

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RAFAEL FRANCISCO SANTIAGO DE SOUZA

Influência de agentes entrecruzantes na condutividade iônica e eletrônica de filmes de PEDOT:PSS para aplicação em Bioeletrônica: estaria a literatura fazendo a melhor escolha?

São Carlos
2020

RAFAEL FRANCISCO SANTIAGO DE SOUZA

Influência de agentes entrecruzantes na condutividade iônica e eletrônica de filmes de PEDOT:PSS para aplicação em Bioeletrônica: estaria a literatura fazendo a melhor escolha?

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

Área de concentração: Física Teórica e Experimental.

Orientador:

Prof. Dr. Gregório Couto Faria

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2020

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

Souza, Rafael Francisco Santiago de

Influência de agentes entrecruzantes na condutividade iônica e eletrônica de filmes de PEDOT:PSS para aplicação em Bioeletrônica: estaria a literatura fazendo a melhor escolha? / Rafael Francisco Santiago de Souza; orientador Gregório Couto Faria - versão corrigida -- São Carlos, 2020.

83 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2020.

1. Eletrônica orgânica. 2. Bioeletrônica. 3. PEDOT:PSS. 4. Entrecruzante. I. Faria, Gregório Couto, orient. II. Título.

*Dedico este trabalho às minhas
duas mães, Soraya e Suzany, duas
estrelas guias cujo brilho suplanta a
noite que as cercam e me iluminam,
não deixando que eu me perca
durante as noites mais densas.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Gregório Couto Faria, cujo apoio e dedicação me fizeram persistir e sempre buscar o melhor de mim. Por muitas vezes foi muito mais que um orientador, foi professor, foi amigo e também conselheiro. Seu caráter de ser persistente e proativo o tornam um modelo de pessoa a ser seguido.

Aos meus amigos de laboratório Priscila, Henrique, Renan e Germán, por sempre me auxiliarem no trabalho e pelos bons momentos de lazer. Um agradecimento especial ao Renan, pelo papel de professor que desempenhou comigo, sempre tendo disponibilidade e paciência em me auxiliar quando eu estava com dificuldades.

Gostaria de agradecer aos colaboradores da Universidade de Stanford, Yaakov Tuchman e Prof. Alberto Salleo, por providenciar os dispositivos utilizados neste trabalho. O auxílio técnico prestado pelos técnicos de laboratório Bruno Bassi, Debora Balogh, Ademir Soares, Bertho e Níbio Mangerona foi de grande ajuda para o desenvolvimento deste projeto. Sou muito grato também pela ajuda recebida de Paulo Raymundo para a construção dos biossensores de glicose. Agradeço ao Joaquim pela ajuda com os códigos implementados para escrever essa dissertação.

Gostaria também de agradecer à Capes por providenciar o auxílio financeiro para a execução do meu projeto de mestrado.

Um grande obrigado vai também para os amigos que fiz no período do meu mestrado e amigos antigos que sempre compartilharam bons momentos comigo nestes dois anos. Vários amigos foram presentes, mas um agradecimento especial vai para Gustavo, Mateus, Priscila, Murilo, Carol, Beatriz, Thaynã, Nicolau, Renan, Pedro e Katarina, muito obrigado pela companhia e apoio. Quero agradecer também a Sara, por todo o carinho, compreensão, companheirismo e empatia comigo durante este tempo.

Finalmente, quero agradecer aos meus familiares por me ajudarem e me apoiarem nas minhas decisões, principalmente minha mãe e minha tia.

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

RESUMO

SOUZA, R. F. S. **Influência de agentes entrecruzantes na condutividade iônica e eletrônica de filmes de PEDOT:PSS para aplicação em Bioeletrônica: estaria a literatura fazendo a melhor escolha?**. 2020. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

A condutividade elétrica do poli (3,4-etilenodioxietiofeno) com poliestirenosulfonato (PEDOT: PSS) depende significativamente de sua morfologia, microestrutura e número de contra íons que equilibram as cargas dopantes positivas transportadas pelas cadeias conjugadas do PEDOT. No entanto, devido à alta solubilidade em água e solventes polares em geral dos domínios de PSS, os filmes PEDOT:PSS facilmente dissolvem quando expostos a tais solventes. A fim de evitar essa dissolução, normalmente são adicionados agentes de reticulação à solução de polímero, para estabilizar o filme em estado sólido. Como consequência da adição de reticuladores, tanto a morfologia do filme quanto a condutividade iônico-eletrônica são impactadas negativamente, gerando filmes com desempenho inferior às amostras sem adição de agentes reticuladores. Neste trabalho, objetivamos analisar o comportamento dos filmes PEDOT:PSS misturados com diferentes agentes de reticulação, a saber, o 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GOPS), o 3-cloropropiltrimetoxissilano (Cloro), o 3-Trimetoxissilil-Propil-Metacrilato (Trime) e o Viniltrimetoxissilano (Vinil). A condutividade elétrica foi avaliada por meio de medidas de quatro pontas, revelando que o filme PEDOT: PSS reticulado com GOPS, reticulador tradicionalmente utilizado em aplicações em bioeletrônica, apresenta a menor condutividade eletrônica – reduzindo a condutividade do PEDOT:PSS puro em mais de 40%. Já os demais agentes reticulantes, Cloro, Vinil e Trime, também apresentaram redução da condutividade, quando comparada ao do PEDOT:PSS puro, porém menor do que a do GOPS. Em relação ao desempenho de Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs), mostramos que os reticuladores Cloro e Vinil apresentam o maior desempenho entre os agentes analisados. Mostramos também que a capacitância volumétrica (C^*) dos filmes é pouco impactada pelos reticuladores. Nosso trabalho sugere que o uso de agentes de reticulação otimizados pode melhorar o desempenho dos dispositivos condutores iônico-eletrônicos mistos PEDOT:PSS.

Palavras-chave: Eletrônica orgânica. Bioeletrônica. PEDOT:PSS. Entrecruzante.

ABSTRACT

SOUZA, R. F. S. **Influence of cross-linking agents in ionic and electronic conductivity of PEDOT: PSS films for application in Bioelectronics:** is the literature making the best choice?. 2020. 83 p. Thesis (Master in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with polystyrenesulfonate (PEDOT: PSS) depends significantly on its morphology, microstructure and number of counter ions that balance the positive doping charges carried by the conjugated PEDOT chains. However, due to the high solubility of PSS-rich domains in water or other polar solvents, PEDOT:PSS films easily undergo dissolution when exposed to such solvents. In order to prevent such dissolution, crosslinking agents are normally added to the polymer solution, prior to film formation, to stabilize the solid-state film. As consequence of crosslink addition, both the film morphology and electronic/ionic conductivity are negatively impacted, generating films with lower performances when compared to crosslink-free samples. Here we aim to analyze the behavior of PEDOT:PSS films mixed with different crosslinking agents, namely the (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GOPS), (3-Chloropropyl)trimethoxysilane (Cloro), 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (Trime), and Vinyltrimethoxysilane (Vinil). The electrical conductivity was evaluated by means of four-probe measurement, revealing that the PEDOT: PSS film crosslinked with GOPS, a crosslinker traditionally used in bioelectronics applications, has the lowest electronic conductivity - reducing the conductivity of pure PEDOT: PSS by more than 40%. The other cross-linking agents, Cloro, Vinil and Trime, also showed reduced conductivity when compared to PEDOT: PSS, but far less than that of GOPS. Regarding the performance of Organic Electrochemical Transistors (OECTs), we show that the Cloro and Vinil crosslinkers present the highest performance among the analyzed agents. We also show that the volumetric capacitance (C^*) of the films is little impacted by the crosslinkers. Our work suggests that the use of more optimized crosslinking agents can improve the performance of PEDOT: PSS mixed ionic-electronic conductive devices.

Keywords: Organic electronic. Bioelectronic. PEDOT:PSS. Cross-linking agents.

SUMÁRIO

1	Introdução	13
2	Prelúdio Teórico: Materiais, Métodos e Dispositivos	17
2.1	Polímeros condutores	17
2.2	Sólitons	20
2.3	Polarons	23
2.4	Dopagem	24
2.5	PEDOT:PSS	25
2.6	Entrecruzantes em PEDOT:PSS	27
2.7	Funcionamento dos OECTs	29
2.8	Modelamento do Estado Estacionário: Modelo de Bernards&Malliaras	33
2.9	Modelamento do Estado Transiente: Modelo de Faria-Duong	36
2.10	Medidas de Condutividade Elétrica pelo Método de Quatro Pontas.	38
2.11	Biossensor de glicose	39
3	Materiais e Métodos	43
3.1	Solução de PEDOT:PSS	43
3.2	Medidas de Condutividade Elétrica pelo Método de Quatro Pontas	44
3.2.1	Limpeza de substratos e deposição de filmes	44
3.3	Caracterização dos OECTs	45
3.3.1	Fabricação e Arquitetura dos dispositivos	45
3.3.2	Limpeza de substratos e deposição de filmes	47
3.3.3	Medidas de transistores	47
3.4	Biossensor de glicose	47
4	Resultados e discussões	51
4.1	Medidas de condutividade Iônico-Eletrônico	51
4.2	Condutividade Elétrica pelo Método de Quatro Pontas	51
4.3	Caracterização dos Transistores Eletroquímicos Orgânicos	54
4.3.1	Curvas de saída(<i>output</i>)	55
4.3.2	Curvas de Transferência(<i>Transfer</i>)	59
4.3.3	Análise do Estado Transiente dos OECTs	61
4.4	Biossensor de glicose	65
5	Conclusões e Perspectivas Futuras	69
	Referências	73

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades de repetição, denominadas de unidades monoméricas, caracterizadas por seu tamanho e sua estrutura química molecular, sendo que as unidades de repetição são unidas por ligações covalentes ao longo da cadeia polimérica.¹ A maioria dos polímeros são excelentes isolantes térmicos e elétricos e, por isso, são comumente utilizados na indústria eletrônica tradicional como camada de isolamento. De fato, há não mais que poucas décadas, qualquer efeito condutivo mínimo em polímeros, muitas vezes devido à impurezas iônicas no volume, era considerado um fenômeno indesejado. Este cenário começou a mudar na segunda metade da década de 70, com o advento dos polímeros condutores, também apelidados de “metais sintéticos”, que resultou em uma quebra de paradigma na ciência e engenharia de materiais, e revolucionou áreas de pesquisa, principalmente, na física e na química.²

À época, três cientistas lideravam os desenvolvimentos na área, a saber: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, e Hideki Shirakawa. Nos primeiros trabalhos da equipe em 1977, o polímero conjugado poliacetileno (Figura 1.1), inicialmente isolante, alcançou uma condutividade elétrica de cerca de 220 S cm^{-1} ao ser dopado com pentafluoreto de arsênio (AsF_5).³ Ainda no mesmo ano, a equipe conseguiu aumentar em incríveis sete ordens de magnitude a condutividade elétrica do poliacetileno, após expô-lo em vapor de iodo.⁴ Devido, principalmente, à esses dois trabalhos, Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram agraciados com o prêmio Nobel da química no ano 2000, pelo trabalho na “descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores (do inglês, “for the discovery and development of conductive polymers.”).⁵

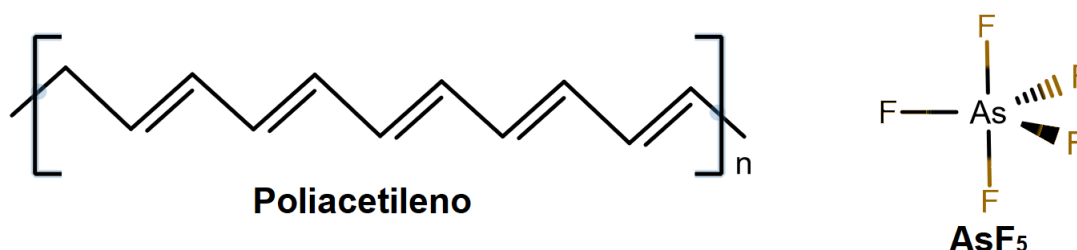


Figura 1.1 – Estrutura química do poliacetileno e do pentafluoreto de arsênio.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os trabalhos pioneiros de Heeger, MacDiarmid e Shirakawa permitiram o nascimento de um novo campo de pesquisa, denominado de Eletrônica Orgânica.⁶⁻⁹ Rapidamente diversos pesquisadores passaram a explorar as potencialidades deste campo de pesquisa e diferentes tipos de dispositivos eletrônicos foram confeccionados e propostos. Exemplos dos dispositivos que tiveram maior sucesso na Eletrônica Orgânica são, em ordem cronológica: diodos emissores de luz (do inglês, "*Organic Lighting-Emitting Diodes*- OLEDs),¹⁰⁻¹² transistores de efeito de campo (do inglês, "*Organic Field Effect Transistor*- OFET),¹³⁻¹⁵ células solares (do inglês, "*Organic Photovoltaics*- OPVs)¹⁶⁻¹⁸ e, ultimamente, transistores eletroquímicos (do inglês, "*Organic Electrochemical Transistors*" – OECT).¹⁹⁻²¹

Enquanto os primeiros dispositivos, no caso, os PLEDs, já são uma realidade na indústria eletrônica atual, os mais recentes, como os OECTs, ainda são pouco compreendidos e tema muito comum na literatura científica recente.²²⁻²⁶ De fato, o funcionamento dos OECTs se valem de uma propriedade bastante interessante, que a maioria dos polímeros conjugados compartilham: o fato de transportar, em certas condições,²⁷ elétrons e íons com similar eficiência.²⁸ Esta propriedade de condução mista ganhou bastante visibilidade nos últimos anos, principalmente em aplicações envolvendo interesse biológico.²⁹⁻³¹ Visto que biologia é composta por complexos sistemas que se comunicam, quase que exclusivamente, via fluxo de íons, os polímeros de condução mista aparecem como excelentes candidatos a transdutor da corrente iônica oriunda de sistema biológicos, para corrente eletrônica – que nós, humanos, conseguimos detectar.³²⁻³⁵ De fato, pesquisas envolvendo condutores mistos poliméricos e sua interface com mimetização da biologia obtiveram tamanho sucesso que se tornaram um campo de pesquisa por si só.³⁶⁻⁴⁰ A área, denominada por Bioeletrônica Orgânica, tem crescido muito nos últimos anos e diversas aplicações de extremo interesse tecnológico e médico têm sido propostas e difundidas^{27,41-43} – muitas delas gerando empresas que prometem revolucionar as ciências médicas.^{44,45} No entanto, para confeccionar dispositivos que sejam estáveis em ambientes biológicos, onde água é predominante, os materiais poliméricos ativos precisam ser compatíveis em ambiente aquoso, característica que a grande maioria dos polímeros conjugados não apresenta.^{27,46} Além disso, para que os íons do meio aquoso biológico possam adentrar o volume do polímero e, portanto, interagir com as macromoléculas, o polímero ativo em questão precisa interagir com a água, sem, no entanto, dissolver. Em geral, polímeros conjugados são hidrofóbicos, e pouco interagem em água, impossibilitando que íons alcancem os monômeros da camada ativa. Dentre os poucos polímeros conjugados hidrofílicos, destaca-se o PEDOT:PSS, uma blenda polimérica constituído por um polícatión condutivo, o poli(3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e do poliânion poli(estirenosulfonato) (PSS). De fato, o PEDOT:PSS é um dos protagonistas da eletrônica orgânica e tem sido utilizado em diversos dispositivos e inúmeras aplicações.^{41,43,47-52}

No entanto, a hidrofiliçidade do PEDOT:PSS é tamanha, que os filmes deste material costumam dissolver-se por completo na presença de água. Isso, portanto, impossibilita seu uso enquanto camada ativa de dispositivos iônico-eletrônicos para fins de interesse biológico. Para contornar essa situação, a literatura tem feito uso de agentes entrecruzantes, substâncias reativas que reticulam entre si e com a macromolécula polimérica, impedindo sua dissolução em água.⁵³ Porém, poucos autores buscaram melhorar a performance dos seus dispositivos através da escolha do agente entrecruzante correto, sendo que muitos deles apenas utilizam receitas publicadas por outros pesquisadores sem questionar o uso e adição dos agentes químicos das receitas. Dentre a vasta gama de reticuladores presentes comercialmente, é bastante improvável que apenas um deles, o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GOPS) (o mais utilizado em aplicações em Bioeletrônica),⁵³⁻⁵⁵ seja o mais adequado para reticular os filmes de PEDOT:PSS. Isso nos levou a formular a seguinte pergunta: Seria o agente entrecruzante GOPS a escolha mais correta? Qual entrecruzante causaria menos impacto nas propriedades iônico-eletrônico do PEDOT:PSS? Seria possível alcançar melhores resultados na performance dos dispositivos utilizando outros entrecruzantes? Neste trabalho nos dispomos a avaliar o impacto do uso de diferentes reticuladores na performance de OECTs e discutimos a melhor escolha, baseado nos parâmetros elétricos e iônicos. Utilizando técnicas para a caracterização elétrica e iônica em conjunto com modelamentos para descrever os resultados quantitativamente, mostraremos que a literatura vem há anos utilizando o reticulador com menor desempenho entre os agentes entrecruzantes mais comuns. Avaliando as figuras de méritos dos OECTs, faremos a escolha do melhor entrecruzante para aplicação em Bioeletrônica Orgânica, e desenvolveremos um biossensor de glicose como prova de conceito para mostrar a importância da escolha correta dos reticuladores.

Esta dissertação é dividida em 5 capítulos. O primeiro refere-se a esta rápida introdução do campo de pesquisa e da problemática estudada. No segundo capítulo discorro sobre os aspectos teóricos deste trabalho e detalho os fundamentos das técnicas e eventuais modelos teóricos utilizados no mesmo. No terceiro capítulo elaboramos sobre os procedimentos experimentais executados no decorrer do projeto, onde detalho todos os parâmetros e condições dos ensaios realizados. No quarto capítulo apresento os resultados obtidos em conjunto com a discussão e interpretação dos mesmos. Finalmente, no quinto capítulo, apresento a conclusão deste trabalho e perspectivas futuras. Este texto finda com as referências bibliográficas.

2 PRELÚDIO TEÓRICO: MATERIAIS, MÉTODOS E DISPOSITIVOS

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros conjugados têm a capacidade de conduzir corrente elétrica devido, principalmente, ao modo como as ligações dos átomos de carbono na cadeia polimérica estão arranjadas. Uma característica geral nesses polímeros é a alternância de ligações simples e duplas, ou seja, a presença de ligações conjugadas.⁵⁶ Em um átomo de carbono, a distribuição de seus elétrons em seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Em determinadas situações, pode ocorrer hibridização dos quatro últimos elétrons da camada de valência ($2s^2 2p^2$) criando-se orbitais do tipo "sp" (sp^1 , sp^2 e sp^3), permitindo assim a criação de ligações covalentes simples, duplas e triplas.⁵⁷ As ligações químicas presentes nos polímeros conjugados são do tipo sp^2 , ou seja, é a combinação de um orbital s e dois orbitais p, permitindo que um orbital p fique sem ser hibridizado. O orbital híbrido sp^2 do carbono faz três ligações covalentes e coplanares, denominadas ligações σ , com dois átomos de carbono vizinhos e uma ligação com um átomo de hidrogênio. O orbital p que não é hibridizado, p_z , fica sobreposto com o orbital não hibridizado p_z do carbono vizinho, formando assim uma ligação π , situada em um plano acima da cadeia principal de carbonos do polímero.⁵⁸ A Figura 2.1 mostra um esquema da ligação entre carbonos em um polímero.

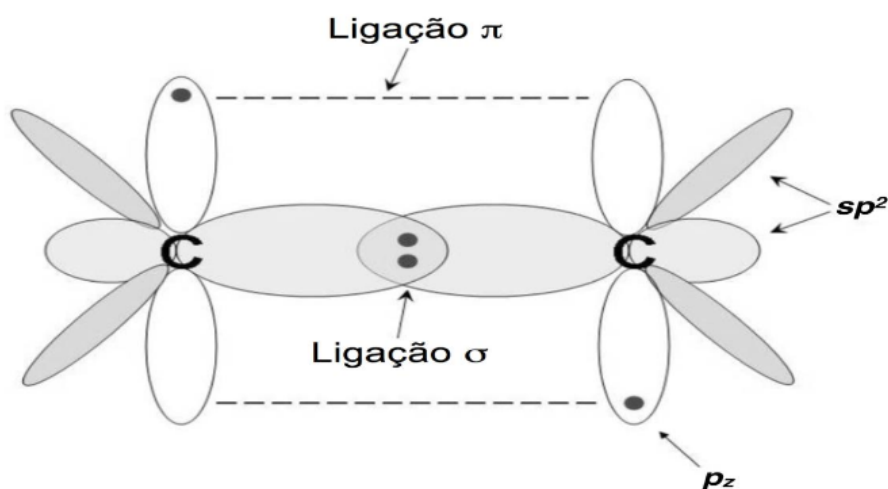


Figura 2.1 – Ligações entre carbonos de um polímero condutor.

Fonte: Adaptada de NARDES⁵⁸

Uma vez que os elétrons das ligações π estão fracamente ligados aos seus átomos de carbono, eles facilmente tornam-se delocalizados na cadeia polimérica, permitindo assim que um fluxo de elétrons se estabeleça, criando corrente elétrica.⁵⁹

Esta delocalização e formação dos orbitais atômicos em polímeros pode ser compreendida a partir do modelo de combinação linear de orbitais atômicos (do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO*). Primeiramente, para visualizarmos a formação dos estados ligante e antiligante, faremos uma rápida análise da formação de uma molécula simples de hidrogênio (H_2). Compreendido este resultado, podemos utilizá-lo para descrever átomos mais complexos, como o carbono, além de macromoléculas (que são formadas por muitos átomos).

O H_2 é uma das moléculas mais simples, formada por dois átomos de hidrogênio, cada qual com apenas um elétron localizado em um orbital 1s de mesma energia. Ao aproximarmos dois átomos de hidrogênio, seus orbitais irão interagir e os respectivos elétrons formarão uma ligação química. Utilizando argumentos da mecânica quântica, a ligação entre os átomos de hidrogênio nada mais é do que uma combinação linear das funções de onda ψ de cada um dos elétrons 1s de cada átomo. Porém, as funções de onda podem interagir tanto de forma construtiva, formando um orbital ligante - σ , quanto de forma destrutiva, criando o que chamamos de orbital antiligante - σ^* . Na combinação construtiva, ambas as funções de onda são positivas e formam uma interferência onde há uma alta probabilidade de encontrarmos o elétrons entre os átomos. Essa combinação atua na coesão da molécula e, por isso, é denominada de orbital ligante. Já na combinação destrutiva, a probabilidade de encontrar o elétron entre os átomos da molécula é nulo (no ponto central entre os átomos). A [Figura 2.2](#) abaixo mostra como ocorre o processo de criação dos estados ligante e antiligante, além de suas combinações e probabilidades de encontrar elétrons na molécula formada. Os orbitais σ e σ^* possuem níveis de energia distintos, sendo que o orbital σ^* possui energia maior que o orbital σ , conforme a [Figura 2.3](#).

As ideias e conceitos do modelo de LCAO podem ser, portanto, utilizadas para explicar a formação de orbitais moleculares em cadeias poliméricas. Imaginemos que ao invés de apenas dois átomos de hidrogênio com um elétron, temos átomos de carbono, cada um contendo 4 elétrons de valência. Como explicado anteriormente, esses elétrons irão se hibridizar em orbitais do tipo sp , sp^2 ou sp^3 , e formarão ligações simples, duplas e triplas com outros átomos de carbono. Como um polímero é uma macromolécula com uma grande sequência de átomos de carbono, cada qual experimentando um ambiente químico e, possivelmente, morfológico distinto, os estados de energia, que outrora eram bem definidos nos átomos isolados, passam a ser “borrões”, o qual denominamos de banda de energia, como ilustra a [Figura 2.4](#).

Para a banda de menor energia que é composta pelos níveis ligantes damos o nome de Banda de Valência (BV) ou, emprestando termos da química, Orbital Molecular

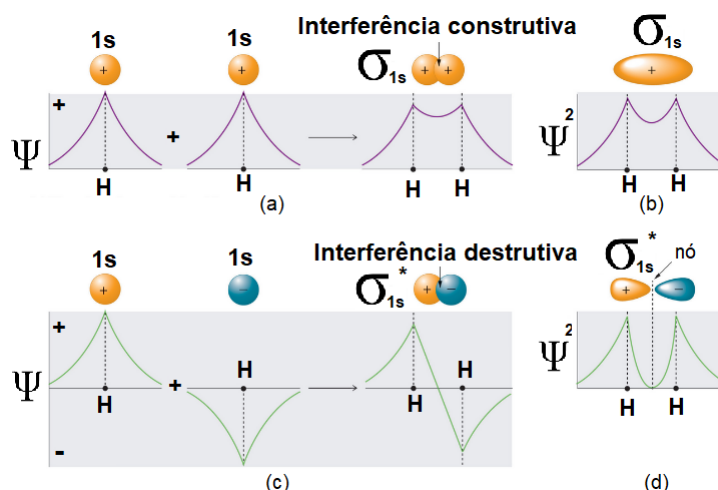


Figura 2.2 – Processo de formação dos estados ligante e antiligante. (a) Interação construtiva das funções de onda ψ de cada átomo, com conseqüente formação do orbital ligante σ . (b) A função de probabilidade ψ^2 indica que podemos encontrar os elétrons equidistantes de seus átomos. (c) Interação destrutiva das funções de onda ψ de cada átomo, com conseqüente formação do orbital antiligante σ^* . (d) A função de probabilidade ψ^2 indica que não há chances de encontrarmos os elétrons equidistantes de seus átomos.

Fonte: Adaptada de AVERILL⁶⁰

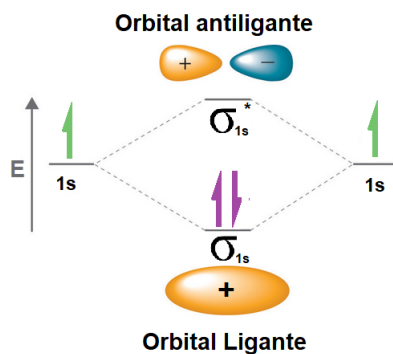


Figura 2.3 – Níveis de energia dos orbitais σ e σ^2 . Os elétrons primeiramente preenchem o estado ligante visto que esse possui mais baixa energia.

Fonte: Adaptada de AVERILL⁶⁰

Ocupado de mais Alta Energia (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO). Para a banda de maior energia, composta pelos níveis antiligantes, damos o nome de Banda de Condução (BC) ou o nome de Orbital Molecular não ocupado de mais Baixa Energia (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO). Os elétrons localizados no nível HOMO fazem parte da BV, participando na coesão das ligações entre carbonos e hidrogênios e estando ligados ao seus átomos de origem. Por diferentes estímulos, óticos, elétricos, de temperatura e/ou dopagens, podemos adicionar ou promover elétrons

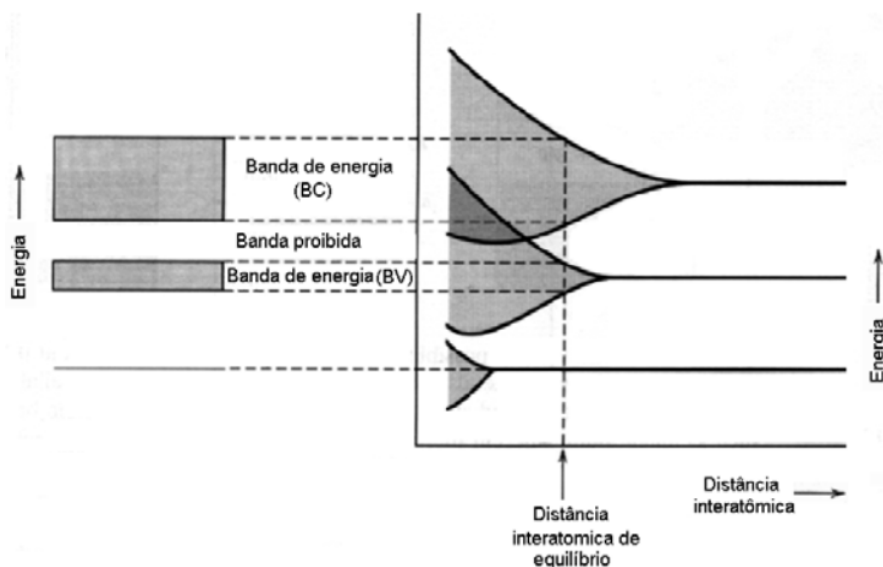


Figura 2.4 – Estados de energia de dois átomos com mais de um elétron. Vale notar o surgimento de "borrões de energia" formados por níveis de energia muito próximos entre si.

Fonte: MEDEIROS⁶¹

ao LUMO, e diversas propriedades de interesse podem ser desenvolvidas a partir deste princípio, como exemplo, efeito fotovoltaico, emissão de luz e mudança de condutividade de filmes a partir de reações eletroquímicas e outras dopagens.

Para compreendermos tais fenômenos, em especial, formas de alterar a condutividade de filmes poliméricos, versaremos a seguir sobre sólitons e formação de polarons e, posteriormente, daremos um *en passant* sobre métodos de dopagens em polímeros conjugados.

2.2 SÓLITONS

Uma consequência imediata da conjugação em cadeias poliméricas é o surgimento de defeitos nas ligações químicas, que levam a um rompimento em uma das mesmas, formando assim ligações simples consecutivas (ou até mesmo ligações duplas consecutivas). Esse processo gera um radical livre, conhecido na área da física do estado sólido como sóliton. O sóliton foi descrito pela primeira vez em 1834 por John Scott Russel, que havia observado ondas solitárias que se propagavam por um grande intervalo de tempo em canais estreitos de água que conectavam as cidades de Falkirk à Edimburgo, na Escócia. John havia notado que as ondas solitárias mantinham sua forma e se propagavam em uma velocidade constante.⁶² Hoje propriedades similares são utilizadas para descrever vários fenômenos nos campos da óptica, física do estado sólido e biologia.⁶³⁻⁶⁵

Na física de estado sólido, os sólitons podem ser comparados à uma relaxação de

rede, devido a um defeito na rede cristalina que foi introduzido. Por exemplo, suponha que um material em particular tenha uma rede composta por átomos equidistantes um do outro, conforme mostrado na [Figura 2.5\(a\)](#). Agora imagine que um átomo seja removido da rede, como mostrado na [Figura 2.5\(b\)](#). O sistema responderá à remoção desse átomo com uma subsequente relaxação da rede, sendo que a rede irá se rearranjar de uma forma que os átomos localizados ao redor do defeito estarão equidistantes um do outro, porém agora em uma maior distância interatômica, conforme exibido na [Figura 2.5\(c\)](#). Os efeitos da distorção da rede irão desaparecer após alguns átomos, tornando o defeito bem localizado espacialmente. Em condições ideais, este defeito pode se propagar por esta, formando um defeito viajante que se assemelha a um sóliton.

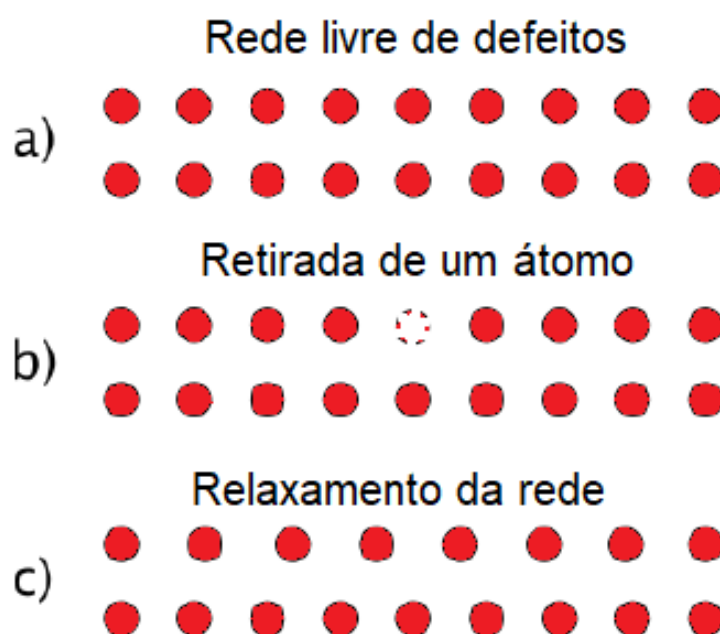


Figura 2.5 – Esquema do processo de relaxamento de uma rede.

Fonte: Adaptada de CAVASSIN⁶⁶

Em polímeros conjugados, um defeito similar pode ser encontrado em cadeias poliméricas conjugadas. Em uma cadeia perfeita, ligações duplas se alternam regularmente com ligações simples. O defeito que se assemelha a um sóliton ocorre quando há uma falha nas ligações químicas, como mencionado anteriormente, levando à formação de duas ligações simples consecutivas (ou até mesmo duas duplas ligações consecutivas). Essa falha na alternância das ligações pode ser estudado de forma teórica e aparenta ter, no poliacetileno, uma baixa massa efetiva de aproximadamente 6x o valor da massa do elétron e uma baixa energia de ligação com a rede (de cerca de 2 meV). Portanto, exceto em temperaturas muito baixas, espera-se que o defeito seja muito móvel, conferindo a este propriedades de verdadeiros sólitons.^{67,68}

Consequentemente, esses sólitons podem agir como paredes de domínio que sepa-

ram uma região dimerizada A de uma região dimerizada B, como mostrado na [Figura 2.6](#). No caso de uma sequência de ligações simples, o defeito topológico cria um estado eletrônico não ligante (ou um radical livre, utilizando a terminologia da comunidade química), conhecido como um “orbital p_z não-ligante”. Esse estado eletrônico tem energia menor do que as energias da banda de condução, logo fica localizado no meio do *bandgap* material. Nesse caso, a molécula polimérica ainda é neutra e esse sóliton é dito neutro, embora possua spin $\frac{1}{2}$, como mostra a [Figura 2.6\(b\)](#).

Caso elétrons sejam retirados da cadeia (por processos de dopagem, por exemplo), o elétron que não participa de uma ligação será o primeiro a ser removido, devido à sua baixa energia de ligação com a rede. Nessa situação, o defeito de ligação ainda existirá, mas agora será carregado positivamente, mas não terá spin ([Figura 2.6\(c\)](#)). Por outro lado, se um elétron é adicionado à cadeia polimérica, o defeito se tornará carregado negativamente (mas ainda sem spin - [Figura 2.6\(d\)](#)). Formalmente, um sóliton negativo corresponde à um defeito nas ligações químicas onde duas duplas ligações se encontram.

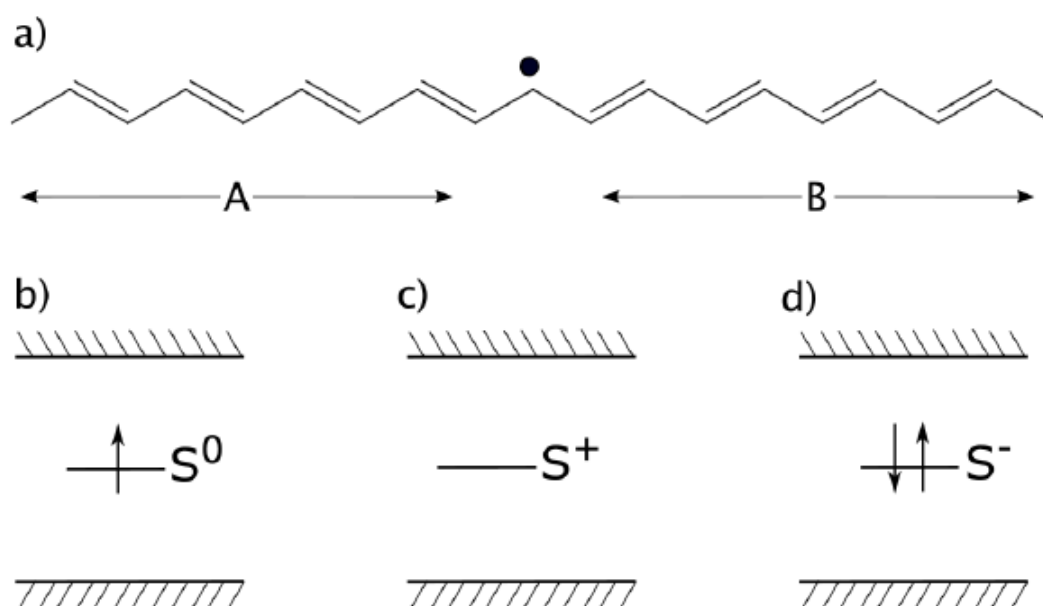


Figura 2.6 – (a) Um sóliton em poliacetileno na transição do estado dimerizado A para o B. Níveis de energia de um sóliton (b) neutro, positivo (c) e negativo (d)

Fonte: Adaptada de CAVASSIN⁶⁶

Vale ressaltar que os sólitons não são criados apenas por defeitos de ligações devido a subprodutos não intencionais da síntese química. Por exemplo, eles podem ser criados por injeção de carga por eletrodos de metal e/ou dopantes extrínsecos ou, ainda, por absorção de luz. Na realidade, dependendo da energia da radiação, a luz pode quebrar ligações duplas e, portanto, criar sólitons. Além disso, se a energia da radiação corresponder à do *bandgap* do material, um par de elétron-buraco também é criado (efeito este explorado

em dispositivos fotovoltaicos). Caso o par sofra dissociação, eles podem induzir carga em sólitons neutros existentes, produzindo sólitons negativos e positivos.

2.3 POLARONS

Sólitons podem ser considerados polarons? Para responder a essa pergunta, é necessário que entendamos a estabilidade dos sólitons na complexa estrutura dos polímeros conjugados. Até agora, analisamos sólitons em moléculas de poliacetileno na conformação *trans*. O *trans*-poliacetileno possui uma cadeia conjugada simétrica, e isso tem um tremendo efeito na estabilidade dos sólitons. Por exemplo, as duas partes dimerizadas que um sóliton separa no poliacetileno (Figura 2.6(a)) são imagem espelhada uma da outra e, portanto, as duas partes são energeticamente equivalentes (Figura 2.7(b)). Entretanto, para estruturas mais complexas de polímeros, como o poli(p-fenileno) ou numa cadeia de poliacetileno *cis*, este não é mais o caso. Se existir um sóliton na cadeia de polifenileno, o defeito de ligação irá gerar uma região com anéis benzonóides (região A em Figura 2.7(a)) e outra com anéis quinóides (região B na Figura 2.7(a)). Benzonóide e quinóide são duas moléculas diferentes e, portanto, possuem energias e propriedades não equivalentes (de fato, a energia do estado fundamental da molécula quinóide é maior que o benzonóide). Por causa disso, o sóliton representado na Figura 2.7(a) é instável e tenderá a se mover para o fim da cadeia polimérica. No entanto, a conjunção de dois sólitons entre um anel aromático no polifenileno superaria o problema com as formas benzonóides-quinóides não equivalentes, gerando um complexo estável de dois sólitons. Esta situação é ilustrada na Figura 2.7(c).

Como podemos correlacionar estes fenômenos aos polarons? Os polarons são definidos como quase-partículas que possuem carga, spin e causam uma deformação na rede.⁶⁹ Portanto, uma estrutura simples de polarons em um polímero assimétrico pode inicialmente ser pensada como sendo constituído por um sóliton neutro e um sóliton carregado.

A estrutura eletrônica associada a um polaron é mostrada na Figura 2.8. Os níveis de energia podem ser pensados como se fossem as combinações dos estados, que são localizados no meio do *gap* de energia. Cálculos de energia mostram que um polaron é estável apenas na ausência de outro polaron em sua proximidade.⁷⁰ Neste caso, observamos a formação de um bipolaron. Bipolarons não possuem spin, possuem carga dupla e também formam estados na banda de *gap*.

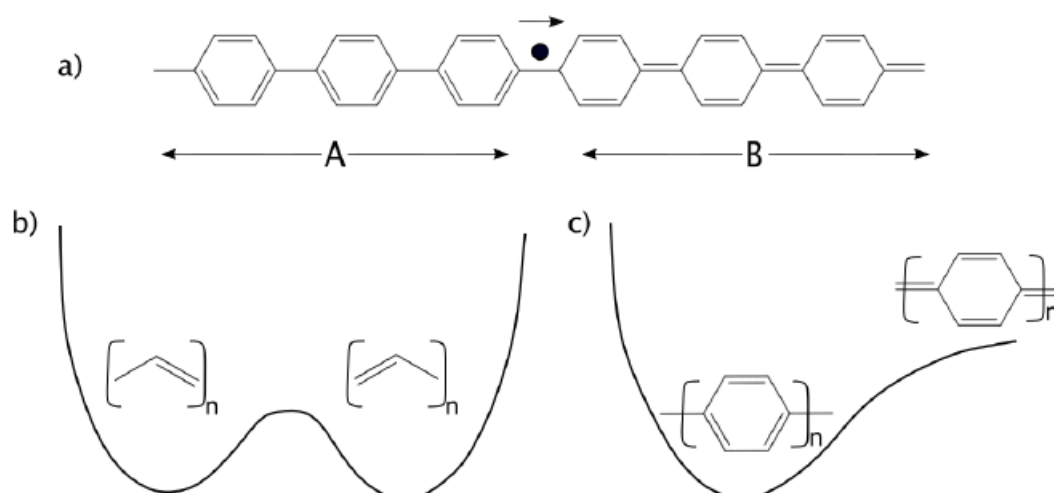


Figura 2.7 – (a) Mostra um polaron em polifenileno, localizado na transição entre a região A e B. b) mostra os níveis de energia das regiões dimerizadas do poliacetileno. É fácil ver que ambos são energeticamente equivalentes. c) Comparação dos níveis de energia das moléculas benzenóides e quinóides, que possuem energias não equivalentes.

Fonte: Adaptada de CAVASSIN⁶⁶

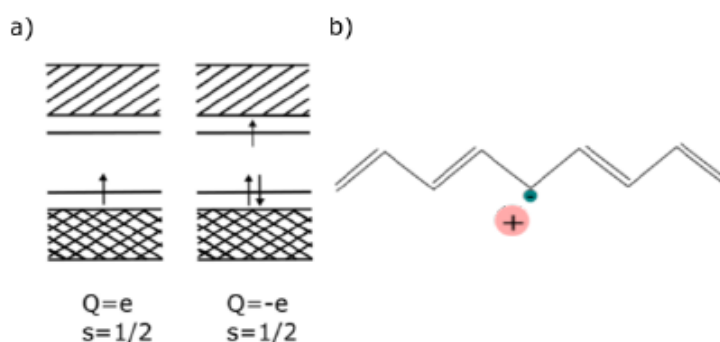


Figura 2.8 – a) Diagrama de bandas para um polaron. Observe que os dois estados são simétricos em relação ao centro do *gap* de energia. Q é a carga e s é o *spin*. b) Representação de um polaron negativo em poliacetileno.

Fonte: Adaptada de CAVASSIN⁶⁶

2.4 DOPAGEM

Algumas das grandes vantagens dos polímeros conjugados em relação aos materiais inorgânicos utilizados na eletrônica é a facilidade da síntese química, de sua alta flexibilidade e leveza, além de, mais importante, oferecer métodos simples de dopagem para modificar sua condutividade elétrica em várias ordens de magnitude (10^{-6} até 10^4 S/cm).²⁷ No estado desdopado, os polímeros conjugados não apresentam boas características condu-

tivas, sendo necessário dopá-los para que alcancem altas condutividades elétricas. Não só as características condutivas mudam durante o processo de dopagem, mas também propriedades mecânicas, ópticas e eletroquímicas podem ser alteradas dependendo da quantidade de substâncias dopantes utilizadas.⁷¹ No caso de polímeros, o processo de dopagem ocorre quando um íon dopante é introduzido na matriz polimérica e troca ou induz carga com essa matriz, formando um complexo iônico, ou seja, para manter a matriz polimérica neutra, uma carga positiva ou negativa é induzida no semicondutor orgânico para contrabalancear os íons dopantes injetados. Essas cargas induzidas normalmente são sólitons, polarons ou bipolarons que criam estados eletrônicos no *gap* de energia. Ao aumentar as concentrações desses dopantes, esses estados aumentam, gerando uma mistura das bandas de valência e de condução, gerando uma nova banda de valência vazia, tendo o nível de Fermi abaixo dessa nova banda.^{72,73}

O tipo de dopagem mais relevante nesta dissertação será a dopagem do PEDOT:PSS por diferentes íons, onde M^+ representa o cátion originado do eletrólito que penetra no polímero, anulando a interação entre o PSS e o PEDOT.⁷⁴ A Equação eletroquímica que rege este fenômeno de dopagem/desdopagem é descrita a seguir. Para manter a neutralidade da equação, ao inserir um cátion na matriz polimérica, é necessário a injeção de um elétron. Este, por sua vez, neutraliza o buraco que existia, outrora, no $PEDOT^+$, desdopando a matriz polimérica. Portanto, ao inserir um íon de carga positiva, espera-se observar uma redução na condutividade elétrica do PEDOT.



2.5 PEDOT:PSS

Dentre a vasta gama de polímeros condutores, o polímero PEDOT:PSS, uma blenda polimérica constituído por um policátion condutivo, o poli(3,4- etilenodioxítiofeno) (PEDOT) e do poliânion poli(estirenosulfonado) (PSS), é muito utilizado na eletrônica orgânica.⁷⁵ O PEDOT:PSS já está disponível comercialmente e suas propriedades amplamente estudadas. Sua estrutura química está representada na [Figura 2.9](#).

Este polímero é facilmente processado para a formação de filmes, além de apresentar baixa toxicidade, ser solúvel em água e possuir alta resistência a degradação por oxigênio (problema bastante comum entre a maioria dos polímeros conjugados).^{77,78} Dessa forma, o PEDOT:PSS é um polímero protótipo, para não dizer protagonista, para o uso em tecnologias e otimização de novos componentes, como dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas e diodos emissores de luz - (LEDs).⁵⁹

Por se tratar de uma blenda entre PEDOT e PSS, a morfologia deste material é

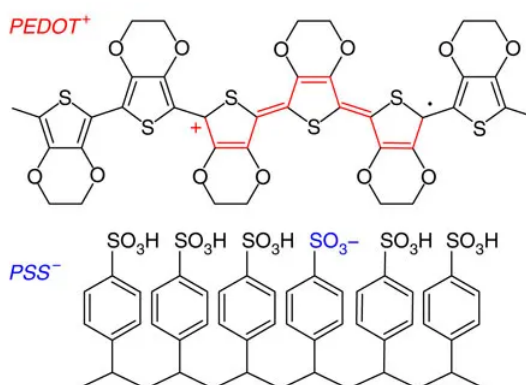


Figura 2.9 – Estrutura química do PEDOT:PSS

Fonte: Adaptada de KHODAGHOLY⁷⁶

bastante complexa. Resultados recentes sugerem que o material se organiza com uma leve separação de fase entre a porção amorfa e hidrofílica do PSS, com a condutiva e hidrofóbica de PEDOT. Uma ilustração desta organização da morfologia do filme de PEDOT:PSS está representada na [Figura 2.10](#). Esta proposta, realizada por Rivnay *et al.*,⁷⁹ refere-se ao filme de PEDOT:PSS depositado a partir de uma solução sem nenhuma adição de outros químicos, como co-solventes. No entanto, apesar de existir uma separação de fase, ela não é efetiva e, portanto, a condutividade elétrica do PEDOT:PSS é relativamente baixa, chegando a valores não superiores a 1 S/cm.⁸⁰ Assim, muitas vezes é necessário o uso de co-solventes, como o etilenoglicol (EG),⁸¹ para promover uma maior separação de fase e, assim, aumentar a condutividade elétrica do mesmo.⁸²

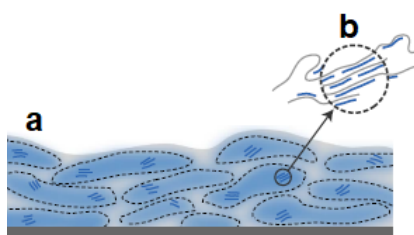


Figura 2.10 – Morfologia do filme de PEDOT:PSS. **(a)** O filme apresenta duas fases distintas, domínios ricos em PSS (cinza) e domínios ricos em PEDOT (azul). **(b)** As cadeias formam agregados que facilitam o transporte de elétrons.

Fonte: Adaptada de RIVNAY⁷⁹

O EG otimiza a separação de fase entre o PEDOT e o PSS, auxiliando na agregação de domínios ricos de PEDOT, permitindo um empilhamento π entre cadeias conjugadas mais efetiva (e não permeadas por PSS isolante).^{83,84} Uma ilustração da morfologia sem e com a adição de EG no filme de PEDOT:PSS é apresentada na [Figura 2.11](#)

Apesar do etilenoglicol aumentar a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS, existe limite para tal aperfeiçoamento. No trabalho de Rivnay *et al.*⁷⁹ a condutividade iônica-

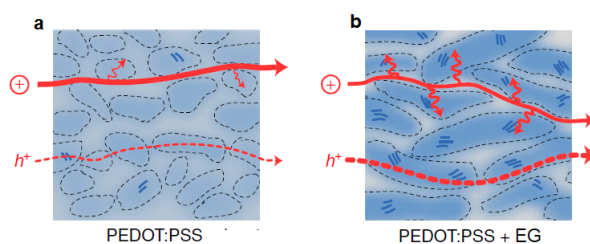


Figura 2.11 – Morfologia do filme de PEDOT:PSS. **(a)** O filme apresenta duas fases distintas, domínios ricos em PSS (cinza) e domínios ricos em PEDOT (azul). **(b)** As cadeias formam agregados que facilitam o transporte de buracos.

Fonte: Adaptada de RIVNAY⁷⁹

eletrônica em filmes de PEDOT:PSS foi medida com diferentes concentrações de etilenoglicol adicionadas ao filme. Foi encontrado que a concentração de 5% V/V aumentou em duas ordens de magnitude a condutividade elétrica e diminuiu a condutividade iônica em cerca de 23%, além de ter permitido que o filme condutivo aumentasse em 30 vezes sua transcondutância máxima. Valores acima de 5% V/V começam a prejudicar a mobilidade iônica e a transcondutância máxima do filme de PEDOT:PSS, apesar da condutividade elétrica permanecer constante. Para se ter uma ideia, os filmes com 50% V/V de etilenoglicol em sua composição apresentaram uma queda de 24% em sua mobilidade iônica e tiveram sua transcondutância máxima diminuída em 67%.

2.6 ENTRECruzANTES EM PEDOT:PSS

O corpo humano tem em torno de 75% de seu peso constituído por água,⁸⁵ logo qualquer biossensor desenvolvido com PEDOT:PSS teria sua camada ativa dissolvida, caso fosse utilizado em humanos. Para contornar este problema, é possível utilizar substâncias entrecruzantes para tornar os filmes de PEDOT:PSS insolúveis em água. As substâncias entrecruzantes são utilizadas para ligar covalentemente uma cadeia polimérica à outra, como ilustrado na [Figura 2.12](#).

Na enorme maioria dos trabalhos envolvendo filmes de PEDOT:PSS em ambientes aquosos, o agente entrecruzante GOPS é o reticulador utilizado para impedir que o filme formado volte a se dispersar em água.^{53,55,82,87} Porém, este agente entrecruzante não é ideal para ser utilizado, já que diminui a condutividade elétrica do PEDOT:PSS..⁸⁸ Poucos trabalhos preocuparam-se em elucidar os efeitos de agentes entrecruzantes na performance de OECTs.^{53,88} Hakansson⁵³ em seu trabalho buscou explicar os efeitos do agente entrecruzante 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GOPS) nas propriedades elétricas de filmes de PEDOT:PSS. A [Figura 2.13](#) mostra a variação da condutividade elétrica de filmes de PEDOT:PSS em função da quantidade em v/v% do agente entrecruzante GOPS

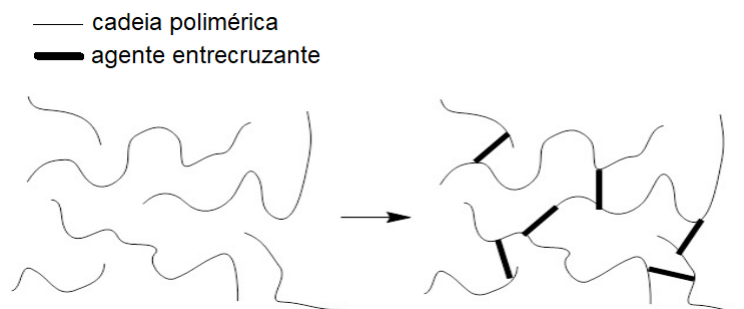


Figura 2.12 – Processo de entrecruzamento de cadeias poliméricas.

Fonte: Adaptada de LUBRIZOL⁸⁶

utilizado.

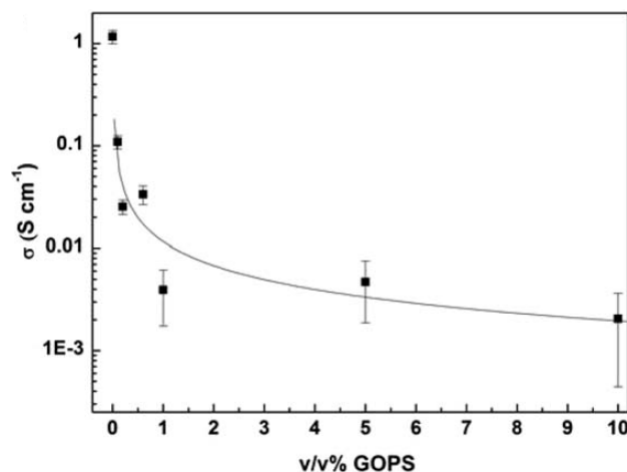


Figura 2.13 – Condutividade elétrica de filmes de PEDOT:PSS entrecruzados com GOPS. As barras de erro representam o desvio padrão de uma amostragem em triplicata.

Fonte: Adaptada de HAKANSSON⁵³

Observa-se que a adição de GOPS pode diminuir em até três (3) ordens de grandeza o valor da condutividade do PEDOT:PSS. No trabalho, os autores propuseram um mecanismo de como ocorrem as ligações químicas do GOPS nas matrizes de PEDOT e PSS, conforme a Figura 2.14 indica. O GOPS, na verdade, apenas reage com as cadeias de PSS representadas em cinza e não interage com as cadeias de PEDOT (azul escuro). Além de reagir com as cadeias de PSS, o GOPS se liga covalentemente ao vidro e também à outras moléculas de GOPS.⁵³ Ao reticular o PSS, o reticulador “aproxima” as fibras de PSS, diminuindo o volume livre de PEDOT entre as cadeias de PSS, diminuindo a interação do PEDOT com o PSS, reduzindo o número de PEDOT positivamente carregado (que balanceia o contra íon de PSS^-).

O uso de agentes entrecruzantes em PEDOT:PSS aumentou muito depois do advento do Transistor Eletroquímico Orgânico (OECT) e seu enorme potencial na produção de

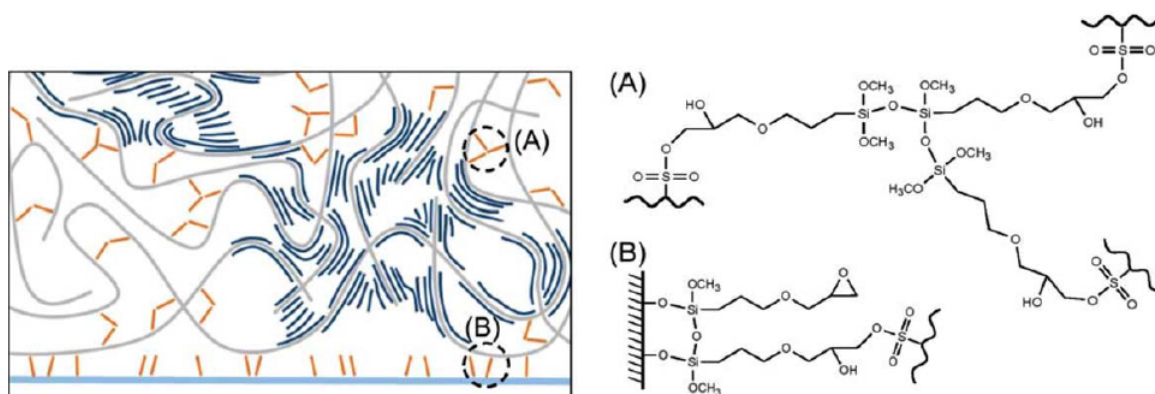


Figura 2.14 – Proposta de ligações químicas efetuadas pelo GOPS dentro de um filme de PEDOT:PSS.

Fonte: Adaptada de HAKANSSON⁵³

biossensores. Sendo assim, no próximo subcapítulo, versarei sobre as bases e fundamentos dos OECTs.

2.7 FUNCIONAMENTO DOS OECTS

Transistores Eletroquímicos Orgânicos, os OECTs, (do inglês, *Organic Electrochemical Transistors*), são dispositivos que utilizam reações de oxidação e redução entre um canal ativo polimérico e uma solução eletrolítica para alterar a condutividade do canal do transistor.^{76,89–91} Em um OECT típico, a camada semicondutora é colocada em contato com uma solução eletrolítica interfaceado por um eletrodo, denominado de *gate* (Figura 2.15)

O eletrodo *gate* é normalmente um eletrodo de referência, como Ag/AgCl. Durante a operação, aplica-se uma tensão no eletrodo *gate*, o que induz troca iônica entre o polímero e o eletrólito, que é compensada através da injeção/extração de cargas a partir dos eletrodos “dreno” e “fonte”. Isto altera o estado de dopagem do canal, levando a uma mudança na corrente extraída entre fonte-dreno.^{91–94} Uma vez que a solução eletrolítica penetra o polímero em grandes quantidades, os OECTs exibem capacitâncias extremamente altas, quando comparado aos transistores de efeito de campo, por exemplo. Como a transcondutância (g_m), que é a grandeza associada à razão ON/OFF (estado ligado e desligado do transistor), é diretamente proporcional à esta capacitância volumétrica, vide Equação 2.2 abaixo, os OECTs estão entre os dispositivos de mais altos valores de transcondutância já reportados na literatura. A Tabela 2.1 abaixo ilustra um amplo comparativo de transcondutância entre diversas tecnologias de transistores. Observe que os OECTs a base de PEDOT:PSS apresentam os maiores valores de transcondutância

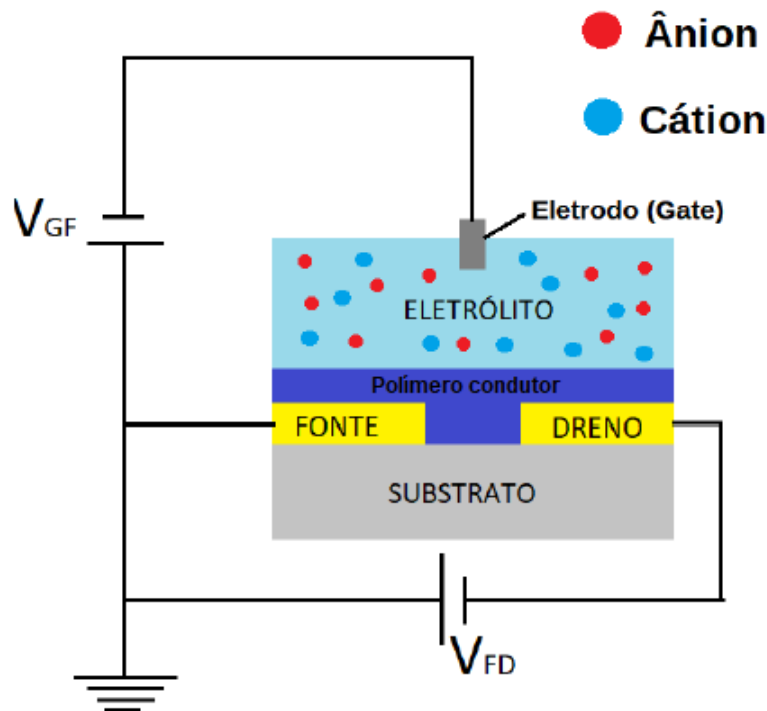


Figura 2.15 – Arquitetura de um OEET. O canal entre a fonte e dreno é onde está depositado o polímero condutor e por onde a corrente elétrica fluirá entre a fonte e o dreno. O eletrodo *gate* está submerso no eletrólito para que consiga aplicar uma diferença de potencial e fazer com que cátions ou ânions penetrem no polímero.

Fonte: Elaborada pelo autor.

registrados!⁹⁵

$$g_m = \frac{WT\mu C^*(V_{Th} - V_G)}{L} \quad (2.2)$$

Na equação acima, W e L são, respectivamente, a largura e comprimento do canal do transistor; T é a espessura da camada ativa, μ é a mobilidade eletrônica, V_{th} a voltagem de *threshold* (a ser discutida nas próximas páginas) e V_g o potencial de gate.

Devido a isso, grande maioria dos trabalhos envolvendo OEETs nos últimos 10 anos utilizam PEDOT:PSS como camada ativa. OEETs a base de PEDOT:PSS operam em modo de depleção, isso é, na ausência de uma voltagem aplicada entre o eletrodo *gate* e a fonte, o canal é condutor, devido à dopagem do PEDOT:PSS e, portanto, uma corrente elétrica constituída de buracos flui pelo polímero ao aplicar uma diferença de potencial seja aplicada entre a fonte e o dreno. Nesta situação (ausência de potencial no gate), o dispositivo está em seu estado ligado.⁹⁰ Uma vez que uma voltagem positiva é aplicada no eletrodo gate, cátions migram do eletrólito para o polímero e neutralizam a carga dos sulfatos do PSS. Nesta etapa, uma reação eletroquímica similar àquela da

Tabela 2.1 – Comparação da transcondutância de vários transistores.

Material ativo	Material dielétrico	W (μm)	L (μm)	$ V_g $ (V)	$ V_d $ (V)	g_m (μS)
Eletrólito aquoso						
PEDOT:PSS (melhor)	NaCl	10	10	0,2	0,6	4020
PEDOT:PSS (típico)	NaCl	10	5	0,275	0,6	2700
Grafeno	PBS+NaCl	40	20	0,25	0,1	420
Diamante	PBS+KCl (<i>in vitro</i>)	~ 20	~ 5–20	0,22	0,2	18
Silício	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (<i>in toto</i>)	20	20	0,25	0,25	15
Silício NW	SiO_2 , PBS	20	2	~ 4	0,03	5
Líquido iônico/ gel, eletrólito sólido						
ZnO	IL(DEME/TFSI)	200	500	1,2	0,1	160
ZnO NW	Eletrólito sólido: (PVA/ LiClO_4)	0,018	0,94	~ 1,5	0,5	2,79
Semicondutor Orgânico P3HT	IL (EMIM/TFSI) gel (PS-PEO-PS)	100	20	~ 4	1	50
Estado sólido						
ZnO	Al_2O_3	50	1	5,1	4	1400
Grafeno	SiO_2 (BG); Y_2O_3 (TG)	2,7	0,31	~ 1,2	2	1863
III-V NW:n - InAs NW	SiN_x	0,05	2	0,56	1	97,5
III-V bulk: GaN/ InAlN	SiN_x	NR	0,06	1,75	2	NR
Nanotubo de carbono(mat)	HfO_2	10	1,5	~ 1	0,5	50
Semicondutor orgânico: DNTT	AlO_x/SAM	10	1	~ 2	2	12
Silício NW	SiO_2	10	0,8-2	~ 2–4	NR	2

Fonte: Adaptado de KHODAGHOLY⁷⁶

Equação 2.1 ocorre, diminuindo a densidade de buracos na cadeia conjugada do PEDOT e, por consequência, a corrente do canal diminui. Nesta situação (presença de potencial no *gate*), o dispositivo está em seu estado desligado.⁹³ A **Figura 2.16** mostra um esquema de funcionamento do modo de depleção, bem como uma ilustração esquemática do processo de desdopagem do PEDOT na presença de cátions oriundos do eletrólito.

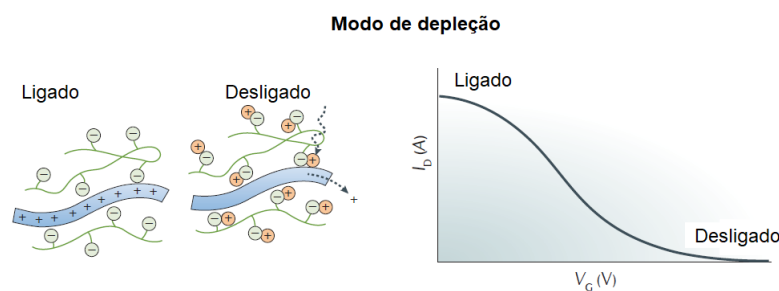


Figura 2.16 – Funcionamento de um OECT em modo de depleção. Íons providos do eletrólito neutralizam as cargas negativas dos grupos sulfatos do PSS, fazendo com que os portadores de carga positiva (buracos) sejam anulados, diminuindo assim a corrente elétrica do dispositivo e colocando-o em seu estado desligado.

Fonte: Adaptada de RIVNAY⁹⁰

Na **Figura 2.17** é possível ver o funcionamento do OECT. Com uma voltagem entre o eletrodo *gate* e o canal maior do que zero ($V_g > 0$), cátions migram para o polímero condutor, enquanto ânions são atraídos para o eletrodo de *gate*. Dependendo do valor do potencial de *gate*, mais ou menos íons são injetados no volume, e a modulação da condutividade do canal vai depender do potencial de *gate* aplicado

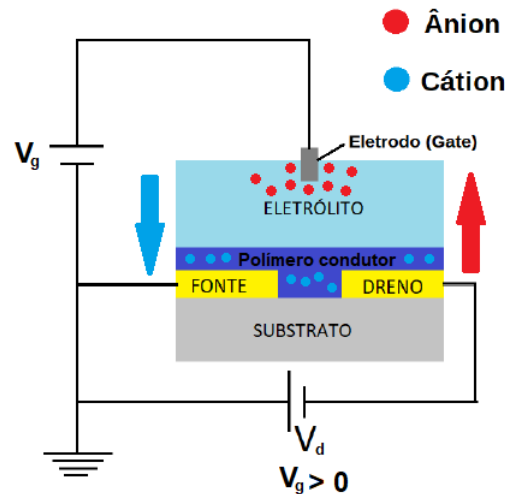


Figura 2.17 – Funcionamento de um OEET

Fonte: Elaborada pelo autor

A caracterização básica dos OEET no estado estacionário é realizada através das tradicionais curvas de transferência (*transfer*) e curvas de saída (*output*).⁹² Já a do estado transiente é feita por medidas temporais da carga e descarga do canal, quando um pulso de potencial é aplicado no eletrodo de *gate*. As curvas de saída exibem a corrente do dreno em função da voltagem deste, mantendo-se a voltagem do *gate* constante. As curvas de transferência mostram a corrente do dreno em função da voltagem do *gate* mantendo-se a voltagem do dreno constante. Finalmente, as curvas pulsadas monitoram a corrente elétrica do dreno em função do tempo enquanto pulsos de voltagem são aplicados no eletrodo *gate*, mantendo-se a voltagem do eletrodo dreno constante. A Figura 2.18 abaixo mostra um exemplo de cada uma dessas curvas de caracterização.

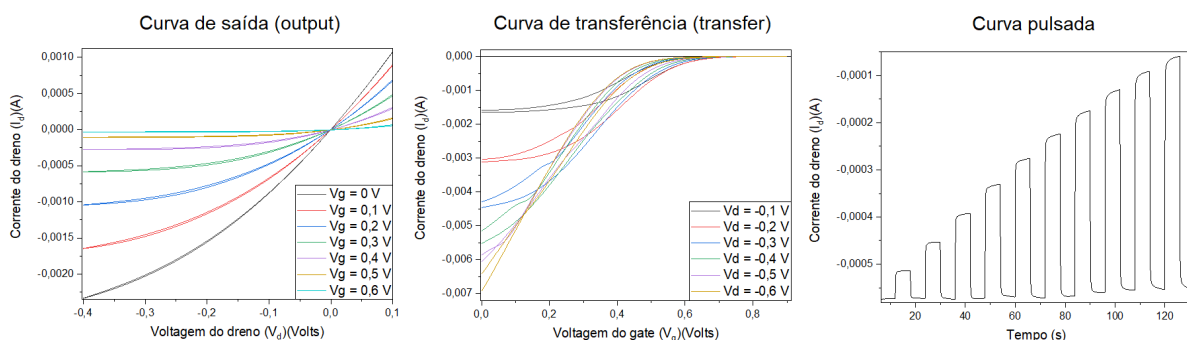


Figura 2.18 – Curvas de caracterização de um OEET. Todas as curvas monitoram a corrente do dreno em função da voltagem de outro terminal ou pelo tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor

2.8 MODELAMENTO DO ESTADO ESTACIONÁRIO: MODELO DE BERNARDS&MALLIARAS

O modelo de Bernards&Malliaras (B&M) é utilizado para descrever curvas de saída e, portanto, o comportamento estacionário de um OECT durante sua operação.⁹³

A corrente de estado estacionário é definida como o modo operacional do transistor onde a corrente iônica, que advém do eletrólito devido a aplicação de uma tensão no eletrodo gate, permanece inalterada. Em outras palavras, o canal foi completamente carregado com íons e o processo de dopagem ou desdopagem do material semiconductor deixa de ocorrer.

A descrição do estado estacionário tem origem na Lei de Ohm:

$$J(x) = \mu\rho(x)\frac{dV(x)}{dx} \quad (2.3)$$

Na [Equação 2.3](#), J é a densidade da corrente, σ é a condutividade, V é o potencial elétrico, cuja derivada espacial define o campo elétrico (E) e μ é a mobilidade dos portadores de carga. O modelo de B&M assume que a mobilidade dos portadores de carga μ é constante. Isso não é particularmente verdade para polímeros conjugados, já que a mobilidade pode depender da densidade de portadores de carga ρ , campo elétrico E e até da temperatura θ .⁹⁶⁻¹⁰⁰

Observe que o modelo assume, também, que a condutividade eletrônica é puramente unidimensional. Isso certamente é aceitável para as suposições feitas pelo modelo, especialmente sobre a mobilidade ser constante. No entanto, vale ressaltar que a absorção iônica não é uniforme por toda a espessura filme polimérico. Ao considerar a dependência da mobilidade em relação à concentração de carga, uma descrição unidimensional pura, pode não ser a mais correta. Uma correção natural ao modelo é assumir um perfil da captação iônica através da espessura da camada ativa. Como, no entanto, o escopo dessa dissertação não é a de estender o Modelo de B&M, nos ateremos ao modelo unidimensional (que, para filmes finos, gera resultados bastante coerentes).

No modelo de B&M, a condução eletrônica é correlacionada com o fluxo iônico, através da [Equação 2.4](#) para a densidade de portadores de carga:

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{Q}{q\rho_0 v} \right) \quad (2.4)$$

Aqui, ρ_0 é a densidade inicial de carga do polímero, Q é a carga total dos íons que penetram no filme polimérico após a aplicação de uma tensão no eletrodo *gate* e v é o volume do canal do transistor. Quando os cátions são injetados no canal, Q é positivo, enquanto para a injeção de ânions, é negativo. Observe que a [Equação 2.4](#) se aplica apenas aos OECTs que funcionam em modo de depleção, isto é, quando $Q = 0$ ou, igualmente, V_g

= 0, $\rho = \rho_0$ e o material é condutor; por outro lado, quando $Q = q\rho_0v$, $\rho = 0$ e o polímero estará totalmente desdopado.

Para calcular a carga total Q dos íons injetados devido à aplicação de tensão no eletrodo *gate* (V_g), fator que aparece na Equação 2.4, o modelo considera o canal condutivo como sendo um capacitor ideal com capacitância C_d . Com isso dito, Q é dado por:

$$Q(x) = C_d \Delta V = C^* WT dx [V_g - V(x)] \quad (2.5)$$

onde C^* é a capacitância do filme por unidade de volume, W é a largura do canal, T é a espessura do filme, ΔV é a queda de tensão no canal do transistor e dx é uma fatia diferencial na direção do dreno-fonte, conforme a Figura 2.19. Apesar do modelo B&M usar uma capacitância por unidade de área, nesta dissertação, expressaremos nossas fórmulas em termos da capacitância volumétrica do canal, C^* . Essa abordagem está mais atualizada com a literatura, uma vez que os íons são absorvidos por todo o volume do canal.^{28,85} De fato, o termo μC^* é considerado o fator de mérito para um OECT, uma vez que C^* é responsável pelas características iônicas e μ pelo transporte eletrônico.⁸⁵

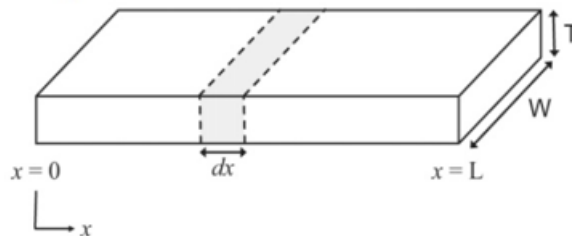


Figura 2.19 – Geometria do dispositivo utilizado na modelagem.

Fonte: Adaptada de BERNARDS⁹³

Além disso, o modelo B&M não inclui uma tensão de limiar (*threshold*) V_{th} . Apesar de que OECTs construídos com PEDOT: PSS como camada ativa possuem $V_{th} \approx 0$ e, portanto, não seria necessário incorporar os efeitos dessa voltagem no modelo. Porém, a medida que novos materiais^{101–105} e plataformas²⁷ são introduzidos para a fabricação de dispositivos eletroquímicos orgânicos, torna-se importante incorporar tal fator no modelo. Nos transistores de efeito de campo (do inglês, *Field Effect Transistor - FET*), a tensão limite é normalmente associada ao preenchimento de estados de armadilhas profundas no semiconductor, antes que as cargas móveis livres possam ser conduzidas.¹⁰⁶ Nos transistores eletroquímicos, essa quantidade pode ser correlacionada com o potencial de *onset* no qual a reação eletroquímica pode ocorrer (potencial de oxidação ou redução).

Portanto, ao contabilizar V_{th} , a [Equação 2.5](#) torna-se:

$$Q(x) = C_d \Delta V = C^* WT dx [V_g - V_{th} - V(x)] \quad (2.6)$$

Combinando a [Equação 2.4](#) com a [Equação 2.3](#) e a [Equação 2.6](#), é possível obter a equação que governa o modo estacionário de operação de um OECT. Para o modo de depleção, tal equação é:

$$J = q\mu\rho_0 \left[1 - \frac{C^* WT dx (V_g - V_{th} - V(x))}{q\rho_0 dx WT} \right] \frac{dV(x)}{dx} = q\mu\rho_0 \left[1 - \frac{C^* (V_g - V_{th} - V(x))}{q\rho_0} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.7)$$

Na resposta do estado estacionário, a corrente é constante, logo $J = J(x)$. Introduzindo a voltagem de *pinch-off* como sendo:

$$V_p = \frac{q\rho_0}{C^*} \quad (2.8)$$

a [Equação 2.7](#) pode ser simplificada para:

$$J = q\mu\rho_0 \left[1 - \frac{(V_g - V_{th} - V(x))}{V_p} \right] \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.9)$$

A [Equação 2.9](#) pode ser integrada sob todo o comprimento do canal do transistor, nos levando à equação final para a corrente no dreno de um OECT operando em modo de depleção:

$$I_d = \frac{q\mu\rho_0 WT}{L} \left(1 - \frac{(V_g - V_{th} - \frac{V_d}{2})}{V_p} \right) V_d \quad (2.10)$$

Observe que essa expressão não descreve inteiramente as características de saída de um OECT, principalmente devido à dependência quadrática de V_d . Após o dispositivo alcançar a corrente de saturação, a [Equação 2.10](#) não leva a uma corrente constante. Portanto, a equação acima só é válida para descrever a curva de saída até a voltagem de saturação V_d^{sat} (que pode ser associada ao vértice da parábola da [Equação 2.10](#)).

A [Equação 2.10](#) fornece dois parâmetros: a voltagem de *pinch-off* ([Equação 2.8](#)) e a condutância do material $G = \frac{q\mu\rho_0 WT}{L}$. O fator de mérito μC^* pode ser calculado a partir da razão entre a condutância e o *pinch-off*, $\frac{G}{V_p} = \frac{\mu C^* WT}{L}$. Em nossa análise futura, utilizaremos as curvas de saída e o modelo de B&M para, justamente, extrair os valores do parâmetro μC^* .

Conforme dito, o modelo de B&M descreve apenas o comportamento estacionário dos OECTs. No entanto, muita informação pode ser extraída das curvas do estado transiente. Para descrever essas curvas utilizaremos o modelo de Faria – Duong, que foi, de fato, desenvolvido em nosso Grupo. Nas próximas páginas, versaremos sobre este modelo.

2.9 MODELAMENTO DO ESTADO TRANSIENTE: MODELO DE FARIA-DUONG

O chamado modelo de Faria-Duong foi proposto para descrever o regime transiente de OECTs.^{46,91} O modelo considera que a resposta transiente da corrente de dreno, $I_D(t)$, pode ser descrita dividindo-a em três diferentes contribuintes:

$$I_D(t) = I_0 - I_G(t) + \Delta I_{ch} = I_0 - I_G(t) \pm g_m V_{ch}(t) \quad (2.11)$$

Nesta equação, I_0 é a corrente inicial do canal, anterior à aplicação de uma tensão de porta e depende unicamente da condutividade inicial do material e da geometria do dispositivo. Observe que, no modo de depleção, I_0 é normalmente um valor alto (já que o filme é inicialmente condutivo); $I_G(t)$ é a corrente transiente oriunda do *gate*, ΔI_{ch} é a corrente do canal, g_m é a transcondutância e $V_{ch}(t)$ é a diferença de potencial experimentado pelo canal. Após a aplicação de um pulso no eletrodo *gate*, um fluxo de íons será gerado no eletrólito em direção ao filme de polímero, dando origem a corrente $I_G(t)$, dependente do tempo. Essa corrente tem uma forma exponencial, semelhante a um processo de carregamento capacitivo. Finalmente, ΔI_{ch} refere-se à mudança na condutividade, devido à dopagem /desdopagem do polímero ativo, ou seja, devido à oxidação ou redução do canal. Tais correntes são ilustradas na [Figura 2.20\(a\)](#) abaixo. Observe que ΔI_{ch} leva a uma corrente de estado estacionário, que está relacionada à razão do OECT ON/OFF, sendo descrita por $g_m V_{ch}(t)$, onde $g_m = \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_G}$ é a transcondutância do dispositivo.

No estado estacionário, V_{ch} é constante e independente do tempo, e tende a V_g quando a resistência ao eletrólito é muito menor que a impedância total do canal. Na [Equação 2.11](#), I_0 pode ser lido diretamente dos dados experimentais, bem como da transcondutância do dispositivo g_m . Já a corrente do *gate* $I_G(t)$ e o potencial do canal $V_{ch}(t)$, no entanto, devem ser de alguma forma determinados. O modelo de Faria-Duong as calcula propondo um circuito equivalente que corresponde à estrutura típica de um OECT. A estrutura esquemática de um OECT é mostrado na [Figura 2.20\(b\)](#) lado a lado com o circuito proposto, representado pela [Figura 2.20\(c\)](#). O circuito é composto por um resistor R_d e um capacitor C_d representando o canal do transistor, enquanto R_s representa a resistência da solução eletrolítica. R_d está relacionado à possibilidade de transferência de carga entre as espécies iônicas e a cadeia conjugada do polímero. Dado que o íon tende a ser cercado por moléculas de solvente, este último forma um dielétrico isolante em torno das espécies iônicas e, portanto, R_d tende a estar na ordem de $k\Omega$ a $M\Omega$, dependendo

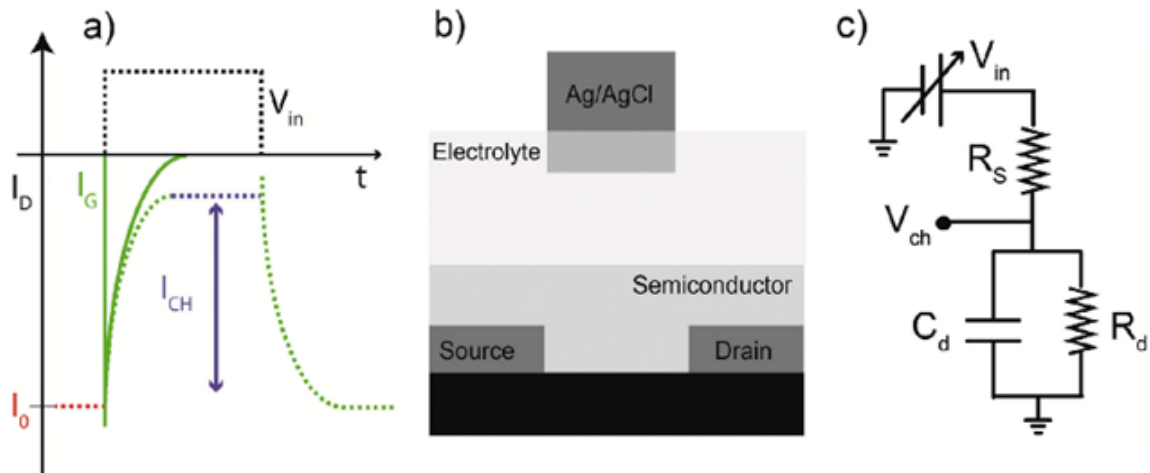


Figura 2.20 – a) Correntes contribuintes para a resposta da corrente do dreno no estado transiente. b) Arquitetura esquemática de um OECT. c) Circuito equivalente de um OECT

Fonte: Adaptada de FARIA⁹¹

da natureza do solvente, das espécies iônicas e do polímero, bem como a geometria do dispositivo utilizado.

Para determinar $I_G(t)$ e $V_{ch}(t)$, os autores fizeram uso de um método comumente usado para resolver circuitos complexos. O método é conhecido como Transformadas de Laplace para análises de circuitos que, basicamente, converte circuitos de impedância com sinais de tensão e corrente que mudam com o tempo para o denominado domínio s (semelhante a um espaço de frequência).^{91,107} Ao fazer isso, o circuito que exigiria a solução de equações diferenciais elaboradas no domínio do tempo, exigirá apenas a manipulação de uma equação algébrica. Finalmente, para restabelecer a resposta no domínio do tempo, o inverso da Transformação de Laplace é aplicado.

As impedâncias do espaço de frequência do circuito equivalente ilustrado na [Figura 2.20\(c\)](#) podem ser escritas como:

$$Z_s = R_s \quad (2.12)$$

para a resistência do eletrólito e,

$$Z_d = \frac{R_d}{1 + s(R_d C_d)} \quad (2.13)$$

para a impedância do canal. Utilizando as Leis de Ohm e Kirchoff, $I_G(t)$ e $V_{ch}(t)$, no espaço s , podem ser calculadas como:

$$V_{ch} = \frac{Z_d}{Z_s + Z_d} V_G(s) \quad (2.14)$$

$$I_d = \frac{1}{Z_s + Z_d} V_G(s) \quad (2.15)$$

O modelo finaliza calculando as Transformadas Inversas de Laplace da [Equação 2.14](#) e da [Equação 2.15](#), para que sua dependência volte a ser temporal. O resultado desta transformada inversa é então inserido na [Equação 2.11](#), gerando uma equação temporal para a corrente de dreno que depende das resistências e capacitâncias do dispositivo. A formula final é dada por:

$$I_D = I_0 + \frac{V_0(g_m R_d)}{R_d + R_s} - \frac{V_0 R_d (g_m R_s)}{R_s (R_d + R_s)} e^{-\frac{(R_d + R_s)}{C_d R_d R_s} t} \quad (2.16)$$

Em Resultados e Discussões, utilizaremos esta fórmula para descrever curvas do estado transiente dos diversos OECTs analisados, com o intuito de calcular, principalmente, a capacitância C_d do canal. Em posse dos valores da capacitância e da dimensão dos filmes, iremos calcular a capacitância volumétrica C^* dos diferentes filmes analisados.

2.10 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS.

Originalmente proposto por Wenner,¹⁰⁸ esse método tinha por finalidade medir a resistividade elétrica do globo terrestre. Valdes¹⁰⁹ em 1954 utilizou a técnica para realizar, com sucesso, a medição da resistividade elétrica de materiais semicondutores. Desde então, o método foi adotado como procedimento padrão para se determinar a resistividade elétrica em materiais sólidos, em especial os semicondutores. Entretanto, o escopo de aplicação da técnica se ampliou com o passar dos anos, podendo ser utilizada para a caracterização de filmes ultrafinos¹¹⁰ (com espessuras de até 10 nm) e também de monocamadas,¹¹¹ com espessuras menores do que 7 nm. O método das quatro pontas (4P) é muito utilizado pois é rápido e preciso na caracterização de materiais. Nesse método, as sondas que fazem a aferição da corrente e da tensão são contatos pontuais montados em um suporte com as pontas das sondas dispostas em linha reta e equidistantes.¹¹² A [Figura 2.21](#) ilustra o arranjo experimental do método.

O procedimento de medida é muito simples. Aplicamos uma corrente entre os eletrodos externos e medimos a queda de potencial gerado entre os dois eletrodo internos. Geramos curvas voltagem vs corrente, onde sua inclinação (em sistemas ôhmicos), é proporcional à resistividade ou, igualmente, à condutividade do filme.

Apesar de ser um método relativamente simples de caracterização, os resultados obtidos podem ser interpretados erroneamente caso o operador do experimento não tenha conhecimentos sobre as peculiaridades do método. Segundo Giroto,¹¹² é necessário fazer

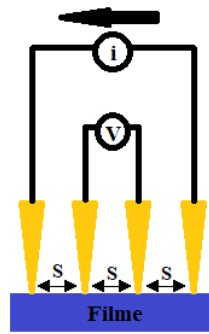


Figura 2.21 – Arranjo experimental do método de quatro pontas.

Fonte: Elaborada pelo autor

uso de fatores de correção, que levam em conta o tipo do substrato em que o material a ser caracterizado está depositado, as dimensões e geometria do filme formado e também a distância s entre os contatos pontuais. O fator de correção utilizado neste trabalho assume a forma da [Equação 2.17](#). Para uma discussão mais detalhada sobre os fatores de correção, vide o trabalho de Giroto *et al.*¹¹²

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ \left(\pi \frac{s}{L} + \ln \left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{s}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{L}} \right) + \left[e^{-2\pi \left(\frac{W}{s} - 2 \right) \frac{s}{L}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{L}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{L}} \right)}{1 + e^{-\frac{2\pi W}{L}}} \right) \right] \right\}} \quad (2.17)$$

onde s é a distância entre os contatos pontuais, L é o comprimento do filme e W é a largura do filme. Por fim, leva-se em conta também a espessura T dos filmes que serão analisados. De acordo com Giroto,¹¹² para uma espessura w menor que $4/10$ de s , usa-se a [Equação 2.18](#) para calcular a resistividade elétrica dos filmes

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3 \quad (2.18)$$

como todos os filmes neste trabalho possuem espessuras T na ordem de centenas de nanômetros, a [Equação 2.18](#) torna-se ideal para efetuar os cálculos nos filmes poliméricos neste trabalho.

2.11 BIOSSENSOR DE GLICOSE

Glicose é um tipo de açúcar que o ser humano adquire através de sua alimentação e é usado como fonte de energia pelas células de nosso corpo.¹¹³ A glicose, também chamada de dextrose, faz parte do grupo de carboidratos denominados de monossacarídeos, e possui a fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$.¹¹⁴ Uma vez que a glicose é obtida através da alimentação, sua concentração no sangue pode variar. Para controlar sua quantidade nos

vasos sanguíneos, o corpo produz o hormônio insulina, que é responsável por controlar os níveis de glicose em nosso corpo. Uma condição comum na população é a deficiência na produção deste hormônio, causando falta ou excesso de glicose no sangue, condição esta conhecida como diabetes.¹¹⁵

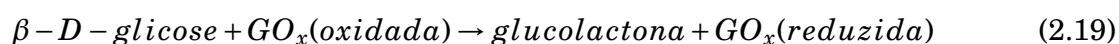
A diabetes melito (DM) é uma desordem metabólica que pode ser dividida em dois tipos principais: tipo 1 (DM1), em que ocorre uma destruição do tipo autoimune das células β pancreáticas (responsáveis por secretar insulina), acarretando em uma diminuição nos níveis de insulina no corpo e conseqüente aumento nos níveis de glicose; e tipo 2 (DM2), em que ocorre uma resistência à ação da insulina, novamente não permitindo a captação de glicose pelas células e aumento dos níveis de glicose no sangue.¹¹⁶

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o número de adultos acima de 18 anos que têm diabetes passou de 108 milhões em 1980 para 422 milhões em 2014, sendo que em 2016, foi estimado que 1,6 milhões de mortes foram ocasionadas diretamente por conta da diabetes.¹¹⁷ Adultos com diabetes possuem uma chance de duas a três vezes maior de ter ataques cardíacos e derrames,¹¹⁸ sendo que dentre as causas líderes de falência renal está a diabete.¹¹⁹

Tendo em vista o quadro apresentado, o desenvolvimento de tecnologias que possam detectar os níveis de glicose sanguínea de uma forma rápida, não invasiva e confiável torna-se necessária. De fato, esta tecnologia é bastante dominada hoje em dia, sendo possível adquirir em farmácias aparelhos que aferem a quantidade de glicose no sangue em tempo real. Esta tecnologia só se tornou popularmente acessível devido ao domínio pelos pesquisadores em isolar a enzima chamada glicose oxidase (GO_x). Tal enzima é abundantemente encontrada no mel, e funciona como um conservante natural.¹²⁰

Neste trabalho, construímos um biossensor de glicose utilizando filmes de PEDOT:PSS, imobilizando a enzima glicose oxidase (GO_x) sob o filme polimérico. Nosso intuito foi o de utilizar este biossensor bastante estabelecido como uma prova de conceito. Mostraremos que um dos reticuladores aqui utilizados auxiliam, e muito, a funcionalização da GO_x sob o filme de PEDOT:PSS, conferindo ao biossensor maior sensibilidade.

Nesse biossensor, a reação da GO_x com a glicose, assim que esta é adicionada no eletrólito com glicose, produz glucolactona e faz com que a GO_x fique reduzida.¹²¹



A glicose oxidase em sua forma reduzida retorna para sua forma oxidada, enquanto na presença de oxigênio, para gerar peróxido de hidrogênio.¹²¹



O peróxido gerado no eletrólito é, então, oxidado no eletrodo *gate*, transformando-se em oxigênio, prótons e liberando dois elétrons na reação.¹²¹



O sensor basicamente mede a quantidade de peróxido de hidrogênio produzida pelo ciclo de reação. Ao aplicarmos um potencial positivo no *gate*, os prótons (H^+) atuam como cátions do eletrólito, desdopando o canal além do que seria desdopado se a glicose não houvesse sido oxidada. Assim, esperamos que a corrente OFF do OECT funcionalizado com a GO_x , na presença de glicose atinja correntes mais próxima a zero, que no caso sem glicose. Dessa forma, observa-se uma queda na corrente elétrica que passa pelo canal, que é proporcional à concentração de glicose no eletrólito,¹²¹ sendo assim possível medir a concentração de glicose.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SOLUÇÃO DE PEDOT:PSS

Nesta dissertação, a solução de PEDOT:PSS utilizada para produzir os filmes foram preparadas utilizando os seguintes passos: Para cada 10 ml de PEDOT:PSS (adquirido da empresa CLEVIOS- Heraeus, sob a descrição PH-1000), foi adicionado concomitantemente, 5 % V/V de etilenoglicol (Mallinckrodt) e 0,1% V/V de Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (DBSA, Sigma Aldrich). Este é o procedimento padrão utilizando na grande maioria dos trabalhos publicados na literatura, que utilizam OECTs a base de PEDOT:PSS.^{82, 122, 123}

Conforme já mencionado no capítulo anterior, a adição de etilenoglicol, que atua como um aditivo de alto ponto de ebulição, induz uma separação de fase entre a porção condutiva do PEDOT com a isolante do PSS. Essa separação das fases, com diferentes características elétricas, aumenta consideravelmente a condutividade final do filme de estado sólido de PEDOT:PSS. Já o DBSA atua como um surfactante, e facilita a formação dos filmes a partir da dispersão aquosa de PEDOT:PSS. Os artigos publicados por Zhang *et al.*⁸² e Rivnay *et al.*⁷⁹ resumem bem a atuação do etilenoglicol e do DBSA na dinâmica de condução e formação de filmes de PEDOT:PSS. Um esquema de todo o processo de montagem está representado no diagrama da esquerda da [Figura 3.1](#) abaixo.

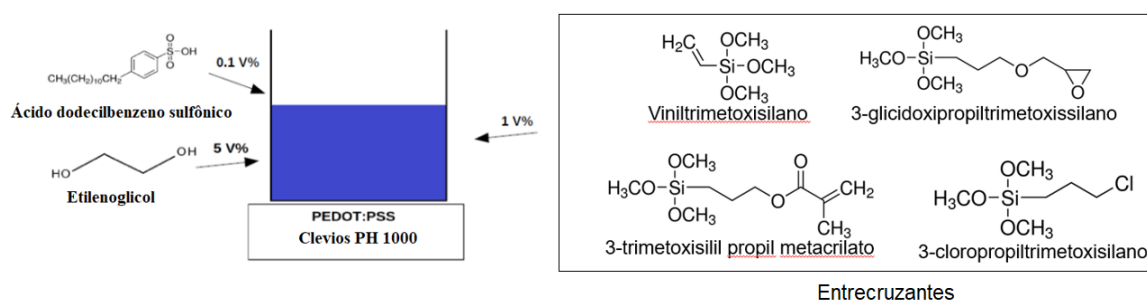


Figura 3.1 – Preparo da solução de PEDOT:PSS utilizada nos experimentos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Neste trabalho iremos explorar o impacto de diferentes agentes de reticulação nas características iônico-eletrônico dos filmes de PEDOT:PSS. Assim, escolhemos os reticuladores mais comuns de se adquirir e de menor custo. A saber, exploraremos os

seguintes agentes: o 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano (o qual denominaremos de GOPS – este é o tradicionalmente utilizado pela comunidade de Bioeletrônica Orgânica), o 3-cloropropiltrimetoxissilano (o qual denominaremos de Cloro), o 3-Trimetoxisilil-Propil-Metacrilato (o qual denominaremos de Trime) e o Viniltrimetoxissilano (o qual denominaremos de Vinil). As estruturas químicas de cada um deles são apresentadas no diagrama à direita da [Figura 3.1](#). À solução apresentada no parágrafo anterior adicionamos 1% V/V de um dos agentes entrecruzantes e deixamos agitar por 5 minutos. Finalmente a solução foi filtrada em um filtro com tamanho de poro de 0.45 μm para ser posteriormente depositada em substrato. Importante mencionar que também testamos o agente reticulador 3-mercaptopropiltrimetoxissilano. No entanto, sua efetividade em estabilizar os filmes de PEDOT:PSS em água foi muito baixa e, via de regra, o filme dissolvia em contato com ambiente aquoso. Devido a isso, descartamos o seu uso e focamos nos agentes apresentados na direita da [Figura 3.1](#).

3.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS

3.2.1 LIMPEZA DE SUBSTRATOS E DEPOSIÇÃO DE FILMES

Placas de vidro foram cortadas de forma a obter substratos de 3 cm de largura por 3 cm de comprimento. Todo o processo de limpeza ocorreu dentro de uma ultrassonicadora (Branson 2510MT). Primeiramente, os substratos foram lavados em detergente extran (Extran® MA 02 neutro) por 15 minutos. Em seguida, foram enxaguados em água Milli-Q por 15 minutos e lavados em álcool isopropílico por 10 minutos. Finalmente, os substratos foram deixados sob radiação ultravioleta por 10 minutos. Este processo, também denominado de limpeza por plasma de UV, remove impurezas e contaminantes (principalmente orgânicos), já que a radiação UV é bastante efetiva em romper ligações químicas orgânicas (por exemplo, C-H, C-C, C=C, C-O e etc).¹²⁴ Com os substratos limpos, a solução de PEDOT:PSS, já com o entrecruzante adicionado (solução preparada conforme [Seção 3.1](#)) foi depositada nos substratos através da técnica de *spin-coating*, utilizando-se uma rotação de 1000 rpm por 30 segundos. Por fim, os substratos com filme depositado foram colocados em uma superfície aquecida à 120°C por 20 minutos para garantir a secagem do solvente.

A medida do sistema de quatro pontas é bastante trivial de ser realizada. Como já salientado, utiliza-se um sistema de quatro pontas elétricas igualmente espaçadas, que são cuidadosamente colocadas sob o filme a ser avaliado, contactando sua superfície – conforme esquema da [Figura 2.21](#). Aplica-se, então, uma corrente elétrica (I) entre os eletrodos externos e mede-se, concomitantemente, a diferença de potencial (V) gerada entre os dois eletrodos internos. Essa diferença de potencial é diretamente proporcional

à condutividade/resistividade do filme avaliado e, portanto, permite o cálculo de tais características elétricas. O que fazemos, basicamente, é o levantamento de curvas de $V \times I$ e através de um *fitting* linear da curva e da [Equação 2.18](#), o cálculo da condutividade do filme. Nesta etapa utilizamos uma unidade de fonte de corrente e medida de tensão da Keithley, modelo 2400, controlado por um computador.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS OECTS

3.3.1 FABRICAÇÃO E ARQUITETURA DOS DISPOSITIVOS

Os dispositivos utilizados nesta dissertação foram todos fabricados por métodos litográficos em parceria com nossos colaboradores da Universidade de Stanford. Os dispositivos foram fabricados utilizando-se um processo litográfico com duas camadas de proteção e uma camada de sacrifício, conforme a [Figura 3.2](#). Este processo tem início com o substrato contendo os eletrodos metálicos (normalmente ouro), que definem o canal ([Figura 3.2 a](#)). No primeiro passo do processo litográfico deposita-se por evaporação térmica uma camada de proteção de parileno sobre todo o substrato (vide [Figura 3.2 b](#)); em seguida, é adicionada, por *spin-coating*, a camada de sacrifício de sabão Micro-90® dissolvido em água com concentração de 3 % V/V ([Figura 3.2 c](#)) e após a secagem da camada de sabão, uma nova camada de parileno é depositada sobre a camada de sacrifício, conforme ilustra a [Figura 3.2 d](#). Neste estágio estamos prontos para proceder com o processo litográfico. Sendo assim, uma camada de fotorresiste é depositada sobre o parileno ([Figura 3.2 e](#)), e a máscara de sombra é alinhada com o canal do dispositivo, sendo esse exposto à radiação ultravioleta para que o fotorresiste exposto seja polimerizado (reticulado), enquanto a porção do fotorresiste sob a máscara permanece intacta ([Figura 3.2 f](#)). O dispositivo é, então, imerso na solução reveladora específica para o fotorresiste, para que a porção não polimerizada seja removida. Em seguida, foi feito o *etching* químico das camadas de parileno, definindo, assim, o canal do transistor, como ilustra a [Figura 3.2 g](#). Finalmente, a solução de PEDOT:PSS é depositada por *spin-coating* no substrato ([Figura 3.2 h](#)). A camada de sacrifício de sabão permite a remoção mecânica da segunda camada de parileno. Sendo assim, ao remover a camada externa de parileno, removemos também o excesso de filme de PEDOT:PSS além do canal do transistor. O dispositivo final é ilustrado na [Figura 3.2 i](#).

A [Figura 3.3](#) abaixo apresenta uma foto dos dispositivos produzidos na Universidade de Stanford, onde pode-se ver os transistores. Cada substrato tem 4 canais, que aqui enumeramos de 1 a 4. Os canais 1e 4 e 2 e 3 tem mesma dimensão e permitem explorar a reprodutibilidade dos resultados em um mesmo substrato.

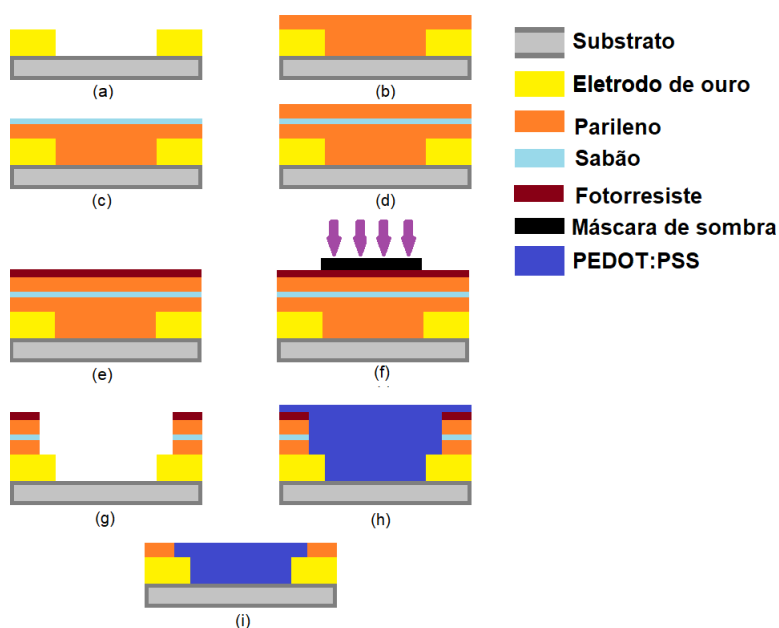


Figura 3.2 – a) Substrato com canal definido por eletrodos de ouro; b) Deposição de parileno; c) Deposição de sabão; d) Deposição de nova camada de parileno; e) Deposição de fotorresiste; f) alinhamento da máscara e exposição à radiação ultravioleta; g) Realização do *etching* químico para a remoção do parileno e formação do canal; h) Deposição da solução de PEDOT:PSS; i) Remoção mecânica do filme, formando o canal condutivo do dispositivo.

Fonte: Elaborada pelo autor

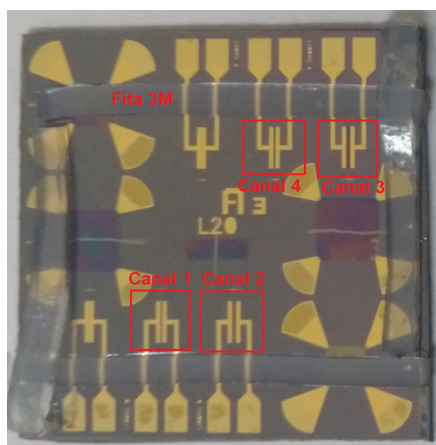


Figura 3.3 – Dispositivo utilizado nas medidas de caracterização do OEET.

Fonte: Elaborada pelo autor

As dimensões dos canais utilizados estão representadas na [Tabela 3.1](#) abaixo. As medidas foram feitas em duplicata para cada canal.

Tabela 3.1 – Dimensões dos canais utilizados

Canal	Largura (mm)	Comprimento (mm)
1 e 4	2	0,1
2 e 3	2	0,2

Fonte: Elaborada pelo autor

3.3.2 LIMPEZA DE SUBSTRATOS E DEPOSIÇÃO DE FILMES

Os dispositivos da [Figura 3.3](#) foram imersos em álcool isopropílico e deixados em ultrassom por cinco minutos e depois expostos à luz ultravioleta por outros cinco minutos. Em seguida, a solução de PEDOT:PSS preparada na [Seção 3.1](#) foi depositada sobre cada substrato. Ao todo, foram preparadas quatro soluções de PEDOT:PSS, cada uma contendo um agente entrecruzante específico (a saber, GOPS, Cloro, Vinil ou Trime - para estruturas químicas de cada um, veja a [Figura 3.1](#)).

As soluções foram depositadas nos substratos através da técnica de *spin-coating*, utilizando-se uma rotação de 2000 rpm por 30 segundos. Na sequência, os filmes foram colocados em tratamento térmico a 120 °C por 3 minutos e, em seguida, foram retirados do tratamento para que a camada de parileno fosse removida com o uso de fita durex. Por fim, após remover a camada de parileno, os dispositivos retornaram ao tratamento térmico a 120°C por mais 20 minutos, ficando prontos para serem utilizados.

3.3.3 MEDIDAS DE TRANSISTORES

As medidas elétricas para caracterizar os OECTs foram realizadas utilizando os geradores de função Keithley de duplo canal, modelos 2636B e 4200, utilizando-se um esquema de circuito igual ao representado na [Figura 2.15](#). Discussão mais aprofundada das medidas, bem como exemplo das curvas obtidas, encontra-se na seção de resultados deste trabalho.

3.4 BIOSSENSOR DE GLICOSE

Para a fabricação de um biossensor de glicose, depositamos a solução de PEDOT:PSS ([Figura 3.1](#)) no substrato da [Figura 3.4](#). Foram utilizados dois substratos com dois tipos de solução de PEDOT:PSS, uma delas entrecruzada com GOPS e a outro com Cloro. O processo de produção do dispositivo seguiu o mesmo protocolo já relatado na [Subseção 3.3.2](#).

Após a deposição dos filmes de PEDOT:PSS, os dois dispositivos foram imersos em uma solução de 0,1g/ml de polietilenoimina (PEI, Sigma-Aldrich) em água ultrapura e

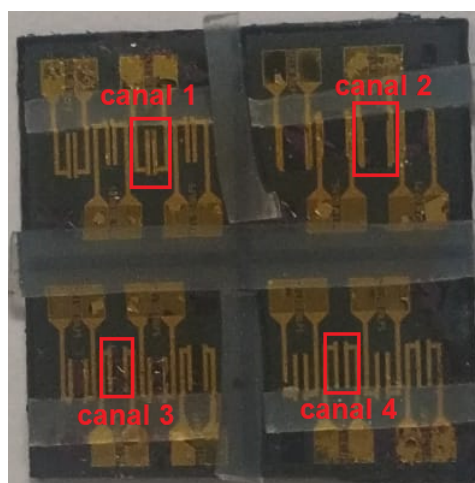


Figura 3.4 – Dispositivo utilizado na confecção do biossensor de glicose.

Fonte: Elaborada pelo autor

deixados em tratamento térmico a 90°C por 6 horas. Em seguida, os dispositivos foram imersos em uma solução de 4 ml de glutaraldeído 5% em solução com tampão PBS (pH = 7,2, concentração de 0,1 M)¹²⁵ por duas horas em temperatura ambiente. Finalmente, os dispositivos foram lavados em água ultrapura por 1 minuto e expostos a um fluxo de nitrogênio para retirar o excesso de solução da superfície. Preparamos uma solução de GO_x (Sigma-Aldrich) dissolvida em tampão PBS, com concentração de 1mg/ml, e deixamos os dispositivos imersos nela por 24h em uma temperatura de 4°C para que as enzimas fossem imobilizadas na superfície. Logo após isso, os dispositivos foram lavados em tampão PBS para retirar qualquer excesso de enzima que não estivesse imobilizada na superfície e já estavam prontos para serem utilizados como biossensores.

O PEI possui uma alta quantidade de grupos aminas reagentes. Durante o primeiro tratamento térmico, os grupos amina do PEI ligaram-se covalentemente aos átomos de Cloro presentes nos filmes entrecruzados com 3-cloropropiltrimetoxissilano, criando-se um filme bem fino de PEI na superfície do dispositivo. O papel do PEI é simplesmente oferecer grupos aminas para o glutaraldeído ligar-se covalentemente ao mesmo. Finalmente, com o glutaraldeído imobilizado na superfície, a GO_x consegue se ligar covalentemente aos grupos amina expostos do glutaraldeído, sendo imobilizada na superfície do filme polimérico.¹²⁶ A Figura 3.5 abaixo apresenta um esquema das ligações químicas estabelecidas para a imobilização da GO_x na superfície do filme de PEDOT:PSS entrecruzado com Cloro.

Como o biossensor é um OEECT, seu funcionamento foi testado seguindo o esquema experimental já mencionado na Seção 2.7.

Para medir a capacidade de sensoriamento, utilizamos como eletrólito uma solução tampão de PBS 0,1 M e aplicamos um trem de pulsos de tensão elétrica no eletrodo *gate*, com intensidade de 0,3 V, duração do pulso de 5 segundos e intervalo entre pulsos de 15

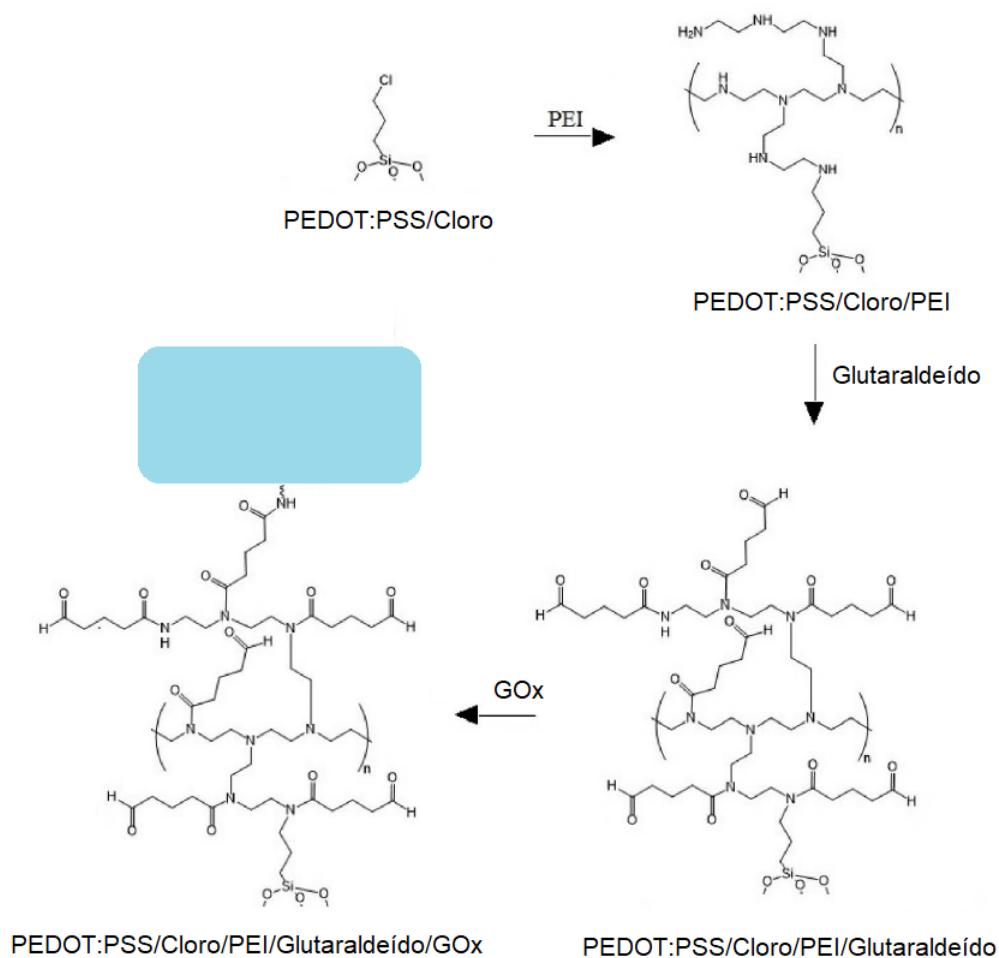


Figura 3.5 – Processo de imobilização da enzima GO_x .

Fonte: Adaptada de GILLESPIE¹²⁶

segundos. Ao mesmo tempo em que o trem de pulsos era aplicado, a corrente no dreno era monitorada em função do tempo. Para cada pulso consecutivo, adicionávamos $10\mu L$ de solução de glicose dissolvida em tampão PBS 0,1 M. As soluções de glicose preparadas apresentavam concentrações diferentes para que pudéssemos averiguar a resolução do nosso biossensor, detectando desde concentrações ínfimas até as mais altas concentrações de glicose.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE IÔNICO-ELETRÔNICO

Iniciamos o capítulo de discussão dos resultados, apresentando as medidas de espessuras dos filmes de PEDOT:PSS puro e reticulados com os diferentes agentes entrecruzantes. Utilizaremos as espessuras tanto para o cálculo da condutividade elétrica pela técnica de Quatro-Pontas (4P), bem como para calcular parâmetros elétricos e iônicos dos transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs). As mesmas soluções de PEDOT:PSS pura e com reticuladores, foram utilizadas para depositar os filmes das medidas de quatro pontas e dos transistores eletroquímicos. A única diferença é que, no caso do filme para os ensaios da técnica de 4P, utilizamos uma velocidade de deposição do spin-coating de 1000 rpm. Já para a confecção dos OECTs, a velocidade escolhida foi de 2000 rpm. Essa diferença se fez necessária, já que a medida de 4P requer filmes mais espessos, para evitar com que as pontas perfurem o filme polimérico. Sendo assim, apresentaremos na tabela abaixo dois valores de espessuras para o mesmo filme, que serão referentes aos filmes utilizados no método de 4P e na confecção dos OECTs. Vale mencionar que as espessuras foram medidas utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150, com resolução de $0,067 \mu m$ por ponto.

Tabela 4.1 – Espessuras dos filmes utilizados em cada experimento.

PEDOT:PSS + Entrecruzante	Método 4P (nm)	OECTs (nm)
PEDOT Puro	240 ± 50	-
Cloro	330 ± 70	130 ± 20
GOPS	370 ± 70	130 ± 50
Trime	330 ± 80	100 ± 40
Vinil	340 ± 60	110 ± 20

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS

As medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas foram efetuadas nos filmes de PEDOT:PSS que continham diferentes tipos de agentes entrecruzantes. O objetivo aqui é o de verificar o impacto na condutividade do filme de PEDOT:PSS a partir

da adição dos entrecruzantes. Além disso, esta medida nos norteará em relação à qual dos agentes entrecruzantes, se houvesse, causaria menor impacto nas propriedades elétricas do filme. Lembrando que em OECTs, por se tratar de um dispositivo de condução mista, há de se avaliar ambas, a condutividade iônica e a elétrica. Com o uso do método de quatro pontas temos informações diretas sobre a condutividade elétrica. Foi necessário certo cuidado para se efetuar as medidas, visto que os contatos metálicos do aparelho podiam perfurar o filme de PEDOT:PSS ou até mesmo rasgá-lo caso o manuseio fosse feito de forma incorreta.

Todas as amostras apresentaram comportamento ôhmico, similares ao da [Figura 4.1](#). Nesta figura, apresentamos apenas uma curva representativa de cada filme. A reta em vermelho representa o *fitting* linear ($ax + b$) utilizado para se extrair o coeficiente angular da reta, cujo valor é igual ao da resistência do filme. O fator de correção F_3 calculado pela [Equação 2.17](#), utilizando um valor de $s = (4,15 \pm 0,05)mm$ e $(a = d = 3,00 \pm 0,05)cm$ (dimensões do filmes), é de $3,96 \pm 0,08$. Torna-se imprescindível notar que para construir o gráfico de resistividade elétrica pelo método das quatro pontas é necessário utilizar os valores de voltagem e corrente que são sensorizados pelos contatos metálicos do dispositivo e não os que são aplicados pelo aparelho - já que há a possibilidade de haver resistências em série que alterarão os valores que serão aplicados no filme. Esse erro pode levar a erros sistemáticos nos resultados, levando a um enviesamento dos dados levantados.

Para fins estatísticos, foram efetuadas aproximadamente 20 medidas, similares aos da [Figura 4.1](#), por filme de PEDOT:PSS entrecruzado e puro. Após extrairmos o coeficiente angular de cada curva, obtivemos o valor da resistência elétrica de cada filme. Multiplicamos esse valor pela respectiva espessura w do filme, vide [Tabela 4.1](#), e pelo fator de correção F_3 , obtendo assim o valor da resistividade elétrica corrigida, conforme a [Equação 2.18](#). Em seguida, foi calculado o inverso desse valor, ou seja, $\frac{1}{\rho}$, obtendo-se o valor de condutividade σ para cada filme, cujo os resultados finais são apresentados na [Figura 4.2](#). As barras de erro no gráfico representam o desvio padrão do valor de condutividade dentre as cerca de 20 medidas realizadas para cada filme avaliado.

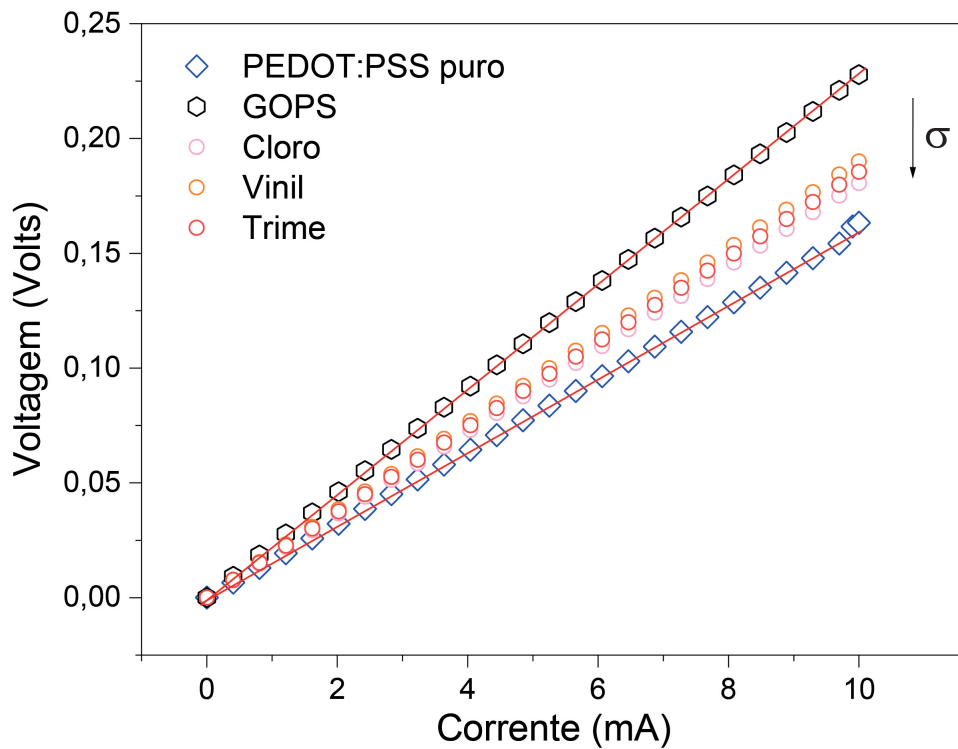


Figura 4.1 – Gráfico obtido ao efetuar-se a medida de quatro pontas. Foi utilizado um *fitting* linear para se extrair o coeficiente angular da reta, obtendo-se assim o valor da resistência do filme.

Fonte: Elaborada pelo autor

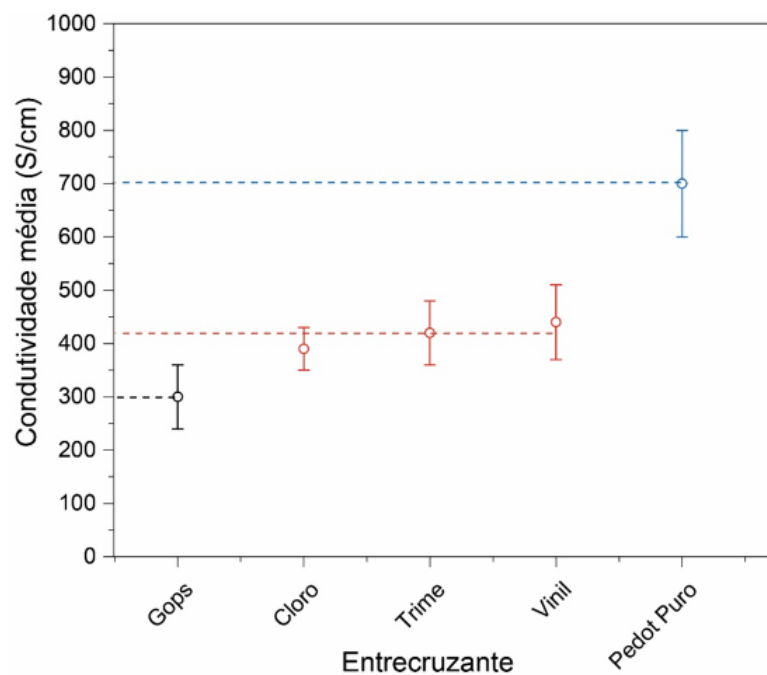


Figura 4.2 – Condutividade média de cada filme de PEDOT:PSS entrecruzado.

Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que a adição de um agente entrecruzante ao filme de PEDOT:PSS reduz a condutividade elétrica do filme em cerca de 35 % (adotando o valor médio da condutividade de filmes entrecruzados como sendo de 450 S/cm). Este resultado já é esperado, uma vez que a quantidade de PEDOT em uma dispersão de PEDOT:PSS comercial é menor que 1%.¹²⁷ Isso porque, quase que a totalidade da dispersão é composta do solvente – no caso, água. Em uma tinta de PEDOT:PSS comercial, estima-se que, para obter condutividades otimizadas, a razão em peso entre o PEDOT condutivo com o PSS isolante seja de 1:3 – ou seja, há três (3) vezes mais PSS do que PEDOT.¹²⁸ Assim, ao adicionarmos 1% de agente reticulador – que é intrinsecamente não condutor de carga – estamos aumentando a quantidade de material isolante na composição, diminuindo, assim, a condutividade elétrica final do filme de PEDOT:PSS.

No entanto, pelo gráfico da [Figura 4.2](#), nota-se que o reticulador GOPS – tradicionalmente utilizado na enorme maioria dos trabalhos envolvendo PEDOT:PSS,^{54,55,129} – é o que mais degrada a condutividade elétrica do PEDOT:PSS. O filme de PEDOT:PSS sem reticulador, denominado de “puro”, na legenda, apresenta uma condutividade média de 700 S/cm (dado compatível com a literatura).^{130–132} Ao adicionarmos 1% de GOPS, a condutividade do filme cai para 300 S/cm. Já os demais reticuladores explorados, apesar de também sofrerem uma diminuição apreciável da condutividade, se comparada com a do filme fino, esse decréscimo é cerca de 20% menor do que o do caso do GOPS. Conforme mencionado, quase que a integridade dos trabalhos publicados na literatura envolvendo filmes condutivos de PEDOT:PSS utilizam o GOPS como reticulador. Por desempenhar um papel normalmente secundário nos trabalhos científicos, poucos pesquisadores ou-saram questionar a sua escolha e utilização. De fato, este trabalho abre uma discussão importante, principalmente na utilização de reticuladores para a estabilidade de filmes poliméricos condutivos, obtidos através de dispersões. A escolha correta do agente químico entrecruzante é fundamental para a otimização de eletrodos flexíveis poliméricos e tal aditivo não mais pode ser encarado como um coadjuvante na elaboração de tais filmes. A pergunta natural que surge é: qual é o impacto do agente reticular na condutividade iônica dos filmes? Nos próximos subcapítulos esperamos responder a esta pergunta e propor mudanças nas receitas de formulações de filmes reticulados de PEDOT:PSS, especialmente para sua aplicação em Bioeletrônica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS

Para avaliar o impacto da condutividade mista (iônico-eletrônica) nos filmes entrecruzados com diferentes agentes reticuladores, passaremos para a caracterização dos transistores eletroquímicos orgânicos, já apresentados no capítulo anterior. Lembrando que nesta etapa da caracterização, não iremos apresentar nenhum dado associado à

OECTs com o uso do PEDOT não reticulado (PEDOT puro). Isso porque, para operar o transistor há de se interfacear o canal do dispositivo com uma solução eletrolítica aquosa (que funcionará como fonte de ions). Como o PEDOT não reticulado é solúvel em água, o mesmo seria degradado (dissolvido) pelo eletrólito durante a operação do dispositivo. Sendo assim, nossa referência de comparação para os dados que serão apresentados a seguir será o desempenho do OECT com filme de PEDOT reticulado com GOPS – que, novamente, é o tradicionalmente utilizando na literatura atual.^{104,133,134}

4.3.1 CURVAS DE SAÍDA(*output*)

A caracterização básica de qualquer tipo de transistor passa pela análise de sua curva de saída. Como já mencionado, na curva de saída, a voltagem entre o dreno e a fonte é varrida, enquanto mede-se a corrente no canal – mantendo-se fixo a voltagem entre o *gate* e a fonte. A montagem experimental deste ensaio é a ilustrada na [Figura 2.17](#). Nesta etapa variamos a voltagem do dreno-fonte entre 0,2 e -0,5 Volt, com passos de 0,02 Volt e a voltagem do *gate*-fonte entre -0,1 e 0,8 Volt, com passos de 0,1 Volt. O eletrodo porta utilizado foi um eletrodo de referência de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). O motivo da escolha deste eletrodo, a um convencional metálico, é devido a sua alta capacitância. Conforme mencionado no Capítulo 2, uma das vantagens do OECTs é sua alta transcondutância, que resulta do alto valor de capacitância volumétrica existentes em filmes poliméricos de condução mista.^{27,28,76,85} Para que o eletrodo de *gate* não seja o limitante capacitivo do sistema, há de se escolher um eletrodo que apresente alta capacitância. Além disso, utilizamos um eletrólito padrão, de 100 mM de Cloreto de Potássio (KCl) dissolvido em água. Esses mesmos eletrólitos e eletrodos foram também utilizados nas curvas de transferência e pulsadas – que serão apresentadas nos subcapítulos posteriores.

Na [Figura 4.3](#) apresentamos as curvas de saída para cada filme de PEDOT reticulado. Apesar de a caracterização ter sido realizada para todos os canais contidos no substrato utilizado, as medidas ali contidas são referentes apenas ao canal número 3, vide [Figura 3.3](#) para detalhes. Iremos omitir os dados dos demais canais por pouco acrescentarem e para evitar repetição desnecessária de resultados similares.

As curvas obtidas são aquelas típicas de um transistor operando em modo de depleção. Para baixos potenciais de gate (V_g), o canal do dispositivo é condutivo e atinge altas correntes de saturação. Conforme já discutido, a medida que a voltagem do gate (V_g) aumenta para valores positivos, cada vez mais cátions penetram o filme e compensam as cargas negativas do grupo químico imóvel de PSS^- , que outrora eram compensados por buracos no PEDOT. Como os buracos acabam “perdendo” seu contra íon, os mesmos são extraídos pelo eletrodo, reduzindo a densidade de cargas na cadeia conjugada do PEDOT, consequentemente reduzindo a condutividade do canal.

A primeira observação pertinente refere-se à histerese das varreduras. O efeito da histerese é muito importante, principalmente em aplicações de OETCs em (bio)sensores, já que, independente da direção em que a polarização do gate é varrida, a corrente do dreno não deve variar. Todas as curvas da [Figura 4.3](#) apresentam histerese quase que imperceptível. Neste quesito, ao menos para o caso das curvas de saída, os diferentes dispositivos operaram de forma similar.

Ainda em relação a uma análise qualitativa das curvas, observa-se que as correntes de dreno aferidas no dispositivo com filme reticulado com GOPS são menores que todos os demais dispositivos. Enquanto que os dispositivos reticulados com Cloro ou Vinil atingiram correntes máximas de cerca de 7 mA, o reticulado com GOPS pouco ultrapassou os 5 mA e o Trime valores próximos a 5.8 mA. Esta observação inicial já nos indica que os dispositivos reticulados com Cloro e Vinil devem conferir uma maior eficiência na condução iônica – já que a característica de saída dos OECTs muito depende da capacidade do volume polimérico de armazenar e conduzir íons.

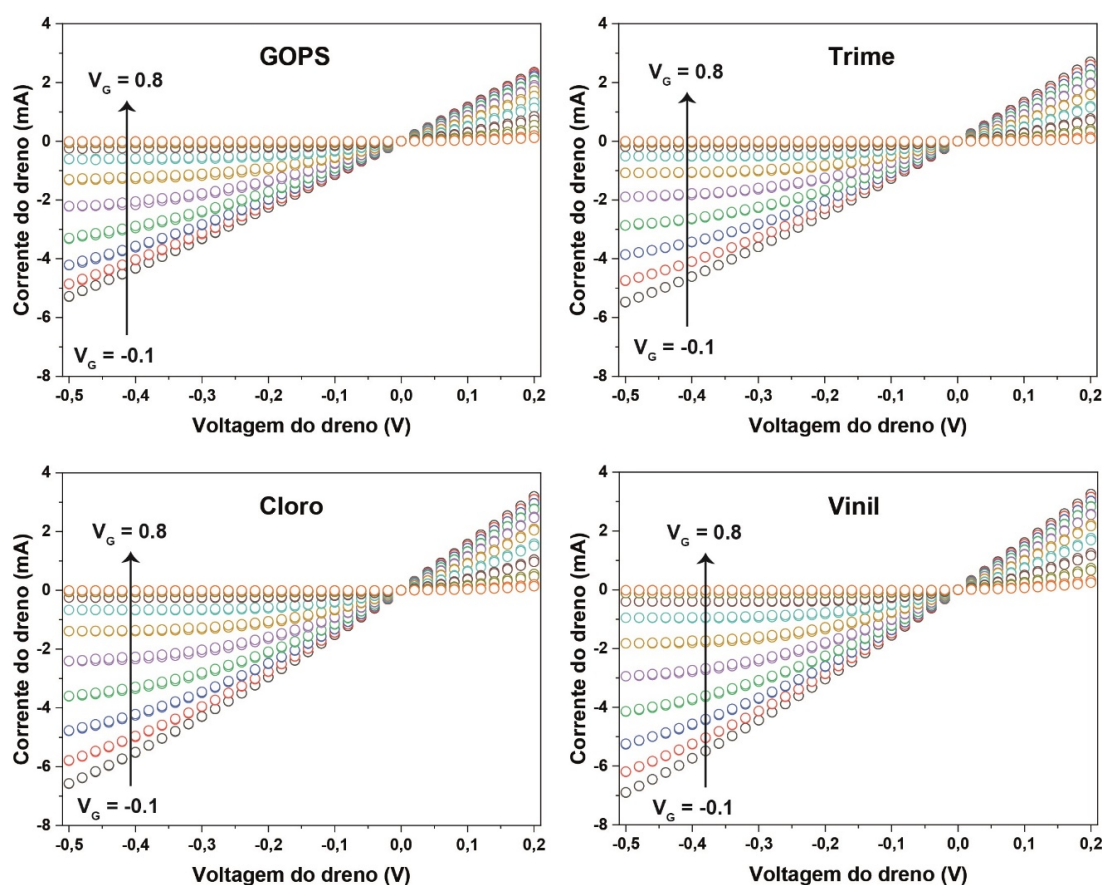


Figura 4.3 – Curvas de saída de um OECT com filme de PEDOT:PSS..

Fonte: Elaborada pelo autor

Para realizarmos uma interpretação quantitativa das curvas, utilizamos o Modelo

de Bernard&Malliaras (B&M), já discutido na [Seção 2.8](#). Tal modelo nos confere uma fórmula, (denominada de “*fit-formula*” - [Equação 2.10](#)), que descreve as curvas de saída dos transistores, extraíndo, após o *fitting*, o importantíssimo fator de mérito dos OECTs que é o produto entre a capacitância volumétrica (C^*) e a mobilidade dos portadores de carga do PEDOT (μ).²⁸ O denominado produto μC^* já foi discutido e devidamente referenciado na [Seção 2.9](#). O *fitting* foi realizado para todas as famílias de curvas e para cada dispositivo (com diferentes reticulações e para diferentes canais). Dado o volume extenso de dados, iremos omitir os gráficos com os *fittings* e apresentar apenas uma curva com o seu respectivo ajuste. Este exemplo é apresentado na [Figura 4.4](#). A curva experimental utilizada refere-se à corrente de saída de um dispositivo medido no canal 3 e utilizando o filme de PEDOT:PSS reticulado com Cloro e apenas para alguns valores de potencial de gate selecionados – a saber, 0,2, 0,4 e 0,6 Volt. Observa-se que a qualidade do *fitting* é apreciável o que nos transmite segurança em utilizar o parâmetro extraído μC^* como comparativo entre os filmes e grandeza que nos norteará em relação à comparação quantitativa do desempenho dos transistores eletroquímicos.

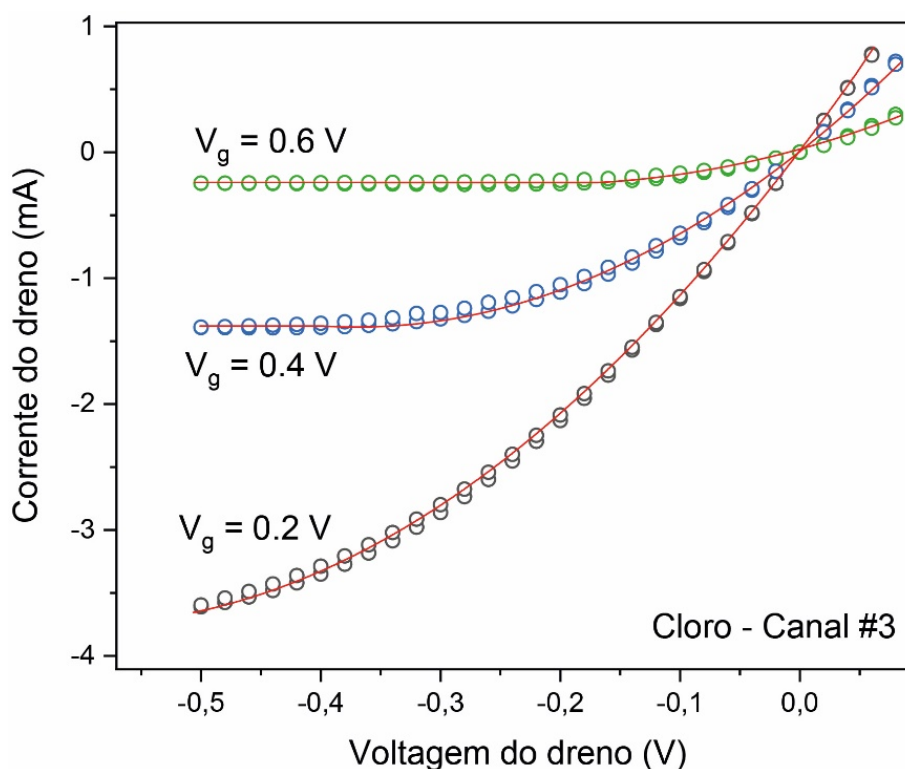


Figura 4.4 – Exemplo de modelagem da curva de saída do OECT com o modelo de Bernard&Malliaras.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na [Figura 4.5](#) apresentamos os valores de μC^* para os diferentes filmes entrecruzados e para os diferentes canais utilizados. Lembrando que os canais 1 e 4 são similares, bem como os canais 2 e 3 (tem comprimento e largura iguais). Assim, à esquerda do gráfico

da [Figura 4.5](#) apresentamos os valores do produto μC^* para os canais gêmeos 1 e 4 e na direita os resultados para os canais 2 e 3. Observa-se que em ambos os casos o valor do produto μC^* é sempre menor para o reticulador GOPS. No caso dos canais 1 e 4, ele apresenta um valor médio de $80 F/cmVs$, enquanto que os demais este número gira em cerca de $120 F/cmVs$. Já para os canais 2 e 3, os valores são ligeiramente maiores, porém, dentro dos limites de erros, similares aos dos canais 1 e 4. Tais valores são condizentes com a literatura científica, já que valores de μC^* para PEDOT:PSS entrecruzado com GOPS variam entre 50 a $150 F/cmVs$.^{28,92}

Quanto maior o fator μC^* , maior é a capacitância volumétrica do filme e, portanto, mais íons o material absorve durante a operação e/ou maior a mobilidade eletrônica dos portadores de carga do PEDOT:PSS. De fato, há o interesse de calcular, separadamente, os valores de μ e C^* e avaliar suas dependências com os reticuladores em separado. Nosso grupo propôs um modelo para o estado transiente de operação dos OECTs, denominado de Modelo de Faria-Duong, vide [Seção 2.9](#), onde é possível extrair o valor da capacitância volumétrica C^* . Na [Seção 4.3](#), iremos discorrer sobre essas medidas e seus resultados e utilizaremos o gráfico da [Figura 4.5](#) para calcular a mobilidade μ , tendo em mãos os valores da capacitância volumétrica C^* . Esse procedimento nos dará uma maior percepção em qual dos parâmetros os entrecruzantes têm impactado mais: na propriedade elétrica (μ) ou nas propriedades iônicas (C^*).

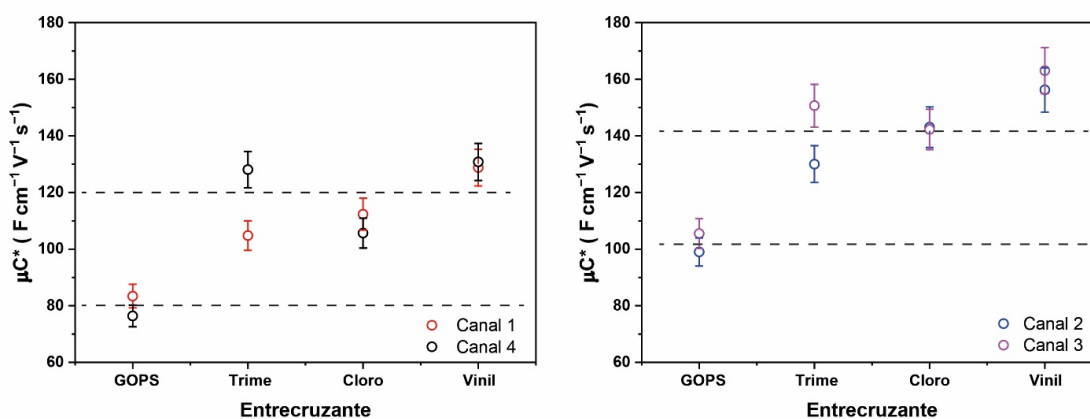


Figura 4.5 – Fator de mérito para cada filme de PEDOT:PSS entrecruzado.

Fonte: Elaborada pelo autor

No entanto, antes disso, iremos apresentar os restantes dos dados ainda referentes à análise do estado estacionário dos OECTs. No próximo subcapítulo iremos discorrer sobre as medidas de transferências e transcondutância do dispositivo.

4.3.2 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA (*Transfer*)

A curva de transferência de um transistor é bastante complementar à curva de saída. Nela a voltagem entre o *gate* e a fonte é varrida, enquanto mede-se a corrente no canal – mantendo-se fixo a voltagem entre a dreno e a fonte. A montagem experimental deste ensaio é a mesma da medida de saída e está ilustrada na [Figura 2.17](#). Nesta etapa variamos a voltagem do dreno-fonte entre 0,2 e -0,5 Volt, com passos de 0,1 Volt e a voltagem do *gate*-fonte entre -0,1 e 0,8 Volt, com passos de 0,02 Volt. A grande vantagem da medida de transferência, para uma análise qualitativa, é que ela permite o cálculo direto da transcondutância. Essa grandeza reflete a razão Ligado/Desligado do transistor (do inglês, On/OFF), e pode ser calculada derivando a curva de transferência em relação à voltagem do *gate*. Na [Figura 4.6](#) apresentamos as curvas de transferência do canal 3 para os OECTs produzidos com os diferentes agentes entrecruzantes. Observa-se que, em todos os dispositivos, para baixos potenciais de *gate* e de dreno, a corrente do dispositivo é alta e a curva se assemelha àquela discutida na [Seção 2.7](#) e [Figura 2.16](#) – confirmando que o dispositivo opera em modo de depleção. Nota-se, rapidamente, que similar à discussão qualitativa das curvas de saída, os dispositivos reticulados com Cloro e Vinil apresentaram maiores corrente ($\sim 6\text{mA}$), comparado às curvas do Trime e do GOPS.

Além disso, as curvas de transferência do dispositivo reticulado com GOPS apresentaram uma histerese mais visível, principalmente para as curvas de potenciais de dreno positivas. Este resultado, que também se repetiu para os demais canais avaliados, (cujo os dados foram omitido para não repetir desnecessariamente dados com conclusões similares).

Conforme dito, a partir das curvas de transferência calculamos a transcondutância (g_m) dos dispositivos, derivando as curvas de transferência em relação à voltagem de *gate*. A [Figura 4.7](#), abaixo, apresenta as curvas obtidas, também para dispositivos de canal número 3.

As curvas de transcondutância nos revelam algumas informações importantes. O valor da transcondutância máxima obtida por cada um dos dispositivos analisados foram de: 9.2 mS para o GOPS; 9 mS para o Trime; 11,2 mS para o Cloro e 11 mS para o Vinil. Novamente, em relação à performance do dispositivos e sua razão On/Off, os filmes reticulados com Cloro e Vinil apresentaram os maiores valores. Além disso, o pico de transcondutância para o potencial de dreno de -0.5 Volt ocorreu nos seguintes potenciais de *gate* (vide linha tracejada rosa): 0,23 Volt para o GOPS; 0,11 Volt para o Trime; 0,12 Volt para o Cloro e 0,17 Volt para o Vinil. Para aplicações, principalmente, em biossensores, deseja-se operar o dispositivo com a menor voltagem de *gate* possível. Isso porque, via de regra, os biossensores são funcionalizados com moléculas biológicas e, até mesmo, em alguns casos, com células vivas, que se deteriorariam na presença de campo elétrico

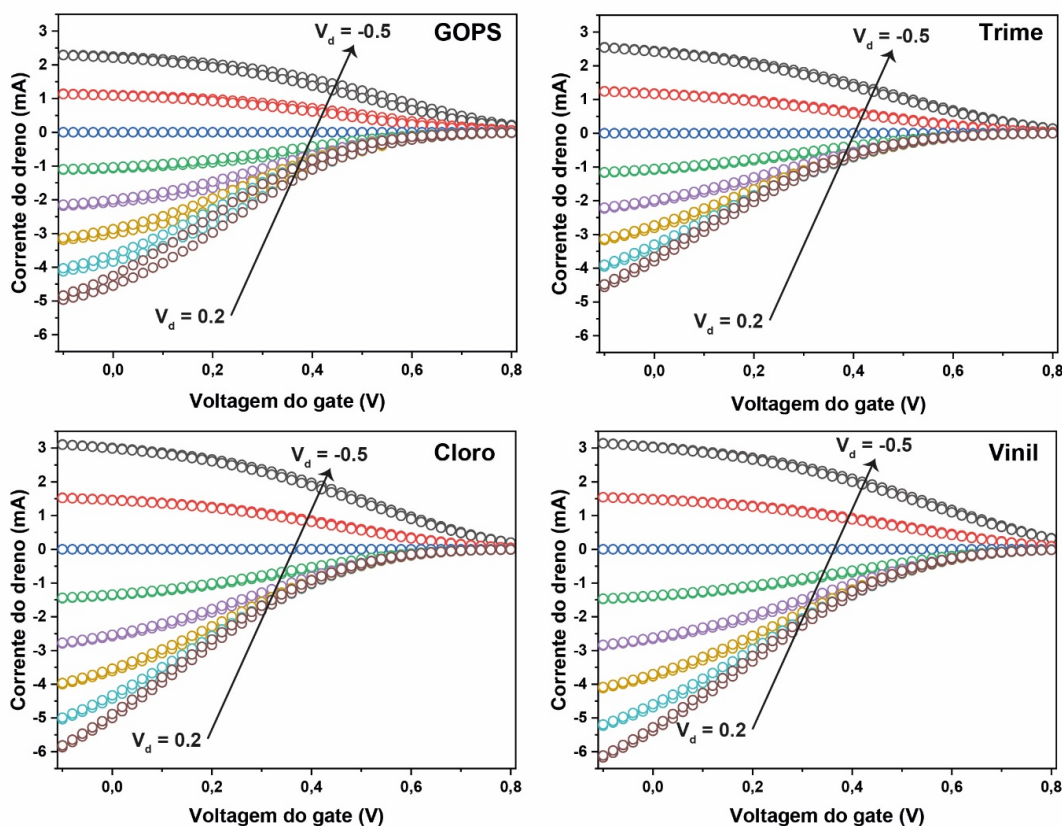


Figura 4.6 – Curvas de transferência obtidas do canal 3 dos OECTs.

Fonte: Elaborada pelo autor

intenso. Sendo assim, operar o dispositivo em sua máxima transcondutância, com menor valor de voltagem no *gate* é desejável para qualquer tipo de biossensor e, possivelmente, para muitas outras aplicações.

Concluindo os resultados da análise da caracterização do estado estacionário, verifica-se que o tradicional agente reticulador GOPS é, dentre os demais químicos analisados, o pior a ser escolhido. Causa estranheza que a literatura nunca tenha questionado sua utilizações e, mais do que isso, explorado outras opções. Dentre as opções analisadas nesta dissertação, podemos elencar dois reticuladores como sendo os melhores em otimizar o funcionamento dos OECTs: o Cloro e o Vinil – com uma leve tendência a optar pelo Cloro, já que este possui um valor máximo de transcondutância em torno de 11 mS, além de sua máxima transcondutância ocorrer em um valor de potencial de *gate* menor que 0,2 V.

Apesar de já termos uma ideia clara sobre a melhor escolha dos agentes reticulantes, há ainda mais informações que podemos extrair dos dispositivos. Trata-se de desacoplar as grandezas C^* e μ . Fazemos isso procedendo uma análise do estado transiente dos OECTs. Estes dados são discutidos a seguir.

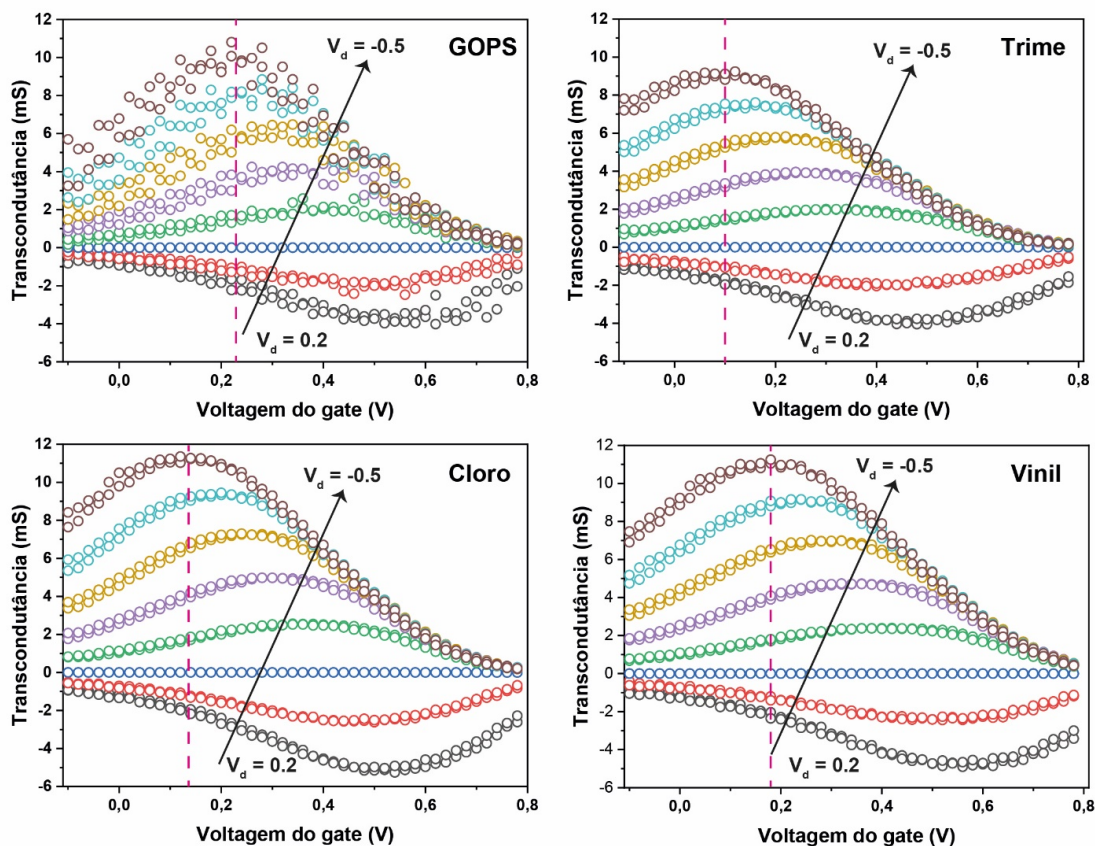


Figura 4.7 – Curvas de transcondutância obtidas.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3.3 ANÁLISE DO ESTADO TRANSIENTE DOS OECTS

Conforme mencionado na descrição do Modelo de Faria-Duong na introdução teórica desta dissertação, o estado transiente consiste do modo de operação em que o transistor ainda está mudando seu estado de condutividade; em outras palavras, é o estado em que os íons do eletrólito estão difundindo-se para dentro do material, desdopando o PEDOT:PSS. Este estado transiente pode ser descrito pelo Modelo de Faria-Duong, que leva em conta a associação do OECTs a um circuito equivalente de resistências e capacitância. Tal como mencionado, o eletrólito pode ser aproximado para uma resistência e o canal para um capacitor. Ao pulsarmos o eletrodo de *gate*, que fica imerso no eletrólito, mimetizamos, basicamente, um experimento de carga e descarga de um capacitor, onde a curva de carga (ou descarga) depende da capacitância do canal (C_d) e da resistência do eletrólito (R_s). Com os valores da capacitância em mãos e conhecendo as dimensões do filme (espessura) e do canal (largura e comprimento), podemos facilmente calcular a capacitância volumétrica (C^*).

Na [Figura 4.8](#) abaixo apresentamos uma medida transiente do canal 3, do filme

reticulado com o entrecruzante Vinil. Novamente, iremos omitir a grande maioria das medidas transientes, para evitar repetir inúmeros gráficos semelhantes. Na [Figura 4.8](#) à esquerda, apresentamos o transiente em escala linear. Note que a curva contínua em vermelho é o *fitting* obtido pelo Modelo de Faria-Duong (utilizando a [Equação 2.16](#) – vide Introdução teórica). À direita, apresentamos o mesmo gráfico, porém, a escala temporal (eixo – x) está em escala logarítmica. Normalmente, para medidas no estado transiente, utilizamos este procedimento para “expandir” a região de curto tempo. Esta escala nos permite avaliar se o modelo utilizado descreve corretamente a curva de transiente por completo. No exemplo apresentado, vemos que há uma coerência apreciável entre o dado experimental e o *fitting* pelo Modelo de Faria-Duong.

O *fitting* realizado nos gera três parâmetros: a resistência do eletrólito, a capacitância total do filme e a resistência de troca de carga (íon-polímero). O valor da resistência do eletrólito está dentro do esperado, para uma solução de KCl a 100 mM. O mesmo pode-se avaliar em relação à resistência de troca de carga. Como a água solvata os cátions que entram no volume, as moléculas de H_2O atuam como um eficaz isolante. Isso se reflete em um alto valor da resistência R_d de transferência de carga.

O foco na análise do estado transiente é o de extrair o valor da capacitância total dos diferentes filmes analisados. Em posse dos valores das dimensões geométricas dos filmes (espessura, largura e comprimento), podemos calcular o volume do filme polimérico no canal do OECT e, assim, utilizá-lo para calcular a capacitância volumétrica C^* .

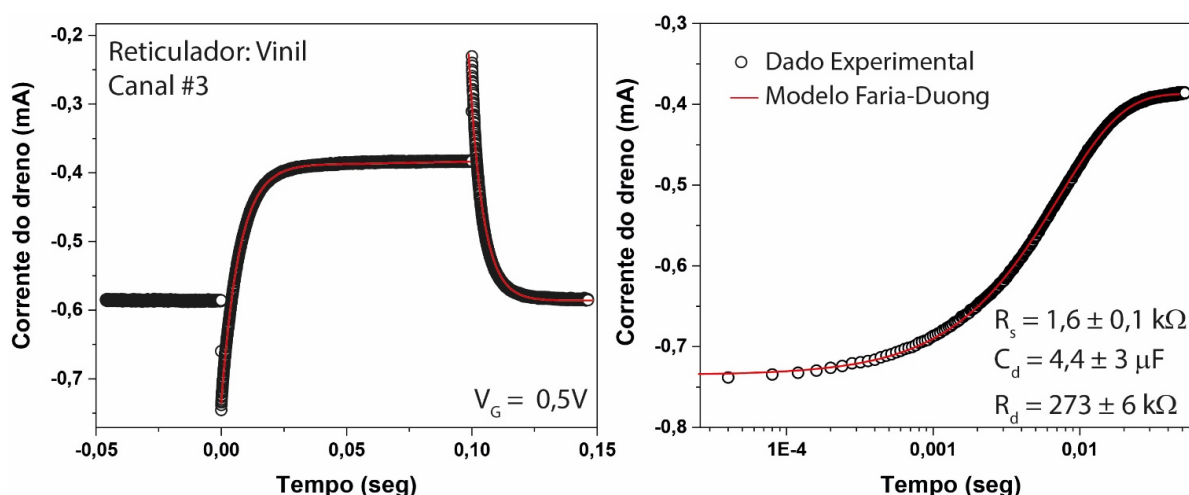


Figura 4.8 – Resposta transiente do OECT, juntamente com o *fitting* realizado nas curvas transientes do OECT utilizando o Modelo de Faria-Duong. Na figura da esquerda apresentamos a curva de transiente na escala linear e à direita na escala logarítmica

Fonte: Elaborada pelo autor

O gráfico apresentado à esquerda da [Figura 4.9](#) resume os valores da capacitância volumétrica para os diferentes canais e entrecruzantes. Nele vemos uma dispersão dos

valores, porém, com exceção de alguns pontos do canal 2, toda esta dispersão acaba sendo englobada pela incerteza da medida (propagação de erro da capacitância, bem como das dimensões do filme polimérico). O maior erro que temos nesta medida, que explica as barras de erros que chegam até 15% do valor da medida é oriundo da espessura do filme. A [Tabela 4.1](#) apresentada nas páginas anteriores, mostra que, para alguns casos, o erro da determinação da espessura chega a 40% da medida. Isto propagado, gera uma incerteza apreciável ao cálculo da capacitância volumétrica. No entanto, apesar da dispersão, a capacitância volumétrica aparenta não depender muito da dimensão do canal (como deveria ser!), nem do tipo de agente entrecruzante utilizado. No gráfico da direita, calculamos o valor médio de C^* para cada reticulador e adicionamos uma barra de erro que seria o reflexo da dispersão da medida de cada canal. Observe que este valor médio está em torno de $65 F/cm^3$. Este gráfico fortalece a argumentação de que a capacitância volumétrica é pouco impactada pela escolha do reticulador. Este resultado é, até certo ponto, surpreendente. Como a reticulação forma uma espécie de “rede” entre as cadeias poliméricas, é de se esperar que este aumento da densidade local aumente a resistência do filme às espécies iônicas. No entanto, nossos resultados sugerem que, se há um aumento da resistência à condução iônica, esse efeito é similar para todos os reticulantes analisados. Uma conclusão concorrente é que esta mudança de morfologia, apesar de existir quando adicionamos agentes entrecruzantes, ocorre em uma dimensão que pouco muda o ambiente local para os íons e, portanto, sua condutividade não é alterada. Uma forma de comprovarmos isso seria a de realizar medidas para aferir a mobilidade de íons no filme polimérico. Rivnay *et al.*⁷⁹ propuseram uma técnica denominada de “*moving front*”. Como os cátions em PEDOT:PSS desdopam o material, removendo os polarons outrora formados pela interação do PEDOT com o contra íon PSS^- , o filme de PEDOT muda de cor conforme a frente iônica avança. Assim, a técnica consiste em utilizar um sistema ótico para medir o tempo de trânsito da frente iônica e, assim, calcular sua mobilidade.

Apesar de o experimento parecer simples, ainda não tivemos êxito em executá-los. Além disso, os dispositivos precisam ser fabricados com uma estrutura especial para esta técnica. Como nossos dispositivos ainda são manufaturados em Stanford, não conseguimos obter dispositivos ideais em tempo hábil para a realização do experimento de “*moving front*”. Sendo assim, essa medida deverá ser realizada em breve e adicionaremos ela as perspectivas futuras deste trabalho.

Finalmente, com o valor médio da capacitância volumétrica ($C^* = 65 F/cm^3$), podemos calcular a mobilidade eletrônica dos filmes utilizando os resultados do fator de mérito μC^* calculado através do uso do Modelo de Bernards&Malliaras na descrição das curvas de saída (vide [Figura 4.5](#)). Basicamente dividimos o eixo-y destes gráficos pelo valor de C^* . O resultado é apresentado na [Figura 4.10](#) abaixo. Observa-se que, independente do

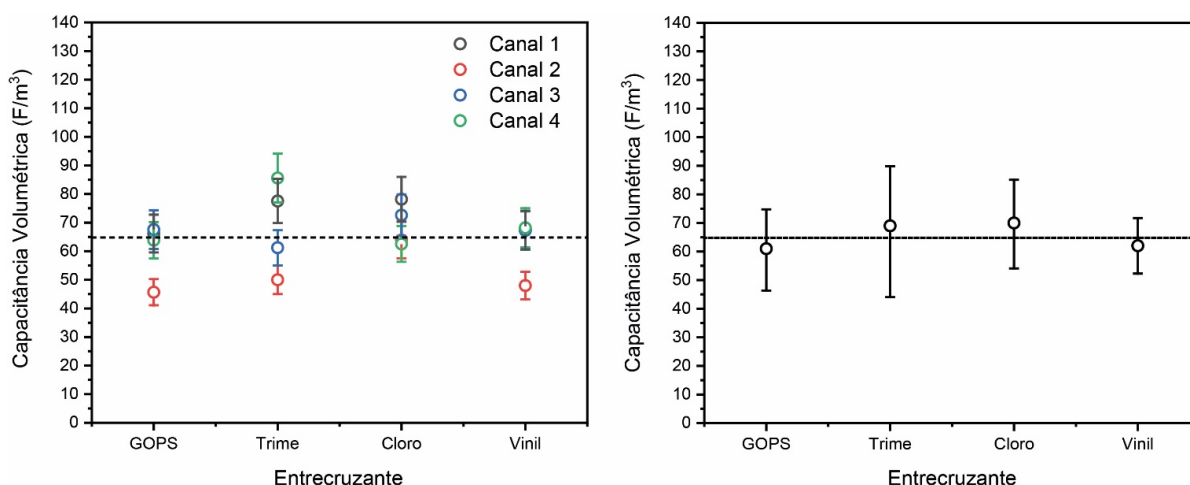


Figura 4.9 – Valores de C^* para filmes de PEDOT:PSS com diferentes agentes entrecruzantes

Fonte: Elaborada pelo autor

canal analisado, a mobilidade eletrônica do filme reticulado com GOPS é a menor dentre todas elas. No caso do canal 1 e 4 esta mobilidade gira em torno de $1,2 \text{ cm}^2/Vs$, enquanto os demais reticuladores este valor gira próximo a $1,8 \text{ cm}^2/Vs$. Já no canal 2 e 3 os valores ficaram entre $1,6 \text{ cm}^2/Vs$ para o GOPS e $2,2 \text{ cm}^2/Vs$ para os demais reticuladores.

O gráfico da mobilidade se assemelha muito ao gráfico de condutividade obtido pela técnica de 4P. Lembre-se que esta técnica utiliza uma estrutura de dispositivo bem diferente da dos OECTs. De fato, a condutividade é diretamente proporcional à mobilidade e é dada por:

$$\sigma = ne\mu \quad (4.1)$$

onde n é a densidade de portadores (e não deve depender do reticulador, e sim do grau de sulfonação do poliestireno), e e é a carga elementar do elétron. Sendo assim, concluímos que o maior impacto do agente entrecruzante nos filmes de PEDOT:PSS é na condutividade elétrica. Nosso trabalho, portanto, não só oferece diretrizes para a escolha correta de reticuladores para a produção de dispositivos de condução mista. Ele é também importantíssimo para aqueles que desenvolvem eletrodos flexíveis condutores a base de PEDOT:PSS – campo, este, que está em rápido crescimento.

Nosso trabalho, além de questionar o uso dos reticuladores e mostrar melhores soluções para aumentar a performance dos mais diversos dispositivos, acaba por resolver outro problema, este na produção de biossensores funcionalizados com biomoléculas. Muitos biossensores envolvem a adição de moléculas biológicas ou marcadores sob o canal polimérico ativo. No entanto, muitas vezes os polímeros não possuem grupos químicos reativos que possam ser utilizados para “ancorar” tais biomoléculas. Este é o caso do

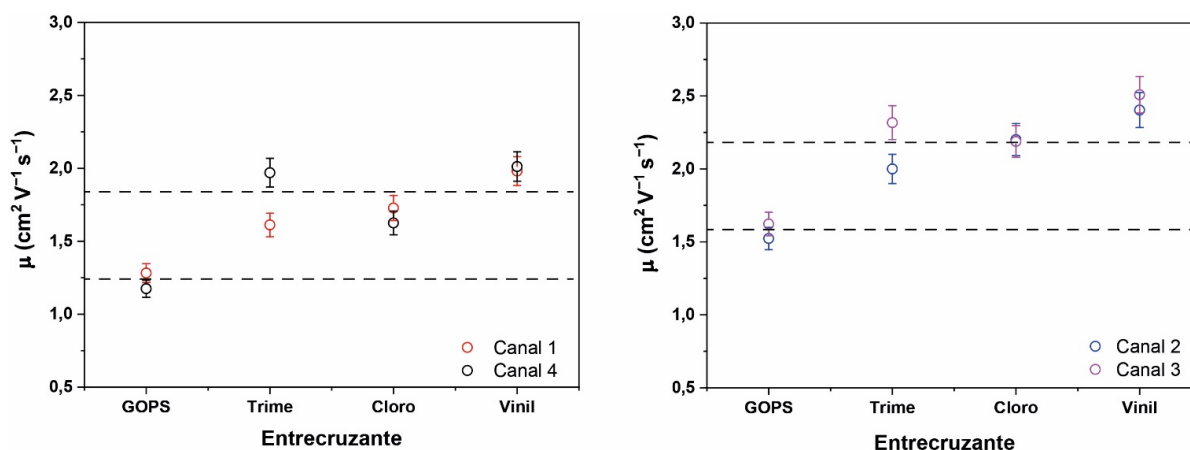


Figura 4.10 – Mobilidade para os diferentes filmes de PEDOT:PSS entrecruzados

Fonte: Elaborada pelo autor

PEDOT:PSS. Apesar de barato, fácil de utilizar e amplamente utilizado, o PEDOT:PSS não possui grupos químicos funcionais para a produção de biossensores eficientes. Muitas vezes há de se misturar outros polímeros e, até mesmo moléculas, na formulação de PEDOT:PSS, que acaba por degradar a performance do dispositivo.

Um dos grupos funcionais mais reativos e utilizados pela comunidade de biossensores são terminações com o grupo Cloro (-Cl). Por ser eletronegativo, o Cl pode ser facilmente alvo de reações de substituição e, portanto, um grupo interessante para a funcionalização de biomoléculas e outros materiais. Se olharmos para a estrutura química dos reticuladores utilizados nesta dissertação veremos que o silano que apelidamos de Cloro, contém uma terminação alifática com um átomo de Cloro. Isso nos chamou a atenção, pois, além de ter sido o reticulador que menos degradou as características elétricas do PEDOT:PSS, também possui um grupo de interesse para funcionalização.

Sendo assim, resolvemos, como prova de conceito, elaborar dois biossensores comuns, para detectar glicose. Os sensores são gêmeos, exceto que um utiliza o reticulador GOPS e o outro o Cloro. No próximo subcapítulo discutimos os resultados dos biossensores e, conforme será visto, o sensoriamento pelo dispositivo reticulado com o silano de cloro apresentou sensibilidade muito maior que a do GOPS.

4.4 BIOSSENSOR DE GLICOSE

Decidimos construir um biossensor com PEDOT:PSS reticulado com GOPS e com Cloro, como uma prova de conceito. Os resultados até o momento foram suficientes para mostrar que o GOPS é uma escolha desacertada de agente reticulante para PEDOT:PSS, e que o Cloro aparece como uma excelente alternativa. Iremos mostrar nesta sessão que, a

escolha do reticulador Cloro não só traz uma melhor performance do OECTs enquanto dispositivo, mas oferece grupos químicos interessantes para biofuncionalizar moléculas e marcadores. Com isso, teremos um argumento extra para aposentar o GOPS e propor o uso de outros silanos.

Conforme mencionado na [Seção 2.11](#), escolhemos construir um biossensor de glicose, uma vez que tal dispositivo já foi amplamente explorado pela literatura, e possui diversos protocolos de fabricação simples. Sua construção já foi explicitada no capítulo 2. Aqui mediremos dois biossensores similares, cuja a única diferença é o uso do reticulador Cloro ou GOPS.

A [Figura 4.11](#) abaixo apresenta as correntes do dreno do biossensor com camada ativa de PEDOT:PSS entrecruzados com 1% v/v Cloro para apenas duas concentrações de glicose 0.05 mg/dl e 80 mg/dl em solução tampão de PBS 0,1M. Observe que ao adicionarmos glicose, a transcondutância do dispositivo aumenta consideravelmente. Isso porque, como discutimos no Capítulo 2, a reação da glicose com a enzima GO_x gera peróxido de hidrogênio, que é reduzida no eletrodo de *gate*, gerando prótons como subproduto. Os prótons aumentam a concentração de cátions na solução de eletrólito. Assim, para um mesmo potencial de *gate*, o processo de desdopagem do PEDOT:PSS é mais eficiente quanto mais cátions há na solução.

Conforme aumentamos a concentração de glicose no eletrólito, a corrente OFF do dispositivo tende cada vez mais a zero. A forma que caracterizamos biossensores de OECTs é o de graficar a transcondutância em função da concentração de glicose adicionada. Isso gera curvas de sensibilidade de de calibração, além de nos fornecer informações sobre os intervalo em que o biossensor é ativo.

A [Figura 4.12](#) apresenta a curva de sensibilidade de ambos os biossensores. Observa-se que o dispositivo reticulado com o agente Cloro apresentou uma variação muito maior da transcondutância, se comparada ao mesmo resultado obtido com o GOPS. Isso se deve ao fato de a GO_x ter sido mais efetiva na redução da glicose e, portanto, na geração de prótons (H_+) no caso do filme reticulado com Cloro. Este resultado já era esperado, uma vez que, no caso do Cloro, a GO_x é ligada covalentemente ao filme, via uma reação de substituição utilizando o grupo Cl do agente reticulador Cloro. Como o GOPS não oferece nenhum grupo químico minimamente reativo para ancorar biomoléculas, o que ocorre é basicamente uma impregnação de GO_x sob o filme polimérico. Por não estar devidamente ligada ao filme, essa enzima acaba sendo facilmente removida durante as lavagens ou adições de solução tampão sob o canal.

Pela [Figura 4.12](#), observa-se que o biossensor apresenta, em torno de 1 a 100 mg/dl, uma variação linear da variação de transcondutância com a concentração de glicose (observe que é a mesma região da concentração de glicose em indivíduos saudáveis). Esta é

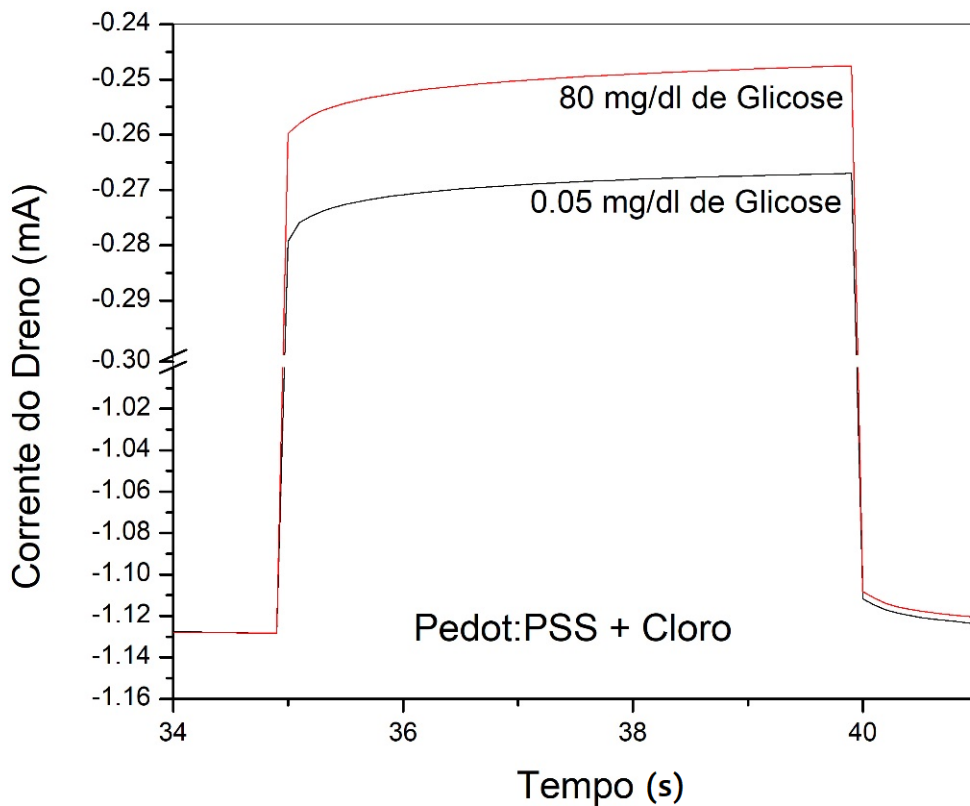


Figura 4.11 – Curvas de corrente no dreno em função do tempo para o biossensor de PEDOT:PSS entrecruzados com Cloro para duas concentrações de glicose adicionadas ao eletrólito sob o canal. Observe a mudança na transcondutância.

Fonte: Elaborada pelo autor

a região dita ativa do biossensor, onde o coeficiente angular representa a sensibilidade do biossensor desenvolvido. No caso do Cloro, esta sensibilidade foi de 0.04 mS(mg/dl), enquanto que o do GOPS, este número foi de 0.008 mS(mg/dl) – cerca de 5 vezes menor que a do mesmo biossensor reticulado com Cloro.

Logo, concluímos que o reticulador GOPS não é a escolha mais correta tanto para a performance do dispositivo eletrônico, quanto para a confecção de biossensores. Este trabalho recomenda a utilização do agente reticulador de Cloro para biossensores e/ou Vinil e Cloro para a produção de eletrodos estáveis a base de PEDOT:PSS.

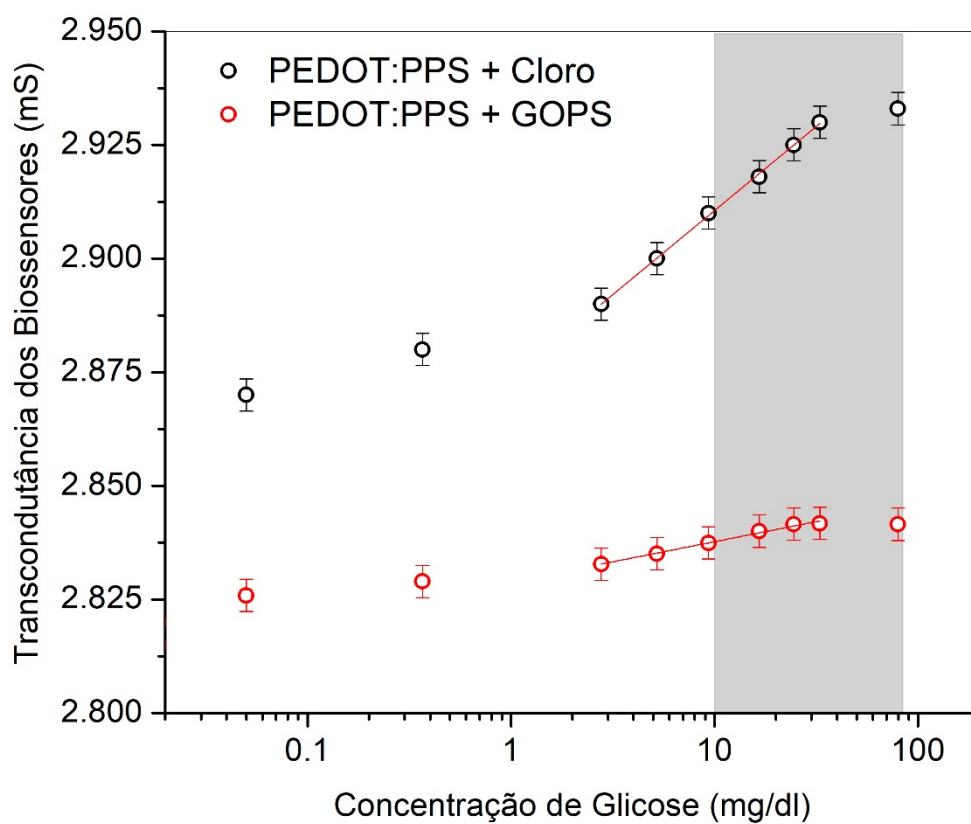


Figura 4.12 – Curva analítica do biossensor de glicose

Fonte: Elaborada pelo autor

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a descoberta dos polímeros condutores, foi inaugurado o campo da eletrônica orgânica e com ela, várias aplicações tecnológicas surgiram, dentre elas os OECTs e os biossensores. Alguns poucos polímeros condutores utilizados na eletrônica orgânica são solúveis em água, entre eles o PEDOT:PSS, um dos polímeros mais estudados e vendido comercialmente. A solubilidade destes polímeros em água os torna indesejáveis para o desenvolvimento de biossensores, já que estes são manufacturados com o objetivo de funcionarem no corpo humano, um ambiente rico em água. O funcionamento destes dispositivos em ambos os ambientes aquosos não seria possível, uma vez que os polímeros condutores seriam dissolvidos pela presença de água. Para resolver esse imbróglio, pesquisadores sugeriram a adição de agentes entrecruzantes com o intuito de tornar os polímeros condutores insolúveis em água, mostrando assim uma solução ao problema da solubilidade. Porém o uso de agentes entrecruzantes diminui a condutividade elétrica dos dispositivos, diminuindo a performance dos filmes. Pouquíssimos trabalhos na literatura buscaram elucidar o impacto da adição de agentes entrecruzantes nas propriedades elétricas de polímeros condutores. Sendo assim, nos debruçamos para fazer essa discussão necessária, principalmente no campo da Bioeletrônica Orgânica.

Os filmes de PEDOT:PSS não misturados com nenhum agente entrecruzante apresentaram uma condutividade elétrica de 700 S/cm. A adição de 1% V/V de GOPS causou uma queda de 57% na condutividade elétrica do filme. Já os filmes de PEDOT:PSS contendo os outros agentes entrecruzantes, Trime, Cloro e Vinil, também apresentaram uma queda de 36% no valor de sua condutividade quando comparados ao valor do filme de PEDOT:PSS puro - valor este, muito menor do que o obtido pelo tradicional GOPS.

A performance dos OECTs também é diferente entre os reticuladores analisados, sendo que o GOPS resultou nos piores resultados dentre todos os agentes reticulantes analisados. Em relação ao fator de mérito μC^* , dos canais gêmeos 1 e 4, ele apresentou um valor médio de $80 \text{ F cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto que os demais este número gira em cerca de $120 \text{ F cm}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ – uma diferença de cerca de 34%! Já para os canais 2 e 3, também gêmeos, os valores foram similares aos dos canais 1 e 4, considerando a margem de erro.

Este resultado impactou, também, os valores máximos de transcondutância obtido para cada um dos dispositivos analisados. No caso do Canal #3, obtivemos os seguintes

resultados: 9.2 mS para o GOPS; 9 mS para o Trime; 11,2 mS para o Cloro e 11 mS para o Vinil. Novamente, em relação à performance do dispositivos e sua razão On/Off, os filmes reticulados com Cloro e Vinil apresentaram os maiores valores.

Já os valores da capacitância volumétrica dos OECTs apresentaram um valor médio de $65 F/cm^3$, independente do reticulador utilizado. Imaginamos que as mudanças morfológicas promovidas pela adição dos agentes reticulantes ocorram em uma escala de grandeza muito maior que a dimensão iônica e, portanto, sua adição pouco muda a capacidade de retenção de íons pelo PEDOT:PSS.

O interessante é que em posse de μC^* e C^* , podemos calcular a mobilidade elétrica μ , e correlacioná-la com a condutividade obtida pelo método de 4P. Novamente, o filme de PEDOT:PSS entrecruzado com GOPS apresentou a menor de todas a mobilidades eletrônicas, sendo que nos canais 1 e 4 esse valor ficou em torno de $1,2 cm^2V^{-1}s^{-1}$, enquanto que para os demais reticuladores este valor gira próximo a $1,8 cm^2V^{-1}s^{-1}$. Já no canal 2 e 3 os valores ficaram entre $1,6 cm^2V^{-1}s^{-1}$ para o GOPS e $2,2 cm^2V^{-1}s^{-1}$ para os demais reticuladores. É importante notar que o padrão do gráfico da mobilidade é semelhante ao padrão do gráfico da condutividade elétrica pelo método de 4P, já que a condutividade σ e a mobilidade μ são diretamente proporcionais.

Finalmente, na parte do biossensor de glicose, o biossensor construído com filme de PEDOT:PSS reticulado com Cloro apresentou maior sensibilidade do que o biossensor com filme de PEDOT:PSS reticulado com GOPS. O primeiro teve uma sensibilidade de 0.04 mS(mg/dl), enquanto o segundo teve uma sensibilidade de 0.008 mS(mg/dl). Essa diferença deve-se ao fato do GOPS não possuir um grupo químico reativo para ancorar a enzima GO_x , ao contrário do Cloro, que apresenta um átomo de cloro altamente reativo na sua extremidade, permitindo assim a imobilização da GO_x na sua superfície.

Como perspectivas futuras, pretendemos nos dedicar para implementar em nossos laboratórios a técnica de “*moving front*”¹³⁵ mencionada na discussão dos resultados. Esta técnica nos permitirá avaliar e comparar a mobilidade de íons no material, no caso PEDOT:PSS, e confirmar (ou não) se as características iônicas são, de fato, independente do uso de reticuladores. Além disso, pretendemos fazer um estudo da quantidade de reticulador Cloro adicionado à solução de PEDOT:PSS. Neste trabalho utilizamos, para todos os reticuladores, o valor de 1% V/V como a quantidade a ser adicionada a solução de PEDOT:PSS. Esse valor foi baseado nos resultados otimizados obtidos para o GOPS. Obviamente, este valor não precisa, necessariamente, ser o mesmo para o Cloro ou até mesmo Trime e Vinil. Sendo assim, iremos repetir o trabalho que HAKANSSON *et al.*⁵³ realizaram para o GOPS, porém para o agente reticulador Cloro. Há chances de conseguirmos melhorar ainda mais a performance de filmes reticulados de PEDOT:PSS, encontrando a concentração ótima de adição do reticulador Cloro.

Finalmente, vale mencionar que estamos redigindo dois artigos científicos com os resultados aqui discutidos. O primeiro resume os principais resultados desta dissertação e leva para a literatura a discussão da correta escolha do reticulador para o aumento da performance de dispositivos a base de PEDOT:PSS. O segundo artigo é uma colaboração com os alunos do Prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr., onde utilizamos os resultados aqui obtidos para construir biossensores eficientes para a produção de dispositivos de detecção do biomarcador P53, que está associado a diversos tipos de cânceres. Este trabalho¹²⁶ foi desenvolvido em colaboração com os alunos Alister Gillespie da Universidade de Bath e Priscila Cavassin, ex-aluna de mestrado do Prof. Gregório Couto Faria.

REFERÊNCIAS

- 1 SPINACÉ, M. A. d. S.; PAOLI, M. A. D. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.
- 2 INZELT, G. Rise and rise of conducting polymers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Springer, v. 15, n. 7-8, p. 1711, 2011.
- 3 CHIANG, C. K.; FINCHER JUNIOR, C.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, APS, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- 4 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. **Journal of the Chemical Society: chemical communications**, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977. doi: 10.1039/C39770000578.
- 5 THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY. **Nobel media**. 2000. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. Acesso em: 28 jan 2020.
- 6 BENFENATI, V.; TOFFANIN, S.; BONETTI, S.; TURATTI, G.; PISTONE, A.; CHIAPPALONE, M.; SAGNELLA, A.; STEFANI, A.; GENERALI, G.; RUANI, G. A transparent organic transistor structure for bidirectional stimulation and recording of primary neurons. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 672–680, 2013.
- 7 DIAO, Y.; TEE, B. C.; GIRI, G.; XU, J.; KIM, D. H.; BECERRIL, H. A.; STOLTENBERG, R. M.; LEE, T. H.; XUE, G.; MANNSFELD, S. C. Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 665–671, 2013.
- 8 KIM, B.-G.; JEONG, E. J.; CHUNG, J. W.; SEO, S.; KOO, B.; KIM, J. A molecular design principle of lyotropic liquid-crystalline conjugated polymers with directed alignment capability for plastic electronics. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 659–664, 2013.
- 9 MESTA, M.; CARVELLI, M.; VRIES, R. J. D.; EERSEL, H. V.; HOLST, J. J. V. D.; SCHOBER, M.; FURNO, M.; LÜSSEM, B.; LEO, K.; LOEBL, P. Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multilayer white organic light-emitting diode. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 12, n. 7, p. 652–658, 2013.
- 10 SUGIMOTO, A.; OCHI, H.; FUJIMURA, S.; YOSHIDA, A.; MIYADERA, T.; TSUCHIDA, M. Flexible oled displays using plastic substrates. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 10, n. 1, p. 107–114, 2004.

- 11 PARK, S.-H. K.; OH, J.; HWANG, C.-S.; LEE, J.-I.; YANG, Y. S.; CHU, H. Y. Ultrathin film encapsulation of an oled by ald. **Electrochemical and Solid-State Letters**, The Electrochemical Society, v. 8, n. 2, p. H21–H23, 2005.
- 12 ERITT, M.; MAY, C.; LEO, K.; TOERKER, M.; RADEHAUS, C. Oled manufacturing for large area lighting applications. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 518, n. 11, p. 3042–3045, 2010.
- 13 DUDHE, R. S.; SINHA, J.; KUMAR, A.; RAO, V. R. Polymer composite-based ofet sensor with improved sensitivity towards nitro based explosive vapors. **Sensors and Actuators B**, Elsevier, v. 148, n. 1, p. 158–165, 2010.
- 14 SOUHARCE, B.; KUDLA, C. J.; FORSTER, M.; STEIGER, J.; ANSELMANN, R.; THIEM, H.; SCHERF, U. Amorphous carbazole-based (co) polymers for ofet application. **Macromolecular Rapid Communications**, Wiley Online Library, v. 30, n. 14, p. 1258–1262, 2009.
- 15 DONAGHEY, J. E.; SOHN, E.-H.; ASHRAF, R. S.; ANTHOPOULOS, T. D.; WATKINS, S. E.; SONG, K.; WILLIAMS, C. K.; MCCULLOCH, I. Pyrroloindacenodithiophene polymers: the effect of molecular structure on ofet performance. **Polymer Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 12, p. 3537–3544, 2013.
- 16 KYMAKIS, E.; AMARATUNGA, G. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 80, n. 1, p. 112–114, 2002.
- 17 TADA, A.; GENG, Y.; WEI, Q.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, K. Tailoring organic heterojunction interfaces in bilayer polymer photovoltaic devices. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 450–455, 2011.
- 18 CHEN, F.-C.; TSENG, H.-C.; KO, C.-J. Solvent mixtures for improving device efficiency of polymer photovoltaic devices. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 92, n. 10, p. 96, 2008.
- 19 LIN, P.; YAN, F.; YU, J.; CHAN, H. L.; YANG, M. The application of organic electrochemical transistors in cell-based biosensors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 33, p. 3655–3660, 2010.
- 20 LIN, P.; LUO, X.; HSING, I.-M.; YAN, F. Organic electrochemical transistors integrated in flexible microfluidic systems and used for label-free dna sensing. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 35, p. 4035–4040, 2011.
- 21 RIVNAY, J.; LELEUX, P.; SESSOLO, M.; KHODAGHOLY, D.; HERVÉ, T.; FIOCCHI, M.; MALLIARAS, G. G. Organic electrochemical transistors with maximum transconductance at zero gate bias. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 25, n. 48, p. 7010–7014, 2013.
- 22 OLED PANEL MARKET - GROWTH, TRENDS, AND FORECAST (2020 - 2025). **Mordor Intelligence**. 2019. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/oled-panel-market>. Acesso em: 31 jan 2020.

- 23 SESSOLO, M.; RIVNAY, J.; BANDIELLO, E.; MALLIARAS, G. G.; BOLINK, H. J. Ion-selective organic electrochemical transistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 26, n. 28, p. 4803–4807, 2014.
- 24 BIHAR, E.; DENG, Y.; MIYAKE, T.; SAADAoui, M.; MALLIARAS, G. G.; ROLANDI, M. A disposable paper breathalyzer with an alcohol sensing organic electrochemical transistor. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 27582, 2016. doi:10.1038/srep27582.
- 25 TARABELLA, G.; VILLANI, M.; CALESTANI, D.; MOSCA, R.; IANNOTTA, S.; ZAPPETTINI, A.; COPPEDÈ, N. A single cotton fiber organic electrochemical transistor for liquid electrolyte saline sensing. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 45, p. 23830–23834, 2012.
- 26 LARSSON, O.; LAIHO, A.; SCHMICKLER, W.; BERGGREN, M.; CRISPIN, X. Controlling the dimensionality of charge transport in an organic electrochemical transistor by capacitive coupling. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 41, p. 4764–4769, 2011.
- 27 DUONG, D. T.; TUCHMAN, Y.; CHAKTHRANONT, P.; CAVASSIN, P.; COLUCCI, R.; JARAMILLO, T. F.; SALLEO, A.; FARIA, G. C. A universal platform for fabricating organic electrochemical devices. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 4, n. 7, p. 1800090, 2018.
- 28 INAL, S.; MALLIARAS, G. G.; RIVNAY, J. Benchmarking organic mixed conductors for transistors. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1767, 2017.
- 29 HEEGER, P. S.; HEEGER, A. J. Making sense of polymer-based biosensors. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 96, n. 22, p. 12219–12221, 1999.
- 30 DERWINSKA, K.; MIECZNIKOWSKI, K.; KONCKI, R.; KULESZA, P. J.; GLAB, S.; MALIK, M. A. Application of prussian blue based composite film with functionalized organic polymer to construction of enzymatic glucose biosensor. **Electroanalysis: an international journal devoted to fundamental and practical aspects of electroanalysis**, Wiley Online Library, v. 15, n. 23-24, p. 1843–1849, 2003.
- 31 TROJANOWICZ, M.; GESCHKE, O.; KRAWCZYK, T. K.; CAMMANN, K. Biosensors based on oxidases immobilized in various conducting polymers. **Sensors and Actuators B**, Elsevier, v. 28, n. 3, p. 191–199, 1995.
- 32 SIMON, D. T.; GABRIELSSON, E. O.; TYBRANDT, K.; BERGGREN, M. Organic bioelectronics: bridging the signaling gap between biology and technology. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 21, p. 13009–13041, 2016.
- 33 MALLIARAS, G.; ABIDIAN, M. R. Organic bioelectronic materials and devices. **Advanced Materials**, NIH Public Access, v. 27, n. 46, p. 7492, 2015.
- 34 SOMEYA, T.; BAO, Z.; MALLIARAS, G. G. The rise of plastic bioelectronics. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 540, n. 7633, p. 379–385, 2016.

- 35 STRAKOSAS, X.; BONGO, M.; OWENS, R. M. The organic electrochemical transistor for biological applications. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 132, n. 15, p. 41735, 2015.
- 36 BERGGREN, M.; RICHTER-DAHLFORS, A. Organic bioelectronics. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 19, n. 20, p. 3201–3213, 2007.
- 37 MALLIARAS, G. G. Organic bioelectronics: a new era for organic electronics. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)**, Elsevier, v. 1830, n. 9, p. 4286–4287, 2013.
- 38 RIVNAY, J.; OWENS, R. M.; MALLIARAS, G. G. The rise of organic bioelectronics. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 26, n. 1, p. 679–685, 2014.
- 39 SIMON, D. T.; GABRIELSSON, E. O.; TYBRANDT, K.; BERGGREN, M. Organic bioelectronics: bridging the signaling gap between biology and technology. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 21, p. 13009–13041, 2016.
- 40 PARK, S.; KANG, Y. J.; MAJD, S. A review of patterned organic bioelectronic materials and their biomedical applications. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 27, n. 46, p. 7583–7619, 2015.
- 41 BURGT, Y. van de; LUBBERMAN, E.; FULLER, E. J.; KEENE, S. T.; FARIA, G. C.; AGARWAL, S.; MARINELLA, M. J.; TALIN, A. A.; SALLEO, A. A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 16, n. 4, p. 414–418, 2017.
- 42 PITSALIDIS, C.; PAPPA, A.-M.; POREL, M.; ARTIM, C. M.; FARIA, G. C.; DUONG, D. D.; ALABI, C. A.; DANIEL, S.; SALLEO, A.; OWENS, R. M. Biomimetic electronic devices for measuring bacterial membrane disruption. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 30, n. 39, p. 1803130, 2018.
- 43 CAVASSIN, P.; PAPPA, A.-M.; PITSALIDIS, C.; BARBOSA, H. F.; COLUCCI, R.; SAEZ, J.; TUCHMAN, Y.; SALLEO, A.; FARIA, G. C.; OWENS, R. M. Organic transistors incorporating lipid monolayers for drug interaction studies. **Advanced Materials Technologies**, Wiley Online Library, p. 1900680, 2019. doi: 10.1002/admt.201900680.
- 44 PARADROMICS. **Brain computer interfaces: Turning data into medicine**. 2020. Disponível em: <https://paradromics.com/>. Acesso em: 01 Fev 2020.
- 45 PANAXIUM. **Panaxium**. 2020. Disponível em: <https://panaxium.com/> Acesso em: 01 Fev 2020.
- 46 FARIA, G. C.; DUONG, D. T.; SALLEO, A.; POLYZOIDIS, C. A.; LOGOTHETIDIS, S.; RIVNAY, J.; OWENS, R.; MALLIARAS, G. G. Organic electrochemical transistors as impedance biosensors. **MRS Communications**, Cambridge University Press, v. 4, n. 4, p. 189–194, 2014.
- 47 QUIRÓS-SOLANO, W.; GAIO, N.; SILVESTRI, C.; PANDRAUD, G.; SARRO, P. Pedot: Pss: a conductive and flexible polymer for sensor integration in organ-on-chip platforms. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 168, p. 1184–1187, 2016. doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.401.

- 48 SUN, K.; ZHANG, S.; LI, P.; XIA, Y.; ZHANG, X.; DU, D.; ISIKGOR, F. H.; OUYANG, J. Review on application of pedots and pedot: Pss in energy conversion and storage devices. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 26, n. 7, p. 4438–4462, 2015.
- 49 SHI, H.; LIU, C.; JIANG, Q.; XU, J. Effective approaches to improve the electrical conductivity of pedot: Pss: a review. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 1, n. 4, p. 1500017, 2015.
- 50 COLUCCI, R.; FARIA, G. C.; SANTOS, L. F.; GOZZI, G. On the charge transport mechanism of cross-linked pedot: Pss films. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 30, n. 18, p. 16864–16872, 2019.
- 51 COLUCCI, R.; QUADROS, M. H.; FERES, F. H.; MAIA, F. B.; VICENTE, F. S. de; FARIA, G. C.; SANTOS, L. F.; GOZZI, G. Cross-linked pedot: Pss as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 241, p. 47–53, 2018. doi: 10.1016/j.synthmet.2018.04.002.
- 52 DUONG, D. T.; TUCHMAN, Y.; CHAKTHRANONT, P.; CAVASSIN, P.; COLUCCI, R.; JARAMILLO, T. F.; SALLEO, A.; FARIA, G. C. A universal platform for fabricating organic electrochemical devices. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 4, n. 7, p. 1800090, 2018.
- 53 HÅKANSSON, A.; HAN, S.; WANG, S.; LU, J.; BRAUN, S.; FAHLMAN, M.; BERGGREN, M.; CRISPIN, X.; FABIANO, S. Effect of (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (gops) on the electrical properties of pedot: Pss films. **Journal of Polymer Science Part B**, Wiley Online Library, v. 55, n. 10, p. 814–820, 2017.
- 54 KOUTSOURAS, D. A.; GKOUPIDENIS, P.; STOLZ, C.; SUBRAMANIAN, V.; MALLIARAS, G. G.; MARTIN, D. C. Impedance spectroscopy of spin-cast and electrochemically deposited pedot: Pss films on microfabricated electrodes with various areas. **ChemElectroChem**, Wiley Online Library, v. 4, n. 9, p. 2321–2327, 2017.
- 55 DUC, C.; MALLIARAS, G. G.; SENEZ, V.; VLANDAS, A. Long-term ageing of pedot: Pss: wettability study. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 238, p. 14–21, 2018. doi:10.1016/j.synthmet.2018.02.003.
- 56 ANDRADE, J. R. **Desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos**. 2015. 109 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- 57 SOLOMONS, T. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. Ciudad de México: Limusa, 1999.
- 58 NARDES, A. M. **On the conductivity of PEDOT:PSS thin films**. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2007. doi: 10.6100/IR631615.
- 59 SACCARDO, M. C. **Desenvolvimento de filmes transparentes condutores baseados em PEDOT**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.
- 60 AVERILL, B.; ELDREDGE, P. **General chemistry: principles, patterns, and applications**. Washington, DC: Saylor Academy, 2012. v. 1.

- 61 MEDEIROS, E.; OLIVEIRA, J.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L.; MATTOSO, L. Uso de polímeros condutores em sensores. parte 1: introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.
- 62 DRAZIN, P. G.; JOHNSON, R. S. **Solitons: an introduction**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. v. 2.
- 63 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.
- 64 ABLOWITZ, M. J.; BIONDINI, G.; OSTROVSKY, L. A. Optical solitons: perspectives and applications. **Chaos: an interdisciplinary journal of nonlinear science**, American Institute of Physics, v. 10, n. 3, p. 471–474, 2000.
- 65 SINKALA, Z. Soliton/exciton transport in proteins. **Journal of Theoretical Biology**, Elsevier, v. 241, n. 4, p. 919–927, 2006.
- 66 CAVASSIN, P. **A universal platform for fabricating organic electrochemical transistors and application in biosensing technology**. 2019. 84 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2019.
- 67 SU, W.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, APS, v. 42, n. 25, p. 1698, 1979.
- 68 TAKAYAMA, H.; LIN-LIU, Y. R.; MAKI, K. Continuum model for solitons in polyacetylene. **Physical Review B**, APS, v. 21, n. 6, p. 2388, 1980.
- 69 SEITZ, F.; TURNBULL, D.; EHRENREICH, H. **Solid state physics**. London: Academic Press, 1968. v. 21.
- 70 HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J.; SU, W.-P. Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 60, n. 3, p. 781, 1988.
- 71 SALZMANN, I.; HEIMEL, G.; OEHZELT, M.; WINKLER, S.; KOCH, N. Molecular electrical doping of organic semiconductors: fundamental mechanisms and emerging dopant design rules. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 49, n. 3, p. 370–378, 2016.
- 72 MACDIARMID, A. G.; MAMMONE, R.; KANER, R.; PORTER, L. The concept of ‘doping’ of conducting polymers: the role of reduction potentials. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, The Royal Society London, v. 314, n. 1528, p. 3–15, 1985.
- 73 HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 40, n. 14, p. 2591–2611, 2001.
- 74 SHIRINSKAYA, A.; HOROWITZ, G.; RIVNAY, J.; MALLIARAS, G. G.; BONNASSIEUX, Y. Numerical modeling of an organic electrochemical transistor. **Biosensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 4, p. 103, 2018.

- 75 NARDES, A. M. **Condutividade de películas finas de PEDOT:PSS**. 2007. 161 p. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 76 KHODAGHOLY, D.; RIVNAY, J.; SESSOLO, M.; GURFINKEL, M.; LELEUX, P.; JIMISON, L. H.; STAVRINIDOU, E.; HERVE, T.; SANNAUR, S.; OWENS, R. M. High transconductance organic electrochemical transistors. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–6, 2013.
- 77 FARIA, G. C.; COUTINHO, D. J.; SEGGERN, H. von; FARIA, R. M. Doping mechanism in organic devices: Effects of oxygen molecules in poly (3-hexylthiophene) thin films. **Organic Electronics**, v. 57, p. 298–304, 2018. doi: 10.1016/j.orgel.2018.03.014.
- 78 COUTINHO, D. J.; FARIA, G. C.; FARIA, R. M.; SEGGERN, H. von. Dynamics of energy level alignment at ito/organic semiconductor interfaces. **Organic Electronics**, v. 26, p. 408–414, 2015. doi: 10.1016/j.orgel.2015.08.012.
- 79 RIVNAY, J.; INAL, S.; COLLINS, B. A.; SESSOLO, M.; STAVRINIDOU, E.; STRAKOSAS, X.; TASSONE, C.; DELONGCHAMP, D. M.; MALLIARAS, G. G. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2016.
- 80 LI, Z.; QIN, F.; LIU, T.; GE, R.; MENG, W.; TONG, J.; XIONG, S.; ZHOU, Y. Optical properties and conductivity of pedot: Pss films treated by polyethylenimine solution for organic solar cells. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 21, p. 144–148, 2015. doi:10.1016/j.orgel.2015.03.010.
- 81 LIN, Y.-J.; NI, W.-S.; LEE, J.-Y. Effect of incorporation of ethylene glycol into pedot: Pss on electron phonon coupling and conductivity. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 117, n. 21, p. 215501, 2015.
- 82 ZHANG, S.; KUMAR, P.; NOUAS, A. S.; FONTAINE, L.; TANG, H.; CICOIRA, F. Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors. **APL Materials**, v. 3, n. 1, p. 1–8, 2015.
- 83 PALUMBINY, C. M.; LIU, F.; RUSSELL, T. P.; HEXEMER, A.; WANG, C.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. The crystallization of pedot: Pss polymeric electrodes probed in situ during printing. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 27, n. 22, p. 3391–3397, 2015.
- 84 PALUMBINY, C. M.; HELLER, C.; SCHAFFER, C. J.; KÖRSTGENS, V.; SANTORO, G.; ROTH, S. V.; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. Molecular reorientation and structural changes in cosolvent-treated highly conductive pedot: Pss electrodes for flexible indium tin oxide-free organic electronics. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 25, p. 13598–13606, 2014.
- 85 PROCTOR, C. M.; RIVNAY, J.; MALLIARAS, G. G. Understanding volumetric capacitance in conducting polymers. **Journal of Polymer Science Part B**, Wiley Online Library, v. 54, n. 15, p. 1433–1436, 2016.
- 86 LUBRIZOL Performance Coatings Team. **What is crosslinking? what methods deliver different results?**. 2019. Disponível em: <https://www.lubrizol.com/Coatings/Blog/2019/06/What-is-Crosslinking>. Acesso em: 28 jan. 2020.

- 87 TAKAMATSU, S.; LONJARET, T.; ISMAILOVA, E.; MASUDA, A.; ITOH, T.; MALLIARAS, G. G. Wearable keyboard using conducting polymer electrodes on textiles. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 22, p. 4485–4488, 2016.
- 88 AGUA, I. del; MANTIONE, D.; ISMAILOV, U.; SANCHEZ-SANCHEZ, A.; ARAMBURU, N.; MALLIARAS, G. G.; MECERREYES, D.; ISMAILOVA, E. Dvs-crosslinked pedot: Pss free-standing and textile electrodes toward wearable health monitoring. **Advanced Materials Technologies**, Wiley Online Library, v. 3, n. 10, p. 1700322, 2018.
- 89 LIN, P.; LUO, X.; HSING, I.-M.; YAN, F. Organic electrochemical transistors integrated in flexible microfluidic systems and used for label-free dna sensing. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 35, p. 4035–4040, 2011.
- 90 RIVNAY, J.; INAL, S.; SALLEO, A.; OWENS, R. M.; BERGGREN, M.; MALLIARAS, G. G. Organic electrochemical transistors. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 2, p. 1–14, 2018.
- 91 FARIA, G. C.; DUONG, D. T.; SALLEO, A. On the transient response of organic electrochemical transistors. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 45, p. 215–221, 2017. doi: 10.1016/j.orgel.2017.03.021.
- 92 COLUCCI, R.; BARBOSA, H. F. de P.; GÜNTHER, F.; CAVASSIN, P.; FARIA, G. C. Recent advances in modelling organic electrochemical transistors. **Flexible and Printed Electronics**, IOP Publishing, v. 5, n. 1, 2020. doi: 10.1088/2058-8585/ab601b.
- 93 BERNARDS, D. A.; MALLIARAS, G. G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 17, n. 17, p. 3538–3544, 2007.
- 94 FRIEDLEIN, J. T.; MCLEOD, R. R.; RIVNAY, J. Device physics of organic electrochemical transistors. **Organic Electronics**, Elsevier, v. 63, p. 398–414, 2018. doi: 10.1016/j.orgel.2018.09.010.
- 95 RIVNAY, J.; LELEUX, P.; FERRO, M.; SESSOLO, M.; WILLIAMSON, A.; KOUTSOURAS, D. A.; KHODAGHOLY, D.; RAMUZ, M.; STRAKOSAS, X.; OWENS, R. M. High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness. **Science Advances**, American Association for the Advancement of Science, v. 1, n. 4, p. e1400251, 2015.
- 96 FRIEDLEIN, J. T.; SHAHEEN, S. E.; MALLIARAS, G. G.; MCLEOD, R. R. Optical measurements revealing nonuniform hole mobility in organic electrochemical transistors. **Advanced Electronic Materials**, Wiley Online Library, v. 1, n. 11, p. 1500189, 2015.
- 97 VISSENBERG, M.; MATTERS, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. **Physical Review B**, APS, v. 57, n. 20, p. 12964, 1998.
- 98 FARIA, G.; FARIA, R. M.; DEAZEVEDO, E.; SEGGERN, H. V. Temperature dependence of the drift mobility of poly (9, 9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)-based thin-film devices. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 51, p. 25479–25483, 2011.

- 99 SANTOS, L.; FARIA, R. M.; ANDRADE, A. de; FARIA, G.; AMORIN, C.; MERGULHÃO, S. Transition from dispersive to non-dispersive transport of holes in poly (2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylene vinylene) light-emitting diodes investigated by time of flight measurements. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 515, n. 20-21, p. 8034–8039, 2007.
- 100 BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors a monte carlo simulation study. **Physica Status Solidi B**, Wiley Online Library, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993.
- 101 INAL, S.; RIVNAY, J.; LELEUX, P.; FERRO, M.; RAMUZ, M.; BRENDDEL, J. C.; SCHMIDT, M. M.; THELAKKAT, M.; MALLIARAS, G. G. A high transconductance accumulation mode electrochemical transistor. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 26, n. 44, p. 7450–7455, 2014.
- 102 GIOVANNITTI, A.; NIELSEN, C. B.; SBIRCEA, D.-T.; INAL, S.; DONAHUE, M.; NIAZI, M. R.; HANIFI, D. A.; AMASSIAN, A.; MALLIARAS, G. G.; RIVNAY, J. N-type organic electrochemical transistors with stability in water. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 7, p. 13066, 2016. doi: 10.1038/ncomms13066.
- 103 VENKATRAMAN, V.; FRIEDLEIN, J. T.; GIOVANNITTI, A.; MARIA, I. P.; MCCULLOCH, I.; MCLEOD, R. R.; RIVNAY, J. Subthreshold operation of organic electrochemical transistors for biosignal amplification. **Advanced Science**, Wiley Online Library, v. 5, n. 8, p. 1800453, 2018.
- 104 SAVVA, A.; WUSTONI, S.; INAL, S. Ionic-to-electronic coupling efficiency in pedot: Pss films operated in aqueous electrolytes. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 44, p. 12023–12030, 2018.
- 105 GIOVANNITTI, A.; SBIRCEA, D.-T.; INAL, S.; NIELSEN, C. B.; BANDIELLO, E.; HANIFI, D. A.; SESSOLO, M.; MALLIARAS, G. G.; MCCULLOCH, I.; RIVNAY, J. Controlling the mode of operation of organic transistors through side-chain engineering. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 113, n. 43, p. 12017–12022, 2016.
- 106 ZAUMSEIL, J.; SIRRINGHAUS, H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 1296–1323, 2007.
- 107 WIDDER, D. V. **Laplace transform (PMS-6)**. Estados Unidos: Princeton University Press, 2015.
- 108 WENNER, F. A method for measuring earth resistivity. **Journal of the Washington Academy of Sciences**, JSTOR, v. 5, n. 16, p. 561–563, 1915.
- 109 VALDES, L. B. Resistivity measurements on germanium for transistors. **Proceedings of the IRE, IEEE**, v. 42, n. 2, p. 420–427, 1954.
- 110 LIU, H.-D.; ZHAO, Y.-P.; RAMANATH, G.; MURARKA, S.; WANG, G.-C. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (< 40 nm) cu films. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 384, n. 1, p. 151–156, 2001.

- 111 LI, M.; ZHAO, Y.-P.; WANG, G.-C. In situ measurement of thickness dependent electrical resistance of ultrathin co films on sio 2/si (111) substrate. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, American Vacuum Society, v. 18, n. 6, p. 2992–2996, 2000.
- 112 GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.
- 113 WEBMD. **Blood glucose (blood sugar)**: how it's made, how it's used, healthy levels. 2018. Disponível em: <https://www.webmd.com/diabetes/glucose-diabetes#1>. Acesso em: 28 jan. 2020.
- 114 SHENDURSE, A.; KHEDKAR, C. Glucose: properties and analysis. In: CABALLERO, B., F. P.; TOLDRA, F. (ed.). **The Encyclopedia of Food and Health**. Oxford: Oxford Academic Press, 2016. v. 3, p. 239–247.
- 115 WILCOX, G. Insulin and insulin resistance. **Clinical Biochemist Reviews**, The Australian Association of Clinical Biochemists, v. 26, n. 2, p. 19, 2005.
- 116 FERREIRA, L. T.; SAVIOLLI, I. H.; VALENTI, V. E.; ABREU, L. C. de. Diabetes melito: hiperglicemia crônica e suas complicações. **Arquivos Brasileiros de Ciências da Saúde**, v. 36, n. 3, p. 182–188, 2011.
- 117 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Diabetes**. 2018. Disponível em: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>. Acesso em: 28 jan. 2020.
- 118 SARWAR, N. *et al.* Diabetes mellitus, fasting blood glucose concentration, and risk of vascular disease: a collaborative meta-analysis of 102 prospective studies. **Lancet**, Elsevier, v. 375, n. 9733, p. 2215–2222, 2010.
- 119 UNITED STATES RENAL DATA SYSTEM. **2014 USRDS annual data report: epidemiology of kidney disease in the United States**. National Institutes of Health, National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases. Bethesda. 2014. cap.10, p. 188-210.
- 120 SCHEPARTZ, A. I.; SUBERS, M. H. The glucose oxidase of honey i. purification and some general properties of the enzyme. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)**, Elsevier, v. 85, n. 2, p. 228–237, 1964.
- 121 NAIR, R. R. Glucose sensing and hybrid instrumentation based on printed organic electrochemical transistors. **Flexible and Printed Electronics**, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 015001, 2020.
- 122 KIM, S.-M.; KIM, C.-H.; KIM, Y.; KIM, N.; LEE, W.-J.; LEE, E.-H.; KIM, D.; PARK, S.; LEE, K.; RIVNAY, J. Influence of pedot: Pss crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.
- 123 ELMAHMOUDY, M.; INAL, S.; CHARRIER, A.; UGUZ, I.; MALLIARAS, G. G.; SANAU, S. Tailoring the electrochemical and mechanical properties of pedot: Pss films for bioelectronics. **Macromolecular Materials and Engineering**, Wiley Online Library, v. 302, n. 5, p. 1600497, 2017.

- 124 SHUN'KO, E. V.; BELKIN, V. Cleaning properties of atomic oxygen excited to metastable state $2s\ 2p\ 4(s\ 1\ 0)$. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 102, n. 8, p. 083304, 2007.
- 125 PBS (PHOSPHATE BUFFERED SALINE) (1X, PH 7.4) PREPARATION AND RECIPE. **AAT Bioquest**, Estados Unidos, 2019. Disponível em: <https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/pbs-phosphate-buffered-saline>. Acesso em: 29 Jan. 2020.
- 126 GILLESPIE, A. G. **Organic electrochemical transistors used as an immunosensor for the cancer biomarker p53**.(em preparação).
- 127 PEDOT:PSS. **Ossila**. 2020. Disponível em: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss?variant=30366225236064>. Acesso em: 09 Fev 2020.
- 128 HORII, T.; HIKAWA, H.; KATSUNUMA, M.; OKUZAKI, H. Synthesis of highly conductive pedot: Pss and correlation with hierarchical structure. **Polymer**, Elsevier, v. 140, p. 33–38, 2018. doi:10.1016/j.polymer.2018.02.034.
- 129 WANG, X.; LIU, Z.; YANG, Z.; HE, J.; YANG, X.; YU, T.; GAO, P.; YE, J. Heterojunction hybrid solar cells by formation of conformal contacts between pedot: Pss and periodic silicon nanopyramid arrays. **Small**, Wiley Online Library, v. 14, n. 15, p. 1704493, 2018.
- 130 PARK, H.; LEE, S. H.; KIM, F. S.; CHOI, H. H.; CHEONG, I. W.; KIM, J. H. Enhanced thermoelectric properties of pedot: Pss nanofilms by a chemical dedoping process. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 18, p. 6532–6539, 2014.
- 131 OUYANG, J. “secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of pedot: Pss for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. **Displays**, Elsevier, v. 34, n. 5, p. 423–436, 2013.
- 132 MURAKAMI, T.; MORI, Y.; OKUZAKI, H. Effect of ethylene glycol on structure and carrier transport in highly conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate). **Transactions of the Materials Research Society of Japan**, The Materials Research Society of Japan, v. 36, n. 2, p. 165–168, 2011.
- 133 HAN, S.; JIAO, F.; KHAN, Z. U.; EDBERG, J.; FABIANO, S.; CRISPIN, X. Thermoelectric polymer aerogels for pressure–temperature sensing applications. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 27, n. 44, p. 1703549, 2017.
- 134 INAL, S.; HAMA, A.; FERRO, M.; PITSALIDIS, C.; OZIAT, J.; IANDOLO, D.; PAPPA, A.-M.; HADIDA, M.; HUERTA, M.; MARCHAT, D. 3D cell culture: conducting polymer scaffolds for hosting and monitoring 3D cell culture. **Advanced Biosystems**, Wiley Online Library, v. 1, n. 6, p. 1700052, 2017.
- 135 INAL, S.; MALLIARAS, G. G.; RIVNAY, J. Optical study of electrochromic moving fronts for the investigation of ion transport in conducting polymers. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 18, p. 3942–3947, 2016.