

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Simulação das características elétricas transitórias de transistores eletroquímicos orgânicos:
Implementação de um modelo de deriva-difusão

Matheus André Torres Calil

Prof.Dr. Florian Steffen Günther

Rio Claro (SP)

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

MATHEUS ANDRÉ TORRES CALIL

SIMULAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS
TRANSITÓRIAS DE TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS
ORGÂNICOS: IMPLEMENTAÇÃO DE UM MODELO DE
DERIVA-DIFUSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Rio Claro - SP

2025

C153s	Calil, Matheus André Torres Simulação das características elétricas transitórias de transistores eletroquímicos orgânicos: implementação de um modelo de deriva-difusão / Matheus André Torres Calil. -- Rio Claro, 2025 39 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Florian Steffen Günther 1. Modelagem computacional. 2. Transistores eletroquímicos orgânicos. I. Título.
-------	---

MATHEUS ANDRÉ TORRES CALIL

SIMULAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS
TRANSITÓRIAS DE TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS
ORGÂNICOS: IMPLEMENTAÇÃO DE UM MODELO DE
DERIVA-DIFUSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Comissão Examinadora

Dr. Florian Steffen Günther (orientador)

Dr. Alexandre Mesquita

Dr. Everton Santos Medeiros

Rio Claro, 04 de novembro de 2025.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Unesp e ao instituto de física pela oportunidade. Em especial gostaria de agradecer meu orientador, Prof. Dr. Florian Steffen Günther, pelo estudo desenvolvido e pelas atividades criadas junto do grupo pontes com o obtivo de tirar um pouco da tensão dos ombros. Sei que essa época do ano é bastante corrida, por isso agradeço também os professores titulares da banca, Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi e Prof. Dr. Everton Santos Medeiros, e ao membro suplente, Prof. Dr. Alexandre Mesquita, pelo carinho e disposição. Gostaria de agradecer ao técnico André Paganotti Faber por ser uma pessoa incrível e carismática, sempre auxiliando o departamento com seu alto astral.

Gostaria de agradecer imensamente todos os meus familiares, meus pais, Eduardo e Edneia, e meus irmãos, Ariel e Davi, que tanto me apoiam. Às minhas avós, Maria de Lurdes e Edemir, que sempre foram presentes em minha vida, e para todos os meus tios e primos. Um agradecimento especial para minha namorada, Thabata Escobar, e para meus amigos, Pedro Prado, Enzo Giovannetti, Camila Ferro, Vinicius Barbosa, Thiago Chain, Rafael Salandin Moraes, Vinicius Picullo e à Ruth Andreza. Sem todos vocês eu jamais teria chegado aonde estou. Obrigado, de coração.

RESUMO

A eletrônica orgânica é um campo da ciência de alta relevância que busca alternativas e inovações sustentáveis. Dentro dela, um dos dispositivos em destaque é o transistor eletroquímico orgânico (OECT). Uma de suas características mais importantes é a de permitir a dopagem ou de-dopagem de um semicondutor através de um reservatório de íons, conhecido como eletrólito, e um eletrodo, chamado porta, que controla a quantidade de íons que entram e saem do OECT. Essa peculiaridade trouxe bastante atenção sobre esses dispositivos, rendendo diversos estudos e aplicações diferentes. No entanto, a base de estudos a cerca de OECTs é predominantemente experimental e, principalmente, em regimes estacionários, onde a concentração de íons ao longo do dispositivo é independente do tempo, evidenciando uma escassez de estudo teórico, especialmente sobre regime transitório, onde a concentração de íons varia com o tempo. Essa falta de foco pode ser explicada devido à ausência de uma solução analítica que descreva esse regime. Adicionalmente, nem todos os estudos teóricos desenvolvidos buscam incluir as características intrínsecas dos materiais em seus modelos. Com o propósito de corrigir esse problema, diversos estudos foram estabelecidos a fim de descrever o movimento iônico através de um processo por deriva, devido ao campo elétrico gerado no eletrodo de porta, e difusão. Este trabalho tem como foco propor uma solução numérica que possa descrever com precisão o regime transitório de um OECT. Para isso o estudo avalia dois modelos teóricos bem estabelecidos, Bernards-Malliaras (BM) e Coppedè-Villani-Gentile (CVG), e um modelo mais recente, Unigarro-Günther (UG), que buscou corrigir as inconsistências físicas presentes nos outros dois modelos, porém que se limita ao regime estacionário. A partir de elementos trazidos por esses modelos e uma análise estatística como solução da equação de Nernst-Planck. Esta monografia apresenta dados de regime transitório, no qual o sistema é simulado tempo o suficiente para que possa ser considerado estacionário, e os compara com a solução analítica proposta pelo modelo UG, para diferentes propriedades dos materiais. Embora existam espaços para melhoria, esta pesquisa alcançou um grau de precisão decente em seus resultados, fornecendo uma pequena contribuição para o estudo de corrente transitória em OECTs.

Palavras-chave: OECT; diferenças finitas; regime transitório.

ABSTRACT

Organic electronics is a highly relevant scientific field that seeks sustainable alternatives and innovations. Among its main devices, one of the most prominent is the organic electrochemical transistor (OECT). One of its most important features is the ability to dope or de-dope a semiconductor through an ion reservoir, known as the electrolyte, and an electrode, called the gate, which controls the number of ions entering and leaving the OECT. This distinctive property has drawn considerable attention to these devices, leading to numerous studies and diverse applications. However, the body of research on OECTs is predominantly experimental and mainly focused on steady-state regimes, where the ion concentration along the device is time-independent, revealing a scarcity of theoretical studies, particularly regarding the transient regime, in which the ion concentration varies over time. This lack of focus can be explained by the absence of an analytical solution that properly describes this regime. Additionally, not all theoretical studies developed so far include the intrinsic characteristics of the materials in their models. To address this issue, several works have been conducted to describe ionic motion through drift, caused by the electric field generated at the gate electrode, and diffusion processes. The present work aims to propose a numerical solution capable of accurately describing the transient regime of an OECT. To achieve this, the study evaluates two well-established theoretical models, Bernards-Malliaras (BM) and Coppedè-Villani-Gentile (CVG), as well as a more recent model, Unigarro-Günther (UG), which sought to correct the physical inconsistencies present in the previous two but remains limited to steady-state conditions. Building upon the elements introduced by these models and employing a statistical analysis as a solution to the Nernst–Planck equation, this term paper presents transient regime data, where the system is simulated for a sufficient period to reach steady-state conditions, and compares the results with the analytical solution proposed by the UG model for different material properties. Although there is still room for improvement, this research achieved a reasonable level of accuracy in its results, providing a modest yet meaningful contribution to the study of transient current behavior in OECTs.

Keywords: OECT; finite differences; transient regime.

Title: Simulation of electronic behavior during transient regime of organic electrochemical transistors: A drift-diffusion model implementation.

SUMÁRIO

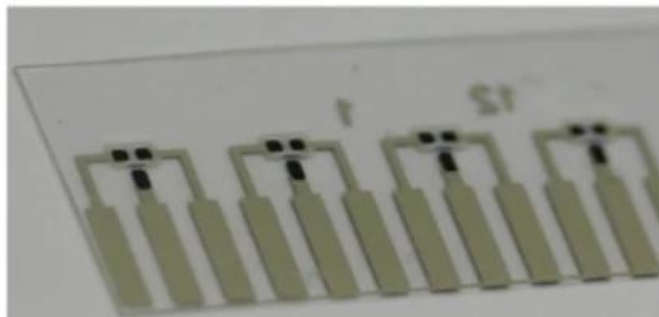
1	INTRODUÇÃO.....	7
2	REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1	Materiais orgânicos para dispositivos eletrônicos	10
2.1.1	<i>Eletrônica orgânica</i>	<i>10</i>
2.1.2	<i>Polímero conjugados e OMIECs.....</i>	<i>10</i>
2.1.3	<i>Transistores eletroquímicos orgânicos.....</i>	<i>12</i>
2.2	Modelagem teórica	13
2.2.1	<i>Modelo de Bernards e Malliaras</i>	<i>13</i>
2.3	Modelos baseados em deriva-difusão	15
2.3.1	<i>Coppedè-Villani-Gentile</i>	<i>16</i>
2.3.2	<i>Modelo de Unigarro-Günther</i>	<i>17</i>
2.4	Simulação de deriva-difusão	18
2.4.1	<i>Movimento aleatório.....</i>	<i>18</i>
2.5	Detalhes das implementações numéricas	20
2.5.1	<i>Diferenciais finitas.....</i>	<i>20</i>
2.5.2	<i>Computação e parâmetros</i>	<i>24</i>
2.5.3	<i>Condições de contorno</i>	<i>25</i>
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1	Deriva-difusão com contorno fechado	27
3.1.1	<i>Movimento aleatório.....</i>	<i>27</i>
3.1.2	<i>Distribuição probabilística e equação mestre</i>	<i>27</i>
3.2	Deriva-difusão em sistema de duas camadas.....	30
4	CONCLUSÃO	35
	REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

Os transistores são componentes fundamentais dos circuitos eletrônicos, sendo tradicionalmente fabricados com materiais semicondutores inorgânicos. Contudo, os transistores baseados em semicondutores orgânicos têm ganhado notória relevância (1). Este interesse é impulsionado pelas suas propriedades únicas e vantajosas, que incluem flexibilidade mecânica, biocompatibilidade e potencial para fabricação por técnicas de baixo custo, como a impressão em larga escala (2,3). Adicionalmente, a crescente necessidade de substituir elementos não renováveis e de reduzir o impacto ambiental da eletrônica convencional abre um campo amplo para o desenvolvimento destas tecnologias sustentáveis (4).

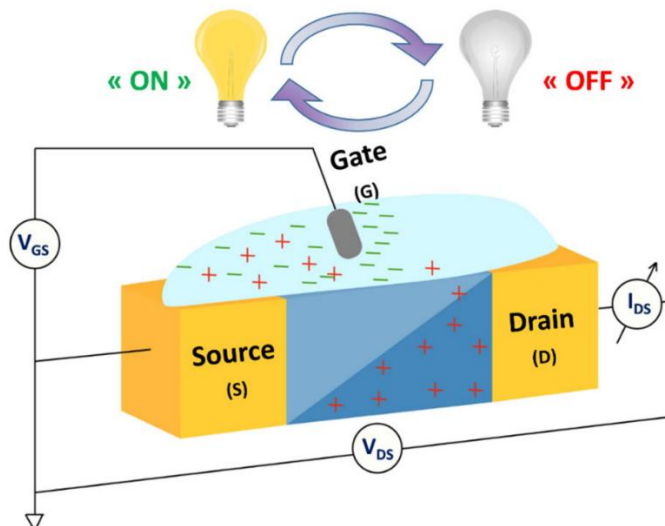
Um exemplo significativo e promissor neste domínio são os transistores eletroquímicos orgânicos (OECTs) (Figura 1). Estes dispositivos utilizam como componente central condutores orgânicos mistos iônico-eletrônicos (OMIECs), tipicamente polímeros condutores que podem transportar simultaneamente cargas elétricas, elétrons ou buracos, e íons (4,5). A operação de um OECT baseia-se na modulação da condutividade do canal de OMIEC através da inserção, dopagem ou extração de-dopagem, de íons provenientes de um eletrólito, sendo essa uma característica única de OMIECs e, portanto, de OECTs (1,5-7). Quando o eletrodo de porta é acionado, um fluxo íons de mesma polaridade tendem ao OMIEC, ampliando ou reduzindo a corrente, sendo esse um processo reversível (Figura 2).

Figura 1: Imagem microscópica de OECTs serigrafados, com canal feito do OMIEC chamado *PEDOT:PSS* e eletrodos à base de carbono.



Fonte: Sahalianov (2025) (6)

Figura 2: Ilustração de um OECT com movimento de cátions em direção ao semicondutor devido a um potencial, V_{GS} , positivo na porta (G), onde o potencial V_{DS} , negativo no dreno (D) e nulo na fonte (S), é considerado.



Fonte: Torres-Moya (2024) (7)

A arquitetura de um OECT distingue-os fundamentalmente de outros transistores convencionais, como transistores orgânicos de efeito de campo, pois convertem ativamente fluxos iônicos em corrente elétrica, funcionando como transdutores entre o domínio iônico e o eletrônico(1,8). Esta característica intrínseca torna-os candidatos ideais para aplicações de interfaceamento biológico, como sensores de glicose, neurotransmissores, ou em dispositivos eletrônicos implantáveis e vestíveis (4,8).

Os OECTs apresentam um conjunto de características atraentes, incluindo uma transcondutância alta em baixas tensões de operação, o que os torna extremamente sensíveis a estímulos bioquímicos(1,8). Apesar dos avanços recentes no seu desempenho, que se baseia, grande parte, em melhorias empíricas nos processos de fabricação e pela síntese de novos materiais, avanços teóricos que corroborem para a melhoria do entendimento do funcionamento do dispositivo são escassos (2,5).

Um dos motivos dessa diferença é devido às equações fundamentais da física e química, envolvendo eletroquímica, transporte de carga e fenômenos de interface, frequentemente não admitem soluções analíticas, tornando-se necessárias abordagens numéricas sofisticadas para simular com precisão o comportamento dos

OECTs, especificamente para regimes de corrente transitória, onde há movimento dos íons (2).

Neste trabalho buscamos investigar a modelagem teórica para OECTs e propor contribuições para uma solução numérica do movimento iônico dentro desse dispositivo, considerando características intrínsecas dos materiais, força Coulombiana e propriedades termodinâmicas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Materiais orgânicos para dispositivos eletrônicos

2.1.1 *Eletrônica orgânica*

A eletrônica orgânica é uma área da ciência que se dedica a materiais baseados em carbono. Esses materiais possibilitam a fabricação de dispositivos flexíveis, mais leves e mais baratos. Adicionalmente, técnicas de fabricação como impressão e revestimento permitem manufatura em larga escala, criando oportunidades para aplicações inovadoras e tecnologicamente acessíveis (9,10).

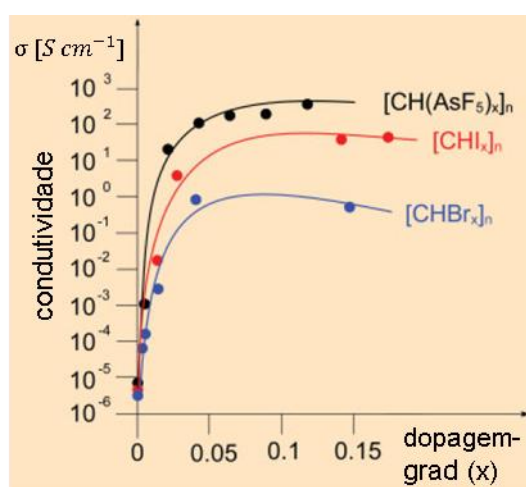
Os materiais orgânicos utilizados neste campo classificam-se principalmente em duas categorias: os condutores orgânicos, encarregados do transporte de corrente elétrica e amplamente utilizados em transistores; e os semicondutores orgânicos, que controlam o fluxo de elétrons e são aplicados em dispositivos como células solares orgânicas. Embora representem a alternativa mais promissora aos semicondutores tradicionais, permanecem desafios significativos relacionados à estabilidade dos materiais e à eficiência energética, quesitos que precisam ser superados para viabilizar sua adoção em larga escala (11-13).

2.1.2 *Polímero conjugados e OMIECs*

Dentro da eletrônica orgânica reside uma classe singular de materiais, chamados polímeros conjugados. O que distingue fundamentalmente estes compostos é a sua arquitetura molecular, caracterizada por uma sequência alternada de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia principal longa, constituído por unidades repetidas bem definidas, porém sem uma ordem estrutural de longo alcance, como a de cristais. Esta configuração não é meramente estrutural; a alternância entre ligações ao longo da cadeia polimérica pode ser distorcida, gerando um elétron desemparelhado. Essa região, conhecida como sóliton, ainda não é condutor de corrente elétrica, devido ao sóliton ser uma quase partícula sem carga. Através de um processo conhecido como dopagem, no qual esse polímero é exposto à outra substância capaz de remover esse elétron desemparelhado, é formado outra quase-partícula, chamada de pólaron, que permite transporte de carga. Polímeros conjugados que possuem compostos aromáticos em suas estruturas necessitam dois desses radicais, ou bipolaron (13-15).

Este princípio transforma tais polímeros, tradicionalmente vistos como isolantes, em semicondutores versáteis. A possibilidade de dopagem, ajustando suas propriedades elétricas de forma controlada, torna-os muito atraentes para aplicações de alta sensibilidade. Por meio de dopagens esses materiais têm sua condutividade aumentada em várias dimensões de grandeza, essa descoberta resultou no prêmio Nobel de química aos pesquisadores: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa(14,16) (Figura3).

Figura 3: Gráfico indicando o crescimento da condutividade de polímeros conjugados em função de seu grau de dopagem.

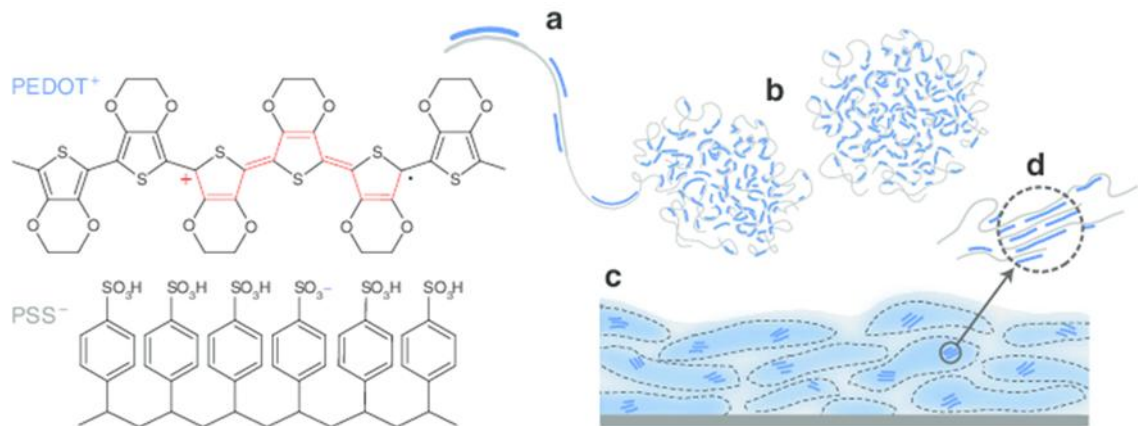


Fonte: Adaptado de Rehahn (2003) (14)

Foi precisamente esta fusão que deu origem aos OMIECs. A sua estrutura é projetada para permitir que a sua rede polimérica conduza corrente elétrica enquanto, simultaneamente, permite que íons se infiltrem e se movam através dela. Por isso, estes materiais diferem de simples condutores, traduzindo uma interação iônica para uma eletrônica, através de um processo de (des-)dopagem reversível (13).

Um OMIEC amplamente utilizado é o *PEDOT:PSS*, composto por poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (*PEDOT*⁺) e poliestirenosulfonato (*PSS*⁻) (Figura 4). Esse OMIEC é alvo de diversos estudos e é diversamente utilizado dentro do campo da eletrônica orgânica, por sua estabilidade, transparência no espectro visível, propriedades ópticas e alta condutividade. No caso desse polímero conjugado, o *PEDOT*⁺ é o material responsável pelo transporte de carga, enquanto o *PSS*⁻ estabiliza suas cargas positivas, não permitindo que o *PEDOT*⁺ apenas se neutralize com a passagem da corrente (17,18).

Figura 4: Ilustração da ligação química do *PEDOT:PSS* e sua cadeia polimérica.



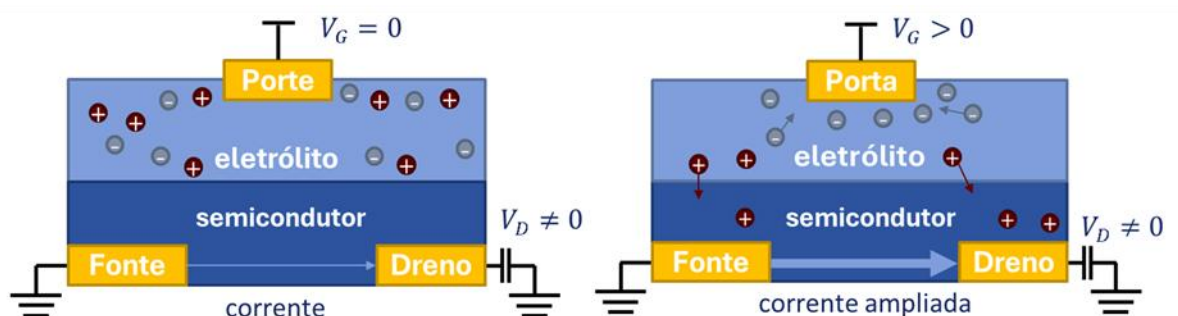
Fonte: Rivnay (2016) (15)

2.1.3 Transistores eletroquímicos orgânicos

Os OECTs representam uma classe de dispositivos com grande potencial na eletrônica orgânica. Como já mencionado, seu princípio de funcionamento possui algumas peculiaridades, referente a outros transistores, e isso inclui componentes únicos em sua estrutura. Em um OECT, a corrente elétrica que flui pelo canal ao longo do OMIEC, entre dois eletrodos, fonte e dreno, é controlada por um terceiro eletrodo, porta, que está imerso em um eletrólito (1).

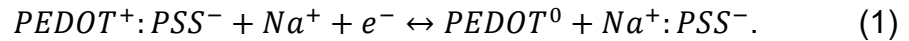
A modulação da corrente ocorre por meio de reações eletroquímicas. Ela é dependente da tensão aplicada na porta, que faz íons do eletrólito se moverem e penetrarem no canal de condução. A interação entre esses íons e as cargas do semicondutor altera a condutividade do material através de um processo de (des-)dopagem. Dependendo do material, o OECT pode operar em modo de depleção, onde a dopagem inicial é reduzida, ou em modo de acumulação, como mostrado na Figura 5, onde íons são incorporados pelo canal para aumentar a dopagem (19).

Figura 5: Ilustração de um OECT operando em modo de acumulação.



Fonte: Pelo autor (2025)

Para um semiconductor feito de *PEDOT:PSS* o OECT opera em modo de depleção, onde existe uma densidade de buracos inicial onde a corrente elétrica pode passar livremente, porém, quando um potencial elétrico é aplicado na porta, ocorre um processo de redução através de um cátion, de sódio, por exemplo, que neutraliza o *PEDOT:PSS* e elimina o buraco.



A resposta elétrica de um OECT pode ser analisada em duas fases. A resposta estacionária ocorre quando as reações e os fluxos iônicos atingem um equilíbrio, resultando em uma corrente constante. Já a resposta transitória descreve a variação da corrente ao longo do tempo, quando há uma mudança nas condições de operação, como a aplicação de um pulso de tensão. Esse comportamento dinâmico é governado principalmente pelo movimento dos íons, devido ao potencial elétrico aplicada na porta, e pelas reações eletroquímicas no canal, além de ser um processo reversível, quando aplicado um potencial contrário no eletrodo de porta. De forma geral, modelos teóricos utilizam a lei de Ohm para expressar a densidade de corrente ao longo do canal (19).

$$J(y) = \sigma \frac{dV(y)}{dy} = e\chi_e\rho \frac{dV(y)}{dy}. \quad (2)$$

Onde $J(y)$ é o fluxo de corrente iônica ao longo do canal, σ é a condutividade, e é a carga elementar, χ_e a mobilidade de carga, ρ os portadores de carga e $V(y)$ o potencial elétrico ao longo do canal.

2.2 Modelagem teórica

2.2.1 Modelo de Bernards e Malliaras

O modelo Bernards-Malliaras (BM) foi um dos primeiros modelos desenvolvidos e é utilizado amplamente até hoje. Contudo, falha em descrever com precisão os fenômenos físicos e químicos presentes no OECT. O modelo BM utiliza uma abordagem capacitiva entre a camada do canal e o eletrodo de porta, simplificando efeitos físicos do sistema (20). Para investigar a influência dos íons na corrente, BM a priori utiliza uma expressão para a densidade de buracos no OMIEC em função da quantidade de que íons penetram o material.

$$\rho(Q) = \rho_0 \left(1 - \frac{Q}{e\rho_0 v}\right). \quad (3)$$

Onde Q é a densidade de cátions que migram do eletrólito ao semicondutor, ρ_0 a densidade de buracos inicial, $\rho(Q)$ a densidade de buracos que interagiram com os cátions e v é o volume do semicondutor. Note que a medida de densidade desses cátions pelo volume do semicondutor, $\frac{Q}{v}$, pode ser uma interpretação para a concentração de íons, $\psi(x)$, dentro do semicondutor.

Como o modelo trata a injeção de íons do eletrólito ao semicondutor como um sistema capacitivo por elemento de volume, podemos expressar a densidade de cátions dependente da capacitância, dos potenciais de porta e do canal.

$$Q(y) = C(V_G - V_{ch}(y)). \quad (4)$$

Onde C é a capacitância, V_G o potencial aplicado na porta e $V_{ch}(y)$ o potencial do canal, na região de estudo. Podemos observar que existe uma relação $\frac{C}{v}$, chamado de capacitância volumétrica, ou c^* .

O modelo de BM possui uma equação para o regime de corrente estacionária e outra para o regime de corrente transitória. Em ambos os casos, considera-se um modelo unidimensional, dividindo o eixo y do OECT em n fatias, onde considera-se o eixo transversal ao y , que estuda o movimento do eletrólito ao semicondutor, aqui chamado de eixo x . Os diferentes potenciais gerados no meio são utilizados para descrever o comportamento da corrente em regime estacionário.

$$I_{ss} = G \left[1 - \frac{(V_G - V_{th} - \frac{1}{2}V_D)}{V_p} \right] V_D. \quad (5)$$

Onde V_G é o potencial aplicado na porta, V_{th} a tensão de Threshold, V_D o potencial aplicado no dreno e $V_p = \frac{e\rho_0}{c^*}$ é a diferença de potencial relacionada ao ponto de saturação do transistor e o potencial $V_{ch}(\vec{r})$ presente no canal. Nesse caso $G = \frac{Wde\chi e\rho_0}{L}$, tendo W como a largura do OECT, d é a altura e L o comprimento. É importante notar que essa expressão é válida para apenas um de nove regimes de operação do OECT.

Já o regime transitório da corrente possui uma dependência temporal até que um novo estado estacionário seja alcançado. Isso confere uma dependência de cargas iônicas em função do tempo, $Q(t)$.

$$I(t) = I_1 + I_2 = G \left(1 - \frac{Q(t)}{e\rho_0 v} \right) V_D - f \frac{dQ(t)}{dt}. \quad (6)$$

Onde f é um fator de correção para compensar a desconsideração da variação espacial do efeito de (des-)dopagem e $Q(t)$ é a absorção de carga iônica do semicondutor em função do tempo.

O modelo BM desconsiderando as propriedades intrínsecas dos materiais e não descreve os fenômenos físicos presentes com precisão. Adicionalmente não representa bem o comportamento experimental da corrente de dreno. Em resumo, é um modelo que simplifica o comportamento do dispositivo.

2.3 Modelos baseados em deriva-difusão

Para entender os modelos baseados em deriva-difusão, primeiro estudamos suas partes em uma dimensão espacial (19). O movimento dos íons devido a colisões com moléculas menores é chamado de movimento Browniano ou difusão. Esse movimento é descrito por duas equações, conhecidas como leis de Fick. A primeira implica que o movimento dos íons tende a direção contrária ao gradiente de concentração dos íons, sendo proporcional ao coeficiente de difusão do meio.

$$J_D(x) = -D \frac{d}{dx} \psi(x). \quad (7)$$

Sendo $J_D(x)$ o fluxo iônico ao longo do eixo x e $\psi(x)$ a concentração iônica no mesmo eixo. A segunda lei de Fick confere o desenvolvimento temporal da difusão, enquanto garante a preservação das partículas sob fronteiras fechadas.

$$\frac{d\psi(x)}{dt} = -\frac{d}{dx} J(x). \quad (8)$$

Quando um campo elétrico é aplicado no eletrodo de porta, os íons são expostos a uma força e tendem a essa mesma direção, quando possuem carga oposta à do campo, ou à direção contrária, quando possuem carga igual à do campo.

Devido a presença de deriva e difusão no sistema, a equação que melhor representa o movimento iônico é a de Nernst-Planck.

$$J(x) = J_D + J_E = -D \frac{d}{dx} \psi(x) + \chi z e \psi(x) E(x). \quad (9)$$

Com um termo para o fluxo de difusão e outro de deriva. Para que haja uma dependência do coeficiente de difusão no fluxo de deriva, podemos usar a relação entre o coeficiente de difusão D e a mobilidade χ de Albert Einstein.

$$D = \chi k_B T^a. \quad (10)$$

Dessa forma, podemos reescrever a equação (9).

$$J(x) = J_D + J_E = -D \frac{d}{dx} \psi(x) + \beta \psi(x) E(x). \quad (11)$$

$$\beta = \frac{zeD}{k_B T a}. \quad (12)$$

As leis de Fick foram criadas com base no gradiente de concentração do meio, podemos, entretanto, analisar o gradiente do potencial químico (19), detalhando melhor o movimento iônico. Podemos então admitir uma equação para fatias unidimensionais do OECT, abordando de forma diferente cada fatia para um campo elétrico não uniforme, por exemplo. Para isso assumimos o movimento na direção x de acordo com a equação de Nernst-Planck, o fator Δy sendo o número de fatias e movimento nulo em z .

$$J(x) = -\left(D \frac{d}{dx} \psi(x) - \frac{D}{RT} \psi(x) \frac{d}{dx} \bar{\mu}\right). \quad (13)$$

$$\bar{\mu} = \mu(x) + zFV(x). \quad (14)$$

Sendo $F = eN_a$, onde N_a é o número de avogadro, e $R = N_a k_b$.

2.3.1 Coppedè-Villani-Gentile

O modelo de Coppedè-Villani-Gentile (CVG) (21) utiliza da equação (13) de deriva-difusão, considerando o potencial químico padrão constante. Assim, o termo $\frac{d}{dx} \mu(x)$ da equação desaparece. Em cima disso, o modelo CVG considere um potencial elétrico linear, ou seja, um campo elétrico constante e um único coeficiente de difusão para todas as regiões do OECT. Então, o modelo CVG aborda as seguintes condições de contorno:

$$\psi(x, t = 0) = \psi_0; 0 < x < l, \quad (15)$$

$$\psi(x = 0, t) = 0; t > 0, \quad (16)$$

$$\psi(x = \infty, t) = 0; t > 0. \quad (17)$$

O que implica em fronteiras abertas. A solução proposta pelo modelo CVG se dá como segue.

$$\psi(x, t) = \psi_0(\theta(x, t) - \Phi(x, t)). \quad (18)$$

$$\theta(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{x - \beta E}{2\sqrt{Dt}} \right] + \frac{1}{2} e^{\beta E x / D} \operatorname{erf} \left[\frac{x + \beta E t}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (19)$$

$$\Phi(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{x - l - \beta E t}{2\sqrt{Dt}} \right] + \frac{1}{2} e^{\beta E x / D} \operatorname{erf} \left[\frac{x + l + \beta E t}{2\sqrt{Dt}} \right]. \quad (20)$$

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-\tau^2} d\tau. \quad (21)$$

Onde l é a altura do eletrólito e β é o mesmo da equação (12). A solução permite determinar o total de carga iônica, $Q(t)$, transportado ao semicondutor, que pode ser calculada pela integral com relação ao tempo na interface entre o eletrólito e o semicondutor. Portanto, a carga é dada por:

$$Q(t) = N_a e S \int_0^t J(x = l, \tau) d\tau = N_a e S \int_0^t \left(\beta E \psi(l, \tau) - D \frac{d\psi}{dx} \right) d\tau. \quad (22)$$

Essa equação estabelece a relação de $Q(t)$ que entra no semiconductor com o coeficiente de difusão.

O modelo utilizado por CVG, e sua equipe, para calcular a densidade de íons em semicondutores orgânicos é limitado. Ele não representa realisticamente os OECTs porque se baseia em condições que não correspondem à realidade experimental, como fronteiras abertas, campo elétrico constante, único coeficiente de difusão para o OECT e potencial químico constante. Portanto, a solução analítica deles só é válida para sistemas muito específicos, sendo necessário adotar outros métodos para modelar OECTs com maior precisão.

2.3.2 Modelo de Unigarro-Günther

Para o modelo Unigarro-Günther (UG) (22) as condições de contorno incluem fronteiras fechadas.

$$J(x = 0, t) = 0. \quad (23)$$

$$J(x = d_{el} + d_{sc}, t) = 0. \quad (24)$$

O modelo também permite uma caracterização mais detalhada, separadamente, para o semiconductor e eletrólito. Considerando cada região como homogêneas, seriam dependentes de coeficientes de difusão D_{el} e D_{sc} , e potenciais químicos $\mu_{0,el}$ e $\mu_{0,sc}$. Quanto ao potencial elétrico, consideramos a aproximação de Born-Oppenheimer (19) dentro do OMIEC, gerando uma mobilidade puramente devido a difusão e potencial químico nessa região (22). Porém, para o eletrólito, assume-se um campo não uniforme e resultante da diferença entre o potencial gerado pela porta e pelo canal.

$$E_{el}(0 \leq x < d_{el}) = \frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\Delta V}{d_{el}}. \quad (25)$$

$$\text{Onde: } \Delta V = V_g - V_{ch}. \quad (26)$$

O campo elétrico não será não uniforme apenas em x , mas em y também, caso V_{ch} varie para cada fatia.

Sob o estado estacionário, ou seja, quando $\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = 0$, a equação de Nernst-Planck pode ser resolvida analiticamente.

$$\psi = \begin{cases} \Omega \exp(\lambda(x - d_{el})), & 0 \leq x < d_{el} \\ \Omega E, & d_{el} \leq x \leq d_{el} + d_{sc} \end{cases}. \quad (27)$$

$$\Omega = \frac{\lambda \psi_0 d_{el}}{1 - \exp(-\lambda d_{el}) + \lambda \Xi d_{sc}}. \quad (28)$$

$$\lambda = z\alpha \frac{V_g - V_{ch}}{d_{el}}. \quad (29)$$

$$\Xi = \exp\left(\frac{\Delta\mu_0}{RT}\right). \quad (30)$$

Onde ψ_0 refere-se à distribuição inicial de íons no eletrólito antes do contato com o OMIEC e $\alpha =$. Essa abordagem mostra que os íons tendem a um dos materiais de acordo com a diferença do potencial químico entre eles, exatamente como o esperado entre dois materiais de propriedades diferentes. Por fim, é estabelecido uma relação entre concentração de íons e a carga iônica total, no volume da fatia do canal.

$$Q_{ion}(\Delta V) = vez^2 \frac{\psi_0 \alpha \Delta V \Xi}{1 - \exp(-z\alpha \Delta V) + z\alpha \Delta V \frac{d_{sc}}{d_{el}} \Xi}. \quad (31)$$

O modelo UG segue um avanço na relação entre dados experimentais que representem o comportamento de um OECT e a representação física o comportamento dos íons e suas causas. Contudo, para a solução analítica proposta, o modelo UG limita-se ao estado estacionário de um OECT, onde $\psi(x)$ é considerado constante e a segunda lei de Fick é, portanto, nula. Uma abordagem numérica pode ser a chave para vincular essa solução estacionária a uma transitória.

2.4 Simulação de deriva-difusão

2.4.1 Movimento aleatório

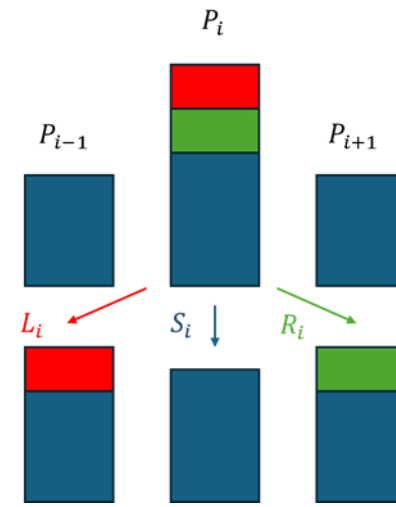
A descrição do movimento aleatório é um problema característico da difusão e da mecânica estatística, onde descreve-se o trajeto de uma partícula em um eixo através de probabilidade. No caso de um íon, presente no eletrólito, submetido apenas a difusão, a probabilidade de ir para a esquerda, direita ou de manter-se no ponto de um eixo x . Logo o perfil de concentração de íons se dá por meio de uma gaussiana, que tende a uma distribuição uniforme ao longo do eixo, tomando uma forma cada vez mais definida conforme aumenta-se o número de íons. Contudo o perfil sofre alteração quando se aplica um campo elétrico e ainda mais com a mudança de uma camada, eletrólito, para duas camadas, adicionando o semiconductor, devido a diferença de potencial químico, coeficiente de difusão e campo elétrico entres ambos, esse último sendo inexistente no semiconductor. Como nosso sistema trata de uma integração de dois meios diferentes, combinamos ambos em um único eixo x discretizado, com i pontos(23).

Uma proposta de solução simples para o problema do movimento aleatório com movimento para cada lado, pode ser representado como segue.

$$p_i(t + \Delta t) = p_{i-1}(t) \cdot R_{i-1} + p_{i+1}(t) \cdot L_{i+1} + p_i(t) \cdot S_i. \quad (32)$$

Onde $p_i(t)$ é a probabilidade de encontrar o íon em um ponto e determinado tempo, L é definido como a probabilidade do íon vir do ponto à direita, $i + 1$, para o ponto i , representando um movimento da direita para à esquerda; R a de vir do ponto à esquerda, $i - 1$, para o ponto i , representando um movimento da esquerda para à direita; e S segue sendo a probabilidade de manter-se no ponto (Figura 7).

Figura 6: Ilustração de uma iteração $t + \Delta t$ sobre um ponto P_i .



Fonte: Pelo autor (2025)

É importante que haja conservação das probabilidades em cada ponto, além dos valores de L_i , R_i e S_i serem sempre positivos.

$$\sum_{i=1}^k p_i = L_i + R_i + S_i = 1. \quad (33)$$

Para a simulação computacional, entretanto, a equação matricial é muito mais otimizada com relação a iteração ponto a ponto que a eq. (32) propõe. Logo, para iterações de $t + \Delta t$, propusemos uma matriz A_{ij} , onde $i = j$, que contém as probabilidades de mobilidade dos íons e uma matriz vetor coluna $\vec{p}$, cujo número de linhas é, também, igual a i , para que, então, o produto entre ambas resulte em exatamente uma iteração de Δt .

$$M = \frac{1}{\Delta t} \begin{pmatrix} S_1 + L_1 & L_2 & 0 \\ R_1 & S_2 & \ddots \\ 0 & \ddots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \vec{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_f \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Onde, na primeira coluna, a coordenada $M_{1,1} = S_1 + L_1$ e, na última, $M_{i,j} = S_f + R_f$. Esses parâmetros são necessários para garantir a equação (33). Adicionalmente, a matriz A representa a passagem do tempo.

$$\vec{p}(t + \Delta t) = A\vec{p}(t) + \Delta t \cdot \vec{p}(t) = M\vec{p}(t). \quad (35)$$

$$\vec{p}(t + 2\Delta t) = M^2\vec{p}(t) \dots \vec{p}(t + n\Delta t) = M^n\vec{p}(t). \quad (36)$$

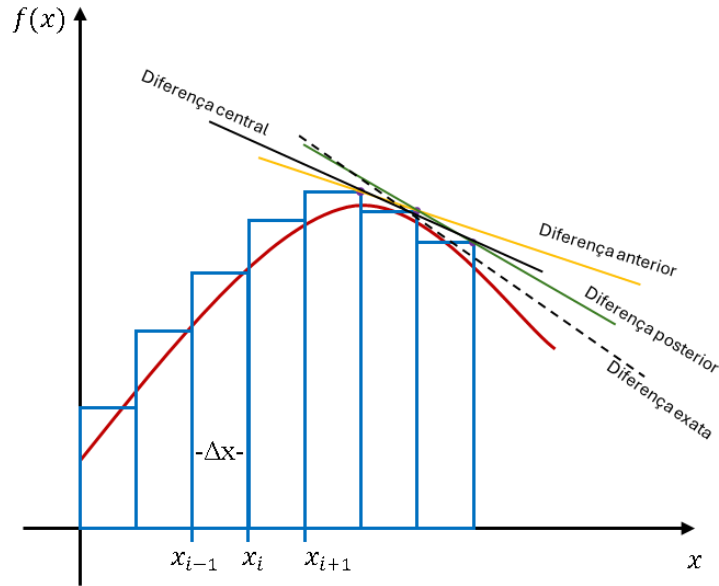
Sendo n igual ao número de iterações que o sistema já sofreu. Essa ferramenta, chamada de equação mestre (24), acelera a simulação computacional proporcionalmente a n . Um impecíleo importante a ser considerado, é o da perda de detalhes do movimento iônico em cada iteração, o que pode ser solucionado ao reduzir n .

2.5 Detalhes das implementações numéricas

2.5.1 Diferenciais finitas

Um artifício matemático de suma importância é o de reduzir derivadas em pequenas diferenças finitas, permitindo que diversos problemas possam ser resolvidos de forma numérica. Esse método de solução para o cálculo diferencial é fortemente ligado ao gradiente gerado para a interpretação do sistema, reduzir o espaço entre pontos pode ser um artifício para o aumento de precisão. A Figura 8 exemplifica como a diferencial de um ponto pode ser aproximada usando os dois pontos mais próximos (25).

Figura 7: Ilustração das retas traçadas para aproximações por diferenças finitas e o gradiente estabelecido.



Fonte: Pelo autor (2025)

A técnica em questão consiste em aproximar o ponto x_i com a diferença entre os dois pontos mais próximos, x_{i-1} e x_{i+1} .

$$\left(\frac{df(x_i)}{dx}\right)_{x=x_i} \approx \begin{cases} \frac{f(x_{i+1})-f(x_i)}{x_{i+1}-x_i} & \text{Diferença posterior} \\ \frac{f(x_i)-f(x_{i-1}))}{x_i-x_{i-1}} & \text{Diferença anterior} \\ \frac{f(x_{i+1})-f(x_{i-1}))}{x_{i+1}-x_{i-1}} & \text{Diferença central} \end{cases} \quad (37)$$

Contudo, a primeira derivada já faz parte da equação para deriva-difusão e precisamos derivar novamente para que haja iterações de $t \rightarrow t + \Delta t$. Então é necessário que a segunda derivada também possa ser descrita como uma diferença finita.

$$\left(\frac{d^2f(x_i)}{dx^2}\right)_{x=x_i} \approx \begin{cases} \frac{f(x_{i+1})-2f(x_i)+f(x_{i-1}))}{(x_{i+1}-x_{i-1})^2} & \text{Diferença posterior} \\ \frac{f(x_i)-2f(x_{i-1})+f(x_{i-2}))}{(x_i-x_{i-1})^2} & \text{Diferença anterior} \\ \frac{f(x_{i+1})-2f(x_i)+f(x_{i-1}))}{(x_{i+1}-x_{i-1})^2} & \text{Diferença central} \end{cases} \quad (38)$$

Com isso em mente, podemos aplicar a segunda lei de Fick sob a equação Nernst-Planck, para depois converter as direciais de interesse em diferenças finitas.

$$\frac{d}{dt} \psi = -\frac{d}{dx} j(x) = \frac{d}{dx} [D(\psi'(x) - \lambda \psi(x)E(x) + \beta \psi(x)\mu'(x))] \quad (39)$$

Onde $\beta = \frac{1}{RT}$ e $\lambda = \frac{zF}{RT}$.

Aplicando a regra do produto e separando termos comuns ao coeficiente de difusão e sua primeira derivada.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\psi &= D'(x) [\psi'(x) - \lambda \psi(x) E(x) + \beta \psi(x) \mu'(x)] + \\ &+ D(x) [\psi''(x) - \lambda \psi'(x) E(x) - \lambda \psi(x) E'(x) + \beta \psi'(x) \mu'(x) + \beta \psi(x) \mu''(x)]. \end{aligned} \quad (40)$$

Separamos em termos de $\psi(x)$, $\psi'(x)$ e $\psi''(x)$.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\psi &= \psi(x) [-\lambda D'(x) E(x) + \beta D'(x) \mu'(x) - \lambda D(x) E'(x) + \beta D(x) \mu''(x)] + \\ &+ \psi'(x) [D'(x) - \lambda D(x) E(x) + \beta D(x) \mu'(x)] + \psi''(x) [D(x)]. \end{aligned} \quad (41)$$

Assim ficam os termos, isolados por diferenciais de concentração, para a segunda lei de Fick aplicada na equação de Nernst-Planck. O próximo passo é aplicar a equação (38) para diferenciais finitas em relação ao tempo.

$$\frac{d}{dt}\psi = \frac{\psi(t+\Delta t) - \psi(t)}{\Delta t}. \quad (42)$$

Nosso ponto de interesse é a concentração de íons em $t + \Delta t$, portanto devemos isolar $\psi(t + \Delta t)$.

$$\psi(t + \Delta t) = \psi(t) + \Delta t \frac{d}{dt}\psi. \quad (43)$$

A equação (38) também deve ser aplicada para as diferenciais espaciais da concentração. Primeiramente definindo o gradiente de pontos para o eixo x .

$$x = n \Delta x. \quad (44)$$

E ψ dependente dos pontos no eixo.

$$\psi(x) \rightarrow \psi_n. \quad (45)$$

Então definimos a derivada espacial de primeira ordem.

$$\psi'_n = \frac{\psi_{n+1} - \psi_{n-1}}{2\Delta x}. \quad (46)$$

E, com a eq. (39), a de Segunda ordem.

$$\psi''_n = \frac{\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n}{\Delta x^2}. \quad (47)$$

Sendo ψ_{n+1} a probabilidade de um íon se mover ao ponto $n + 1$, para a direita; ψ_{n-1} ao ponto $n - 1$, à esquerda; e ψ_n a de permanecer no ponto n . Por fim aplicamos as equação (46) e (47) na equação (41), logo, tal qual a equação (32), $\psi(t + \Delta t)$ terá três componentes.

$$\psi_{n+1} \left[\Delta t \left(\frac{D_{n+1}}{\Delta x^2} + \frac{1}{2\Delta x} (D'_{n+1} - \lambda D_{n+1} E_{n+1} + \beta D_{n+1} \mu'_{n+1}) \right) \right] = \psi_{n+1} L_{n+1}. \quad (48)$$

$$\psi_{n-1} \left[\Delta t \left(\frac{D_{n-1}}{\Delta x^2} - \frac{1}{2\Delta x} (D'_{n-1} - \lambda D_{n-1} E_{n-1} + \beta D_{n-1} \mu'_{n-1}) \right) \right] = \psi_{n-1} R_{n-1}. \quad (49)$$

$$\psi_n \left[1 + \Delta t \left(-\lambda D'_n E_n + \beta D'_n \mu'_n - \lambda D_n E'_n + \beta D_n \mu''_n - \frac{2D_n}{\Delta x^2} \right) \right] = \psi_n S_n. \quad (50)$$

Onde L_{n+1} é a contribuição que vem do ponto $n + 1$, da direita para a esquerda; R_{n-1} a contribuição do ponto $n - 1$, do ponto à esquerda para a direita; e S_n a contribuição que permanece no ponto n . Com o objetivo aumentar a conservação de partículas, a soma dos valores de L_n , R_n e S_n deve ter a maior proximidade a 1 possível.

É importante notar que para a maioria dos pontos alguns desses termos não contribuirão para a equação. O coeficiente de difusão, por exemplo, é o mesmo ao longo do eixo para o eletrólito e só muda quando o eixo passa a considerar o semiconductor, portanto sua diferencial, D'_n , será não nula apenas na interface entre os dois. Isso também vale para o potencial químico e campo elétrico. Portanto, para os pontos fora da interface consideramos as expressões se encurtam.

$$L_n = \Delta t \left(\frac{D_{n-1}}{\Delta x^2} + \frac{1}{2\Delta x} (-\lambda D_{n-1} E_{n-1}) \right). \quad (51)$$

$$R_n = \Delta t \left(\frac{D_{n+1}}{\Delta x^2} + \frac{1}{2\Delta x} (-\lambda D_{n+1} E_{n+1}) \right). \quad (52)$$

$$S_n = 1 + \Delta t \left(-\frac{2D_n}{\Delta x^2} \right). \quad (53)$$

Sendo a influência do campo elétrica, nula no semiconductor, devido à aproximação de Born-Oppenheimer (19).

Devido a diferença do potencial químico na interface, contudo, a conservação de partículas é comprometida, ou seja, $\sum \psi_n \neq 1$. Uma das formas de melhorar esse problema é considerando a primeira derivada do potencial químico, utilizando novamente a aproximação para diferenças finitas.

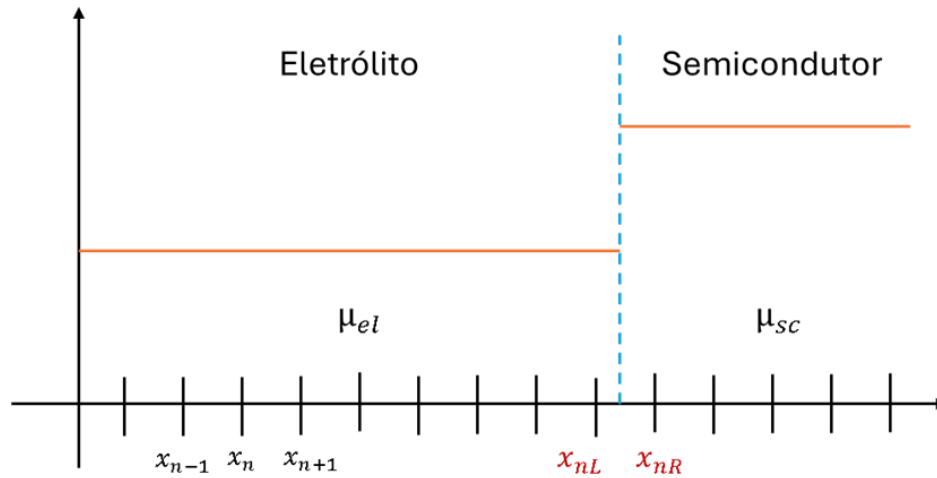
$$\mu'_n = \frac{\mu_{n+1} - \mu_{n-1}}{2\Delta x}. \quad (54)$$

A Figura 9 demonstra como o ponto x_{nL} está vinculado ao potencial químico do eletrólito, μ_{el} , e o ponto x_{nR} ao potencial químico do semiconductor, μ_{sc} . A diferença entre os valores de potencial químico na interface, gera um valor não nulo para a diferença do potencial químico, onde podemos aplicar a equação (54), mais especificamente para as contribuições de R_{nL-1} , do ponto x_{nL} ao ponto x_{nR} , e do L_{nR-1} , do ponto x_{nR} ao x_{nL} .

$$L_{nR-1} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{sc} \left(1 - \frac{\Delta x}{2} \lambda \cdot 0 + \frac{\Delta x}{2} \beta \frac{\Delta \mu}{2\Delta x} \right). \quad (55)$$

$$R_{nL-1} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{el} \left(1 + \frac{\Delta x}{2} \lambda E_{el} - \frac{\Delta x}{2} \beta \frac{\Delta \mu}{2\Delta x} \right). \quad (56)$$

Figura 8: Demonstrativo do gradiente e potencial químico de um OECT, com ênfase para a região de interface.



Fonte: Pelo autor (2025)

Essa, por sua vez, mantém-se uma versão simplificada, portanto existe uma perda de dados que prejudica a conservação de partículas proporcional a quantidade de iterações do sistema, que pode ser aprimorada ao reduzir simplificações. Esse tratamento pode ser insuficiente, por isso propomos uma solução que auxilie os resultados a tenderem a uma resposta mais precisa.

$$L_{nR-1} = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} D_{sc} \left(1 - \beta \frac{\Delta \mu}{4} \right). \quad (57)$$

$$R_{nL-1} = L_{nR-1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta \mu}{4RT}\right). \quad (58)$$

Essa solução utiliza da proposta do modelo UG com o objetivo de melhorar o comportamento físico na região da interface e auxiliar na conservação das partículas. Outro aspecto relevante a ser ressaltado, é o da importância do gradiente utilizado, especialmente para a região da interface, onde dois pontos possuem o termo referente a diferença do potencial químico. Quanto maior for o espaçamento entre os pontos, menor quantidade de pontos utilizados ao longo do eixo, menor vai ser a precisão comparado ao modelo analítico.

2.5.2 Computação e parâmetros

O estudo foi realizado inteiramente na linguagem computacional python, onde extensões, como numpy, foram implementadas para a otimização do programa através de matrizes. Um dos primeiros passos para a construção da simulação, está na geometria do sistema e de sua discretização. Iniciamos o desenvolvimento do

código utilizando 101 pontos para calibragem e testes, onde o valor ímpar de pontos permite a existência de um ponto exatamente no meio do sistema. Posteriormente, para análise utilizando valores fisicamente coerentes, estendemos para 1001 pontos.

Os dados gerados nesse trabalho foram simulados para um OECT em modo de depleção. Para isso foi utilizado parâmetros registrados na literatura que simulam o mesmo sistema (19,22). O coeficiente de difusão e o potencial químico foram escolhidos dessa forma, porém foram usados variados valores para obtenção dos resultados, portanto suas especificações estão situadas na devida seção. Já as dimensões geométricas, também baseadas na literatura, foram exibidas na Tabela 1, assim como concentração inicial e temperatura. Os dados da Tabela 1 foram usados para todas as simulações com parâmetros físicos.

Tabela 1: Tabela de parâmetros geométricos, concentração inicial e temperatura.

Sc. largura	l_{sc}	$10^{-3} m$
Sc. comprimento	w_{sc}	$10^{-3} m$
Sc. altura	d_{sc}	$10^{-3} m$
El. altura	d_{el}	$4 * 10^{-3} m$
Concentração	ψ_0	$0.1 mMol$
Temp. absoluta	T	$300 K$

Fonte: Pelo autor (2025)

Foi adotado $\Delta t = 10^{-5}s$ para que houvesse um bom controle sobre cada iteração, mas o tempo real de simulação poderia ser drasticamente reduzido pela potenciação da matriz M .

2.5.3 Condições de contorno

Soluções analíticas nem sempre representam bem um sistema real, o modelo CVG, por exemplo, possui fronteiras abertas, o que compromete a preservação dos íons no OECT, diferente de um modelo numérico, cujo desafio é de regular a simulação para que ela satisfaça a equação de Nernst-Planck. Como nosso objetivo é partir de um estado de equilíbrio do sistema a outro, algumas simulações possuirão um tempo prolongado de operação, por isso precisamos de fronteiras fechadas, sem fluxo entre os dois pontos que limitam o eixo.

$$J(x = 0, t) = J(x = d_{el} + d_{sc}, t) = 0. \quad (59)$$

Os pontos de extremidade serão o limite atingido pelas partículas, isso nos leva a adotar parâmetros diferentes para os pontos $M_{1,1}$, primeiro ponto, e $M_{i,j}$, último ponto, visando respeitar a equação (33).

$$M_{1,1} = S_{el} + L_{el}. \quad (60)$$

$$M_{i,j} = S_{sc} + R_{sc}. \quad (61)$$

Sendo S_{el} e L_{el} os parâmetros S e L para o eletrólito, respectivamente; e S_{sc} e R_{sc} , os parâmetros S e R usados para o semiconductor, respectivamente.

Importante ressaltar que para a configuração de interface, foram adotadas as equações (57) e (58).

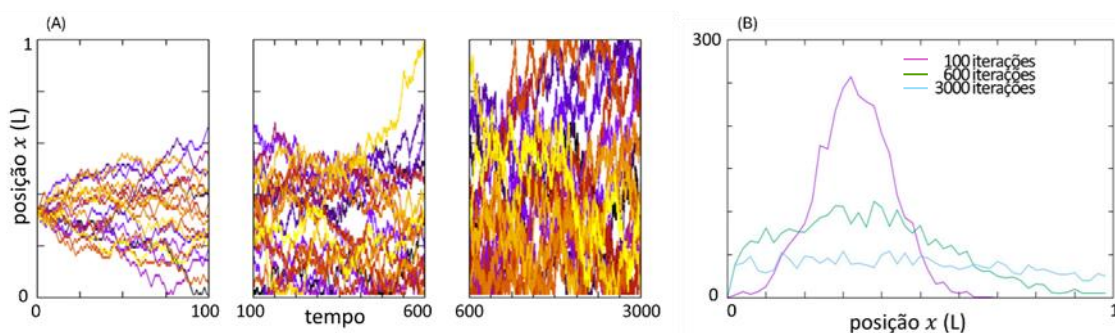
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Deriva-difusão com contorno fechado

3.1.1 Movimento aleatório

A Figura 9 é o resultado de uma simulação para movimento aleatório com iguais probabilidades das partículas se moverem para direita ou esquerda. O movimento de n partículas de acordo com o movimento aleatório possui proporções gaussianas, quando o sistema é considerado apenas difusor. Importante notar que, com o aumento do número de partículas, ocorre uma redução no ruído do gráfico de distribuição. Aplicar esse método implica em analisar individualmente cada partícula do sistema, o que pode resultar em uma alta demanda computacional. O método mostrou-se ineficiente, com tempo de execução igual a 5,02 minutos, em um sistema simples, portanto é inviável para operações mais complexas envolvendo deriva e potencial químico.

Figura 9: Gráficos detalhando o movimento aleatório realizado por difusão para 300 partículas. (a) o caminho percorrido por cada partícula é descrito através das linhas coloridas, enquanto (b) demonstra o comportamento geral do perfil.



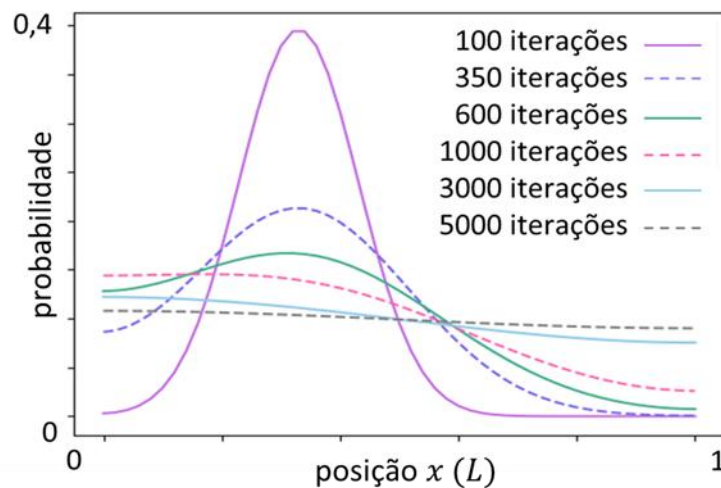
Fonte: Pelo autor (2024)

3.1.2 Distribuição probabilística e equação mestre

Diferente do método anterior, este utiliza da probabilidade de encontrar uma partícula em cada posição do eixo, deixando de analisá-las individualmente e passando a avaliar a concentração em termos estatísticos. O resultado é um perfil de distribuição conforme o comportamento estabelecido para a equação de Nernst-Planck. Na ausência de um campo elétrico e potencial químico, o sistema passa a ser puramente difusível. Em uma concentração inicial localizada em um ponto, o gráfico

se comporta como uma parábola que tende a uma concentração uniforme em todos os pontos, ou seja, uma reta. Em outras palavras, o comportamento estatístico é gaussiano. A Figura 10 exemplifica um sistema com aplicação unicamente de difusão, com probabilidades iguais de ir para a direita ou esquerda, sem um potencial elétrico aplicado na porta, no qual a equação (32) foi utilizada.

Figura 10: Gráfico que ilustra o comportamento da difusão com probabilidades iguais para cada lado.

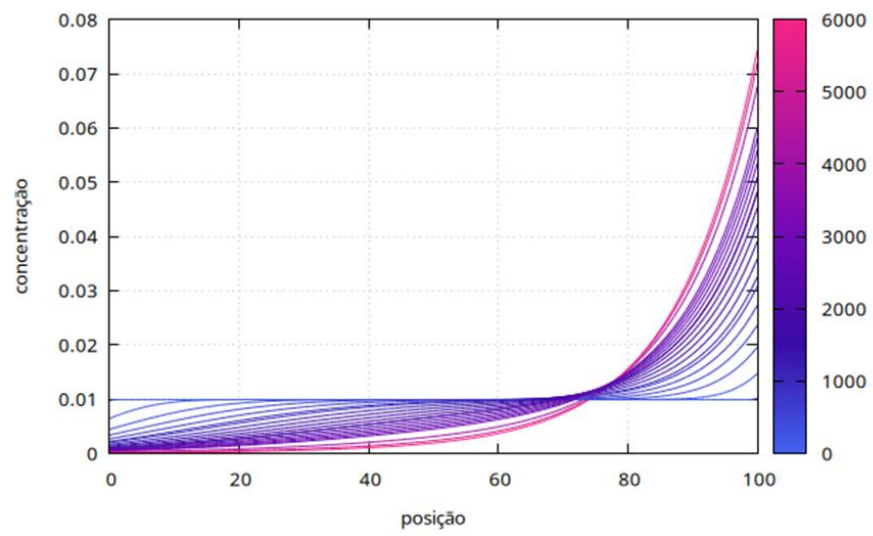


Fonte: Pelo autor (2024)

O método é muito mais eficiente, atingindo um tempo muito inferior de simulação, 0,766 segundos, enquanto mantém um erro computacional mínimo, na escala de 10^{-16} , para manter a proporção $\sum_{i=1}^k \psi_i = 1$ exigida pela equação (33).

O código precisou ser adaptado para acoplar o termo de deriva ao sistema e resultados mais detalhados. A Figura 11 exhibe o funcionamento da deriva para valores genéricos para um sistema já completamente difundido, mostrando como as partículas tendem a um lado do eixo x .

Figura 11: Gráfico representativo de um sistema de única camada com $R_i = 0,3$, $L_i = 0,2$ e $S_i = 0,5$, simulado em 6000 iterações.



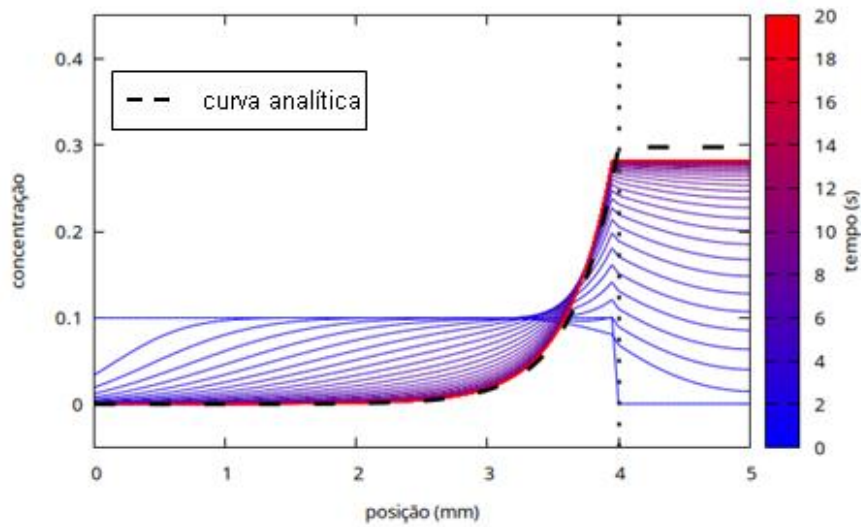
Fonte: Pelo autor (2025)

3.2 Deriva-difusão em sistema de duas camadas

Com o objetivo de simular um OECT em funcionamento, precisamos considerar que o sistema possui duas camadas de materiais diferentes, o eletrólito e o semicondutor. Essa diferença gera uma característica mais fluida e mobilidade mais elevada para a camada que possui um coeficiente de difusão maior e, quando assumimos que essa camada representa o eletrólito, a presença de um $V_g > 0$ acentua essa característica. Devido a esses fatores, o movimento no eletrólito tende ser mais dinâmico, levando a uma desaceleração na região da interface e, portanto, uma concentração maior de íons entre os primeiros pontos traçados para o semicondutor.

Um dos maiores desafios para uma boa representação física de um OECT com as simulações computacionais através de métodos numéricos é atingir a conservação de partículas, onde cada coluna da matriz M precisa ser igual a 1, sendo um desafio maior na região da interface. Na Figura 12, D_{el} é menor que D_{sc} para que o desenvolvimento transitório seja mais nítido e possamos observar melhor o comportamento dos íons. A concentração desses íons, inicialmente situa-se por completo no eletrólito. Para uma primeira análise, o eixo x foi separado em apenas 101 pontos, tal qual os cenários anteriores. Uma curva analítica foi traçada através do modelo UG, que representa o estado estacionário para um sistema de mesmas condições. A curva transitória mais próxima do que pode ser considerado estado estacionário, em vermelho, pode se aproximar mais da curva analítica ao ampliarmos o número de pontos no eixo x . Isso ocorre porque a discretização do eixo se dá através de faixas, que são menores ou maiores dependendo do número de pontos. Para a região da interface, essas faixas são de grande relevância, pois a distância entre o último ponto do eletrólito, x_{nL} , e o primeiro ponto do semicondutor, x_{nR} , deve ser suficientemente pequena para representar a troca de meios sofrida pelo íon.

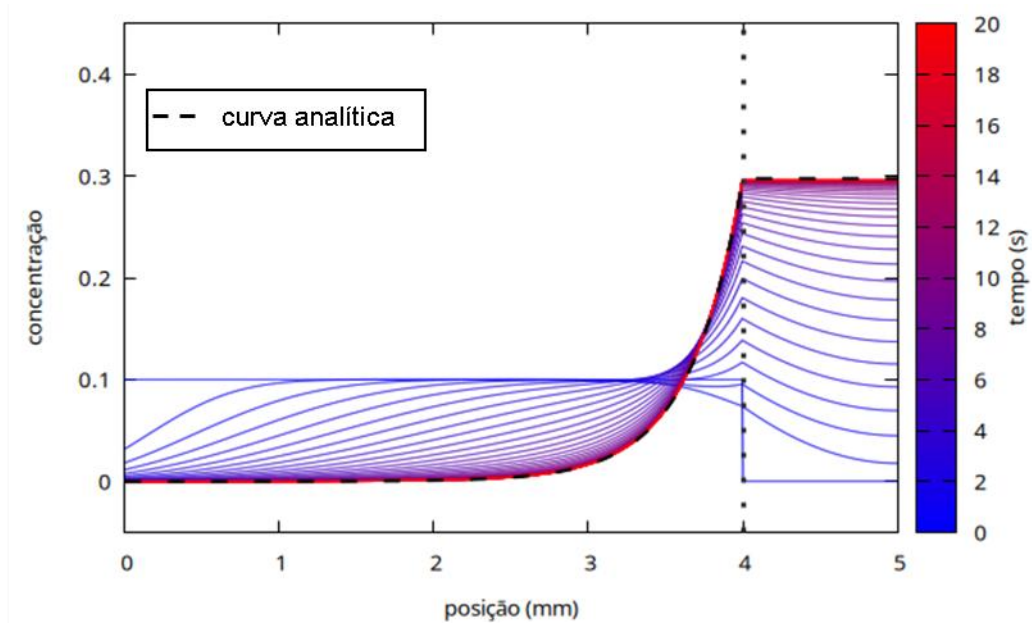
Figura 12: Gráfico para um sistema com 101 pontos ao longo do eixo x , $D_{el} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{sc} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $V_g = 0.3$ e $\Delta\mu = 0$.



Fonte: Pelo autor (2025)

Para a Figura 13, foram adotados 1001 e a curva vermelha passa a ter um resultado coerente com o proposto pelo modelo UG, sendo ela bem mais próxima da analítica. É possível analisar que o tempo vinculado com a componente de difusão no sistema, J_D , é puramente dependente dos coeficientes de difusão dos meios, enquanto a componente eletroquímica depende dos coeficientes de difusão, força elétrica e potenciais químicos, como pode ser visto na equação (13), por isso a escolha da difusividade e do potencial aplicado na porta deve ser fisicamente coerente. Por fim, mesmo que a Figura 13 exiba resultados adequados àqueles do modelo UG, o sistema possui potencial químico constante para todas as iterações, o que não é compatível com um sistema termodinâmico e eletrônico em transição.

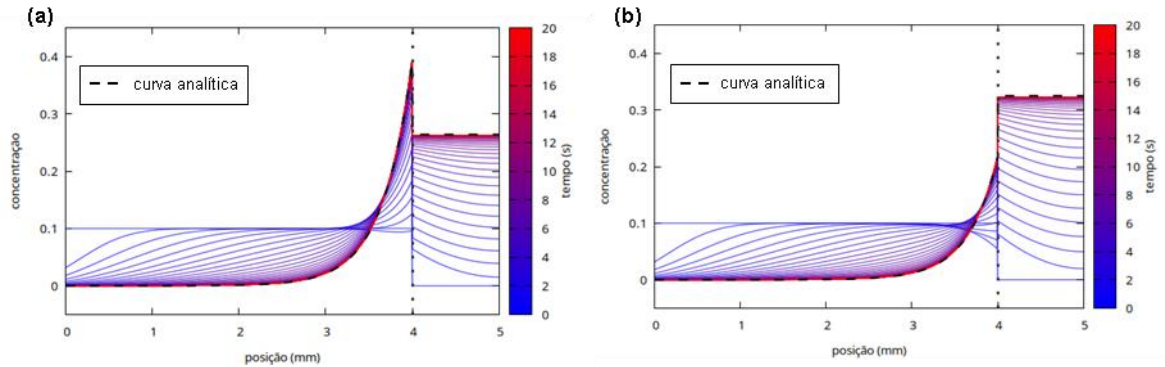
Figura 13: Gráfico para um sistema com 1001 pontos ao longo do eixo x , $D_{el} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{sc} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $V_g = 0.3$ e $\Delta\mu = 0$.



Fonte: Pelo autor (2025)

Para garantir um bom grau de precisão entre o modelo numérico criado e o modelo UG, simulamos diferentes cenários. Primeiramente consideramos $D_{el} < D_{sc}$, onde a mobilidade iônica seria maior dentro do semiconductor, resultando em curvas iniciais, dentro do intervalo das posições 4 mm e 5 mm, com um certo grau de inclinação que diminui gradualmente a cada iteração, como observado na Figura 14. Isso demonstra uma progressão lenta em direção ao estado estacionário e, principalmente, íons que demoram mais para alcançar o canal. Como consequência dos fatores mencionados, o perfil de (des-)dopagem do semiconductor acaba sendo mais sutil a cada segundo, gerando uma variação menos acentuada na corrente. Evidentemente, potencial V_g pode ser ajustado para acelerar ou retardar esse processo.

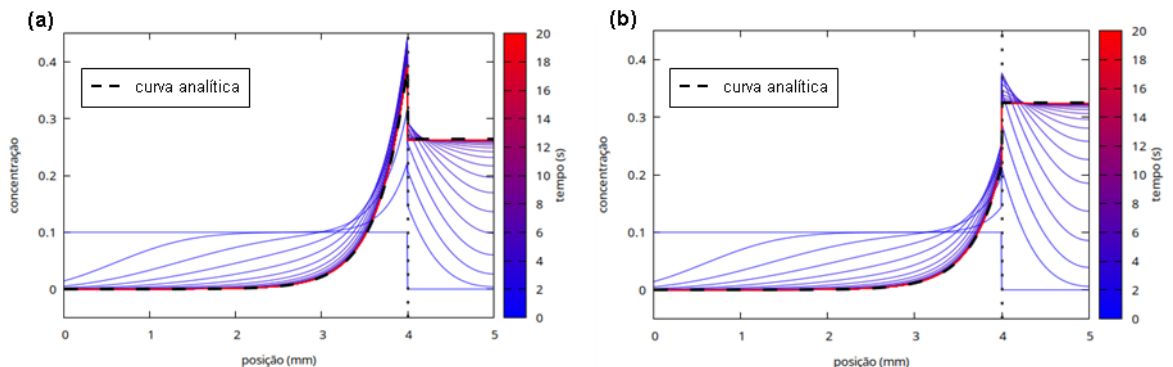
Figura 14: Gráfico para um sistema com 1001 pontos ao longo do eixo x , $D_{el} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{sc} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $V_g = 0.3 \text{ V}$. Em (a) temos: um $\Delta\mu = -1$; enquanto em (b) temos: $\Delta\mu = 1 \text{ J/mol}$.



Fonte: Pelo autor (2025)

Para um sistema onde $D_{el} > D_{sc}$, indicando uma maior mobilidade no eletrólito, é esperado que o movimento no semiconductor seja mais lento. Isso é evidenciado pelas curva com grau de inclinação maior dentro do intervalo das posições 4 mm e 5 mm, comparadas as curvas do caso anterior. Porém, o perfil de concentração atinge o equilíbrio mais rapidamente, o que ocorre devido aos íons do eletrólito alcançarem o semiconductor com menos iterações. O pico na região da interface na Figura 15. evidencia esse fenômeno.

Figura 15: Gráfico para um sistema com 1001 pontos ao longo do eixo x , $D_{el} = 5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, $D_{sc} = 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, $V_g = 0.3 \text{ V}$. Em (a) temos: um $\Delta\mu = -1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$; enquanto em (b) temos: $\Delta\mu = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$.



Fonte: Pelo autor (2025)

Apesar de o tempo exigido para que o equilíbrio seja atingido ser menor para a Figura 15, podemos assumir que o pico presente entre o eletrólito e o canal gera uma

(des-)dopagem localizada por alguns segundos do regime transitório, resultando em uma maior variação de corrente por segundo comparado a Figura 14.

4 CONCLUSÃO

Com base no que foi desenvolvido, este trabalho gerou uma modelagem computacional de OECTs coerentes aos propostos pelo modelo UG, porém com foco no estudo do regime de corrente transitória. Utilizando métodos numéricos baseados na equação de Nernst-Planck, foi possível descrever a movimentação dos íons que controlam o funcionamento desses dispositivos, embora ainda haja muito espaço para testes e melhorias, como comparações com dados experimentais de OECTs em regime transitório. O modelo proposto considera duas regiões distintas, o eletrólito e o semicondutor, com diferentes coeficientes de difusão e potencial químico, gerando uma representação física adequada aos fenômenos que ocorrem dentro do dispositivo. Essa abordagem permite observar o acúmulo de íons na interface e como isso afeta a condutividade do canal, processo essencial para a operação de um OECT.

Os resultados das simulações, obtidos tanto por métodos estatísticos quanto pela resolução da equação mestre de probabilidade, confirmam que o modelo é capaz de reproduzir o comportamento transitório do dispositivo. Foi possível acompanhar a penetração dos íons ao longo do tempo. Além disso, o uso de condições de contorno fechadas garante a conservação de partículas no sistema, o que torna o modelo mais fiel à realidade experimental quando comparado a abordagens anteriores, como a de CVG, e o fez através do processo por deriva-difusão, diferente do modelo BM.

O modelo pode ser aperfeiçoado ao incluir campos elétricos não uniformes, considerar a geometria tridimensional do dispositivo e incorporar efeitos eletroquímicos ainda mais detalhados nas interfaces. Adicionar a variação espacial ao longo do canal, eixo y , também permitiria representar de modo mais realista a distribuição de dopagem, no entanto, um dos desafios para esse objetivo é o de adequar o gradiente com as equações estudadas, o que pode aumentar muito a demanda computacional. Mesmo assim, a estrutura numérica desenvolvida já se mostra uma ferramenta para contribuir com o entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a operação transitória dos OECTs. Os resultados obtidos podem oferecer informações úteis para o desenvolvimento de novos materiais e para o aprimoramento de dispositivos voltados à área bioelétrica e ao sensoriamento, áreas onde a resposta dinâmica é fundamental. Em resumo, este trabalho estabelece uma pequena colaboração para futuras simulações numéricas de OECTs e modelos ainda mais completos.

REFERÊNCIAS

- [1] RIVNAY, J. et al. Organic electrochemical transistors. **Nature Reviews Materials**, v. 3, n. 2, p. 17086, 16 jan. 2018.
- [2] OHAYON, D.; DRUET, V.; INAL, S. A guide for the characterization of organic electrochemical transistors and channel materials. 6 fev. 2023.
- [3] BARBOSA, H. F. DE P. et al. Processing of organic electrochemical transistors. **MRS Communications**, v. 14, n. 2, p. 132–148, 1 abr. 2024.
- [4] KIM, H. et al. Organic Mixed Ionic–Electronic Conductors for Bioelectronic Sensors: Materials and Operation Mechanisms. **Advanced Science**, v. 11, n. 27, p. 2306191, 2024.
- [5] KEENE, S. T.; RAO, A.; MALLIARAS, G. G. The relationship between ionic-electronic coupling and transport in organic mixed conductors. **Science Advances**, v. 9, n. 35, p. eadi3536, 30 ago. 2023.
- [6] SAHALIANOV, I. et al. Rethinking organic electrochemical transistor modeling: the critical role of volumetric capacitance in predictive 2D Nernst-Planck-Poisson simulations. **npj Flexible Electronics**, v. 9, n. 1, p. 97, 23 set. 2025.
- [7] TORRES-MOYA, I. The New Era of Organic Field-Effect Transistors: Hybrid OECTs, OLEFETs and OFEWs. **Applied Sciences**, v. 14, n. 18, p. 8454, jan. 2024.
- [8] HU, Z. et al. Recent Progress in Organic Electrochemical Transistor-Structured Biosensors. **Biosensors**, v. 14, n. 7, p. 330, 4 jul. 2024.
- [9] FERON, K. et al. Organic Bioelectronics: Materials and Biocompatibility. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 8, p. 2382, ago. 2018.
- [10] ROOT, S. E. et al. Mechanical Properties of Organic Semiconductors for Stretchable, Highly Flexible, and Mechanically Robust Electronics. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6467–6499, 10 maio 2017.
- [11] LIU, C. Organic Electronics: Material Innovations, Synthesis Strategies, and Applications as Flexible Electronics. **Highlights in Science, Engineering and Technology**, v. 106, p. 332–337, 16 jul. 2024.
- [12] CHOI, W.; KIM, Y. E.; YOO, H. Patterning of Organic Semiconductors Leads to Functional Integration: From Unit Device to Integrated Electronics. **Polymers**, v. 16, n. 18, p. 2613, jan. 2024.
- [13] K, N.; SEKHAR ROUTH, C. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. **RSC Advances**, v. 11, n. 10, p. 5659–5697, 2021.
- [14] REHAHN, M. Der Weg zu einer neuen Materialklasse—Elektrisch leitfähige Kunststoffe. **Chem. unser. Zeit**, v. 37, p. 18–30, 2003.

- [15] RIVNAY, J. et al. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 11287, 19 abr. 2016.
- [16] SHIRAKAWA, H. The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 4, p. 281–286, 1 nov. 2001.
- [17] RIVNAY, J. **Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers.**
- [18] CHO, B. et al. Single-Crystal Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanowires with Ultrahigh Conductivity. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3321–3327, 11 jun. 2014.
- [19] PEÑA UNIGARRO, A. D.; GÜNTHER, F. S.; FARIA, G. C. Implementation and simulation of drift-diffusion models for organic mixed conductor devices. 2022.
- [20] BERNARDS, D. A.; MALLIARAS, G. G. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 17, p. 3538–3544, 2007.
- [21] COPPEDÈ, N.; VILLANI, M.; GENTILE, F. Diffusion Driven Selectivity in Organic Electrochemical Transistors. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 4297, 6 mar. 2014.
- [22] UNIGARRO, A.; GÜNTHER, F. A Comprehensive Comparison among Capacitive, Thermodynamic, and Drift–Diffusion Models for Steady-State Responses of Nanostructured Organic Electrochemical Transistors. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 23, p. 12329–12341, 13 jun. 2025.
- [23] NOVIKOV, D. S. et al. Random walks with barriers. **Nature Physics**, v. 7, n. 6, p. 508–514, jun. 2011.
- [24] GOTO, S.; HINO, H. Diffusion equations from master equations -- A discrete geometric approach --. **Journal of Mathematical Physics**, v. 61, n. 11, p. 113301, 1 nov. 2020.
- [25] ALEMU, N. Y. Convergence Analysis of Finite Difference Method for Differential Equation. **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)**, v. 36, n. 6, p. 73–78, 15 nov. 2017.