



CEM
Pós Graduação
Ciência e Engenharia de Materiais



23º SICEM

Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais

*Perspectivas para Pesquisa Científica
no Mundo Globalizado*

13 a 15 de dezembro de 2021

<https://doity.com.br/xxiii-sicem>



ONLINE



XIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais

13 a 15 de Dezembro de 2021

Livro de resumos do XXIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais

Coordenador:
Rafael Salomão

Organizador(es):
Ana Carolina Figueiredo Prado
Bianca Groner Queiroz
Claudia Santana Goncalves Ferreira

SÃO CARLOS-SP
EESC | USP
2021

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Diretor: Professor Edson Cezar Wendland
Vice-Diretor: Professor Denis Vinicius Coury

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Coordenador: Rafael Salomão
Vice-Coordenador: Marcelo Falcão de Oliveira
Secretário: Victor Barioto

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Apoio à Pesquisa e
Comunicação Acadêmica do Serviço de Biblioteca
"Prof. Dr. Sergio Rodrigues Fontes" da EESC-USP

Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais
(23. : 2021 : São Carlos)

Livro de resumos do 23. simpósio em ciência e engenharia de materiais [recurso eletrônico] / Coordenador: Rafael Salomão; Organizadores: Ana Carolina Figueiredo Prado, Bianca Groner Queiroz, Claudia Santana Gonçalves Ferreira. -- São Carlos : EESC/USP, 2021.

116 p. -- Dados eletrônicos

ISBN 978-65-86954-15-9

1. Ciência e engenharia de materiais. 2. Compósitos. 3. Instrumentação e análise. 4. Materiais cerâmicos. 5. Materiais metálicos. 6. Materiais poliméricos. I. Salomão, Rafael. II. Prado, Ana Carolina Figueiredo. III. Queiroz, Bianca Groner. IV. Ferreira, Claudia Santana Gonçalves. V. Título.

Flávia Helena Cassin – CRB-8/5812

ISBN 978-65-86954-15-9

Número de páginas: 116

Versão eletrônica em PDF disponível online no Portal de Eventos Científicos da EESC-USP – www.eventos.eesc.usp.br

Tamanho e dimensões da obra: 21 cm x 29,7 cm (padrão Folha A4)
Obra sem cobrança ou valor monetário

Avaliação da performance de OECT em diferentes sistemas de eletrólitos

B. A. Feitosa¹, D. J. Coutinho², H. F. De P. Barbosa¹, R. Colucci³, G. C. Faria³.

¹Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, SP, Brasil

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo, PR, Brasil

³Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, SP, Brasil

e-mail: bianca.feitosa@usp.br

Resumo

Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é um dos polímeros mais utilizados na área da eletrônica orgânica, sua aplicação vai desde células solares a biossensores. Recentemente, ele passou a ser incorporado como camada ativa em dispositivos eletroquímicos devido suas características de condutividade iônica-eletrônica. Neste estudo nós investigamos os mecanismos de operação de transistores eletroquímicos orgânicos (OECT) baseados em P3HT em eletrólitos aquosos ou orgânicos em sais de cloreto de lítio (LiCl) e perclorato de lítio (LiClO₄). O seu comportamento foi estudado através de medidas no estado estacionário e transitório. O uso de eletrólitos baseados no sal LiClO₄ demonstrou-se eficiente na operação dos dispositivos. Atingiu-se valores de 5,6 mS e 0,65 mS para transcondutância nos eletrólitos de LiClO₄ em ACN e H₂O respectivamente. Tais resultados são corroborados pela série de Hofmeister.

Palavras-chave: OECT; P3TH; eletrônica orgânica; caracterização elétrica.

Introdução

Sistemas orgânicos π -conjugados são materiais que além da mobilidade eletrônica, observamos, em condições específicas, um grau considerável de mobilidade iônica. Isso,

abre espaço para uso desses materiais nas interfaces de sistemas biológicos, através da tradução do sinal iônico em sinal eletrônico permitindo sua aplicação de sistemas eletrônicos como interface de integração, mimetização e monitoramento de processos biológicos [1], [2].

Dentre as plataformas utilizadas na construção de dispositivos baseados em condução eletrônica e iônica híbrida estão inseridos os transistores orgânicos eletroquímicos (OECT) [3]. Estudos demonstram a aplicabilidade desses dispositivos na fabricação de biossensores e sistemas neuromórficos [4], [5]. Tais dispositivos são constituídos por uma camada de filme semicondutor orgânico, neste caso P3HT, formando um canal entre dois eletrodos chamados “dreno” e “fonte”, sob a qual é adicionada uma solução eletrolítica, interfaceada por um terceiro eletrodo (Ag/AgCl), chamado “porta”. As correntes entre dreno e fonte I_d , são moduladas pelo potencial efetivo no eletrodo “porta” V_g , que gera a migração de íons da solução eletrolítica para o interior do canal, alterando o estado de dopagem do filme polimérico, a partir de reações de oxidação ou redução.

Esse efeito de amplificação ou redução no sinal de corrente, é produto da associação entre mobilidade iônica à mobilidade eletrônica, o que torna tais dispositivos mais sensíveis às mudanças de corrente elétrica entre os eletrodos dentro e

fonte, fazendo com que os dispositivos tipos OECTs apresentem capacidades extremamente altas se comparado com os transistores de efeito de campo [6], [7]. Tais características são sensíveis aos tipos de eletrólitos utilizados. Portanto, o presente estudo propõe explorar o comportamento de operação de dispositivos OECTs para diferentes eletrólitos utilizando o polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), polímero do tipo-*p*.

Procedimento Experimental

Poli(3-hexiltiofeno-2,5,-diil) (P3HT), perclorato de lítio (LiClO_4), cloreto de lítio (LiCl), diclorobenzeno (DCB), acetonitrila (ACN) e dimetilsulfóxido foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebido. A camada ativa dos OECTs foi depositada a partir de uma solução de P3HT em DCB (20mg/ml) via spin-coating. Para operação dos OECTs, combinações sal/solventes $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4/\text{DMSO}$, $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, LiCl/DMSO e $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ foram adotados. As medidas de caracterização elétrica foram conduzidas em uma Probe-Station Signatorne, série 1160. Como eletrodos de porta, foram utilizados pellets de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), fornecidos pela empresa Warner Instruments. As curvas de medidas do estado estacionário, e corrente transiente foram obtidas a partir de geradores de função Keithley de duplo canal, modelos 4200 e 2636B respectivamente.

Resultados e Discussão

Os dispositivos aqui produzidos com P3HT, passam para o estado ligado/on somente após a aplicação de potencial no eletrodo de porta e modulação da condutividade no canal (I_d), operando em modo acumulação, Figura 1. O desempenho dos OECTs modulados pelo ânion Cl^- , exibiram um comportamento inferior aos modulados pelo ânion ClO_4^- , atingindo um I_d máximo de 0,05 mA e 0,5 mA em H_2O

respectivamente (Figura 1 – (a) e (b)). Uma das teorias mais bem aceitas na comunidade científica para OECTs que explica essa diferença de comportamento para diferentes sais em um mesmo solvente está relacionada à série de Hofmeister. De acordo com a série ânions maiores possuem uma maior facilidade se serem solubilizado na matriz de macromoléculas [8], portanto o ânion ClO_4^- seria mais solúvel que o ânion Cl^- na matriz de P3HT o que somada a habilidade do solvente de interagir com as cadeias do polímero, dá origem às diferentes respostas.

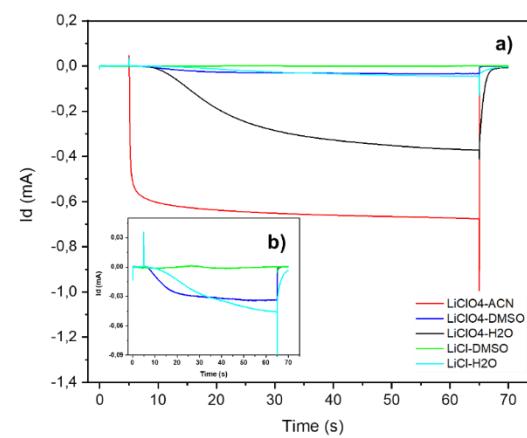


Figure 1 - Curvas de corrente de dreno no estado transiente para a) os eletrólitos estudados, b) os eletrólitos que atingiram corrente inferior a 10-5 A. $V_g = -0.8\text{ V}$ e $V_d = -0.2\text{ V}$.

Observa-se que o tempo de resposta do dispositivo para as curvas do estado transiente variou de acordo com o eletrólito (Figura 1). Com exceção do $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, todos os outros eletrólitos apresentaram um intervalo de tempo 5s ~10s entre a aplicação do potencial no eletrodo de porta (V_g) e a condutividade medida no canal (I_d). Na Figura 2 – (a) são observadas às curvas de saída, para os eletrólitos estudados, onde as curvas em linhas cheias foram obtidas com a aplicação da tensão seguida da aquisição dos dados de corrente no canal, enquanto as linhas pontilhadas são referentes a aplicação da tensão no ponto por 1 segundo, para então aquisição dos dados de resposta. Verifica-se que para as curvas de saída, todos os eletrólitos apresentaram melhora na resposta quando a tensão foi mantida por mais tempo

(Figura 2 - (a)), com exceção da ACN. Por outro lado, apesar dessa melhora ter sido observada, nenhuma das curvas atingiu a região de saturação do canal, ou seja a injeção de íons não foi máxima para as condições adotadas. Em termos da corrente medida no canal (I_d), e por consequência dopagem do P3HT, a tendência apresentada foi de $\text{LiClO}_4/\text{ACN} < \text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O} < \text{LiClO}_4/\text{DMSO} \approx \text{LiCl}/\text{H}_2\text{O} \approx \text{LiCl}/\text{DMSO}$.

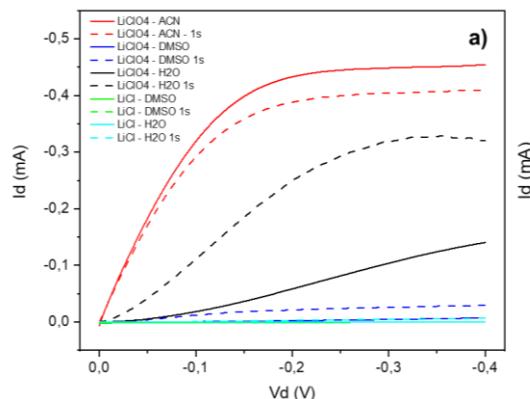


Figure 2 - a) curvas de saída para $V_g = -0,8\text{V}$, onde as linhas pontilhadas são curvas obtidas mantendo-se a tensão naquele ponto por 1s além do setup de medida, e as cheias referentes ao setup de medida.

A partir das curvas de transferência calculou-se os valores de transcondutância (g_m) para os dois melhores sistemas de eletrólitos, obtendo-se 5,6 mS e 0,65 mS em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ e $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Valores na mesma ordem de grandeza aos relatados na literatura para o P3HT, e excedendo os valores observados em transistores de efeitos de campo [9].

Conclusão

Até o momento, os resultados indicam diferenças significativas nos comportamentos dos transistores operados, tanto ao tipo de solvente (aquoso ou orgânico), quanto a natureza da espécie iônica. O uso de eletrólitos baseados no sal LiClO_4 demonstrou eficiente na dopagem do P3HT via oxirredução, independente do solvente utilizado. Dentre os sistemas analisados, o $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ se mostrou a melhor performance até o momento, porém os

fatores e fundamentos que o tornam o candidato ideal para a construção de dispositivos OECTs ainda estão em fase de discussão e compreensão. Pretende-se aliar aos resultados obtidos ao uso de modelamentos ópticos e físico-químicos para auxiliar a interpretação dos dados e extração e parâmetros importantes para a compreensão dos fenômenos envolvidos

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao INEO/CNPq/FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.

Referências

- [1] P. Cavassini *et al.*, “Organic Transistors Incorporating Lipid Monolayers for Drug Interaction Studies,” *Advanced Materials Technologies*, p. 1900680, Oct. 2019, doi: 10.1002/admt.201900680.
- [2] B. D. Paulsen, K. Tybrant, E. Stavrinidou, and J. Rivnay, “Organic mixed ionic–electronic conductors,” *Nature Materials*, vol. 19, no. 1, pp. 13–26, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0435-z.
- [3] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, and G. G. Malliaras, “Organic electrochemical transistors,” *Nature Reviews Materials*, vol. 3, no. 2, p. 17086, Feb. 2018, doi: 10.1038/natrevmats.2017.86.
- [4] H. Tang, P. Lin, H. L. W. Chan, and F. Yan, “Highly sensitive dopamine biosensors based on organic electrochemical transistors,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, no. 11, pp. 4559–4563, 2011, doi: 10.1016/j.bios.2011.05.025.
- [5] G. C. Faria *et al.*, “Organic electrochemical transistors as impedance biosensors,” *Mrs Communications*, vol. 4, no. 4, pp. 189–194, 2014, doi: 10.1557/mrc.2014.35.
- [6] D. Khodagholy *et al.*, “High transconductance organic electrochemical transistors,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, p. 2133, Oct. 2013, doi: 10.1038/ncomms3133.
- [7] G. Tarabella *et al.*, “Organic electrochemical transistors monitoring micelle formation,” *Chemical Science*, vol. 3, no. 12, p. 3432, 2012, doi: 10.1039/c2sc21020g.
- [8] Y. Zhang and P. S. Cremer, “Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series,” *Current Opinion in Chemical Biology*, vol. 10, no. 6, pp. 658–663, 2006, doi: 10.1016/j.cbpa.2006.09.020.
- [9] D. T. Duong *et al.*, “A Universal Platform for Fabricating Organic Electrochemical Devices,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 4, no. 7, p. 1800090, Jul. 2018, doi: 10.1002/aelm.201800090.