

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT)

Rafael Furlan de Oliveira

**Desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação
como sensores em meio aquoso**

SOROCABA

2014



Rafael Furlan de Oliveira

Desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação como sensores em meio aquoso

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais Poliméricos, Cerâmicos, Híbridos e Nanoestruturais, sob a orientação da Profª. Dra. Marystela Ferreira e co-orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

Banca Examinadora:

Profª. Dra. Marystela Ferreira
Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

Prof. Dr. José Alberto Giacometti
Universidade de São Paulo – Campus São Carlos

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Universidade Estadual Paulista – Campus Bauru

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia
Universidade Estadual Paulista – Campus Rio Claro

Prof. Dr. Antonio Riul Júnior
Universidade Estadual de Campinas

**SOROCABA
2014**

Oliveira, Rafael Furlan de.
Desenvolvimento de Dispositivos Eletrônico-
orgânicos e sua Aplicação como Sensores em Meio Aquoso
/ Rafael Furlan de Oliveira, 2014
124 f. : il.

Orientador: Marystela Ferreira

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, Bauru; Faculdade de Ciência e
Tecnologia, Presidente Prudente, 2014

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de setembro do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) UFSCar / Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. DANTE LUIS CHINAGLIA do(a) Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA, intitulado "DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ELETRONICO-ORGANICOS E SUA APLICAÇÃO COMO SENSORES EM MEIO AQUOSO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA


Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI


Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF


Prof. Dr. DANTE LUIS CHINAGLIA


Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

“Dedico este trabalho aos meus pais que nunca pouparam esforços durante minha caminhada”

“Conheço muitos que não puderam quando deviam, porque não quiseram quando podiam”
(François Rabelais)

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pela vida e pela oportunidade concedida.

A toda a minha família, Pai, Mãe e Nan pelo imenso amor, carinho e apoio incondicional durante toda uma vida de dedicação aos estudos. Vocês são meus maiores exemplos de vida. Obrigado por estarem sempre do meu lado, torcendo e rezando por mim! Eu os amo muito!

A minha namorada Bianca pelo amor, carinho, paciência e incentivo durante essa caminhada que percorremos juntos, realizando sonhos e vivendo experiências compartilhadas. Obrigado Mor! Eu te amo muito!

Aos meus orientadores, Profa. Marystela e Prof. Neri pelo incentivo, oportunidade, pela confiança e amizade durante essa longa e difícil jornada.

To my supervisor Prof. Martin Taylor for the opportunity to do research in Bangor and his friendship and care during my stay in UK. Thanks Professor Martin!

To my supervisor Prof. Fabio Biscarini for the opportunity to join his group in Italy.

To my unofficial but essential advisor Dr. Stefano Casalini for his support, encouragement and friendship during my stay in Modena. Grazie Ste!

Aos colegas e amigos do laboratório de pesquisa da UFSCar de Sorocaba: Ane, Celina, Dani, Ju, Aline e Paula pelo convívio e amizade.

Aos colegas e amigos da FCT/UNESP de Presidente Prudente: Élder, Makoto, Tiago, Marcelo, Aline, Maykel, Gabriel, Rogério, Natália, Maiza, Malu, Edilene, Citolino, Léo, Fernanda, Lao e Glenda.

To my colleagues at Bangor University who have helped me a lot during my experience in UK: Colin, Paul, Karl, Eifion, Yanhua and Huw. Thank you guys!

A tutti i miei amici e bravi ricertatori e ricercatrici dall'università di Modena e CNR di Bologna: Carlo, Ilaria, Alessandra, Chiodo, Adrica, Francesca, Silvia, Michele, Zhara, Marta, Luca, Marianna, Marcello, Giulia, Tobias, Mauro, Denis, Francesco, Nicola, Andrea, Cristiano e Massimiliano. Grazie mille ragazzi!

À FAPESP pelo financiamento de meus estudos.

Ao POSMAT pela oportunidade de cursar o doutorado.

A todos aqueles que de alguma forma fizeram parte da minha vida durante essa caminhada.

DE OLIVEIRA, R. F., **Desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação como sensores em meio aquoso**. 2014. 124f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2014.

RESUMO

Neste trabalho investigou-se o uso de diversos materiais e arquiteturas de filmes finos na produção de dispositivos eletrônico-orgânicos para aplicações sensoriais em meio aquoso. Foram estudados dispositivos orgânicos do tipo capacitor MIS (metal-isolante-semicondutor), transistores de efeito de campo com eletrólito no *gate* (EGOFETs, na sigla em inglês) e transistores eletroquímicos (OECTs, na sigla em inglês). Diversos dielétricos como poliestireno (PS), poli(metilmetacrilato) (PMMA), poli(vinilideno fluoreto-co-trifluor etileno) (PVDF-TrFE) e poli(fenil-metilsilsesquioxano) (PSQ) foram avaliados na produção de capacitores MIS contendo poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como semicondutor com o objetivo final de produzir transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISOFETs, na sigla em inglês). Capacitores MIS com boas propriedades elétricas puderam ser obtidos utilizando PS/P3HT, entretanto, resultados indicaram sua ineficiência em água, o que levou ao desenvolvimento de EGOFETs e OECTs. EGOFETs e OECTs se mostraram alternativas muito mais atuais, atraentes e eficientes para a operação em meio líquido. Foram fabricados EGOFETs de P3HT e pentaceno e OECTs de poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) sobre substratos flexíveis e rígidos. EGOFETs de pentaceno foram utilizados na produção de biossensores para a detecção de biomarcadores (interleucinas 4 e 6) relacionados a processos inflamatórios. Estes biossensores foram produzidos através da modificação do *gate* do dispositivo por monocamadas automontadas de Proteína G e anticorpos de interleucina 4 e 6. Biossensores EGOFETs se mostraram aptos a detectar, de maneira específica, interleucinas em concentrações em torno de 5 – 7 nano mol/L. Por fim, as características de operação de EGOFETs foram ainda avaliadas mediante o uso de filmes automontados (LbL, na sigla em inglês). Esta tese tem como objetivo colaborar com o desenvolvimento de novos sensores e biossensores baseados em dispositivos eletrônico-orgânicos.

Palavras-chave: Bioeletrônica orgânica, dispositivos, EGOFETs, capacitor MIS, OECTs, sensores e biossensores.

DE OLIVEIRA, R. F., **Desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação como sensores em meio aquoso**. 2014. 124f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2014.

ABSTRACT

In this thesis a number of materials and thin film architectures have been investigated in the production of organic electronic devices for sensing applications in aqueous medium. Organic devices such as MIS (metal-insulator-semiconductor) capacitors, electrolyte-gated organic field-effect transistors (EGOFETs) and organic electrochemical transistors (OECTs) have been studied. Several dielectric materials such as polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) and poly(phenyl-methylsilsesquioxane) (PSQ) have been evaluated in the production of MIS capacitors containing poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as semiconducting material for the purpose of the development of an ion-sensitive organic field-effect transistor (ISOFET). PS/P3HT-based MIS capacitors exhibited good electrical properties, however, results pointed out their inefficiency when operated in water, which led to development of EGOFETs and OECTs. EGOFETs and OECTs have shown to be more modern, attractive and efficient alternatives for sensing in liquids. Thus, P3HT and pentacene-based EGOFETs and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)-based OECTs have been fabricated onto flexible and rigid substrates. Pentacene EGOFETs have been used to produce biosensors to detect biomarkers (interleukins 4 and 6) related to inflammation. These biosensors have been produced exploiting their gate electrode modification by self-assembled monolayers of Protein G and interleukin 4 and 6 antibodies. EGOFET biosensors have shown to be able to detect, in a specific manner, interleukins in concentration as low as 5 – 7 nano mol/L. At last, the operational characteristics of EGOFETs have been assessed using layer-by-layer ultrathin films. This thesis has the main purpose to contribute to the development of new sensors and biosensors based on organic electronic devices.

Keywords: Organic bioelectronics, devices, EGOFETs, MIS capacitors, OECTs, sensors and biosensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Arquiteturas mais comuns encontradas na literatura para dispositivos eletrônico-orgânicos utilizados como sensores e biossensores.....	25
Figura 2: Arquitetura típica de (a) ISOFETs, (b) OFETs e (c) capacitores MIS.	30
Figura 3: Regime de acumulação em (a) OFET e (b) capacitor MIS.	31
Figura 4: Regime de depleção para (a) OFET e (b) capacitor MIS.	32
Figura 5: Representação do OFET em regime (a) linear e (b) de saturação.	33
Figura 6: Curvas características de um transistor (a) curva de saída e (b) curva de transferência.	34
Figura 7: Esboço da curva de capacitância em função (a) da voltagem do <i>gate</i> e (b) da frequência para um capacitor MIS. A perda dielétrica corresponde a capacitância imaginária do dispositivo.....	35
Figura 8: Arquitetura de um ISOFET e ilustração de seu mecanismo de detecção.	38
Figura 9: Comportamento da curva de transferência em aplicações sensoriais de OFETs.....	38
Figura 10: Esboço da (a) estrutura e da (b) variação do potencial elétrico em EGOFETs..	40
Figura 11: Princípio de operação de OECT. a) sem aplicação de tensão no <i>gate</i> e b) <i>gate</i> com tensão positiva.	42
Figura 12: a) gráfico de Nyquist para o sistema eletroquímico descrito pelo b) circuito de Randles.	46
Figura 13: Estruturas químicas de (a) PS, (b) PMMA, (c) PSQ, (d) PVDF-TrFE, (e) PEDOT:PSS, (f) PEI, (g) PVS, (h) P3HT e (i) Pentaceno.	47
Figura 14: (a) interleucina 6 (IL-6), (b) interleucina 4 (IL-4) e (c) Proteína G.	49
Figura 15: Ilustração do processo de fabricação de capacitores MIS.	52
Figura 16: a) Arquitetura final dos EGOFETs flexíveis fabricados.....	53

Figura 17: Microscopia óptica (25x) dos eletrodos (fonte e dreno) produzidos por ablação a laser.	54
Figura 18: Esquema da funcionalização de eletrodos de <i>gate</i> em EGOFETs utilizando a) proteína G e anticorpo e, subsequente, reconhecimento do antígeno de interesse e b) filmes LbL de PEI e PVS.	55
Figura 19: Arquitetura dos OECTs produzidos.....	57
Figura 20: Arquitetura do capacitor MIS ITO/P3HT/PS/Au.	58
Figura 21: Microscopias (a) óptica (25x) e (b) força atômica da região do dielétrico no dispositivo ITO/P3HT/PS. <i>Detalhe</i> : Fotografia do dispositivo.	59
Figura 22: Curvas de capacitância em função (a) da tensão de polarização e (b) da frequência para o dispositivo MIS ITO/P3HT/PS/Au.	60
Figura 23: Configuração utilizada nos capacitores MIS ITO/P3HT/PS para testes em água.	62
Figura 24: Capacitância e perda dielétrica em função da frequência para o dispositivo ITO/P3HT/PS/H ₂ O/Ag.	62
Figura 25: Imagens de AFM da superfície do substrato de PEN a) área sem eletrodos b) área sobre o eletrodo. <i>Detalhe</i> : Perfil da altura do eletrodo indicando a espessura deste.	64
Figura 26: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de P3HT fabricado sobre PEN. Medidas realizadas em água com eletrodo de <i>gate</i> de Pt. <i>Detalhe</i> : geometria de eletrodos utilizada (W/L = 107).	65
Figura 27: Sensibilidade potenciométrica do EGOFET de P3HT (<i>gate</i> de Pt) fabricado em substrato de PEN. Medidas realizadas em água.	67
Figura 28: Curva de (a) saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre PEN. Medidas realizadas em água com eletrodo de <i>gate</i> de Pt. <i>Detalhe</i> : geometria de eletrodos utilizada (W/L = 382).	68
Figura 29: Sensibilidade potenciométrica para o EGOFET de pentaceno (<i>gate</i> de Pt) fabricado sobre PEN.	69
Figura 30: Imagens de AFM do filme de pentaceno depositado sobre PEN: (a) sobre os eletrodos de fonte e dreno (b) região ampliada dentro do canal	70

Figura 31: Morfologia do filme de pentaceno dentro do canal (a) 10 x 10, (b) 5 x 5 e (c) 2 x 2 μm	71
Figura 32: Morfologia do pentaceno sobre os eletrodos de fonte e dreno (a) 10 x 10, (b) 5 x 5 e (c) 2 x 2 μm	71
Figura 33: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em água com eletrodo de <i>gate</i> de Pt.	72
Figura 34: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em PBS 100 mmol/L com eletrodo de <i>gate</i> de Pt. .	73
Figura 35: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em água com eletrodo de <i>gate</i> de Au.	74
Figura 36: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em PBS 100 mM com eletrodo de <i>gate</i> de Au.	74
Figura 37: Sensibilidade potenciométrica para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em PBS com <i>gate</i> de Pt.	75
Figura 38: Gráfico de Nyquist para o eletrodo de <i>gate</i> de Au antes da funcionalização com Proteína G, depois desta e após lavagem do eletrodo em imidazol.	78
Figura 39: Gráficos de Nyquist para a funcionalização do <i>gate</i> (a) com anti-IL6 e (b) anti-IL4. .	79
Figura 40: Curvas de transferência para o EGOFET de pentaceno após as etapas de funcionalização (Proteína G e anticorpo) e de detecção dos antígenos (a) IL6 e (b) IL4.	80
Figura 41: Mobilidades e V_{TH} normalizadas para as etapas de funcionalização do <i>gate</i> na detecção de (a) IL6 e (b) IL4.	81
Figura 42: (a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OECT de PEDOT:PSS fabricado sobre PEN. Medidas realizadas com <i>gate</i> de Pt em NaCl 100 mmol/L.	83
Figura 43: a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OECT de PEDOT:PSS fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas com <i>gate</i> de Pt em água.	84

Figura 44: a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OECT de PEDOT:PSS fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas com <i>gate</i> de Pt em PBS.	84
Figura 45: a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OECT de PEDOT:PSS fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas com <i>gate</i> de Pt em sangue.	85
Figura 46: a) Representação típica de o capacitor MIS com <i>gate</i> no topo; b) diagrama ilustrando o regime de acumulação e c) regime de depleção.	89
Figura 47: Circuitos equivalentes para o (a) regime de acumulação e (b) regime de depleção.	90
Figura 48: Curvas típicas de (a) capacitância e (b) perda dielétrica em função da tensão no <i>gate</i>	92
Figura 49: Curvas típicas de (a) capacitância e (b) perda dielétrica em função da frequência para um capacitor MIS.	93
Figura 50: Espectro da solução de P3HT em clorofórmio (preto) e do filme de P3HT (azul).	95
Figura 51: (a) Microscopia óptica (50x) e (b) AFM do filme de P3HT.	96
Figura 52: Microscopias ópticas (100x) de filmes de (a) PMMA, (b) PVDF-TrFE e (c) PS depositados sobre P3HT.	97
Figura 53: (a) Curva de capacitância e (b) curva de perda dielétrica em função da frequência para diferentes tensões de <i>gate</i> (-15 V a +15 V) no dispositivo MIS ITO/P3HT/PS/Au.	98
Figura 54: Perda em função da frequência para V_G entre +1 V e +4 V.	99
Figura 55: Capacitância e perda dielétrica em função da tensão no <i>gate</i> (100 mV AC e 1 kHz) - ITO/P3HT/PS/Au.	101
Figura 56: Curvas de (a) capacitância e (b) perda dielétrica em função da voltagem no <i>gate</i> para diferentes frequências do sinal AC (100 mV).	103
Figura 57: Curva corrente-tensão para o dispositivo ITO/P3HT/PS/Au.	104
Figura 58: Efeito comparativo do tratamento térmico sobre (a) curvas de capacitância e perda em função da frequência e (b) capacitância e perda em função da voltagem do <i>gate</i>	105

Figura 59: Evolução do pico de perda em função da frequência para diversas horas de exposição do dispositivo a atmosfera.	107
Figura 60: (a) Curva de capacitância e (b) curva de perda dielétrica em função da frequência para diferentes tensões de <i>gate</i> no dispositivo MIS ITO/PSQ/P3HT/Au.....	109
Figura 61: Capacitância e perda dielétrica em função da voltagem no <i>gate</i> (à 100 mV AC e 80 Hz) para o dispositivo ITO/PSQ/P3HT/Au.	111
Figura 62: Curvas de transferência de EGOFET de pentaceno para várias etapas de adição de polieletrólitos. Medidas realizadas em água e <i>gate</i> de Au.....	112
Figura 63: Curva de transferência de um EGOFET de pentaceno para demais etapas de adição de polieletrólitos.	113
Figura 64: (a) gráfico de Nyquist para o eletrodo de <i>gate</i> de Au antes e após a funcionalização com 10 bicamadas de PEI/PVS e (b) curva de transferência para o EGOFET de pentaceno com <i>gate</i> funcionalizado com 10 bicamadas PEI/PVS.	115

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Área

C_{DCE} - Capacitância da dupla camada elétrica

C_I - Capacitância do isolante

C_S - Capacitância do volume do semicondutor

C_W - Capacitância da camada de depleção

D - Densidade de estados interfaciais

d_I - Espessura do isolante

d_S - Espessura do semicondutor

d_W - Espessura da camada de depleção

g_m - Transcondutância

G_p - Condutância

G_p/ω - Perda dielétrica

I_{DS} - Corrente elétrica entre fonte e dreno

k - Constante dielétrica

N_a - Densidade de dopagem do semicondutor

q - Carga elementar

R_I - Resistência elétrica do isolante

R_S - Resistência elétrica do volume do semicondutor

R_{tc} - Resistência de transferência de carga

V_{DS} - Voltagem entre fonte e dreno

V_G - Voltagem aplicada no *gate*

V_{GS} - Voltagem entre *gate* e fonte

V_{TH} - Voltagem limiar de chaveamento

W/L - Razão largura/comprimento do canal

Y - Admitância

Z - Impedância elétrica

ϵ_0 - Permissividade elétrica do vácuo

ϵ_S - Permissividade elétrica do semicondutor

ϕ_D - Potencial dipolar superficial

μ - Mobilidade dos portadores de carga do semicondutor

ρ_I - Resistividade elétrica do isolante

ρ_S - Resistividade elétrica do semicondutor

LISTA DE ABREVIACOES

AC – Corrente alternada

AFM – Microscopia de força atômica

Anti-IL4 – Anticorpo da interleucina 4

Anti-IL6 – Anticorpo da interleucina 6

DC – Corrente contínua

DCE – Dupla camada elétrica

EGOFETs – Transistores orgânicos de efeito de campo com eletrólito no *gate*

FET – Transistores de efeito de campo

IgG – Imunoglobulina G

IL4 – Interleucina 4

IL6 – Interleucina 6

ISFETs – Transistores de efeito de campo sensíveis a ins

ISOFETs – Transistores orgânicos de efeito de campo sensíveis a ins

ITO – xido de estanho-ndio

LbL – Filmes camada por camada

MEC – Metil etil cetona

MIS – Metal-Isolante-Semicondutor

MW – Relaxação Maxwell-Wagner

Nd:YAG – Granada de trio e alumínio dopado com neodímio

OECTs – Transistores eletroquímicos orgânicos

OFETs – Transistores orgânicos de efeito de campo

P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)

PBS – Solução tampão fosfato

PDMS – Poli(dimetil siloxano)

PEDOT:PSS – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonado)

PEI – Polietileno imina

PEN – Poli(etileno naftaleno)

PMMA – Poli(metil metacrilato)

PS – Poliestireno

PSQ – Poli(fenil-metilsilsesquioxano)

PVDF-TrFE – Poli(vinilideno fluoreto-co-trifluor etileno)

PVS – Poli(cido vinil sulfônico)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros extraídos da caracterização elétrica de EGOFETs flexíveis de P3HT.	68
Tabela 2: Parâmetros extraídos da caracterização elétrica de EGOFETs flexíveis de pentaceno. 69	
Tabela 3: Valores médios obtidos de transcondutância (g_m) e mobilidade (μ) para EGOFETs de pentaceno fabricados sobre substratos de quartzo.	76
Tabela 4: Valores de R_{TC} extraídos da caracterização eletroquímica da funcionalização do eletrodo de Au.	79
Tabela 5: Dados comparativos para o dispositivo ITO/P3HT/PS/Au antes e após o tratamento térmico.	106

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	20
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	23
CAPÍTULO 2: ASPECTOS TEÓRICOS	30
2.1 DISPOSITIVOS ELETRÔNICO-ORGÂNICOS	30
2.2 PRINCÍPIOS DE OPERAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICO-ORGÂNICOS EM MEIO AQUOSO	37
2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA E ELETROQUÍMICA	43
CAPÍTULO 3: DETALHES EXPERIMENTAIS	47
3.1 MATERIAIS	47
3.2 FABRICAÇÃO DE CAPACITORES MIS	51
3.3 FABRICAÇÃO DE EGOFETS	53
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE GATE EM EGOFETS	55
3.5 FABRICAÇÃO DE OECTS	56
3.6 MEDIDAS ELÉTRICAS E ELETROQUÍMICAS	57
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 CAPACITORES MIS	58
4.1.1 <i>Caracterização morfológica</i>	59
4.1.2 <i>Caracterização elétrica</i>	60
4.1.3 <i>Teste de operação do dispositivo em meio líquido</i>	61
4.2 EGOFETS FABRICADOS SOBRE SUBSTRATOS FLEXÍVEIS	64
4.2.1 <i>Caracterização dos substratos flexíveis</i>	64
4.2.2 <i>EGOFETs baseados em P3HT</i>	65
4.2.3 <i>EGOFETs baseados em pentaceno</i>	68
4.3 EGOFETS FABRICADOS SOBRE SUBSTRATOS RÍGIDOS	71
4.3.1 <i>Caracterização morfológica</i>	71
4.3.2 <i>Caracterização elétrica</i>	72
4.4 BIOSSENSORES EGOFET PARA A DETECÇÃO DE INTERLEUCINAS	77
4.5 TRANSISTORES ELETROQUÍMICOS ORGÂNICOS (OECTS)	83
CAPÍTULO 5: CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
5.1 CONCLUSÕES	86
5.2 PUBLICAÇÕES NO PERÍODO E EM DESENVOLVIMENTO	87
APÊNDICE A: APROFUNDAMENTO TEÓRICO ACERCA DE CAPACITORES MIS	89
APÊNDICE B: ESTUDOS COMPLEMENTARES ENVOLVENDO CAPACITORES MIS	95
APÊNDICE C: ESTUDOS COMPLEMENTARES ENVOLVENDO EGOFETS	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

APRESENTAÇÃO

Diante do crescente desenvolvimento da eletrônica orgânica em direção à produção de dispositivos leves, flexíveis e de baixo custo, um desafio que se apresenta é o aproveitamento de seu potencial para o desenvolvimento de sensores¹ químicos e biossensores. Estes, geralmente, exigem operação em meio líquido, devido à natureza biológica ou química de alguns de seus componentes ou ainda por conta de sua aplicação. Entretanto, a água é um conhecido agente agressivo a componentes elétricos e eletrônicos tradicionais. A versatilidade oferecida pela eletrônica orgânica pode auxiliar o desenvolvimento de dispositivos e sistemas eletrônico-orgânicos que possam operar de maneira eficaz em água e assim proporcionar novas tecnologias para o sensoriamento em solução. Esta tese tem como principal objetivo contribuir para o desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos para essa finalidade.

Motivados pelo sucesso tecnológico e comercial de mais de 40 anos dos transistores inorgânicos sensíveis a íons (ISFETs, do inglês *Ion-Sensitive Field-Effect Transistors*), iniciamos o desenvolvimento de um sensor eletrônico-orgânico pela produção de um ISFET orgânico (ISOFET). Ao iniciar o presente trabalho, a literatura apresentava poucos estudos envolvendo ISOFETs, sendo que a maioria destes se utilizava ainda de dielétricos inorgânicos em sua estrutura. A fim de produzir sensores e biossensores eletrônicos completamente orgânicos, decidiu-se por avaliar diversos materiais e arranjos de filmes finos utilizando um dispositivo muito mais simples: o capacitor MIS (metal-isolante-semicondutor). O capacitor MIS é a unidade fundamental de transistores de efeito de campo, e conseqüentemente, de sensores e biossensores que se derivam destes. Além disso, o capacitor MIS fornece informações sobre os materiais e interfaces envolvidas que permitem a determinação da melhor combinação entre semicondutores

¹ Entenda-se aqui como sensor apenas transdutores operantes em meio líquido. Essa tese não abordará conceitos e aplicações relativos a sensores de vapor ou gases.

e dielétricos. Ressalta-se ainda que capacitores MIS fabricados da maneira apresentada nesta tese, isto é, com o dielétrico sobre a camada de semicondutor, ambos depositados por solução, é algo pouco usual na eletrônica orgânica, representando assim outro desafio tecnológico a ser superado nesta tese.

No decorrer do trabalho, após avaliar diversos materiais na produção de capacitores MIS com boas propriedades elétricas para o desenvolvimento de ISOFETs, nos deparamos com problemas relacionados à tensão de operação destes dispositivos em solução. A literatura apontava diversas estratégias para contornar esses problemas, entretanto, observou-se também o surgimento de novos dispositivos de arquitetura muito mais simples e atraentes: os transistores orgânicos de efeito de campo com eletrólito no *gate* (EGOFETs, do inglês *Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors*). Os EGOFTs passaram a ganhar destaque na literatura científica por operarem exclusivamente em meio aquoso, ou seja, precisam do meio líquido para funcionar e não apresentam problemas de tensão de operação nessas condições. Deste modo, diante do surgimento e sucesso desse tipo de dispositivo, além de transistores eletroquímicos (OECTs, do inglês *Organic Electrochemical Transistors*) que também têm se mostrado dispositivos interessantes, redirecionamos as atividades deste trabalho para o estudo de EGOFTs como um sensor e biossensor eletrônico-orgânico.

Apresenta-se nesta tese resultados sobre a produção de EGOFTs sob substratos rígidos e flexíveis, sua operação em água deionizada e tampão fosfato, e sua aplicação como biossensores para a detecção de biomarcadores (interleucinas) relacionados a processos inflamatórios. Resultados relativos aos estudos iniciais envolvendo capacitores MIS, sua caracterização elétrica e limitações para aplicações como sensores em meio líquido são também apresentados. Por fim, alguns resultados envolvendo OECTs são discutidos a fim de ilustrar seu potencial também como dispositivo sensorial em solução.

Esta tese está estruturada em 5 (cinco) capítulos: O capítulo 1 proporciona uma introdução aos sensores eletrônico-orgânicos mais frequentes na literatura, o capítulo 2 aborda conceitos referentes ao funcionamento destes dispositivos e diversas aplicações recentes de seu uso, o capítulo 3 apresenta todos os detalhes experimentais envolvidos na produção dos dispositivos estudados, o capítulo 4 apresenta os principais resultados envolvendo capacitores MIS, EGOFETs e OECTs na busca por um dispositivo eficiente na operação em solução, com destaque ainda na produção de biossensores EGOFETs para a detecção de interleucina, e o capítulo 5 aborda as considerações finais sobre o trabalho desenvolvido.

Capítulo 1: Introdução

A necessidade em desenvolver métodos analíticos eficientes para a detecção de espécies químicas ou biológicas nas áreas da saúde, alimentícia, de proteção ao meio ambiente, entre outras, é a principal motivação para o desenvolvimento de sensores e biossensores (KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013; LUONG; MALE; GLENNON, 2008; PRIVETT; SHIN; SCHOENFISCH, 2008). Sensores e biossensores são elementos de transdução que transformam informações químicas, como concentração ou composição de uma dada espécie, em um sinal analítico mensurável (CAMMANN et al., 1991; THÉVENOT et al., 2001). Sua estrutura é formada pelo próprio transdutor, combinado com o elemento de reconhecimento, denominado receptor, onde ocorre o evento físico-químico relacionado à sua interação com o analito (THÉVENOT et al., 2001). Dessa maneira, biossensores são sensores químicos que se utilizam de receptores biológicos como enzimas, anticorpos, proteínas, DNA, etc (THÉVENOT et al., 2001). Devido ao caráter biológico destes receptores, ou ainda de algumas moléculas e analitos, biossensores e alguns sensores químicos necessitam operar em meio aquoso. O sucesso de sensores e biossensores deste tipo envolve, obviamente, a obtenção de transdutores que apresentem estabilidade de operação em solução, além de características gerais como alta sensibilidade e seletividade, rápida resposta e baixo custo (LUONG; MALE; GLENNON, 2008).

No sentido de produzir sensores e biossensores eficazes, inúmeros esforços vêm sendo apresentados na literatura envolvendo a produção de protótipos de diversas formas e utilizando diferentes tipos de materiais e princípios de transdução (GERARD; CHAUBEY; MALHOTRA, 2002; LIAO; YAN, 2013; PRIVETT; SHIN; SCHOENFISCH, 2008). Dentre estas estratégias, a utilização de dispositivos eletrônicos como transistores, por exemplo, pode ser uma opção muito

atraente (CRAMER et al., 2013a; LIAO; YAN, 2013; MABECK; MALLIARAS, 2006; SCHÖNING; POGHOSSIAN, 2006; TARABELLA et al., 2013).

Embora tradicionalmente relacionados à microeletrônica, transistores têm sido explorados como sensores e biossensores devido à sensibilidade a presença de cargas elétricas em sua estrutura (CRAMER et al., 2013a; LIAO; YAN, 2013; MABECK; MALLIARAS, 2006; SCHÖNING; POGHOSSIAN, 2006). Nestes dispositivos, eventos (bio)químicos em uma de suas interfaces e que envolvam a participação de cargas elétricas (produção, remoção ou a polarização) são refletidos em mudanças na operação do dispositivo, atuando então como sensor (CRAMER et al., 2013a; LIAO; YAN, 2013; MABECK; MALLIARAS, 2006; SCHÖNING; POGHOSSIAN, 2006). Transistores são atraentes para o sensoriamento por apresentarem características como capacidade de amplificação de sinais elétricos, versatilidade, multiparametricidade² e possibilidade de integração com outros circuitos eletrônicos (BARTIC; BORGHS, 2005; CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013; LIN; YAN, 2012; MABECK; MALLIARAS, 2006; SCHÖNING; POGHOSSIAN, 2002, 2006; TARABELLA et al., 2013; TORSI; DODABALAPUR, 2005; YUQING; JIANGUO; JIANRONG, 2003). Sua integração a outros componentes permite o desenvolvimento de plataformas de sensoriamento mais completas como *lab-on-a-chip* (HE et al., 2012).

O primeiro uso de dispositivos eletrônicos em aplicações sensoriais foi apresentado em 1970, quando Bergveld modificou um transistor de silício visando à detecção de íons de sódio em aplicações neurológicas (BERGVELD, 1970). Com o desenvolvimento da eletrônica orgânica, o interesse em utilizar dispositivos eletrônicos em aplicações sensoriais reascendeu devido à possibilidade de utilizar métodos de síntese orgânica na funcionalização de materiais e

² Entenda-se multiparametricidade como o uso de diversos parâmetros que caracterizam transistores como mobilidade, voltagem limiar, razão de corrente *ON/OFF* na avaliação do dispositivo em aplicações sensoriais.

dispositivos com novas propriedades (BARTIC; BORGHS, 2005; CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013; LIN; YAN, 2012; MABECK; MALLIARAS, 2006; TARABELLA et al., 2013; TORSI; DODABALAPUR, 2005; TORSI et al., 2013). Desta forma, diversos dispositivos eletrônico-orgânicos passaram a ser desenvolvidos para aplicações sensoriais e biossensoriais em meio líquido, como ilustrado na Figura 1.

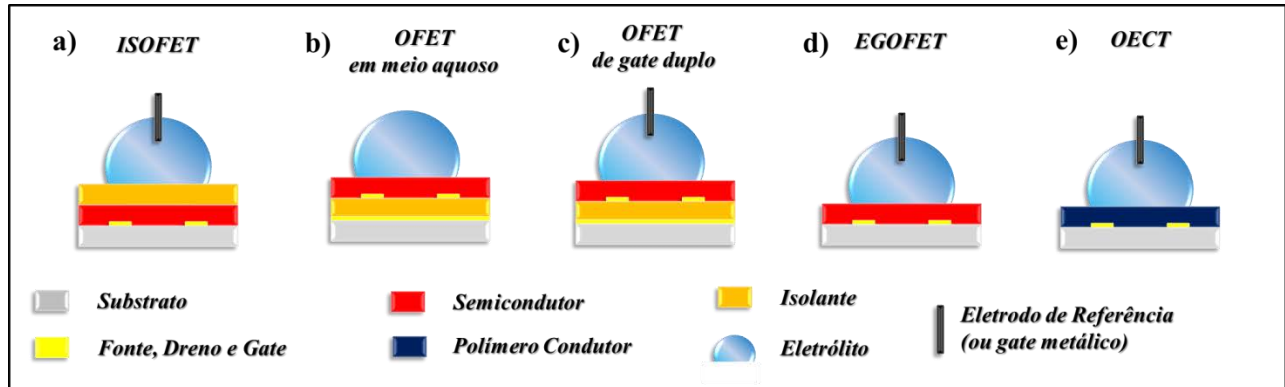


Figura 1: Arquiteturas mais comuns encontradas na literatura para dispositivos eletrônico-orgânicos utilizados como sensores e biossensores. Figura adaptada de (KERGOAT et al., 2012b).

Transistores de efeito de campo orgânicos sensíveis a íons (ISOFETs) foram reportados pela primeira vez em 2002 por Bartic e colaboradores (BARTIC et al., 2002). Sua estrutura, semelhante àquela ilustrada na Figura 1a, tem inspiração nos ISFETs, dispositivos inorgânicos sensoriais muito bem estabelecidos desde 1970 (BERGVELD, 1970). Assim como seus análogos inorgânicos, ISOFETs são dispositivos sensíveis a mudanças no potencial elétrico em sua superfície, provenientes de eventos (bio)químicos no dielétrico, que resultavam em alterações na operação do dispositivo (BARTIC et al., 2002; KERGOAT et al., 2012b). O primeiro ISOFET utilizava o poli(3-hexilthiofeno) (P3HT) como semicondutor e o nitreto de silício (Si_3N_4) como dielétrico sensível à íons H^+ (BARTIC et al., 2002). Entretanto, sua principal limitação era a alta tensão de operação do dispositivo (~ 10 V) que poderia ocasionar a eletrólise da água quando operado em solução. Para contornar esse problema o grupo de Bartic relatou o uso do óxido de

tântalo (Ta_2O_5) como dielétrico que, devido a sua maior capacitância, reduziu a tensão de operação do dispositivo (BARTIC; CAMPITELLI; BORGHS, 2003). Bartic demonstrou ainda o potencial deste dispositivo como biossensor na detecção de glicose (BARTIC; CAMPITELLI; BORGHS, 2003). Na literatura, diversos outros exemplos de sensores do tipo ISOFETs podem ser encontrados, como transistores de P3HT/SiO₂ na detecção de íons Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ (SCARPA et al., 2010). ISOFETs completamente orgânicos para a determinação de pH (LOI; MANUNZA; BONFIGLIO, 2005; RITJAREONWATTU et al., 2010), entre outros (BARTIC; BORGHS, 2005; KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013; MABECK; MALLIARAS, 2006).

A operação de dispositivos eletrônicos em meio aquoso requer que sua tensão de operação seja baixa ($< 1V$) para evitar a eletrólise da água (CRAMER et al., 2013a). Essa limitação na tensão de operação de dispositivos pode ser contornada, por exemplo, realizando a detecção do analito “a seco” (STOLIAR et al., 2009; YAN et al., 2009; ZHANG; SUBRAMANIAN, 2007). Estratégias desse tipo foram apresentadas utilizando transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs, do inglês *Organic Field-Effect Transistors*) funcionalizados com um dado elemento de reconhecimento, por exemplo, DNA de fita simples (ZHANG; SUBRAMANIAN, 2007). O dispositivo é então exposto ao analito de interesse, nesse caso ao DNA complementar, enxaguado e medido “a seco”. A hibridização do DNA é então detectada por meio de mudanças na operação do dispositivo (ZHANG; SUBRAMANIAN, 2007). Desta forma, mesmo um analito que requer preparo e manuseio em solução pode ser detectado sem a necessidade de cuidados com a tensão de operação do sensor (ZHANG; SUBRAMANIAN, 2007). Alguns exemplos de OFETs similares podem ser encontrados na literatura (MADDALENA et al., 2010; YAN et al., 2009).

Estratégias recentes apresentadas na literatura (Figuras 1b, 1c e 1d) envolvem exposição direta do semicondutor ao meio líquido (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013; TARABELLA et al., 2013). Apesar de algumas publicações relatarem o

efeito negativo da presença de vapor de água no desempenho de OFETs para aplicações eletrônicas (HOSHINO, 2004; QIU et al., 2003), em 2002 Someya e colaboradores mostraram pela primeira vez a possibilidade de operar um OFET de maneira estável mesmo com o contato direto do semicondutor com o meio líquido (SOMEYA; DODABALAPUR; GELPERIN, 2002). Someya relatou a fabricação de um OFET com arquitetura semelhante aquela ilustrada na Figura 1b. A operação do dispositivo era possível desde que os eletrodos de fonte e dreno fossem protegidos do contato com a água (SOMEYA; DODABALAPUR; GELPERIN, 2002). Nesta mesma publicação, Someya e colaboradores demonstraram a possibilidade de detectar ácido láctico e glicose explorando a interação destas moléculas com os contornos de grão do semicondutor (SOMEYA; DODABALAPUR; GELPERIN, 2002). A partir desta demonstração, estratégias expondo o semicondutor a uma dada solução eletrolítica têm se tornado cada vez mais utilizadas em aplicações sensoriais (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2010; LIAO; YAN, 2013; TARABELLA et al., 2013). A exposição direta do semicondutor a um meio líquido proporciona maior sensibilidade ao dispositivo, uma vez que o sensoriamento acontece na superfície de sua camada ativa. Esse tipo de configuração permite ainda novos tipos de funcionalização do sensor através de síntese orgânica e engenharia de superfície do semicondutor (CRAMER et al., 2013a; TARABELLA et al., 2013).

Outra arquitetura interessante recentemente demonstrada expondo o semicondutor ao meio líquido está ilustrada na Figura 1c e corresponde a um OFET de *gate* duplo. Sensores que exploram, por exemplo, mudanças na voltagem limiar³ V_{TH} do dispositivo como parâmetro sensorial, ganham ainda mais sensibilidade quando operados em uma arquitetura de *gate* duplo (SPIJKMAN et al., 2010). Qualquer evento (bio)químico que ocorra em uma das superfícies do

³Tensão efetiva necessária para “ligar” o transistor. Detalhes acerca de V_{TH} e dos próprios transistores são discutidos no item 2.1

transistor e que causaria uma mudança na V_{TH} deste, é amplificado pela contribuição da capacitância da dupla camada elétrica formada na interface *gate* imerso/eletrólito, refletindo em ΔV_{TH} ainda maiores (SPIJKMAN et al., 2010). A presença de um *gate* imerso permite ainda explorar novas funcionalizações do dispositivo a partir da engenharia de superfície do eletrodo metálico, como por exemplo, sua modificação por monocamadas automontadas (CHEN; LI, 2006). Embora esse tipo de dispositivo tenha sido demonstrado como sensor de pH (SPIJKMAN et al., 2010), seu potencial sensorial precisa ser mais investigado.

A participação da dupla camada elétrica na operação de sensores em transistores orgânicos foi ainda mais explorada em dispositivos conhecidos como transistores de efeito de campo orgânicos com eletrólito no *gate* (EGOFETs) (KERGOAT et al., 2010). Em 2010, Kergoat e colaboradores demonstraram a possibilidade de controlar o potencial elétrico em um transistor contendo apenas o semicondutor em contato com eletrólito, como ilustrado na Figura 1d. O potencial elétrico aplicado entre o eletrodo de *gate* e o canal do semicondutor, induz a formação de uma dupla camada elétrica (DCE) na interface eletrólito/semicondutor (CRAMER et al., 2012, 2013a; KERGOAT et al., 2010). Devido à espessura subnanométrica da DCE, capacitâncias na ordem de algumas dezenas de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ surgem na superfície, atuando como dielétrico do *gate* nestes dispositivos (CRAMER et al., 2012, 2013a; KERGOAT et al., 2010). Como consequência, EGOFETs apresentam tensões de operação abaixo de 1 V evitando reações de eletrólise da água (CRAMER et al., 2012, 2013a; KERGOAT et al., 2010). Dispositivos do tipo EGOFETs simplificam em muito o processo de fabricação de sensores, devido a sua arquitetura simples, além de abrir novas possibilidades para a funcionalização tanto do *gate* como na superfície do semicondutor. Alguns exemplos incluem os trabalhos de Casalini e colaboradores que funcionalizaram o *gate* de um EGOFET de P3HT para detectar dopamina (CASALINI et al., 2013), de Buth e colaboradores que funcionalizaram a superfície do α -

sexitiofeno com a enzima penicilinase (BUTH et al., 2012), além de trabalhos reportando a fabricação de EGOFETs de rubreno (KERGOAT et al., 2010), pentaceno (CAMPANA et al., 2013) e diversas aplicações sensoriais recentes (BUTH et al., 2011; CRAMER et al., 2013b; KERGOAT et al., 2012a; SCHMOLTNER et al., 2013; SUSPÈNE et al., 2013).

Por fim, outro tipo dispositivo orgânico que tem sido utilizado em aplicações sensoriais em meio líquido é o transistor orgânico eletroquímico (OECTs, na sigla em inglês), como ilustrado na Figura 1e. O primeiro OECT foi demonstrado por Wrighton e colaboradores em 1984 (H.S. WHITE, G.P. KITTLESEN, 1984) e desde então estes têm sido utilizados em diversas aplicações como no registro de sinais eletrocardiográficos (CAMPANA et al., 2014) ou ainda no monitoramento da atividade cerebral de cobaias (KHODAGHOLY et al., 2013). Em OECTs, o eletrodo de *gate* também é imerso em uma solução eletrolítica que permanece em contato com a camada ativa do dispositivo. Entretanto, nestes o material orgânico entre os eletrodos de fonte e dreno é um semicondutor dopado (ou também denominado de polímero condutor). O chaveamento de OECTs se deve a íons que entram na estrutura do polímero, mediante a aplicação de tensão no *gate*, causando sua desdopagem. Sua aplicação como sensores em solução é atraente também por exibir baixas tensões de operação (KERGOAT et al., 2012b).

De maneira geral, transistores orgânicos são estruturas muito atrativas na fabricação de sensores e biossensores devido à versatilidade de arquiteturas disponíveis, além da possibilidade de explorar a funcionalização de diversas superfícies do dispositivo. Essas características, aliadas ao caráter multiparamétrico e de amplificação destes dispositivos, permitem avanços na produção de sensores que vão ao encontro das necessidades impostas por aplicações reais, como rápida resposta, seletividade, alta sensibilidade, etc. Esta tese apresenta uma série de estudos de diversos materiais e arranjos para o desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos aptos ao sensoriamento em meio líquido.

Capítulo 2: Aspectos Teóricos

2.1 Dispositivos eletrônico-orgânicos

Muitos dos dispositivos eletrônico-orgânicos encontrados na literatura como sensores e biossensores têm sua estrutura baseada no transistor, principalmente, no transistor de efeito de campo orgânico (OFET) (KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013). O transistor é o dispositivo semiconductor que tem por funções básicas a amplificação e o chaveamento de um sinal elétrico (COLINGE; COLINGE, 2005; REZENDE, 2004; SZE, 1998). O transistor de efeito de campo (FET), em específico, se utiliza da variação controlada do campo elétrico ao longo de sua estrutura para amplificar ou chavear este sinal (COLINGE; COLINGE, 2005; REZENDE, 2004; SZE, 1998). Com o surgimento dos primeiros FETs orgânicos (OFETs) na década de 80 (TSUMURA; KOEZUKA; ANDO, 1986) e a possibilidade em se utilizar métodos de síntese orgânica para adicionar novas funcionalidades a estes, OFETs se apresentaram promissores em aplicações sensoriais (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013; TARABELLA et al., 2013; TORSI et al., 2013). Sensores e biossensores baseados em OFETs têm sua estrutura fundamentada em um dispositivo mais simples: o capacitor MIS (Metal-Isolante-Semicondutor), como ilustrado na Figura 2c.

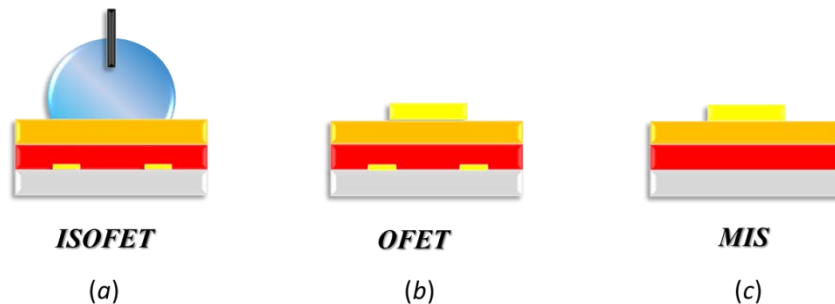


Figura 2: Arquitetura típica de (a) ISOFETs, (b) OFETs e (c) capacitores MIS.

O conhecimento do funcionamento de capacitores MIS é fundamental para o entendimento da operação de OFETs. Além disso, capacitores MIS também têm sido explorados em aplicações sensoriais, porém, de maneira muito mais tímida que transistores e geralmente em dispositivos inorgânicos (ESTRELA et al., 2005; SCHÖNING; POGHOSSIAN, 2006; SIQUEIRA et al., 2009). Esse caráter de estrutura fundamental na composição de outros dispositivos orgânicos e seu uso praticamente inexplorado como sensor foram motivações que nos levaram a iniciar o desenvolvimento de um dispositivo eletrônico-orgânico sensorial a partir de capacitores MIS.

Como mencionado, a maioria dos dispositivos sensoriais e biossensoriais encontrados na literatura, assim como os próprios OFETs, possuem em sua composição uma estrutura metal/isolante/semicondutor (Figura 2c). Essa estrutura permite que, ao aplicar uma dada tensão no metal (denominado de *gate*), se estabeleça um campo elétrico que induzirá o acúmulo de portadores majoritários de carga do semicondutor na interface com o isolante. Considerando um semicondutor orgânico do tipo p, como os utilizados neste trabalho, uma tensão negativa aplicada ao *gate* causará o acúmulo de portadores móveis positivos na interface isolante/semicondutor, como ilustrado na Figura 3.

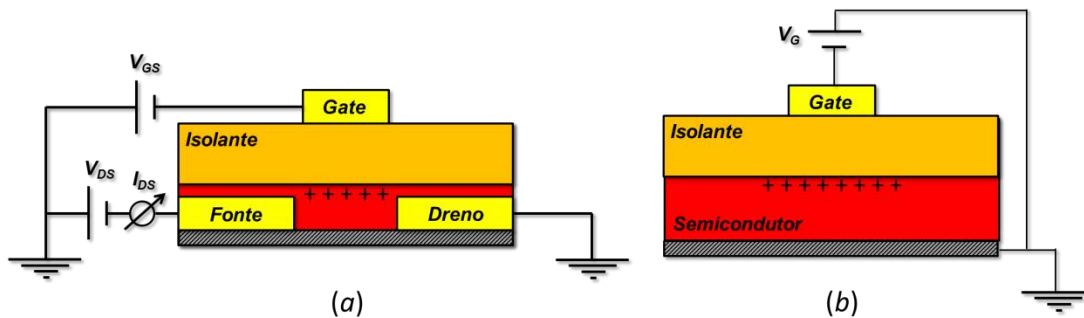


Figura 3: Regime de acumulação em (a) OFET e (b) capacitor MIS.

Nesta situação, diz-se que o capacitor MIS e o transistor estão em regime de acumulação. Considerando que estes dispositivos se utilizem de um semiconductor orgânico do tipo p, se a tensão aplicada ao metal (*gate*) for positiva, cargas móveis do semiconductor seriam repelidas da interface. Nesta condição, o capacitor MIS e o transistor estariam em regime de depleção, onde cargas negativas fixas predominariam na estrutura do dispositivo, como ilustrado na Figura 4.

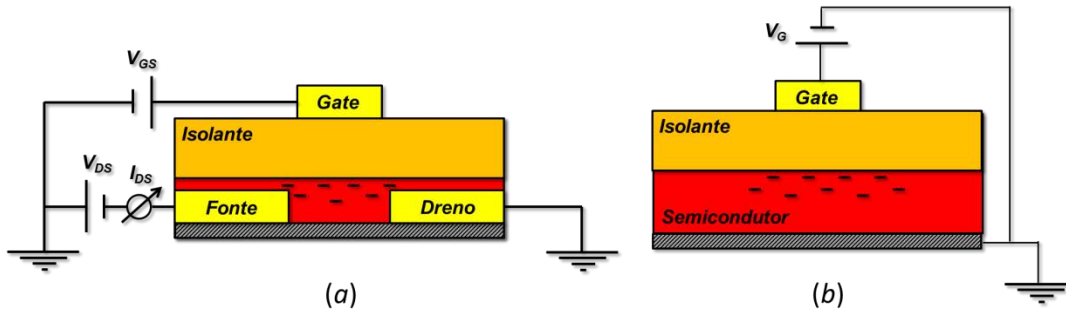


Figura 4: Regime de depleção para (a) OFET e (b) capacitor MIS.

Esta transição de regimes é um dos principais fenômenos estudados em capacitores MIS. Em OFETs, entretanto, o regime de acumulação é o que possui implicações práticas⁴. Logo, a resposta elétrica típica de OFETs e capacitores MIS são analisadas de maneiras distintas. OFETs são predominantemente operados em corrente contínua DC, através da aplicação de tensões nos eletrodos de *gate*, fonte e dreno, medindo-se a corrente que flui no canal. Já capacitores MIS são operados através de um estímulo alternado AC medindo-se a capacitância em função da frequência do sinal aplicado ou ainda da tensão de polarização nestes. Iniciemos então uma breve análise da resposta elétrica de OFETs e em seguida de capacitores MIS.

O comportamento elétrico de um OFET pode ser avaliado variando-se a tensão entre os eletrodos de dreno e fonte (V_{DS}) para diferentes valores constantes de voltagem no *gate* (V_{GS}) ou ainda variando-se continuamente V_{GS} para diferentes valores constantes de V_{DS} . Em ambas as

⁴ OFETs operam estritamente em regime de acumulação, uma vez que ainda não foi observado o fenômeno de inversão, no qual portadores de carga minoritários seriam responsáveis pela condução nestes dispositivos.

situações, a corrente I_{DS} que flui entre os eletrodos de dreno e fonte é registrada. Existirá ainda uma tensão intrínseca no dispositivo (voltagem limiar de chaveamento - V_{TH}) relacionada com as propriedades de chaveamento deste na qual o transistor passa de seu estado ligado (*ON*) para desligado (*OFF*).

Quando o OFET estiver em acumulação, se $|V_{GS} - V_{TH}| \gg |V_{DS}|$, uma grande quantidade de cargas estará disponível entre os eletrodos de fonte e dreno, região denominada canal (Figura 5a). Quando $|V_{DS}|$ se torna maior que a diferença $|V_{GS} - V_{TH}|$, a continuidade da distribuição de cargas entre os eletrodos de fonte e dreno fica limitada. Nestes casos, diz-se que a resposta elétrica do OFET exibirá, respectivamente, regimes linear e de saturação (Figuras 5 e 6).

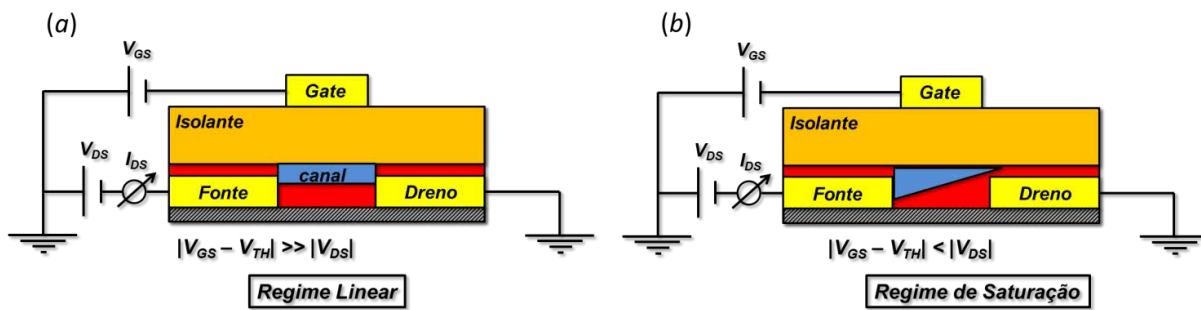


Figura 5: Representação do OFET em regime (a) linear e (b) de saturação.

O comportamento da corrente elétrica I_{DS} em OFETs pode ser descrito pelas equações (HOROWITZ, 2006):

$$I_{DS}^{lin} = \frac{W}{L} C_I \mu (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} \quad (1)$$

$$I_{DS}^{sat} = \frac{W}{2L} C_I \mu (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (2)$$

sendo W/L a relação entre a largura e comprimento do canal, C_I a capacitância do isolante por unidade de área e μ a mobilidade dos portadores de carga no semicondutor. As equações 1 e 2 representam, respectivamente a corrente elétrica em um OFET quando $|V_{GS} - V_{TH}| \gg |V_{DS}|$ e $|V_{GS}$

– $V_{TH} < |V_{DS}|$. Estas condições são denominadas de regime linear e de saturação, respectivamente, e podem ser visualizadas nas curvas características da resposta elétrica de OFETs, denominadas de curva de saída (Figura 6a) e de transferência (Figura 6b). A curva de saída é obtida variando-se V_{DS} para diferentes valores constantes de V_{GS} , enquanto que a curva de transferência é produzida variando continuamente V_{GS} para diferentes valores constantes de V_{DS} .

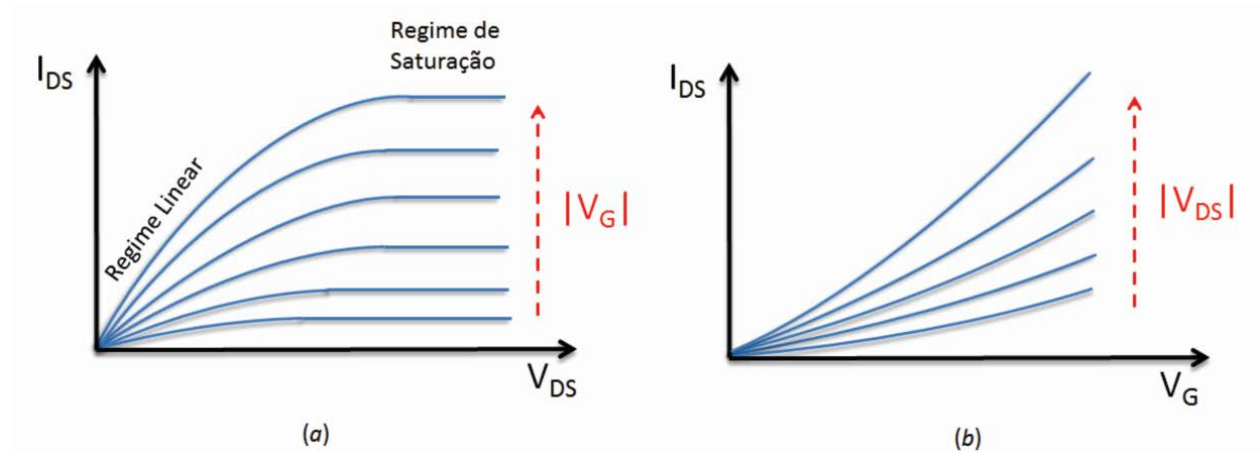


Figura 6: Curvas características de um transistor (a) curva de saída e (b) curva de transferência.

Uma das características mais atraentes em OFETs para seu uso como sensor é sua função de amplificação, no qual pequenas tensões aplicadas ao *gate* proporcionam significativas correntes elétricas entre os eletrodos de fonte e dreno (COLINGE; COLINGE, 2005; REZENDE, 2004; SZE, 1998). Em aplicações sensoriais e biossensoriais, se um evento (bio)químico muda o potencial elétrico no *gate* mesmo de maneira sutil, razoáveis valores de I_{DS} podem ser registrados. Essa propriedade de amplificação de OFETs pode ser definida em função da transcondutância (g_m) do dispositivo, expressa matematicamente da seguinte forma (KLAUK, 2010):

$$g_m = \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS} \text{ constante}} \quad (3)$$

A análise da resposta elétrica de EGOFETs é feita de forma diferente de um capacitor MIS. Mesmo que a estrutura de OFETs derive dos capacitores MIS e que estes tenham em comum a ocorrência de regimes de acumulação e depleção, a interpretação da resposta elétrica do MIS deve ser feita de maneira mais cuidadosa.

A avaliação da resposta de capacitores MIS é feita por espectroscopia de impedância e consiste em aplicar uma diferença de potencial elétrico AC de amplitude conhecida sobre o dispositivo, variando-se a frequência do sinal e a tensão DC de polarização aplicada ao *gate* (V_G). A resposta elétrica do capacitor MIS será então expressa em termos de sua capacitância complexa, isto é, da sua capacitância real e imaginária (também conhecida como perda dielétrica) em função de ω e V_G . As Figuras 7a e 7b ilustram, respectivamente, esboços das curvas⁵ de capacitância para o capacitor MIS em função da voltagem DC e da frequência.

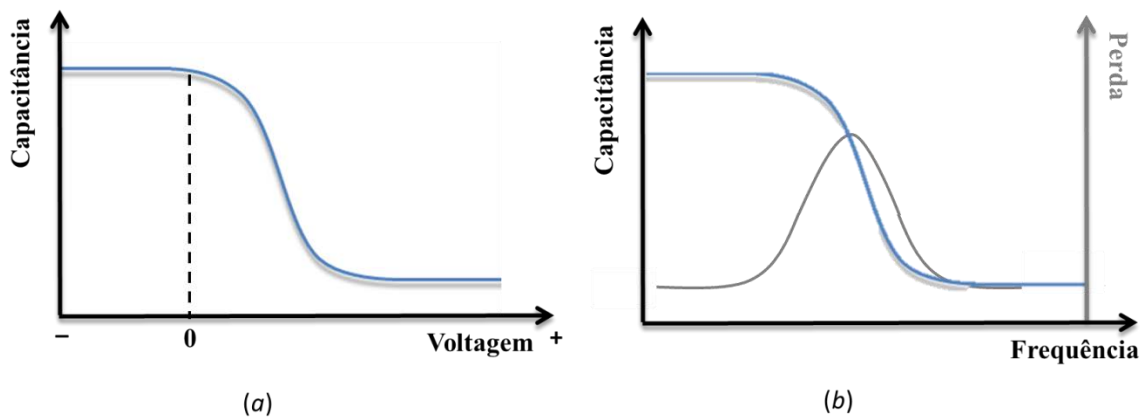


Figura 7: Esboço da curva de capacitância em função (a) da voltagem do *gate* e (b) da frequência para um capacitor MIS. A perda dielétrica corresponde a capacitância imaginária do dispositivo.

A curva de C-V (Figura 7a) ilustra a transição dos regimes de acumulação e depleção através do deslocamento de cargas ao longo do dispositivo devido a mudanças na tensão do *gate*.

Em tensões negativas, e para um capacitor MIS contendo um semicondutor do tipo p, a

⁵ Para que um capacitor MIS exiba curvas como estas é necessário ainda condições muito específicas, como discriminação da frequência utilizada nas curvas de C-V ou ainda do V_G utilizado nas curvas de C-f.

capacitância nessa condição equivale à capacitância do dielétrico. Isso ocorre porque as cargas móveis do semicondutor se acumulam na interface com o dielétrico (Figura 3b), como se o mesmo estivesse confinado entre dois eletrodos. Em tensões positivas, o dispositivo estará em regime de depleção (Figura 4b), e sua capacitância corresponderá a associação em série das capacitâncias do dielétrico com a da camada de depleção. As curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência (Figura 7b) estão relacionadas com a maneira que as cargas elétricas no dispositivo respondem a alternância do campo elétrico. Como já mencionado, a discussão da resposta elétrica do capacitor MIS não é simples, logo maiores detalhes sobre de sua fundamentação teórica são descritos no Apêndice A.

O transistor eletroquímico (OECT) é a exceção aos dispositivos eletrônico-orgânicos que têm sua estrutura baseada em OFET e, conseqüentemente, capacitores MIS. Os OECTs diferem tanto em estrutura quanto ao princípio de operação (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b). Ao invés de utilizar um semicondutor orgânico em sua estrutura, OECTs são compostos por um polímero condutor, cuja dopagem e desdopagem deste por íons do eletrólito controlam a corrente no canal mediante a aplicação de tensão no *gate* (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b). Como consequência, o transistor passa a chavear correntes elétricas exibindo um comportamento igual às curvas de saída e de transferência ilustradas na Figura 6. O princípio de operação de OECTs e de demais dispositivos orgânicos é descrito no item 2.2.

2.2 Princípios de operação de dispositivos eletrônico-orgânicos em meio aquoso

Os principais dispositivos sensoriais eletrônico-orgânicos encontrados na literatura foram apresentados na Figura 1 (página 25) e seus princípios de operação são descritos a seguir. As estruturas ilustradas na Figura 1 são dispositivos sensíveis a cargas elétricas. Basicamente, eventos (bio)químicos em uma das interfaces do dispositivo que envolvam a participação de cargas elétricas (produção, remoção ou a polarização) podem ser detectados. Esses processos são geralmente refletidos em mudanças na operação do dispositivo, atuando então como sensor. Sensores e biossensores na configuração de transistores são mais interessantes devido a sua multiparametricidade, isto é, a resposta do sensor pode ser medida em função de mudanças na mobilidade do semicondutor, da razão *ON/OFF* do dispositivo, da voltagem limiar deste, entre outros; além de sua capacidade intrínseca de amplificação.

O mecanismo de sensoriamento em ISOFETs, por exemplo, se baseia na interação de H^+ do eletrólito com o dielétrico do dispositivo (KERGOAT et al., 2012b; WALEED SHINWARI; JAMAL DEEN; LANDHEER, 2007). Estes sensores exploram a mudança do potencial elétrico na superfície do dielétrico, geralmente um óxido, no qual íons H^+ do eletrólito podem se ligar, como ilustrado na Figura 8. Esse mecanismo é baseado na teoria denominada de *site-binding*, onde íons H^+ do eletrólito conseguem se aproximar do dielétrico suficientemente para se ligar a este (YATES; LEVINE; HEALY, 1974). Como estes dispositivos utilizam geralmente óxidos como dielétricos, grupos hidroxila da superfície podem tanto doar como aceitar íons H^+ da solução, mudando então a distribuição de cargas da superfície e, conseqüentemente, V_{TH} . Logo, a maioria destes dispositivos são empregados como sensores de pH, embora modificações no dielétrico como a introdução de membranas seletoras de íons, enzimas, células, DNA possam conferir a estes diferentes seletividades (SCHÖNING; POGHOSSIAN, 2002, 2006).

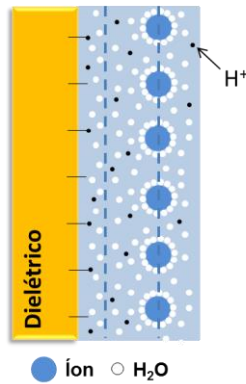


Figura 8: Arquitetura de um ISOFET e ilustração de seu mecanismo de detecção. Figura adaptada de (WALEED SHINWARI; JAMAL DEEN; LANDHEER, 2007).

A Figura 1b ilustra OFETs que expõem o semicondutor ao meio líquido. Segundo Cramer e colaboradores (CRAMER et al., 2013a), se durante o sensoriamento moléculas do analito causarem alterações irreversíveis na morfologia do semicondutor ou interagirem com os contornos de grão deste, o resultado será a ocorrência de mudanças em sua mobilidade, como ilustrado pela linha tracejada azul na curva de transferência do dispositivo (Figura 9). Se o analito gerar armadilhas que aprisionam cargas do semicondutor ou criar cargas adicionais neste, a densidade de portadores de carga do semicondutor e a V_{TH} do dispositivo mudam (Figura 9, linha tracejada vermelha). Este caso é geralmente atribuído a moléculas polares ou que participam em reações de oxirredução que dopam o semicondutor (CRAMER et al., 2013a).

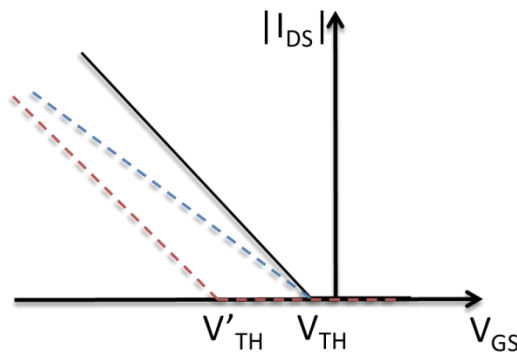


Figura 9: Comportamento da curva de transferência em aplicações sensoriais de OFETs. Figura adaptada de (CRAMER et al., 2013a).

Em EGOFETs (Figura 1d), cujo semicondutor é exposto ao eletrólito e a diferença de potencial elétrico entre o *gate* imerso e o canal do transistor é o responsável pelo seu funcionamento, pode-se explorar em aplicações sensoriais tantos eventos na superfície do semicondutor como no *gate*. A maioria das aplicações na literatura envolve a modificação da superfície do semicondutor introduzindo alguma funcionalidade a este (BUTH et al., 2012; COTRONE et al., 2012; KERGOAT et al., 2012a; MAGLIULO et al., 2013a, 2013b), entretanto, esta estratégia pode afetar a eficiência do transporte de carga neste ou ainda causar alguma degradação no material. Já a funcionalização do *gate*, além de evitar qualquer dano ao semicondutor, permite explorar a bem estabelecida engenharia de superfície de metais como, por exemplo, através do uso de monocamadas automontadas ou outras técnicas de modificação de superfície (CASALINI et al., 2013).

O funcionamento de EGOFETs envolve o controle da corrente no canal pelo potencial aplicado ao *gate* em solução. Quando um eletrodo de *gate* polarizável é imerso em uma solução eletrolítica, uma DCE é formada em sua interface (WALEED SHINWARI; JAMAL DEEN; LANDHEER, 2007). Para EGOFETs do tipo p, ao aplicar uma tensão negativa ao *gate*, cátions do eletrólito migram para longe do semicondutor para compor a DCE na interface eletrólito/*gate* (KERGOAT et al., 2012b). Como em solução os íons estão solvatados, moléculas do solvente (água) se confinam em uma região bem próxima do *gate* denominada plano Helmholtz interno, já íons da solução podem se aproximar da interface até uma região denominada de plano de Helmholtz externo, cuja capacitância é da ordem de dezenas de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b). Entretanto, uma única camada de íons na solução não é suficiente para blindar o campo elétrico produzido pelas cargas do eletrodo, resultando em uma região difusa de cargas a partir da interface em direção ao volume do eletrólito. A camada difusa de cargas é composta de íons livres em solução que migram neste sob efeitos de movimento térmico e

interação eletrostática (CRAMER et al., 2013a; KERGOAT et al., 2012b). A Figura 10 ilustra a formação das DCEs no EGOFET e a variação do potencial elétrico nestes.

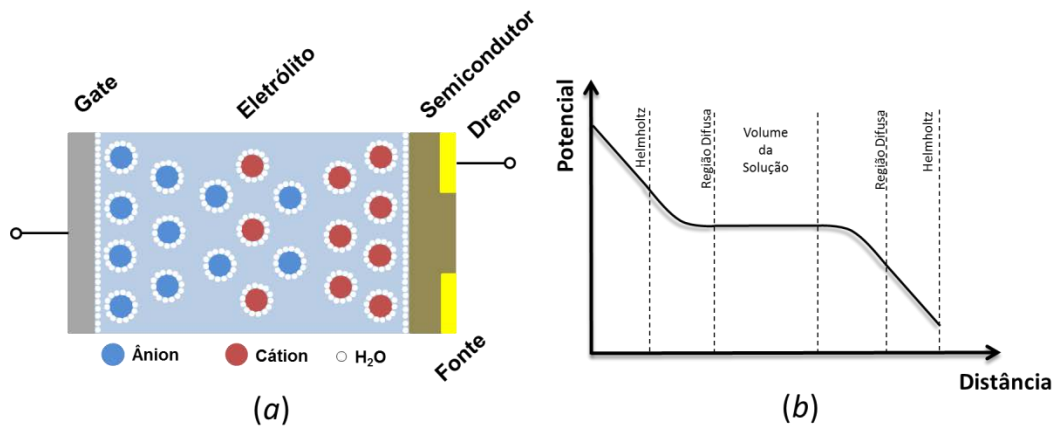


Figura 10: Esboço da (a) estrutura e da (b) variação do potencial elétrico em EGOFETs. Figura adaptada de (KERGOAT et al., 2012b).

Devido ao potencial negativo do *gate* e a migração de cátions para sua interface com a solução, ânions do eletrólito se acumulam na fronteira com o semiconductor criando uma DCE que induz um acúmulo de portadores positivos no canal. Assim como na interface eletrólito/*gate*, a DCE atua como a “camada dielétrica” nestes dispositivos. A alta capacitância da DCE proporciona aos EGOFETs tensões de operação abaixo de 1 V evitando reações de eletrólise da água que danificariam o semiconductor (CRAMER et al., 2012, 2013a; KERGOAT et al., 2010). Essas reações derivam da oxidação da água, dada por: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ à 0,571 V (vs eletrodo padrão de hidrogênio – EPH) ou ainda de sua redução $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ à -0,658 (vs EPH) (CRAMER et al., 2013a). Em condições normais, a água ultrapura exibe concentração de H^+ e OH^- em torno de 10^{-7} mol/L e condutividade iônica da ordem de 10^{-5} S/m, (CRAMER et al., 2013a). Dentro desta faixa de tensão, as respectivas DCEs nas interfaces do dispositivo estabelecem um campo elétrico que previne que correntes elétricas fluam através

destas (KERGOAT et al., 2012b). Como consequência, quedas do potencial elétrico acontecem nessas regiões de acordo com o esquema na Figura 10b.

Em aplicações que exploram a detecção de moléculas no eletrodo de *gate*, a adsorção de espécies tanto em sua funcionalização quanto no reconhecimento do analito, causam alterações no potencial efetivo aplicado ao dispositivo, resultando em mudanças em sua operação (curvas de saída ou de transferência). De acordo com Casalini e colaboradores (CASALINI et al., 2013), o potencial efetivo do *gate* ($V_{G,efetivo}$) é dado por:

$$V_{G,efetivo} = \frac{C_2}{C_1 + C_2} (V_G + \Delta\phi_D) \quad (4)$$

sendo C_1 e C_2 as capacitâncias nas interfaces eletrólito/semicondutor e eletrólito/*gate*, respectivamente, V_{GS} a tensão nominal aplicada ao *gate* e $\Delta\phi_D$ a contribuição de dipolos na superfície devido a funcionalização e reconhecimento de espécies no *gate*. A análise do potencial elétrico efetivo em EGOFETs foi utilizada na interpretação dos dados de sensoriamento de dopamina por EGOFETs como reportado por Casalini e colaboradores (CASALINI et al., 2013).

OECTs (Figura 1e) também exploram a imersão do eletrodo de *gate* em solução e o contato desta com a camada ativa do dispositivo. O principal material utilizado na fabricação de OECTs é o PEDOT:PSS devido a sua alta condutividade a temperatura ambiente (cerca de 100-1000 S cm⁻¹), boa estabilidade química e biocompatibilidade (KHODAGHOLY et al., 2011, 2013). Em um OECT de PEDOT:PSS, a presença do PSS na estrutura do PEDOT faz com que esse conduza eletricidade mesmo na ausência de potencial aplicado no *gate* (Figura 11a). Variações no potencial elétrico no *gate* faz com que cátions do eletrólito penetrem no volume do polímero para compensar as cargas negativas do PSS, como ilustrado na Figura 11b. Este processo reduz a densidade de portadores de carga positivas do PEDOT e, portanto, sua

condutividade (KERGOAT et al., 2012b). A resposta elétrica típica de OEETs são curvas de saída e de transferência similares àquelas discutidas para OFETs.

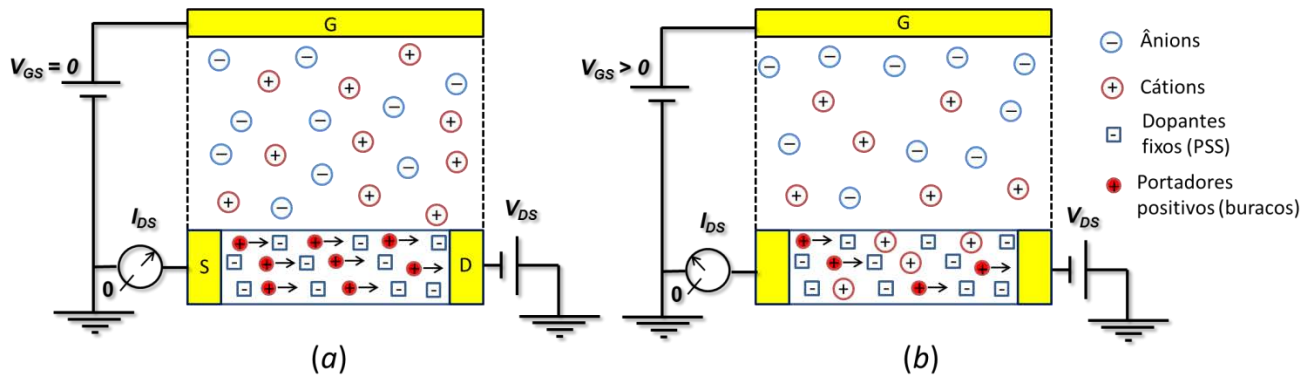


Figura 11: Princípio de operação de OEET. a) sem aplicação de tensão no *gate* e b) *gate* com tensão positiva. Figura adaptada de (BERNARDS; MALLIARAS, 2007).

Variações no potencial elétrico do dispositivo (no *gate* ou ainda diretamente na interface eletrólito/polímero condutor) podem ser exploradas em aplicações sensoriais (CAMPANA et al., 2014; CRAMER et al., 2013a; KHODAGHOLY et al., 2013). Campana e colaboradores, por exemplo, utilizaram OEETs de PEDOT:PSS fabricados sobre substratos biocompatíveis de poli(ácido lático-co-glicólico) (PLGA) para obter eletrocardiogramas em seres humanos (CAMPANA et al., 2014). Nesta aplicação, o *gate* do OEET é um eletrodo posicionado no tórax do indivíduo e aterrado, enquanto que o dispositivo é colocado na ponta do dedo deste. O contato elétrico entre a pele do indivíduo e o dispositivo é feito através de um gel que atua como eletrólito. Variações no potencial elétrico na superfície da pele relacionadas a batimentos do coração provocam modificações na corrente de fonte e dreno do OEET (CAMPANA et al., 2014). Existem ainda outros tipos de aplicações na literatura envolvendo o uso de OEET como sensores e biossensores (KERGOAT et al., 2012b; LIAO; YAN, 2013). Sua capacidade de transformar correntes iônicas (do eletrólito) em correntes eletrônicas (no polímero condutor) é um processo fundamental para o desenvolvimento de dispositivos bioeletrônicos.

Nesta tese investigou-se a produção de OEECTs, EGOFETs além de capacitores MIS para a obtenção de ISOFETs. Alguns destes dispositivos tiveram seu comportamento elétrico investigado por espectroscopia de impedância elétrica e eletroquímica na caracterização dos materiais empregados e sua funcionalização como biossensores.

2.3 Espectroscopia de impedância elétrica e eletroquímica

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade na caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos, líquidos e até mesmo de dispositivos eletrônicos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). A amostra a ser analisada é colocada entre um par de eletrodos e um estímulo elétrico alternado V^* é aplicado, medindo a corrente alternada I^* como resposta elétrica. Através de um analisador de impedância pode-se variar durante a realização da medida a frequência e a amplitude do sinal AC, a tensão DC de polarização, a precisão desta, etc (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Essa tensão alternada aplicada à amostra e a corrente elétrica obtida podem ser escritas como grandezas complexas, da seguinte forma:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (5)$$

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)} \quad (6)$$

sendo V_0 a amplitude da tensão, I_0 a amplitude da corrente elétrica, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência), j o número imaginário ($j = \sqrt{-1}$), e φ o ângulo de fase entre a corrente elétrica e a tensão. Sendo assim, a impedância elétrica Z^* é uma grandeza complexa definida como:

$$Z^*(t) = \frac{V^*}{I^*} \quad (7)$$

ou ainda,

$$Z^*(t) = Z' + jZ'' \quad (8)$$

onde Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente.

Como resultado do uso da técnica, obtém-se o espectro de impedância do sistema amostra/eletrodo (partes real Z' e imaginária Z'' da impedância), geralmente em função da frequência AC, da amplitude da polarização DC ou ainda o gráfico de Nyquist (Z'' vs Z'), entre outras representações. Algumas vezes é necessário analisar as curvas de capacitância da amostra em estudo, ao invés da impedância elétrica desta. Considerando uma amostra representada por um circuito RC⁶ em paralelo, a admitância Y^* desta, definida como sendo o inverso da impedância, podendo ser escrita da seguinte forma:

$$Y^*(t) = \frac{1}{Z^*} \quad (9)$$

ou ainda,

$$Y^*(t) = G_p + j\omega C_p \quad (10)$$

sendo G_p a condutância, podendo ser escrita em termos da resistência R_p do sistema (equação 11) e C_p é a capacitância da amostra. O índice p está relacionado a representação do circuito RC em paralelo.

$$G_p = \frac{1}{R_p} \quad (11)$$

Dividindo a admitância complexa (equação 10) pela frequência angular ω , tem-se:

$$\frac{Y^*(t)}{\omega} = \frac{G_p}{\omega} + jC_p \quad (12)$$

⁶ O circuito RC (resistor-capacitor) em paralelo é, geralmente, utilizado para representar a resposta elétrica de uma amostra por considerar processos de perda de energia (representado pelo resistor) e acúmulo de energia (representado pelo capacitor). Este é um dos circuitos mais simples para ilustrar a resposta elétrica de amostras e dispositivos.

sendo G_p/ω , a parte real da equação complexa, que está em fase com a tensão e é definida como a perda dielétrica do sistema, proveniente de processos de condução neste. A parte imaginária, que está fora de fase com a tensão, é a capacitância do sistema e está relacionada com o armazenamento de energia na amostra ou no dispositivo.

Em sistemas líquidos, na presença de um eletrodo de referência e controle do potencial através de um potenciostato, fenômenos eletroquímicos podem ser investigados. A espectroscopia de impedância eletroquímica pode fornecer importantes informações acerca da funcionalização de eletrodos, corrosão de materiais, desempenho de baterias e células combustíveis, além de ser utilizada como ferramenta de aquisição de sinais em alguns sensores e biosensores eletroquímicos (LISDAT; SCHÄFER, 2008; PEJCIC; DE MARCO, 2006; RANDVIIR; BANKS, 2013). Assim como no estudo de dispositivos sólidos, na eletroquímica é muito comum utilizar a representação de circuitos elétricos equivalentes para interpretar a resposta elétrica do sistema. Além do uso de componentes como resistores e capacitores na descrição de dispositivos sólidos, em sistemas líquidos é comum utilizar ainda componentes como elementos de fase constante e impedâncias de Warburg (LISDAT; SCHÄFER, 2008; RANDVIIR; BANKS, 2013). O circuito elétrico equivalente mais comum encontrado na descrição de sistemas eletroquímicos é o circuito de Randles, que representa o comportamento elétrico geral de um eletrodo imerso em um eletrólito (LISDAT; SCHÄFER, 2008). A Figura 12 ilustra o circuito de Randles e a resposta elétrica típica (gráfico de Nyquist) para este circuito.

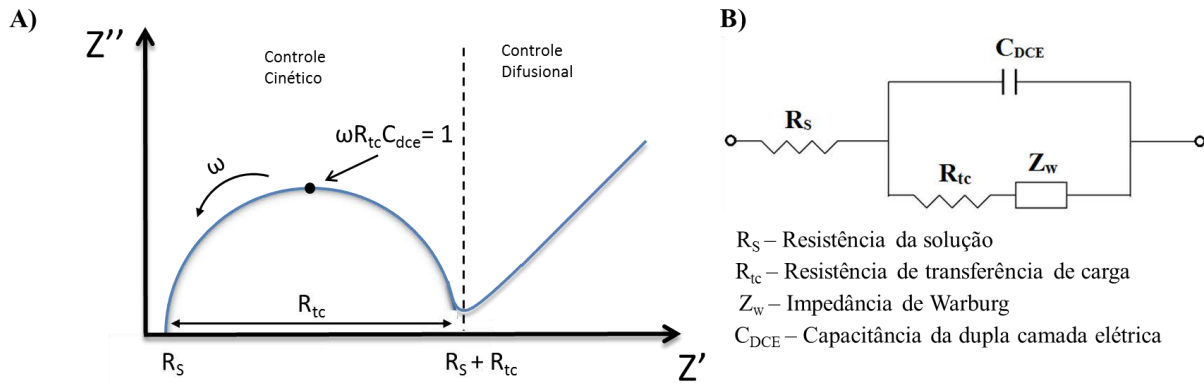


Figura 12: a) gráfico de Nyquist para o sistema eletroquímico descrito pelo b) circuito de Randles. Figura adaptada de (LISDAT; SCHÄFER, 2008; RANDVIIR; BANKS, 2013).

Considerando um sistema eletroquímico composto pelo eletrodo de trabalho contendo um material imobilizado de interesse, um eletrodo de referência, contra eletrodo e obviamente uma solução eletrolítica, o circuito de Randles representará este sistema da seguinte forma: R_s corresponderá a resistência da solução (que depende da concentração do eletrólito e da geometria da célula eletroquímica), C_{DCE} representa a capacitância da dupla camada elétrica (DCE) formada na interface eletrodo/eletrólito, R_{tc} está relacionada com o fluxo de corrente proveniente de transferência de carga na superfície do eletrodo e a impedância de Warburg se refere a corrente elétricas devido a processos de difusão do volume do eletrólito para a interface deste. Neste trabalho utilizamos as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo da funcionalização de eletrodos de *gate* em EGOFETs, enquanto que a espectroscopia de impedância elétrica foi utilizada na investigação das propriedades dielétricas de capacitores MIS.

Capítulo 3: Detalhes Experimentais

3.1 Materiais

Neste trabalho foram fabricados capacitores MIS (com o objetivo de se obter sensores do tipo ISOFET), EGOFETs e OEFTs. Para isso foram utilizados diversos materiais que podem ser divididos em dielétricos, semicondutores e polieletrólitos e polímeros condutores, cujas estruturas químicas são ilustradas na Figura 13. Outros materiais incluem biomoléculas como proteínas, anticorpos e antígenos utilizados na obtenção de um biossensor EGOFET para a detecção de biomarcadores relacionados a processos inflamatórios.

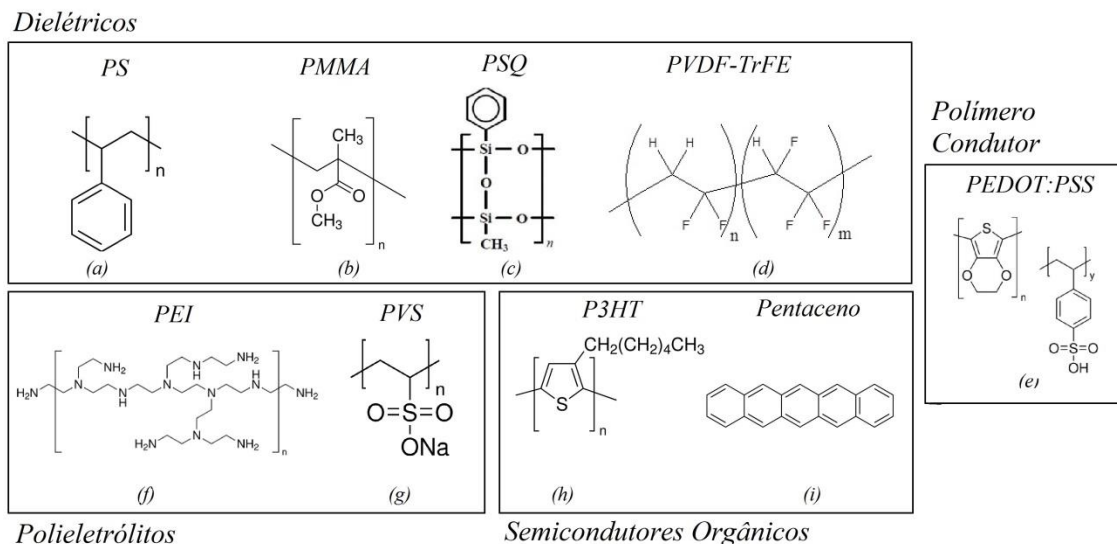


Figura 13: Estruturas químicas de (a) PS, (b) PMMA, (c) PSQ, (d) PVDF-TrFE, (e) PEDOT:PSS, (f) PEI, (g) PVS, (h) P3HT e (i) Pentaceno.

Materiais dielétricos foram utilizados na produção de capacitores MIS. Estes incluem os polímeros: poliestireno (PS) – 192.000 g/mol e poli(metil metacrilato) (PMMA) – 120.000 g/mol, adquiridos da Sigma-Aldrich, o poli(vinilideno fluoreto-co-trifluor etileno) (PVDF-TrFE), proporção 80/20 de monômeros e o poli(fenil-metilsilsesquioxano) (PSQ)– 90% fenil, 10% metil;

gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso (UNESP/Presidente Prudente) e Dr. Colin Peter Watson (SmartKem Ltd/Reino Unido), respectivamente. Estes materiais foram escolhidos por possuírem características muito distintas entre si, permitindo maiores oportunidades na obtenção de um dispositivo MIS em bom funcionamento. O PS, por exemplo, é um polímero apolar, enquanto que PMAA e PVDF-TrFE são materiais polares (principalmente o PVDF-TrFE que é um copolímero ferroelétrico, ou seja, possui considerável momento de dipolo elétrico intrínseco) (MARTINELLI et al., 2009; SHIN et al., 2011; YOUNG; SINICROPI; FITZGERALD, 1995). Estes dielétricos apresentam solubilidade em alguns solventes orgânicos que são que não solubilizam o P3HT utilizado na fabricação de capacitores MIS, permitindo a deposição de camadas dielétricas sobre o semicondutor. Já o PSQ, por exemplo, é um polímero termicamente inter cruzável, o que também dificulta sua solubilização (após tratamento térmico) e permite a deposição de outro material sobre este (TORRES; TAYLOR, 2005).

Ainda em relação a fabricação de capacitores MIS, e também alguns EGOFETs, foi utilizado o semicondutor poli(3-hexiltiofeno-2,5 diil) (P3HT) regioregularidade > 90% e massa molar 87.000 g/mol adquirido da Sigma-Aldrich. O P3HT foi escolhido como material semicondutor por apresentar processabilidade por solução, permitindo a fabricação de dispositivos por *spincoating*, técnica de baixo custo na produção de dispositivos. Além disso, a regioregularidade desse tipo de material permite que o filme obtido apresente auto-organização, favorecendo o transporte de cargas em sua estrutura e conseqüentemente exibindo valores razoáveis de mobilidade (BRINKMANN, 2011; SIRRINGHAUS, 1998; ZEN et al., 2004).

Outro semicondutor utilizado na produção de dispositivos, exclusivamente na fabricação de EGOFETs, foi o pentaceno (278,35 g/mol), adquirido da Sigma-Aldrich. O pentaceno é um dos mais utilizados semicondutores na eletrônica orgânica atual por exibir grande mobilidade de carga (da ordem de dezenas de $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) (KLAUK, 2010). Por fim, o semicondutor poli(3,4-

etilenodioxítiofeno) (PEDOT) dopado com poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PSS), produz o polímero condutor PEDOT:PSS. Este material, adquirido junto a CleviosTM, foi utilizado na produção de OECTs por apresentar boa estabilidade química e alta condutividade (KHODAGHOLY et al., 2011, 2013).

Visando a exploração de EGOFETs como sensores e biossensores, foram utilizadas duas estratégias para a funcionalização do eletrodo de *gate* destes dispositivos: a utilização de filmes automontados (LbL, do inglês *layer-by-layer*) e de monocamadas automontadas. Para a fabricação de filmes LbL utilizou-se o polieletrólito de carga positiva polietilenoimina (PEI), 750.000 g/mol, 50% m/v em água e o poliânion poli(ácido vinil sulfônico) PVS 25% em água, adquiridos da Sigma-Aldrich. Na funcionalização de EGOFETs envolvendo monocamadas automontadas utilizou-se as biomoléculas proteína G recombinante, 26.1 kDa, contendo uma cauda de 6 histidinas em sua terminação-N, os biomarcadores interleucina 6 (IL-6, 21,7 kDa) e interleucina 4 (IL-4, 13,5 kDa) e seus respectivos anticorpos monoclonais (antiIL-6 e antiIL-4), todos adquiridos da Vinci-Biochem S.r.l (Itália). A Figura 14 ilustra as estruturas das biomoléculas IL-6, IL-4 e proteína G, respectivamente.

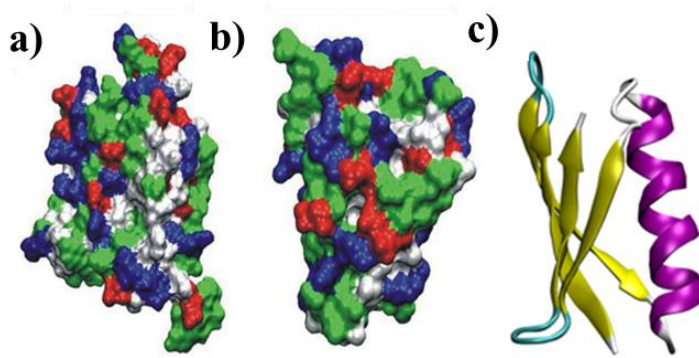


Figura 14: (a) interleucina 6 (IL-6), (b) interleucina 4 (IL-4) e (c) Proteína G.

Optou-se pela utilização de interleucinas IL-6 e IL-4, por se tratarem de biomarcadores envolvidos em processos inflamatórios, portanto, estão associadas a uma série de doenças e traumas de grande interesse na pesquisa contemporânea, dentre estes a lesão na medula espinhal (LEE et al., 2010). Este tipo de lesão, geralmente causada por um trauma, tumor ou doença, bloqueia a comunicação entre o cérebro e o corpo, causando sintomas que vão desde a simples dor à paralisia (BRANCO; CARDENAS; SVIRCEV, 2007). O desenvolvimento de biossensores para a detecção destes biomarcadores pode contribuir significativamente para a aquisição de conhecimento e tecnologia para o avanço de estudos da recuperação da lesão de medula espinhal. Desta forma, investigou-se a fabricação de EGOFETs para a detecção de IL-6 e IL-4.

Neste trabalho foram produzidos diversos dispositivos (MIS, EGOFETs, OECTs) e, conseqüentemente, foram utilizados diferentes tipos de substratos para este fim. Na fabricação dos capacitores MIS, substratos de vidro com uma das faces recobertas com óxido de estanho-índio (*indium tin oxide*, ITO) – *Delta Technologies* – com $R_{\text{superfície}} = 15 - 25 \Omega$ e dimensões de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ foram utilizados. Estes foram devidamente lavados com água deionizada e detergente em banho ultrassônico à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min e também em uma mistura de água e 20% v/v de etanolamina. Antes da deposição de qualquer material, os substratos de ITO foram secos com N_2 e colocados em uma chapa aquecedora por 20 min a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ para a remoção de umidade. Os detalhes experimentais acerca da fabricação de capacitores MIS estão descritos no item 3.2.

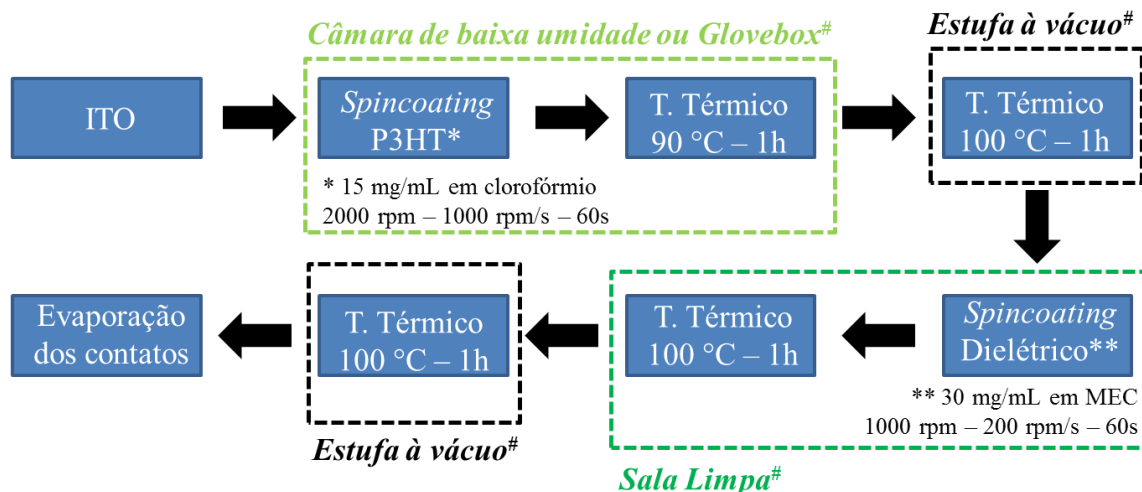
Alguns EGOFETs foram fabricados sobre substratos flexíveis de poli(etileno naftalato) (PEN) contendo diferentes geometrias de fonte e dreno, cedidos pela *ST Microelectronics* (Itália). Estes foram cortados em $1 \times 1 \text{ cm}^2$ e devidamente limpos em banho ultrassônico com etanol (15 min), isopropanol (15 min) e então secos em leve fluxo de N_2 . Os demais EGOFETs, como os utilizados como biossensores na detecção de IL-6 e IL-4, foram fabricados em substratos de quartzo ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) revestidos com camada adesiva de titânio (7 nm) e 50 nm de ouro (Phasis). Os

substratos foram limpos em acetona a 50 °C por 5 min e então secos com N₂. Para a fabricação dos eletrodos interdigitados de fonte e dreno sobre estes, utilizou-se a técnica de ablação por laser na empresa *Scriba Nanotechnologies S.r.l* (Bologna/Itália). Para a fabricação de OECTs utilizou-se também substratos de PEN (*STMicroelectronics* – Itália), além de substratos de quartzo contendo eletrodos interdigitados de ouro como fonte e dreno produzidos por fotolitografia adquiridos da *Fondazione Bruno Kessler* – Itália. O item 3.3 descreve, detalhadamente, as etapas de fabricação dos EGOFETs sobre substratos flexíveis e rígidos, enquanto que o item 3.4 apresenta os procedimentos de funcionalização destes para sua aplicação como biossensor. Os detalhes experimentais acerca da fabricação de OECTs são descritos no item 3.5.

3.2 Fabricação de capacitores MIS

Na maioria dos capacitores MIS encontrados na literatura, a camada de semicondutor é depositada sobre a de isolante (ALVES; TAYLOR, 2008; ESTRADA; ULLOA; AVILA, 2013; LOPES et al., 2012). Neste trabalho optou-se principalmente pela configuração inversa, visando à obtenção de sensores do tipo ISOFETs. Desta forma, três diferentes dielétricos (PS, PMMA e PVDF-TrFE) foram avaliados na fabricação de capacitores MIS, sendo o PS preferido na produção destes dispositivos. Os resultados que elegeram o PS como o melhor dos dielétricos testados estão descritos no Apêndice B, juntamente com resultados envolvendo capacitores MIS com P3HT/PSQ na configuração tradicional⁷. Capacitores MIS foram fabricados e caracterizados na UNESP de Presidente Prudente e na Universidade de Bangor (Reino Unido). As etapas de fabricação destes dispositivos estão ilustradas na Figura 15.

⁷ Entenda-se configuração tradicional de capacitores MIS os dispositivos no qual o filme de semicondutor é depositado sobre a camada de isolante.



Universidade de Bangor (Reino Unido)

Figura 15: Ilustração do processo de fabricação de capacitores MIS.

Inicialmente, depositou-se a camada de P3HT sobre substratos de ITO devidamente limpos. As soluções de P3HT foram preparadas em clorofórmio na concentração de 15 mg/mL, filtradas em filtro de politetrafluoretileno (PTFE) (0,2 μm de tamanho de poro) e deixadas em banho ultrassônico a 40 °C por 25 min para garantir sua total solubilidade. A deposição do P3HT foi feita por *spincoating* à 2000 rpm durante 60 s dentro de uma câmara à baixa umidade relativa do ar (~ 30%), quando disponível ou ainda em *glovebox* com N_2 como gás de trabalho. Após a deposição do P3HT, os substratos foram colocados sobre uma chapa aquecedora a 90 °C por 1h, para a remoção de traços de solventes e oxigênio. Por fim, estas amostras foram submetidas ao tratamento térmico adicional a 100 °C por 1h em estufa a vácuo, seguido de resfriamento natural.

As soluções dos diferentes dielétricos (30 mg/mL) foram preparadas em metil etil cetona (MEC), devido a ortogonalidade deste solvente em relação ao P3HT. Os dielétricos estudados foram então depositados sobre o filme de P3HT por *spincoating* a 1000 rpm durante 60 s e também submetidos à tratamento térmico em chapa aquecedora (90 °C por 1h) e em estufa à

vácuo (100 °C por 1h). Por fim, eletrodos circulares de ouro (70 nm), foram evaporados sobre as amostras através de uma máscara utilizando uma evaporadora Edwards Auto 306.

3.3 Fabricação de EGOFETs

Os EGOFETs foram fabricados sobre substratos flexíveis (PEN) e rígidos (quartzo). Substratos de PEN contendo eletrodos de fonte e dreno interdigitados em duas geometrias distintas, com razão largura e comprimento do canal (W/L) de 382 e 107, foram utilizados para fabricar EGOFETs de pentaceno e de P3HT. Dispositivos de pentaceno foram produzidos depositando-se 10 monocamadas do material (15 nm) por evaporação térmica a vácuo com taxa aproximada de 3.5 Å/min, pressão de $1,7 \times 10^{-7}$ mbar, enquanto que EGOFETs de P3HT foram fabricados por *spincoating*, a partir de uma solução de 1 mg/mL de P3HT em clorofórmio (2000 rpm por 60 s). Por fim, um reservatório de poli(dimetil siloxano) (PDMS) foi colocado sobre estes dispositivos para confinar o eletrólito de interesse, seguido da imersão do eletrodo de *gate* nesta solução. A Figura 16 ilustra a arquitetura geral de EGOFETs flexíveis. Esses dispositivos foram fabricados e caracterizados no *Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati – ISMN/CNR* de Bologna.

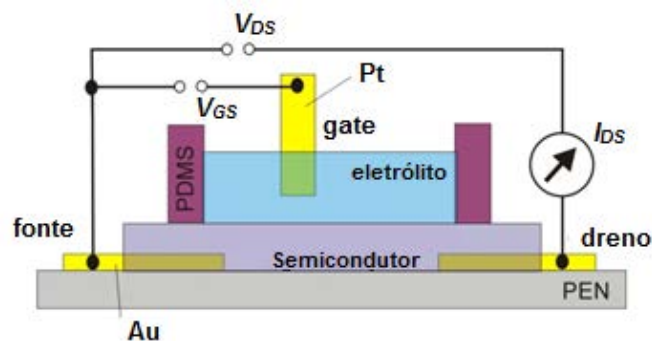


Figura 16: a) Arquitetura final dos EGOFETs flexíveis fabricados.

Para a fabricação de EGOFETs sobre substratos rígidos, utilizou-se a técnica de ablação por laser para produzir os contatos de fonte e dreno interdigitados ($W/L = 1800$) sobre substratos de quartzo recobertos com Ti (7 nm) e Au (50 nm). A ablação dos contatos foi feita utilizando laser infravermelho de pulso curto (10 ns) de Nd:YAG⁸, $\lambda = 1064$ nm, velocidade de 2000 $\mu\text{m/s}$ e alimentação de 8.300 V na empresa *Scriba Nanotechnologies s.r.l* (Bologna/Itália). A Figura 17 ilustra a microscopia óptica (25x) dos eletrodos produzidos. A região escura corresponde ao local onde o laser removeu a camada de Ti/Au para produzir o canal interdigitado.

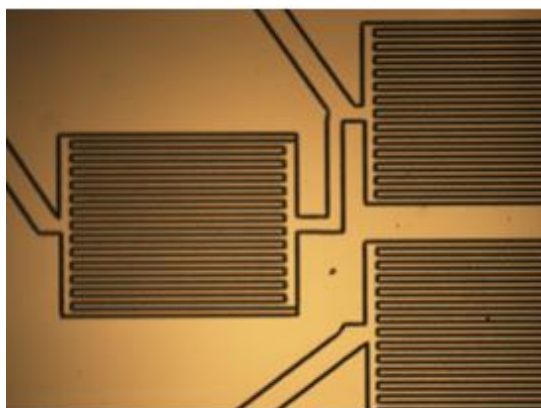


Figura 17: Microscopia óptica (25x) dos eletrodos (fonte e dreno) produzidos por ablação a laser.

Nestes substratos depositou-se 10 monocamadas de pentaceno (15 nm) a taxa de 7 $\text{\AA}/\text{min}$ e pressão de $1,7 \times 10^{-7}$ mbar. Por fim, um pequeno reservatório de PDMS para confinar o eletrólito de interesse é colocado sobre o dispositivo, seguido da imersão do eletrodo de *gate* nesta solução. A configuração final dos EGOFET rígidos se assemelha àquela dos dispositivos flexíveis ilustrados na Figura 16.

⁸Laser infravermelho de granada de ítrio e alumínio dopado com neodímio.

3.4 Funcionalização dos eletrodos de *gate* em EGOFETs

Neste trabalho dois tipos diferentes de funcionalização do eletrodo de *gate* de EGOFETs foram utilizados: a produção de monocamadas automontadas e de filmes LbL, conforme ilustrado na Figura 18. Monocamadas automontadas de proteína G e anticorpos (anti-IL6 e anti-IL4) foram utilizadas na produção de biossensores para a detecção de biomarcadores relacionados aos processos inflamatórios (IL6 e IL4). Filmes LbL foram explorados pela primeira vez em EGOFETs afim de avaliar o comportamento elétrico destes dispositivos utilizando este tipo de filme nanoestruturado. Detalhes a respeito dessas duas técnicas de modificação de superfícies podem ser encontrados nas publicações de (LOVE et al., 2005) e (ARIGA; HILL; JI, 2007), respectivamente.

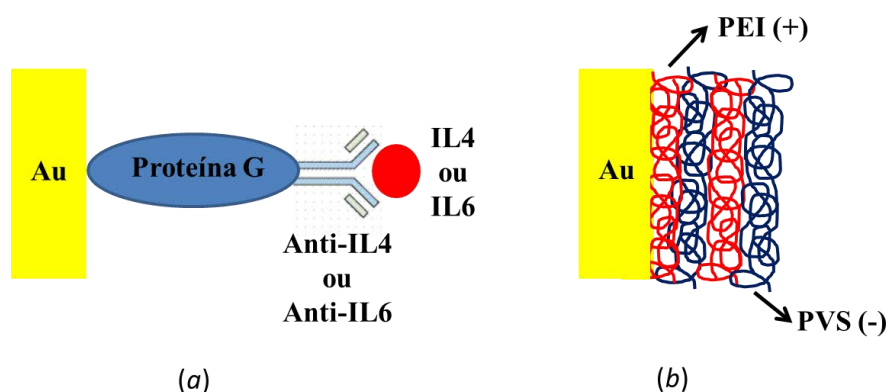


Figura 18: Esquema da funcionalização de eletrodos de *gate* em EGOFETs utilizando a) proteína G e anticorpo e, subsequente, reconhecimento do antígeno de interesse e b) filmes LbL de PEI e PVS.

Primeiramente, os eletrodos de *gate* (Au policristalino) foram limpos em H_2SO_4 concentrado (100 °C por 1h), seguido de eletropolimento por voltametria cíclica em 1 mol/L de H_2SO_4 por 20 ciclos entre 0 V e 1,5 V (eletrodo de referência de Ag/AgCl). O método utilizando a proteína G explora tanto a afinidade de sua “cauda” histidina para com substratos metálicos (como o Au do *gate* em EGOFETs) quanto sua especificidade em se ligar a espécies de

imunoglobulina G (IgG), neste caso os anticorpos anti-IL6 e anti-IL4 (HAFAlEDH et al., 2013). Para isto, eletrodos de Au foram imersos em solução de proteína G (5 mg/mL) preparada em tampão fosfato PBS (100 mmol/L, pH 7,4) por 5 min à 5 °C. Na sequência, o eletrodo funcionalizado é imerso na solução do anticorpo de interesse (0,25 mg/mL anti-IL4 ou 0,1 mg/mL anti-IL6) em PBS por 1h à 5 °C, seguido da imersão na solução do respectivo antígeno IL6 (7×10^{-9} mol/L) e IL4 (5×10^{-9} mol/L) por 30 min. A eficiência desse protocolo foi verificado por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica enquanto que a detecção do antígeno de interesse foi obtida através de medidas elétricas utilizando EGOFETs.

Para o estudo da avaliação do comportamento de EGOFETs com *gate* modificado com filmes LbL, utilizou-se um filme de PEI/PVS com 10 bicamadas preparados a partir de soluções aquosas dos respectivos polieletrólitos (concentração de 1,5 mg/mL cada). Os tempos de imersão adotados foram de 5 min para PEI e PVS, espaçados por etapas de lavagem de 1 min. Por se tratarem de estudos complementares à obtenção de um biossensor eletrônico-orgânico, os resultados acerca do uso de filmes LbL em EGOFETs são apresentados no Apêndice C.

3.5 Fabricação de OECTs

Foram fabricados OECTs sobre substratos de PEN com W/L = 5 (*STMicroelectronics* – Itália) e substratos de quartzo com W/L = 2000 (*Fondazione Bruno Kessler* - Itália). Para a fabricação dos OECTs sobre substratos de PEN, estes foram tratados a plasma de O₂ por 3 min para aumentar a adesão do PEDOT:PSS. Já substratos de quartzo não foram submetidos a nenhum tratamento de superfície. Para os dois tipos de substratos utilizados filmes de PEDOT:PSS foram produzidos por *spincoating* em um processo de 3 etapas: 500 rpm por 5s, 1000 rpm por 10s e 2000 rpm por 35 s. Estas amostras foram tratadas termicamente a 50 °C por 30 min, devido a presença de um agente inter cruzante na solução de PEDOT:PSS, que aumenta a

estabilidade do filme na presença de água. Por fim, um reservatório PDMS é posicionado sobre o dispositivo para confinar o eletrólito de interesse, seguido da imersão do eletrodo de *gate* nesta solução. A Figura 19 ilustra a arquitetura final dos OECTs produzidos.

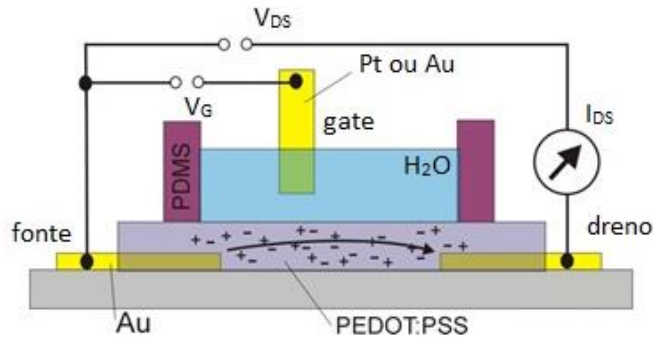


Figura 19: Arquitetura dos OECTs produzidos.

3.6 Medidas elétricas e eletroquímicas

A caracterização elétrica dos capacitores MIS foi feita através de espectroscopia de impedância elétrica em vácuo utilizando o analisador de frequências Solartron (modelo 1260) acoplado com interface dielétrica (modelo 1296). Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de *gate* modificados foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato μ -Autolab III (Metrohm) e célula eletroquímica (25 mL) com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina (1 cm²). A caracterização elétrica DC de capacitores MIS e EGOFETs foi feita utilizando eletrômetros Keithley 2612 e Agilent B2900.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados acerca da fabricação e caracterização elétrica e morfológica de diversos dispositivos eletrônico-orgânicos. São apresentados resultados sobre capacitores MIS, sua operação em meio líquido e discute-se seu potencial para produção de ISOFETs. O comportamento elétrico de EGOFETs também é apresentado e discutido, assim como os resultados acerca de seu uso para a detecção de biomoléculas (interleucina) relacionadas a processos inflamatórios. Por fim, discute-se a operação de OECTs na presença de diversos eletrólitos, como água, tampão e sangue. Demais resultados envolvendo estudos complementares de capacitores MIS e EGOFETs são apresentados e discutidos nos Apêndices B e C.

4.1 Capacitores MIS

Dentre os dielétricos testados, o PS se mostrou satisfatório na fabricação de capacitores MIS de P3HT com *gate* no topo (Figura 20) utilizando o P3HT como material semiconductor. Dispositivos deste tipo foram inicialmente desenvolvidos na UNESP (Presidente Prudente) e então otimizados durante estágio de pesquisa na Universidade de Bangor (Reino Unido). Resultados da caracterização morfológica e elétrica deste dispositivo são discutidos a seguir.

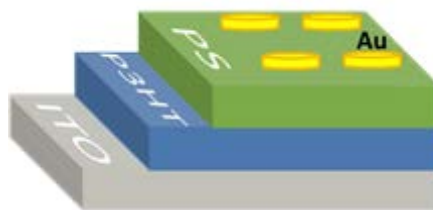


Figura 20: Arquitetura do capacitor MIS ITO/P3HT/PS/Au.

4.1.1 Caracterização morfológica

As Figuras 21a e 21b ilustram, respectivamente, imagens da superfície do dispositivo ITO/P3HT/PS/Au obtidas por microscopia óptica (25x) e de força atômica (AFM).

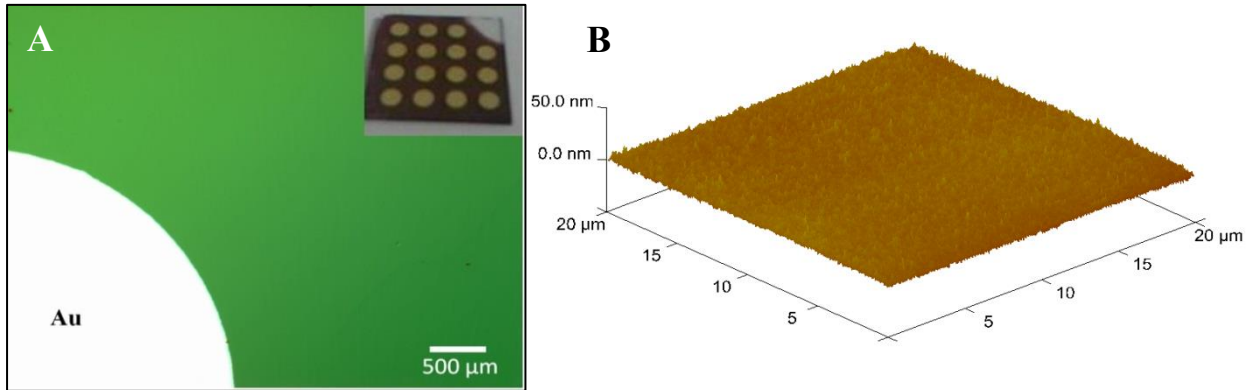


Figura 21: Microscopias (a) óptica (25x) e (b) força atômica da região do dielétrico no dispositivo ITO/P3HT/PS. *Detalhe:* Fotografia do dispositivo.

Análises morfológicas revelaram grande homogeneidade do filme de PS depositado sobre o P3HT, baixa rugosidade (em torno de 2,34 nm), além da ausência de defeitos na superfície. Através de ranhuras causadas propositalmente à superfície do dispositivo, estimou-se sua espessura total como sendo entre 450 e 465 nm. Este valor é próximo a espessura do dispositivo calculada por medidas de espectroscopia de impedância elétrica (480 nm) a partir dos valores de capacitância dos filmes de PS e P3HT. Estes resultados são discutidos no Apêndice A. Medidas de ângulo de contato, realizados na Universidade de Bangor, confirmam ainda a natureza hidrofóbica esperada para o filme de PS, exibindo valores de $94 (\pm 1)^\circ$ utilizando água deionizada (resultados não mostrados).

4.1.2 Caracterização elétrica

As características elétricas do capacitor MIS ITO/P3HT/PS/Au foram determinadas através de espectroscopia de impedância elétrica. A curva de capacitância em função da tensão de polarização, obtidas em 1 kHz e 100 mV AC estão ilustradas na Figura 22a. As flechas indicadas nesta Figura correspondem ao sentido de varredura do potencial. A Figura 22b ilustra as curvas de capacitância real em função da frequência obtidas variando a voltagem no *gate* entre -15 V e + 15 V com tensão alternada de 100 mV.

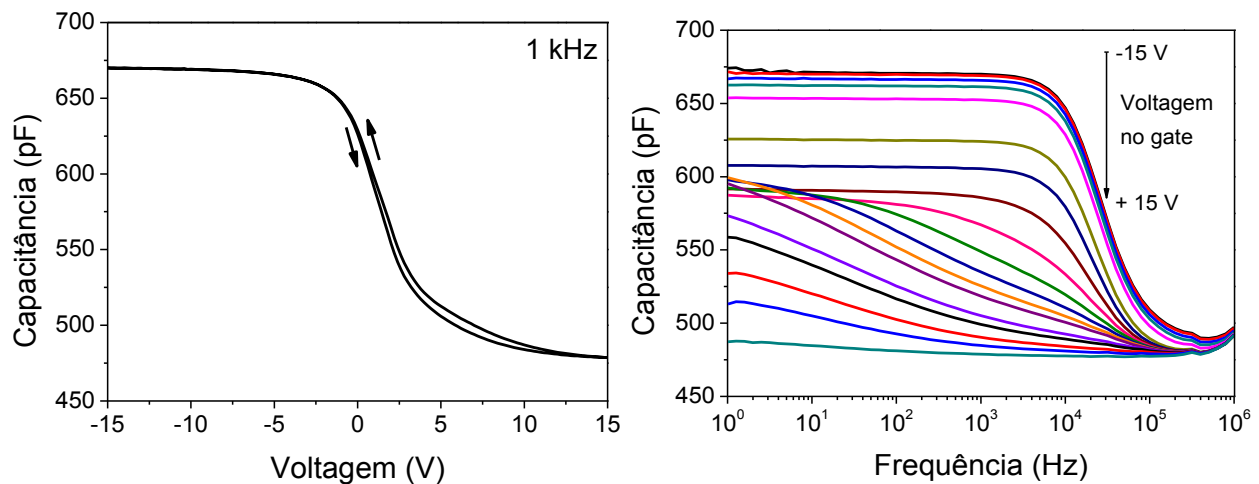


Figura 22: Curvas de capacitância em função (a) da tensão de polarização e (b) da frequência para o dispositivo MIS ITO/P3HT/PS/Au.

A Figura 22a ilustra a transição do dispositivo entre os regimes de acumulação e de depleção quando a tensão no *gate* varia, respectivamente, entre valores negativos (-15 V) e positivos (+ 15 V). Neste intervalo, a capacitância varia entre 670 pF, que está relacionada a capacitância do dielétrico, e 480 pF, correspondente a capacitância da associação em série do dielétrico com o semiconductor em depleção. A Figura 22b também apresenta informações sobre a transição dos regimes de acumulação e de depleção no capacitor MIS. Em tensões próximas a - 15 V e em baixas frequências a capacitância medida equivale à capacitância do dielétrico e está

de acordo com o valor obtido (670 pF) em curvas de C-V. Ainda em baixas frequências, mas para tensões positivas (+15 V), o dispositivo estará em depleção e sua capacitância será equivalente àquela em altas frequências e em concordância com o valor obtido (480 pF) na curva de C-V. Mais detalhes acerca da capacitância do dispositivo em função da frequência, assim como sua perda dielétrica estão descritos no Apêndice B.

A análise do comportamento elétrico de capacitores MIS exige maior detalhamento dos fenômenos apresentados por estes. Logo, outros resultados envolvendo os capacitores MIS fabricados são discutidos no Apêndice B. Neste momento, o principal interesse na análise de capacitores MIS reside no conhecimento da tensão de operação do dispositivo, ou seja, em se conhecer a faixa de tensão em que o dispositivo muda de seu regime de acumulação para depleção. Essa transição de regimes está bem definida, principalmente na curva de C-V (Figura 22b), e corresponde à aproximadamente a faixa entre -5 V e $+5$ V.

4.1.3 Teste de operação do dispositivo em meio líquido

No intuito de desenvolver dispositivos eletrônico-orgânicos que possam atuar como sensores ou biossensores em solução, investigou-se o comportamento elétrico dos capacitores MIS ITO/P3HT/PS em meio líquido. Para isso, a fabricação do dispositivo envolveu a deposição do P3HT e PS sobre o ITO, porém, sem a deposição dos eletrodos de Au superiores. Para os testes em solução foi posicionado sobre a camada de PS um reservatório de Teflon® ($r \sim 4$ mm) contendo água deionizada e um fio de Ag como eletrodo de *gate*, como ilustrado na Figura 23.

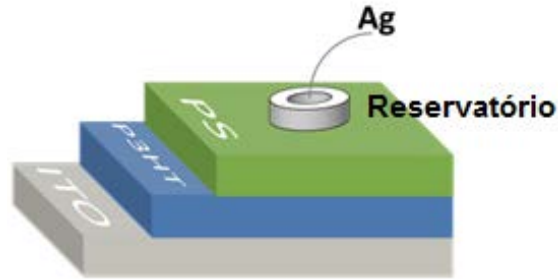


Figura 23: Configuração utilizada nos capacitores MIS ITO/P3HT/PS para testes em água.

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas de forma semelhante àquelas no capacitor MIS convencional. A Figura 24, a seguir ilustra as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência AC (amplitude 100 mV) sem aplicação de tensão de polarização no *gate*.

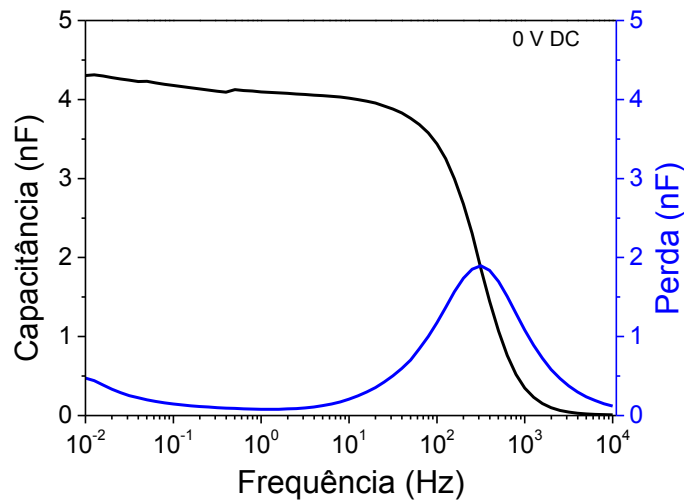


Figura 24: Capacitância e perda dielétrica em função da frequência para o dispositivo ITO/P3HT/PS/H₂O/Ag.

A partir da Figura 24 observa-se que a capacitância é constante na região entre 1 – 10² Hz de maneira semelhante àquela observada para a arquitetura tradicional do capacitor MIS (Figura 22b). Essa região constante está relacionada principalmente a capacitância do dielétrico, acrescida possivelmente da contribuição da dupla camada elétrica na interface água/eletrodo. A

transição em maiores frequências provavelmente corresponde ao efeito em série dessa capacitância com a capacitância do semiconductor, corroborado pelo aparecimento do pico de perda relacionado a essa transição (curva azul). Para frequências menores que 1 Hz, a capacitância e a perda dielétrica sofrem pequeno acréscimo, semelhante ao fenômeno de condução lateral em capacitores MIS (TAYLOR; ALVES, 2008). Esta dispersão em baixas frequências pode estar relacionada ao transporte de íons na solução ou ainda ligeiro aumento na área ocupada por esta devido a possíveis pequenos escoamentos por debaixo do reservatório de Teflon®, mesmo que um tanto improváveis. A perda dielétrica nestas situações ocorreria para frequências ainda menores, como observado na Figura 24.

Reposicionando o reservatório de Teflon® em outros locais da superfície do PS, a resposta elétrica do dispositivo ilustrada na Figura 24 se mostrou estável e reprodutível. Entretanto, capacitores MIS ITO/P3HT/PS apresentaram grande limitação no seu uso em solução devido a sua alta tensão de operação (-5 V a +5 V). Devido às características dielétricas do protótipo desenvolvido, verificou-se experimentalmente certa inviabilidade em promover a transição deste entre os regimes de acumulação e depleção em meio líquido, devido à eletrólise da água que resultava em curtos circuitos no dispositivo. Para contornar esse tipo de problema, a literatura científica apresenta diversas estratégias como o uso de dielétricos ultrafinos com altas constantes dielétricas para a redução da tensão de operação em dispositivos semicondutores (DIBENEDETTO et al., 2009; JU et al., 2005), ou ainda a utilização do dispositivo em sensoriamento “a seco” (STOLIAR et al., 2009; YAN et al., 2009; ZHANG; SUBRAMANIAN, 2007). Entretanto, EGFETs passaram a figurar na literatura científica entre os dispositivos orgânicos mais atraentes e promissores para o sensoriamento em solução. Nestes, não haveria problemas de tensão de operação, uma vez que são dispositivos projetados exclusivamente para

essa finalidade. Por se tratar ainda de uma temática recente e que possui muito ainda a ser explorado, optou-se por investir na fabricação de EGOFETs.

4.2 EGOFETs fabricados sobre substratos flexíveis

Foram fabricados EGOFETs sobre substratos flexíveis (PEN) e rígidos (quartzo) utilizando P3HT e pentaceno como materiais semicondutores. As características elétricas e morfológicas destes dispositivos foram avaliadas. Os melhores protótipos foram utilizados na produção de biossensores para a detecção de biomoléculas relacionadas a processos inflamatórios. Estes EGOFETs foram produzidos e avaliados no ISMN/CNR Bologna.

4.2.1 Caracterização dos substratos flexíveis

Preliminarmente a fabricação de EGOFETs flexíveis de P3HT e pentaceno, avaliou-se as características morfológicas dos substratos de PEN por AFM. A Figura 25a revela a presença de alguns defeitos microscópicos sobre a superfície do substrato, enquanto que as características morfológicas de um segmento de eletrodo são ilustradas na Figura 25b.

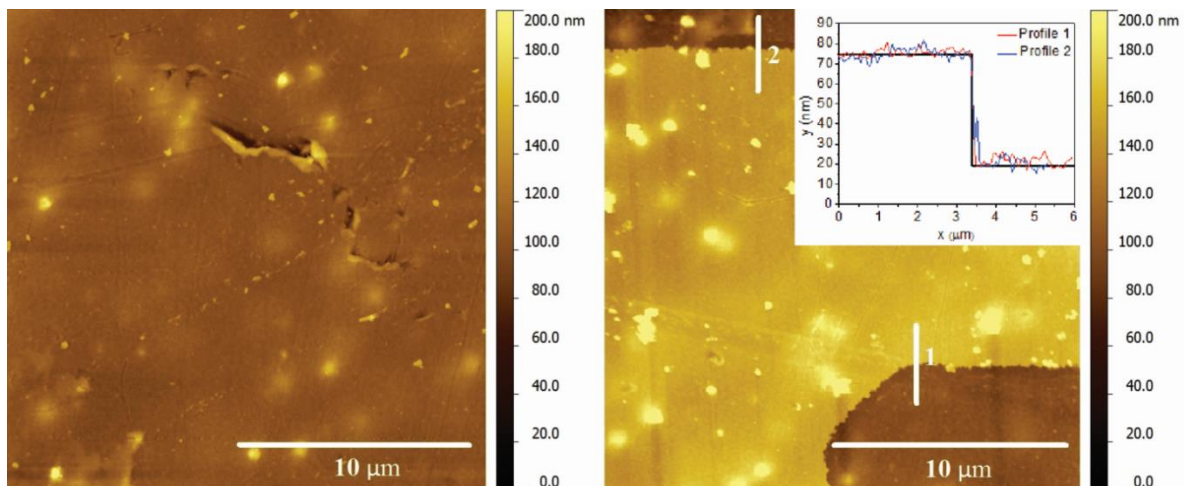


Figura 25: Imagens de AFM da superfície do substrato de PEN a) área sem eletrodos b) área sobre o eletrodo. Detalhe: Perfil da altura do eletrodo indicando a espessura deste.

A rugosidade média da área total analisada ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) exibiu valores entre $10 (\pm 3)$ nm sendo que regiões com menos imperfeições apresentaram rugosidade de aproximadamente $6 (\pm 1)$ nm. A superfície do eletrodo apresentou imperfeições semelhantes àsquelas do PEN. A altura do eletrodo de Au foi estimada em 55 nm e sua rugosidade em $11 (\pm 2)$ nm. A natureza hidrofóbica do substrato de PEN foi confirmada por medidas de ângulo de contato. O substrato de PEN exibiu ângulos de contato entre $79\text{-}80^\circ$ para água deionizada, valores que estão em concordância com a literatura (KORMUNDA et al., 2012). Essa hidrofobicidade do substrato de PEN é compatível com a deposição de semicondutores orgânicos hidrofóbicos como o P3HT e o pentaceno, não requerendo tratamentos adicionais de superfície.

4.2.2 EGOFETs baseados em P3HT

Assim como nos capacitores MIS, investigou-se o uso de filmes de P3HT como material semicondutor em EGOFETs. As curvas de saída (Figura 26a) e de transferência (Figura 26b) para o EGOFET de P3HT fabricado sobre substratos de PEN são ilustradas a seguir. O detalhe da Figura 27a ilustra a geometria de eletrodos utilizada ($W/L = 107$) na produção destes dispositivos. As medidas elétricas foram realizadas em água e com eletrodo de *gate* de Pt imerso.

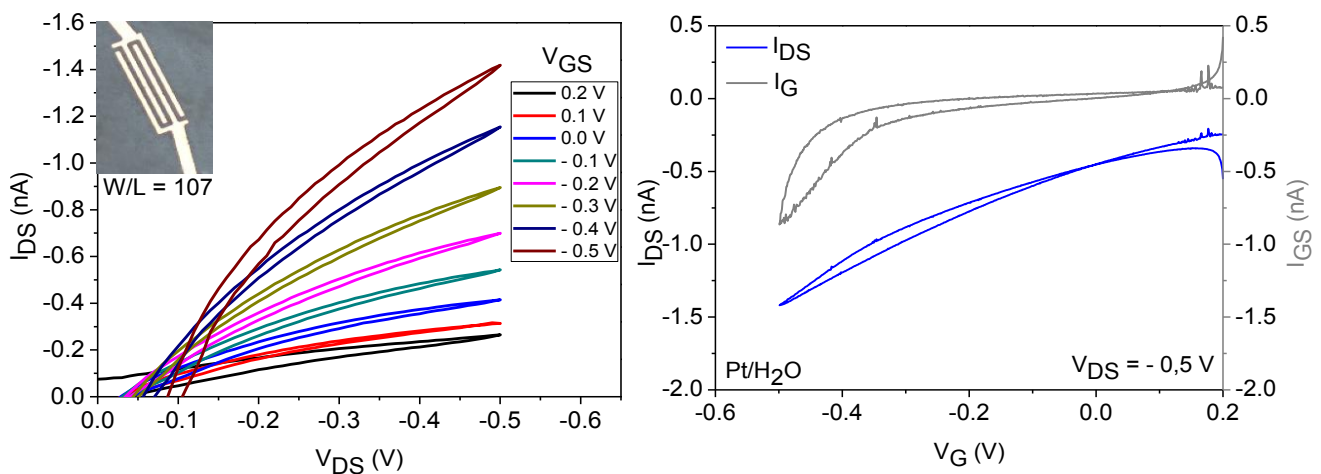


Figura 26: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de P3HT fabricado sobre PEN. Medidas realizadas em água com eletrodo de *gate* de Pt. Detalhe: geometria de eletrodos utilizada ($W/L = 107$).

Do gráfico de saída do dispositivo (Figura 26a) observam-se curvas bem definidas para diversas tensões aplicadas no *gate*, porém, a região de saturação não está bem definida. Observou-se ainda histerese moderada além da presença de certa resistência de contato. Histereses moderadas são tipicamente observadas em EGOFETs devido a um pequeno retardo no tempo de carga e descarga da DCE no dispositivo, dependendo ainda da força iônica do eletrólito utilizado e do material do eletrodo de *gate* (CRAMER et al., 2012). A resistência de contato pode estar relacionada aos defeitos encontrados nos substratos de PEN que afetam a deposição do P3HT e dificultam o transporte de cargas na região do canal.

Da curva de transferência (Figura 26b) tem-se um efeito de campo pouco acentuado (curva azul), representado pelos baixos valores de corrente e, conseqüentemente, de transcondutância do dispositivo $g_m = 2,7 (\pm 0,1)$ pA/mV. Considerando a capacitância da DCE entre H₂O/P3HT como sendo $C_{DCE} = 3 - 6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (KERGOAT et al., 2010) estimou-se a mobilidade dos portadores de carga do P3HT como sendo $2 (\pm 1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Essa alta variabilidade nos valores de mobilidade dos EGOFETs de P3HT ilustra de certa forma a dificuldade em fabricar dispositivos com boas características elétricas. Além da mobilidade, extraiu-se a V_{TH} desses dispositivos como sendo $0,28 (\pm 0,08)$ V. A corrente no *gate*, por vezes denominada corrente de fuga, apresentou valores de alguns poucos nA além da ausência de picos de oxirredução, não indicando nenhuma possível ocorrência de processos eletroquímicos que degradariam o semiconductor. Experimentalmente, observou-se que EGOFETs de P3HT funcionaram apenas para a geometria de eletrodos $W/L = 107$ (detalhe da Figura 26) e não, por exemplo, para a geometria com $W/L = 382$.

A sensibilidade potenciométrica do dispositivo, isto é, a sensibilidade deste a mudanças no potencial do *gate* é importante informação para qualificar esses dispositivos como candidatos a sensores ou biossensores. Espera-se que em aplicações sensoriais, EGOFETs sejam aptos a

detectar pequenas mudanças no potencial quando submetidos a um evento químico ou bioquímico que promova polarizações elétricas no eletrodo de *gate*. Para avaliar a sensibilidade potenciométrica dos EGOFETs de P3HT, variou-se ΔV_{GS} e mediu-se a corrente no canal para um curto intervalo de tempo, como ilustrado na Figura 27.

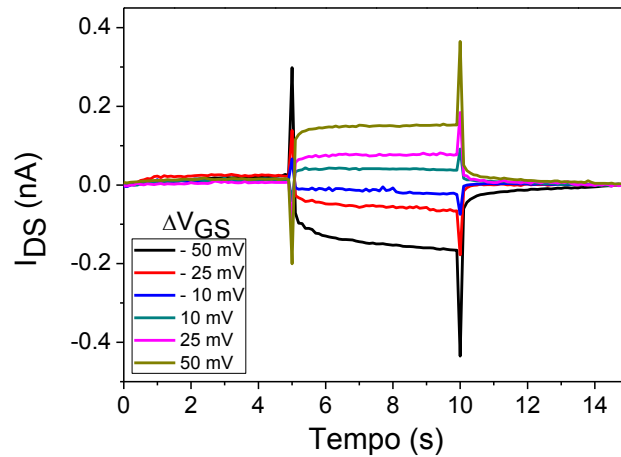


Figura 27: Sensibilidade potenciométrica do EGOFET de P3HT (*gate* de Pt) fabricado em substrato de PEN. Medidas realizadas em água.

EGOFETs de P3HT fabricados sobre PEN mostraram-se aptos a detectar variações de potencial no *gate* com um limite de $|\Delta V_{GS}| = 10$ mV com baixa sensibilidade (razão sinal/ruído em torno de 4,5). A fim de melhorar o desempenho destes dispositivos, testes utilizando soluções de P3HT ligeiramente mais concentradas foram realizados, porém, a resposta elétrica destes foi muito similar àquela apresentada nas Figuras 26a e 26b. A Tabela 1 apresenta os parâmetros extraídos da avaliação do EGOFET flexível de P3HT.

Tabela 1: Parâmetros extraídos da caracterização elétrica de EGOFETs flexíveis de P3HT.

g_m	$2,7 (\pm 0,1) \text{ pA/mV}$
V_{TH}	$0,28 (\pm 0,08) \text{ V}$
μ	$2 (\pm 1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
S/R	4,5 para $ \Delta V_{GS} = 10 \text{ mV}$

4.2.3 EGOFETs baseados em pentaceno

O comportamento elétrico de EGOFETs de pentaceno em água (eletrodo de Pt como *gate*) está ilustrado pelas curvas de saída (Figura 28a) e de transferência (Figura 28b) do dispositivo. O detalhe da Figura 28a destaca ainda a geometria de eletrodos utilizada ($W/L = 382$).

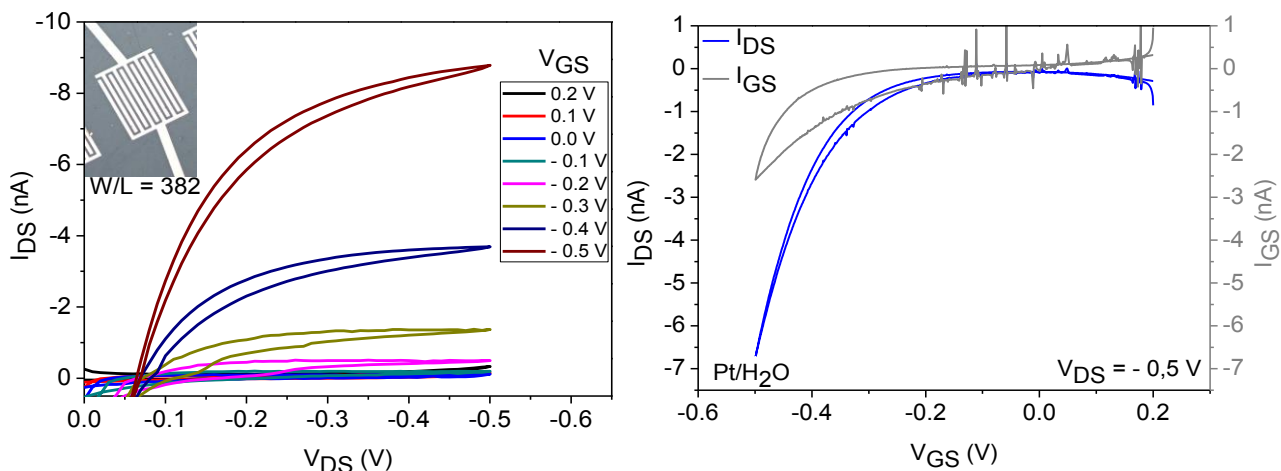


Figura 28: Curva de (a) saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre PEN. Medidas realizadas em água com eletrodo de *gate* de Pt. Detalhe: geometria de eletrodos utilizada ($W/L = 382$).

EGOFETs de pentaceno exibiram curvas de saída e de transferência satisfatórias. Destas, além da moderada histerese e resistência de contato semelhante às observadas para o dispositivo de P3HT, observa-se que a corrente elétrica no dispositivo começa a fluir por volta de $-0,21 (\pm 0,02) \text{ V}$, que corresponde a V_{TH} desses dispositivos. Entretanto, o comportamento elétrico de EGOFETs de pentaceno é mais satisfatório que o de P3HT, exibindo maiores

transcondutâncias $g_m = 12 (\pm 2) \text{ pA/mV}$ e mobilidade $\mu = 6,0 (\pm 0,6) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valores estimados considerando $7 < C_{DCE} < 8,5 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ para a interface $\text{H}_2\text{O/pentaceno}$ (CRAMER et al., 2012). Da mesma forma como discutido para os EGOFETs de P3HT, os dispositivos de pentaceno exibiram baixas correntes de fuga, sugerindo que o processo de acumulação de cargas no canal destes dispositivos é puramente capacitivo (ausência de processos de oxirredução). Além disso, medidas de sensibilidade potenciométrica (Figura 29) revelaram que os EGOFETs de pentaceno são aptos a detectar $|\Delta V_{GS}| = 1 \text{ mV}$ com razões sinal/ruído de 194, praticamente mais de 40 vezes superior ao desempenho de EGOFETs de P3HT, em torno de 4,5. A Tabela 2 resume os parâmetros extraídos da caracterização elétrica de EGOFETs flexíveis de pentaceno.

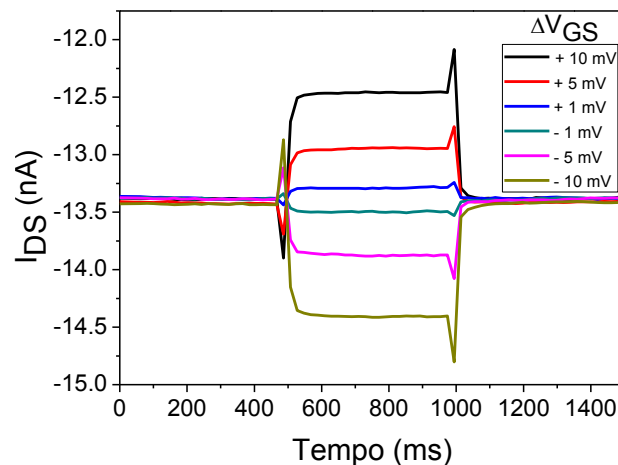


Figura 29: Sensibilidade potenciométrica para o EGOFET de pentaceno (*gate* de Pt) fabricado sobre PEN.

Tabela 2: Parâmetros extraídos da caracterização elétrica de EGOFETs flexíveis de pentaceno.

g_m	$12 (\pm 2) \text{ pA/mV}$
V_{TH}	$- 0,21 (\pm 0,02) \text{ V}$
μ	$6,0 (\pm 0,6) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
S/R	194 para $\Delta V_{GS} = 1 \text{ mV}$

O bom desempenho dos EGOFETs de pentaceno pode estar relacionado com a organização do filme de semicondutor nestes dispositivos. Desta forma, investigou-se a morfologia do filme de pentaceno por AFM, como ilustrada nas Figuras 30a e 30b.

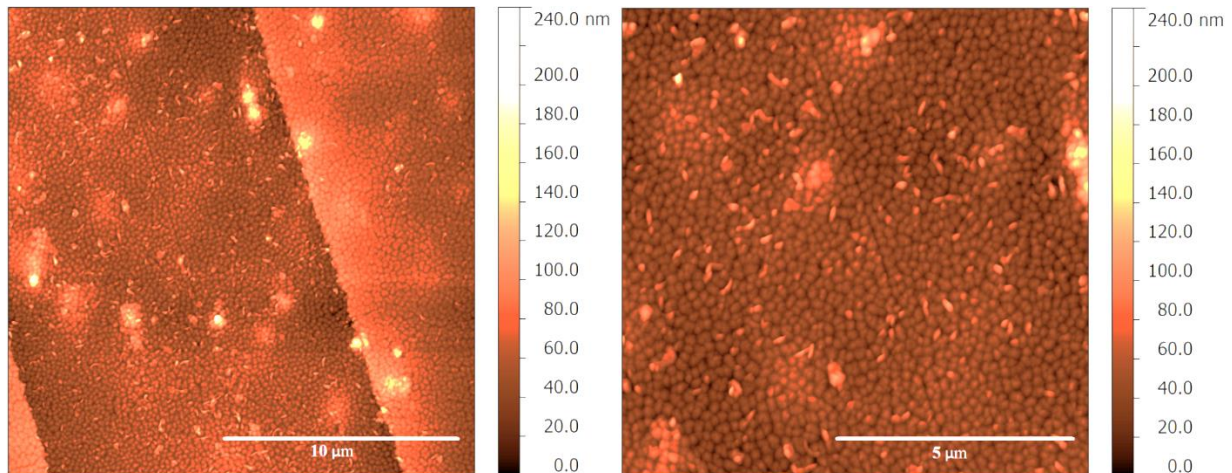


Figura 30: Imagens de AFM do filme de pentaceno depositado sobre PEN: (a) sobre os eletrodos de fonte e dreno (b) região ampliada dentro do canal

A caracterização morfológica do pentaceno revelou boa homogeneidade do filme, porém, com razoável ocorrência de defeitos. Identificou-se ainda a presença de pequenas regiões de descontinuidade do filme, além de rugosidade em torno de $11 (\pm 2)$ nm, semelhante a rugosidade dos substratos de PEN. Estas características morfológicas não muito satisfatórias podem estar relacionadas a necessidade em utilizar substratos eletrodos de fonte e dreno com alta razão W/L (382). Vale a pena ressaltar que EGOFETs de pentaceno não funcionaram para substratos com menor razão W/L, como os dispositivos de P3HT, por exemplo. Isso porque em filmes de P3HT, que são produzidos por *spincoating*, os defeitos geralmente ocorrem para distâncias razoavelmente maiores que o comprimento do canal ($L = 10 \mu\text{m}$), diferentemente de filmes produzidos por sublimação como no caso do pentaceno. Procurando melhorar o desempenho de EGOFET de pentaceno, fabricaram-se dispositivos sobre substratos rígidos (quartzo).

4.3 EGOFETs fabricados sobre substratos rígidos

4.3.1 Caracterização morfológica

EGOFETs de pentaceno apresentaram melhores desempenhos que seus análogos de P3HT, provavelmente por conta da alta organização molecular do material semicondutor. Nesse sentido, priorizou-se a otimização deste tipo de dispositivo por meio de sua fabricação em substratos rígidos de quartzo. As Figuras 31 e 32 ilustram a morfologia de filmes de pentaceno, respectivamente, dentro do canal e sobre um dos eletrodos (fonte ou dreno). Os substratos de quartzo utilizados tiveram seus contatos de fonte e dreno fabricados por ablação a laser, como descrito no item 3.3.

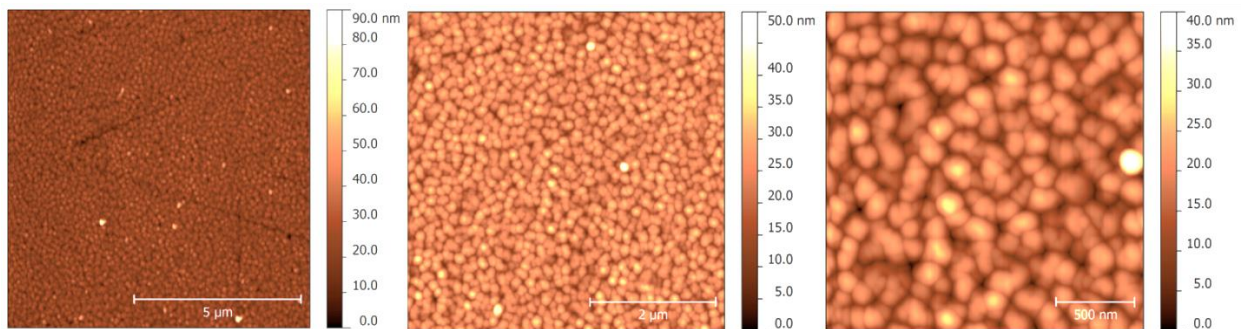


Figura 31: Morfologia do filme de pentaceno dentro do canal (a) 10 x 10, (b) 5 x 5 e (c) 2 x 2 μm.

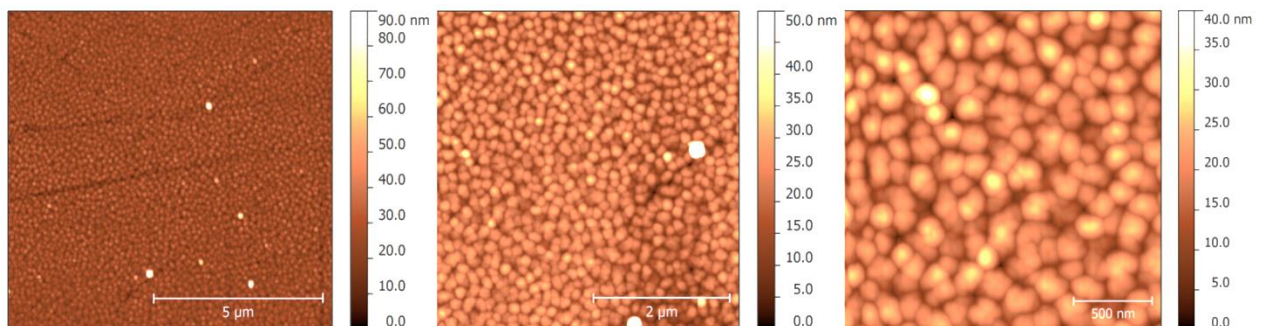


Figura 32: Morfologia do pentaceno sobre os eletrodos de fonte e dreno (a) 10 x 10, (b) 5 x 5 e (c) 2 x 2 μm.

A partir das imagens de AFM observa-se excelente uniformidade do filme de pentaceno, com a ocorrência de poucos defeitos, tanto na região dentro do canal (Figura 31) quanto sobre o Au do eletrodo de fonte ou dreno (Figura 32). Essa semelhança é comprovada ainda pelos baixos e similares valores de rugosidade nestes dois casos, como sendo $4,6 (\pm 0,6)$ nm e $4,8 (\pm 0,7)$ nm, respectivamente. Observa-se ainda menor ocorrência de defeitos nestes filmes, comparado à morfologia do pentaceno depositado sobre PEN (Figura 30). Essa boa morfologia do pentaceno sobre o quartzo está refletida no desempenho elétrico satisfatório desses EGOFETs, que são discutidos no item 4.3.2.

4.3.2 Caracterização elétrica

A seguir é descrita a caracterização elétrica de EGOFETs de pentaceno fabricados sobre substratos rígidos, utilizando eletrodos de *gate* de Au e Pt em água e em PBS 100 mmol/L pH 7,0. A caracterização de EGOFETs com *gate* de Au é importante, pois, deseja-se construir biossensores explorando a interação Au/Proteína G. Inicialmente, apresenta-se o funcionamento do dispositivo em água e PBS, respectivamente, utilizando *gate* de Pt (Figuras 33 e 34).

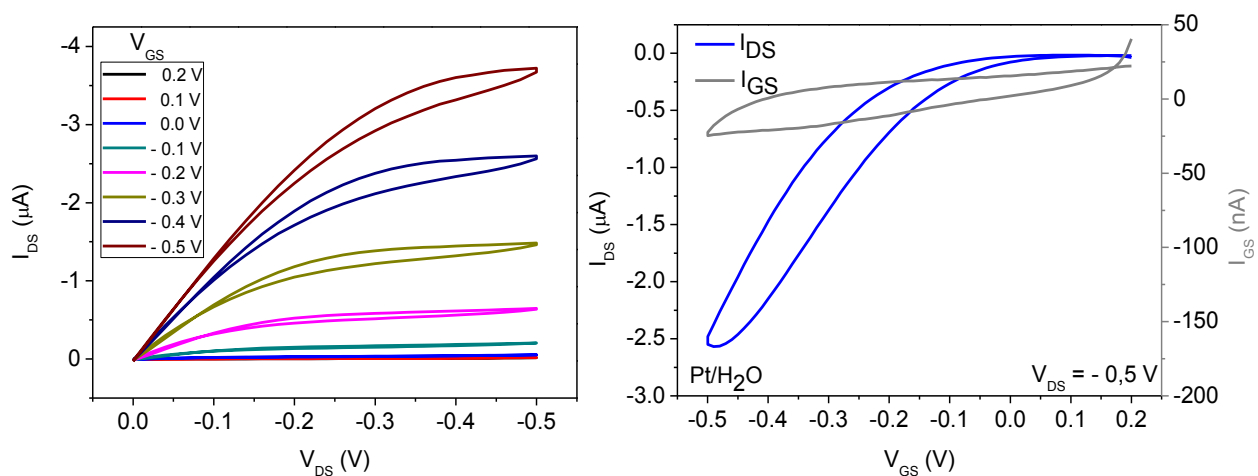


Figura 33: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em água com eletrodo de *gate* de Pt.

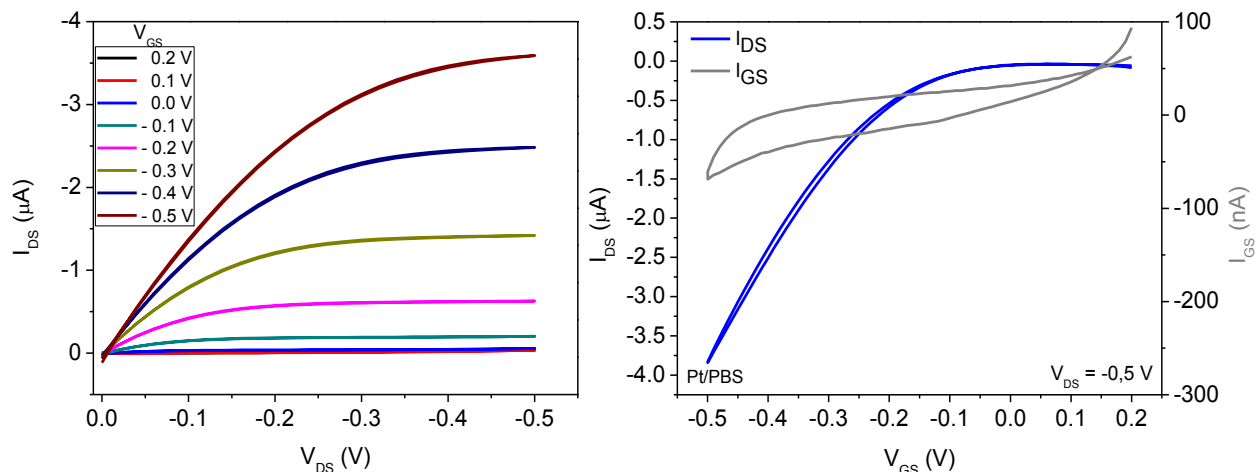


Figura 34: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em PBS 100 mmol/L com eletrodo de *gate* de Pt.

A primeira observação relevante proveniente da caracterização elétrica destes dispositivos em ambos eletrólitos é seu desempenho absolutamente superior àquele dos EGOFETs fabricados sobre PEN. Como discutido anteriormente, o empacotamento do material, a baixa rugosidade e a pouca ocorrência de defeitos nos filmes de pentaceno sobre quartzo resultaram tanto em boas características morfológicas como também elétricas. As curvas de saída do dispositivo em água (Figura 33a) e em PBS (Figura 34a) apresentam regiões lineares e de saturação muito bem definidas para diversas tensões no *gate* V_{GS} , além de altos valores de corrente elétrica (da ordem de μA). Por fim, não se observou a ocorrência de resistências de contato para estes dispositivos.

A curva de transferência destes EGOFETs em água (Figura 33b) exibiu razoável histerese, enquanto que em PBS (Figura 34b) o dispositivo não apresentou o mesmo efeito. Como mencionado anteriormente, a histerese em EGOFETs está geralmente relacionada ao processo de carga e descarga da DCE na interface do dispositivo que depende ainda da força iônica do eletrólito utilizado e do material do eletrodo de *gate* (CRAMER et al., 2012). Logo, espera-se menor histerese para dispositivos operados em PBS devido a maior força iônica deste. Das curvas de transferência, observaram-se ainda baixas correntes de fuga (I_{GS}) e a ausência de picos de

oxirredução nestas, não sugerindo a ocorrência de processos eletroquímicos que degradariam o semicondutor. Esse dispositivo exibiu ainda $V_{TH} \sim 0,0$ V em água e em PBS, respectivamente.

O comportamento elétrico de EGOFETs de pentaceno em água e PBS foi investigado também utilizando Au como eletrodo de *gate*. Estes resultados são ilustrados pelas Figuras 35 e 36, respectivamente. A caracterização de EGOFETs com *gate* de Au é importante, pois, deseja-se construir biossensores explorando a interação Au/Proteína G.

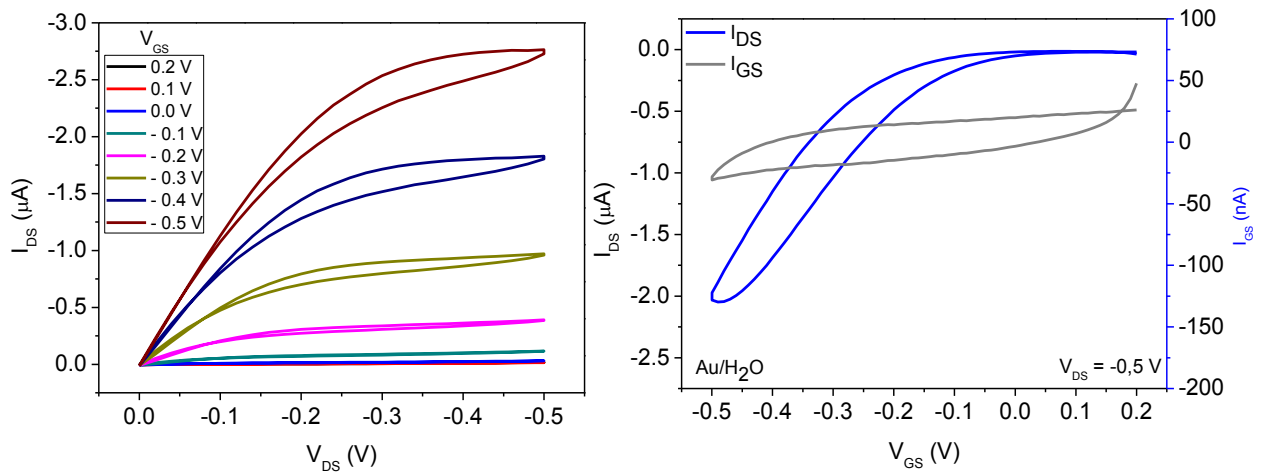


Figura 35: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em água com eletrodo de *gate* de Au.

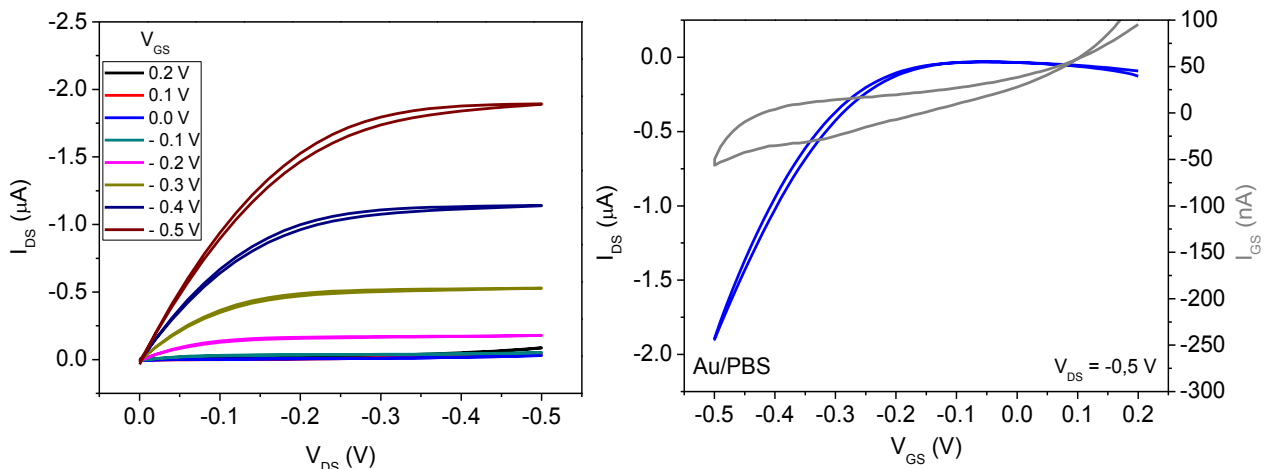


Figura 36: Curvas (a) de saída e (b) de transferência para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em PBS 100 mM com eletrodo de *gate* de Au.

Assim como discutido para os dispositivos com *gate* de Pt, foi observada menor histerese em PBS do que em água. A presença dos íons de fosfato no eletrólito causa uma blindagem do campo elétrico criado na interface eletrólito/semicondutor, aumentando assim a capacitância da interface (CRAMER et al., 2013a). EGOFETs com *gate* de Au exibiram valores de corrente ligeiramente menores, muito provavelmente atribuído ao caráter polarizável deste eletrodo. Nestes dispositivos observou-se uma V_{TH} em torno de -0.1 V tanto em água quanto em PBS. Os demais parâmetros calculados para os dispositivos estudados são apresentados na Tabela 3.

A Figura 37 ilustra a sensibilidade potenciométrica de EGOFET fabricados em substratos rígidos. Esses dispositivos exibiram sensibilidade a mudanças de potencial no *gate* da ordem de alguns milivolts com razões sinal/ruído em torno de 12 calculado para $|\Delta V_{GS} = 5 \text{ mV}|$.

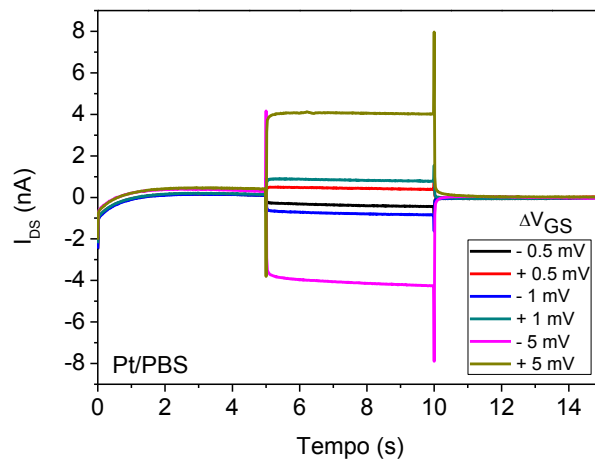


Figura 37: Sensibilidade potenciométrica para o EGOFET de pentaceno fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas em PBS com *gate* de Pt.

Tabela 3: Valores médios obtidos de transcondutância (g_m) e mobilidade (μ) para EGOFETs de pentaceno fabricados sobre substratos de quartzo.

	Transcondutância g_m (nA/mV)	Mobilidade μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
<i>gate</i> Pt (H₂O)	4,0 (\pm 0,5)	1,53 x 10⁻³
<i>gate</i> Pt (PBS 100 mM)	5,4 (\pm 0,8)	1,20 x 10⁻³
<i>gate</i> Au (H₂O)	2,3 (\pm 0,5)	1,31 x 10⁻³
<i>gate</i> Au (PBS 100 mM)	2,6 (\pm 0,7)	1,12 x 10⁻³

Os valores de corrente observados nas curvas de transferência dos dispositivos estudados estão refletidos diretamente nos respectivos valores de transcondutância calculados para estes EGOFETs. Como já observado, o desempenho destes quando utilizado um *gate* de Pt é razoavelmente melhor do que com o *gate* de Au, provavelmente, devido as diferentes polarizabilidades destes materiais, que afetaria a capacitância da DCE. As mobilidades foram calculadas considerando $7 < C_{DCE} < 8,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para a água pura e, $12 < C_{DCE} < 16 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para uma solução salina⁹, sendo pouca a diferença encontrada nestes valores considerando ambos eletrólitos e eletrodos de *gate* (CRAMER et al., 2012). A maior discrepância observada, entretanto, reside nos valores de g_m e μ destes EGOFETs quando comparados àqueles reportados para dispositivos fabricados sobre PEN, exibindo ambos um aumento da ordem de 10^2 .

É importante mencionar ainda que estes dispositivos se mostram estáveis por um período de algumas horas, tempo suficiente para a realização de todas as medidas elétricas. Essa duração do dispositivo também é suficiente para a realização de experimentos de sensoriamento em geral. Entretanto, para aplicações reais é necessário investigar mais meios para aumentar a longevidade destes dispositivos.

⁹ Embora este valor de capacitância reportado por Cramer e colaboradores corresponde a medidas realizadas em NaCl 100 mM, este valor foi utilizado como aproximado para o PBS visto que ambas soluções salinas possuem força iônica maior do que a da água pura.

4.4 Biossensores EGOFET para a detecção de interleucinas

Os resultados a seguir descrevem a utilização dos EGOFETs de pentaceno fabricados sobre substratos rígidos na produção de imunossensores para a detecção dos biomarcadores IL6 e IL4. Estes resultados foram gerados em colaboração com a Dra. Francesca Leonardi do ISMN/CNR de Bologna como parte das metas do projeto europeu *Implantable Organic Nanoelectronics* (I-ONE), cuja liderança é exercida pelo Prof. Fabio Biscarini, supervisor do estágio de pesquisa realizado na Itália.

O desenvolvimento do biossensor EGOFET para a detecção de IL6 e IL4 envolve a funcionalização do *gate* do dispositivo com monocamadas automontadas de Proteína G, consequente funcionalização do eletrodo modificado com o anticorpo de interesse (anti-IL6 ou anti-IL4) e por fim, exposição deste eletrodo ao antígeno alvo.

Para verificar a eficiência do protocolo de funcionalização, descrito em detalhes no item 3.4 foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o eletrodo de Au limpo, após sua exposição à Proteína G e subsequente enxágue deste em uma solução de imidazol (400 mmol/L), conhecido agente removedor da Proteína G ligada a compostos metálicos (SCHEICH; SIEVERT; BÜSSOW, 2003). As medidas foram realizadas em 5 mmol/L de ferricianeto de potássio solubilizado em 10 mmol/L de PBS contendo 1M de KCl, utilizando 280 mV DC, com amplitude 100 mV AC na faixa de frequências entre 10^{-1} e 10^5 Hz. Utilizou-se como eletrodo de referência o Ag/AgCl e a Pt como contra eletrodo. A Figura 38 ilustra o gráfico de Nyquist para um eletrodo de Au antes da funcionalização com Proteína G (curva preta), depois da funcionalização (curva vermelha) e após lavagem do eletrodo em imidazol (curva azul).

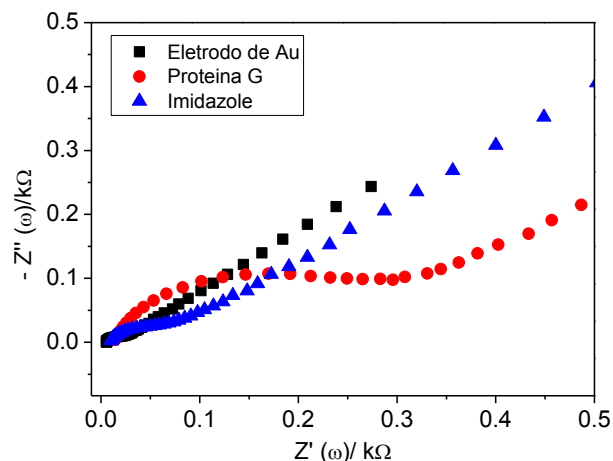


Figura 38: Gráfico de Nyquist para o eletrodo de *gate* de Au antes da funcionalização com Proteína G, depois desta e após lavagem do eletrodo em imidazol.

Medidas de impedância eletroquímica foram utilizadas para verificar a eficácia do protocolo de funcionalização do *gate*. A resposta eletroquímica do eletrodo foi ajustada com base no circuito equivalente de Randles ilustrado na Figura 12, utilizando o *software* Autolab NOVA para a extração de parâmetros (resultado não mostrado). Da curva de Nyquist (Figura 38) observa-se um aumento da contribuição resistiva do eletrodo (formação do semicírculo) quando este é funcionalizado com Proteína G, dificultando a transferência de carga deste com o ferricianeto em solução. Como consequência, a resistência de transferência de carga R_{TC} aumenta de $12,8 (\pm 0,2) \Omega$ para $270 (\pm 3) \Omega$. A lavagem em imidazol foi utilizada para investigar se a Proteína G se liga ao Au através de sua cauda histidina, uma vez que este é comumente utilizado em processos de eluição em cromatografia, por exemplo (SCHEICH; SIEVERT; BÜSSOW, 2003). Desta forma, explora-se a afinidade do imidazol (grupo também presente na cauda histidina da Proteína G) em relação ao eletrodo de Au. Deste procedimento, observa-se a diminuição do semicírculo característico da resposta eletroquímica da Proteína G, aliado a redução da R_{TC} do eletrodo para $63,0 (\pm 0,1) \Omega$. A Tabela 4 resume estes valores de resistência de transferência de carga R_{TC} .

Tabela 4: Valores de R_{TC} extraídos da caracterização eletroquímica da funcionalização do eletrodo de Au.

R_{TC} (Ω)	
Au	12,8 (\pm 0,2)
Proteína G	270 (\pm 3)
Imidazol	63,0 (\pm 0,1)

Da mesma maneira, investigou-se a funcionalização do eletrodo contendo a Proteína G com os anticorpos de IL6 e IL4, como ilustrado na Figura 39.

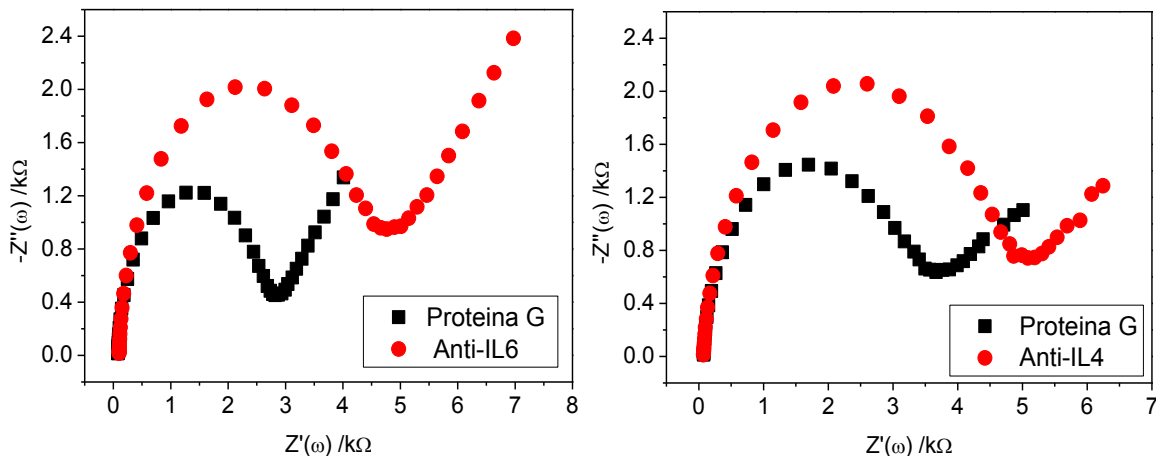


Figura 39: Gráficos de Nyquist para a funcionalização do *gate* (a) com anti-IL6 e (b) anti-IL4.

Da mesma forma como discutido anteriormente, a parte resistiva da resposta eletroquímica no gráfico de Nyquist aumenta para ambas as funcionalizações (Anti-IL6 e Anti-IL4) e a R_{TC} aumenta de maneira similar. Embora o protocolo seja robusto e altamente reprodutível, diferentes valores de impedância são por vezes registrados devido à singularidade de cada eletrodo testado. De maneira geral, ao explorar a afinidade da Proteína G para com anticorpos do tipo IgG, um aumento na região resistiva do gráfico de Nyquist (diâmetro da semicircunferência) é observado. Valores de capacitância da DCE de acordo com o circuito de

Randles permaneceram praticamente inalterados entre as etapas de funcionalização com Proteína G e anticorpos. Registrou-se $C_{DCE} \sim 1,0 \mu\text{F}$ para *gate*/Proteína G e $C_{DCE} \sim 1,2 \mu\text{F}$ para *gate*/Proteína G/anticorpos.

Uma vez validado o protocolo de funcionalização, EGOFETs de pentaceno fabricados sobre substratos de quartzo foram utilizados na detecção dos respectivos antígenos em concentrações da ordem de nM. A Figura 40 ilustra as curvas de transferência destes dispositivos quando o *gate* é exposto (*ex-situ*) as diversas moléculas biológicas referentes ao processo de funcionalização (Proteína G e anticorpo) e também a detecção do antígeno correspondente.

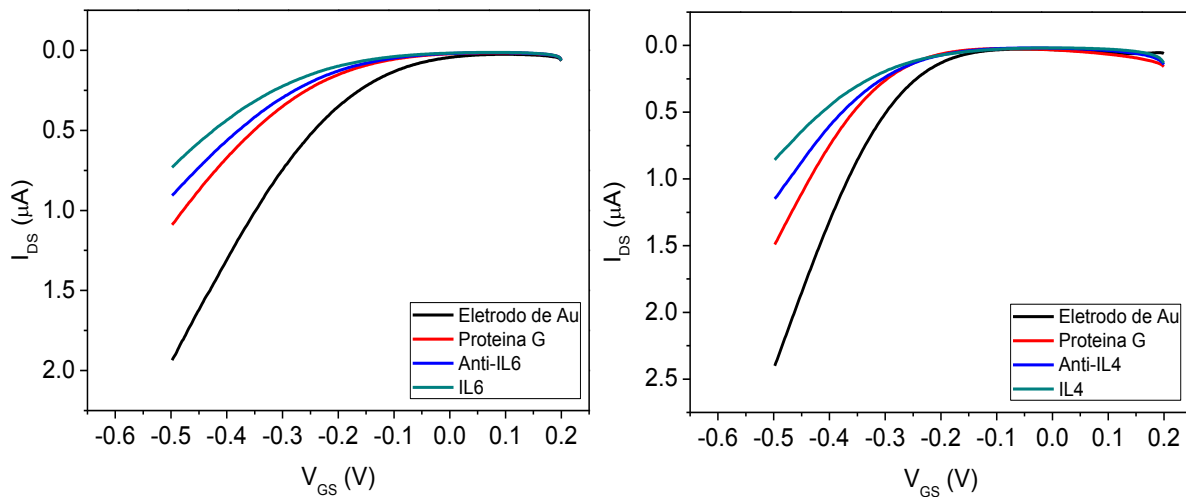


Figura 40: Curvas de transferência para o EGOFET de pentaceno após as etapas de funcionalização (Proteína G e anticorpo) e de detecção dos antígenos (a) IL6 e (b) IL4.

A principal observação a ser feita a partir da Figura 40 é a mudança da resposta do dispositivo devido a presença dos biomarcadores IL6 ($7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$) e IL4 ($5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$). Esta detecção em baixas concentrações só é possível devido ao poder de amplificação destes dispositivos. Observa-se ainda que todas as etapas do protocolo de funcionalização afetam a resposta do dispositivo, corroborando ainda mais sua eficácia na transdução de eventos que ocorram no *gate* deste. É importante enfatizar ainda que nestes biossensores explora-se a forte

afinidade da ligação antígeno-anticorpo. Devido a esta interação específica não se observou mudanças na resposta do dispositivo na presença do antígeno “errado”, isto é, um dispositivo com o *gate* funcionalizado com anti-IL6 não exibiu mudanças em seu comportamento elétrico na presença de IL-4. Para compreender melhor o comportamento do dispositivo durante o sensoriamento, as mobilidades e V_{TH} foram calculadas e são ilustradas nas Figuras 41a e 41b.

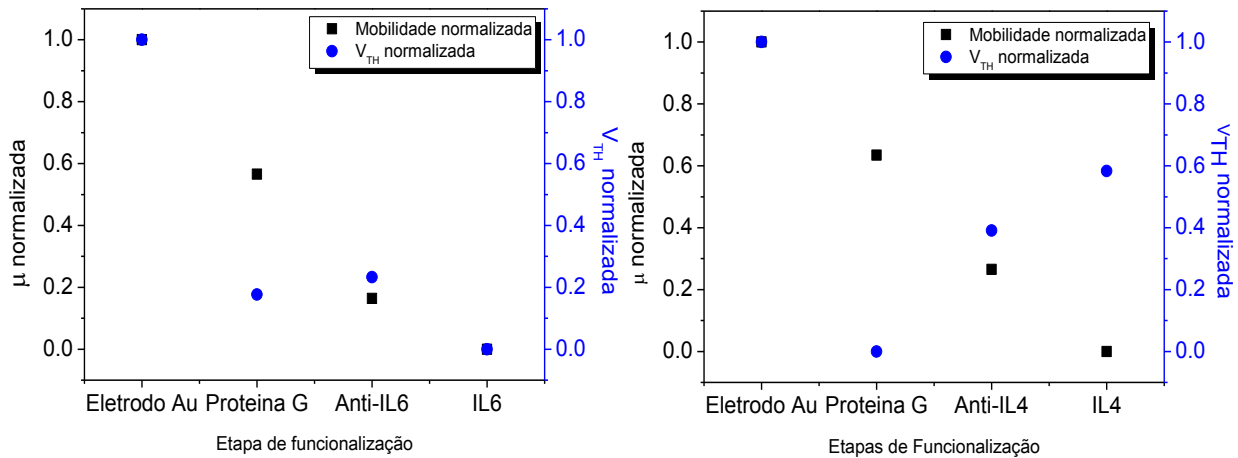


Figura 41: Mobilidades e V_{TH} normalizadas para as etapas de funcionalização do *gate* na detecção de (a) IL6 e (b) IL4.

Segundo Casalini e colaboradores, quando demonstraram o uso de monocamadas automontadas em EGO-FETs para a detecção de dopamina (CASALINI et al., 2013), mudanças nos valores de mobilidade e V_{TH} estão relacionadas com alterações do potencial efetivo aplicado ao *gate*. Como discutido anteriormente e, ainda segundo Casalini e colaboradores, o potencial efetivo no *gate* pode ser escrito pela equação 4 (página 41), ou seja, o potencial efetivo é função das capacitâncias nas interfaces *gate*/eletrólito e semiconductor/eletrólito e ainda da contribuição de dipolos elétricos na superfície do *gate*. Neste caso, como mudanças na capacitância do *gate*, ao menos para a funcionalização com Proteína G e anticorpos, não foram verificadas, a presença de dipolos interfaciais pode ser a origem das mudanças observadas em V_{TH} e mobilidade. Porém,

diversos estudos na literatura demonstram a mudança da função trabalho de substratos metálicos quando funcionalizados por monocamadas automontadas (DE BOER et al., 2005; ZANGMEISTER et al., 2007), o que também poderia ser o efeito responsável pelas mudanças observadas nas Figuras 40a e 40b.

Os valores de V_{TH} se mostraram mais susceptíveis a essa mudança do potencial efetivo, uma vez que estes estão relacionados ao potencial necessário para iniciar a condução no canal (ligar o transistor). Diferentes etapas da funcionalização envolvem materiais distintos com distribuição de cargas peculiar a cada um destes, logo V_{TH} se alterará de maneira diferente para cada etapa de funcionalização. A adição de Proteína G, por exemplo, causou uma diminuição de 80-100% da V_{TH} inicial em ambas as funcionalizações. A presença dos diferentes anticorpos manteve a V_{TH} em torno de 30-40% de seu valor inicial. A maior discrepância entre os valores de V_{TH} envolve a incorporação dos antígenos IL6 e IL4. Isto se deve também a sua distribuição de carga, que é possivelmente diferente entre si, uma vez que seus pontos isoelétricos são muitos distintos ($\sim 6,6$ para a IL6 e $8,2$ para IL4) (ZHANG et al., 1992). A diminuição gradual da mobilidade está relacionada a uma resposta global a adição de subseqüentes camadas de material ao *gate* que enfraquece o potencial efetivo. A análise das alterações tanto de μ quanto da V_{TH} ilustra ainda o caráter multiparamétrico destes dispositivos, onde ambos podem ser utilizados como parâmetro sensorial.

Com a demonstração dos EGOFETs produzidos como biossensores, observa-se seu grande potencial na detecção de espécies através do reconhecimento específico no *gate* destes dispositivos. Os dispositivos aqui apresentados mostraram-se aptos a detectar modificações em seu potencial elétrico efetivo oriundas da interação antígeno-anticorpo. A estratégia em modificar o *gate* é interessante, pois, não envolve modificações químicas no semicondutor, o que poderia ocasionar em possíveis danos a este. Desta forma, EGOFETs e sua funcionalização de *gate*

podem ser explorados em aplicações biossensoriais utilizando outras biomoléculas e técnicas de imobilização.

4.5 Transistores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs)

Além de EGOFETs e capacitores MIS, OECTs flexíveis e rígidos tiveram sua operação investigada em meio líquido. A caracterização elétrica dos OECTs fabricados sobre substratos flexíveis (PEN) foi feita em NaCl 100 mmol/L utilizando um *gate* de Pt, já o desempenho dos OECTs sobre quartzo foi avaliado em água, PBS (100 mmol/L) e sangue. As Figuras 42a e 42b ilustram as curvas de saída e de transferência para OECTs fabricados sobre PEN.

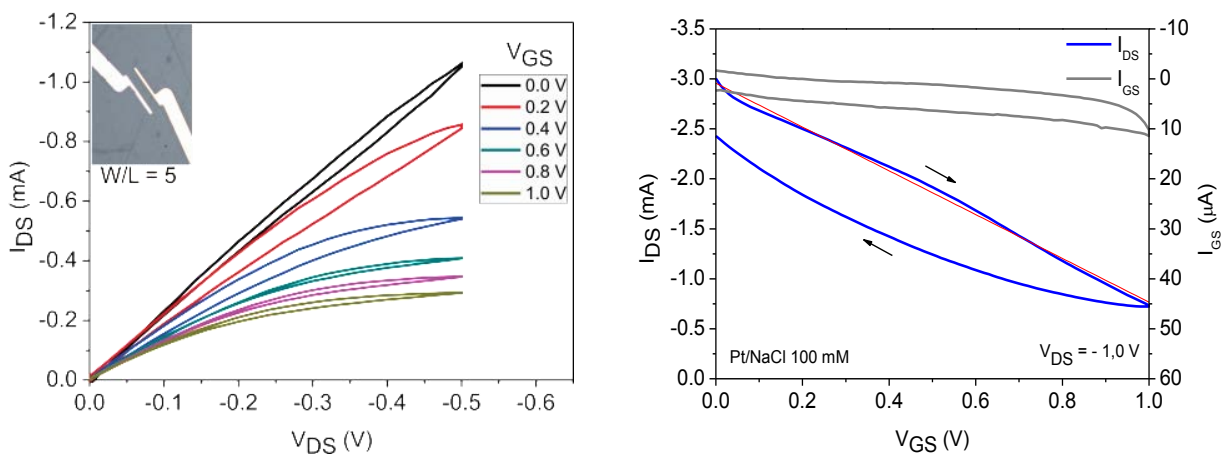


Figura 42: (a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OECT de PEDOT:PSS fabricado sobre PEN. Medidas realizadas com gate de Pt em NaCl 100 mmol/L.

Observa-se para este dispositivo uma boa definição dos regimes linear e de saturação para diferentes V_{GS} na curva de saída (Figura 42a). Além disso, o PEDOT:PSS é suficientemente condutivo para proporcionar altos valores de corrente (na ordem de mA) e evitar a ocorrência de efeitos de resistência de contato. Observa-se da sua curva de transferência grande histerese devido aos processos de modulação do canal pelos íons do eletrólito que entram na estrutura do

polímero condutor. Para o dispositivo estudado obteve-se $g_m = 2,0 (\pm 0,3) \mu\text{A}/\text{mV}$ calculado para a varredura positiva de V_{GS} , indicada pelas flechas sobre a curva azul na Figura 42b.

As Figuras 43, 44 e 45 ilustram curvas de saída e de transferência para OEECTs de PEDOT:PSS fabricados sobre substratos rígidos e caracterizados, respectivamente, em água deionizada, PBS 100 mmol/L e em uma mistura 1:1 água/sangue.

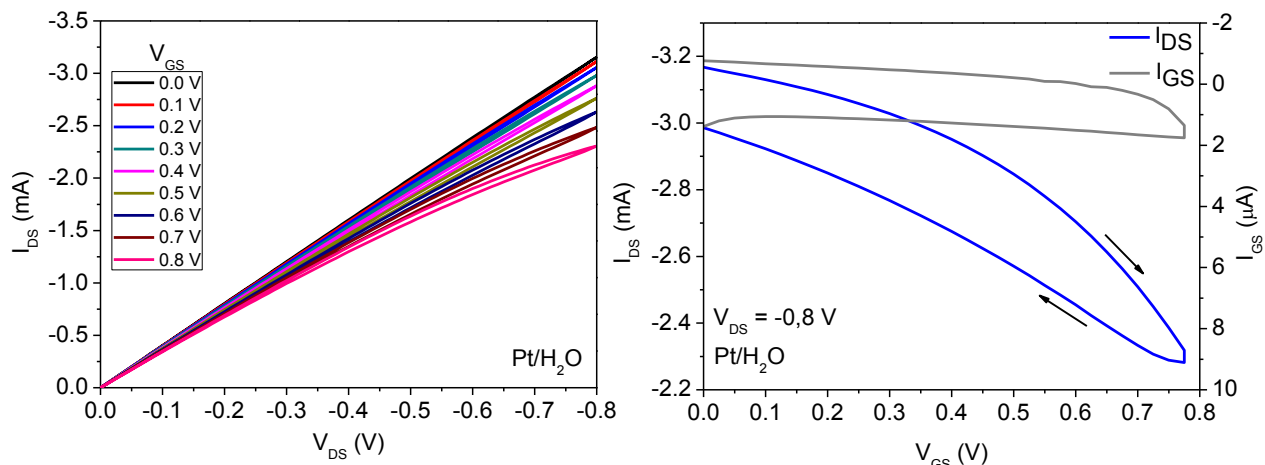


Figura 43: a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OEECT de PEDOT:PSS fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas com *gate* de Pt em água.

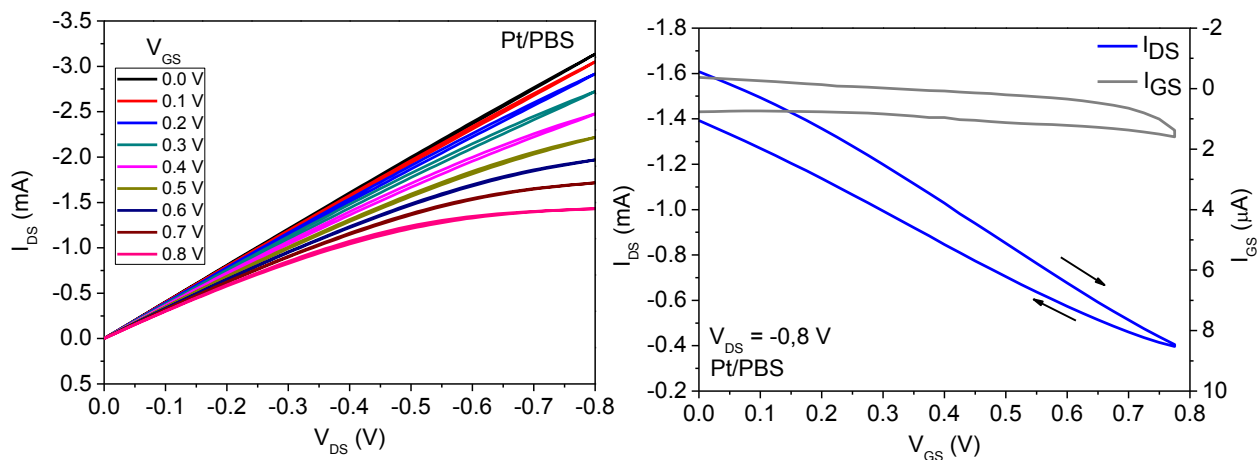


Figura 44: a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OEECT de PEDOT:PSS fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas com *gate* de Pt em PBS.

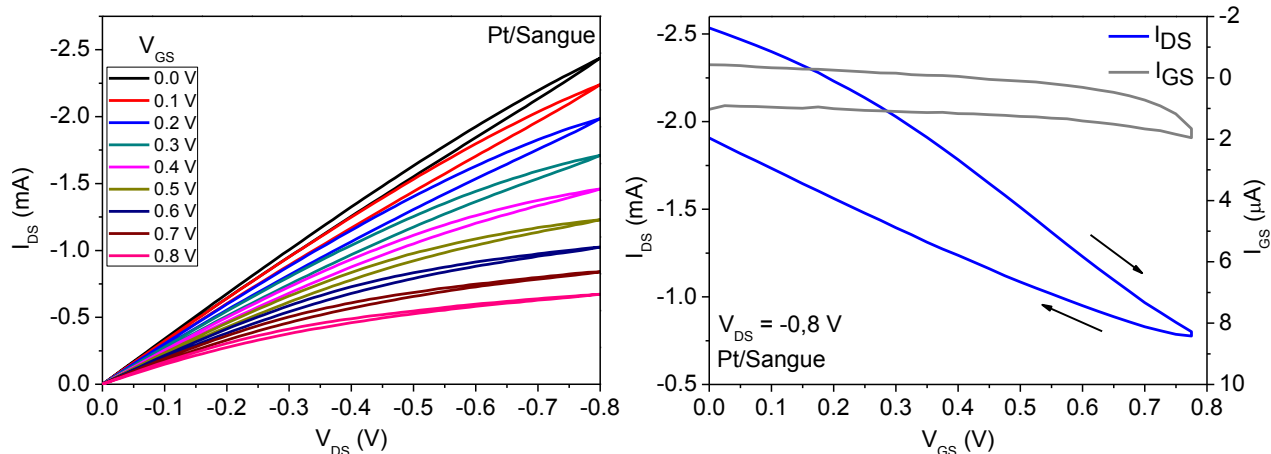


Figura 45: a) Curva de saída e (b) curva de transferência para o OEET de PEDOT:PSS fabricado sobre quartzo. Medidas realizadas com *gate* de Pt em sangue.

Para os dispositivos estudados, observou-se altos valores de corrente I_{DS} (da ordem de mA) quando operado em todas as soluções eletrolíticas testadas. A partir das curvas de saída deste dispositivo (Figuras 43a, 44a e 45a) observa-se uma melhor definição das correntes elétricas medidas quando o dispositivo é operado em sangue quando comparado à água ou ainda PBS. Uma vez que espécies iônicas na solução são as responsáveis por entrar no volume do PEDOT:PSS, devido a ação do potencial do *gate*, e modular sua condutividade, espera-se que este efeito seja mais acintoso na presença de sangue do que em água, por exemplo. Em outras palavras, enquanto a água possui uma concentração de H^+ e OH^- da ordem de 10^{-7} mol/L, o sangue e o PBS têm uma concentração de espécies iônicas (outras além de H^+ e OH^-) muito maior, facilitando saturação da corrente do dispositivo nestas circunstâncias. A partir das curvas de transferência observa-se um comportamento similar em ambas às condições, exibindo transcondutâncias da ordem de $10 \mu A/mV$, ligeiramente superiores à de OEETs fabricados sobre PEN. Embora OEETs também sejam dispositivos eficientes para o sensoriamento em solução, neste trabalho priorizou-se o uso de EGOFETs por se tratarem de dispositivos semicondutores, foco inicial deste trabalho.

Capítulo 5: Considerações Finais

5.1 Conclusões

Esta tese apresenta a investigação morfológica e elétrica de diversos materiais e estruturas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônico-orgânicos e sua aplicação como sensores em meio aquoso. A partir dos resultados apresentados, conclui-se que EGOFETs são dispositivos de arquitetura simples e formidáveis para esta finalidade. EGOFETs de pentaceno produzidos sobre substratos de quartzo, em especial, exibiram excelentes propriedades elétricas e morfológicas além de compatibilidade com o desenvolvimento de um imunossensor para a detecção de biomarcadores (IL6 e IL4) relacionados a processos inflamatórios. Imunossensores EGOFETs utilizando a modificação do eletrodo de *gate* com monocamadas automontadas de proteína G e os respectivos antígenos de interesse se mostraram sensíveis à detecção de IL6 e IL4 em baixas concentrações (nmol/L) e com alta especificidade. O desempenho satisfatório exibido por EGOFETs em aplicações sensoriais em meio líquido os qualifica como transdutores eficientes, podendo ser utilizados no sensoriamento de diversas outras moléculas de interesse.

EGOFETs se mostraram ainda sensíveis a presença de polieletrólitos depositados na interface eletrólito/semicondutor, além da formação de filmes LbL no *gate* do dispositivo. O LbL é uma importante técnica utilizada na fabricação de biossensores amperométricos baseada na adsorção de diversos tipos de materiais, inclusive biomoléculas, de maneira amena e com controle em nível molecular. Assim, a demonstração do uso de filmes LbL em conjunto com EGOFETs pode colaborar com o desenvolvimento de novas fronteiras no campo do biossensoriamento.

No intuito de explorar também o sensoriamento de moléculas utilizando dispositivos do tipo ISOFETs, resultados envolvendo a produção de capacitores MIS para a fabricação destes indicaram que, embora capacitores MIS sejam dispositivos excelentes na determinação das propriedades elétrica de materiais e interfaces, sua operação em meio líquido é insatisfatória. Apesar de diversos dielétricos tenham sido avaliados na construção de capacitores MIS de P3HT, nenhum dos materiais testados proporcionou a estes dispositivos tensões de operação (da acumulação à depleção) baixas suficientes para sua operação em solução. Por fim, estudou-se ainda a fabricação e o comportamento elétrico de OECTs de PEDOT:PSS fabricados em diferentes condições. Estes dispositivos tiveram sua operação investigada em água, solução tampão e sangue, e mostraram-se uma opção interessante no sensoriamento em solução.

5.2 Publicações no período e em desenvolvimento

R. F. de Oliveira, M. L. de Moraes, O. N. Oliveira Jr, M. Ferreira, Exploiting Cascade Reactions in Bienzyme Layer-by-Layer Films, *Journal of Physical Chemistry C*, V.115, **2011**, 19136-19140.

P. Alessio, R. F. de Oliveira, P. H. B. Aoki, J. D. A. S. Perreira, M. L. Braunger, L. Furini, M. Vieira, S. R. Teixeira, A. E. Job, C. A. T. Saenz, N. Alves, C. A. Olivati, C. J. L. Constantino, Molecular Architecture and Electrical Properties of Cobalt Phthalocyanine, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, V.12, **2012**, 7010-7020.

J. S. Graça, R. F. de Oliveira, M. L. de Moraes, M. Ferreira, Amperometric Glucose Biosensor Based on Layer-by-Layer Films of Microperoxidase-11 and Liposome-encapsulated Glucose Oxidase, *Bioelectrochemistry*, V.96, **2014**, 37-42.

R. F. de Oliveira, A. de Barros, A. C. F. Xavier, M. Ferreira, Filmes Nanoestruturados em *Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações*, editado por A. L. Da Róz, F. L. Leite, M. Ferreira e O. N. Oliveira Jr (**aceito para publicação na Editora Elsevier, ISBN 978-85-352-8089**)

T. C. Gomes, G. G. de Souza, E. M. Lopes, R. F. de Oliveira, C. J. L. Constantino, N. Alves, Inkjet printing of copper tetrasulfonated phthalocyanine as a semiconducting layer on flexible MIS capacitors, *Materials Research – Ibero-american Journal of Materials* (**submetido**).

R. F. de Oliveira, S. Casalini, T. Cramer, F. Leonardi, V. Vinciguerra, V. Casuscelli, N. Alves, L. Occhipinti, M. Ferreira, F. Biscarini, Water-gated organic transistors for bioelectronic sensing: A comparative study (**em preparação**).

R. F. de Oliveira, E. M. Lopes, G. L. Nogueira, M. Ferreira, N. Alves, D. M. Taylor, Top-gated metal-insulator-semiconductor capacitors using polystyrene as gate dielectric (**em preparação**).

S. Casalini, F. Leonardi, C. A. Bortolotti, T. Cramer, A. Campana, R. F. de Oliveira, F. Biscarini, Sensing antibody-antigen interaction at multiple length scales with organic transistors and force microscopy (**em preparação**)

T. C. Gomes, R. F. de Oliveira, E. M. Lopes, M. S. Klem, D. L. S. Agostini, C. J. L. Constantino, N. Alves, Effects of humidity on the electrical properties of thermal inkjet-printed CuTSPc films onto paper substrates (**em preparação**)

APÊNDICE A: Aprofundamento teórico acerca de capacitores MIS

O capacitor MIS é um dispositivo particularmente interessante: ele é a estrutura fundamental dos transistores, um dos dispositivos mais importantes da eletrônica moderna, e poderosa ferramenta no estudo das propriedades elétricas dos materiais e interfaces, essenciais para o modelamento e desenvolvimento destes (LOPES et al., 2012). Sua estrutura se baseia na sobreposição de camadas de materiais, geralmente, na forma de filmes finos. Como sua terminologia sugere, capacitores MIS são compostos por um eletrodo metálico denominado *gate*, uma camada de isolante e outra semicondutora (Figura 46).

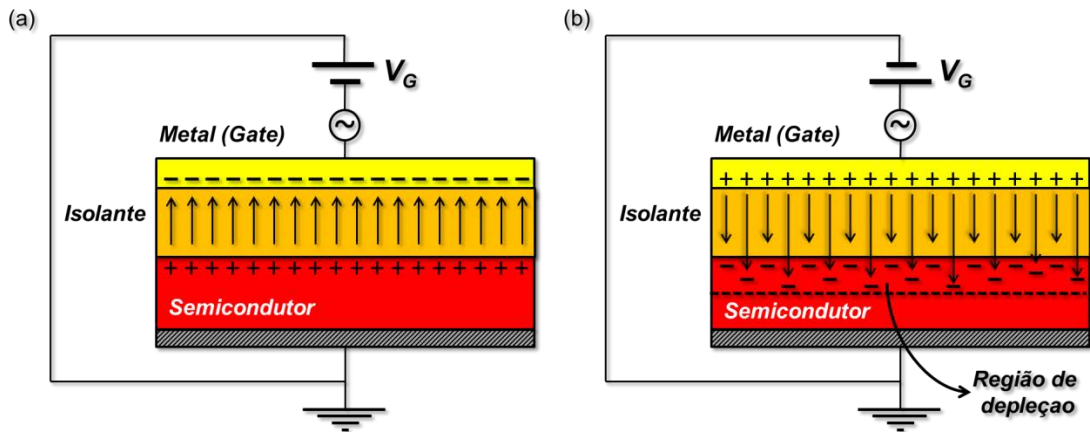


Figura 46: a) Representação típica de o capacitor MIS com *gate* no topo; b) diagrama ilustrando o regime de acumulação e c) regime de depleção.

No capacitor MIS contendo um semicondutor do tipo p, por exemplo, quando tensão negativa é aplicada ao *gate* (V_G), os portadores majoritários do semicondutor (que neste caso são cargas positivas) são atraídos para a interface do isolante. Cria-se assim a camada de acumulação de cargas na interface com o dielétrico e diz-se que o capacitor está operando no regime de acumulação (Figura 46a). Neste regime, a capacitância equivalente do dispositivo é predominantemente igual à capacitância do isolante. Quando V_G varia para valores mais

positivos, os portadores majoritários do semiconductor são repelidos da interface. Como consequência, cargas negativas se distribuem ao longo de uma região próxima ao isolante denominada de camada de depleção (Figura 46b). Estes regimes de acumulação e de depleção podem ainda ser visualizados utilizando o modelo de circuito equivalente (Figura 47).

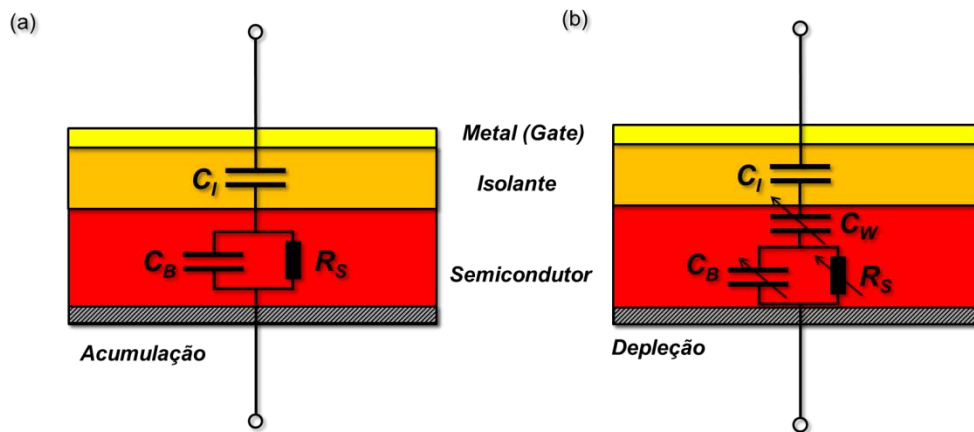


Figura 47: Circuitos equivalentes para o (a) regime de acumulação e (b) regime de depleção.

Neste circuito simplificado, o isolante é representado pelo capacitor de capacitância C_I , enquanto o semiconductor é representado pelo circuito RC em paralelo. Os processos de perda e armazenamento de energia no semiconductor estão representados, respectivamente, pela sua resistência R_S e capacitância no volume C_S . O capacitor de capacitância C_W ilustra o efeito da depleção nestes dispositivos (Figura 47b). Na Figura 47b, os elementos do circuito contendo uma flecha em sua representação se referem a componentes cuja grandeza associada a sua operação (capacitância ou resistência) varia com a tensão de polarização do dispositivo.

As variáveis apresentadas na representação do circuito podem ser extraídas, por exemplo, através da caracterização elétrica destes dispositivos por meio de medidas de espectroscopia de impedância elétrica. Neste tipo de medida, um sinal AC é sobreposto a tensão DC de polarização do *gate* e os valores de impedância elétrica são registrados para o dispositivo em função desta

polarização ou da frequência do sinal aplicado. A seguir, o comportamento típico de capacitores MIS em função da tensão e da frequência AC é discutido em detalhes.

Comportamento em função da voltagem

A principal característica do capacitor MIS é que sua capacitância varia com a polarização do *gate* (ALVES; TAYLOR, 2008; LANCASTER et al., 2007; LOPES et al., 2012; TAYLOR; ALVES, 2008; TORRES; TAYLOR; ITOH, 2004a; TORRES; TAYLOR, 2005). Aplicando-se um pequeno sinal AC sobreposto a tensão DC em uma dada frequência, pode-se medir a capacitância em função desta polarização (ALVES; TAYLOR, 2008; LANCASTER et al., 2007; LOPES et al., 2012; TAYLOR; ALVES, 2008; TORRES; TAYLOR; ITOH, 2004a; TORRES; TAYLOR, 2005). No regime de acumulação, a capacitância do dispositivo é constante e contém, geralmente, apenas a contribuição do isolante. No regime de depleção, à medida que a tensão aumenta, a largura da camada de depleção também aumenta e a capacitância varia (LANCASTER et al., 2007; LOPES et al., 2012). Quando a região de depleção abrange todo o semicondutor a capacitância total do dispositivo passa a ser representada por dois capacitores associados em série referentes à contribuição das capacitâncias do isolante (C_I) e da camada de depleção (C_W). Como resultado, a capacitância equivalente do dispositivo tende a valores desta associação (LOPES et al., 2012). A Figura 48a apresenta o esboço da curva característica de capacitância em função da tensão do *gate* para um dispositivo MIS, enquanto a Figura 48b ilustra o comportamento de sua perda dielétrica.

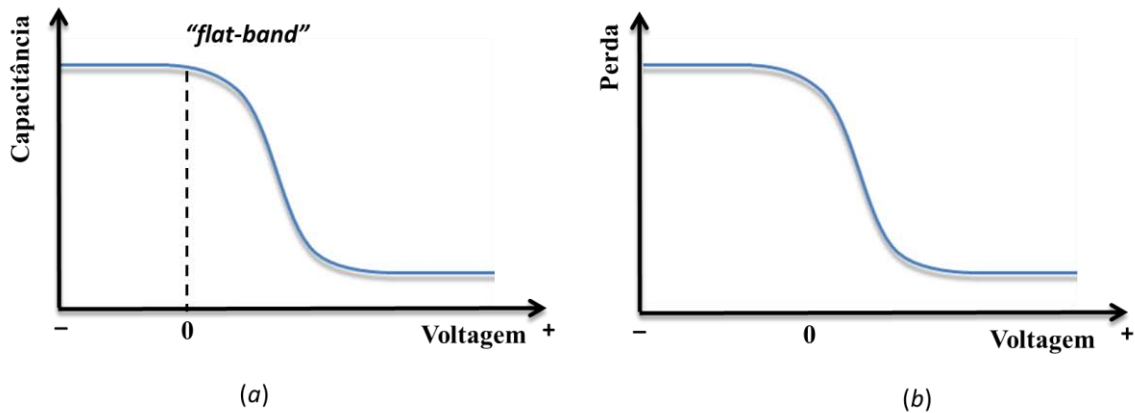


Figura 48: Curvas típicas de (a) capacitância e (b) perda dielétrica em função da tensão no *gate*.

No dispositivo ideal a mudança do regime de acumulação para o de depleção, ou seja, o *flat-band*, ocorre a 0 V. No entanto, cargas fixas no isolante podem deslocar a curva fazendo com que o *flat-band* aconteça em outros valores de voltagem. Além disso, a presença de estados interfaciais na interface isolante/semicondutor alonga a curva (ALVES; TAYLOR, 2008). O formato da curva de capacitância se assimila muito ao comportamento da perda dielétrica do dispositivo (Figura 48b). A perda dielétrica em capacitores MIS se deve a processos de condução de corrente elétrica, ilustrados pelo resistor no modelo de circuito equivalente (Figura 47). No regime de acumulação não haverá alterações na resistência do volume do semicondutor (R_S) e, conseqüentemente, nem na curva de perda. No regime de depleção, as regiões correspondentes ao volume do semicondutor e a camada de depleção são complementares. À medida que a largura da camada de depleção cresce com o aumento da voltagem, a contribuição do volume do semicondutor diminui e, conseqüentemente, a perda dielétrica do sistema também diminui. Quando a depleção ocupa todo o volume do semicondutor, não existe mais resistência e, portanto, a perda dielétrica do dispositivo tende à zero.

Comportamento em função da frequência

Outro comportamento interessante da capacitância e da perda dielétrica em dispositivos MIS é obtido quando se varia a frequência do sinal AC sobreposto a tensão de polarização, como ilustrado nas Figuras 49a e 49b. No regime de acumulação e em baixas frequências, a capacitância do dispositivo corresponde praticamente a capacitância do isolante (C_I), e a perda nesta condição é próxima de zero. Isto ocorre porque em baixas frequências os portadores majoritários do semiconductor conseguem acompanhar a variação do campo elétrico, entretanto, esta variação é muito lenta, fazendo com que haja pouca energia dissipada no processo.

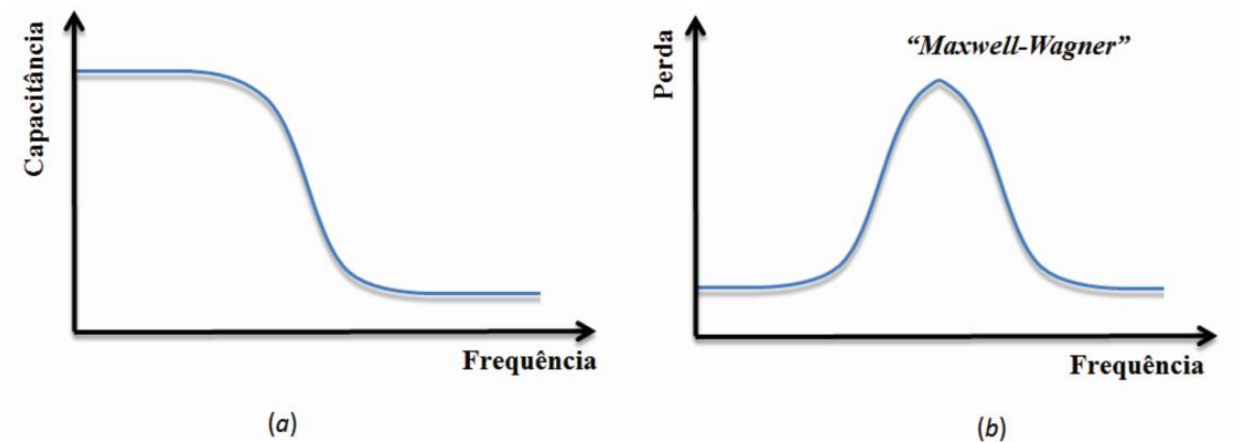


Figura 49: Curvas típicas de (a) capacitância e (b) perda dielétrica em função da frequência para um capacitor MIS.

O aumento da frequência causa o decréscimo da capacitância para valores da associação em série do isolante com o semiconductor. Como consequência, a perda dielétrica aumenta de seu valor inicial, passando por um ponto de máximo, seguido de acentuado declive (Figura 49b). A este tipo de fenômeno dá-se o nome de dispersão Maxwell-Wagner, processo observado sempre quando materiais de constantes dielétricas e resistividades diferentes estão em contato, como é o caso do capacitor MIS (TORRES; TAYLOR; ITOH, 2004b). Para frequências acima do ponto de máximo, o campo elétrico varia de maneira que os portadores não conseguem responder a esta

variação, não ocasionando em perdas significativas de energia. O ponto de máximo da curva ocorre na frequência ($f_{\text{máx}}$) associada ao tempo de relaxação dos portadores de carga e pode ser calculada pela equação (LOPES et al., 2012):

$$f_{\text{máx}} = \frac{1}{2\pi R'_S(C_I + C'_S)} \quad (13)$$

sendo C'_S e R'_S a capacitância e resistência do volume do semicondutor, respectivamente, e C_I a capacitância do isolante. Os parâmetros contendo o índice linha (') variam com a tensão de polarização DC aplicada ao dispositivo.

Diversas outras informações podem ser extraídas a partir de medidas elétricas em função da voltagem e da frequência no capacitor MIS, como a mobilidade μ , resistividade ρ_s e densidade de dopagem N_a do semicondutor, a densidade de estados interfaciais D do dispositivo, além das próprias capacitâncias e respectivas espessuras dos materiais envolvidos. O cálculo destes parâmetros é discutido juntamente com os resultados obtidos para os capacitores MIS estudados e estão descritos no Apêndice B.

APÊNDICE B: Estudos complementares envolvendo capacitores MIS

Estudos complementares envolvendo capacitores MIS incluem i) a caracterização morfológica de filmes de P3HT e diferentes dielétricos, ii) detalhamento das características elétricas de capacitores MIS ITO/P3HT/PS/Au, iii) efeitos do tratamento térmico e exposição ao ambiente de capacitores MIS ITO/P3HT/PS/Au e iv) caracterização elétrica de capacitores MIS ITO/PSQ/P3HT/Au.

Caracterização morfológica dos filmes de P3HT e dielétricos

A primeira etapa na fabricação de capacitores ITO/P3HT/PS/Au é a deposição do P3HT. Desta forma, analisou-se inicialmente algumas características do filme de P3HT. A Figura 50, por exemplo, ilustra os espectros UV-vis da solução (preto) e do filme de P3HT (azul) depositado sobre substrato de quartzo.

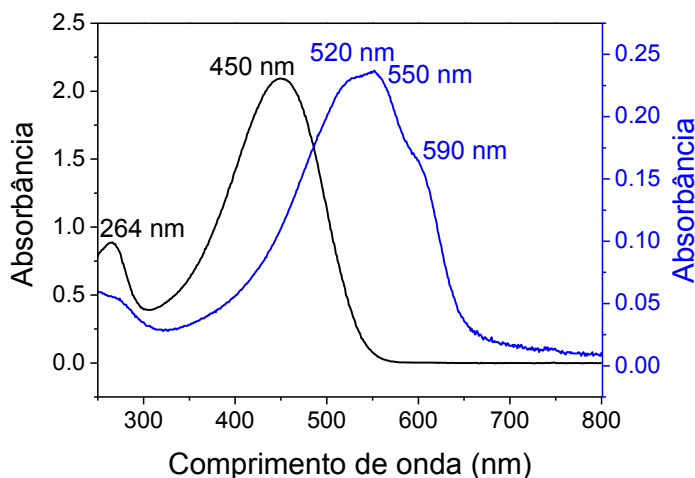


Figura 50: Espectro da solução de P3HT em clorofórmio (preto) e do filme de P3HT (azul).

No espectro da solução, a banda de pequena intensidade na região do ultravioleta (264 nm) corresponde à transição $n \rightarrow \pi^*$ dos elétrons não ligantes do enxofre que, tipicamente seria de

menor energia que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos elétrons π do anel tiofeno (PAVIA et al., 2008). Entretanto, a alta conjugação do polímero faz com que o *gap* de energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ seja diminuída, ocasionando na ocorrência da banda referente a essa transição em maiores comprimentos de onda (450 nm) (CHEN; WU; RIEKE, 1995; PAVIA et al., 2008). A organização das cadeias do polímero em forma de filme ocorre pela interação dos elétrons π no empacotamento dos anéis tiofeno, logo a banda em 264 nm não sofre nenhum deslocamento, apenas uma pequena diminuição de intensidade. Todavia, esse empacotamento provoca o deslocamento da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ para o vermelho com uma banda contendo resolução vibracional em 520, 550 e 590 nm relacionados às interações entre cadeias do P3HT na forma de filme (BROWN et al., 2003; CHEN; WU; RIEKE, 1995; MOTAUNG et al., 2009).

As Figuras 51a e 51b ilustram as imagens de microscopia óptica (50x) e de força atômica, respectivamente, para um filme de P3HT sobre um substrato de ITO.

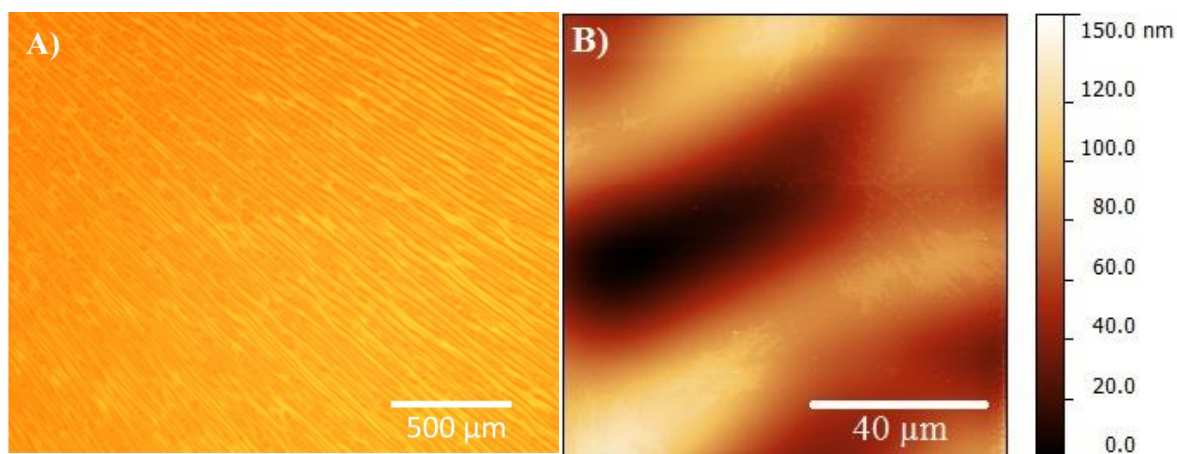


Figura 51: (a) Microscopia óptica (50x) e (b) AFM do filme de P3HT.

Observa-se que o filme de P3HT produzido a partir de uma solução de clorofórmio, possui ranhuras em nível micrométrico, logo, entende-se que não há sentido em mensurar a rugosidade do filme através de medidas de AFM. Esse efeito está relacionado com a alta

volatilidade do solvente que produz regiões com diferentes taxas de evaporação, resultando em estrias no filme. Análises por AFM revelaram uma altura média entre aclives e declives de aproximadamente 100 nm, sendo a espessura do filme estimada por volta de 120 nm, através da produção mecânica de um risco neste. Imagens de AFM revelaram ainda pequenas regiões que aparentam possuir algum ordenamento das cadeias de P3HT. Embora as características morfológicas do filme de P3HT produzido não sejam as ideais, principalmente para aplicações de alto nível, bons capacitores MIS puderam ser fabricados nestas condições.

Três diferentes dielétricos (PMMA, PVDF-TrFE, PS) foram testados na fabricação de capacitores MIS com dielétrico depositado sobre a camada de P3HT. Esses três dielétricos foram escolhidos por apresentarem características distintas como diferente polaridade, constante dielétrica, etc, porém, solubilidade em um mesmo solvente (MEC) que seja ortogonal ao P3HT. A Figura 52 ilustra as imagens de microscopia óptica (100x) destes dielétricos quando depositados sobre o filme de P3HT.

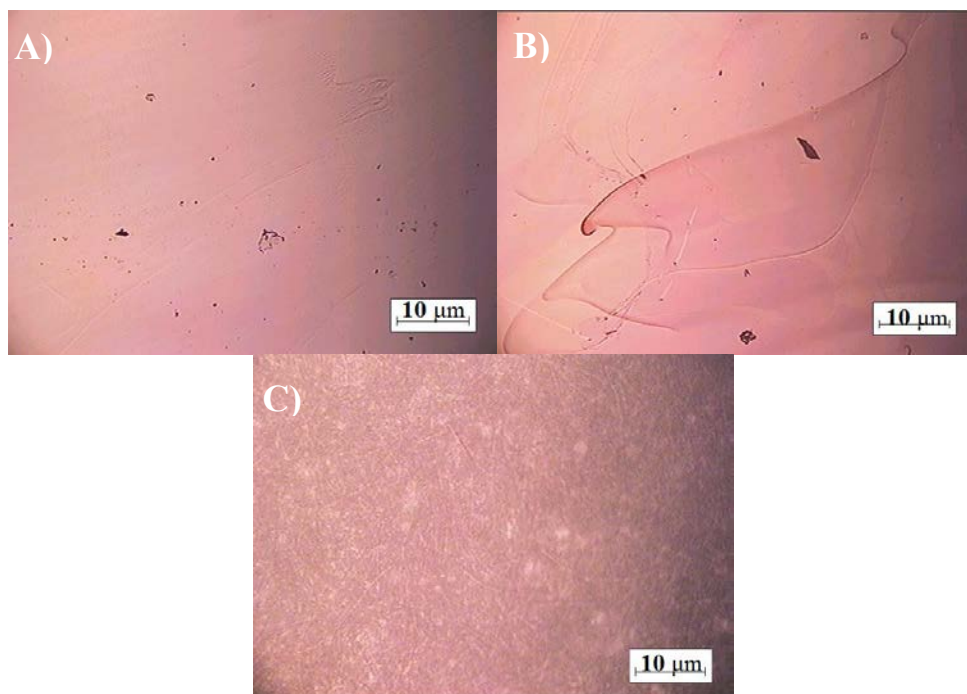


Figura 52: Microscopias ópticas (100x) de filmes de (a) PMMA, (b) PVDF-TrFE e (c) PS depositados sobre P3HT.

Os filmes de PMMA (Figura 52a) e PVDF-TrFE (Figura 52b) claramente não exibiram uniformidade nem ao menos em nível macroscópico, ou seja, vistas a olho nu. Além disso, estes possuíam regiões que aparentavam a remoção da camada de P3HT, o que corrobora o fato da maioria dos dispositivos produzidos com estes dielétricos apresentarem curto circuito. Apenas o filme de PS apresentou boa uniformidade com a presença de algumas imperfeições (Figura 52c). Desta forma, apenas capacitores MIS com PS puderam ser satisfatoriamente fabricados.

Detalhamento das características elétricas de capacitores MIS ITO/P3HT/PS/Au

Neste tópico discutem-se, em maiores detalhes, as características elétricas de capacitores MIS ITO/P3HT/PS/Au utilizados como os primeiros protótipos para a obtenção de dispositivos eletrônico-orgânicos para aplicações em meio aquoso. As Figuras 53a e 53b ilustram as curvas de capacitância e perda dielétrica, respectivamente, em função da frequência para o dispositivo estudado.

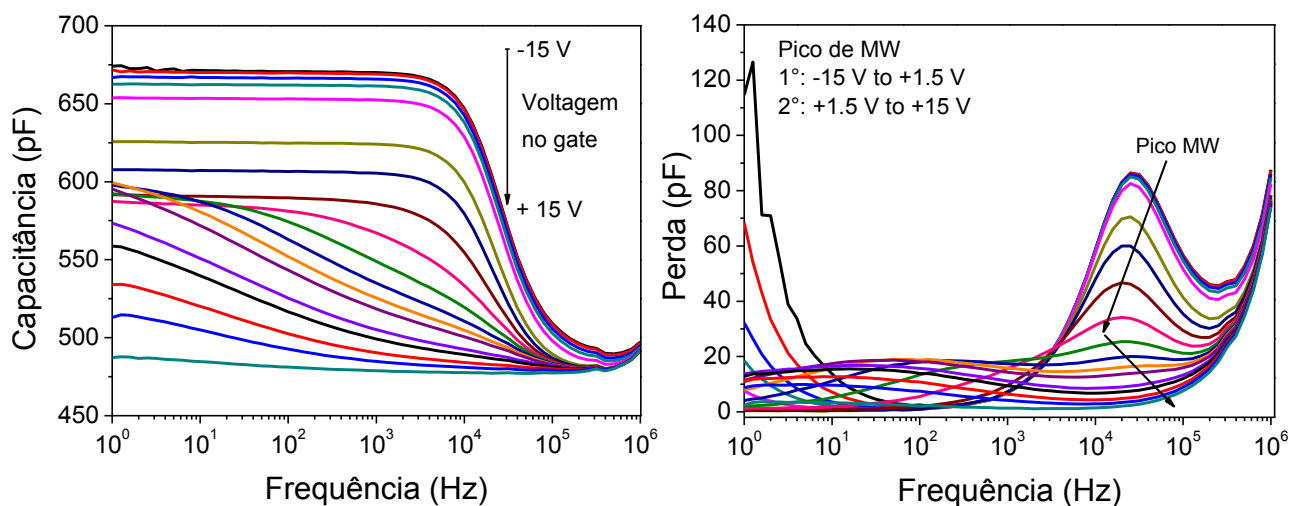


Figura 53: (a) Curva de capacitância e (b) curva de perda dielétrica em função da frequência para diferentes tensões de gate (-15 V a +15 V) no dispositivo MIS ITO/P3HT/PS/Au.

Como apresentado nos aspectos teóricos envolvendo capacitores MIS (Apêndice A), em acumulação (tensões negativas), o valor constante de capacitância em baixas frequências

corresponde à capacitância do isolante C_I . Com o aumento da frequência, a capacitância medida decresce a um valor correspondente à contribuição em série do isolante C_I com o volume do semicondutor C'_S . O aumento da tensão do *gate* para valores positivos conduz o dispositivo ao regime de depleção. Consequentemente, a camada de depleção avança pelo volume do semicondutor, caracterizado pelo decréscimo dos valores de capacitância em baixas frequências. Se esta região de depleção se estender por todo semicondutor, a capacitância medida nessa condição passa então a corresponder à soma em série desta com a capacitância do isolante. Das curvas de perda, observa-se que a intensidade do pico de Maxwell-Wagner (MW) diminui em intensidade e sofre um deslocamento para menores frequências. O aumento da tensão para valores mais positivos provoca o leve deslocamento do pico de perda para maiores frequências, seguido do surgimento de um novo pico em regiões de baixa frequência. A Figura 54 destaca o comportamento do segundo pico entre +1 V e +4 V.

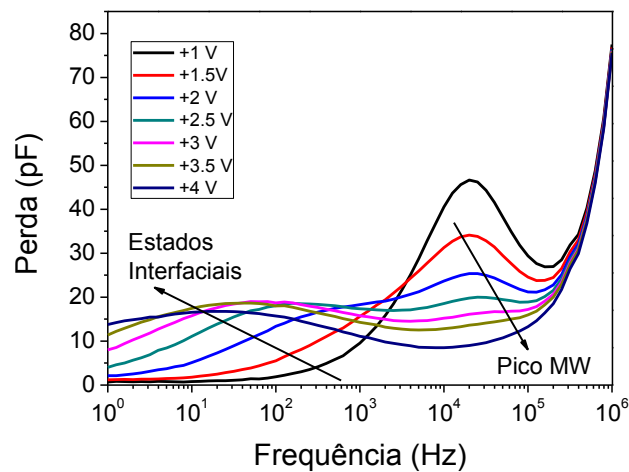


Figura 54: Perda em função da frequência para V_G entre +1 V e +4 V.

Torres e colaboradores (TORRES; TAYLOR; ITOH, 2004a) mencionam que o deslocamento do pico de perda para menores frequências com o aumento da largura da camada de depleção, contraria as previsões de seu comportamento baseando-se apenas no circuito

equivalente que descreve este tipo de dispositivo (Figura 47). Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) reportam, para um capacitor com PSQ/P3HT (arquitetura convencional), um deslocamento do pico de perda também para menores frequências, além do alargamento deste, similar ao aqui reportado. Segundo os autores, esse comportamento sugere que à medida que as cargas se afastam da superfície, a resistividade do P3HT aumenta e o transporte destas se torna mais dispersivo, possivelmente devido ao aumento de desordem do filme no volume. Segundo os autores, esse tipo de argumento é consistente com estudos que relatam variação da organização do filme de semicondutor da interface para o volume. Como ilustrado nas imagens de AFM do filme de P3HT (Figura 51a) sua superfície é ondulada, desta forma, à medida que a tensão no *gate* passa de valores muito negativos para valores ligeiramente mais positivos, o transporte de carga se torna mais dispersivo nesta região. Quando a tensão no *gate* apresenta valores altamente positivos, as cargas do P3HT se movem em uma região mais longe da interface ondulada e, portanto, menos desordenada. Essa transição ocorreria no momento que o pico de Maxwell-Wagner passa a não mais se deslocar para menores frequências. Além disso, segundo Lopes e colaboradores (LOPES et al., 2012), se o fenômeno da depleção estiver relacionado apenas a diminuição da concentração de portadores majoritários do semicondutor na interface, o pico de perda se deslocaria para menores frequências e este e a capacitância não sofreriam mudanças em sua forma. Do contrário, pode-se atribuir a depleção a ionização de dopantes na interface do semicondutor. Como ilustrado na Figura 53b, inicialmente o pico de perda se desloca levemente para maiores frequências à medida que a depleção avança. Pelo argumento de Lopes e colaboradores (LOPES et al., 2012), pode-se se questionar ainda se uma possível ionização dos dopantes do P3HT estaria acontecendo para tensões mais positivas.

Torres e colaboradores (TORRES; TAYLOR; ITOH, 2004a) sugerem que o deslocamento do pico de perda para menores frequências é similar ao observado em capacitores metal/óxido de

silício/silício que contém estados interfaciais. À medida que o dispositivo é levado cada vez mais à depleção, os portadores passam a experimentar estados que possuem tempos característicos longos, causando dissipação de energia em baixas frequências. Acredita-se que no dispositivo aqui apresentado os portadores de carga do P3HT possam estar experimentando algum tipo de armadilha, efeito que pode estar relacionado ainda a distorção da curva de capacitância em baixas frequências para as referidas voltagens. Por fim, observa-se a tendência ao aparecimento do pico de perda em altas frequências (10^6 Hz) correspondente a efeitos de resistência de contato R_C proveniente dos eletrodos. Uma vez determinada a frequência da transição MW, medidas de capacitância e perda em função da tensão no *gate* foram obtidas abaixo desta frequência, como ilustra a Figura 55.

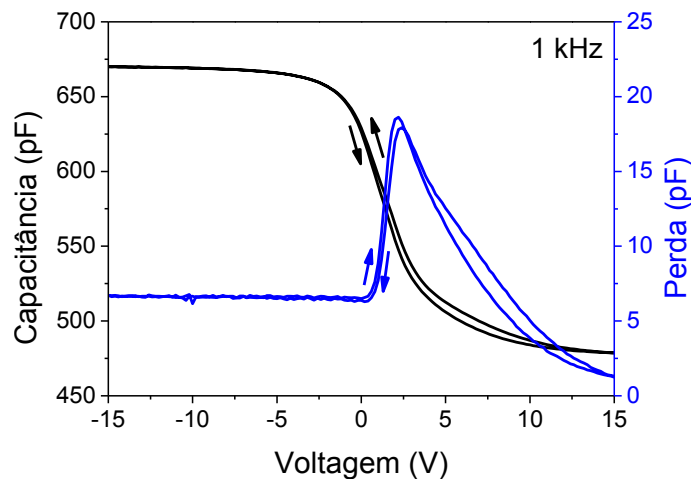


Figura 55: Capacitância e perda dielétrica em função da tensão no *gate* (100 mV AC e 1 kHz) - ITO/P3HT/PS/Au.

A curva de capacitância em função da voltagem ilustra também os regimes de acumulação (voltagens negativas) e de depleção (voltagens positivas) através de suas respectivas capacitâncias. Da Figura 55 observa-se certo alongamento na curva de capacitância que, segundo Alves e Taylor (ALVES; TAYLOR, 2008), sugere a presença dos estados interfaciais. Observa-

se ainda uma pequena histerese nas curvas mostradas que estaria relacionada a processos de aprisionamento e liberação de cargas em armadilhas no dispositivo.

Dos valores de capacitância na Figura 55, é possível determinar as respectivas espessuras dos filmes de isolante e de semiconductor utilizando a equação 14:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d} \quad (14)$$

no qual C , k e d representam, respectivamente, as grandezas capacitância, permissividade elétrica e espessura, enquanto ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e A a área do eletrodo de *gate*. Utilizando o valor de capacitância do isolante (regime de acumulação) como sendo $C_I = 670$ pF, $k = 2,6$ para o PS (LU et al., 2009) e $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$, obtém-se $d_I = 330$ nm. De forma análoga, assumindo que a depleção se estende por todo o filme de P3HT, ou seja, a capacitância da camada de depleção C_W é igual à do volume do semiconductor C'_s e utilizando $C'_s = 1,68$ nF, $k = 3$ para o P3HT (LOPES et al., 2012), além das demais constantes, tem-se $d_S = 152$ nm. Logo, o dispositivo apresentaria espessura total de aproximadamente 480 nm, valor consistente com as medidas de espessura obtidos por AFM (entre 450 nm e 465 nm).

A resistividade do P3HT também pode ser calculada a partir do regime de acumulação. Extraíndo a frequência do pico relacionado à transição Maxwell-Wagner ($f_{máx} \sim 20$ kHz) nesta condição e partindo da equação 15, tem-se:

$$R'_s = \frac{\rho_s (d_s - d_w)}{A} \quad (15)$$

sendo a espessura da camada de depleção $d_w = 0$ neste caso, obtém-se como resistividade $\rho_s \sim 2,14 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Além disso, a partir da análise das curvas de capacitância e perda dielétrica do dispositivo MIS a densidade de dopagem (N_a) do semiconductor pode ser estimada. A densidade de dopagem encontrada para P3HT, calculada a partir da região linear do gráfico de Mott-

Schottky, isto é C^{-2} em função de V (resultado não mostrado) e utilizando a equação a seguir, foi de $N_a = 2,85 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

$$N_a = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 A^2} \left[\frac{d}{dV_G} \left(\frac{1}{C_w} \right)^2 \right]^{-1} \quad (16)$$

Uma vez determinada a densidade de dopagem, pode-se também calcular a mobilidade dos portadores majoritários no volume do P3HT, representada por μ , utilizando a equação 17. O valor de mobilidade encontrado foi $\mu = 1,02 \times 10^{-4} \text{ V.s}^{-1}.\text{cm}^2$.

$$\mu = \frac{1}{\rho_s N_a q} \quad (17)$$

O comportamento das curvas de capacitância e perda em função da voltagem para diferentes frequências é ilustrado nas Figuras 56a e 56b.

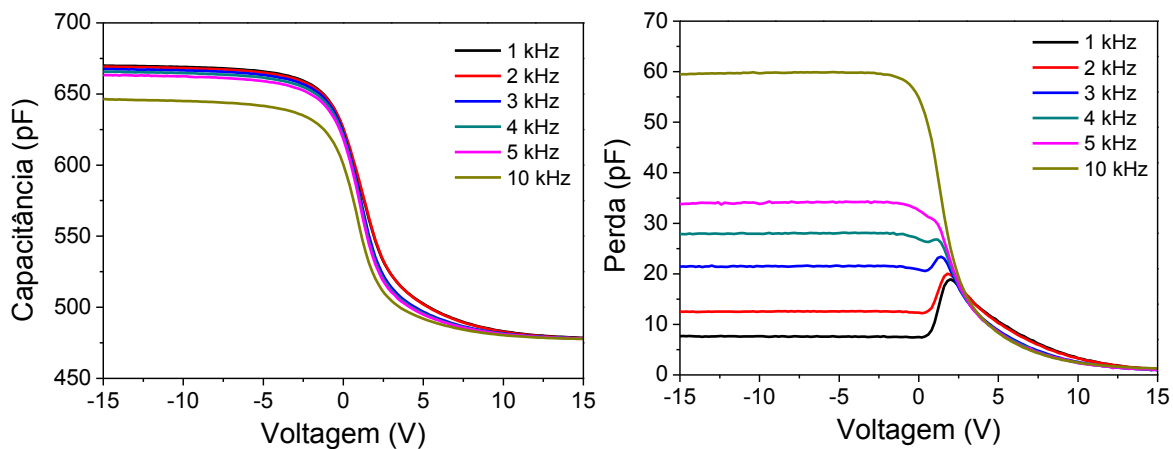


Figura 56: Curvas de (a) capacitância e (b) perda dielétrica em função da voltagem no *gate* para diferentes frequências do sinal AC (100 mV).

Para frequências bem abaixo da relaxação MW ($\sim 20\text{kHz}$), perdas por condução no volume do semicondutor podem ser desprezadas (ALVES; TAYLOR, 2008), logo a capacitância nesta condição exibe o mesmo perfil do resultado ilustrado pela Figura 55. O resultado mais

relevante deste conjunto de curvas está ilustrado pela perda dielétrica (Figura 56b). Segundo Alves e Taylor (ALVES; TAYLOR, 2008), quando o pico de perda aumenta em magnitude e se desloca para menores tensões à medida que a frequência aumenta, é um indicio de que estados interfaciais estão distribuídos em energia. A densidade destes estados em 1kHz, representado por D , pode ser calculada utilizando a equação (LOPES et al., 2012):

$$D = \frac{2(G/\omega)_{\text{máx}}}{qA} \left[\left(\frac{(G/\omega)_{\text{máx}}}{C_I} \right)^2 + \left(1 - \frac{C_{\text{máx}}}{C_I} \right)^2 \right]^{-1} \quad (18)$$

onde $(G/\omega)_{\text{máx}}$ foi extraído da curva de perda em função da voltagem e $C_{\text{máx}}$ foi extraídos da curva de C-V (ambos da Figura 55). Para este dispositivo, encontrou-se $D = 4,61 \times 10^{10} \text{ (eV.cm}^2\text{)}^{-1}$, valor em concordância com os estimados por Lopes *et al* (LOPES et al., 2012) e Alves e Taylor (ALVES; TAYLOR, 2008) também para capacitores MIS orgânicos de P3HT.

A Figura 57 ilustra as curvas de corrente-tensão para o dispositivo produzido.

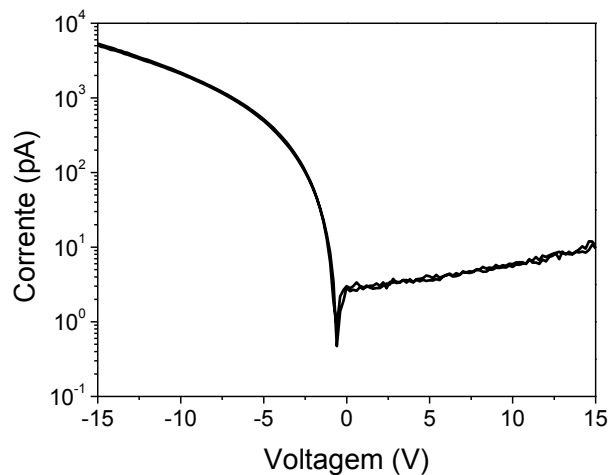


Figura 57: Curva corrente-tensão para o dispositivo ITO/P3HT/PS/Au.

Espera-se para um capacitor MIS maiores valores de corrente elétrica no regime de acumulação do que no de depleção devido a menor probabilidade de injeção de cargas a partir do

P3HT em depleção, assim como ilustrado pela Figura 57. Na acumulação a resistência total do dispositivo corresponde apenas à resistência do isolante, R_I . Essa resistência, estimada a partir da curva referida, corresponde a $R_I = 1,67 \times 10^9 \Omega$ e, portanto, a $\rho_I = 4,86 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, para este filme de PS. Este dispositivo exibe ainda um fator de retificação de aproximadamente 5×10^2 calculado para $|V| = 15 \text{ V}$.

Efeitos do tratamento térmico e exposição ao ambiente em capacitores MIS ITO/P3HT/PS/Au

O tratamento térmico de dispositivos produzidos por *spincoating* é um procedimento prévio a sua caracterização elétrica muito comum e importante para eliminar possíveis resíduos de solventes que prejudicariam a operação dos dispositivos. Desta forma, avaliou-se o efeito do tratamento térmico à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo nos capacitores MIS ITO/P3HT/PS/Au. As Figuras 58a e 58b ilustram as curvas de capacitância e perda em função da frequência e da voltagem, respectivamente, antes e após o tratamento térmico.

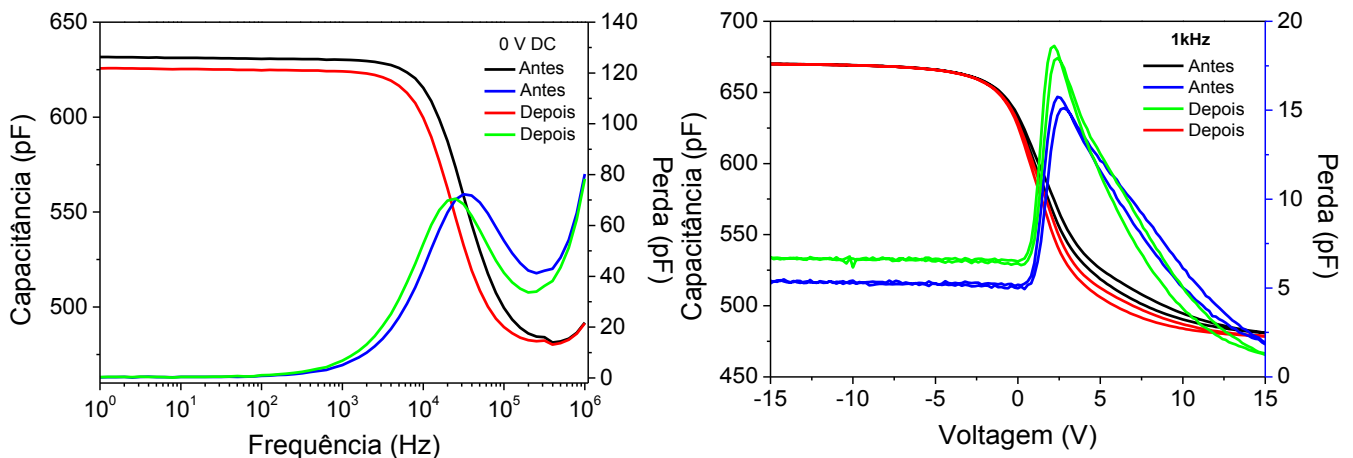


Figura 58: Efeito comparativo do tratamento térmico sobre (a) curvas de capacitância e perda em função da frequência e (b) capacitância e perda em função da voltagem do *gate*.

Acredita-se que como a camada de P3HT foi depositada em atmosfera de N₂ e tratada termicamente durante o processo de fabricação do dispositivo, a ocorrência de dopantes como oxigênio e resíduo de solventes foi muito baixa. Uma vez que as curvas para o dispositivo antes e após o tratamento térmico não diferem significativamente, sua caracterização completa (várias frequências e voltagens) foi omitida. A Tabela 5 resume os principais parâmetros extraídos para este dispositivo em ambos os casos.

Tabela 5: Dados comparativos para o dispositivo ITO/P3HT/PS/Au antes e após o tratamento térmico.

	Antes do tratamento térmico	Depois do tratamento térmico
Resistividade do P3HT (ρ_s)	1,07 x 10⁷Ω.cm	2,14 x 10⁷Ω.cm
Densidade de dopagem do P3HT (N_a)	1,88 x 10¹⁶ cm⁻³	1,41 x 10¹⁶ cm⁻³
Mobilidade (μ)	3,10 x 10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹	2,07 10⁻⁵ cm² V⁻¹ s⁻¹
Densidade de estados interfaciais (D)	4,86 x 10¹⁰ cm⁻² eV⁻¹	4,61 x10¹⁰ cm⁻² eV⁻¹

É importante mencionar que este comportamento, assim como os valores obtidos, não se trata do comportamento geral deste tipo de capacitores. Para isso uma amostragem maior de dispositivos deveria ser testada e analisada estatisticamente.

Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) exploraram o efeito de diversos ciclos de tratamento térmico, similar ao procedimento aqui usado, em capacitores MIS de PSQ/P3HT em arquitetura convencional. Estes observaram significativas mudanças em relação aos diferentes ciclos, diferentemente dos resultados reportados aqui. Todavia, a configuração utilizada em ambos os capacitores é diferente. No dispositivo ITO/P3HT/PS/Au, o P3HT é “encapsulado” pela camada de PS, que o recobre e o protege da exposição direta a atmosfera, diferentemente dos dispositivos de PSQ/P3HT onde o dielétrico permanece abaixo do semiconductor. Além do mais,

Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) reportaram valores de densidade de dopagem superiores aos mostrados pela Tabela 5 mesmo após 4 ciclos de tratamento térmico, o que corrobora a eficácia do procedimento de fabricação do capacitor P3HT/PS na eliminação de dopantes, além da eficiência da proteção do PS a exposição atmosférica do P3HT.

Avaliou-se ainda a resposta elétrica do dispositivo mediante sua exposição à atmosfera. A Figura 59 ilustra o comportamento do pico de perda em função da frequência para 12 h de exposição ao ar.

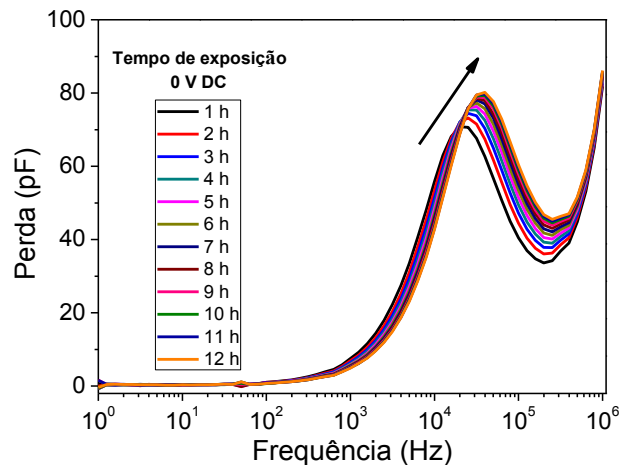


Figura 59: Evolução do pico de perda em função da frequência para diversas horas de exposição do dispositivo a atmosfera.

A frequência do pico de perda está intimamente relacionada à resistência e, portanto, a resistividade do semicondutor (Equação 13, página 94). Como a combinação oxigênio e umidade do ar são conhecidos dopantes de semicondutores orgânicos (HOSHINO, 2004), a diminuição da resistividade deste causaria a mudança do pico de MW para maiores frequências, como ilustrado na Figura 59. Entretanto, como essas mudanças não foram significativas ($f = 2 \times 10^4$ Hz em 0 h para $f = 4 \times 10^4$ Hz em 12 h), acredita-se que a ligeira mudança na resistividade do P3HT não influenciara de maneira expressiva as características do dispositivo como possível sensor. Além

disso, observa-se que o deslocamento do pico de MW é maior nas primeiras horas, tendendo a valores aproximadamente constantes no decorrer do tempo. Esse é um resultado importante que garante a preservação das características gerais do dispositivo em situações que exigem seu manuseio em atmosfera por várias horas.

Caracterização elétrica de capacitores MIS ITO/PSQ/P3HT/Au

Outro tipo de configuração investigada como candidato a dispositivo sensorial foi o capacitor MIS ITO/P3HT/PSQ/Au. Estes foram fabricados com o intuito de deixar exposto o filme de semicondutor, inspirando-se nos dispositivos OFETs de *gate* duplo onde o potencial é controlado a partir do *gate* abaixo do dielétrico. Esses capacitores foram fabricados sobre substratos de ITO, com a deposição inicial de um filme de PSQ a partir de uma solução de 80 mg/mL em MEC (1000 rpm à 200 rpm/s durante 60s). Estes filmes foram colocados em uma chapa aquecedora por 30 min à 100 °C seguidos de outros 30 min a 150 °C. Para aumentar o inter cruzamento das cadeias, os filmes de PSQ foram submetidos a aquecimento em 180 °C em vácuo durante 24h e então resfriados de maneira natural. O filme de P3HT foi depositado sobre a amostra de PSQ como descrito no item 3.2 e então tratados termicamente. Por fim, foram evaporados os contatos de ouro sobre as amostras. As características elétricas destes dispositivos foram analisadas por espectroscopia de impedância elétrica.

A Figura 60, ilustra as curvas de capacitância e perda em função da frequência, respectivamente, para um dispositivo tratado termicamente à 100 °C em vácuo.

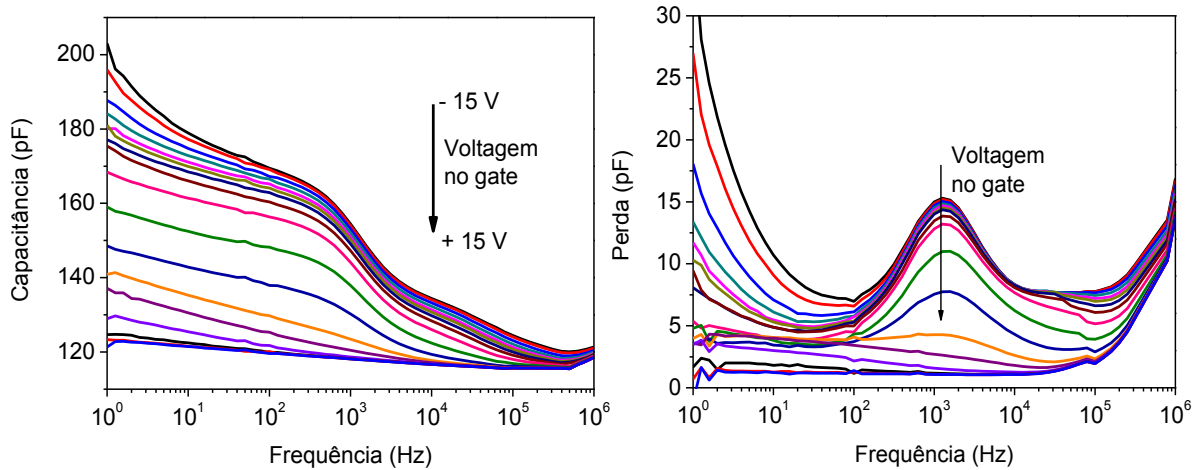


Figura 60: (a) Curva de capacitância e (b) curva de perda dielétrica em função da frequência para diferentes tensões de *gate* no dispositivo MIS ITO/PSQ/P3HT/Au.

Como discutido para o dispositivo utilizando o PS como dielétrico, um capacitor MIS ideal apresentaria valores constantes de capacitância em baixas frequências, associadas apenas à contribuição do isolante C_I . Isto acontece para o dispositivo em estudo, entretanto, acrescido de certo acríve nestas curvas identificado como efeito de condução lateral. O fenômeno de condução lateral consiste em um fluxo de corrente AC no semicondutor em uma área muito maior do que a do eletrodo sobre este, contribuindo assim para a capacitância em baixas frequências e consequentemente com o aumento da perda nessa região. É importante mencionar que Lopes e colaboradores (LOPES et al., 2012) também observaram este efeito em capacitores MIS de poli(amida-imida) PAI/P3HT. Já Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) citam que a adoção de um anel de guarda em torno do eletrodo superior poderia reduzir este efeito.

Com o aumento da frequência, espera-se um decréscimo da capacitância medida para valores correspondentes a contribuição em série do isolante e do semicondutor. Em consequência dessa transição, existirá uma $f_{máx}$ nas curvas de perda do dispositivo associada a relaxação de Maxwell-Wagner. A Figura 60a ilustra claramente a transição mencionada, além do efeito onde o aumento de tensão no *gate* do dispositivo faz com que este varie do regime de acumulação ao de

depleção semelhante aos resultados envolvendo o capacitor MIS de PS. Entretanto, as curvas de perda para o dispositivo com PSQ se comportam de maneira diferente as obtidas para o capacitor com PS. Observa-se aqui, um leve deslocamento do pico de MW para maiores frequências à medida que o dispositivo é dirigido da acumulação para a depleção.

Como discutido para o capacitor com PS, situações que envolvem o deslocamento do pico de perda para maiores frequências, com o aumento da tensão, podem ser atribuídas à ionização de dopantes no semiconductor. Lopes e colaboradores (LOPES et al., 2012) observaram este comportamento para os capacitores PAI/P3HT, entretanto, nos resultados reportados por Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) em arquitetura semelhante e utilizando os mesmos materiais, o pico de MW se desloca para menores frequências.

A principal diferença identificada entre o capacitor MIS de PSQ/P3HT reportado por Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) e o aqui descrito reside no método de preparo de ambos os filmes, principalmente no de PSQ. Aqui, utiliza-se uma estratégia semelhante à reportada por Bao e coautores (BAO et al., 2002) com cura térmica à relativas baixas temperaturas (135°C). Já Torres e Taylor utilizam tratamentos térmicos do PSQ em temperaturas em torno de 350 °C. Essa diferença de temperatura, claramente afeta o grau de intercruzamento das cadeias do polímero e conseqüentemente a densidade de armadilhas. Além disso, as curvas de capacitância e perda dielétrica apresentadas por Torres e Taylor (TORRES; TAYLOR, 2005) são para dispositivos que sofreram 5 tratamentos térmicos (90 - 100 °C) posteriores àquele durante o preparo dos filmes, de modo que todos estes procedimentos podem acarretar em mudanças significativas na morfologia e resposta elétrica do dispositivo.

Como mencionado em outras ocasiões, o perfil da curva de capacitância em função da voltagem é uma excelente assinatura do bom funcionamento do capacitor MIS. A Figura 61

ilustra esse bom comportamento destacando a ocorrência dos regimes de acumulação e depleção no dispositivo.

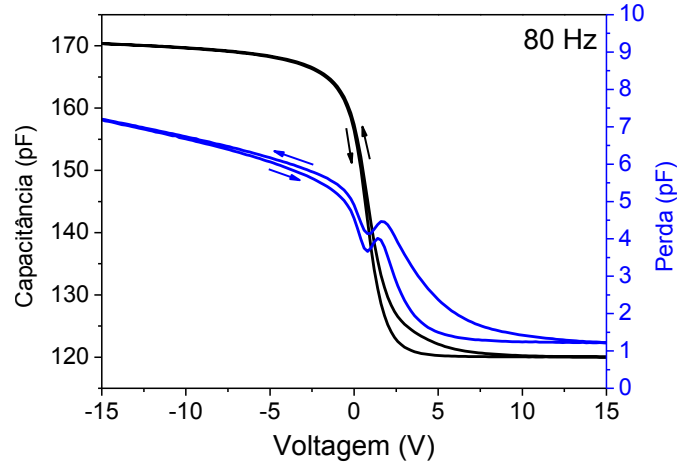


Figura 61: Capacitância e perda dielétrica em função da voltagem no *gate* (à 100 mV AC e 80 Hz) para o dispositivo ITO/PSQ/P3HT/Au.

A partir das Figuras 60 e 61, foram determinados diversos parâmetros importantes do dispositivo. Para o capacitor ITO/PSQ/P3HT/Au tem-se $C_I = 170$ pF e $C'_S = 408$ pF, o que corresponde a $d_I = 490$ nm e $d_S = 204$ nm, respectivamente. A diferença entre as espessuras do semicondutor nos dispositivos ITO/P3HT/PS/Au e ITO/PSQ/P3HT/Au é algo esperado uma vez que este é depositado sobre duas superfícies com características distintas.

Demais parâmetros importantes obtidos incluem ainda $\rho_S = 3,5 \times 10^8$ $\Omega \cdot \text{cm}$, $Na = 3,9 \times 10^{15}$ cm^{-3} , $\mu = 4,5 \times 10^{-6}$ $\text{V} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^2$ e $D = 2,07 \times 10^{14}$ $(\text{eV} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$. Embora capacitores MIS de PSQ/P3HT tenham apresentado boas características elétricas seu uso em meio aquoso torna-se praticamente inviável, devido às mesmas limitações apresentadas pelos capacitores de P3HT/PS. Além disso, devido ao uso de EGOFETs como estruturas mais propícias para o sensoriamento em solução, o uso de capacitores MIS foi descartado dessas aplicações.

APÊNDICE C: Estudos complementares envolvendo EGOFETs

Funcionalização do *gate* de EGOFETs pela técnica LbL

EGOFETs de pentaceno sobre substratos rígidos, por apresentarem características elétricas e morfológicas muito boas, também foram explorados utilizando filmes LbL de polieletrólitos. Investigou-se a fabricação *in situ* e *ex situ* de filmes LbL de PEI e PVS. Para a fabricação de filmes LbL *in situ* adicionou-se alternadamente 50 μL de PEI e PVS (1,5 mg/mL) ao eletrólito (água) confinado no reservatório do dispositivo contendo *gate* de Au. As Figuras 62a e 62b ilustram, respectivamente, as diferentes etapas da adição de polieletrólitos na solução eletrolítica destes EGOFETs.

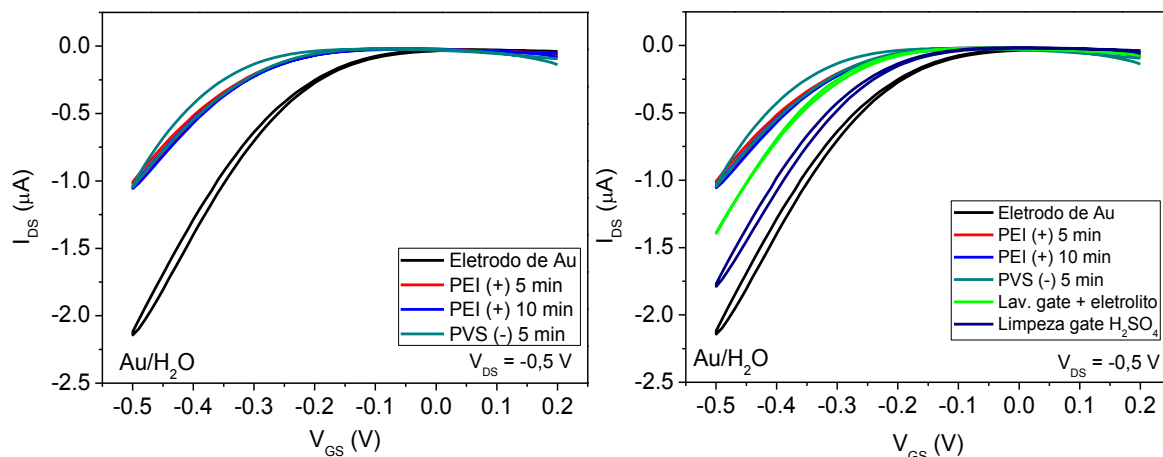


Figura 62: Curvas de transferência de EGOFET de pentaceno para várias etapas de adição de polieletrólitos. Medidas realizadas em água e *gate* de Au.

A partir da Figura 63a observa-se que a adição do policátion (PEI) causa a redução na intensidade de corrente, além de atenuar a histerese inicial. Além disso, 5 min são suficientes para a obtenção de uma resposta estável do dispositivo após a adição do polieletrólito. A adição do poliânion (PVS), por outro lado, não proporciona redução consecutiva nos valores de corrente, mas causa o surgimento de nova histerese na curva de transferência do dispositivo. Acredita-se

que essa nova ocorrência de histerese esteja relacionada à formação de uma bicamada PEI/PVS de natureza eletrostática na superfície do dispositivo, aprisionando cargas nestes. A Figura 63b ilustra uma recuperação inicial do comportamento elétrico deste quando o eletrodo de *gate* é desacoplado, lavado em água (sob sonicação por 5 min) e a solução eletrolítica trocada por água limpa. Entretanto, ao limpar o eletrodo de *gate* com H_2SO_4 (200 °C por 10 min), a restituição da curva de transferência para seu comportamento inicial é ainda maior, sugerindo a formação de um filme LbL também na superfície do *gate*.

A partir da limpeza do *gate* em H_2SO_4 investigou-se a resposta do dispositivo mediante a adição inicial do poliânion (PVS). Estes resultados estão apresentados nas Figuras 63a e 63b.

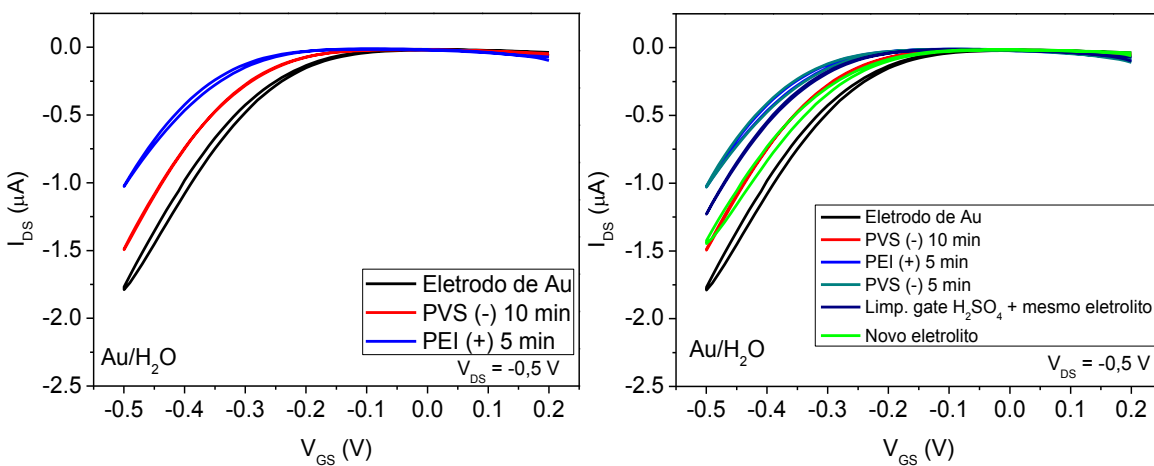


Figura 63: Curva de transferência de um EGOFET de pentaceno para demais etapas de adição de polieletrólitos.

A adição inicial do PVS causa uma pequena redução de corrente na curva de transferência do dispositivo (Figura 63a). Este decréscimo, entretanto, não é tão pronunciável quanto a adição inicial de PEI (Figura 62a). Desta forma, acredita-se que o PEI interaja eletrostaticamente de maneira mais eficiente que o PVS com o Au do *gate*. A adição subsequente de PEI diminui ainda mais a corrente do dispositivo, similarmente ao resultado ilustrado na Figura 62a. Uma nova adição de PVS, agora subsequente a de PEI, provoca o surgimento de histerese na curva do

dispositivo, também de maneira similar à descrita anteriormente. Logo, acredita-se que o polielectrolito (PEI) quando adicionado ao eletrólito do dispositivo, se adsorve ao eletrodo de Au proporcionando sítios eletrostaticamente ativos para a adsorção subsequente de PVS, formando uma bicamada PEI/PVS no *gate*.

Da Figura 63b, entretanto, observa-se que além da adsorção sobre o eletrodo de *gate*, parte do material remanescente na solução afeta de alguma forma a operação do dispositivo. Isto fica evidenciado quando se mantém a mesma solução onde os polielectrolitos foram adicionados, porém, limpando o *gate* em H₂SO₄ a 200 °C (linha azul escura). Ao trocar a solução eletrolítica por outra livre de polielectrolitos, a resposta do dispositivo é ainda mais restaurada (linha verde). Logo a adição de polielectrolitos causa a interação destes tanto com o *gate* quanto com a superfície do semicondutor, onde o PEI tem alguma afinidade pelo *gate* de Au e o PVS interage e afeta de certa maneira a distribuição de cargas na interface eletrólito/semicondutor.

Para elucidar o processo de adsorção dos polielectrolitos no *gate*, investigou-se a fabricação *ex-situ* de filmes LbL. Desta forma, desacoplou-se o *gate* do dispositivo para fabricar o filme LbL neste para posterior avaliação do comportamento do EGOFET. Para isso, filmes LbL fabricados sobre eletrodos de Au foram investigadas por espectroscopia de impedância eletroquímica de maneira semelhante à avaliação de eletrodos funcionalizados com proteína G e anticorpos. As Figuras 64a e 64b ilustram, respectivamente, a resposta eletroquímica (gráfico de Nyquist) e as curvas de transferência do dispositivo antes e após a funcionalização do *gate* com um filme LbL PEI/PVS com 10 bicamadas. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em 100 mmol/L PBS (pH 12) contendo 5 mmol/L de ferricianeto de potássio e 100 mmol/L de KCl. Utilizou-se $V_{DC} = 280$ mV com amplitude AC de 100 mV na faixa de frequências entre 10^{-1} a 10^5 Hz, Ag/AgCl como eletrodo de referência e Pt como contra eletrodo.

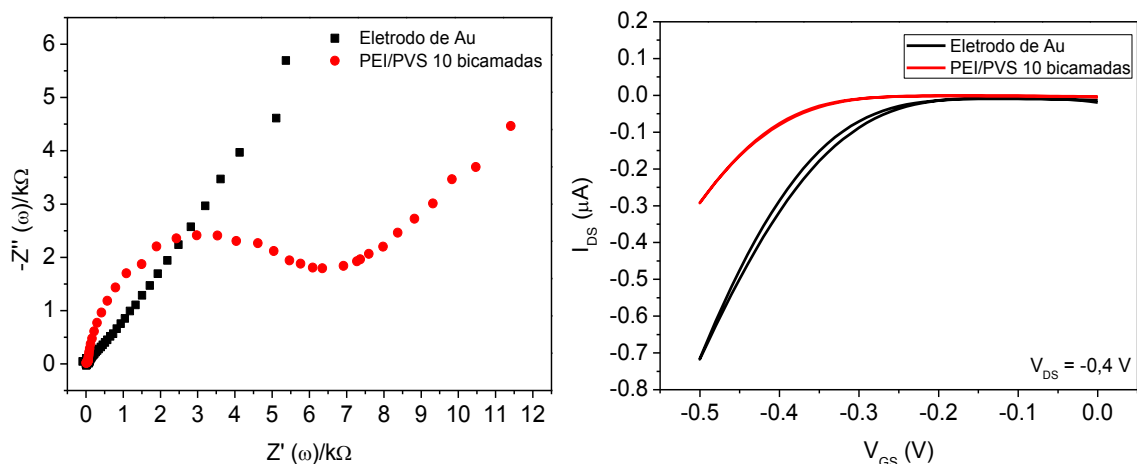


Figura 64: (a) gráfico de Nyquist para o eletrodo de gate de Au antes e após a funcionalização com 10 bicamadas de PEI/PVS e (b) curva de transferência para o EGFET de pentaceno com *gate* funcionalizado com 10 bicamadas PEI/PVS.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitas em pH 12, a fim de explorar o pH cuja resistividade do filme é maior em relação a transferência de carga para com os íons ferricianeto. Considerando o pKa do PVS em torno de 2-3 (GRAINGER; EL-SAYED, 2010) e dos grupos amino PEI (4,5 para amina primária, 6,7 para secundária e 11,6 para terciária) (DEMADIS; PASPALAKI; THEODOROU, 2011), na presença de um eletrólito básico (pH 12) espera-se uma predominância de grupos protonados SO_3^- e amins não protonadas. Desta forma, a carga líquida do filme seria mais negativa, repelindo os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e, portanto, exibindo uma resposta mais resistiva (formação de um semicírculo). Para elucidar o mecanismo de protonação seria necessário investigar a resposta eletroquímica do filme variando o pH da solução eletrolítica em uma grande faixa. Entretanto, a variação do pH indicou a diminuição do semicírculo quanto o filme é exposto gradativamente a diminuição do pH. Após essa exposição, ao medir a resposta eletroquímica do filme novamente em pH 12, o semicírculo relacionado a resistência do filme é muito menor do que na condição inicial. Isso sugere que o filme possa ter sofrido algum reestruturamento, exibindo menor resistência de transferência de carga com os íons ferricianeto, ou ainda desmontagem, uma vez que este é formado basicamente de interações

eletrostáticas entre PEI e PVS. De qualquer forma, os gráficos das Figuras 64a e 64b confirmam a hipótese que a estrutura PEI/PVS se adsorve na superfície do Au do *gate*.

A adsorção do filme PEI/PVS no *gate* do dispositivo causou ligeiras variações na voltagem limiar passando de $V_{TH} = -0,21V$ antes da funcionalização para $V_{TH} = -0,27 V$ com o filme LbL. A mobilidade do semicondutor praticamente não variou, $\mu = 10,0 (\pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o *gate* de Au sem filme e $\mu = 9,0 (\pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ com filme LbL. Entretanto, a transcondutância variou cerca de 50%. A sensibilidade demonstrada por EGOFETs a modificações no *gate* com filmes LbL é uma estratégia que pode ser muito exploradas na imobilização de diversas biomoléculas para desenvolvimento de novos biossensores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, N.; TAYLOR, D. M. Determining the interfacial density of states in metal-insulator-semiconductor devices based on poly(3-hexylthiophene). **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 103312, 2008.
- ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 9, p. 2319, 2007.
- BAO, Z. et al. Silsesquioxane Resins as High-Performance Solution Processible Dielectric Materials for Organic Transistor Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 12, p. 526, 2002.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (EDS.). **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**. 2nd Editio ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005. p. 616
- BARTIC, C. et al. Monitoring pH with organic-based field-effect transistors. **Sensors and Actuators**, v. 83, p. 115, 2002.
- BARTIC, C.; BORGHS, G. Organic thin-film transistors as transducers for (bio) analytical applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, p. 354, 2005.
- BARTIC, C.; CAMPITELLI, A.; BORGHS, S. Field-effect detection of chemical species with hybrid organic/inorganic transistors. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 475, 2003.
- BERGVELD, P. Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements. **IEEE Transactions on Bio-Medical Engineering**, v. 216, p. 1757, 1970.
- BERNARDS, D. A.; MALLIARAS, G. G. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 3538, 2007.
- BRANCO, F.; CARDENAS, D. D.; SVIRCEV, J. N. Spinal cord injury: a comprehensive review. **Physical medicine and rehabilitation clinics of North America**, v. 18, p. 651, 2007.
- BRINKMANN, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, p. 1218, 2011.
- BROWN, P. et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 67, p. 064203, 2003.
- BUTH, F. et al. Electrolyte-gated organic field-effect transistors for sensing applications. **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 153302, 2011.

BUTH, F. et al. Biofunctional electrolyte-gated organic field-effect transistors. **Advanced Materials**, v. 24, p. 4511, 2012.

CAMMANN, B. K. et al. Chemical Sensors and Biosensors-Principles and Applications. **Angewandte Chemie-International**, v. 30, p. 516, 1991.

CAMPANA, A. et al. Facile maskless fabrication of organic field effect transistors on biodegradable substrates. **Applied Physics Letters**, v. 103, p. 073302, 2013.

CAMPANA, A. et al. Electrocardiographic Recording with Conformable Organic Electrochemical Transistor Fabricated on Resorbable Bioscaffold. **Advanced Materials**, v. 26, p. 3874, 2014.

CASALINI, S. et al. Organic field-effect transistor for label-free dopamine sensing. **Organic Electronics**, v. 14, p. 156, 2013.

CHEN, D.; LI, J. Interfacial design and functionization on metal electrodes through self-assembled monolayers. **Surface Science Reports**, v. 61, p. 445, 2006.

CHEN, T.; WU, X.; RIEKE, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, p. 233, 1995.

COLINGE, J.-P.; COLINGE, C. A. **Physics of Semiconductor Devices**. [s.l.] Kluwer Academic Publishers, 2005. p. 436

COTRONE, S. et al. Phospholipid film in electrolyte-gated organic field-effect transistors. **Organic Electronics**, v. 13, p. 638, 2012.

CRAMER, T. et al. Double layer capacitance measured by organic field effect transistor operated in water. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 143302, 2012.

CRAMER, T. et al. Water-gated organic field effect transistors – opportunities for biochemical sensing and extracellular signal transduction. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, p. 3728, 2013a.

CRAMER, T. et al. Organic ultra-thin film transistors with a liquid gate for extracellular stimulation and recording of electric activity of stem cell-derived neuronal networks. **Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP**, v. 15, p. 3897, 2013b.

DE BOER, B. et al. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. **Advanced Materials**, v. 17, p. 621, 2005.

DEMADIS, K. D.; PASPALAKI, M.; THEODOROU, J. Controlled Release of Bis(phosphonate) Pharmaceuticals from Cationic Biodegradable Polymeric Matrices. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 5873, 2011.

DIBENEDETTO, S. A et al. Structure-performance correlations in vapor phase deposited self-assembled nanodielectrics for organic field-effect transistors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 11080, 2009.

ESTRADA, M.; ULLOA, F.; AVILA, M. Frequency and voltage dependence of the capacitance of MIS structures fabricated with polymeric materials. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 60, p. 2057, 2013.

ESTRELA, P. et al. Electrical detection of biomolecular interactions with metal-insulator-semiconductor diodes. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 20, p. 1580, 2005.

GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 17, p. 345, 2002.

GRAINGER, S. J.; EL-SAYED, M. E. H. Stimuli-Sensitive Particles for Drug Delivery. In: JABBARI, E.; KHADEMHOSEINI, A. (Eds.). **Biologically-responsive Hybrid Biomaterials: A Reference for Materials Scientists and Bioengineers**. [s.l.] World Scientific, 2010.

H.S. WHITE, G.P. KITTLESEN, M. S. W. Chemical Derivatization of an Array of Three Gold Microelectrodes with Polypyrrole: Fabrication of a Molecule-Based Transistor. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 5375, 1984.

HAFAIEDH, I. et al. Supported protein G on gold electrode: characterization and immunosensor application. **Talanta**, v. 116, p. 84, 2013.

HE, R. X. et al. Solution-gated graphene field effect transistors integrated in microfluidic systems and used for flow velocity detection. **Nano letters**, v. 12, p. 1404, 2012.

HOROWITZ, G. Organic Transistors. In: KLAUK, H. (Ed.). **Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications**. [s.l.] Wiley, 2006. p. 446.

HOSHINO, S. Influence of moisture on device characteristics of polythiophene-based field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 5088, 2004.

JU, S. et al. Low operating voltage single ZnO nanowire field-effect transistors enabled by self-assembled organic gate nanodielectrics. **Nano Letters**, v. 5, p. 2281, 2005.

KERGOAT, L. et al. A water-gate organic field-effect transistor. **Advanced Materials**, v. 22, p. 2565, 2010.

KERGOAT, L. et al. DNA detection with a water-gated organic field-effect transistor. **Organic Electronics**, v. 13, p. 1, 2012a.

KERGOAT, L. et al. Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 1813, 2012b.

KHODAGHOLY, D. et al. High speed and high density organic electrochemical transistor arrays. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 163304, 2011.

KHODAGHOLY, D. et al. In vivo recordings of brain activity using organic transistors. **Nature Communications**, v. 4, p. 1575, 2013.

KLAUK, H. Organic thin-film transistors. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 2643, 2010.

KORMUNDA, M. et al. Surface analysis of poly(ethylene naphthalate) (PEN) films treated at atmospheric pressure using diffuse coplanar surface barrier discharge in air and in nitrogen. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 547, 2012.

LANCASTER, J. et al. Voltage- and light-induced hysteresis effects at the high-k dielectric—poly(3-hexylthiophene) interface. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 103513, 2007.

LEE, S. I. et al. Endogenous expression of interleukin-4 regulates macrophage activation and confines cavity formation after traumatic spinal cord injury. **Journal of Neuroscience Research**, v. 88, p. 2409, 2010.

LIAO, C.; YAN, F. Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. **Polymer Reviews**, v. 53, p. 352, 2013.

LIN, P.; YAN, F. Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing. **Advanced Materials**, v. 24, p. 34, 2012.

LISDAT, F.; SCHÄFER, D. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, p. 1555, 2008.

LOI, A.; MANUNZA, I.; BONFIGLIO, A. Flexible, organic, ion-sensitive field-effect transistor. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 103512, 2005.

LOPES, E. M. et al. Electrical characterization of poly(amide-imide) for application in organic field effect devices. **Organic Electronics**, v. 13, p. 2109, 2012.

LOVE, J. C. et al. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1103, 2005.

LU, Y. et al. Low-voltage organic transistors with titanium oxide/polystyrene bilayer dielectrics. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 113303, 2009.

LUONG, J. H. T.; MALE, K. B.; GLENNON, J. D. Biosensor technology: technology push versus market pull. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 492, 2008.

MABECK, J. T.; MALLIARAS, G. G. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, p. 343, 2006.

MADDALENA, F. et al. Organic field-effect transistor-based biosensors functionalized with protein receptors. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 124501, 2010.

MAGLIULO, M. et al. PE-CVD of Hydrophilic-COOH Functionalized Coatings on Electrolyte Gated Field-Effect Transistor Electronic Layers. **Plasma Processes and Polymers**, v. 10, p. 102, 2013a.

MAGLIULO, M. et al. Electrolyte-gated organic field-effect transistor sensors based on supported biotinylated phospholipid bilayer. **Advanced Materials**, v. 25, p. 2090, 2013b.

MARTINELLI, N. G. et al. Modeling Polymer Dielectric/Pentacene Interfaces: On the Role of Electrostatic Energy Disorder on Charge Carrier Mobility. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 3254, 2009.

MOTAUNG, D. E. et al. Structural and photo-physical properties of spin-coated poly(3-hexylthiophene) thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, p. 279, 2009.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4th Editio ed. [s.l.] Cengage Learning, 2008. p. 752

PEJCIC, B.; DE MARCO, R. Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 6217, 2006.

PRIVETT, B. J.; SHIN, J. H.; SCHOENFISCH, M. H. Electrochemical sensors. **Analytical Chemistry**, v. 80, p. 4499, 2008.

QIU, Y. et al. H₂O effect on the stability of organic thin-film field-effect transistors. **Applied Physics Letters**, v. 83, p. 1644, 2003.

RANDVIIR, E. P.; BANKS, C. E. Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. **Analytical Methods**, v. 5, p. 1098, 2013.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2nd. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004. p. 542

RITJAREONWATTU, S. et al. Enhanced sensitivity of an organic field-effect transistor pH sensor using a fatty acid Langmuir–Blodgett film. **Organic Electronics**, v. 11, p. 1792, 2010.

SCARPA, G. et al. Organic ISFET based on poly (3-hexylthiophene). **Sensors**, v. 10, p. 2262, 2010.

SCHEICH, C.; SIEVERT, V.; BÜSSOW, K. An automated method for high-throughput protein purification applied to a comparison of His-tag and GST-tag affinity chromatography. **BMC Biotechnology**, v. 3, p. 12, 2003.

SCHMOLTNER, K. et al. Electrolyte-gated organic field-effect transistor for selective reversible ion detection. **Advanced Materials**, v. 25, p. 6895, 2013.

SCHÖNING, M. J.; POGHOSSIAN, A. Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs). **The Analyst**, v. 127, p. 1137, 2002.

SCHÖNING, M. J.; POGHOSSIAN, A. Bio FEDs (Field-Effect Devices): State-of-the-Art and New Directions. **Electroanalysis**, v. 18, p. 1893, 2006.

SHIN, Y. J. et al. Chemically cross-linked thin poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)films for nonvolatile ferroelectric polymer memory. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 582, 2011.

SIQUEIRA, J. R. et al. Penicillin biosensor based on a capacitive field-effect structure functionalized with a dendrimer/carbon nanotube multilayer. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 25, p. 497, 2009.

SIRRINGHAUS, H. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. **Science**, v. 280, p. 1741, 1998.

SOMEYA, T.; DODABALAPUR, A.; GELPERIN, A. Integration and Response of Organic Electronics with Aqueous Microfluidics. **Langmuir**, v. 18, p. 5299, 2002.

SPIJKMAN, M.-J. et al. Dual-Gate Organic Field-Effect Transistors as Potentiometric Sensors in Aqueous Solution. **Advanced Functional Materials**, v. 20, p. 898, 2010.

STOLIAR, P. et al. DNA adsorption measured with ultra-thin film organic field effect transistors. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 24, p. 2935, 2009.

SUSPÈNE, C. et al. Copolythiophene-based water-gated organic field-effect transistors for biosensing. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, p. 2090, 2013.

SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1998. p. 880

TARABELLA, G. et al. New opportunities for organic electronics and bioelectronics: ions in action. **Chemical Science**, v. 4, p. 1395, 2013.

TAYLOR, D. M.; ALVES, N. Separating interface state response from parasitic effects in conductance measurements on organic metal-insulator-semiconductor capacitors. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 054509, 2008.

THÉVENOT, D. R. et al. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 16, p. 121, 2001.

TORRES, I.; TAYLOR, D. M. Interface states in polymer metal-insulator-semiconductor devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 073710, 2005.

TORRES, I.; TAYLOR, D. M.; ITOH, E. Interface states and depletion-induced threshold voltage instability in organic metal-insulator-semiconductor structures. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 314, 2004a.

TORRES, I.; TAYLOR, D. M.; ITOH, E. Interface states and depletion-induced threshold voltage instability in organic metal-insulator-semiconductor structures. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 314, 2004b.

TORSI, L. et al. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 8612, 2013.

TORSI, L.; DODABALAPUR, A. Organic Thin-Film Transistors as Plastic Analytical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 380A 2005.

TSUMURA, A.; KOEZUKA, H.; ANDO, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. **Applied Physics Letters**, v. 49, p. 1210, 1986.

WALEED SHINWARI, M.; JAMAL DEEN, M.; LANDHEER, D. Study of the electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor (EISFET) with applications in biosensor design. **Microelectronics Reliability**, v. 47, p. 2025, 2007.

YAN, F. et al. Label-free DNA sensor based on organic thin film transistors. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 24, p. 1241, 2009.

YATES, D. E.; LEVINE, S.; HEALY, T. W. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 70, p. 1807, 1974.

YOUNG, R. H.; SINICROPI, J. A.; FITZGERALD, J. J. Dipole Moments, Energetic Disorder, and Charge Transport in Molecularly Doped Polymers. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 9497, 1995.

YUQING, M.; JIANGUO, G.; JIANRONG, C. Ion sensitive field effect transducer-based biosensors. **Biotechnology Advances**, v. 21, p. 527, 2003.

ZANGMEISTER, C. D. et al. Energy-level alignment and work function shifts for thiol-bound monolayers of conjugated molecules self-assembled on Ag, Cu, Au, and Pt. **Chemical Physics Letters**, v. 442, p. 390, 2007.

ZEN, A. et al. Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 14, p. 757, 2004.

ZHANG, J. G. et al. Purification and characterization of a recombinant murine interleukin-6. Isolation of N- and C-terminally truncated forms. **European Journal of Biochemistry**, v. 207, p. 903, 1992.

ZHANG, Q.; SUBRAMANIAN, V. DNA hybridization detection with organic thin film transistors: toward fast and disposable DNA microarray chips. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 22, p. 3182, 2007.