UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
BACHARELADO EM FÍSICA

MATHEUS SANCHES DE SÁ BERGAMO

TRANSÍSTORES ELETROQUÍMICOS :
Transporte de Carga em Dispositivos Orgânicos

Orientador: Prof. Dr. Gregório Couto Faria
Universidade de São Paulo

Coorientador: Prof. Dr. Florian Steffen Günther
Universidade de São Paulo

SÃO CARLOS/SP
2020

RESUMO

Nos últimos anos, Transístores Eletroquímicos Orgânicos (OECT's) emergiram como excelentes candidatos para a transdução de sinais iônicos em corrente eletrônica. Desde então, estes dispositivos tem sido utilizados em interfaces biomédicas devido à sua habilidade de sensoreamento em ambientes aquosos a baixas diferenças de potenciais. Entretanto, para a otimização das aplicações de OECT's e compreensão dos seus fundamentos, é essencial construir modelos teóricos capazes de reproduzir os dados experimentais. Neste trabalho, pretendo apresentar os principais modelos na literatura que descrevem o comportamento estacionário e transiente destes dispositivos e as suas limitações. Além disso, serão construídos OECT's com a mistura polimérica condutiva PEDOT:PSS - abreviação para poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estirenosulfonado) - de forma a caracterizá-los com os modelos teóricos apresentados.

Palavras-chave: eletrônica orgânica, dispositivos semicondutores, transístores eletroquímicos.

1 INTRODUÇÃO

Materiais plásticos fazem parte da nossa vida cotidiana há mais de 50 anos. Dentre todas as propriedades que o tornam um material de interesse industrial, uma que se destaca é o fato de que plásticos são excelentes isolantes elétricos. Entretanto, a síntese acidental de um polímero - molécula constituinte dos plásticos - que apresentava condutividade elétrica próxima de metais, por um dos alunos do Prof. Dr. Hideki Shirakawa em meados da década de 70, foi o gatilho para uma nova área de pesquisa. Em colaboração com os cientistas Alan MacDiarmid e Alan Heeger, Shirakawa iniciou uma fértil pesquisa investigativa sobre polímeros condutores que resultou na oferta do Prêmio Nobel de Química de 2000 aos três cientistas [1], e que possibilitou o surgimento de uma nova área de pesquisa: a eletrônica orgânica.

O potencial tecnológico da eletrônica orgânica reside na realidade de que materiais orgânicos podem ser processados em grandes áreas com um baixo custo de fabricação. Além disso, os substratos de deposição do material podem ser maleáveis, possibilitando a manufatura de circuitos flexíveis [2]. De fato, a aplicação deste tipo de tecnologia está demonstrada na produção de pixels para displays, LED's, pele biônica, células solares dentre outros exemplos [2]. Diante tantas possibilidades, o dispositivo orgânico de interesse deste projeto é o Transístor Eletroquímico Orgânico (OECT, na sigla em inglês para *Organic Electrochemical Transistor*). Desenvolvido por White, Kittlesen e Wrighton em 1984 [3], o OECT é constituído de um filme fino de um material semicondutor orgânico em contato com uma solução aquosa dotada de um eletrólito - substância que se dissocia em íons. Além disso, como todo transístor, há três eletrodos: *source*, *drain* e *gate* em que os dois primeiros definem o canal e o último está submerso na solução de eletrólito. Detalhes sobre a arquitetura e o funcionamento do OECT serão apresentados na próxima seção, entretanto adianto que a principal característica deste

dispositivo é a sua condução mista, ou seja, o transporte eletrônico está acoplado com o transporte iônico permitindo o interfaceamento destes dispositivos com sistemas biológicos com uma distinta relação sinal/ruído [4]. A transdução de sinais iônicos à altas correntes com o dispositivo operando com baixas diferenças de potenciais o torna promissor para o desenvolvimento de tecnologias clínicas e para o avanço da pesquisa biomédica [5]. Dentre as aplicações exploradas com OECTs há o projeto de detectores de glicose [6], sensoreamento de integridade de tecidos [7] e monitoramento de atividade cerebral [4].

Por fim, o objetivo deste trabalho é investigar os principais modelos presentes na literatura que descrevem o comportamento de OECTs, bem como apresentar domínio na confecção destes dispositivos pelas técnicas de deposição de filmes finos e desenhos fotolitográficos. Em seguida, realizar medidas características de materiais semicondutores para evidenciar as competências e limitações dos modelos empregados.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Polímeros Condutores

Para explicar o comportamento isolante dos plásticos, recorre-se à estrutura molecular dos polímeros. Em polímeros saturados os carbonos realizam apenas ligações simples entre si e com os átomos de hidrogênio. A ligação covalente simples é descrita pela combinação linear dos orbitais atômicos que determina a distribuição da função de onda do elétron compartilhado na ligação química [8]. Para o caso simples da ligação entre apenas dois átomos, há duas possibilidades para o orbital molecular resultante: a combinação linear simétrica, em que há a superposição construtiva das fases, que produz um orbital molecular ligante ou a combinação linear antissimétrica, em que há a superposição destrutiva das fases, que produz um orbital molecular antiligante. Uma ligação química é dita estável quando a energia associada ao estado ligado é menor do que a energia deste mesmo sistema dissociado. Assim, o orbital ligante está associado a uma energia menor do que a energia de átomos separados, em contrapartida, o orbital antiligante possui uma energia maior do que a do estado não ligado e dessa forma define-se os dois estados energéticos acessíveis aos elétrons deste sistema simples [9]. Para moléculas com mais átomos, há a formação e multiplicação de mais estados acessíveis aos elétrons, porém estes estados estão agrupados em bandas de energia separadas por zonas energéticas proibidas, os *bandgaps*. A forma como os elétrons ocupam estes estados é descrita pela distribuição de Fermi-Dirac, que obedece o princípio de exclusão de Pauli - somente dois elétrons com spins opostos podem ocupar um mesmo estado [10].

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \tag{1}$$

onde, E_F é a energia de Fermi, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. À tem-

peratura nula, a distribuição tem a forma de uma função degrau com o seu topo sendo a energia de Fermi; conforme a temperatura aumenta, a distribuição se suaviza em torno do nível dessa energia. A princípio, a energia de Fermi corresponde a um nível de energia hipotético que pode estar localizado em um *bandgap*. Quando este é o caso, diz-se que o material é semicondutor ou isolante e as bandas superior e inferior são discriminadas como bandas de condução e valência, respectivamente. Eletronicamente, a carga é transportada por dois portadores de carga: os elétrons de condução, que transportam carga negativa pela banda de condução; e as vacâncias (ou buracos) deixados por estes elétrons na banda de valência quando estes são extraídos ou promovidos à bandas superiores que transportam carga positiva [11]. Além disso, os níveis das bordas destas bandas próximas ao nível de Fermi são denominados pela literatura como *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) [1].

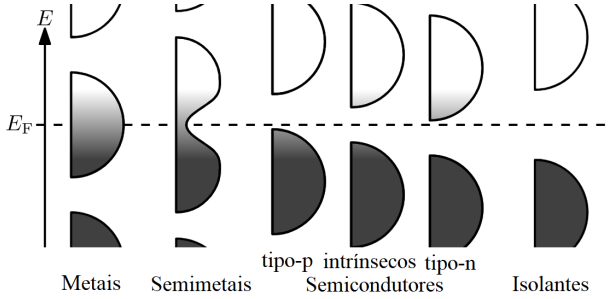

Figura 1: Preenchimentos de estados para diferentes materiais em equilíbrio térmico. A escala vertical representa os níveis de energia. As "barrigas" representam a densidade de estados de cada banda e a escala de cinza a distribuição de probabilidade de um estado estar ocupado onde branco significa probabilidade nula. Adaptado de tinyurl.com/y6b7e5oz de acordo com o Creative Commons.

Como a excitação dos elétrons é termicamente ativada segundo a distribuição de Fermi-Dirac, o fator determinante que diferencia isolantes e semicondutores à temperatura ambiente é o tamanho do *bandgap*: quanto maior o *bandgap*, menor a probabilidade de um elétron ser promovido da banda de valência à banda de condução de maneira a gerar os portadores de carga que podem se movimentar na presença de um campo elétrico [11]. Polímeros convencionais possuem *bandgaps* grandes da ordem de $6\,\mathrm{eV}$ [8], portanto, são isolantes intrínsecos. No entanto, há uma classe de polímeros de grande interesse, que são os polímeros conjugados. Tal classe de polímeros apresenta alternâncias entre ligações simples e duplas, tal como o poliacetileno ($(C_2H_2)_n$). Uma ligação dupla é composta de uma ligação σ - produzida pela sobreposição frontal dos orbitais híbridos sp^2 - e uma ligação π - produzida pela sobreposição lateral dos orbitais p_z. Além do mais, a alternância entre as ligações faz com que ocorra a sobreposição dos orbitais π e os elétrons π ficam definidos deslocalizadamente ao longo de toda a cadeia carbônica ou até algum defeito estrutural [8]. Como o *bandgap* entre os níveis de energia dos orbitais π para polímeros conjugados está na faixa de $1\,\mathrm{eV}$ à $3\,\mathrm{eV}$ estes são classificados como semicondutores. Além disso, é possível aumentar ainda mais a condutividade de materiais

semicondutores ao dopá-los com átomos ou moléculas de impureza. Como resultado, há a inserção de uma maior quantidade de portadores de carga e também de estados intermediários no *bandgap* que podem ser acessados pelos portadores. Semicondutores dopados são classificados como positivos ou negativos - do tipo p ou n, respectivamente - de acordo com qual o tipo majoritário de portadores que transportam carga como resultado da dopagem [11]. Para este projeto, o material polimérico semicondutor utilizado é o PEDOT:PSS, abreviação para poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com o ânion poli(estirenosulfonado) [12]. Neste material, o processo de dopagem ocorre pela formação de um complexo iônico. Para manter a matriz polimérica neutra, uma carga positiva no PEDOT é induzida por polarização para contrabalancear a carga negativa do PSS dopante.

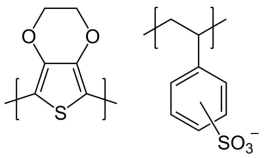

Figura 2: Estruturas químicas do PEDOT e do PSS, respectivamente.

2.2 Transístores Eletroquímicos Orgânicos

Os OECTs possuem três eletrodos, tal como um transistor comum: *source*, *drain* e *gate*, tal como apresentado na figura 3a. O PEDOT:PSS, ou qualquer polímero conjugado escolhido, situa-se no canal entre a *source* e o *drain* de tal forma que quando é estabelecida uma diferença de potencial V_{sd}, uma corrente I_d atravessa o PEDOT:PSS de forma proporcional à sua condutividade intrínseca. Ao aplicar um potencial positivo V_g no eletrodo de *gate*, cátions da solução se direcionam por repulsão eletroestática ao canal de PEDOT:PSS e desdopam o canal, através da compensação dos ânions de PSS. Os buracos então extraídos pelos eletrodos não são repostos e, portanto, diminui-se a corrente I_{sd}. Quando apresenta este comportamento, é dito que o transístor opera em modo de depleção. Na figura 3b e 3c está representada a operação do dispositivo em modo de depleção.

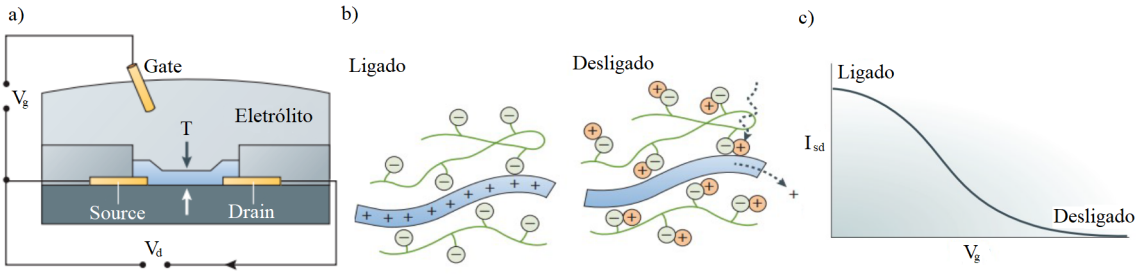

Figura 3: a) Arquitetura de um OECT. b) Representação do processo de desdopagem pela inserção de íons. As linhas verdes representam o PSS e as faixas azuis o PEDOT c) Curva de transferência de um dispositivo que opera em modo de depleção. Adaptado da fonte original [5].

Um paramêtro para caracterização do OECT é a transcondutância g_m que diz a respeito a mudança de condutividade elétrica do transistor, quando aplicado um potencial de porta V_g [13]. Ela é dada pela equação

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} = \left(\frac{WD}{L}\right) \mu c_d (V_t - V_g) \tag{2}$$

onde W, D e L se referem à largura, espessura e comprimento do canal, respectivamente, μ é a mobilidade dos portadores de carga e c_d é a capacitância volumétrica [14]. Como há o acúmulo de íons no volume da camada de PEDOT:PSS, a capacitância volumétrica é a principal característica que distingue OECTs de transístores orgânicos e também o que permite a transdução de sinais iônicos em eletrônicos com amplificações com até duas ordens de grandeza maior que em outros transístores [5].

No volume do canal, a agregação das cadeias de PEDOT:PSS resultam numa morfologia complexa. As macromoléculas se organizam com uma separação de fase entre a porção amorfa e hidrofílica do PSS, com a condutiva e hidrofóbica de PEDOT de maneira a formar uma suspensão coloidal de partículas de PEDOT com tamanhos da ordem de $10\,\mu\mathrm{m}$ à $100\,\mu\mathrm{m}$ (Figura 4a). A separação de fase é apenas relativa, assim, é utilizado etilenoglicol (Figura 4b) de forma a favorecer esta separação já que é conhecido que a aglomeração de macromoléculas similares promove a formação de empilhamentos π, que propiciam o transporte eletrônico. Entretanto, a separação de fase prejudica o transporte iônico no material; à vista disso é reportado na literatura que a proporção de 5 % em volume de etilenoglicol na solução proporciona o ponto ótimo de operação do transístor. Ainda, utiliza-se 1 % em volume de GOPS ((3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano) (Figura 4c) de forma a reticular as cadeias poliméricas e garantir a estabilidade do filme durante a operação do dispositivo [15] (Figura 4d).

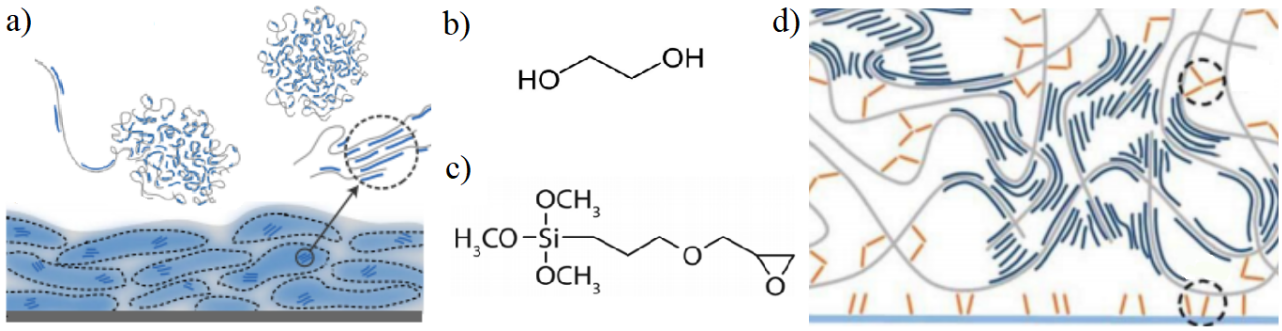

Figura 4: a) Morfologia coloidal da solução de PEDOT:PSS com ênfase na formação dos empilhamentos π. b) Estrutura química do etilenoglicol c) Estrutura química do (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano d) Ação dos reticuladores na estabilização da solução polimérica com ênfase nas conexões entre as cadeias poliméricas e as adesões com o substrato. Adaptado das fontes originais [5] [15].

2.3 Modelos de Operação

Neste projeto, utilizo dispositivos eletroquímicos e poliméricos que possuem condução eletrônica e iônica - denominada de condução mista. Conforme já mencionado, tais dispositivos tem enorme potencial de aplicação à diversas áreas da ciência e é explorado por uma comunidade científica bastante multidisciplinar [16] [17]. No entanto, os fundamentos para explicar o funcionamento e desempenho de OECT's são pouco compreendidos e explorados. Há na literatura apenas dois modelos bases conhecidos: o denominado Bernard-Malliaras para descrever curvas no estado estacionário [18]; e o modelo de Faria-Duong [19], exclusivo para descrição do estado transientes dos OECTs. Ambos os modelos possuem expressões analíticas capazes de reproduzir os dados experimentais e, portanto, auxiliar pesquisadores a elucidar melhor os mecanismos de funcionamento de tais sistemas. Nos parágrafos a seguir, reproduzo o desenvolvimento de ambos os modelos e discuto as suas competências e limitações.

2.3.1 Modelo de Bernard-Malliaras

O modelo de Bernards-Malliaras representa OECT's como dois circuitos acoplados - um eletrônico e um iônico. A ideia é descrever os diferentes mecanismos de transporte de carga por elementos de circuito. No eletromagnetismo clássico, descrevemos correntes elétricas como o movimento de distribuições contínuas de carga ρ. À vista disso, é definida a densidade de corrente $\mathbf{J} \equiv \rho\mathbf{v}$, onde v é a velocidade das cargas [20]. Ademais, pode-se relacionar propriedades mensuráveis de um material ou substância através de uma **equação constitutiva**. Estas equações são obtidas experimentalmente ao se medir a resposta de um material a um determinado estímulo e dependem apenas das definições das unidades de medida. Entretanto, é possível extrair significados delas ao compará-las com os primeiros princípios de uma teoria.

Neste caso, lidaremos com a empírica Lei de Ohm na forma $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$ de tal forma a obter uma expressão teórica para a condutividade. Pela quantização da carga expressaremos a densidade de carga ρ em termos da carga fundamental e e da concentração de portadores de carga p: $\rho = ep$. A escolha de p como concentração de portadores deve-se ao fato de estarmos trabalhando com semicondutores do tipo p em que **buracos** - portadores de carga positiva - são os principais responsáveis pela condução eletrônica. Outro fator importante que deve ser levado em consideração, para descrever o transporte de carga é a **velocidade de deriva** dos portadores. Assim, define-se a mobilidade μ a partir da equação $\mathbf{v} = \mu\mathbf{E}$ relacionando a velocidade de deriva dos portadores quando há um campo elétrico sobre o material. Finalmente, o formalismo vetorial da teoria eletromagnética permite a expressão $\mathbf{E} = -\nabla V$ que enuncia que o campo elétrico sempre aponta no sentido de queda do potencial [20]. Combinando todas essas relações concluímos que

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -e\mu p\nabla V \tag{3}$$

A princípio, a mobilidade μ, a densidade de portadores p e o potencial eletroestático V são funções do tempo e do espaço de forma que a densidade de corrente também seja. É importante salientar que ignoro qualquer contribuição de portadores minoritários à corrente sem comprometer o modelo. Além disso, é convencional na literatura omitir o sinal negativo da expressão [18]. Finalmente, a partir da Lei de Ohm, obtém-se uma expressão para a condutividade que é essencialmente o produto da densidade de buracos pela sua mobilidade

$$\sigma = e\mu p \tag{4}$$

Feitas estas considerações, explicitaremos as seguintes simplificações adotadas pelo modelo de Bernards-Malliaras de forma a facilitar a análise:

1. A mobilidade μ dos buracos é considerada constante;
2. A condutividade do canal desdopado é considerada nula;
3. A penetração de cátions no canal não produz nenhum efeito no semicondutor orgânico (mudança de morfologia, por exemplo);
4. Todas as densidades de carga são consideradas uniforme na grossura do canal;
5. Não ocorre nenhuma reação eletroquímica no eletrólito;
6. A capacitância do circuito iônico é considerada constante;

Segundo a consideração 3, conclui-se que, para o canal semicondutor se manter eletricamente neutro os buracos que desaparecem pelo processo de desdopagem não são recompensados por injeção de portadores no eletrodo de *drain*. O processo de desdopagem é feito, neste caso, pela injeção de cátions monovalentes no canal de volume $\upsilon = WTL$. A densidade linear de carga injetada é λ e assim, de acordo com a consideração 4, temos a seguinte relação para a concentração de portadores p no semicondutor polimérico:

$$p(x,t) = p_0 \left[1 - \frac{\lambda(x,t)}{\lambda_{\max}}\right] \tag{5}$$

onde $\lambda_{\max} \equiv ep_0WT$ é a carga máxima que pode ser injetada no canal.

Neste modelo, o circuito iônico é representado por um resistor R_e - que descreve a condutividade iônica r_e do eletrólito - em série com um capacitor C_d. O capacitor descreve o acúmulo de carga iônica no canal. Como a capacitância iônica do PEDOT:PSS é muito maior que a capacitância no eletrodo de *gate*, este último é ignorado. Usualmente, a capacitância C de um capacitor é definida a partir da carga acumulada neste quando há uma diferença de potencial entre os seus polos ($C = Q/V$); contudo, utilizarei aqui a capacitância volumétrica $c \equiv C/\upsilon$ [14]. Finalmente, a carga

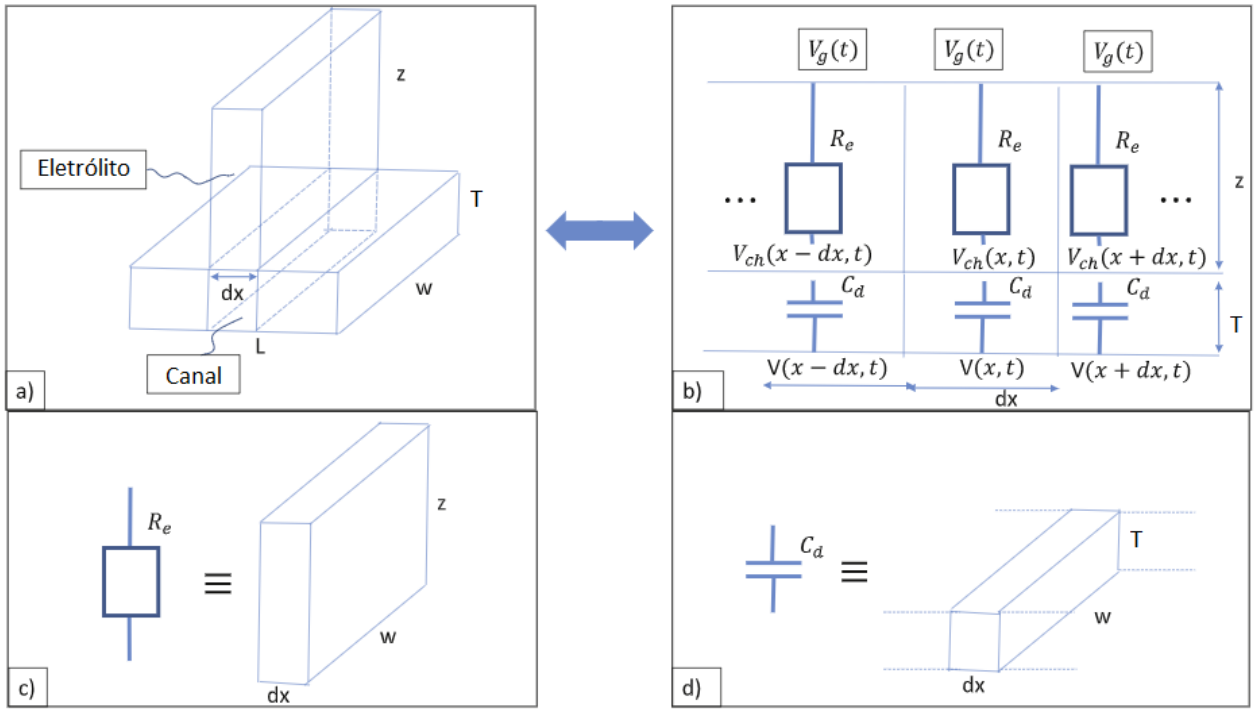

Figura 5: (a) Geometria do dispositivo ilustrando a fatia infinitesimal de canal e eletrólito; (b) Os circuitos equivalentes de cada fatia; (c) A resistência do eletrólito representando o mesmo; (d) A capacitância do canal representando o mesmo

total injetada é contabilizada a partir da injeção de carga em fatias infinitesimais do canal, tal como representado na figura 6 adaptada [21].

Na figura 6, V_{ch} é a diferença de potencial entre o eletrólito e o canal, $V(x)$ é o potencial ao longo do canal e V_g é o potencial aplicado na porta. Dessa forma, a carga injetada numa fatia infinitesimal é $dq(x,t) = [V_{ch} - V(x)]c_d WTdx$ e pela definição de densidade linear $\lambda \equiv dq/dx$ obtém-se

$$\lambda(x,t) = [V_{ch}(t) - V(x,t)]c_d WT \tag{6}$$

Além disso, o elemento de corrente iônica di que atravessa o eletrólito em direção à fatia obedece à relação ôhmica

$$R_e di(x,t) = V_g(t) - V_{ch}(x,t) \tag{7}$$

onde a resistência eletrolítica de uma fatia é $R_e = r_e Z/(Wdx)$ e, como corrente é definida como a derivada temporal da carga, obtém-se $di(x,t) = \partial dq(x,t)/\partial t$. Assim, combinando estas relações chegamos à equação diferencial

$$\frac{\partial \lambda(x,t)}{\partial t} = -\frac{\lambda(x,t)}{\tau} + \frac{c_d W T}{\tau}\left[V_g(t) - V(x,t)\right] \tag{8}$$

onde $\tau \equiv r_e c_d T Z$ é a constante de tempo característica do sistema e é parâmetro para o processo de desdopagem: aumenta-se Z, a resistência do sistema aumenta e se torna mais lento o processo de injeção de carga, da mesma forma, se aumenta-se T a capacitância do sistema aumenta e demora-se um tempo maior até a injeção total de carga.

Reconsiderando o circuito eletrônico e, de acordo com as simplificações assumidas, concluí-se a partir das equações 3 e 5

$$J(x,t) = e\mu\rho_o\left[1 - \frac{\lambda(x,t)}{\lambda_{\max}}\right]\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} \tag{9}$$

A equação 8 pode ser reescrita de uma maneira sugestiva da seguinte forma

$$\frac{\partial \lambda(x,t)}{\partial t} = -\frac{\lambda(x,t)}{\tau} + \frac{\lambda_{max}}{\tau}\left[\frac{V_g(t) - V(x,t)}{V_p}\right] \tag{10}$$

A **diferença de potencial de pinch-off** $V_p \equiv ep_0/c_d$ está associada ao ponto de saturação do transístor, ou seja, ao acúmulo máximo de carga iônica no canal. Em suma, o modelo é constituído a partir das duas equações diferenciais acopladas 9 e 10: conhecido λ no instante inicial, é possível encontrar V a partir de 9; conhecido V podemos encontrar um novo valor para λ a partir de 10 e repetir o processo de forma iterativa até convergir numericamente, no caso mais geral, num resultado satisfatório.

Entretanto, para se obter o **comportamento estacionário**, utilizarei a expressão para a densidade linear de carga no caso em que $V_G > V_D$. Assim sendo, é garantido que haverá desdopagem em toda a região do canal [22].

$$\lambda(x) = [V_g - V(x)]c_d W T \tag{11}$$

É importante notar a diferença que 11 possui em relação à 6. No caso estacionário não há mais corrente iônica i e não ocorre mais desdopagem, portanto a resistividade do eletrólito não causará nenhuma queda de potencial entre as superfícies deste e a carga injetada dependerá apenas da diferença entre o potencial V_g na porta e o perfil de potencial no canal $V(x)$. Finalmente, em conjunto com a expressão para a densidade de corrente 3 obtém-se o perfil de corrente $I(x) = WTJ(x)$ no canal e em seguida a corrente de dreno pela integração $I_{sd} = \int_0^L I(x)dx$ com as condições de contorno $V(x=0) = 0$ e $V(x=L) = V_d$

$$I_{sd} = \underbrace{\frac{e\mu p_0 W T}{L}}_{\equiv G}\left(1 - \frac{V_g - \frac{V_d}{2}}{V_p}\right)V_d \tag{12}$$

Consequentemente, fica estabelecido uma relação constitutiva entre as grandezas mensuráveis

do sistema - I_{sd}, V_g e V_d - de maneira que possibilita extrair os parâmetros G e V_p a partir de curvas experimentais em OECT's. Além do mais, este modelo proporciona um fator de mérito para os dispositivos a partir da relação

$$\frac{G}{V_p} = c_d \mu \frac{WT}{L} \tag{13}$$

Por conseguinte, o modelo de Bernards-Malliaras fornece uma maneira de caracterizar OECT's em regime estacionário a partir do produto $c_d\mu$ que contabiliza simultaneamente a capacitância volumétrica do canal para íons injetados a partir do eletrólito, também como para a mobilidade dos buracos no canal de PEDOT:PSS.

2.3.2 Modelo de Faria-Duong

Para descrever o **comportamento transiente** de OECT's, o modelo que apresentou melhor sucesso neste empreendimento dentre os modelos disponíveis na literatura foi o de Faria-Duong [19]. No comportamento transiente, ainda ocorre a desdopagem do canal polimérico pela injeção de íons. Dessa forma, durante este processo é alterada a disponibilidade de portadores que constituem a densidade de corrente, no caso do PEDOT:PSS, diminui-se a concentração de buracos. Considerando o caso em que não há nenhuma diferença de potencial V_{sd} entre o *drain* e o *source*, ao aplicarmos um potencial V_g na porta, a desdopagem acontece de maneira uniforme no comprimento do canal. Entretanto, no caso em que $V_{sd} \neq 0$, há um campo elétrico que produz a corrente e, consequentemente, um potencial não uniforme definido sobre o canal. Tal como qualquer corpo dotado de carga elétrica, os íons provenientes do elétrólito são sensíveis à este campo elétrico e, como resultado a desdopagem não será uniforme. A corrente iônica total representarei por I_g e esta se direciona do eletrodo de *gate* em direção aos eletrodos de *drain* e *source*. Pela não uniformidade do processo de desdopagem, a corrente iônica que contribui na constituição da corrente de dreno é fI_g onde f é um fator adimensional que representa a fração da corrente iônica que se direciona ao eletrodo de *drain* [19].

Dessa forma, o modelo de Faria-Duong concebe a corrente de dreno I_d como a composição de três correntes independentes:

$$I_d(t) = I_0 - fI_g(t) + \Delta I_{ch} = I_0 - fI_g(t) \pm g_m V_{ch}(t) \tag{14}$$

No modo de depleção, I_0 é a corrente inicial quando não há potencial na porta e é o maior valor de corrente durante o processo transiente no dispositivo (no modo de acumulação, em contrapartida, I_0 seria aproximadamente nula). A componente iônica fI_g foi descrita no parágrafo anterior e ΔI_{ch} é a variação da corrente estacionária no canal devido à desdopagem. A transcondutância é um parâmetro obtido experimentalmente e é definido como a variação na corrente de dreno devido à aplicação de um potencial V_g na porta. Logo,

$$g_m \equiv \frac{\partial I_{sd}}{\partial V_g} \quad \Rightarrow \quad \Delta I_{ch} = g_m \Delta V_{ch}(t) \tag{15}$$

É importante ressaltar que o sinal de g_m depende do tipo de desdopagem que está acontecendo no canal e dos portadores de carga em jogo neste processo. Além disso, Faria-Duong também se utiliza de um circuito equivalente para descrever as impedâncias do circuito iônico. Porém, em contraste com o modelo de Bernards-Malliaras, a interface eletrólito-canal será representada por um capacitor C_d em paralelo com um resistor R_d - neste modelo transiente, o resistor representa a possibilidade de troca de carga entre a espécie iônica e a cadeia conjugada polimérica (denominada de resistência de troca de carga, na terminologia físico-química) [19].

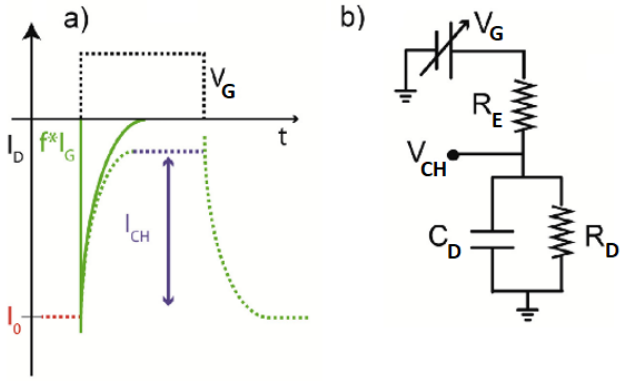

Figura 6: (a) Decomposição da corrente de dreno I_d na suas componentes (b) Circuito equivalente do modelo de Faria-Duong. Adaptado da fonte original [19]

Para calcular a corrente de dreno I_d segundo o circuito equivalente do modelo, precisa-se considerar a reatância dos elementos do circuito para se estabelecer a impedância do eletrólito e da interface eletrólito-canal. Considerando primeiramente as reatâncias no domínio do espaço 's', de Laplace, expressa-se as reatâncias de forma idêntica à formulação em termos da frequência ω:

$$Z_e = R_e \tag{16}$$

$$\frac{1}{Z_d} = \frac{1}{X_c} + \frac{1}{X_r} = sC_d + \frac{1}{R_d} \quad \Rightarrow \quad Z_d = \frac{R_d}{sC_dR_d + 1} \tag{17}$$

Segundo as Leis de Ohm e de Kirchhoff, obtém-se

$$(V_g - V_{ch}) = X_e I_g \tag{18}$$

$$V_{ch} = X_d I_g \tag{19}$$

Finalmente, considerando que é aplicado um pulso de tensão quadrado em V_g e utilizando as

expressões acima na equação 14, segundo as devidas manipulações algébricas em conjunto com a Transformada Inversa de Laplace, para se obter uma expressão em função do tempo, obtém-se

$$\begin{aligned} I_d(t) &= I_0 + \frac{V_0\left(g_m R_d - 1\right)}{R_d + R_e} - \frac{V_0 R_d\left(g_m R_e + 1\right)}{R_e\left(R_d + R_e\right)} \exp\left\{-\frac{R_d + R_e}{C_d R_d R_e} t\right\} \\ &= I_0 + \frac{V_0}{R_e}\left\{\frac{\tau}{C_d}\left[\left(g_m - \frac{1}{R_d}\right) - \left(g_m - \frac{1}{R_e}\right) e^{-t/\tau}\right]\right\} \end{aligned} \tag{20}$$

Portanto, a partir de um novo modelo de circuito equivalente proposto por Faria-Duong, caracteriza-se o comportamento transiente de OECT's através da constante de tempo

$$\tau \equiv \frac{C_d R_d R_e}{R_d + R_e} \tag{21}$$

que descreve os comportamentos resistivos e capacitivos do transporte de carga nos dispositivos, de forma a poder extrair estas características a partir de curvas experimentais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

De início, foram confeccionados filmes finos de PEDOT:PSS para análises preliminares. Para isso, o primeiro passo foi aprender como preparar os substratos para a deposição dos filmes: primeiramente, cortei os vidros em um tamanho adequado de 3x3 cm^2; a seguir, os substratos foram lavados em detergente neutro (Dextran), água mili-Q e álcool isopropílico - em todos estes processos os substratos passaram por 5 minutos de desagaficação e 15 minutos de sonificação numa sonificadora. Finalmente, os substratos foram submetidos à 10 minutos de luz UV, em um tratamento denominado de plasma de UV. Este tratamento, além de eliminar resquícios de moléculas orgânicas do substratos, também o hidrofiliza, modificando sua físico-química de superfície.

No que tange a preparação da solução do polímero condutor, PEDOT:PSS foi misturado com etileno glicol em 5% e com GOPS (3-Glicidiloxipropil)trimetoxissilano) em 1% em porcentagem de volume. O etileno glicol aumenta a condutividade do filme de polímero, induzindo uma separação de fase entre PSS e o PEDOT [15]. Como o PSS é um material puramente isolante, ao o separarmos do PEDOT (molécula conjugada), a condutividade final do filme aumenta. Em relação ao GOPS, este atua como um reticulador (do inglês *crosslinker*) ou seja, conecta as cadeias poliméricas, deixando o filme estável em ambientes aquosos de forma a resistir ao contato com os processos aquosos necessários e com o eletrólito. PEDOT:PSS é um material solúvel em água, na hipótese de não reticularmos o filme, o mesmo se dissolveria ao entrar em contato com o eletrólito aquoso. Sendo assim, a adição de reticuladores são essenciais para evitar a dissolução do filme durante a operação do transistor [23].

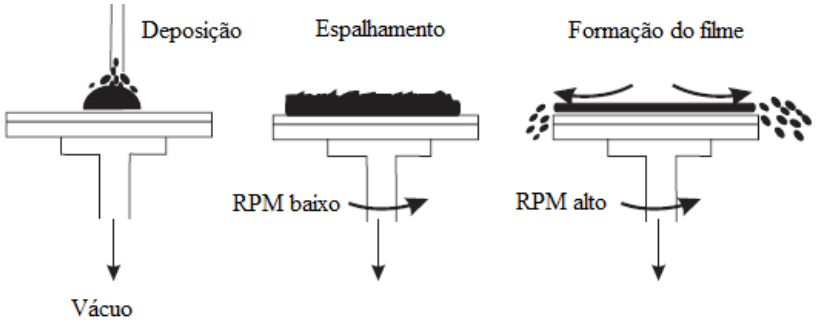

Figura 7: Representação esquemática do processo de *spincoating*. Adaptado da fonte original [2]

Finalmente, a solução é depositada sobre o substrato através da técnica de *spincoating*. Amplamente empregada na indústria de micro-fabricação eletrônica, a técnica de *spincoating* é utilizada para a deposição de camadas condutoras ou semicondutoras em forma de filmes finos. Primeiramente, é depositada a solução sobre um substrato que em seguida é rotacionado à milhares de revoluções por segundo. A força inercial (ou fictícia) centrífuga descrita a partir de um referencial com sistemas de coordenadas fixo no substrato em rotação atua sobre o fluido e faz com que este se espalhe sobre a superfície do substrato. A forma final do filme fino independe do volume inicial de solução depositada, entretanto, os fatores determinantes na distribuição da espessura do filme e na sua uniformidade são a viscosidade da solução (sendo esta dependente da densidade) e a velocidade angular final de rotação. É importante salientar que a espessura dos filmes diminui rapidamente no começo e depois se estabiliza para uma dada velocidade angular fixa de rotação [24]. Dessa forma, em todas as etapas em que utilizei o *spincoating*, os substratos foram rotacionados a uma velocidade angular de $2000\,\mathrm{RPM}$ durante 30 segundos. O intuito dessa técnica é espalhar a solução por todo a superfície do substrato produzindo assim filmes de espessura homogênea. As etapas envolvidas estão representadas na figura 7.

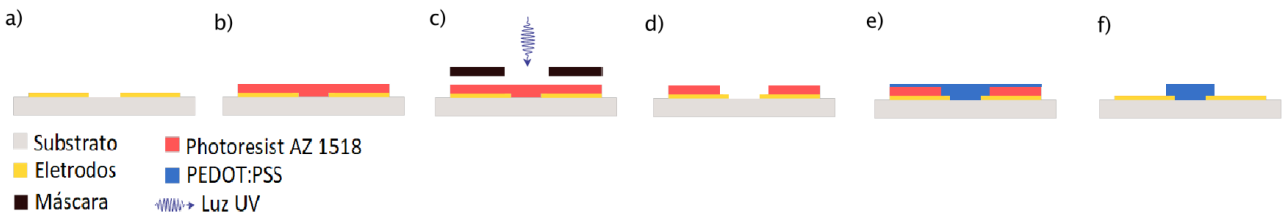

Figura 8: Representação em perfil do processo fotolitográfico: a) substrato de vidro com os eletrodos depositados, b) Deposição do *photoresist*, c) Alteração das propriedades do *photoresist* ao ser exposto à luz UV, d) Definição do canal pela remoção do *photoresist* com um *developer*, e) Deposição de PEDOT:PSS sobre o substrato e f) Remoção do *photoresist* restante em conjunto com o excesso de PEDOT:PSS

Para confeccionar os transistores eletroquímicos um processo semelhante ao anterior foi utili-

zado, porém, fazendo-se uso de uma técnica de fabricação de padrões, denominada de *fotolitografia*. Aqui, utilizamos a fotolitografia para definir a geometria do canal [25]. Vale destacar que eu participei da implementação desta técnica no Laboratório de Polímeros Bernhard Gross. Acompanhado do mestre Rafael Santiago, realizamos todo o processo de construção de máscaras e escolhas de materiais, além de otimização dos processos de deposição, cura e revelação das camadas utilizadas. O procedimento mais atualizado que desenvolvemos é o que se segue: primeiramente, substratos de vidros são limpos e sob eles evaporamos dois eletrodos metálicos de cromo (5 nm) e ouro (50 nm) paralelos, através da técnica de deposição por vaporização térmica (vide figura 8a). Em seguida, lavamos os substratos novamente e os submetemos ao processo de *plasma etching* para remover qualquer resíduo orgânico sobre os vidros. Logo em seguida, depositamos o *photoresist* AZ 1518 sobre os substratos à $1000\,\mathrm{RPM}$ durante 30 segundos. Os substratos são, então, colocados num *hotplate* durante 4 minutos para secar a solução (vide Figura 8b). Em seguida, utilizando a máscara de sombra apropriada (com o desenho que obteremos no canal), expomos os substratos à luz UV por 5 minutos. Nesta etapa, a região exposta à luz UV se torna solúvel, enquanto que a região sob a sombra da máscara permanece inalterada (esta etapa é ilustrada na 8c). O passo seguinte é o de submergir os substratos em um *developer* para dissolver o *photoresist* exposto e, assim, definir o canal para a deposição do PEDOT:PSS (ver 8d). Após realizar novamente o *plasma etching* nos substratos, a solução de PEDOT:PSS é depositada à $2000\,\mathrm{RPM}$ por 30 segundos sobre o canal (Figura 8e). Finalmente, os substratos são imersos numa solução de proporção 1:4 entre acetona e metanol para retirar o *photoresist* reticulado e eventuais resíduos de PEDOT:PSS sob os contatos metálicos (Figura 8f).

As dimensões do canal dos transistores confeccionados apresentaram uma largura e comprimento de $W = 0,7 \pm 0,05\,\mathrm{cm}$ e $L = 0,7 \pm 0,05\,\mathrm{cm}$, respectivamente. A espessura final do filme de PEDOT:PSS no dispositivo, medido através do *Perfilômetro* Dektak 150, foi de, aproximadamente, $T = 240 \pm 50\,\mathrm{nm}$ [26]. Os resultados apresentados a seguir tratam de um OECT com estas dimensões. A imagem de um dispositivo final é mostrada na Figura 9.

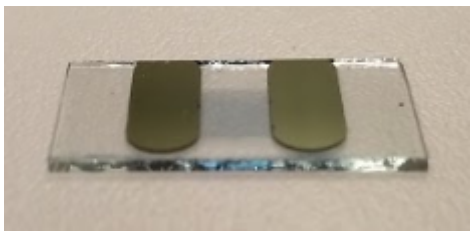

Figura 9: Exemplo de amostra confeccionada através do método de fotolitografia.

Após a confecção das amostras com o canal de PEDOT:PSS, finalizei a preparação dos transistores ao cobrir o canal com uma quantidade de eletrólito aquosos de KCl. Para isso, utilizei fatias grossas de fita 3M para delimitar um poço para confinar o eletrólito líquido e evitar vazamentos. As conexões elétricas para a realização das medidas foram realizadas utilizando uma *probestation*. Como

eletrodo de *gate* utilizei um eletrodo padrão de eletroquímica de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). As características elétricas foram obtidas utilizando uma unidade *Keithley 2600* de duplo canal automatizada pelo programa computacional *LabView*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 10, apresento os resultados preliminares da caracterização do estado estacionário do transistor eletroquímico fabricado. A característica de saída do dispositivo (Figura 10a) mostra que o transistor funcionou corretamente, apresentando um comportamento padrão e com correntes bastante altas (tratando-se de dispositivos poliméricos). Observa-se que, ao aplicar $V_g = 0.5\,\mathrm{V}$, a condutividade do canal esvaece quase por completo, desligando o transistor. Ao modelar-se as curvas da Figura 10a, podemos extrair importantes parâmetros da condutividade iônica e eletrônica no dispositivo, segundo o modelo de Bernards-Malliaras [18]. Na Figura 10b, apresento a medida de transferência do mesmo dispositivo e, logo ao lado, na Figura 10c, apresento a curva de transcondutância (obtida a partir da derivada da curva de transferência em relação à V_g); é notável os altos valores de transcondutância ($g_{m,max}$ aproximadamente de $8\,\mathrm{mS}$). Tais valores, de acordo com os encontrados na literatura, demonstram o sucesso no domínio da fabricação destes dispositivos [4].

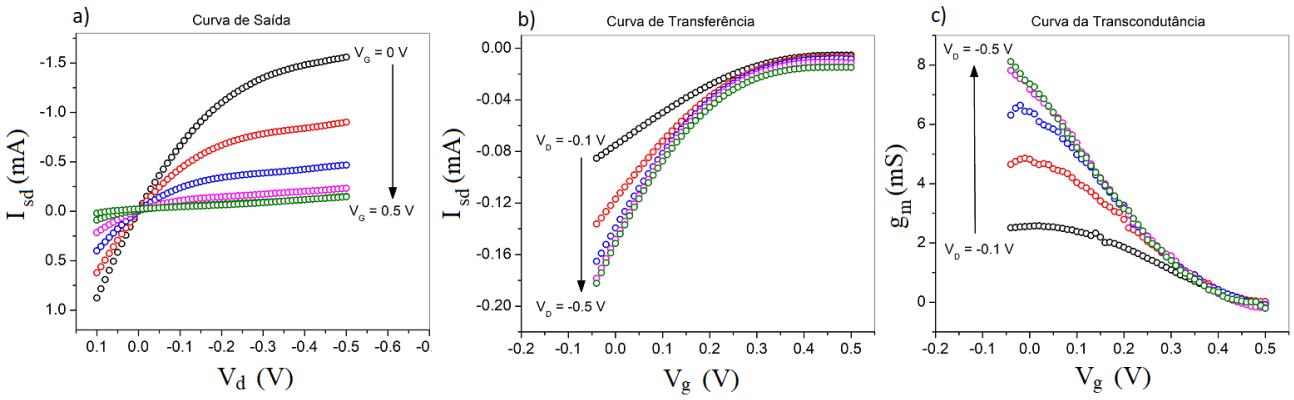

Figura 10: Medidas preliminares da característica elétrica do estado estacionário do transistor eletroquímico fabricado: a) Medida de Saída, b) Medida de transferência e c) Gráfico da Transcondutância do dispositivo em função da diferença de potencial de *gate*.

Na figura 11b, as linhas tracejadas representam os ajustes das curvas através do modelo de Bernard-Malliaras. Observe que o modelo ajusta muito bem a parte inicial, bem como a região de transição para saturação. No entanto, o ajuste não é tão preciso na região da corrente de saturação. Isto ocorre pois a equação 12 é quadrática em relação ao potencial do *drain* e assume-se a corrente de saturação como sendo o vértice da parábola. Apesar disso, em geral o modelo funciona muito bem e os parâmetros G e V_p podem ser diretamente obtidos no processo de ajuste da equação 12. Para os

dados analisados, obtive $G = 2,1 \pm 0,3\,\mathrm{mS}$ e $V_p = 0,62 \pm 0,03\,\mathrm{V}$. Utilizando a equação 13, pode-se calcular o fator de mérito $c_d\mu$ que foi de $140 \pm 40\,\mathrm{Fcm^{-1}V^{-1}s^{-1}}$. Tais valores estão em acordo com a literatura atual, validando o modelo, tornando-o modelo referência para descrições teóricas de curvas de transistores eletroquímicos [4][18][22].

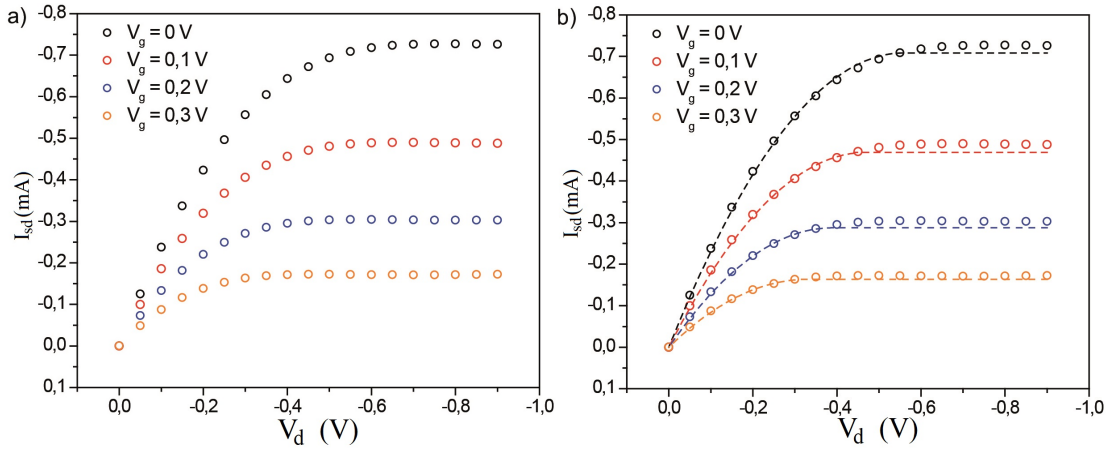

Figura 11: (a) Medidas de saída em um OECT de PEDOT:PSS com ênfase nos pontos de saturação; (b) Ajuste teórico utilizando o Modelo de Bernards-Malliaras.

Finalmente, realizei medidas do comportamento transiente dos OECTs, utilizando a Eq. 20. Nestas medidas, tensões pulsadas em série com duração de 10 segundos foram aplicadas no *gate* de Ag/AgCl e mediu-se as correntes entre o *gate* e o *source* e entre o *source* e o *drain*, em função do tempo, de forma a observar o comportamento exponencial e a estabilização das mesmas como evidência da mudança de condutividade no canal pela penetração de íons do eletrólito.

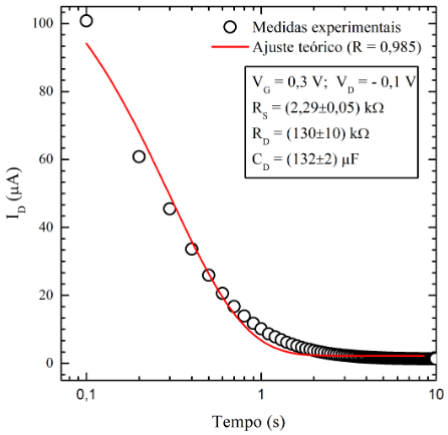

Figura 12: Comportamento da corrente de dreno I_{sd} durante um pulso no V_g para um OECT com canal de PEDOT:PSS e eletrólito de KCl (100 mM).

A partir da medida transiente do modelo de Faria-Duong, é possível obter a capacitância vo-

lumétrica $c_d = 26,9 \pm 0,4\,\mathrm{Fcm^{-3}}$ e desacoplar o fator de mérito. Esse desacoplamento permite investigar de maneira salutar os mecanismos de transporte ao comparar o comportamento de diferentes materiais que podem compor o canal de um OECT e entender como materiais com $c_d\mu$ semelhantes se diferenciam entre si. Assim, para o dispositivo confeccionado de PEDOT:PSS calcula-se a mobilidade $\mu = 5 \pm 1\,\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}}$.

	Íon	$c_d\,(\mathrm{Fcm^{-3}})$	$\mu\,(\mathrm{cm^2V^{-1}s^{-1}})$	$(c_d)(\mu)(\mathrm{Fcm^{-1}V^{-1}s^{-1}})$	$(c_d\mu)(\mathrm{Fcm^{-1}V^{-1}s^{-1}})$
Medidas	K^+	26,9 $\pm 0,4$	5 ± 1		140 ± 40
Inal[27]	Na^+	39 ± 3	1,9 ± 1.3	75 ± 51	47 ± 6

Tabela 1: Comparação dos parâmetros obtidos no projeto com a literatura para OECTs de PEDOT:PSS com etilenoglicol.

Na tabela 1, compara-se as medidas feitas com os valores reportados na literatura. Ao contrário do reportado, utilizei íons de potássio que são maiores do que íons de sódio e é de se esperar que a capacitância volumétrica obtida fosse menor, já que o raio e a natureza da solvatação do íon influenciam a mobilidade iônica [27]. Além disso, há a diferença da utilização do reticulador. Entretanto, as ordens de grandeza obtidas são compatíveis, tal como se pode observar pela grande faixa dos valores que são declarados na literatura.

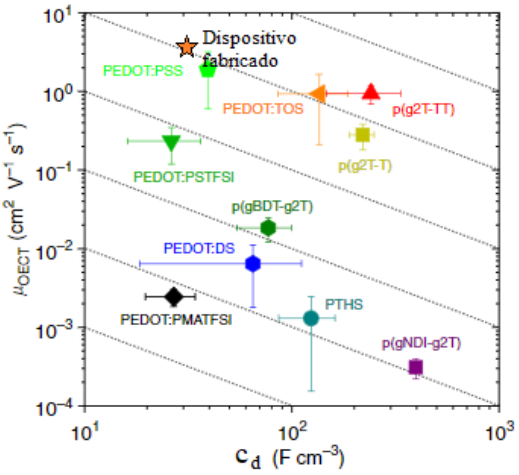

Figura 13: Parâmetros de OECTs para diferentes materiais e a localização do dispositivo fabricado no diagrama. Adaptado da fonte original [27].

É digno de nota o fato de que o produto característico $c_d\mu$ proveniente do modelo de Bernards-Malliaras para o caso estacionário possui pouca relevância para o comportamento transiente. Saliento que a transcondutância g_m não fornece nenhuma informação sobre o processo de desdopagem no tempo, já que o comportamento transiente depende da velocidade de penetração dos íons no canal e da taxa de extração de portadores de carga nos eletrodos de *source* e *drain*. Dessa forma, os modelos aqui apresentados mostram competência juntos ao possibilitar o desacoplamento do fator $c_d\mu$.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Primeiramente, discorri brevemente sobre o tema da eletrônica orgânica e sobre a exploração do seu potencial pela comunidade científica nos últimos anos. Em seguida, apresentei os fundamentos quânticos que determinam o comportamento eletrônico em polímeros conjugados e como a sua condutividade é controlada pela dopagem. Apresentei a arquitetura e o funcionamento dos Transístores Eletroquímicos Orgânicos baseados em PEDOTS:PSS e mostrei como são construídos os modelos bases que são utilizados para descrevê-los. O modelo de Bernard-Malliaras é bastante idealizado porém capaz de descrever com competência o comportamento estacionário dos transístores. Para descrever o comportamento transiente, dispus-me a utilizar o modelo de Faria-Duong que vem apresentando destaque entre os modelos menos idealizados para descrever esse regime. Os métodos de confecção foram apresentados com ênfase nas técnicas de spincoating e fotolitografia. Segundo as medidas tomadas e em conjunto com a análise dos dados reportados na literatura, conclui-se que foi obtido sucesso na reprodução dos dispositivos pela concordância das ordens de grandeza dos dados. As diferenças nos valores podem ser atribuídas às técnicas de confecção para a definição do canal e a sua uniformidade geométrica, mas também ao fato de que foi utilizado um eletrólito com íons maiores do que o convencional. Finalmente, destaquei como a utilização dos dois modelos são oportunas no desacoplamento do fator característico $c_d\mu$ de forma a possibilitar análises promissoras ao comparar diferentes materiais que podem compor o canal do OECT.

Entre os desafios presentes atualmente, destaco o refinamento dos modelos utilizados de forma a se tornarem menos idealizados. Os mecanismos de transporte de carga em materiais orgânicos e nas interfaces metal-orgânico são relativamente bem compreendidos e vem sendo incorporados em modelos mais sofisticados [23]. Entretanto, pouco se sabe sobre os mecanismos de penetração iônica em filmes orgânicos semicondutores, por exemplo, vem sendo formulados modelos que contabilizam o movimento lateral dos íons no canal durante a penetração pela utilização de equações diferenciais de difusão com as condições iniciais e de contorno adequadas na interface canal-eletrólito [28]. Mesmo com o avanço contínuo na síntese de novos materiais para otimizar estes dispositivos, pouco se conhece sobre a relação estrutura-função dos materiais utilizados que são essenciais no design racionalmente orientado de novos materiais. Dispositivos promissores com aplicações nos mais diversos âmbitos sendo exploradas são a ponta de lança do avanço tecnológico. Assim, o avanço da investigação científica, que possibilitará o design de uma nova geração de OECTs, se mostra como igualmente promissor.

REFERÊNCIAS

[1] Bengt Nordén e Eva Krutmeijer. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000*. The Royal Swedish Academy of Sciences, out. de 2000. URL: https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/press-release/.

[2] Michael C. Petty. *Molecular Electronics: From Principles to Practice*. 1ª ed. Wiley Series in Materials for Optoelectronic Applications. Wiley-Interscience, 2008. ISBN: 0470013087.

[3] Henry S. White, Gregg P. Kittlesen e Mark S. Wrighton. "Chemical Derivatization of an Array of Three Gold Microelectrodes with Polypyrrole: Fabrication of a Molecule-Based Transistor". Em: *Journal of the American Chemical Society* 106 (set. de 1984), pp. 5375–5377. DOI: 10.1021/ja00330a070.

[4] Dion Khodagholy et al. "High transconductance organic electrochemical transistors". Em: *Nature Communications* 4 (jul. de 2013), pp. 1–6. DOI: 10.1038/ncomms3133.

[5] Jonathan Rivnay et al. "Organic electrochemical transistors". Em: *Nature Reviews Materials* 3 (jan. de 2018), pp. 1–14. DOI: 10.1038/natrevmats.2017.86.

[6] Daniel A. Bernards et al. "Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors". Em: *Journal of Materials Chemistry* 18 (dez. de 2008), pp. 116–120. DOI: 10.1039/b713122d.

[7] Leslie H. Jimison et al. "Measurement of barrier tissue integrity with an organic electrochemical transistor". Em: *Advanced Materials* 24 (nov. de 2012), pp. 5919–5923. DOI: 10.1002/adma.201202612.

[8] Peter Atkins, Julio de Paula e James Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. 11ª ed. Oxford University Press, 2018. ISBN: 9780191082559.

[9] Paul A. Tipler e Ralph Llewellyn. *Modern Physics*. 6ª ed. W. H. Freeman, 2012. ISBN: 142925078X.

[10] David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2ª ed. Pearson, 2005. ISBN: 0131911759.

[11] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 8ª ed. Wiley, 2005. ISBN: 0471680575.

[12] Bryan Paulsen et al. "Organic mixed ionic–electronic conductors". Em: *Nature Materials* 19 (2020). DOI: 10.1038/s41563-019-0435-z.

[13] Jonathan Rivnay et al. "Organic Electrochemical Transistors with Maximum Transconductance at Zero Gate Bias". Em: *Advanced Materials* 25 (dez. de 2013), pp. 7010–7014. DOI: 10.1002/adma.201303080.

[14] Christopher M. Proctor, Jonathan Rivnay e George G. Malliaras. "Understanding volumetric capacitance in conducting polymers". Em: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 54 (ago. de 2016), pp. 1433–1436. DOI: 10.1002/polb.24038.

[15] Jonathan Rivnay et al. "Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers". Em: *Nature Communications* 7 (abr. de 2016), pp. 1–9. DOI: 10.1038/ncomms11287.

[16] Caizhi Liao e Feng Yan. "Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors". Em: *Polymer Reviews* 53.3 (jul. de 2013), pp. 352–406. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665.

[17] Jonathan Rivnay et al. “High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness”. Em: *Science Advances* 1 (mai. de 2015). DOI: 10.1126/sciadv.1400251.

[18] Daniel A. Bernards e George G. Malliaras. “Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors”. Em: *Advanced Functional Materials* 17 (nov. de 2007), pp. 3538–3544. DOI: 10.1002/adfm.200601239.

[19] Gregório C. Faria, Duc T. Duong e Alberto Salleo. “On the transient response of organic electrochemical transistors”. Em: *Organic Electronics* 45 (jun. de 2017), pp. 215–221. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.03.021.

[20] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. 4ª ed. Pearson, 2013. ISBN: 9781292021423.

[21] Vasileios Athanasiou et al. “On a generic theory of the organic electrochemical transistor dynamics”. Em: *Organic Electronics* 72 (set. de 2019), pp. 39–49. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.05.040.

[22] Renan Colucci et al. “Recent advances in modeling organic electrochemical transistors”. Em: *Flexible and Printed Electronics* 5 (jan. de 2020). DOI: 10.1088/2058-8585/AB601B.

[23] Renan Colucci et al. “Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices”. Em: *Synthetic Metals* 241 (jul. de 2018), pp. 47–53. DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.04.002.

[24] Warren W. Flack et al. “A mathematical model for spin coating of polymer resists”. Em: *Journal of Applied Physics* 56 (jun. de 1984), pp. 1199–1206. DOI: 10.1063/1.334049.

[25] Vedran Derek et al. “Micropatterning of organic electronic materials using a facile aqueous photolithographic process”. Em: *AIP Advances* 8 (out. de 2018), pp. 105–116. DOI: 10.1063/1.5052221.

[26] 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?” Universidade de São Paulo, fev. de 2020. DOI: 10.11606/D.76.2020.tde-15052020-151224.

[27] Sahika Inal, George G. Malliaras e Jonathan Rivnay. “Benchmarking organic mixed conductors for transistors”. Em: *Nature Communications* 8.1 (nov. de 2017), p. 1767. DOI: 10.1038/s41467-017-01812-w.

[28] Nicola Coppedè, Marco Villani e Francesco Gentile. “Diffusion Driven Selectivity in Organic Electrochemical Transistors”. Em: *Scientific Reports* 4.1 (mar. de 2014), p. 4297. DOI: 10.1038/srep04297.