguir.

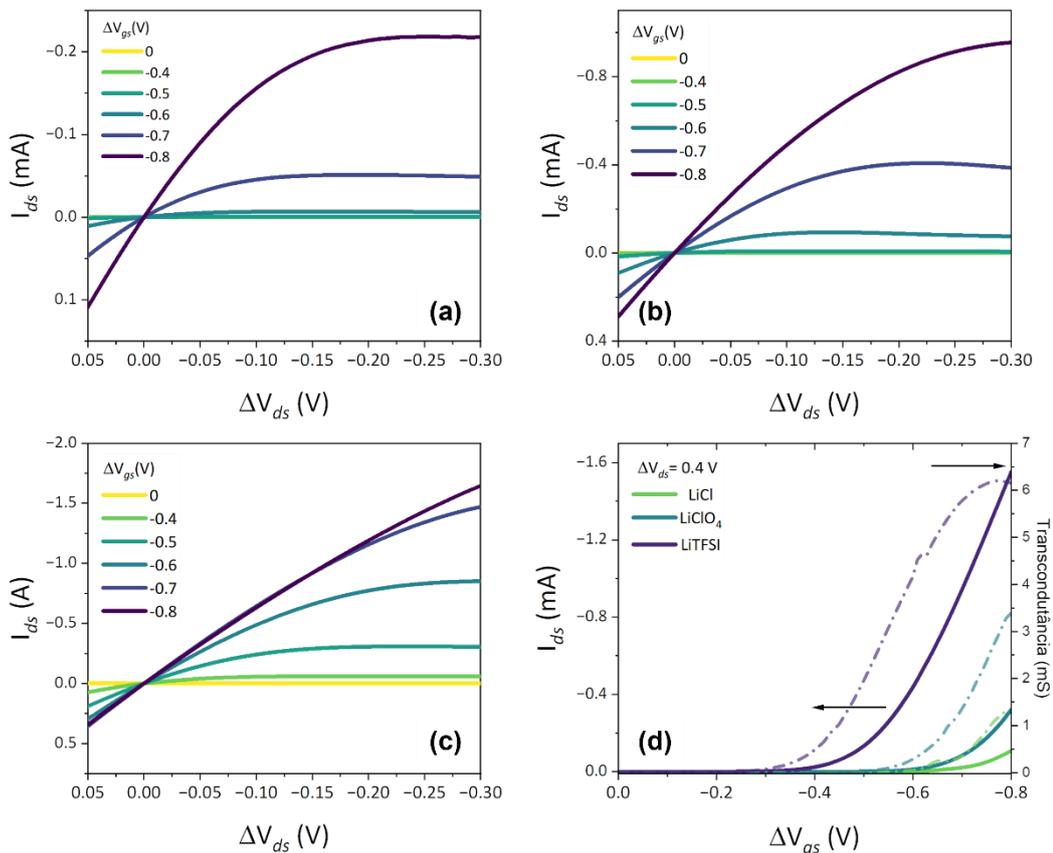
#### 5.2.2.2 Caracterização Dispositivos OECT

Para confirmar os resultados encontrados na caracterização espectroeletroquímica e validar o modelo com dados experimentais próprios, foi realizada a caracterização elétrica em estado estacionário para os transistores. Esses dispositivos foram construídos utilizando os procedimentos descritos na seção de materiais e métodos desde capítulo, onde para cada sistema de eletrólito foram caracterizados três dispositivos.

#### 5.2.2.3 Curvas de Saída e Transferência

Na Figura 28 são apresentadas algumas das curvas de saída e transferência para os OECTs de P3HT caracterizados nos diferentes eletrólitos. De modo geral, o comportamento uma vez aplicado potencial negativo nos eletrodos de porta, o canal do dispositivo foi oxidado, e o polímero dopado tipo-*p*, aumentando a magnitude da corrente de dreno. A partir dessas curvas é facilmente verificável que esses dispositivos são operados no modo acumulação, em outras palavras, inicialmente se encontravam no estado desligado (OFF), e passa ao estado ligado (ON) com a aplicação do potencial. Essa categoria de dispositivo apresenta vantagens em relação aos dispositivos operados em modo de depleção, como por exemplo aqueles que utilizando de PEDOT:PSS como material da camada ativa, uma vez que estes consomem menos energia por estarem inicialmente em estado desligado.

Figura 28 - Curvas de saída para (a) LiCl, (b) LiClO<sub>4</sub> e (c) LiTFSI. (d) Curvas de transferência (sólida) e transcondutância (pontilhada) para os eletrólitos em  $\Delta V_{ds} = -0.4$  V.

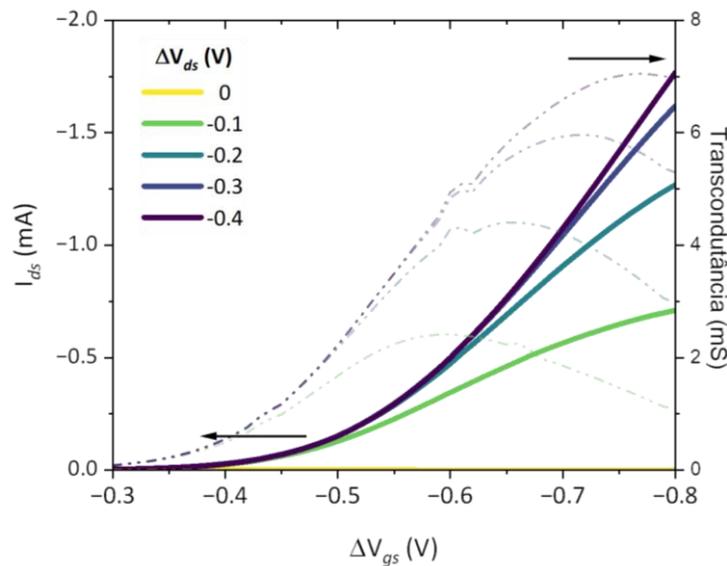


Fonte: Própria autora.

Dentre os eletrólitos, o LiTFSi foi o sal que promoveu a maior modulação na corrente de dreno ( $I_{ds}$ ) tanto nas curvas de saída quanto nas curvas de transferência. O que também foi verificado pelas curvas de transcondutância (Figura 28), apresentando uma transcondutância

máxima de 7.04 mS, seguido pelo LiClO<sub>4</sub> que apresentou 3.37 mS e o LiCl com menor transcondutância dos três eletrólitos, aproximadamente 1.34 mS. Ou seja, em termos de sensibilidade, o LiTFSI foi o que apresentou a maior capacidade de transdução do fluxo iônico em fluxo eletrônico. Essa habilidade corrobora os resultados obtidos pela espectroeletroquímica. Além do mais, esse foi o único eletrólito para o qual foi possível identificar os picos da curva de transcondutância, para a região de potencial utilizada nesse estudo (Figura 29).

Figura 29 - Família de curvas de transferência (linha sólida) e transcondutância (linha pontilhada) para o LiTFSI.

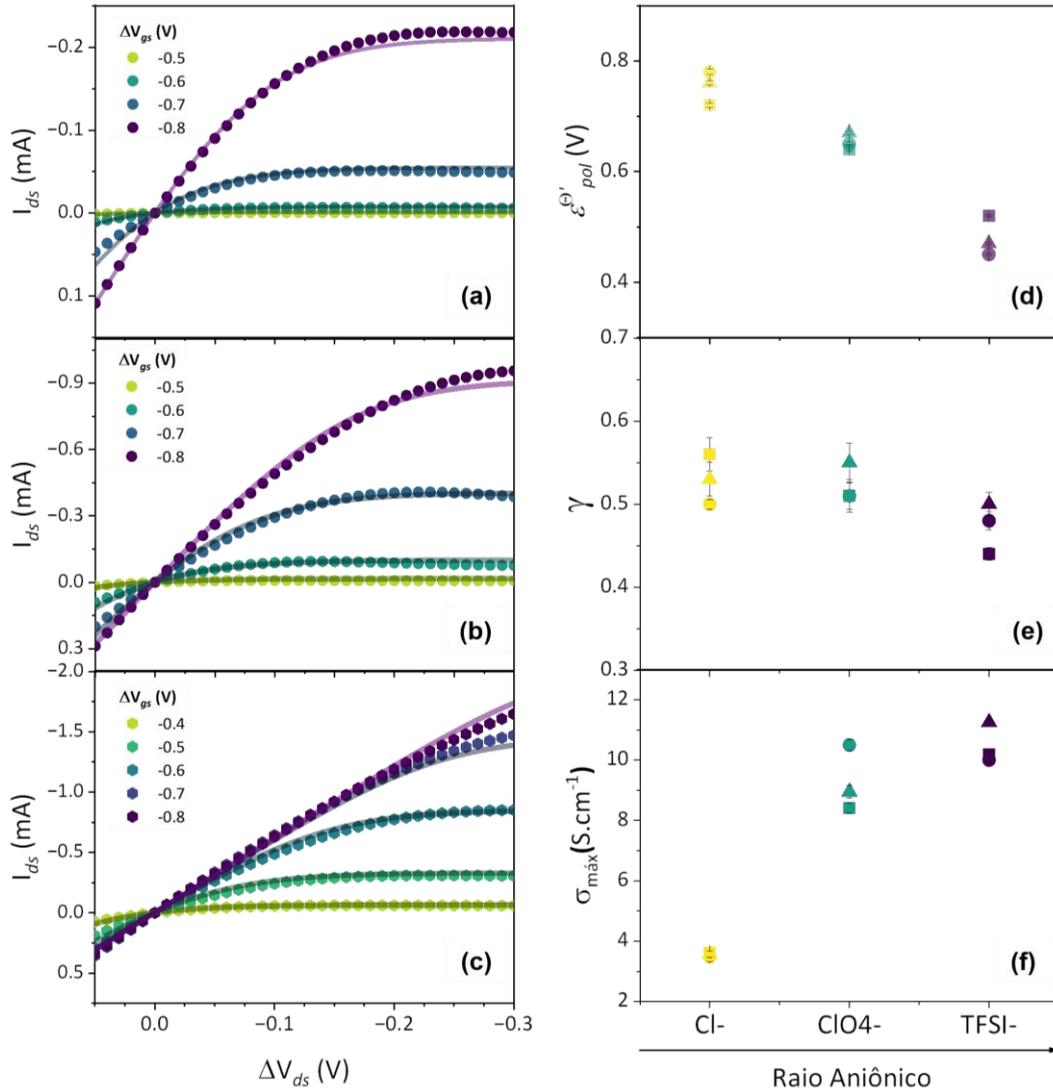


Fonte: Própria autora.

#### 5.2.2.4 Ajustes utilizando modelo e-OECT

A partir dos dados da caracterização elétrica dos OECTs, foram realizados os ajustes utilizando o modelo aqui desenvolvido, onde a Equação (38) foi aplicada às curvas de saída obtidas. Estes, foram executados de modo que fosse obtido um único conjunto de parâmetros capaz de ajustar a mesma família de curvas. Os ajustes realizados e suas respectivas curvas podem ser observados na Figura 30. É possível verificar que o modelo foi capaz de descrever majoritariamente as famílias das curvas obtidas para os três eletrólitos.

Figura 30 - Curvas de output (linha pontilhada) e respectivos ajustes (linha sólida), para os eletrólitos em (a) LiCl, (b) LiClO<sub>4</sub> e (c) LiTFSI. Parâmetros extraídos a partir dos ajustes (d)  $\varepsilon_{pol}^{\ominus'}$ , (e)  $\gamma$  e (f)  $\sigma_{m\acute{a}x}$ .



Fonte: Própria autora.

Com base nos ajustes, foram plotados os parâmetros obtidos de acordo com o tamanho do raio aniônico facilitar interpretação dos resultados. A partir dos valores extraídos para  $\varepsilon_{pol}^{\ominus'}$ ,  $\gamma$ , e  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , sustentamos algumas das hipóteses levantadas anteriormente. A primeira delas é de que o ânion TFSI<sup>-</sup> é capaz de dopar o P3TH em potenciais menores que os ânions de raio menores ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>, uma vez que ele apresentou um  $\varepsilon_{pol}^{\ominus'}$  máximo de 0.52 V, em relação à 0.67 e 0.78, para os outros íons, respectivamente (Tabela 1). Isso se refletiu diretamente nos valores de  $\sigma_{m\acute{a}x}$  obtidos para os transistores durante sua modulação, o qual atingiu 11.25 S cm<sup>-1</sup>.

Tabela 1 - Valores máximos obtidos para os parâmetros de ajuste das curvas de saída de acordo com o ânion do eletrólito.

Espécie Aniônica	$\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ (V)	$\gamma$	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (S cm <sup>-1</sup> )	$g_{m,m\acute{a}x}$ (mS)
Cl <sup>-</sup>	0.78	0.56	3.49	1.34
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.67	0.55	10.50	3.37
TFSI-	0.52	0.50	11.25	7.04

Fonte: Própria autora.

Ademais, o comportamento observado para os dispositivos modulados com LiCl foi inferior aos demais dispositivos, isso foi devido ao potencial relativo para promover a oxidação do canal, ser muito superior aos outros dois sais. Portanto confirmando que não ocorre a dopagem por oxidação do P3HT pelo íon Cl<sup>-</sup> para as condições adotadas. Como resultado a condutividade para esses transistores foi uma ordem de grandeza menor (3.49 S cm<sup>-1</sup> - Tabela 1) em relação aos outros dois ânions. Isso provavelmente é resultado de apenas um acúmulo de íons na superfície do canal, gerando um efeito de campo, e não de migração dos íons para seu interior promovendo uma dopagem eletroquímica, efeito que foi analisado em estudo anteriormente publicado <sup>50</sup>. A facilidade/dificuldade de dopagem parece estar diretamente relacionada com o tamanho do ânion, corroborando as discussões anteriormente apresentadas, onde ânions maiores parecem ter mais facilidade para promover a dopagem do P3TH. Tais resultados sustentam e elucidam o que foi observado na espectroeletroquímica. Eles indicam que as propriedades eletroquímicas do sistema também influenciam o desempenho do dispositivo

Aqui, diferentemente dos ajustes realizados na literatura, não foram obtidas variações significativas no valor de  $\gamma$  em relação ao raio ânion, onde os valores máximos para esse parâmetro encontraram-se entre 0.50 e 0.56 (Tabela 1). Sendo necessário um conjunto amostral maior, para avaliar o efeito da espécie iônica sobre esse parâmetro e sua relação com o funcionamento dos OECT, bem como fortalecer as discussões acerca de origem, o que está sendo explorado em um estudo ainda em andamento

### 5.3 Conclusões Parciais

Neste capítulo, foi realizada a validação do modelo utilizando diversas fontes de dados, o qual se mostrou capaz de estabelecer uma correlação junto à dados publicados, resultados experimentais, a fundamentação do modelo e o funcionamento dos OECT. Demonstrando que as características eletroquímicas do sistema também exercem impacto sobre a performance do dispositivo, bem como a aplicabilidade do modelo, principalmente para a área de aplicação desses dispositivos, uma vez que se faz possível prever o seu funcionamento a partir de caracterizações eletroquímicas simples.

## 6 CONCLUSÕES

Em resumo, apresentamos o desenvolvimento de um modelo inédito alternativo, fundamentado em eletroquímica e termodinâmica para explicar o comportamento em estacionário de dispositivos OECTs. O mesmo foi fundamentado na Equação de Nernst para uma reação monoelétrica no canal, a qual deu origem aos portadores de carga que foi introduzido na Lei de Ohm. Isso permitiu encontrar uma Equação matemática capaz de descrever a corrente no canal, tanto para a região linear quanto saturação, o que é uma vantagem frente ao modelo de Bernard & Malliaras (2007). No texto principal o desenvolvimento foi apresentado para um canal de material tipo-p, o que pode ser facilmente ajustado para material tipo-n (Apêndice B). Esse modelo apresentou três parâmetros de ajuste,  $\sigma_{m\acute{a}x}$ ,  $\gamma$  e  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$ , os quais estão correlacionados às características do material utilizado no canal e ao eletrólito.

Aqui,  $\sigma_{m\acute{a}x}$ , representa a condutividade máxima do canal e desempenhará o papel de figura de mérito do modelo, em contraste com o  $\mu C^*$  utilizado na literatura. Por outro lado,  $\gamma$  corresponde ao desvio de um comportamento ideal associado a reação eletroquímica do canal. Por fim  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}$  representa energeticamente a facilidade de se promover o transporte da espécie iônica para o interior do canal e promover a dopagem, o que está também relacionado as características do eletrólito e semicondutor.

Para validação do modelo recorreu-se a dados disponíveis na literatura e dados experimentais próprios. Com relação aos dados da literatura, foram avaliados dois artigos. No primeiro estudo foi avaliado o efeito da adição de um cossolvente em diferentes proporções junto ao semicondutor do canal (PEDOT:PSS). Essa modificação gerou alterações na mobilidade iônico e eletrônica do material, o que se refletiu na performance dos dispositivos. Quando avaliado os ajustes das curvas de transistores, foi verificado que essas alterações dificultaram o processo de desdopagem. Ademais, os dispositivos que apresentaram a pior performance exibiram os menores valores de  $\sigma_{m\acute{a}x}$  essa redução foi observada para as mesmas proporções que exibiram menor mobilidade eletrônica, o que corroborou os achados dos autores.

Já no segundo artigo, foi avalizado o efeito dependente do funcionamento de OECTs de P3HT em relação a espécie iônica. Aqui para cada espécie aniônica, foi verificado um

comportamento distinto. A partir dos ajustes, os dispositivos que apresentaram melhor performance estavam relacionados a redução do parâmetro  $\varepsilon_{pol}^{\ominus'}$ , e a necessidade, portanto, de uma menor energia para transferir ao ânion e promover a dopagem do semiconductor. Tal fato coincidiu com a tendência relacionado ao tamanho da espécie iônica.

O mesmo comportamento também foi observado dentro dos dados experimentais, esses resultados sustentam e elucidam o que foi observado na espectroeletroquímica, de que em ordem de eficiência de dopagem para as condições estudadas, temos  $\text{TFSI}^{\ominus} > \text{ClO}_4^{\ominus} > \text{Cl}^{\ominus}$ . Essa tendência coincide com crescimento do raio aniônico, mas que fundamentalmente está relacionado a energia necessária para a transferência do ânion e promover a oxidação, o que nos sistemas estudados apresentou-se  $\text{TFSI}^{\ominus} < \text{ClO}_4^{\ominus} < \text{Cl}^{\ominus}$ . Tais informações confirmam que os achados se transferem de caracterizações eletroquímicas básicas para o funcionamento do transistor, indicando que as propriedades eletroquímicas do sistema também influenciam no desempenho do dispositivo, ressaltando a eficácia do modelo, especialmente no âmbito de design para aplicações específicas. Outra característica relevante é sua simplicidade em relação à modelos mais elaborados que também explicam as características de OECTs, uma vez que sua simplicidade permitirá uma maior utilização pela comunidade científica que em grade maioria é multidisciplinar.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Atualmente o modelo, se encontra em estágio avançado em relação ao apresentado nessa tese, o que corresponde ao caso geral de um OECT. A segunda etapa já realizada, porém, não incluída no escopo desse estudo, corresponde a inclusão do equilíbrio iônico em seu desenvolvimento matemático. A partir do qual, conseguimos explicar parte da origem do comportamento não-ideal do dispositivo, o que tem se mostrado promissor quando comparado aos modelos que utilizam de uma abordagem termodinâmica mais complexa. Portanto, pretende-se realizar a validação do modelo com dados experimentais para fundamentar as hipóteses em desenvolvimento dessa segunda etapa o que culminará na publicação de um artigo relacionado a expansão do modelo. Ademais, nosso grupo tem feito uso dos modelos desenvolvidos como ferramenta de predição do comportamento de dispositivos baseados em OECTS, como inversores e portas lógicas. Esse estudo está sendo realizado por outro pesquisador do grupo como parte de sua tese de doutoramento.



## 8 TRABALHOS DESENVOLVIDOS

Trabalhos publicados em periódicos:

- COLUCCI, RENAN; **FEITOSA, BIANCA DE ANDRADE**; FARIA, GREGÓRIO COUTO. Impact of Ionic Species on the Performance of Pedot:PSS-Based Organic Electrochemical Transistors. *Advanced Electronic Materials*, v. 1, p. 1, 2023.
- COUTINHO, DOUGLAS JOSÉ; **DE ANDRADE FEITOSA, BIANCA**; DE PAULA BARBOSA, HENRIQUE FRULANI; COLUCCI, RENAN; TORRES, BRUNO BASSI MILLAN; FARIA, GREGÓRIO COUTO. Distinctive Behavior of Field-Effect and Redox Electrolyte-Gated Organic Transistors. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 1, p. 1, 2023.

Premiações:

- (2023) Bernhard Gross Award for the best student oral presentation in the Symposium R (Organic Electronics, Photonics and Bioelectronics), Brazilian Materials Research Society.
- (2023) RSC Award for the best student contribution in B-MRS meeting, Royal Society of Chemistry.

Apresentação em eventos científicos:

1. XXI B-MRS Meeting. Unraveling Fundamentals on Organic Electrochemical Transistors Through Thermodynamics Principles. 2023.
2. Workshop INEO 2023. Understanding Fundamental Processes in Organic Electrochemical Devices and Biosensors: A Thermodynamic Approach. 2023. (Oficina).
3. XX B-MRS Meeting. Influence of the electrolyte composition on *p*-type organic electrochemical transistor (OECT) characteristics. 2022.
4. 23° Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais do PGrCEM (EESC/USP). 2021. (Simpósio).

5. Workshop INEO 2021. Estudo de sistemas eletroquímicos para aplicação em transistores eletroquímicos orgânicos (OECT). 2021. (Oficina).

## REFERÊNCIAS

1. Chiang CK, Fincher CR, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys Rev Lett.* 1977;39(17):1098–101.
2. Heeger A, MacDiarmid AG, Shirakawa H. The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers. Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences. 2000.
3. MacDiarmid AG. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* [Internet]. 2001 Jul 16;40(14):2581–90. Available from: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2)
4. Yang Y, Chang SC, Bharathan J, Liu J. Organic/polymeric electroluminescent devices processed by hybrid ink-jet printing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2000;11(2):89–96.
5. Søndergaard R, Hösel M, Angmo D, Larsen-Olsen TT, Krebs FC. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. Vol. 15, *Materials Today.* 2012. p. 36–49.
6. Street RA, Wong WS, Ready SE, Chabinyc ML, Arias AC, Limb S, et al. Jet printing flexible displays. Vol. 9, *Materials Today.* 2006. p. 32–7.
7. Boland JJ. Flexible electronics: Within touch of artificial skin. *Nat Mater.* 2010;9(10):790–2.
8. Paulsen BD, Tybrandt K, Stavriniidou E, Rivnay J. Organic mixed ionic–electronic conductors. *Nat Mater* [Internet]. 2020 Jan 19;19(1):13–26. Available from: <http://www.nature.com/articles/s41563-019-0435-z>
9. Owens RM, Malliaras GG. Organic Electronics at the Interface with Biology. *MRS Bull.* 2010;35(June):449–56.
10. Rivnay J, Owens RM, Malliaras GG. The Rise of Organic Bioelectronics. *Chemistry of Materials* [Internet]. 2014 Jan 14;26(1):679–85. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm4022003>

11. Inal S, Rivnay J, Suiu AO, Malliaras GG, McCulloch I. Conjugated Polymers in Bioelectronics. *Acc Chem Res* [Internet]. 2018 Jun 19;51(6):1368–76. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.accounts.7b00624>
12. Someya T, Bao Z, Malliaras GG. The rise of plastic bioelectronics. *Nature* [Internet]. 2016 Dec 14;540(7633):379–85. Available from: <http://www.nature.com/articles/nature21004>
13. Khodagholy D, Doublet T, Quilichini P, Gurfinkel M, Leleux P, Ghestem A, et al. In vivo recordings of brain activity using organic transistors. *Nat Commun*. 2013 Jun 12;4(1):1575.
14. Cavassin P, Pappa A, Pitsalidis C, F. P. Barbosa H, Colucci R, Saez J, et al. Organic Transistors Incorporating Lipid Monolayers for Drug Interaction Studies. *Adv Mater Technol*. 2019 Oct;1900680.
15. van de Burgt Y, Lubberman E, Fuller EJ, Keene ST, Faria GC, Agarwal S, et al. A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing. *Nat Mater* [Internet]. 2017 Apr 20 [cited 2022 Aug 17];16(4):414–8. Available from: <https://www.nature.com/articles/nmat4856>
16. Rivnay J, Inal S, Salleo A, Owens RM, Berggren M, Malliaras GG. Organic electrochemical transistors. *Nat Rev Mater*. 2018 Feb 16;3(2):17086.
17. Duong DT, Tuchman Y, Chakthranont P, Cavassin P, Colucci R, Jaramillo TF, et al. A Universal Platform for Fabricating Organic Electrochemical Devices. *Adv Electron Mater* [Internet]. 2018 Jul;4(7):1800090. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/aelm.201800090>
18. Colucci R, Barbosa HF de P, Günther F, Cavassin P, Faria GC. Recent advances in modeling organic electrochemical transistors. *Flexible and Printed Electronics* [Internet]. 2020 Jan 16;5(1):013001. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-8585/ab601b>
19. Chiang CK, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *J Chem Phys* [Internet]. 1978 Dec 11 [cited

- 2022 Aug 22];69(11):5098–104. Available from:  
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.436503>
20. Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J Chem Soc Chem Commun* [Internet]. 1977;(16):578. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c39770000578>
  21. Heeger AJ. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Copyright(c) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2001;40(14):2591–611.
  22. Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2009;34(8):783–810.
  23. Rivnay J, Inal S, Salleo A, Owens RM, Berggren M, Malliaras GG. Organic electrochemical transistors. *Nat Rev Mater* [Internet]. 2018 Feb 16;3(2):17086. Available from: <http://www.nature.com/articles/natrevmats201786>
  24. Colegrove J. OLED Display and OLED Lighting : Technologies and Market Forecast. *Semicon West*. 2012;28.
  25. Quites FJ, Faria GC, Germino JC, Atvars TDZ. Tuning emission colors from blue to green in polymeric light-Emitting diodes fabricated using polyfluorene blends. *Journal of Physical Chemistry A*. 2014;118(45):10380–90.
  26. De Deus JF, Faria GC, Iamazaki ET, Faria RM, Atvars TDZ, Akcelrud L. Polyfluorene based blends for white light emission. *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 2011;12(9):1493–504.
  27. Akcelrud L. Electroluminescent polymers. Vol. 28, *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2003. p. 875–962.
  28. Rodrigues PC, Fontes BD, Torres BBM, Sousa WS, Faria GC, Balogh DT, et al. Synthesis of a PPV-fluorene derivative: Applications in luminescent devices. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(38).

29. Kroon R, Diaz De Zerio Mendaza A, Himmelberger S, Bergqvist J, Bäcke O, Faria GC, et al. A new tetracyclic lactam building block for thick, broad-bandgap photovoltaics. *J Am Chem Soc.* 2014;136(33):11578–81.
30. Brooke R, Evans D, Dienel M, Hojati-Talemi P, Murphy P, Fabretto M. DPN43-Inkjet printing and vapor phase polymerization: patterned conductive PEDOT for electronic applications. *J Mater Chem C Mater.* 2013;1(20):3353.
31. Liao C, Yan F. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews.* 2013;53(3):352–406.
32. Hepp A, Heil H, Weise W, Ahles M, Schmechel R, von Seggern H. Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film. *Phys Rev Lett.* 2003;91(15):157406.
33. Schidleja M, Melzer C, Von Seggern H. Electroluminescence from a pentacene based ambipolar organic field-effect transistor. *Appl Phys Lett.* 2009;94(12).
34. Dias IFL, Silva MAT. *Polímeros Semicondutores. 1ª Edição.* Editora Livraria da Física; 2012.
35. Reynolds JR, Thompson BC, Skotheim TA. *Conjugated Polymers* [Internet]. Reynolds JR, Thompson BC, Skotheim TA, editors. CRC Press; 2019 [cited 2022 Aug 16]. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781315159294>
36. Mattoso LHC. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. *Quim Nova.* 1996;19(4):388–99.
37. FERREIRA AA. MULTIMORFOLOGIAS DE POLIANILINAS HIDROCLORADAS OBTIDAS POR SÍNTESE QUÍMICA CONVENCIONAL E INTERFACIAL. Universidade Federal do Amazonas; 2017.
38. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications.* 2nd editio. Vol. 2. John Wiley & Sons, Inc; 1944. 677–697 p.
39. MacDiarmid AG, Zheng W. Electrochemistry of Conjugated Polymers and Electrochemical Applications. *MRS Bull* [Internet]. 1997 Jun 29;22(6):24–30. Available from: <http://link.springer.com/10.1557/S0883769400033595>

40. Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* [Internet]. 2018 Feb 13;95(2):197–206. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
41. Bernardis DA, Malliaras GG. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2007 Nov 23;17(17):3538–44. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200601239>
42. Inal S, Malliaras GG, Rivnay J. Benchmarking organic mixed conductors for transistors. *Nat Commun* [Internet]. 2017 Dec 24;8(1):1767. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-01812-w>
43. Khodagholy D, Rivnay J, Sessolo M, Gurfinkel M, Leleux P, Jimison LH, et al. High transconductance organic electrochemical transistors. *Nat Commun*. 2013 Oct 12;4(1):2133.
44. Tarabella G, Nanda G, Villani M, Coppedè N, Mosca R, Malliaras GG, et al. Organic electrochemical transistors monitoring micelle formation. *Chem Sci*. 2012;3(12):3432.
45. Inal S, Rivnay J, Leleux P, Ferro M, Ramuz M, Brendel JC, et al. A high transconductance accumulation mode electrochemical transistor. *Advanced Materials*. 2014;26(44):7450–5.
46. Giovannitti A, Nielsen CB, Sbircea DT, Inal S, Donahue M, Niazi MR, et al. N-type organic electrochemical transistors with stability in water. *Nat Commun* [Internet]. 2016 Dec 7;7(1):13066. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms13066>
47. Cendra C, Giovannitti A, Savva A, Venkatraman V, McCulloch I, Salleo A, et al. Role of the Anion on the Transport and Structure of Organic Mixed Conductors. *Adv Funct Mater*. 2019;29(5):1–11.
48. Flagg LQ, Giridharagopal R, Guo J, Ginger DS. Anion-Dependent Doping and Charge Transport in Organic Electrochemical Transistors. *Chemistry of Materials*. 2018;30(15):5380–9.
49. Flagg LQ, Bischak CG, Quezada RJ, Onorato JW, Luscombe CK, Ginger DS. P-Type Electrochemical Doping Can Occur by Cation Expulsion in a High-Performing Polymer

- for Organic Electrochemical Transistors. *ACS Mater Lett* [Internet]. 2020 Mar 2;2(3):254–60. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmaterialslett.9b00501>
50. Coutinho DJ, de Andrade Feitosa B, de Paula Barbosa HF, Colucci R, Torres BBM, Faria GC. Distinctive Behavior of Field-Effect and Redox Electrolyte-Gated Organic Transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023 Dec 1;
  51. Colucci R, Feitosa B de A, Faria GC. Impact of Ionic Species on the Performance of Pedot:PSS-Based Organic Electrochemical Transistors. *Adv Electron Mater*. 2023 Nov 15;
  52. Proctor CM, Rivnay J, Malliaras GG. Understanding volumetric capacitance in conducting polymers. *J Polym Sci B Polym Phys* [Internet]. 2016 Aug 1 [cited 2022 Aug 11];54(15):1433–6. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.24038>
  53. Levine I. *Physical Chemistry*. 6th edition. Vol. 1. McGraw-Hill Education; 2009. 1–989 p.
  54. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* [Internet]. 1986 Sep;209(2):417–28. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022072886805708>
  55. Pingarrón JM, Labuda J, Barek J, Brett CMA, Camões MF, Fojta M, et al. Terminology of electrochemical methods of analysis (IUPAC Recommendations 2019). *Pure and Applied Chemistry* [Internet]. 2020 Apr 28;92(4):641–94. Available from: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2018-0109/html>
  56. Shockley W. A Unipolar “Field-Effect” Transistor. *Proceedings of the IRE* [Internet]. 1952 Nov;40(11):1365–76. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4050836/>
  57. Cunningham DD, Galal A, Pham C V., Lewis ET, Burkhardt A, Laguren-Davidson L, et al. The Spectroelectrochemical Determination of “Formal Potentials and n-Values” of Some Electrochemically Formed Conducting Poly(heterolene) Films. *J Electrochem Soc*. 1988 Nov 1;135(11):2750–4.

58. Albery WJ, Boutelle MG, Colby PJ, Hillman AR. The kinetics of electron transfer in the thionine-coated electrode. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1982 Feb 10;133(1):135–45.
59. Marque Pascal, Roncali Jean. Structural effect on the redox thermodynamics of poly(thiophenes). *J Phys Chem* [Internet]. 1990 Nov 1;94(23):8614–7. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100386a024>
60. Brown AP, Anson FC. Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface. *Anal Chem* [Internet]. 1977 Sep 1 [cited 2022 Jul 27];49(11):1589–95. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50019a033>
61. Nechtschein M, Devreux F, Genoud F, Vieil E, Pernaut JM, Genies E. Polarons, bipolarons and charge interactions in polypyrrole: Physical and electrochemical approaches. *Synth Met.* 1986 Jun 1;15(1):59–78.
62. Devreux F. Statistical Mechanics of a Chain of Polarons and Bipolarons. *Europhys Lett* [Internet]. 1986 Mar 1 [cited 2022 Jul 27];1(5):233. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1209/0295-5075/1/5/006>
63. Otero TF, Santos F. Polythiophene oxidation: Rate coefficients, activation energy and conformational energies. *Electrochim Acta.* 2008;53(7):3166–74.
64. Otero TF, Boyano I. Comparative study of conducting polymers by the ESCR model. *Journal of Physical Chemistry B.* 2003;107(28):6730–8.
65. Bowden EF, Dautartas MF, Evans JF. Chemical and mechanical properties of redox polymer-modified electrodes: Part I. A mechanical/electrochemical model. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1987 Mar 10;219(1–2):49–69.
66. Bischak CG, Flagg LQ, Yan K, Rehman T, Davies DW, Quezada RJ, et al. A Reversible Structural Phase Transition by Electrochemically-Driven Ion Injection into a Conjugated Polymer. *J Am Chem Soc.* 2020;142(16):7434–42.
67. Cavassin P, Holzer I, Tsokkou D, Bardagot O, Réhault J, Banerji N. Electrochemical Doping in Ordered and Disordered Domains of Organic Mixed Ionic–Electronic Conductors. *Advanced Materials* [Internet]. 2023 Sep 5 [cited 2023 Dec

- 17];35(35):2300308. Available from:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202300308>
68. Paudel PR, Kaphle V, Dahal D, Radha Krishnan RK, Lüssem B. Tuning the Transconductance of Organic Electrochemical Transistors. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2021 Jan 6;31(3). Available from:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202004939>
69. Rivnay J, Leleux P, Sessolo M, Khodagholy D, Herv T, Fiocchi M, et al. Organic electrochemical transistors with maximum transconductance at zero gate bias. *Advanced Materials*. 2013;25(48):7010–4.
70. Kaphle V, Paudel PR, Dahal D, Radha Krishnan RK, Lüssem B. Finding the equilibrium of organic electrochemical transistors. *Nat Commun*. 2020 Dec 20;11(1):2515.
71. Savva A, Hallani R, Cendra C, Surgailis J, Hidalgo TC, Wustoni S, et al. Balancing Ionic and Electronic Conduction for High-Performance Organic Electrochemical Transistors. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2020 Mar 28;30(11):1907657. Available from:  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201907657>
72. Flagg LQ, Bischak CG, Onorato JW, Rashid RB, Luscombe CK, Ginger DS. Polymer Crystallinity Controls Water Uptake in Glycol Side-Chain Polymer Organic Electrochemical Transistors. *J Am Chem Soc*. 2019;141(10):4345–54.
73. Rivnay J, Inal S, Collins BA, Sessolo M, Stavriniidou E, Strakosas X, et al. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat Commun* [Internet]. 2016 Sep 19;7(1):11287. Available from:  
<http://www.nature.com/articles/ncomms11287>
74. Cendra C, Giovannitti A, Savva A, Venkatraman V, McCulloch I, Salleo A, et al. Role of the Anion on the Transport and Structure of Organic Mixed Conductors. *Adv Funct Mater*. 2019;29(5):1–11.
75. Savva A, Cendra C, Giugni A, Torre B, Surgailis J, Ohayon D, et al. Influence of Water on the Performance of Organic Electrochemical Transistors. *Chemistry of Materials* [Internet]. 2019 Feb 12;31(3):927–37. Available from:  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.8b04335>

76. Savva A, Ohayon D, Surgailis J, Paterson AF, Hidalgo TC, Chen X, et al. Solvent Engineering for High-Performance n-Type Organic Electrochemical Transistors. *Adv Electron Mater* [Internet]. 2019 Aug 27;5(8):1900249. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201900249>
77. Flagg LQ, Giridharagopal R, Guo J, Ginger DS. Anion-Dependent Doping and Charge Transport in Organic Electrochemical Transistors. *Chemistry of Materials*. 2018;30(15):5380–9.
78. Flagg LQ, Bischak CG, Quezada RJ, Onorato JW, Luscombe CK, Ginger DS. P-Type Electrochemical Doping Can Occur by Cation Expulsion in a High-Performing Polymer for Organic Electrochemical Transistors. *ACS Mater Lett*. 2020;2(3):254–60.
79. Marcus Y. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part I - Gibbs free energies of transfer to nonaqueous solvents. *Pure and Applied Chemistry*. 1983 Jan 1;55(6):977–1021.
80. Marcus Y, Kamlet MJ, Taft RW. Linear solvation energy relationships: standard molar Gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents. *J Phys Chem* [Internet]. 1988 Jun 1;92(12):3613–22. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100323a057>
81. Markin VS, Volkov AG. The gibbs free energy of ion transfer between two immiscible liquids. *Electrochim Acta* [Internet]. 1989 Feb;34(2):93–107. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468689870720>
82. Zaumseil J, Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. *Chem Rev* [Internet]. 2007 Apr [cited 2022 Jul 20];107(4):1296–323. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr0501543>
83. Ankit Rohatgi. WebPlotDigitizer [Internet]. Pacifica, CA, USA; 2022 [cited 2024 Jan 9]. Available from: <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>
84. OriginLab Corporation. Origin(Pro). Northampton, MA, USA; 2022.
85. Paulsen BD, Wu R, Takacs CJ, Steinrück HG, Strzalka J, Zhang Q, et al. Time-Resolved Structural Kinetics of an Organic Mixed Ionic–Electronic Conductor. *Advanced Materials*. 2020;2003404:1–7.

86. Guardado JO, Salleo A. Structural Effects of Gating Poly(3-hexylthiophene) through an Ionic Liquid. *Adv Funct Mater.* 2017;27(32).
87. Neusser D, Malacrida C, Kern M, Gross YM, Van Slageren J, Ludwigs S. High Conductivities of Disordered P3HT Films by an Electrochemical Doping Strategy. *Chemistry of Materials* [Internet]. 2020 [cited 2022 Feb 26];32:6003–13. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemmater.0c01293>
88. Shiri P, Neusser D, Malacrida C, Ludwigs S, Kaake LG. Mixed Ion-Carrier Diffusion in Poly(3-hexyl thiophene)/Perchlorate Electrochemical Systems. *Journal of Physical Chemistry C.* 2021;
89. Jackson SR, Kingsford RL, Collins GW, Bischak CG. Crystallinity Determines Ion Injection Kinetics and Local Ion Density in Organic Mixed Conductors. *Chemistry of Materials.* 2023 Jul 25;35(14):5392–400.
90. Enengl C, Enengl S, Pluczyk S, Havlicek M, Lapkowski M, Neugebauer H, et al. Doping-Induced Absorption Bands in P3HT: Polarons and Bipolarons. *ChemPhysChem* [Internet]. 2016 Dec 5;17(23):3836–44. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201600961>

APÊNDICE A – Desenvolvimento do modelo para um canal de material tipo-*p*

Aqui apresentamos um cálculo detalhado das Equação (25) à (29) mostradas no texto principal.

Conhecendo que a lei de Ohm é:

$$J(x) = -F\mu\rho(x)\frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} \quad (S1)$$

A concentração de portadores foi previamente definida como:

$$\rho(x) = \frac{\rho_0}{1 + \exp\left[-\frac{F}{RT}\left(\mathcal{E}(x) - \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}\right)\right]} \quad (S2)$$

A equação da lei de Ohm pode ser reescrita como:

$$J(x) = -F\mu\rho_0 \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{F}{RT}\left(\mathcal{E}(x) - \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}\right)\right]} \frac{d\mathcal{E}}{dx} \quad (S3)$$

Para obter a equação de corrente no canal, a Equação (S3) é então expressa em termos dos parâmetros geométricos do canal, com  $w$ ,  $h$  e  $l$  representando a largura, espessura e comprimento do canal em centímetros, respectivamente, e:

$$\frac{I_{ds}(x)}{wh} = -F\mu\rho_0 \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g\right)\right]} \frac{d\mathcal{E}}{dx} \quad (S4)$$

$$\int_0^l \frac{I_{ds}(x)}{wh} dx = -F\mu\rho_0 \int_{\mathcal{E}_s}^{\mathcal{E}_d} \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g\right)\right]} d\mathcal{E} \quad (S5)$$

A Equação (S5) pode ser facilmente integrada como:

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu \rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\mathcal{E}_d - \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\mathcal{E}_s - \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (S6)$$

Considerando que os potenciais aplicados nos eletrodos de porta ( $\Delta V_{gs}$ ) e dreno ( $\Delta V_{ds}$ ) podem ser reescritos em função do potencial de eletrodo ( $\mathcal{E}$ ):

$$\Delta V_{ds} = \mathcal{E}_d - \mathcal{E}_s = \Delta V_{dR} - \Delta V_{sR} \quad (S8)$$

$$\Delta V_{gs} = \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_s = \Delta V_{gR} - \Delta V_{sR} \quad (S9)$$

$$\Delta V_{dg} = \Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} \quad (S10)$$

A Equação S6, pode assumir a sua forma final para descrever o canal OECT em estado estacionário (Equação S11) em termos da diferença de potenciais que podem ser medidos/aplicados:

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu \rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (-\Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (S11)$$

Fazendo uma análise dimensional, o produto  $\mu \rho_0 F$  tem unidades de  $S \text{ cm}^{-1}$ , o qual nos permite reescrever as Equação (S11) em termos da condutividade máxima no canal como:

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (\Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{F}{RT} (-\Delta V_{gs} - \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right] \quad (S12)$$

## APÊNDICE B – Desenvolvimento do modelo para um canal de material tipo-n

Agora, considerando uma OECT com um material tipo n no canal. A reação eletroquímica global à redução do canal é dada por:



onde  $Ox_{idized}^0$  é o polímero no estado neutro, e  $Red_{uced}^-$  seu estado reduzido com excesso de cargas negativas. Realizando o mesmo tratamento que foi feito para o material tipo-p e considerando que a reação vai da oxidação à redução do polímero, a Equação de Nernst pode ser reescrita como função de ambas as concentrações:

$$\mathcal{E}_{ch} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^-}}{C_{Ox^0}} \quad (S14)$$

Introduzindo a influência da porta no potencial medido, da forma:

$$\Delta V_{meas} = \mathcal{E}_{ch} - \mathcal{E}_g = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus} - \mathcal{E}_g - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^-}}{C_{Ox^0}} \quad (S15)$$

$$\Delta V_{meas} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Red^-}}{C_{Ox^0}} \quad (S16)$$

com  $\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus} - \mathcal{E}_g$ .

Aqui, a densidade de estados disponíveis é considerada como a contribuição da concentração de portadores ( $\rho_0$ ) de espécies reduzidas e oxidadas. No entanto, diferente da abordagem do material do tipo p a um material do tipo n, o portador de espécies ativas ( $\rho$ ) corresponde ao caso reduzido ( $C_{Red^-}$ ).

$$\rho_0 = C_{Red^-} + C_{Ox^0} \quad (S17)$$

Quando realizada a substituição da Equação S17, na Equação S16, esta assume a forma:

$$\Delta V_{meas} = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\rho}{\rho_0 - \rho} \quad (S18)$$

A Equação S18 pode ser aplicada a uma posição local e assumir a forma:

$$\Delta V_{x,g} = \mathcal{E}(x) - \mathcal{E}_g = \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\rho(x)}{\rho_0 - \rho(x)} \quad (S19)$$

Dada a concentração de portadores como:

$$\rho(x) = \frac{\rho_0 \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]} \quad (S20)$$

Aqui, a concentração local de portadores ( $\rho(x)$ ) é acoplada à lei de Ohm (Equação S21 – S23) para derivar a expressão para a operação em estado estacionário do OECT e descrever a corrente de dreno ( $I_{ds}$ ), considerando um material do tipo n no canal dos dispositivos.

$$J(x) = -F\mu\rho(x) \frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} \quad (S21)$$

$$J(x) = -F\mu\rho_0 \frac{\exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]} \frac{d\mathcal{E}}{dx} \quad (S22)$$

$$\frac{I_{ds}(x)}{wh} = -F\mu\rho_0 \frac{\exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]} \frac{d\mathcal{E}}{dx} \quad (S23)$$

Integrando a Equação S23 sobre o canal:

$$\int_0^l \frac{I_{ds}(x)}{wh} dx = \int_{\mathcal{E}_s}^{\mathcal{E}_d} -F\mu\rho_0 \frac{\exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_g) \right]} d\mathcal{E} \quad (S24)$$

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu\rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} + \mathcal{E}_g - \mathcal{E}_s) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \mathcal{E}_d + \mathcal{E}_s) \right]} \right] \quad (S25)$$

Considerando que o potencial aplicado nos eletrodos de porta ( $\Delta V_{gs}$ ) e dreno ( $\Delta V_{ds}$ ) pode ser reescrito como a diferença entre os potenciais dos eletrodos, conforme descrito nas equações S8 - S11, e assumindo a convenção tradicional de corrente, a equação S25 assume

sua forma final na Equação S26. Enquanto que, considerando a condutividade máxima, a equation S27:

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \mu \rho_0 RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} + \Delta V_{gs}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \Delta V_{d,s} + \Delta V_{gs}) \right]} \right] \quad (S26)$$

$$I_{ds} = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} RT \ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} + \Delta V_{gs}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\mathcal{E}_{pol}^{\ominus'} - \Delta V_{ds} + \Delta V_{gs}) \right]} \right] \quad (S27)$$



APÊNDICE C - Equações de transcondutância para material tipo-n;

• **Caso ideal**

• p-type 
$$g_m = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(\Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} \right] \quad (S28)$$

n-type 
$$g_m = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(\Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} \right] \quad (S29)$$

• **Caso não ideal**

p-type 
$$g_m = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\gamma F}{RT}(\Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\gamma F}{RT}(-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} \right] \quad (S30)$$

n-type 
$$g_m = \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\gamma F}{RT}(-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\gamma F}{RT}(\Delta V_{gs} + \mathcal{E}_{pol}^{\ominus'})\right]} \right] \quad (S31)$$



APÊNDICE D - Resumo de equações e variáveis

	<i>Tipo p</i>	<i>Tipo n</i>
Direção da reação	$Ox_{idized}^+ + e^- \rightarrow Red_{uced}^0$	$Ox_{idized}^0 + e^- \rightarrow Red_{uced}^-$
Espécie ativa de portador	$\rho = C_{Ox^+}$	$\rho = C_{Red^-}$
Equação de corrente no canal	$I_{ds}$ $= \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \frac{RT}{\gamma F}$ $\ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{ds} - \Delta V_{gs} - \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (-\Delta V_{gs} - \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right]$	$I_{d,s}$ $= \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \frac{RT}{\gamma F}$ $\ln \left[ \frac{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right]$
Transcondutância	$g_m$ $= \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right.$ $\left. - \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right]$	$g_m$ $= \frac{wh}{l} \sigma_{m\acute{a}x} \left[ \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (-\Delta V_{ds} + \Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right.$ $\left. - \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\gamma F}{RT} (\Delta V_{gs} + \varepsilon_{pol}^{\ominus'}) \right]} \right]$