



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS: FABRICAÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO COM MODELOS TEÓRICOS

Rafaela Cristina Pereira

Prof. Dr. Florian Steffen Günther

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

RAFAELA CRISTINA PEREIRA

TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS: FABRICAÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO COM MODELOS TEÓRICOS

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, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro (SP)

2024

P436t

Pereira, Rafaela Cristina

Transistores eletroquímicos orgânicos : fabricação, caracterização e comparação com modelos teóricos / Rafaela Cristina Pereira. -- Rio Claro, 2024

38 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Florian Steffen Günther

1. Física. 2. Transistores eletroquímicos orgânicos. 3. caracterização de transferência e saída. 4. modelo de deriva e difusão. I. Título.

RAFAELA CRISTINA PEREIRA

TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS:  
FABRICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO COM  
MODELOS TEÓRICOS

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, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Florian Steffen Günther

Prof. Dr. Antonio Carlos Roveda Junior

Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro, 29 de outubro de 2024.

---

Assinatura da(o) aluna(o)

---

Assinatura da(o) orientadora(o)

*Dedico este trabalho a Maria das Graças, José do Carmo, Gabriela Polo, Gabriel Henrique, Maria Clara, Miguel Henrique e Matheus Rui, por incentivarem meus sonhos.*  
*Enquanto houver vocês do outro lado, aqui do outro eu consigo me orientar.*

## **AGRADECIMENTOS**

Processo nº 2023/15105-4, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Ao meu orientador Florian Günther por todo apoio ao longo da pesquisa. Ao Dr. João Paulo Braga pelo auxílio nos processos laboratoriais. Ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) por proporcionar um ambiente capacitado para a formação acadêmica de qualidade. Às minhas amigas: Aline Yoshimi, Ana Luiza e Isadora Galvão por tudo que compartilhamos nesses anos de graduação.

*“O que fortalece é não dispersar  
Quem resiste e insiste no front  
Quer ver novo horizonte se levantar”*  
O Teatro Mágico

## RESUMO

Com o crescimento exponencial do cenário tecnológico e, conseqüentemente, a alta demanda por dispositivos flexíveis, biocompatíveis e de baixo custo, os Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs) surgiram como uma inovação promissora. Combinando materiais orgânicos e processos eletroquímicos, esses transistores permitem modular a condução elétrica através da interação com íons presentes em um eletrólito. Os OECTs apresentam uma alta capacidade de amplificação e sensibilidade, funcionando em baixas tensões, o que é crucial para aplicações em bioeletrônica, sensores médicos e interfaces cérebro-máquina. Apesar da alta quantidade de dados experimentais publicados nos últimos anos e das várias comparações com teorias existentes, os modelos ainda estão sujeitos a um intenso debate. Isso ocorre pois esses modelos surgem de diferentes fundamentos físicos e químicos, de tal modo que diferentes trabalhos consideram determinados parâmetros, mas ignoram a influência de outros. Assim, surgem dificuldades para a melhoria direcionada do material, sugerida por uma teoria profunda dos mecanismos de funcionamento dos OECTs. O presente trabalho visa, portanto, obter uma visão mais abrangente, examinando o impacto dos eletrólitos de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de lítio (LiCl) e cloreto de potássio (KCl) na resposta do dispositivo e avaliando a aplicabilidade dos modelos Bernard-Malliaras, deriva e difusão e termodinâmico. Com isso, pode ser dada uma melhor indicação de onde e até que ponto cada modelo falha na descrição das respostas de dispositivos OECTs e, assim, auxilia na formulação de um modelo melhorado que combine as diferentes abordagens. No processo de fabricação, os dispositivos são preparados em substratos de vidro e os contatos *source* e *drain* são depositados por evaporação a vácuo de ouro. As camadas de PEDOT:PSS e eletrólito são adicionadas posteriormente. Os comportamentos elétricos dos OECTs são medidos usando uma configuração de construção interna que consiste em uma estação modular de mini-sonda para entrar em contato com os dispositivos e uma combinação de medidores de fonte para aplicar as tensões desejadas de *gate* e *drain* e para medir as correntes, fornecendo, assim, as curvas de transferência. Este trabalho propõe que a análise metódica das curvas de transferência em comparação com os modelos existentes na literatura revela uma dependência crucial dos parâmetros do modelo em relação à arquitetura e composição do dispositivo. Este enfoque sistemático oferece uma compreensão mais abrangente do comportamento dos OECTs, abrindo caminho para avanços significativos no campo da eletrônica orgânica.

**Palavras-chave:** transistores eletroquímicos orgânicos; caracterização de transferência e saída; modelo de deriva-difusão.

## ABSTRACT

With the exponential growth of the technological landscape and, consequently, the high demand for flexible, biocompatible, and low-cost devices, Organic Electrochemical Transistors (OECTs) have emerged as a promising innovation. Combining organic materials and electrochemical processes, these transistors allow for the modulation of electrical conduction through interaction with ions present in an electrolyte. OECTs exhibit high amplification capacity and sensitivity, operating at low voltages, which is crucial for applications in bioelectronics, medical sensors, and brain-machine interfaces. Despite the high volume of experimental data published in recent years and various comparisons with existing theories, the models are still subject to intense debate. This is because these models arise from different physical and chemical fundamentals, such that different studies consider certain parameters while ignoring the influence of others. Thus, difficulties arise for targeted material improvement, suggested by a profound theory of the operating mechanisms of OECTs. Therefore, the present work aims to obtain a more comprehensive view by examining the impact of sodium chloride (NaCl), lithium chloride (LiCl), and potassium chloride (KCl) electrolytes on device response and evaluating the applicability of the Bernard-Malliaras, drift-diffusion, and thermodynamic models. This approach can provide a better indication of where and to what extent each model fails in describing the responses of OECT devices, thereby allowing for the formulation of an improved model that combines the different approaches. During the fabrication process, the devices are prepared on glass substrates, and the source and drain contacts are deposited by vacuum evaporation of gold. Layers of PEDOT:PSS and electrolyte are subsequently added. The electrical behaviors of OECTs are measured using an in-house setup consisting of a modular mini-probe station to contact the devices and a combination of source meters to apply the desired gate and drain voltages and to measure currents, thereby providing the transfer curves. This work proposes that meticulous analysis of the transfer curves compared with existing models in the literature reveals a crucial dependence of model parameters on the device's architecture and composition. This systematic approach offers a more comprehensive understanding of the behavior of OECTs, paving the way for significant advances in the field of organic electronics.

**Keywords:** organic electrochemical transistors; transfer and output characterization; drift-diffusion model.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Estrutura e morfologia do PEDOT:PSS . . . . .                                                                  | 15 |
| Figura 2 – Esquema de um dispositivo OECT em modo de depleção tendo como camada condutora um filme de PEDOT:PSS . . . . . | 16 |
| Figura 3 – Esquemas dos processos de metalização (a) <i>Sputtering</i> e (b) evaporação térmica . . . . .                 | 21 |
| Figura 4 – (a) dispositivo em <i>setup</i> horizontal; (b) dispositivo em <i>setup</i> vertical. . . . .                  | 22 |
| Figura 5 – Visão geral das técnicas empregadas na fabricação de filmes a partir da solução. . . . .                       | 25 |
| Figura 6 – Finalização dos dispositivos. . . . .                                                                          | 26 |
| Figura 7 – Comparação entre os métodos aplicados e os filmes finais. . . . .                                              | 27 |
| Figura 8 – Curvas obtidas com o dispositivo OECT fabricado no laboratório. . . . .                                        | 29 |
| Figura 9 – Curvas de histerese para os eletrólitos NaCl, KCl e LiCl, respectivamente. . . . .                             | 30 |
| Figura 10 – Ajuste do modelo deriva e difusão. . . . .                                                                    | 32 |
| Figura 11 – Ajuste do modelo Bernard-Malliaras. . . . .                                                                   | 33 |
| Figura 12 – Ajuste do modelo termodinâmico . . . . .                                                                      | 34 |

## LISTA DE TABELAS

|          |                                                                   |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 | – Nove regimes operacionais do modelo Bernard-Malliaras . . . . . | 18 |
| Tabela 2 | – Regimes de função do modelo deriva e difusão. . . . .           | 20 |
| Tabela 3 | – Dados do ajuste do modelo deriva e difusão. . . . .             | 32 |
| Tabela 4 | – Dados do ajuste do modelo Bernard-Malliaras. . . . .            | 33 |
| Tabela 5 | – Dados do ajuste do modelo termodinâmico. . . . .                | 35 |

## SUMÁRIO

|            |                                                                    |           |
|------------|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                  | <b>13</b> |
| <b>1.1</b> | <b>Motivação</b>                                                   | <b>13</b> |
| <b>1.2</b> | <b>Objetivos</b>                                                   | <b>14</b> |
| <b>2</b>   | <b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>                                        | <b>15</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Polímeros Conjugados</b>                                        | <b>15</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Transistores Eletroquímicos Orgânicos</b>                       | <b>16</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Modelos teóricos</b>                                            | <b>17</b> |
| 2.3.1      | Modelo Capacitivo de Bernard-Malliaras (BM)                        | 17        |
| 2.3.2      | Modelo de Deriva e Difusão (DD)                                    | 18        |
| 2.3.3      | Modelo Termodinâmico (TD)                                          | 19        |
| <b>3</b>   | <b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b>                                       | <b>21</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Métodos de fabricação, montagem e caracterização elétrica</b>   | <b>21</b> |
| 3.1.1      | Pulverização catódica por radiofrequência ( <i>Sputtering RF</i> ) | 21        |
| 3.1.2      | Evaporação térmica                                                 | 21        |
| 3.1.3      | <i>Setup</i> horizontal e vertical                                 | 22        |
| 3.1.4      | Caracterização de um transistor                                    | 23        |
| <b>3.2</b> | <b>Detalhes experimentais e materiais</b>                          | <b>23</b> |
| 3.2.1      | Limpeza dos substratos                                             | 23        |
| 3.2.2      | <i>Sputtering</i> de Cromo (Cr)                                    | 24        |
| 3.2.3      | Evaporação térmica de Ouro (Au)                                    | 24        |
| 3.2.4      | Limpeza                                                            | 24        |
| 3.2.5      | Técnica de <i>spin-coating</i>                                     | 24        |
| 3.2.6      | Montagem do dispositivo                                            | 25        |
| 3.2.7      | Caracterização elétrica                                            | 26        |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                     | <b>27</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Qualidade dos filmes obtidos</b>                                | <b>27</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Caracterização elétrica</b>                                     | <b>28</b> |
| 4.2.1      | Reversibilidade do dispositivo                                     | 28        |
| 4.2.2      | Curvas de transferência para diferentes eletrólitos                | 29        |
| 4.2.3      | Ajuste com os modelos                                              | 30        |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÃO</b>                                                   | <b>36</b> |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| REFERÊNCIAS . . . . . | 37 |
|-----------------------|----|

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO

A eletrônica orgânica representa uma revolução na ciência e na tecnologia de dispositivos eletrônicos por se basear em polímeros e moléculas orgânicas para criar dispositivos eletrônicos, diferente da eletrônica tradicional, que utiliza semicondutores inorgânicos, como o silício. Este campo emergente começou a ganhar destaque em meados de 1970, com a descoberta das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados por Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa. Os materiais orgânicos possuem características únicas que os tornam ideais para uma ampla gama de aplicações em diversas áreas como na produção de células solares, peles biônicas e produção de pixels para displays, por apresentarem baixo custo de fabricação e possibilitarem a confecção de circuitos flexíveis [1]. Dentro desse contexto, estão os Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECT, na sigla em inglês para *Organic Electrochemical Transistor*), dispositivos de interesse desse projeto. Um OECT é composto de um filme fino de material semicondutor orgânico que está em contato com uma solução de eletrólito. Como em todo transistor, há três eletrodos: os dois primeiros, *source* e *drain* definem o canal, e o último, chamado de *gate*, modula a condutividade. A principal característica desse dispositivo é o acoplamento do transporte eletrônico com o transporte iônico, ou seja, uma condução mista que permite o interfaceamento dos OECTs com sistemas biológicos com uma distinta relação sinal/ruído [2]. Por esse motivo, esses dispositivos também são chamados condutores eletrônicos iônicos mistos orgânicos (OMIEC, na sigla em inglês para *Organic Mixed Ionic Electronic Conductors*) [3]. Dentre as aplicações dos OECTs há o desenvolvimento de tecnologias clínicas e avanço da pesquisa biomédica com o monitoramento de atividade cerebral, detectores de glicose e monitoramento de sinais vitais [4].

Os OECTs podem ser analisados através de diferentes modelos que explicam seu comportamento e características operacionais. Neste trabalho são analisados três modelos: um capacitivo, um termodinâmico e um de deriva e difusão. O modelo capacitivo foca na propriedade do eletrodo de acúmulo de carga, onde a capacitância é modulada pela tensão aplicada, alterando a condutância do canal [5]. O modelo termodinâmico considera os princípios de equilíbrio termodinâmico para descrever a interação entre o eletrodo e o eletrólito, fornecendo uma compreensão detalhada sobre os processos de troca de íons e suas influências na resposta do dispositivo, incluindo variações na concentração de íons e a formação de barreiras de potencial dentro do eletrodo [6]. O modelo de deriva e difusão aborda o transporte de portadores de carga no canal, explicando como a deriva, devido a campos elétricos, e a difusão, resultante de gradientes de concentração, contribuem para a condução elétrica no OECT [5, 6]. Apesar de serem muito utilizados,

esses modelos consideram características pontuais dos OECTs e ignoram a influência de outros parâmetros. Para a otimização racional e compreensão dos fundamentos de OECTs e aplicações baseadas em OECT, portanto, é essencial ter modelos teóricos capazes de prever e explicar os dados experimentais de maneira ampla.

## 1.2 OBJETIVOS

O trabalho buscou obter uma visão mais abrangente e integrada sobre os dispositivos OECTs, considerando que suas propriedades como dinâmica de interações, estabilidade e interferências não são totalmente compreendidas pela literatura. Para isso, as técnicas de fabricação e caracterização elétrica dos dispositivos OECTs foram realizadas no laboratório da universidade. O estudo e os testes para determinar os melhores procedimentos em todas as etapas de fabricação, exige constante repetição dos procedimentos laboratoriais, isso garante o controle dos parâmetros para a replicabilidade dos dispositivos e é fundamental para uma comparação confiável com os modelos teóricos e para estabelecimento de um protocolo de fabricação. A caracterização elétrica será feita para explorar o efeito na dependência corrente-tensão quando a composição do dispositivo é variada. Assim, os objetivos específicos do projeto são:

1. Estabelecer um protocolo de fabricação de dispositivos OECTs com boa replicabilidade;
2. Padronizar a caracterização elétrica;
3. Adequar os resultados com os modelos teóricos;
4. Avaliar a aplicabilidade dos diferentes modelos.

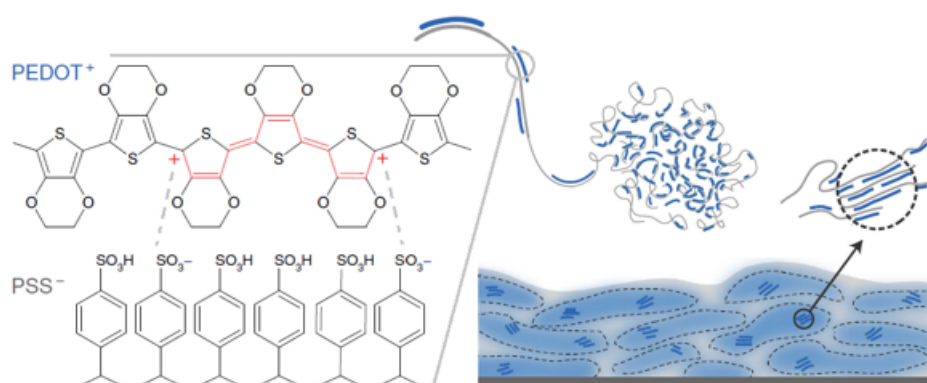
Essa abordagem permitirá desenvolver um *framework* teórico que possibilitará uma compreensão mais detalhada dos mecanismos que regem a operação dos dispositivos OECTs, favorecendo o ajuste e a customização de parâmetros críticos, como mobilidade de íons e estabilidade operacional. Ao explorar a inter-relação entre os diferentes modelos teóricos, será possível identificar quais fatores desempenham papéis mais significativos na resposta elétrica dos OECTs, o que pode levar a refinamentos tanto na fabricação quanto na caracterização dos dispositivos. Essa compreensão aprofundada não só facilitará a padronização de processos e materiais, mas também contribuirá para a criação de diretrizes de design mais precisas. Como resultado, os avanços obtidos poderão proporcionar maior controle sobre as propriedades desejadas dos dispositivos, promovendo a confiabilidade e a consistência dos resultados experimentais.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades menores chamadas de monômeros que são ligados entre si através de ligações covalentes. Essas unidades repetitivas e bem definidas apresentam propriedades físicas e químicas que podem ser ajustadas alterando a estrutura dos monômeros ou a forma como eles se ligam. Ao contrário dos cristais inorgânicos, essas cadeias não apresentam ordem estrutural em grande escala, mas formam redes complexas semelhantes a fibras. Os polímeros comuns, como polietileno ou cloreto de polivinila são formados por cadeias de monômeros com ligações simples entre os átomos de carbono e não apresentam características eletrônicas significativas [7]. Em contrapartida, os polímeros conjugados apresentam alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica, o que resulta em um sistema  $\pi$ -deslocalizado que permite o transporte de carga eletrônica de maneira semelhante à banda de valência e condução em semicondutores inorgânicos. Em particular, a concentração de portadores de carga em polímeros conjugados pode ser modulada pela mistura com compostos doadores ou removedores de elétrons fortes, como íons. Este processo, chamado de dopagem eletroquímica, permite alcançar condutividades comparáveis aos metais. A descoberta desse fenômeno rendeu o prêmio Nobel em Química a A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa e A.J. Heeger em 2000, abrindo as portas para o campo de polímeros semicondutores [8].

Figura 1 – Estrutura e morfologia do PEDOT:PSS



Fonte: Figura adaptada da referência [4]

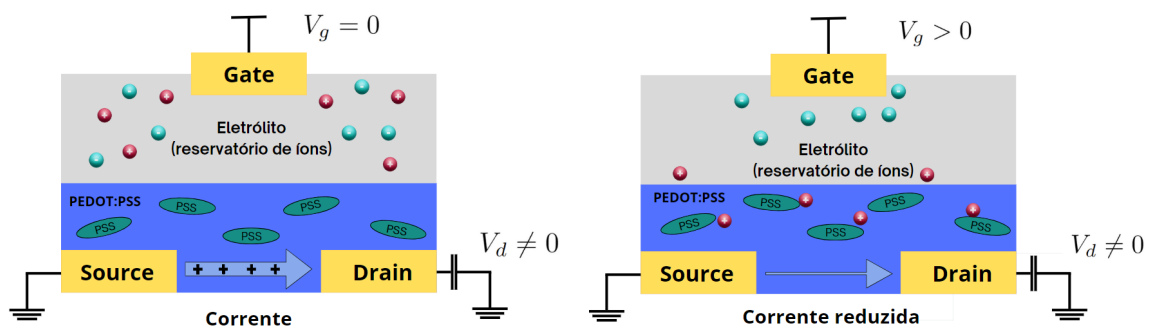
Entre os materiais utilizados na eletrônica orgânica, a mistura de polimétrica de PEDOT:PSS, abreviação para poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) dopado com poliestirenosulfonato (PSS), é um dos materiais mais utilizados com aplicação em

quase todos os tipos de dispositivos orgânicos. Isso se deve à excelente estabilidade em condições ambientes com boas propriedades eletrônicas e ópticas simultaneamente, como alta condutividade e transparência na faixa do visível. O material condutor é constituído pelo polímero conjugado PEDOT, enquanto o polieletrólito PSS estabiliza as cargas positivas no PEDOT devido aos grupos sulfônicos  $SO_3^-$  carregados negativamente, veja a Figura 1.

## 2.2 TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS

Um transistor é um dispositivo no qual uma corrente elétrica é modulada através da aplicação de outro sinal elétrico. Ao contrário de outros tipos de transistores, a modulação em OEECTs ocorre por meio de reações eletroquímicas de dopagem e desdopagem que alteram a condutividade de um filme orgânico semicondutor. Tais dispositivos podem ser usados para transformar o fluxo de íons de um sistema em uma corrente elétrica e, portanto, são candidatos promissores para aplicações como transdutores em sistemas biológicos [3, 9]. A arquitetura de um dispositivo OEECT consiste em um material semicondutor orgânico que conecta dois eletrodos chamados de *source* e *drain*. Esse canal está em contato com um eletrólito onde um terceiro eletrodo chamado de *gate* está imerso. O eletrólito é uma substância que, em solução aquosa, possui íons móveis conhecidos como cátions (íons positivos) e os ânions (íons negativos). Em um OEECT baseado em PEDOT:PSS, quando o potencial de *gate*,  $V_g$ , é zero, uma corrente  $I_d$  flui entre o *source* e o *drain* devido à presença das cargas móveis do PEDOT. Com a aplicação de um  $V_g$  positivo, os cátions do eletrólito migram para o filme semicondutor e, através da compensação dos ânions do PSS, desdopam o canal, levando à redução da corrente  $I_d$ . A este comportamento é dito que o dispositivo opera no modo de depleção, ilustrado esquematicamente pela Figura 2.

Figura 2 – Esquema de um dispositivo OEECT em modo de depleção tendo como camada condutora um filme de PEDOT:PSS



Fonte: Autora

## 2.3 MODELOS TEÓRICOS

Os modelos teóricos capazes de prever e explicar os dados experimentais são essenciais para a otimização racional e compreensão dos fundamentos dos dispositivos OEECTs. As respostas de um desses dispositivos podem ser agrupadas em duas categorias: estado estacionário e transitório. O primeiro refere-se ao estado de equilíbrio em que a desdopagem do filme semicondutor atinge um nível constante, de modo que a corrente que flui pelo dispositivo é constante ao longo do tempo. Por outro lado, a resposta transitória é a transição entre dois estados estacionários após uma mudança em uma ou mais condições. Na prática, essas mudanças costumam ser as voltagens aplicadas aos contatos do *gate* e do *drain*, mas também podem envolver mudanças na temperatura e concentração de sal no eletrólito. A maioria dos modelos de OEECTs descreve a resposta do dispositivo em condição de estado estacionário por ser mais simples. Portanto, para este trabalho, o estado estacionário é considerado.

### 2.3.1 Modelo Capacitivo de Bernard-Malliaras (BM)

Um dos primeiros modelos de estado estacionário, amplamente estabelecido na literatura e, portanto, muito utilizado para caracterizar dados experimentais de OEECTs, foi formulado por Bernards e Malliaras [10]. Trata-se de um modelo capacitivo no qual a captação de íons pelo filme semicondutor é modulada como um capacitor, resultando na definição da chamada capacitância volumétrica  $c^* = \frac{c}{V}$  e, juntamente com a suposição simples de que cada íon que entra no filme semicondutor reduz a concentração de portadores de carga de um OEECT em modo de depleção ou a aumenta para dispositivos em modo de acumulação, fornece expressões analíticas para a corrente de dreno  $I_d$  como uma função da tensão de *gate*  $V_g$  e da tensão de *drain*  $V_d$ , sendo elas apresentadas na Tabela 1. Na qual,

$$G = \frac{WT}{L} e \Lambda \rho_0 \quad (2.1)$$

onde  $W$ ,  $T$  e  $L$  são os parâmetros de largura, espessura e comprimento do canal, respectivamente, enquanto  $e$  é a carga elementar,  $\rho_0$  é a concentração intrínseca de cargas do semicondutor e  $\Lambda$  denota a mobilidade dos portadores de carga. A quantidade

$$V_p = \frac{e \rho_0}{c^*} \quad (2.2)$$

é chamada voltagem de *pinch-off*, que indica quando um elemento de volume infinitesimal do canal está totalmente desdopado. A tensão de saturação,  $V_{sat}$ , é o ponto em que o canal do dispositivo atinge a máxima condução possível para um determinado  $V_g$  e é dada por  $V_{sat} = V_g - V_{th} - V_p$ .

No trabalho original de Bernards-Malliaras apenas os cenários com  $V_p > V_g - V_{th} > 0$ , regimes IV-VI, foram discutidos em detalhes, devido a grande concentração

de  $\rho_0$  resultar em um alto valor de  $V_p$ . No trabalho de [Nissa et al.\[11\]](#), o modelo BM foi estendido para cenários com  $-V_p < V_g - V_{th} < V_p$  correspondendo aos regimes VII-IX. O trabalho de [Unigarro A.D.P.; Günther\[12\]](#) estabeleceu os nove regimes operacionais do modelo BM, sendo a expressão para a corrente  $I_d$  do regime V destaque aqui para a análise dos comportamentos dos OECTs.

Tabela 1 – Nove regimes operacionais do modelo Bernard-Malliaras

|      | Regime               |                                                                          | $I_d$                                                              |
|------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| I    | $V_g - V_{th} > V_p$ | $V_d < 0 < V_{sat} < V_g - V_{th}$<br>$0 < V_d < V_{sat} < V_g - V_{th}$ | 0                                                                  |
| II   |                      | $0 < V_{sat} < V_g - V_{th} < V_d$                                       | $G \frac{(V_d - V_{sat})^2}{2V_p}$                                 |
| III  |                      | $0 < V_{sat} < V_g - V_{th} < V_d$                                       | $G \left( \frac{V_p}{2} + V_d - V_g - V_{th} \right)$              |
| IV   |                      | $V_d < V_{sat} < 0 < V_g - V_{th}$                                       | $-G \frac{V_{sat}^2}{2V_p}$                                        |
| V    | $V_g - V_{th} < V_p$ | $V_{sat} < V_d < 0 < V_g - V_{th}$<br>$V_{sat} < 0 < V_d < V_g - V_{th}$ | $G \left( 1 - \frac{2V_g - V_{th} - V_d}{2V_p} \right) V_d$        |
| VI   |                      | $V_{sat} < 0 < V_g - V_{th} < V_d$                                       | $G \left( 1 - \frac{V_g^2}{2V_p V_d} \right) V_d$                  |
| VII  | $V_g - V_{th} < 0$   | $V_d < V_{sat} < V_g - V_{th} < 0$                                       | $G \left( V_g - \frac{V_p}{2} \right)$                             |
| VIII |                      | $V_{sat} < V_d < V_g - V_{th} < 0$                                       | $G \left( 1 + \frac{(V_d - V_g - V_{th})^2}{2V_p V_d} \right) V_d$ |
| IX   |                      | $V_{sat} < V_g - V_{th} < V_d < 0$<br>$V_{sat} < V_g - V_{th} < 0 < V_d$ | $GV_d$                                                             |

Fonte: Tabela adaptada da referência [\[12\]](#)

### 2.3.2 Modelo de Deriva e Difusão (DD)

Conforme descrito acima, o modelo BM é baseado exclusivamente no movimento iônico como consequência exclusiva do efeito da deriva em resposta ao campo elétrico. Porém, a migração iônica também ocorre durante a difusão, o que pode ser observado nos estágios iniciais de operação do dispositivo após o primeiro contato entre o eletrólito e o condutor misto. Os processos de difusão são gerados por gradientes de concentração (Lei de Fick) ou, mais especificamente, devido ao gradiente de potencial químico. Com o objetivo de modelar as respostas transitórias dos OECTs [Coppedè et al.\[13\]](#) formulou um modelo de deriva-difusão que produziu uma expressão analítica da corrente transitória com a difusividade sendo o único parâmetro desconhecido. Seu modelo, no entanto, baseia-se em

condições de contorno não físicas, o que torna a aplicabilidade questionável. Em particular, não permite caracterizar estados estacionários que deveriam ser simplesmente o limite do transitório para longos tempos.

Em uma tentativa de corrigir as condições de contorno não físicas do modelo, uma descrição analítica da corrente de estado estacionário como uma função das condições elétricas, mas também de parâmetros materiais como a concentração de sal no eletrólito foi proposta [14]. Os modelos relatados anteriormente não incluem esses parâmetros, embora isso evidentemente tenha um impacto no desempenho dos OECTs [15, 16]. Este modelo sugere a seguinte expressão para a corrente  $I_d$ :

$$I_d = G(V_2 - V_1) + \frac{G}{z\beta\Gamma}[\eta(z\beta V_2) - \eta(z\beta V_1)] \quad (2.3)$$

com

$$\eta(x) = x \log(1 - \exp(x)) + \text{Li}_2(\exp(x)) \quad (2.4)$$

$$V_p^{DD} = \frac{1}{z\beta}[\Gamma + \text{LambertW}(-\Gamma \exp(-\Gamma))] \quad (2.5)$$

Os valores de  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  da Equação 2.3 dependem da sequência de  $V_d$  e  $V_g$  em relação a uma tensão de *pinch-off* que é encontrado de forma semelhante ao modelo BM. Os diferentes casos possíveis de  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  estão resumidos na Tabela 2. Ademais,  $V_1 = \max(V_g - V_{th}, V_p)$  e  $V_2 = \max(V_g - V_{th} - V_d, V_p)$ . Os regimes II e III são regimes de saturação, onde  $I_d$  é independente de  $V_d$ , ou seja, o estado ligado e o estado desligado, respectivamente. Os regimes mais importantes são I e IV, pois descrevem a transição entre o estado ligado e o estado desligado para tensões de *drain* positivas e negativas, respectivamente. O parâmetro  $\Gamma = -\frac{\rho_0}{z\psi_0} \exp(-\frac{\Delta\mu_0}{k_B T^{[0]}})$  nas Equações 2.3 e 2.5, combina a concentração intrínseca de buraco  $\rho_0$  com a concentração de eletrólito  $\psi_0$  e a diferença dos potenciais químicos  $\Delta\mu$ . Este parâmetro descreve se o íon prefere ou não o ambiente de semiconductor ou eletrólito e é, portanto, uma possibilidade de inserir efeitos do tipo eletrólito no modelo. A tensão de *pinch-off* é um parâmetro que ocorre no modelo BM [11, 10] que só pode ser determinado ajustando-se a dados experimentais. O modelo de deriva e difusão sugere como esse parâmetro pode ser determinado pelas propriedades dos materiais que constituem o dispositivo.

### 2.3.3 Modelo Termodinâmico (TD)

O modelo BM e suas extensões consideram a migração de íons para o filme semiconductor em resposta aos potenciais aplicados nos contatos como razão para o comportamento de ligar/desligar dos OECTs. Outros trabalhos focam na própria reação de

Tabela 2 – Regimes de função do modelo deriva e difusão.

|     | Regime               |                            | $V_1$                | $V_2$                |
|-----|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| I   | $V_g - V_{th} < V_p$ | $V_g - V_{th} - V_p < V_d$ | 0                    | $V_d$                |
| II  |                      | $V_g - V_{th} - V_p > V_d$ | 0                    | $V_g - V_{th} - V_p$ |
| III |                      | $V_g - V_{th} - V_p > V_d$ | $V_g - V_{th} - V_p$ | $V_d$                |
| IV  |                      | $V_g - V_{th} - V_p < V_d$ | $V_g - V_{th} - V_p$ | $V_g - V_{th} - V_p$ |

Fonte: Tabela adaptada da referência [12]

desdopagem, assumindo que este é o efeito dominante por trás da mudança de condutividade da camada semicondutora [17, 18]. Recentemente, [Cucchi et al.](#)[18] apresentou um modelo baseado em princípios de química termodinâmica e de equilíbrio que rendeu a seguinte expressão para corrente de estado estacionário de OECTs

$$I_d(V_g, V_d) = \frac{G}{\beta\gamma} \ln \left( \frac{Z \exp(-\beta\gamma(V_g - V_d)) + 1}{Z \exp(-\beta\gamma V_g) + 1} \right) \quad (2.6)$$

Com  $\beta = \frac{e}{k_b T^{[0]}}$  e  $Z = \exp(\frac{\mu^{p+} - \mu^{p0}}{k_b T^{[0]}})$ , onde  $T^{[0]}$  é a temperatura absoluta,  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $\mu^{p0}$  e  $\mu^{p+}$  são os potenciais químicos do PEDOT neutro e dopado [18]. O parâmetro  $\gamma$  foi escolhido empiricamente para permitir o ajuste da transição do estado ligado para o estado desligado. Sua origem é justificada como consequência da queda de potencial através do eletrólito e, consequentemente, da menor tensão efetiva de *gate* que é observada no semicondutor.

### 3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

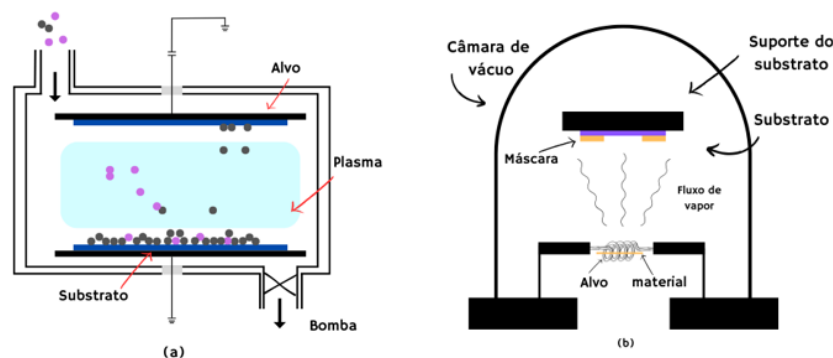
#### 3.1 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO, MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

##### 3.1.1 Pulverização catódica por radiofrequência (*Sputtering RF*)

As arquiteturas de dispositivos mais comuns em eletrônica orgânica são estruturadas em camadas, pois são mais simples de fabricar em esquemas de baixo para cima. Na maioria dos casos são usadas as chamadas arquiteturas de contato inferior, o que significa que pelo menos um dos contatos está abaixo do material orgânico e diretamente no substrato. Eles são feitos de metal, como ouro, prata ou cromo, que podem ser evaporados na forma desejada utilizando-se máscaras.

A técnica de pulverização catódica por radiofrequência (*Sputtering RF*), Figura 3a, é um método de deposição que envolve a ejeção de átomos de um alvo sólido por meio do bombardeamento com íons de alta energia em um ambiente de vácuo, para isso, a radiofrequência cria um campo elétrico que ioniza o gás, geralmente argônio, e gera um plasma. Os íons acelerados no plasma chocam-se com o alvo e os átomos são ejetados da superfície do alvo e se depositam sobre a máscara que está o substrato, formando um filme fino, uniforme e com a geometria desejada. Este processo é altamente valorizado por sua versatilidade e precisão. Amplamente utilizado na indústria eletrônica e óptica, o *sputtering* permite a fabricação de filmes com propriedades personalizadas, sendo fundamental para a produção de dispositivos com alta qualidade e confiabilidade.

Figura 3 – Esquemas dos processos de metalização (a) *Sputtering* e (b) evaporação térmica



Fonte: *Autora*

##### 3.1.2 Evaporação térmica

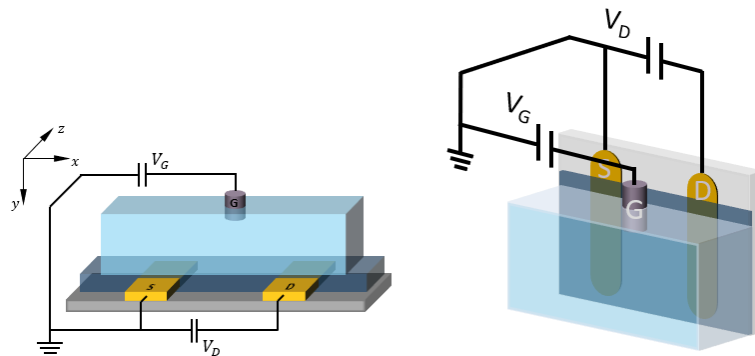
Outra técnica amplamente utilizada para formação de filmes é a evaporação térmica, Figura 3b. O processo ocorre em uma câmara de vácuo, onde o material a ser

depositado, o ouro, é aquecido até atingir o ponto de evaporação, geralmente através de uma fonte resistiva. Ao ser aquecido, o material sublima ou vaporiza, formando uma nuvem de átomos que se difundem pelo vácuo e condensam sobre o substrato com a máscara, formando a camada de material. O vácuo é essencial para reduzir a contaminação e garantir que os átomos evaporados atinjam o substrato sem colisões com outras moléculas no caminho, o que permite uma deposição uniforme. Essa técnica é particularmente útil para a deposição de materiais que se vaporizam facilmente. É de extrema importância o controle de variáveis como a temperatura, material utilizado, pressão e taxa de deposição.

### 3.1.3 *Setup* horizontal e vertical

A escolha da configuração para finalizar o dispositivo é importante por impactar diretamente a sensibilidade, o tempo de resposta, a eficiência da modulação e complexidade de fabricação do OECD, influenciando seu desempenho e adequação às suas aplicações. Para este trabalho, duas configurações podem ser utilizadas: a horizontal e a vertical, Figura 4. Na primeira, empregada nos primeiros dispositivos fabricados, uma gota de eletrólito é colocada no topo da camada de PEDOT:PSS e o eletrodo de *gate* é imerso. Essa configuração é mais fácil de ser obtida, pois o canal condutor e o eletrodo de *gate* estão dispostos na mesma camada plana, facilitando os processos de deposição e caracterização e serve para confirmar o funcionamento do dispositivo OECD. Alternativamente, a configuração vertical é obtida ao encher uma cubeta com solução eletrolítica e imergir tanto o dispositivo quanto o eletrodo de *gate*. Essa estrutura em camadas permite um controle mais eficiente sobre a interface entre o canal e o eletrólito, o que melhora a sensibilidade e resposta do dispositivo. Por isso, optou-se pelo uso da configuração vertical, para um melhor controle sobre o volume de eletrólito utilizado e por permitir a troca de eletrólito sem precisar desmontar o *setup* e alterar parâmetros.

Figura 4 – (a) dispositivo em *setup* horizontal; (b) dispositivo em *setup* vertical.



Fonte: Figura extraída da referência [12]

### 3.1.4 Caracterização de um transistor

A caracterização elétrica de um transistor é essencial para entender seu desempenho em circuitos eletrônicos. Para esse processo, um circuito que mede as correntes e tensões em seus terminais é utilizado. A configuração experimental inclui a variação controlada de tensões de  $V_g$  e  $V_d$ , permitindo a obtenção de curvas características. Sendo as duas curvas principais: a de transferência e de saída. A curva de transferência é gerada ao variar a tensão de  $V_g$  enquanto se mantém uma tensão  $V_d$  fixa. Essa curva revela o ponto de ativação do transistor, quando a corrente  $I_d$  começa a fluir de forma significativa. A partir disso, pode-se calcular a mobilidade dos portadores de carga na região linear, observando a inclinação da curva. Uma mobilidade mais alta é desejável, pois indica que o transistor pode operar mais rapidamente e com maior eficiência. Em contrapartida, a curva de saída é obtida ao variar  $V_d$  enquanto  $V_g$  é mantida constante ou é incrementada de forma controlada. Essa curva revela informações sobre a condutância do transistor e como ele se comporta em diferentes regiões de operação, como a região linear e a região de saturação. Na região linear, a corrente aumenta quase proporcionalmente à  $V_d$ , enquanto na região de saturação, a corrente tende a se estabilizar, indicando que o canal do transistor está totalmente formado.

Portanto, essas curvas oferecem uma visão completa do comportamento elétrico do transistor sob diferentes condições de operação. Em conjunto, essas análises possibilitam avaliar o desempenho do transistor em termos de velocidade, eficiência energética e adequação a diferentes aplicações. Com esses dados, é possível ajustar o design e os materiais do transistor para atender às especificações desejadas, aprimorando seu desempenho e confiabilidade em circuitos eletrônicos.

## 3.2 DETALHES EXPERIMENTAIS E MATERIAIS

### 3.2.1 Limpeza dos substratos

Para evitar interferências de sujeiras na fabricação dos dispositivos, inicialmente o substrato de vidro passa pelas primeiras etapas do protocolo de limpeza estabelecido neste trabalho:

1. Lavagem dos vidros com detergente convencional;
2. Após, os vidros são imersos em detergente (Merck, Extran®MA 01 Alcalino) e levados para a ultrassônica à 65°C por 15 minutos;
3. Em seguida, são imersos em isopropanol (fornecido pela Synth, pureza 99,5%) e retornam para a ultrassônica à 65°C por 15 minutos;
4. Por fim, são levados à estufa a 110°C para secagem.

Com os substratos devidamente limpos, a próxima etapa é a deposição das camadas metálicas.

### 3.2.2 *Sputtering* de Cromo (Cr)

Em muitos casos, os materiais não possuem afinidade com o substrato, o que resulta em uma adesão fraca. A deposição de uma camada adesiva permite melhorar a ligação entre o substrato e o material principal a ser depositado, permitindo uma interface mais estável e garantindo a fixação do filme ao substrato mesmo sob condições adversas, como variações de temperatura e umidade. Utilizando a técnica de *sputtering* (HHV 500 sputter coater) (Seção 3.1.1), uma camada de aproximadamente 15 nm de Cr foi depositado no vidro com máscara para definir o formato dos eletrodos, no interior de uma câmara em ambiente com argônio a potência de 90W e pressão de  $2 \times 10^{-3}$  mbar a uma taxa de deposição de 0,2 nm/s.

### 3.2.3 Evaporação térmica de Ouro (Au)

Após da deposição de Cr, os dispositivos são preparados para a evaporação térmica (Seção 3.1.2) de Au (impala metals brazil, pureza 99,99%), utilizando a mesma máscara. A deposição de aproximadamente 40 nm de ouro foi efetuada utilizando uma termo evaporadora (HHV Ltd- modeloAuto306 Lab Coater), onde a pressão no interior da câmara é de  $2 \times 10^{-6}$  mbar e a deposição ocorreu a uma taxa de 1,0 nm/s.

### 3.2.4 Limpeza

Com as camadas metálicas finalizadas, os dispositivos passam pela segunda etapa do protocolo de limpeza, que consiste em:

1. Aplicação de clorofórmio nos dispositivos e lavagem com água deionizada;
2. Após, são imersos em água deionizada e levados para a ultrassônica em temperatura ambiente por 15 minutos;
3. Para secagem, os dispositivos são levados à estufa a 110°C por 10 minutos e em seguida expostos à luz UV por 15 minutos.

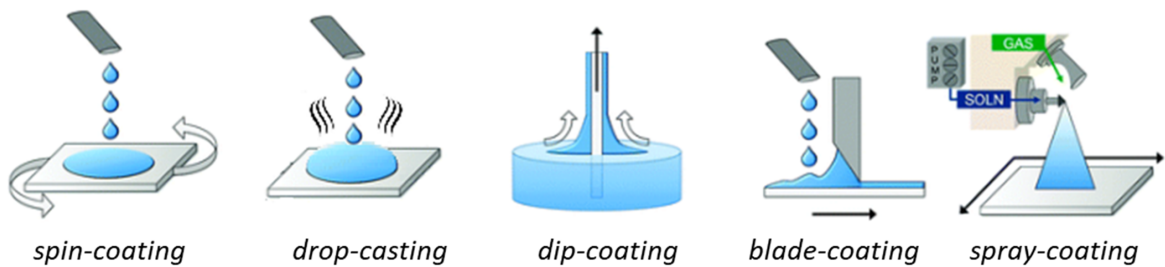
Ao final da segunda limpeza os dispositivos podem receber a camada semicondutora.

### 3.2.5 Técnica de *spin-coating*

Devido à solubilidade do PEDOT:PSS em água, técnicas de revestimento a partir da solução podem ser utilizadas para formar filmes finos sobre os contatos. Os filmes obtidos por diferentes métodos, apresentados na Figura 5, geralmente diferem na espessura final do filme, bem como na uniformidade, na morfologia, e também na quantidade de material necessário ou no tratamento de superfície anterior. O mais adequado para a deposição de filmes de PEDOT:PSS usado para OECTs é o uso de *spin-coating*, pois a solução de PEDOT:PSS evapora rapidamente durante o processo e não há alto desperdício

da solução. Para essa técnica, a solução de PEDOT:PSS (fornecida por CLEVIOUS TM PH 1000 da Heraeus, comercialmente disponível) é aplicada no substrato, que então é rotacionado em alta velocidade. A rotação gera uma força centrífuga que espalha a solução uniformemente sobre a superfície, ao mesmo tempo que o solvente evapora, deixando uma camada fina do material, a espessura do filme pode ser controlada variando a concentração da solução ou a velocidade de rotação. Para obter filmes de 200 nm de espessura, a mistura de PEDOT:PSS com 5% de etilenoglicol (EG, fornecido de Dinamica, pureza >99,5%) e 1% de ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA, fornecido por Aldrich) foi pipetada sobre o substrato de vidro e girada por 30 segundos a 800 rpm para garantir umedecimento homogêneo da amostra. No segundo estágio, o substrato é girado a 2.000 rpm por 1 minuto. Posteriormente, a amostra foi colocada em uma placa previamente aquecida a 110°C por 5 minutos para evaporar os solventes remanescentes e melhorar a morfologia do filme através do processo de recozimento.

Figura 5 – Visão geral das técnicas empregadas na fabricação de filmes a partir da solução.



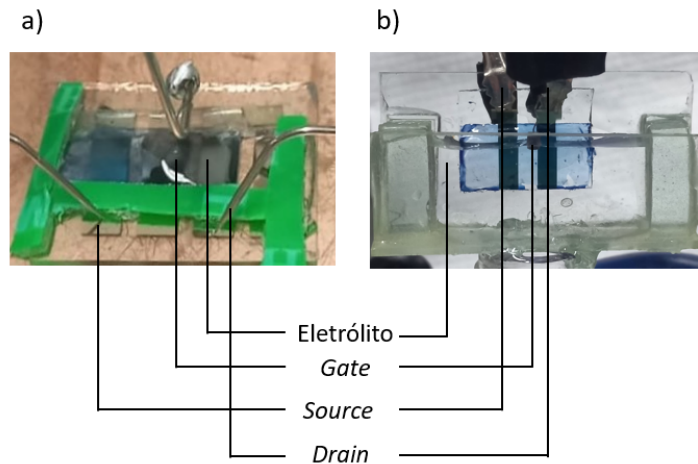
Fonte: Adaptado da referência [19]

### 3.2.6 Montagem do dispositivo

Como mencionado anteriormente, as primeiras caracterizações foram realizadas em uma configuração na qual o eletrólito conecta o canal e o eletrodo de *gate* formando uma interface ao longo da extensão horizontal do dispositivo, ilustrado pela Figura 6a. Contudo, tendo em vista o objetivo de caracterizar o efeito do eletrólito, essa montagem não é muito útil pelo fato de que, ao trocar o eletrólito, é inevitável alterar também a posição do *gate* ou alterar outros parâmetros do dispositivo que podem afetar sua funcionalidade. Por isso, para melhor controle dos parâmetros de medidas, alterou-se a configuração utilizada para a vertical. Para essa nova montagem, Figura 6b, uma cubeta com medições 4,9cm × 1,0cm × 1,9cm foi utilizada para fixar, com o auxílio de conectores crocodilo, o dispositivo finalizado com as camadas metálicas e semicondutora. Em seguida, a cubeta foi preenchida com uma das soluções eletrolíticas obtidas pela dissolução de cloreto de sódio (NaCl, Aldrich pureza 99%), cloreto de lítio (LiCl, Synck pureza 97%) ou cloreto de potássio (KCl, Synck pureza 99%) em água deionizada sob concentração de 100mM. Como eletrodo de *gate* foi utilizado um material de Ag/AgCl (fornecido pela

Interprise Instrumentos Analíticos) que é imersa no eletrólito. É importante que o *gate* fique localizado no centro do dispositivo para minimizar os efeitos de borda que podem ocorrer se o eletrodo estiver deslocado para uma extremidade. Esses efeitos podem ocasionar uma distribuição não uniforme do campo elétrico e, conseqüentemente, uma performance inconsistente do dispositivo.

Figura 6 – Finalização dos dispositivos.



Fonte: *Autora*

### 3.2.7 Caracterização elétrica

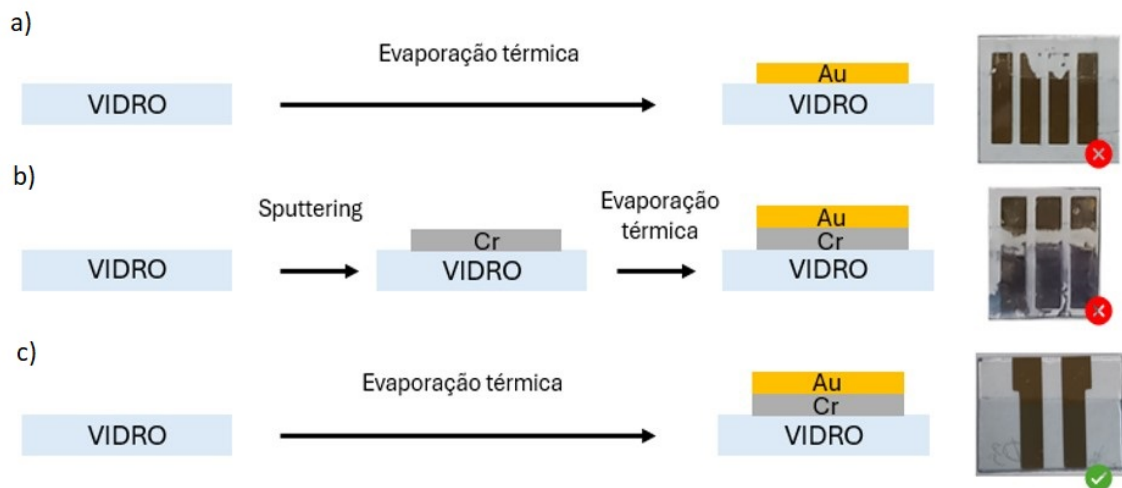
Os comportamentos elétricos dos OECTs foram analisados através de medições utilizando uma configuração de construção interna. Na configuração horizontal, uma estação modular de mini-sonda foi utilizada para entrar em contato com os dispositivos. Para a configuração vertical, isso foi substituído por conectores crocodilo que foram conectados com uma combinação de medidor de fonte Keithley 2430 e um Keithley 2410 para aplicar as tensões desejadas de *gate* e *drain* e para medir as respectivas correntes. A tensão  $V_g$  foi alterada de  $-0,4V$  à  $0,4V$  e retornou para  $-0,4V$  em passos de  $0,02V$  com as medidas registradas a cada 5s, os valores de  $V_d$  foram registrados de  $-0,3V$  à  $0,3V$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 QUALIDADE DOS FILMES OBTIDOS

A qualidade dos eletrodos metálicos depositados sobre substratos de vidro é crucial para a performance dos OECTs. Para este projeto, três abordagens diferentes foram avaliadas quanto à deposição de ouro sobre vidro, considerando a uniformidade e aderência dos filmes resultantes. A análise focou nos efeitos de diferentes processos e condições de deposição, uma vez que muitos desafios foram enfrentados quanto a delaminação das camadas que ocorreram durante o manuseio do dispositivo.

Figura 7 – Comparação entre os métodos aplicados e os filmes finais.



Fonte: *Autora*

Inicialmente, foi realizada a deposição direta de ouro sobre o vidro. O resultado mostra uma adesão insuficiente, com falhas visíveis na camada depositada, que pode ser observado na Figura 7a. Esse resultado pode ser justificado devido a várias incompatibilidades entre o ouro e o vidro, pois esses materiais apresentam energias de superfície muito diferentes. Além disso, como o ouro é um metal nobre, ele é quimicamente inerte, o que impede a formação de ligações químicas estáveis com o vidro e também não forma óxidos que poderiam melhorar essa adesão, ao contrário de metais como o cromo, que são usados como camadas de adesão por reagirem melhor com o vidro. Outro fator é a diferença no coeficiente de expansão térmica entre o ouro e o vidro, que pode gerar tensões mecânicas durante o processo de resfriamento, resultando em fissuras ou delaminação. Por isso, uma abordagem em duas etapas foi utilizada: primeiro, uma camada de cromo foi depositada via *sputtering*, seguida pela evaporação térmica do ouro. No entanto, entre as duas etapas, ocorreu a oxidação superficial do cromo, que comprometeu sua capacidade de adesão com

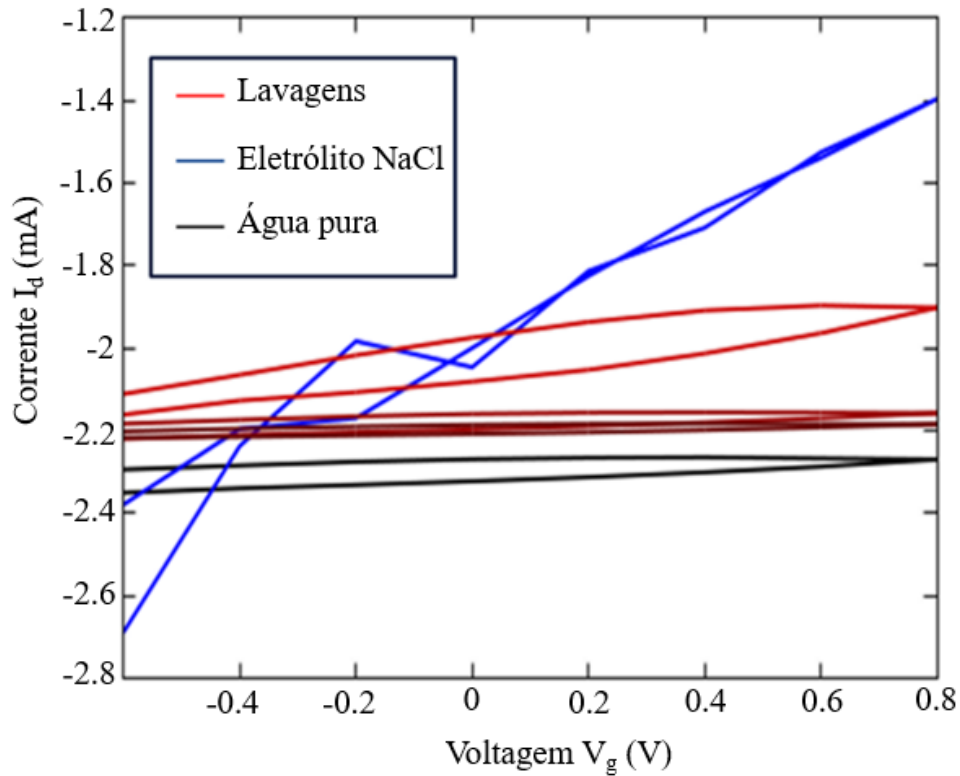
o ouro, Figura 7b. Como solução, em parceria com o Instituto de São Carlos, foi realizado o processo de deposição sob vácuo contínuo, evitando o contato do cromo com oxigênio. O resultado final foi um filme de ouro com excelente adesão e uniformidade, ilustrado pela Figura 7c.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

### 4.2.1 Reversibilidade do dispositivo

Um aspecto muito importante para este projeto é que após a troca do eletrólito as propriedades dos dispositivos voltem a ser como antes do contato com o eletrólito. Para confirmar que esse é o caso com a configuração vertical montada, um teste foi feito com um primeiro dispositivo. Neste teste, a primeira medida foi realizada utilizando água deionizada ao invés de um eletrólito. A Figura 8 mostra, com a curva preta, que para este caso a corrente se mantém constante independente da voltagem de *gate*. Já com o eletrólito (NaCl 200mM), curva azul, é possível observar a variação de corrente, uma vez que os íons do eletrólito interagem com o material ativo do transistor, PEDOT:PSS, modulando a densidade de portadores de carga no canal do transistor. No entanto, a corrente ainda não desapareceu após uma voltagem *gate* maior de 0.6V, indicando que a desdopagem do filme não foi completa. Isso pode ser relacionado com o posicionamento do eletrodo de porta. Após a medição do eletrólito, foram realizadas lavagens no dispositivo com troca de água. Observa-se que as curvas de corrente tendem a retornar ao estado inicial, semelhante ao observado com apenas água. Esse fenômeno ocorre pelo fator da lavagem remover a maior parte dos íons do eletrólito que foram introduzidos no dispositivo. Dessa maneira, demonstra-se que as mudanças na condutividade do material ativo são reversíveis e controláveis, indicando que o dispositivo é funcional. Este resultado é muito importante porque confirmou a possibilidade de recuperar o dispositivo depois do uso com um eletrólito e permitiu um estudo em que eletrólitos variados foram utilizados para análise dos efeitos.

Figura 8 – Curvas obtidas com o dispositivo OECT fabricado no laboratório.



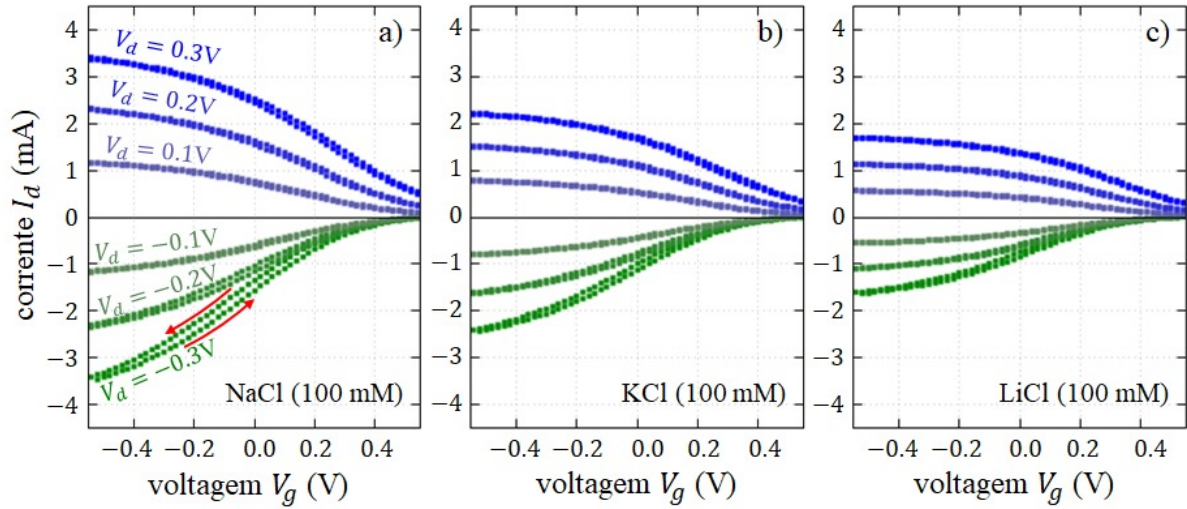
Fonte: *Autora*

#### 4.2.2 Curvas de transferência para diferentes eletrólitos

Para explorar a resposta eletroquímica do dispositivo OECT submetido a diferentes eletrólitos (NaCl, KCl e LiCl) em concentração de 100 mM, a caracterização elétrica é uma importante ferramenta para elucidar os mecanismos que influenciam o comportamento das curvas. A Figura 9a mostra as curvas obtidas utilizando NaCl, que foi o primeiro eletrólito aplicado no dispositivo. As curvas foram plotadas para valores positivos e negativos de  $I_d$  e, em ambos os casos, convergem para zero. Isso indica que o material ativo está respondendo bem ao processo de desdopagem, sem falhas no filme semicondutor. Esse é um aspecto essencial para a reversibilidade do dispositivo, permitindo que ele funcione de forma consistente durante várias operações. É possível notar a presença de histerese, evidente pela diferença entre as curvas de varredura para tensões crescentes e decrescentes, indicadas pelas setas vermelhas de ida e volta, respectivamente. Esse comportamento mostra uma resposta lenta do canal semicondutor à reversão de  $V_g$  típica em materiais poliméricos como o PEDOT:PSS. Isso ocorre devido à cinética limitada de troca iônica entre o canal de PEDOT:PSS e o eletrólito.

Após realizar as medidas, foram feitas lavagens no dispositivo para remover os íons remanescentes do eletrólito e a mesma rotina foi implementada para o KCl (Figura 9b)

Figura 9 – Curvas de histerese para os eletrólitos NaCl, KCl e LiCl, respectivamente.



Fonte: *Autora*

e o LiCl (Figura 9c). Comparando os gráficos é possível observar que as magnitudes de histerese variam com o tipo de eletrólito, esse comportamento pode estar relacionado à mobilidade iônica e ao tamanho do íon. Em geral, quanto menor o íon, maior a sua mobilidade. Por isso, como os íons de  $\text{Na}^+$  têm tamanho intermediário, no gráfico de NaCl há uma histerese moderada, o que indica uma resposta relativamente rápida, mas ainda com certo atraso. O gráfico de KCl apresenta uma histerese ligeiramente menor em comparação ao NaCl, já que o íon  $\text{K}^+$  tem maior mobilidade, permitindo que ele se mova mais rapidamente para dentro e para fora do canal. Por último, o íon  $\text{Li}^+$  possui o menor tamanho e o gráfico de LiCl apresenta a menor histerese.

Além da histerese, há diferenças nas amplitudes das correntes  $I_d$ , que também podem ser explicadas por fatores como a mobilidade, tamanho dos íons e afinidade com a camada semicondutora. Como os íons com maior mobilidade permitem um maior transporte de carga durante o ciclo de varredura do  $V_g$ , isso se traduz em uma variação maior de corrente, especialmente em níveis mais elevados de  $V_g$ . O  $\text{Li}^+$  apresenta uma maior densidade de carga e pode penetrar mais profundamente no canal de PEDOT:PSS, dopando uma quantidade maior de material. No entanto, sua interação mais forte com o semicondutor pode restringir o movimento de carga e reduzir a corrente máxima atingida. O  $\text{Na}^+$  e o  $\text{K}^+$ , em contrapartida, dopam o canal de forma eficiente sem uma interação tão forte quanto do  $\text{Li}^+$ , ocasionando em uma corrente mais elevada em relação ao LiCl.

#### 4.2.3 Ajuste com os modelos

As curvas registradas pelos gráficos das Figuras 10, 11, 12 foram analisadas ajustando-se as equações dos modelos de deriva e difusão, Bernard-Malliaras e termodinâ-

mico para obter os parâmetros individuais apresentados respectivamente nas Tabelas 3, 4, 5. Geralmente na literatura são realizados os ajustes somente para o regime de  $I_d$  negativo. Entretanto, neste trabalho os ajustes foram realizados para as condições: positivo (Fit 1), negativo (Fit 2), positivo e negativo (Fit 3) para os casos de varredura de ida, volta e ida+volta.

Para o modelo DD (Tabela 3), um dos principais parâmetros analisados é a condutância  $G$ , que reflete a facilidade que a corrente flui no canal do transistor e seu valor é dado pela separação das correntes de saturação entre as curvas de transferência. Foi observado que a condutância é maior para o NaCl em comparação ao LiCl, sugerindo que os íons  $\text{Na}^+$  facilitam uma condutividade iônica mais eficaz, enquanto os íons  $\text{Li}^+$  apresentam uma mobilidade reduzida, resultando em uma eficiência menor na dopagem do canal. Essa redução do valor de  $G$  para os diferentes eletrólitos justifica a diferença nas amplitudes da corrente  $I_d$  mencionadas na Seção 4.2.2. Outro aspecto é o potencial  $V_{th}$ , que indica na qual tensão o transistor começa a conduzir significativamente. Os menores valores de  $V_{th}$  sugerem que a condução é iniciada rapidamente com a aplicação de uma tensão  $V_g$ . Entre os três eletrólitos analisados, o NaCl e o KCl possuem menores  $V_{th}$ , o que indica uma menor resistência inicial à condução. Já o potencial  $V_p$  indica que o NaCl requer uma tensão mais alta para atingir o ponto de saturação. Por fim, o parâmetro  $\Gamma$ , que representa a intensidade da histerese nos ciclos de varredura, indica que quanto mais negativo for o seu valor, maior é a retenção de cargas e maior é a histerese. Além disso, o modelo DD apresenta uma complexidade que surge da necessidade de integrar dois processos fundamentais que governam o movimento dos portadores (deriva e difusão). Esse desafio se manifesta na derivação da equação da continuidade, que estabelece que a variação temporal da densidade de portadores de carga em uma região é igual à soma das correntes de deriva e difusão. Essa relação resulta em um sistema de equações não acopladas e não lineares devido à dependência da mobilidade dos portadores em relação à concentração. Por isso, o ajuste do modelo exige um tempo computacional mais longo.

Figura 10 – Ajuste do modelo deriva e difusão.

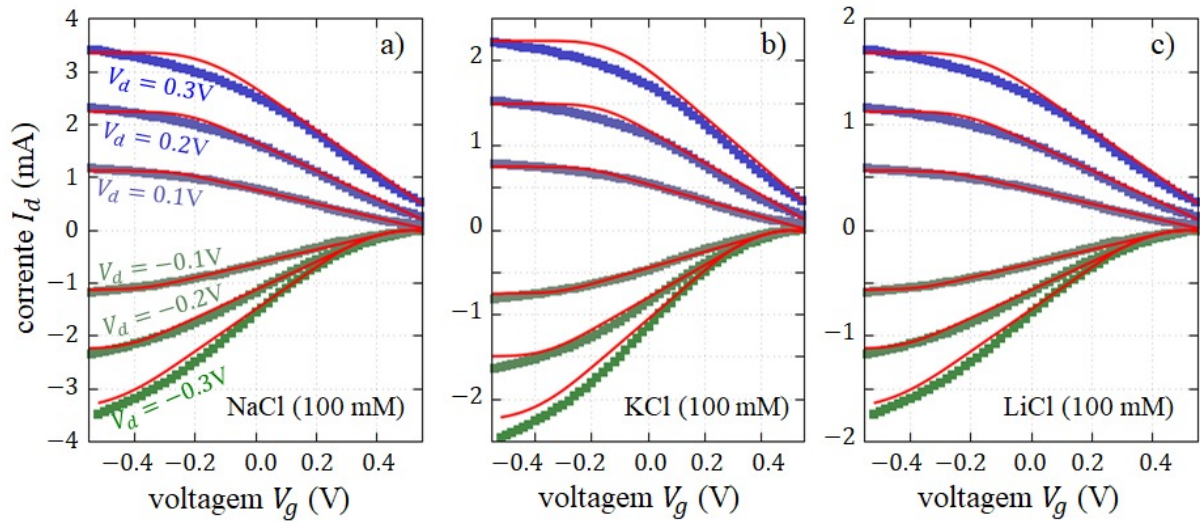
Fonte: *Autora*

Tabela 3 – Dados do ajuste do modelo deriva e difusão.

|       |              | fit de ida |        |        | fit de volta |        |        | fit de ida+volta |        |        |
|-------|--------------|------------|--------|--------|--------------|--------|--------|------------------|--------|--------|
|       |              | NaCl       | KCl    | LiCl   | NaCl         | KCl    | LiCl   | NaCl             | KCl    | LiCl   |
| Fit 1 | G(mS)        | 11.21      | 7.47   | 5.47   | 11.19        | 7.43   | 5.46   | 11.17            | 7.42   | 5.46   |
|       | $V_p$ (V)    | 0.84       | 0.78   | 0.77   | 0.86         | 0.80   | 0.81   | 0.85             | 0.78   | 0.79   |
|       | $V_{th}$ (V) | -0.32      | -0.26  | -0.24  | -0.36        | -0.30  | -0.29  | -0.34            | -0.28  | -0.26  |
|       | $\Gamma$     | -32.65     | -30.05 | -29.98 | -33.39       | -30.88 | -31.23 | -32.92           | -30.34 | -30.51 |
| Fit 2 | G(mS)        | 11.78      | 8.18   | 5.40   | 11.80        | 8.16   | 5.41   | 11.74            | 8.14   | 5.39   |
|       | $V_p$ (V)    | 0.83       | 0.78   | 0.73   | 0.85         | 0.81   | 0.76   | 0.84             | 0.79   | 0.74   |
|       | $V_{th}$ (V) | -0.31      | -0.28  | -0.21  | -0.37        | -0.32  | -0.26  | -0.34            | -0.30  | -0.23  |
|       | $\Gamma$     | -32.09     | -30.28 | -28.11 | -33.05       | -31.34 | -29.47 | -32.49           | -30.69 | -28.74 |
| Fit 3 | G(mS)        | 11.15      | 7.27   | 5.51   | 11.13        | 7.25   | 5.49   | 11.11            | 7.25   | 5.49   |
|       | $V_p$ (V)    | 0.93       | 0.87   | 0.82   | 0.95         | 0.89   | 0.86   | 0.93             | 0.88   | 0.84   |
|       | $V_{th}$ (V) | -0.38      | -0.33  | -0.26  | -0.42        | -0.37  | -0.31  | -0.40            | -0.35  | -0.28  |
|       | $\Gamma$     | -35.96     | -33.83 | -31.77 | -36.57       | -34.57 | -33.11 | -36.12           | -34.07 | -32.31 |

Fonte: *Autora*

Para o modelo BM, os valores de  $G$  também apresentam diminuição, variando em torno de 11 mS para o NaCl, 7,4 mS para o KCl e 5,4 mS para o LiCl. Essa variação reflete a diferença na capacidade de cada íon de modular a condutância do canal. Os valores de  $V_p$  variam entre 0,85 e 0,94 V, dependendo do ajuste e do eletrólito, indicando que  $V_p$  é semelhante para os diferentes casos. Do mesmo modo,  $V_{th}$  varia entre -0,39 e -0,26 V. O parâmetro  $\Lambda c^*$  foi calculado a partir das Equações 2.1 e 2.2 e dos valores de  $G$  e  $V_p$  coletados. Os valores obtidos são mais altos do que os indicados pela literatura, por exemplo, para o NaCl, segundo o Fit 1 de ida,  $\Lambda c^* = 3,3 \times 10^4 \text{ F V}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , enquanto que segundo Colucci *et al.*[3],  $\Lambda c^* = 1,5 \times 10^4 \text{ F V}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . É necessário otimizar esse balanço para que se obtenha uma alta mobilidade enquanto mantém uma capacitância volumétrica

Figura 11 – Ajuste do modelo Bernard-Malliaras.

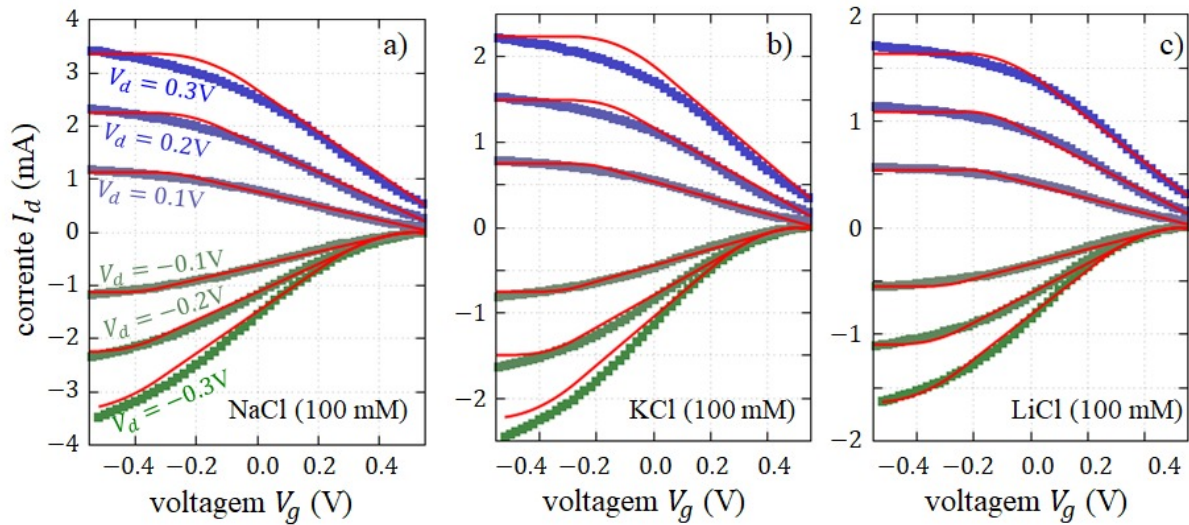
Fonte: *Autora*

Tabela 4 – Dados do ajuste do modelo Bernard-Malliaras.

|       |                                   | fit de ida |       |       | fit de volta |       |       | fit de ida+volta |       |       |
|-------|-----------------------------------|------------|-------|-------|--------------|-------|-------|------------------|-------|-------|
|       |                                   | NaCl       | KCl   | LiCl  | NaCl         | KCl   | LiCl  | NaCl             | KCl   | LiCl  |
| Fit 1 | G(mS)                             | 11.17      | 7.44  | 5.45  | 11.15        | 7.41  | 5.44  | 11.12            | 7.40  | 5.44  |
|       | $V_p$ (V)                         | 0.85       | 0.78  | 0.78  | 0.87         | 0.81  | 0.81  | 0.86             | 0.79  | 0.80  |
|       | $V_{th}$ (V)                      | -0.32      | -0.27 | -0.24 | -0.36        | -0.31 | -0.29 | -0.34            | -0.28 | -0.26 |
|       | $\Lambda c^*(10^4) \frac{F}{Vms}$ | 3.3        | 2.4   | 1.7   | 3.2          | 2.3   | 1.7   | 3.2              | 2.3   | 1.7   |
| Fit 2 | G(mS)                             | 11.68      | 8.12  | 5.38  | 11.69        | 8.10  | 5.38  | 11.64            | 8.08  | 5.36  |
|       | $V_p$ (V)                         | 0.83       | 0.79  | 0.73  | 0.85         | 0.81  | 0.77  | 0.84             | 0.80  | 0.75  |
|       | $V_{th}$ (V)                      | -0.31      | -0.28 | -0.21 | -0.36        | -0.32 | -0.26 | -0.33            | -0.30 | -0.23 |
|       | $\Lambda c^*(10^4) \frac{F}{Vms}$ | 3.5        | 2.6   | 1.8   | 3.4          | 2.5   | 1.7   | 3.5              | 2.5   | 1.8   |
| Fit 3 | G(mS)                             | 11.12      | 7.25  | 5.49  | 11.09        | 7.23  | 5.47  | 11.08            | 7.23  | 5.47  |
|       | $V_p$ (V)                         | 0.94       | 0.88  | 0.83  | 0.95         | 0.90  | 0.86  | 0.94             | 0.89  | 0.84  |
|       | $V_{th}$ (V)                      | -0.39      | -0.34 | -0.27 | -0.42        | -0.37 | -0.31 | -0.40            | -0.35 | -0.29 |
|       | $\Lambda c^*(10^4) \frac{F}{Vms}$ | 2.9        | 2.1   | 1.6   | 2.9          | 2.0   | 1.6   | 2.9              | 2.0   | 1.6   |

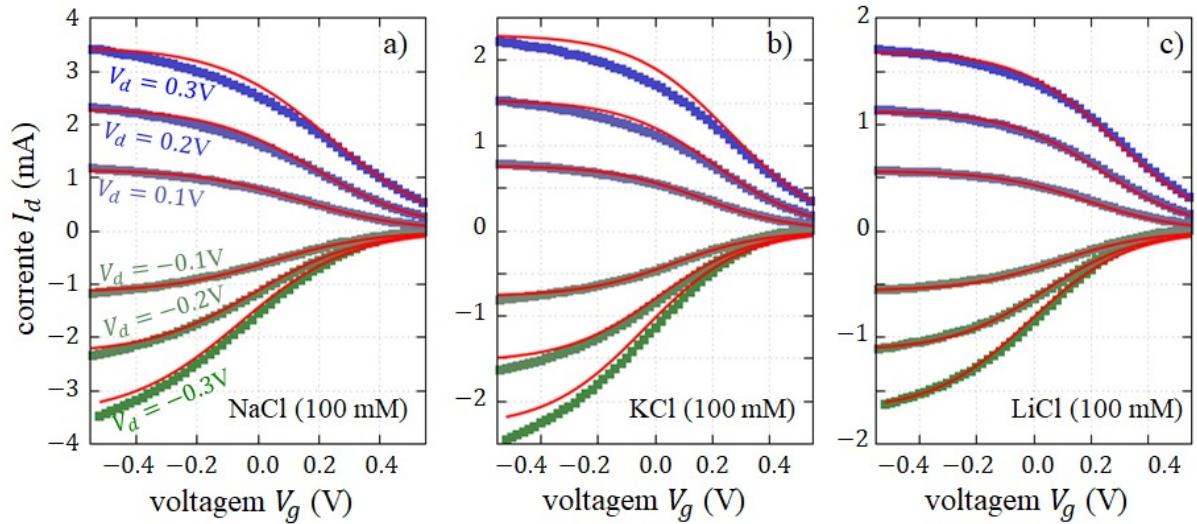
Fonte: *Autora*

suficiente que garanta boa condução da corrente, esse fator impacta na sensibilidade do dispositivo.

Comparando as Tabelas 3 e 4, nota-se que os valores dos ajustes do modelo BM e DD são próximos. Apesar desses modelos apresentarem diferentes abordagens, ambos visam descrever os fenômenos relacionados ao transporte de carga e à interação entre o canal condutivo e os íons do eletrólito. O ajuste por BM envolve uma relação linear

entre a corrente e a tensão devido à suposição de que o canal comporta-se como uma capacitância que é modulada linearmente por  $V_g$ . Assim, a interação entre o campo elétrico e a distribuição de íons no canal é simplificada, permitindo um ajuste mais direto dos dados em menor tempo computacional. Contudo, isso não significa que o comportamento físico do sistema seja completamente linear. O modelo aproxima o comportamento complexo do OECT em regiões operacionais onde a resposta do canal pode ser descrita por relações lineares. Por isso, nas extremidades do intervalo de tensão  $V_g$ , onde há saturação ou acumulação de cargas, o ajuste linear não é bem feito. Em contrapartida, o modelo DD considera a dinâmica do movimento de íons e suas interações, resultando em uma abordagem matemática mais profunda e rigorosa. Essa análise matemática permite validar os resultados do ajuste pelo modelo BM. Essa comparação é útil para identificar regiões onde o modelo BM é apropriado e onde há limitações

Figura 12 – Ajuste do modelo termodinâmico



Fonte: *Autora*

Para o modelo TD, os valores de  $G$  variaram em torno de 11,5 mS para o NaCl, 7-8 mS para o KCl e 5,6 mS para o LiCl. A forma da curva de transferência é alterada com a mudança do parâmetro  $\gamma$ . De acordo com a Equação 2.6, a redução do valor de  $\gamma$  implica em uma transição mais suave e a curva apresenta um formato de S mais arredondado. Comparando os valores de  $\gamma$  da Tabela 5 e os gráficos da Figura 12, nota-se que seu valor é praticamente constante, em torno de 0,16 para o Fit 1 de ida para os três eletrólitos. O parâmetro  $Z$  é responsável pelo deslocamento lateral das curvas de transferência, ou seja, equivale a  $V_{th}$ . Salienta-se que o deslocamento horizontal das curvas de transferência também pode ser decorrente de outros efeitos, como a queda de potencial no *gate*/eletrólito e na interface eletrólito/semicondutor que pode depender de outros aspectos como a concentração de sal do o eletrólito. Isto torna o ajuste de  $\mu^{p+} - \mu^{p0}$  questionável aos dados experimentais. É possível notar algumas lacunas na tabela, isso ocorre devido a falhas

Tabela 5 – Dados do ajuste do modelo termodinâmico.

|       |                             | fit de ida |      |      | fit de volta |      |      | fit de ida+volta |      |      |
|-------|-----------------------------|------------|------|------|--------------|------|------|------------------|------|------|
|       |                             | NaCl       | KCl  | LiCl | NaCl         | KCl  | LiCl | NaCl             | KCl  | LiCl |
| Fit 1 | G(mS)                       | 11.53      | 7.67 | 5.62 | 11.55        | 7.66 | 5.58 | 11.49            | 7.66 | —    |
|       | $Z$                         | 1.69       | 2.03 | 2.36 | 1.35         | 1.64 | 1.96 | 1.53             | 1.82 | —    |
|       | $\gamma$                    | 0.15       | 0.16 | 0.16 | 0.15         | 0.16 | 0.16 | 0.15             | 0.16 | —    |
|       | $\Delta\mu$ ( $10^{-21}$ J) | 2.17       | 2.93 | 3.55 | 1.24         | 2.04 | 2.78 | 1.77             | 2.48 | —    |
| Fit 2 | G(mS)                       | 12.13      | 8.40 | —    | 12.23        | 8.44 | 5.53 | 12.09            | —    | 5.50 |
|       | $Z$                         | 1.69       | 1.93 | —    | 1.26         | 1.47 | 2.07 | 1.49             | —    | 2.44 |
|       | $\gamma$                    | 0.16       | 0.17 | —    | 0.15         | 0.16 | 0.17 | 0.15             | —    | 0.18 |
|       | $\Delta\mu$ ( $10^{-21}$ J) | 2.17       | 2.73 | —    | 0.95         | 1.60 | 3.02 | 1.66             | —    | 3.70 |
| Fit 3 | G(mS)                       | 11.56      | 7.49 | 5.65 | 11.57        | 7.49 | 5.64 | 11.55            | 7.51 | 5.63 |
|       | $Z$                         | 1.39       | 1.65 | 2.23 | 1.20         | 1.40 | 1.85 | 1.29             | 1.49 | 2.05 |
|       | $\gamma$                    | 0.13       | 0.14 | 0.15 | 0.13         | 0.14 | 0.14 | 0.13             | 0.14 | 0.15 |
|       | $\Delta\mu$ ( $10^{-21}$ J) | 1.38       | 2.08 | 3.31 | 0.75         | 1.39 | 2.56 | 1.07             | 1.6  | 2.98 |

Fonte: *Autora*

computacionais no momento da coleta ou ajuste dos dados, indicando que nesses casos as curvas não apresentaram o comportamento de convergência esperado.

A correlação entre esses modelos revelou a influência significativa dos eletrólitos na modulação da corrente e na eficiência de dopagem do canal. Além disso, foi observado que os modelos, embora partam de fundamentos distintos, oferecem resultados similares, mas com diferentes níveis de precisão e complexidade. A escolha de ajustar as curvas tanto para os regimes positivos quanto negativos proporcionou uma visão mais completa do comportamento do dispositivo, algo pouco comum na literatura. Ao combinar os três modelos, é possível obter uma compreensão mais abrangente do funcionamento dos OECTs, com cada modelo destacando aspectos distintos e complementares do comportamento eletroquímico e eletrônico dos dispositivos. Além disso, a escolha cuidadosa das curvas de transferência impacta diretamente os resultados experimentais e a validade dos modelos, influenciando diretamente a interpretação dos fenômenos observados.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho buscou aprofundar a análise do comportamento dos OECTs levando em consideração a influência dos eletrólitos nas respostas dos dispositivos. Foram reportados como os processos de fabricação e caracterização de dispositivos OECTs requerem a superação de diversos desafios, o que evidencia a complexidade envolvida na obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis. A análise dos modelos teóricos que fundamentam a compreensão dos OECTs foi um passo essencial para a validação experimental, permitindo uma comparação crítica entre os resultados experimentais e as previsões teóricas fornecidas pelos modelos: de deriva e difusão, Bernard-Malliaras e termodinâmico. Vale ressaltar que os modelos estudados, independentemente de sua abordagem, carregam um nível de certeza e incerteza inerentes. Essa característica é expressiva ao avaliar a qualidade dos ajustes, que pode ser influenciado pela inclusão de mais ou menos curvas. Um ajuste de alta qualidade é fundamental para a interpretação precisa dos dados, pois a seleção das curvas adequadas impacta os resultados finais.

Além disso, outro fator determinante é a modelagem matemática dos dispositivos. O modelo DD, por exemplo, apresenta desafios consideráveis em termos de ajuste devido à complexidade das suas equações. Contudo, é notável que os parâmetros obtidos com o modelo DD se assemelham aos extraídos do modelo BM. Por conta dessa similaridade, o ajuste pode ser realizado com o modelo BM, seguido de uma análise bem detalhada utilizando o modelo DD. Essa abordagem em duas etapas não apenas facilita o processo de modelagem, mas assegura que a análise final seja robusta e fundamentada em uma base teórica sólida. Dessa forma, a inter-relação entre fabricação, caracterização e modelagem dos OECTs ressalta a importância de uma abordagem cuidadosa e crítica no tratamento dos dados.

## REFERÊNCIAS

- 1 PETTY, M. C. *Molecular electronics: from principles to practice*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. v. 23.
- 2 KHODAGHOLY, D.; RIVNAY, J.; SESSOLO, M.; GURFINKEL, M.; LELEUX, P.; JIMISON, L. H.; STAVRINIDOU, E.; HERVE, T.; SANAU, S.; OWENS, R. M. *et al.* High transconductance organic electrochemical transistors. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 2133, 2013.
- 3 COLUCCI, R.; BARBOSA, H. F. de P.; GÜNTHER, F.; CAVASSIN, P.; FARIA, G. C. Recent advances in modeling organic electrochemical transistors. *Flexible and Printed Electronics*, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 013001, 2020.
- 4 RIVNAY, J.; INAL, S.; COLLINS, B. A.; SESSOLO, M.; STAVRINIDOU, E.; STRAKOSAS, X.; TASSONE, C.; DELONGCHAMP, D. M.; MALLIARAS, G. G. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 11287, 2016.
- 5 ZHAO, C.; YANG, J.; MA, W. Transient response and ionic dynamics in organic electrochemical transistors. *Nano-Micro Letters*, Springer, v. 16, n. 1, p. 233, 2024.
- 6 TU, D.; FABIANO, S. Mixed ion-electron transport in organic electrochemical transistors. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 117, n. 8, 2020.
- 7 KAISER, W. *KUNSTSTOFFCHEMIE FÜR INGENIEURE: Von der Synthese bis zur Anwendung*. 3. ed. [S.l.]: Carl Hanser Verlag GmbH Co. KG, 2017.
- 8 SHIRAKAWA, H. Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers. *Purpose-Led Publishing*, REVIEWS OF MODERN PHYSICS, v. 73, p. 713–718, 2001.
- 9 BARBOSA, H. F.; HIGUITA, G. D. G.; GÜNTHER, F.; FARIA, G. C. Tunable charge-density pedot: Pss for application in post-synaptic organic neuromorphic electrodes. *Advanced Electronic Materials*, Wiley Online Library, v. 8, n. 2, p. 2100864, 2022.
- 10 BERNARDS, D. A.; MALLIARAS, G. G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 17, n. 17, p. 3538–3544, 2007.
- 11 NISSA, J.; JANSON, P.; SIMON, D. T.; BERGGREN, M. Expanding the understanding of organic electrochemical transistor function. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 118, n. 5, 2021.
- 12 UNIGARRO A.D.P.; GÜNTHER, F. Does agreement with experimental data validate a theoretical model? a novel drift-diffusion approach for steady-state responses of organic electrochemical transistors and its comparison to existing models. *In submission to Journal of Chemical Society*.

- 13 COPPEDÈ, N.; TARABELLA, G.; VILLANI, M.; CALESTANI, D.; IANNOTTA, S.; ZAPPETTINI, A. Human stress monitoring through an organic cotton-fiber biosensor. *Journal of Materials Chemistry B*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 34, p. 5620–5626, 2014.
- 14 UNIGARRO, A. D. P.; FARIA, G. C.; GÜNTHER, F. S. Implementation and simulation of drift-diffusion models for organic mixed conductor devices. *Livro de resumos*, 2021.
- 15 PECQUEUR, S.; GUÉRIN, D.; VUILLAUME, D.; ALIBART, F. Cation discrimination in organic electrochemical transistors by dual frequency sensing. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 57, p. 232–238, 2018.
- 16 ROMELE, P.; GHITTORELLI, M.; KOVÁCS-VAJNA, Z. M.; TORRICELLI, F. Ion buffering and interface charge enable high performance electronics with organic electrochemical transistors. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 3044, 2019.
- 17 PRIGODIN, V.; HSU, F.; PARK, J.; WALDMANN, O.; EPSTEIN, A. Electron-ion interaction in doped conducting polymers. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 78, n. 3, p. 035203, 2008.
- 18 CUCCHI, M.; WEISSBACH, A.; BONGARTZ, L. M.; KANTELBERG, R.; TSENG, H.; KLEEMANN, H.; LEO, K. Thermodynamics of organic electrochemical transistors. *Nature Communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 4514, 2022.
- 19 LING, M. M.; BAO, Z. Thin film deposition, patterning, and printing in organic thin film transistors. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 16, n. 23, p. 4824–4840, 2004.