

Adrián García Ronda

ESTUDI I DESENVOLUPAMENT DE TRANSISTORS
ORGÀNICS ELECTROQUÍMICS (OECT)
UTILITZANT UNA ESTRUCTRURA TOTALMENT
VERTICAL

TREBALL DE FI DE GRAU

Grup de Recerca Nanosensors Group

Tutor acadèmic: Francisco Javier Andrade

Facultat de Química

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



Nanosensors Group

Tarragona

2023

AGRAÏMENTS

Al grup d'investigació per acceptar-me quan no tenia plaça per fer el treball, per ajudar-me i ensenyar-me durant tot el procés. En especial a Marc, Pascal i Pancho tot això és gràcies a ells.

A Natalia i Pere per tota la facilitat i el coneixement que m'han donat.

Als de casa, a Arnau, Sergi, Isma i Marta per fer-me costat.

A Paula, per absolutament tot.

ÍNDIX

1. RESUM	5
2. OBJECTIUS	6
3. INTRODUCCIÓ	7
3.1. FONAMENTS DELS SENSORS	8
3.1.1. SENSORS ÒPTICS	9
3.1.2. SENSORS CAPACITATIUS.....	9
3.1.3. SENSORS RESISTIUS.....	9
3.1.4. SENSORS ION-SELECTIUS.....	10
3.2. FONAMENTS DELS TRANSISTORS.....	10
3.2.1. TRANSISTORS BIPOLARS.....	11
3.2.2. TRANSISTORS DE CAMP	11
3.3. FONAMENTS DELS OECTS	12
3.3.1. PROPOSTA DEL GRUP D'INVESTIGACIÓ	14
4. PART EXPERIMENTAL	16
4.1. REACTIUS.....	16
4.1.1. ELÈCTRODES D'OR I PLATÍ	16
4.1.2. PEDOT:PSS.....	16
4.1.3. NAFION.....	17
4.1.4. TAMPÓ FOSFAT SALÍ	17
4.1.5. PERÒXID D'HIDROGEN	17
4.2. EXPERIMENTACIÓ.....	18
4.2.1. RESISTÈNCIA	18
4.2.2. TRANSCONDUCTÀNCIA	19
4.2.3. CALIBRACIÓ AMB H ₂ O ₂	19
4.3. PROCÉS DE MUNTATGE.....	21
4.3.1. SENSORS	21
4.3.2. INSTRUMENTACIÓ I SET-UP	25
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	27
5.1. PRIMERS SENSORS OECT	27
5.2. OECT DE FORMAT TOTALMENT VERTICAL	28
5.2.1. PRIMERS SENSORS	28
5.2.2. OPTIMITZACIONS GENERALS.....	30
5.2.3. OPTIMITZACIÓ DEL NAFION	30
5.2.4. OPTIMITZACIÓ DEL PEDOT:PSS	33
5.2.5. CALIBRACIONS.....	39

6. CONCLUSIONS	42
7. BIBLIOGRAFIA	46
ANNEXOS	48

1. RESUM

Aquest Treball de Fi de Grau exposa el procés desenvolupat per dissenyar, caracteritzar, optimitzar i calibrar un sensor OECT (Organic Electrochemical Transistor) en un format totalment vertical i compacte. En aquest format innovador, els elèctrodes de drenatge (*drain*) i de font (*source*), així com la porta (*gate*) i el canal, s'incorporen en un sol sensor, seguint la proposta d'ultrabaix cost del grup d'investigació. Aquesta estructura, fins ara no explorada segons la recerca bibliogràfica prèvia realitzada pel Grup Nanosensors Group, difereix notablement de l'apilament convencional dels dos elèctrodes en el format vertical.

Per aconseguir-ho, s'han dut a terme una sèrie d'experiments de caracterització elèctrica i electroquímica com són: resistència estàtica i dinàmica, transconductància i calibracions amb peròxid d'oxigen, utilitzant diferents configuracions dels sensors. Aquesta configuració podria representar un avenç significatiu en el camp dels OECTs, simplificant el procés de mesura, reduint de manera considerable el volum de mostra necessari i obrint, per tant, noves possibilitats en diverses àrees com la medicina o la biotecnologia.

ABSTRACT

This Final Degree Project presents the process developed to design, characterize, optimize, and calibrate an OECT (Organic Electrochemical Transistor) sensor in a completely vertical and compact format. In this innovative configuration, the drain and source electrodes, as well as the gate and channel, are incorporated into a single sensor, following the low-cost proposal of the research group. This structure, previously unexplored according to the prior bibliographic research conducted by the Nanosensors Group, significantly differs from the conventional stacking of the two electrodes in the vertical layout.

To achieve this, a series of electrical and electrochemical characterization experiments have been carried out, including static and dynamic resistance, transconductance, and calibrations with hydrogen peroxide, using different sensor configurations. This configuration could represent a significant advancement in the field of OECTs, simplifying the measurement process, substantially reducing the required sample volume, and thereby opening new possibilities in various areas such as medicine or biotechnology.

2. OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest treball és adaptar l'arquitectura general dels OECTs de paper, els quals actualment són majoritàriament horitzontals, a una configuració totalment vertical i compacta. Aquesta nova configuració incorpora els dos elèctrodes d'or, el suport de platí i el canal en una única estructura cohesionada. Això permetrà realitzar diferents mesures i deteccions exclusivament amb aquest sensor, sense necessitat d'altres elements de suport.

Per assolir aquest objectiu, a més de comprendre el comportament del sensor i avaluar la seva sensibilitat i linealitat en la detecció de peròxid d'hidrogen, es duran a terme altres objectius secundaris, com ara:

- Disseny de l'estructura.
- Caracterització amb les tècniques esmentades al resum.
- Optimització dels components del sensor: com el canal.
- Calibració amb estàndards de H_2O_2 .

3. INTRODUCCIÓ

Actualment, la societat està en cerca de solucions per a alguns dels problemes més greus d'avui en dia, com ara l'ús de combustibles fòssils, l'escalfament global, la sobre població i la desigualtat social. A més, ens trobem immersos en una revolució a tots els nivells: la revolució digital, que és essencial per mantenir el nostre estàndard de vida al planeta. Per aconseguir-ho, és necessari transformar els serveis socials per assolir d'aquesta manera els 17 objectius desenvolupament sostenible de l'ONU¹. Dins d'aquesta revolució, hi ha elements clau que es relacionen amb les formes d'interacció social mitjançant l'ús de la informació i la comunicació, com ara els sensors, la connectivitat mòbil, el núvol, la intel·ligència artificial, la presa de decisions i les operacions.

La importància de la revolució digital radica en la seva capacitat d'impulsar la innovació i la transformació en tots els àmbits. Amb l'ús intel·ligent i eficient de les tecnologies digitals, podem abordar els problemes de maneres noves i creatives. La digitalització no només millora l'eficiència i l'accessibilitat dels serveis, sinó que també fomenta la col·laboració global i l'intercanvi d'idees. A més, la revolució digital ens permet recopilar i analitzar dades amb una precisió i una amplitud mai vistes, la qual cosa és fonamental per prendre decisions informades i elaborar polítiques efectives.

Desafortunadament, el sistema actual no permet generar tota la informació necessària per al dia a dia, i és per això que s'estan desenvolupant sistemes analítics distribuïts. Aquests sistemes permeten simplificar els mètodes analítics, eliminant els passos de mostreig i preparació de mostres, i realitzant les mesures "in situ". Això és possible gràcies a l'ús de sensors, que incorporen tot el necessari per a dur a terme les mesures de forma eficient.

En aquest context és on la química analítica juga un paper fonamental. Gràcies a les diverses branques d'aquesta disciplina, és capaç de recollir i produir informació en sectors com:

- Medicina: En àmbits d'investigació, detecció de substàncies, diagnòstic i tractament.
- Seguretat Ambiental i Alimentària: Avaluant i certificant la qualitat dels productes, detectant i monitorant els contaminants.
- Desenvolupament Tecnològic: Caracteritzant propietats físiques i químiques, així com identificant nous compostos.

Aquestes àrees d'aplicació demostren com la química analítica és un pilar essencial per abordar els reptes contemporanis i impulsar el progrés en diversos camps.

Per aquest motiu, el meu Treball de Final de Grau es desenvolupa dins del grup d'investigació Nanosensors Group² de l'àrea de Quimiometria, Qualitativa i Nanosensors de Química Analítica de la Universitat Rovira i Virgili. Aquest grup està format per: investigadors, estudiants de doctorat, estudiants del màster Nanociència, Materials i Processos: Tecnologia Química a la Frontera i becaris.

El grup és liderat per l'investigador sènior Francisco Javier Andrade i es dedica a la investigació en dispositius de monitoratge per a la salut i el benestar del segle XXI, en l'era de la revolució digital. L'objectiu principal és desenvolupar eines no invasives, adaptades per a ús domèstic i professionals de la salut. Per aconseguir-ho, dissenyen, fabriquen i utilitzen sensors d'ultra baix cost que produeixen informació química a partir de fluids biològics com la saliva i la suor.

Actualment, un dels projectes en desenvolupament és la tecnologia de 3 capes (3 Layers o 3L), que té com a objectiu redissenyar els sensors tradicionals per simplificar el seu procés de fabricació, reduir el consum de mostres i fer-los més accessibles fins i tot per a usuaris no experts en el camp. Aquesta innovadora tecnologia implica la integració de tres capes funcionals en un únic dispositiu, permetent una interacció més intuïtiva i eficaç. El disseny optimitzat dels sensors de 3L busca superar les limitacions dels enfocaments tradicionals, proporcionant resultats més precisos i una experiència de l'usuari millorada. Aquesta iniciativa és especialment rellevant en l'àmbit del monitoratge i el diagnòstic de malalties, exercint un paper fonamental en situacions d'urgència com la recent pandèmia de la COVID-19. L'enfocament centrat en la simplificació i l'eficiència d'aquesta tecnologia promet impactar positivament en l'atenció mèdica i en la qualitat de vida de les persones.

El seu objectiu final del grup és formar part de la revolució digital, especialment en l'àmbit de la salut i el benestar, mitjançant el desenvolupament d'eines accessibles i eficients que millorin la qualitat de vida i facin front als reptes de la salut pública. D'aquesta manera, el grup contribueix al progrés de la societat en la recerca de solucions innovadores per als problemes esmentats, avançant cap a un futur més sa i sostenible.

3.1. FONAMENTS DELS SENSORS

Un sensor és un dispositiu que, a partir de l'energia del medi on es mesura, detecta o captura un estímul específic i posteriorment converteix aquest estímul en un senyal de sortida que és funció de la variable mesurada. Aquesta variable pot ser una magnitud física com la temperatura, pressió, humitat, llum, distància o moviment, una magnitud química com la concentració d'una substància o una magnitud biològica com el ritme cardíac o la concentració de biomolècules

Els sensors poden utilitzar diferents principis de funcionament, com ara canvis en la resistència elèctrica, la capacitat, la inductància o altres propietats en resposta a la variable mesurada. El senyal de sortida del sensor pot ser analògica o digital, i per prendre decisions o controlar diferents processos és sovint processada per altres circuits o sistemes. La figura 1 mostra un diagrama del funcionament d'un sensor òptic.

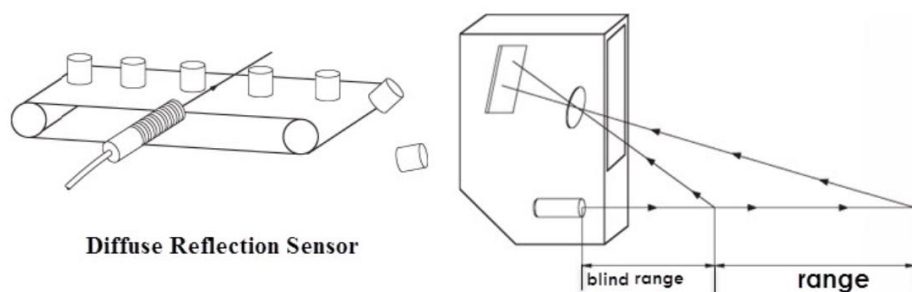


Figura 1 Diagrama bàsic del funcionament d'un sensor òptic³.

A continuació, es detallen tres tipus de sensors: òptics, capacitius, resistius i ion-selectius, amb una descripció de cadascun i algunes de les seves aplicacions:

3.1.1. SENSORS ÒPTICS

Els sensors òptics són dispositius que operen mitjançant interaccions entre la llum i la matèria, permetent la detecció de canvis en les propietats òptiques d'una mostra. A mesura que aquestes propietats es modifiquen, el sensor òptic converteix aquests canvis en senyals que poden ser interpretats i quantificats. Aquests destaquen per la seva alta sensibilitat i la seva capacitat per a mesures precises en diversos àmbits.

Algunes de les seves funcions són:

- Detecció de substàncies químiques: Detecten i quantifiquen substàncies específiques a partir de canvis espectroscòpics com l'absorció o la fluorescència quan interactuen amb la mostra.
- Identificació i anàlisi de materials: S'utilitzen per identificar i analitzar materials a través de la seva signatura òptica única, útil en anàlisi de materials, control de qualitat i recerca forense.
- Monitoratge ambiental: Mesuren la qualitat de l'aigua i l'aire en aplicacions ambientals, mitjançant canvis òptics causats per contaminants o altres factors, com en ecologia i control ambiental.

3.1.2. SENSORS CAPACITATIUS

Els sensors capacitatius són aquells que mesuren canvis en la capacitat elèctrica entre dues plaques quan una variable específica les modifica. Quan les propietats del material aïllant varien o ho fa la distància entre les plaques, la capacitat elèctrica varia i, per tant, ho fa el senyal de sortida. Es tracten de dispositius cars i que necessiten molt de condicionament per realitzar aplicacions molt específiques, però també són molt sensibles.

Algunes de les seves funcions són:

- Mesura de proximitat per detectar la presència de persones o d'objectes prop de l'àrea de treball del sensor.
- Sensors de moviment en radars de proximitat.
- Interacció precisa amb pantalles tàctils en dispositius mòbils.
- Ús en botons o tecles de teclats capacitatius

3.1.3. SENSORS RESISTIUS

Els sensors resistius són aquells que utilitzen una resistència variable per poder mesurar els canvis d'una variable específica, alguns exemples són: temperatura, pressió, humitat i posició. Aquests sensors varien el seu senyal de sortida quan la variable canvia i, per tant, també ho fa la seva resistència elèctrica.

Algunes de les aplicacions d'aquest tipus de sensors són:

- Control de temperatura de sistemes de climatització, electrodomèstics, aplicacions mèdiques i industrials.
- Mesura d'humitat del sòl en jardineria i sistemes agrícoles, també en l'àmbit de climatització.

- Mesura de nivell de líquids en dipòsits i cisternes, entre d'altres.

3.1.4. SENSORS ION-SELECTIUS

Els sensors ion-selectius són aquells que mesuren canvis en la concentració d'ions específics en una solució. Funcionen mitjançant l'ús d'elèctrodes revestits amb materials sensibles als ions que es volen detectar. Quan aquests interactuen amb l'elèctrode sensible, es produeix una resposta elèctrica que varia en funció de la concentració. Encara que poden ser més especialitzats i requerir condicionament específic, són extremadament sensibles i útils en aplicacions químiques i analítiques.

Algunes de les seves funcions són:

- Anàlisi de pH: Mesura de la concentració d'ions H^+ en una solució, essencial en molts processos químics i biològics.
- Monitoratge d'ions específics com el Na^+ , el K^+ , el Cl^- i altres ions en mostres biològiques, aigües i solucions diverses.
- Detecció de metalls pesants o ions contaminants en mostres ambientals.
- Control de processos industrials on la concentració d'ions és crítica.

3.2. FONAMENTS DELS TRANSISTORS

Els transistors han estat un pilar fonamental en la història de l'electrònica i la tecnologia moderna. Inventats per John Bardeen, Walter Brattain i William Shockley⁴ als Laboratoris Bell el 1947, aquests dispositius semiconductors han revolucionat la forma en què funcionen els circuits electrònics. Amb l'ús de materials com el silici i el germani, els transistors poden controlar el flux de corrent i la conductivitat elèctrica, permetent la creació de dispositius cada vegada més petits i eficients.

Aquests es basen en la interacció dels materials semiconductors amb senyals elèctrics externs. A mesura que els dispositius electrònics s'han tornat més petits i complexos, la miniaturització i l'evolució dels transistors han estat clau. Actualment, aquests components es poden trobar en diversos tipus i formats, com ara transistors bipolars i d'efecte de camp.

Els components que els formen varien segons el tipus de transistor, però generalment es poden classificar en:

- Emissor (E): és on es produeixen o s'injecten els portadors de càrrega, siguin forats o electrons. És l'equivalent al *source* (S).
- Col·lector (C): és la part que proporciona una sortida pel corrent amplificat, per tant, és la que recull els portadors de càrrega.
- Base (B): és una capa semiconductor encarregada de controlar el corrent entre l'emissor i el col·lector, en alguns tipus de transistor no està present i s'anomena *gate* (G).

Els semiconductors són materials on les seves propietats elèctriques es troben entre els conductors, que permeten el flux lliure de corrent elèctric, i els aïllants, que inhibeixen totalment el corrent. Aquests tenen una conductivitat elèctrica moderada que pot ser controlada i ajustada mitjançant factors com la temperatura i les impureses.

Els semiconductors es divideixen en dos tipus bàsics: tipus p i tipus n. En un semiconductor de tipus p, els àtoms del material estan dopats amb àtoms que tenen menys electrons a la seva capa exterior (per exemple, Si amb B). Això crea àrees on falten electrons, anomenades forats, que poden moure's com càrrega positiva. En canvi, en un semiconductor de tipus n, els àtoms estan dopats amb àtoms que tenen més electrons a la seva capa exterior (per exemple, Si amb P), i aquests electrons addicionals permeten la conducció de càrrega negativa.

Els transistors es classifiquen en dos tipus principals: bipolars i de camp, amb característiques, components i aplicacions úniques. La disposició d'aquests components pot variar: en alguns casos, es troben en forma de tres capes semiconductores, mentre en altres es distribueixen a la superfície del semiconductor.

3.2.1. TRANSISTORS BIPOLARS

Els transistors bipolars són dispositius formats per tres capes semiconductores que es connecten mitjançant dues unions pn, on P representa els semiconductors tipus p i N als de tipus n. Això dona lloc a dos tipus de transistors bipolars: els NPN i els PNP.

En els transistors NPN, la seva estructura implica que l'emissor (E) i el col·lector (C) estiguin fets de material tipus n, mentre que la base (B) és de material tipus p. D'altra banda, en els transistors PNP, és a la inversa: la base és de material tipus n i l'emissor i el col·lector són de material tipus p. Aquesta diferència en la polaritat dels materials crea un efecte oposat en la manera com es comporta el transistor.

Quan es parla dels transistors NPN, l'aplicació d'un voltatge positiu a la base permet que el corrent flueixi des de la base fins a l'emissor. Aquest corrent controla un flux més gran que es dirigeix des de l'emissor fins al col·lector. Pel que fa als transistors PNP, quan se'ls aplica un voltatge negatiu a la base, es crea una barrera que impedeix que el corrent flueixi de la base a l'emissor. Així es pot controlar si el corrent pot passar o es bloqueja entre el col·lector i l'emissor. La figura 2 mostra l'estructura esmentada.

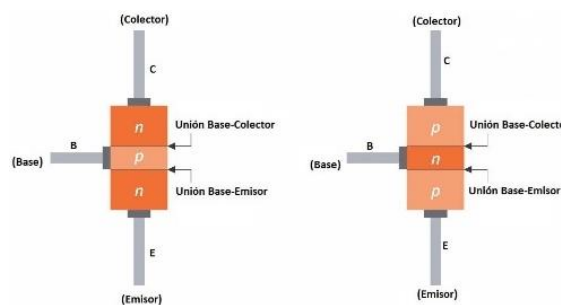


Figura 2 Estructura transistors bipolars.⁵

3.2.2. TRANSISTORS DE CAMP

Els transistors de camp (Field-Effect Transistor) es caracteritzen per controlar el flux de corrent a partir de l'aplicació d'un camp elèctric en determinats punts del dispositiu oferint un control altament efectiu i precís. Estan formats per tres estructures distribuïdes equivalents a l'emissor, el col·lector i la base, en aquest cas s'anomenen *source* (S), *drain* (D) i *gate* (G).

Alguns transistors de camp serien:

- Transistors MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor): aquests tipus de transistors utilitzen una capa d'òxid d'aïllament entre el *gate* i el canal per controlar el flux de corrent. La figura 3 mostra la seva estructura bàsica. Això comporta dos tipus principals:
 - MOSFET d'enriquiment: no hi ha conducció entre S i D, per formar una regió conductora s'ha d'aplicar un voltatge positiu en el G.
 - MOSFET d'empobriment: la regió conductora es forma de manera natural, per evitar la conducció s'ha d'aplicar un voltatge negatiu en el G.

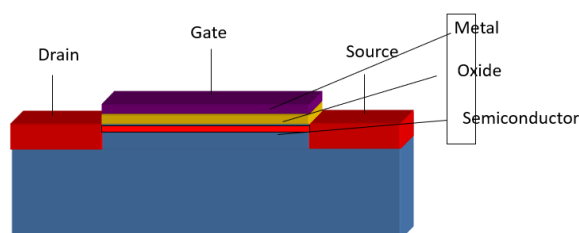


Figura 3 Estructura transistor MOSFET

- Transistors HEMT (High Electron Mobility Transistor): fa servir una unió de metall-semiconductor per formar el canal, s'empren en circuits d'amplificació de radiofreqüència i de comunicació d'alt rendiment.
- Els OFETs (Organic Field-Effect Transistors) són una classe de transistors que fan ús de materials orgànics com a semiconductors, com poden ser polímers o petites molècules. Aquest tipus de dispositius són especialment interessants per a l'electrònica orgànica i flexible, ja que poden ser fabricats en substrats flexibles. Això permet la seva utilització en: cèl·lules solars orgàniques, electrònica portàtil com polseres d'activitat i fabricació d'elements d'electrònica impresa com dispositius d'il·luminació OLED (Organic Light-Emitting Diode).

Les principals diferències entre els transistors inorgànics (MOSFET i HEMT) i els orgànics (OFET) es poden veure en la Taula 1:

Taula 1 Diferències entre transistors inorgànics i orgànics

	Transistors Inorgànics	Transistors Orgànics
Materials	Materials inorgànics com Si	Materials orgànics com polianilina
Fabricació	Litografia	Processos flexibles com impressió per injecció de tinta
Aplicacions	Alt rendiment	Pantalles OLED
Desenvolupament	Establerts i perfeccionats	Millores constants

3.3. FONAMENTS DELS OEECTS

Els OEECTs (Organic Electrochemical Transistors) han emergit com un avenç revolucionari en la confluència de l'electrònica orgànica i la biomedicina. Desenvolupats fa gairebé quatre dècades per científics com Henry S. White⁶, aquests dispositius han obert noves perspectives en l'amplificació i control de senyals elèctrics, així com la detecció i control de senyals biològics,

permetent el monitoratge i la comprensió més profunda de processos biològics complexos. Aquesta confluència té el potencial d'impulsar els camps de l'electrònica, la medicina i la biotecnologia, obrint portes a noves aplicacions i progressos significatius en la investigació i la pràctica mèdica.

Un OECT és una estructura dissenyada per connectar un canal sensible a un estímul biològic amb uns elèctrodes, un electròlit i un *gate*. Quan l'estímul biològic, com poden ser canvis en la concentració d'ions o biomolècules, interactua amb el canal, es desencadena una reacció electroquímica. Aquesta reacció altera la concentració d'ions a la superfície de l'electròlit, la qual cosa afegeix o elimina càrregues elèctriques i modifica la conductivitat del material conductor orgànic del dispositiu. Aquest canvi en la conductivitat es converteix en una resposta de sortida que reflecteix la variable mesurada.

Habitualment, aquests dispositius estan formats per diversos components. La figura 4 mostra un exemple d'estructura on es poden veure aquests components clarament:

- Elèctrodes *source* (S) i *drain* (D): són els terminals d'entrada i sortida del corrent del sensor. El *source* recull les càrregues que arriben del canal i el *drain* s'encarrega de detectar els canvis de corrent en provocats pels estímuls del sensor. Acostumen a estar formats per metalls conductors com són l'or, el platí i l'alumini.
- Canal orgànic⁷: aquesta és una capa orgànica semiconductora encarregada de transportar la càrrega entre l'emissor i el col·lector, d'aquí la seva importància. A diferència d'un transistor convencional, el canal d'un OECT permet l'intercanvi lliure d'ions, el que dona lloc al seu funcionament únic. A més, el tipus de canal, que pot ser de tipus n o p, i els efectes resultants són crucials per a com respon el dispositiu als estímuls biològics o químics. Si el canal és de tipus n, significa que les càrregues negatives predominen, mentre que si és de tipus p, predominen les positives. Això té un impacte directe en el comportament del dispositiu i en la seva adaptació als estímuls detectats. Sovint, aquest canal està fet de materials com el PEDOT:PSS⁸ (poli(3,4-etilèndioxitiòfè) poliestirè sulfonat). Es tracta d'un semiconductor de tipus p, quan es troba oxidat és conductor i quan es troba reduït és aïllant, permetent el control del corrent elèctric a partir de la modulació del seu estat amb estímuls biològics o químics.
- Elèctrode *gate* (G): aquest component controla la circulació del corrent a través del canal. Funciona mitjançant reaccions químiques que es produeixen quan es fa passar corrent. Normalment, aquest elèctrode és un metall conductor com l'or, el platí o l'alumini.
- Electròlit: és el medi on es produeixen les reaccions químiques que canvien la conductivitat del canal i generen una resposta que es pot mesurar.

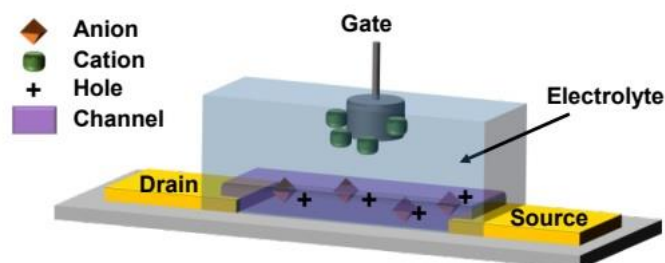


Figura 4 Estructura típica d'OECT⁹

El principal avantatge dels OECTs davant d'altres sistemes radica en la seva excepcional capacitat de detecció en temps real en entorns biològics, mostrant una alta sensibilitat i selectivitat. Això obre la porta a diverses aplicacions^{10,11}, incloent-hi:

- Detecció i monitoratge de biomarcadors en el cos humà.
- Verificació de la qualitat d'aliments i begudes.
- Detecció de contaminants a l'aigua.
- Investigació farmacèutica.
- Integració en dispositius portàtils per a diagnòstic.

3.3.1. PROPOSTA DEL GRUP D'INVESTIGACIÓ

Típicament, la fabricació de l'OECT es basa en la utilització de tècniques com la litografia. Aquesta es tracta d'un procés avançat per crear patrons detallats en superfícies mitjançant màscares i llum per transferir el disseny al material. La seva principal aplicació és en la fabricació de components electrònics i dispositius petits i precisos, com poden ser els sensors, transistors i els OECTs. Aquesta metodologia requereix equipament molt específic i zones de treball molt controlades (sales blanques) on qualsevol partícula/contaminació pot afectar el rendiment del dispositiu. En altres paraules, és complex i a més a més incrementa molt el preu per sensor.

Com s'ha esmentat anteriorment, Nanosensors Group dissenya, fabrica i utilitza sensors d'ultra baix cost que puguin ser utilitzats tant per professionals com en l'àmbit domèstic. L'arquitectura emprada es pot veure en l'article titulat "*Simple Approach for Building High Transconductance Paper-Based Organic Electrochemical Transistor (OECT) for Chemical Sensing*" d'Adil Ait Yazza¹², Pascal Blondeau i Francisco Javier Andrade, membres del grup d'investigació.

En aquesta investigació, es van dissenyar sensors fent servir principalment paper com a substrat. Aquest substrat actua com una base on es construeixen els components del dispositiu. Es van utilitzar màscares de paper microporós per subjectar els elèctrodes, els quals consisteixen en capes d'or i platí dipositades mitjançant la tècnica de *sputtering*, pel fet que la polvorització és més econòmica i ràpida que la litografia. El canal està format per una capa de PEDOT:PSS a la finestra del sensor i una capa de Nafion a la finestra del *gate*. Els detalls específics sobre els reactius usats, el material de cada component i les tècniques emprades seran detallats més endavant a la secció de la part experimental. A la figura 5 es mostren exemples visuals d'aquests sensors:

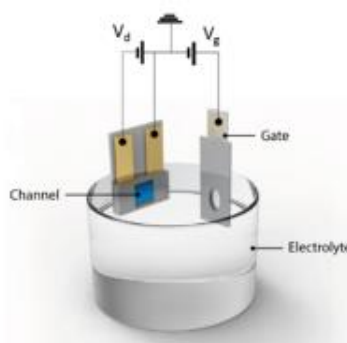


Figura 5 Exemple del set-up dels sensors del paper d'Adil¹²

Els avantatges que representen aquests tipus de sensors respecte a la resta radiquen en la gran amplificació de corrent aconseguida i la consegüent sensibilitat elevada amb una relació senyal-soroll destacada. A això s'ha d'afegir la seva senzilla i reproducible fabricació manual de baix cost.

Amb aquest format, es va aconseguir superar els 40 mS de transconductància, un resultat comparable o superior als OECT de paper més actualitzats en aquell moment. També van mostrar sensibilitats superiors en la detecció de peròxid d'hidrogen i glucosa funcionalitzant el *gate*, obrint noves possibilitats d'aplicacions distribuïdes i d'usos puntuals.

D'altra banda, aquest model i les seves variants necessiten una cel·la electroquímica per poder connectar els elèctrodes d'or i el *gate* de platí. Amb el disseny totalment vertical, s'intenta eliminar la necessitat d'aquesta cel·la unificant els tres elèctrodes en una única estructura. Per tal de connectar iònicament el canal i el *gate*, s'ha introduït una membrana electrolítica sòlida mitjançant la deposició de Nafion a la part posterior del *gate*. El disseny bàsic d'aquest nou sensor és el de la següent figura 6:



Figura 6 Primers sensors OECT de format totalment vertical

4. PART EXPERIMENTAL

En aquesta secció, s'ofereix una visió general dels mètodes experimentals emprats per a la fabricació i caracterització dels sensors desenvolupats. A més, es proporciona una descripció concisa de cada reactiu, així com els objectius específics per als quals van ser utilitzats. S'expliquen detalladament els passos seguits en el procés de muntatge dels sensors, incloent-hi els canvis realitzats en comparació amb els procediments anteriors, amb la finalitat de millorar els resultats obtinguts.

4.1. REACTIUS

Prèviament a la descripció dels materials i productes químics emprats, és essencial fer constar que aquests són de grau analític i van ser adquirits pel grup d'investigació a Sigma-Aldrich (Merck, Espanya)¹³. Tot i que en alguns ja es troba especificat, durant tot el procés de manipulació s'han utilitzat guants de làtex per raons de seguretat i de preservació de la qualitat dels reactius.

4.1.1. ELÈCTRODES D'OR I PLATÍ

Els elèctrodes utilitzats en els sensors consisteixen en capes d'or i platí amb un gruix de 100 nm, produïdes internament al campus i dipositades sobre el paper. Per a la seva preparació, s'obtenen cercles de 10 cm de diàmetre de paper microporós, que són portats al Servei de Recursos Científics i Tècnics per adherir l'or i el platí mitjançant la tècnica de *sputtering*. Posteriorment, els elèctrodes es retallen amb les mides adequades segons les necessitats de cada experiment. Cal tenir en compte que durant tota la manipulació és imprescindible fer servir guants per evitar la reducció de la seva capacitat de resposta.

El *sputtering* és una tècnica per dipositar materials com metalls i òxids en capes primes i uniformes sobre superfícies. Mitjançant partícules d'alta energia que colpegen un material inicial (target), s'alliberen àtoms que s'enganxen al substrat per formar la capa desitjada. Aquest procés es realitza en un entorn controlat i s'utilitza àmpliament en microxips, sensors i capes de protecció.

4.1.2. PEDOT:PSS

La tinta conductora usada per connectar els elèctrodes d'or és el PEDOT:PSS, que correspon al poli(3,4-etilèndioxitiòfè) poliestirè sulfonat. Aquest polímer està format per dos ionòmers: el sulfonat de poliestirè, que aporta la càrrega negativa, i el polímer conjugat poli(3,4-etilèndioxitiòfè), el qual transporta les càrregues positives. Les concentracions principals utilitzades han estat del 3-4% i d'1%, tot i que alguna vegada l'experiment s'ha realitzat a una concentració del 0,8%. Cal destacar que la tinta amb una concentració del 3-4% és un producte

corrosiu, la qual cosa requereix l'ús de guants i mascareta per a la seva manipulació amb seguretat. La figura 7 mostra la seva estructura química:

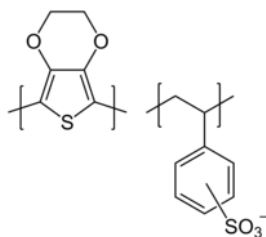


Figura 7 Estructura química del PEDOT:PSS

4.1.3. NAFION

L'elèctrode de platí incorpora dues capes de Nafion, una com a membrana selectiva d'ions a la finestra del sensor i una altra a la part de darrere com a separació física amb l'or i també com a connexió iònica. Aquest reactiu és un copolímer d'àcid perfluorosulfònic (PFSA) i politetrafluoroetilè (PTFE), amb principal aplicació com a electròlit sòlid conductor de cations. No obstant això, segons el seu grau, també pot ser utilitzat per altres funcions. Les concentracions emprades en els sensors han estat del 5% i el 10%. És important tenir en compte que aquestes solucions poden irritar, així que s'han pres les mesures de seguretat pertinents, com fer servir guants, mascareta i ulleres de protecció durant la seva manipulació. La figura 8 mostra la seva estructura química:

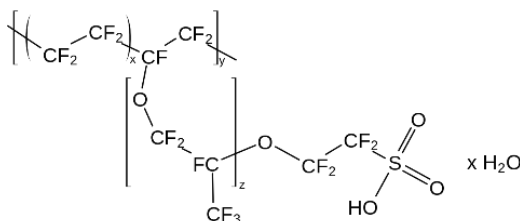


Figura 8 Estructura química del Nafion

4.1.4. TAMPÓ FOSFAT SALÍ

Durant l'experimentació, s'utilitza un medi anomenat PBS o tampó fosfat salí per realitzar la transconductància i els diferents calibratges amb peròxid d'hidrogen. Aquesta solució aquosa salina està composta, segons la recepta del grup, per: 0,2g de KCl, 2,4g de KH_2PO_4 , 8g de NaCl i 14,4g de Na_2HPO_4 , tot dissolt en 1L d'aigua Milli-Q. A més, s'ajusta a un pH de 7,4 amb l'ajuda d'àcid clorhídric i hidròxid de sodi.

4.1.5. PERÒXID D'HIDROGEN

Per fer la calibració, s'usa una dissolució del 30% de peròxid d'hidrogen. Aquest reactiu és corrosiu i pot ser perillós, per la qual cosa és essencial manipular-lo amb guants i ulleres de protecció. La calibració amb peròxid d'hidrogen permet estudiar i quantificar la resposta dels sensors davant

d'una reacció controlada, i s'utilitza com a punt de referència en molts experiments per a avaluar l'eficàcia dels sensors en diferents aplicacions.

D'aquesta dissolució es preparen tres patrons de 5 mL que han de ser fets servir el mateix dia per evitar la seva descomposició en aigua. S'entrasaran fins als 5 mL amb la solució de PBS preparada pel grup. Com cada concentració és 100 vegades més petita que el patró anterior, s'emprarà aquest patró per preparar-lo. Els càlculs utilitzats en la seva preparació són els següents:

$$\mathbf{1M} \quad 5 \text{ mL patró } 1\text{M H}_2\text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1000 \text{ mL dissolució } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2} \times \frac{34,01 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1,11 \text{ g H}_2\text{O}_2} \times \frac{100 \text{ mL}}{30 \text{ mL}} \\ = 0,51 \text{ mL dissolució } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$$

$$\mathbf{10^{-2}M} \quad 5 \text{ mL patró } 10^{-2}\text{M H}_2\text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ uL}}{1 \text{ mL}} = 50 \text{ uL patró } 1\text{M H}_2\text{O}_2$$

$$\mathbf{10^{-4}M} \quad 5 \text{ mL patró } 10^{-4}\text{M H}_2\text{O}_2 \times \frac{1 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ uL}}{1 \text{ mL}} = 50 \text{ uL patró } 10^{-2}\text{M H}_2\text{O}_2$$

4.2. EXPERIMENTACIÓ

En aquest apartat, es presenta una descripció detallada dels experiments realitzats amb el propòsit de caracteritzar i optimitzar el sensor. Cadascun inclou qualsevol condició específica que calgui tenir en compte, així com les fórmules emprades per obtenir els resultats.

4.2.1. RESISTÈNCIA

La resistència és la propietat física que indica l'oposició d'un material al pas de corrent elèctric. En funció de la seva resistència, un material pot classificar-se com a conductor, amb una resistència baixa, o com a aïllant, amb una resistència alta.

La resistència elèctrica es mesura en ohms (Ω) i es calcula mitjançant la llei d'Ohm, que estableix la relació entre la tensió (voltatge) aplicada a un material i la intensitat de corrent que circula per aquest. La llei d'Ohm diu que la resistència (R) és igual a la tensió (V) dividida per la intensitat de corrent (I):

$$\text{Llei d'Ohm: } R = \frac{V}{I}$$

Amb els sensors s'han dut a terme dos tipus de mesura de resistència: resistència estàtica i resistència dinàmica.

4.2.1.1. RESISTÈNCIA ESTÀTICA

Aquesta és la resistència que presenta un material quan se li aplica un corrent continu mentre es troba en un estat de repòs o estacionari, sense que hi hagi cap canvi en la intensitat d'aquest corrent. La mesura de resistència estàtica s'efectua amb un multímetre un cop els elèctrodes han passat pel forn i s'està muntant el sensor. Per observar si presenta variacions, es realitzen altres mesures a intervals de temps determinats.

4.2.1.2. RESISTÈNCIA DINÀMICA

És la resistència que presenta un material quan se li aplica un corrent altern, és a dir, un corrent que experimenta canvis en el seu voltatge. Per realitzar la mesura de resistència dinàmica, es calcula la mitjana de la intensitat de 10 punts de la recta abans de variar el voltatge i a partir de la llei d'Ohm es calcula la resistència.

En la condició "en sec" el sensor es troba subjectat amb les pinces a l'aire, mentre que en la condició "en humit" la finestra del sensor es troba submergida en PBS. D'aquesta manera, es pot comprovar l'efecte de la hidratació del Nafion sobre la resistència. En ambdós casos, les condicions de corrent són les mateixes, amb un voltatge que va des de 0,02V fins a 0,12V, amb increments de 0,02V.

4.2.2. TRANSCONDUCTÀNCIA

La transconductància és una propietat elèctrica important que es fa servir per caracteritzar i avaluar el comportament dels dispositius electrònics, com ara els transistors i els sensors. Es refereix a la relació entre la variació de la intensitat de corrent que passa per un dispositiu i la variació de la tensió aplicada a aquest mateix dispositiu.

En el cas dels sensors, la transconductància és un paràmetre crític en la detecció química, ja que està relacionada amb l'amplificació del senyal i, en última instància, amb la sensibilitat del sensor dels canvis en les variables que es volen detectar. Una alta transconductància en un sensor indica una resposta més ràpida i una millor capacitat de detecció de petites variacions.

Per calcular la transconductància, s'utilitza la fórmula que relaciona la variació de la intensitat de corrent (ΔI) amb la variació de la tensió (ΔV):

$$\text{Transconductància (gm)} = \frac{\Delta I}{\Delta V}$$

Per mesurar-la experimentalment, s'apliquen diferents voltatges al drain, que van des de 0,1V fins a 0,6V, amb intervals de 0,1V, i un voltatge al gate que va de 0V fins a 0,6V, també amb intervals de 0,1V, per a cada valor del drain. De la mateixa manera que amb la resistència, per a cada valor s'obté una mitjana dels últims 5-10 valors de la intensitat de corrent abans del canvi de voltatge.

4.2.3. CALIBRACIÓ AMB H₂O₂

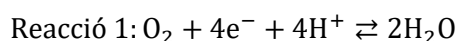
La calibració és el procés que té com a objectiu ajustar i estandarditzar els dispositius per garantir la seva precisió i fiabilitat en les mesures que realitzen. Consisteix a comparar les respostes amb un estàndard de referència conegut i fer els ajustos necessaris per corregir qualsevol desviació o error.

En aquest context particular, la calibració dels OECTs ha tingut l'objectiu de determinar el seu rang lineal i la seva sensibilitat, ja que no hi ha antecedents d'aquest format específic i, per tant, valors de referència disponibles.

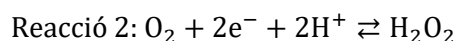
En el procés de calibració dels sensors, s'utilitza el peròxid d'hidrogen (H_2O_2) com a anàlit d'interès. Aquesta substància reacciona amb el platí (Pt) de l'elèctrode, competint amb la reacció de reducció de l'oxigen (ORR)¹⁴, que a més a més, es troba afavorida per la propietat permselectiva del Nafion en eliminar els anions presents a la superfície de l'elèctrode de platí.

Es tracta d'un procés electroquímic crucial que ocorre en presència d'oxigen dissolt a l'electròlit, on l'oxigen accepta electrons i es redueix a ions d'òxid, generant un corrent elèctric. Presenta dues vies de reacció:

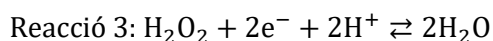
- La via directa o via dels 4 electrons, on l'aigua es forma sense cap classe d'intermediari detectable.



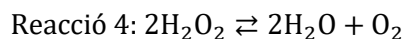
- La via en sèrie o via dels 2 electrons, on es forma aigua amb un intermediari detectable, com és el peròxid d'hidrogen.



Un cop format per reduir-se encara més:

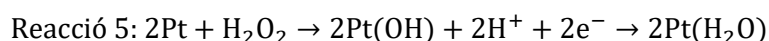


La suma de les reaccions 2 i 3 donen com a resultat la reacció 1. No obstant això, l'intermediari peròxid d'hidrogen pot oxidar-se a oxigen, com a la reacció 2, o desproporcionar en aigua i oxigen en una nova reacció, la reacció 4:

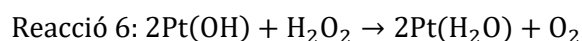


Tot i aquesta reacció, la diferència entre la via dels 4 electrons i la via dels 2 electrons es basa en si es pot detectar o no l' H_2O_2 intermediari.

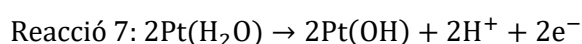
A la superfície del platí, es produeix una reacció on dos àtoms de platí s'uneixen a una molècula de peròxid d'hidrogen, formant dos grups OH adsorbits. Aquests grups OH adsorbits són inestables i es regeneren ràpidament en una reacció de reducció electroquímica, alliberant nous llocs per a una nova reacció de dissociació del peròxid d'hidrogen, la reacció 5.



A potencials positius, el peròxid canvia la seva reacció sobre el platí, oxidant els llocs amb grups OH adsorbits i produint oxigen. Aquests nous llocs són inestables i es tornen a oxidar, possibilitant la reoxidació del peròxid. Això depèn de l'estat superficial del platí i del potencial aplicat. La interacció entre l'aigua oxigenada i la reacció de reducció de l'oxigen crea una competició, conduint a la reducció del potencial del platí i a la seva hidratació. Aquest procés es mostra en les reaccions 6 i 7.



↓



Per portar a terme la calibració, s'han realitzat diferents sèries d'experiments amb addicions de patrons d' H_2O_2 de concentració 10^{-4} M, 10^{-2} M i 1 M preparats el mateix dia de l'experimentació. Per a cada sèrie s'ha corregit la línia base i s'ha calculat la sensibilitat i el rang lineal per a diferents intervals de $\log [M]$. Això s'ha dut a terme per tal d'obtenir una caracterització completa de les respostes dels OECTs en diferents rangs de concentració de peròxid d'hidrogen.

La sensibilitat es refereix al pendent de la recta entre el $\log [M]$ i la mitjana dels deu últims punts de corrent abans de l'addició de peròxid d'hidrogen. Aquest pendent indica la relació entre la concentració del peròxid d'hidrogen i la resposta del sensor en termes de corrent.

D'altra banda, el rang lineal es defineix com el coeficient R^2 de la recta entre els mateixos punts de $\log [M]$ i la mitjana dels mateixos punts de corrent que a la sensibilitat. Aquest proporciona una mesura de la proximitat de la recta als punts experimentals i indica la qualitat de l'ajustament lineal. Quan s'aproxima a 1 significa que la recta s'ajusta molt bé als punts, indicant un rang lineal altament precís i una resposta del sensor lineal amb el rang de concentració del H_2O_2 .

El càlcul d'aquests dos paràmetres permet identificar les condicions òptimes d'utilització i garantir el funcionament fiable del sensor en les seves aplicacions pràctiques.

4.3. PROCÉS DE MUNTATGE

4.3.1. SENSORS

El procés de preparació dels sensors es realitza íntegrament amb guants, pels mateixos motius que s'han esmentat anteriorment a l'apartat de reactius. A continuació, es descriurà pas a pas tot el procediment experimental, en el qual es preparen per separat els elèctrodes S-D i G. Els passos són els següents:

1. Primerament, es marca i retalla cada màscara i elèctrode, els quals s'anomenen: Pt pel de platí, Au1 per l'elèctrode d'or de $0,5 \times 3$ cm i Au2 al de $0,5 \times 2,2$ cm. En el cas de les màscares s'anomenen com: PM1 per la de $1 \times 3,5$ cm, PM2 per la de $1 \times 1,7$ cm, PM3 per la de $1 \times 1,4$ i PMW per la de $1 \times 1,4$ cm que, a diferència de l'anterior, se li fa una finestra de 3 mm de diàmetre a l'interior. La figura 9 mostra les dimensions de cada component.

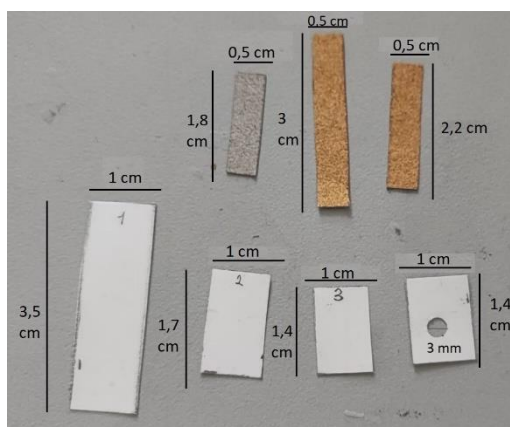


Figura 9 Màscares i elèctrodes retallats

2. Seguidament, amb l'ajut de dos suports, es col·loca Au2 amb la meitat subjectada pel material emprat i l'altra meitat a l'aire. Aquesta disposició permet una millor evaporació dels solvents i la formació d'una capa més homogènia, posant la cara amb l'or cap a terra. Amb una micropipeta s'afegeixen 5uL de PEDOT:PSS de concentració 3-4%, intentant distribuir-ho uniformement per la part inferior de l'elèctrode. Un cop afegit, s'introdueix al forn durant 20 minuts a 100 °C per assecar la tinta conductora. La figura 10 mostra el canvi del PEDOT:PSS abans i després del forn.



Figura 10 Diferència del PEDOT:PSS abans i després del forn

3. Aprofitant que Au2 es troba al forn, s'enganxa l'elèctrode Pt a la màscara PMW, amb la cara de platí cap a la part de la finestra tapant-la totalment. Un cop s'ha col·locat, se subjecta amb una pinça per la part del paper i amb una micropipeta s'afegeixen 5uL de Nafion al 10% a la part inferior de l'elèctrode. Es deixa assecar com a mínim 10 minuts tapat amb un cristal·litzador. La figura 11 mostra el resultat.



Figura 11 Addició de Nafion a la part posterior del Pt

4. A continuació, s'agafa l'elèctrode Au1 i la màscara PM1 i s'adhereixen, coincidint amb la part superior de les dues parts. Un cop realitzat, es col·loca la màscara PM2 deixant entre 0,5 i 0,8 cm de l'elèctrode exposats. En la figura 12 s'observa aquest pas.

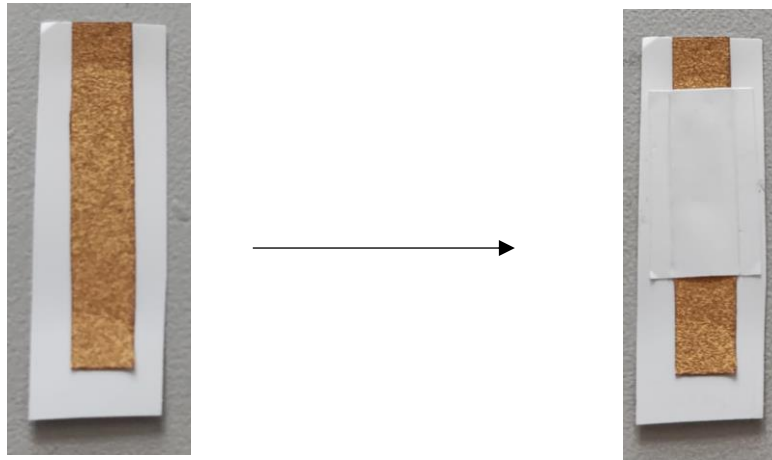


Figura 12 Col·locació d'Au1 a PM1 i de PM2 per sobre

5. Es col·loca Au2 sobre Au1 de manera que la part amb PEDOT:PSS i la superfície d'or del primer elèctrode estiguin en contacte. Seguidament es col·loca PM3 sobre Au2, de forma que quedi la part superior lliure per poder connectar-la a l'instrument i la part inferior per poder mantenir contacte amb l'elèctrode de platí, tot això subjectat a la màscara PM2. La figura 13 mostra aquesta disposició.



Figura 13 Col·locació d'Au2 i de PM3

6. Tot seguit, es diposita el platí, amb la màscara i el Nafion, sobre Au2, de manera que el Nafion es trobi en contacte amb Au2 i la cara de la finestra a la part superior. A continuació, amb l'ajut d'unes tisores, es retallen les parts sobrants de les tres màscares. Un cop retallades, s'intenta treure l'aire entre els elèctrodes i les diferents PM amb les pinces. La figura 14 mostra la col·locació abans i després de retallar-la i segellar-la.

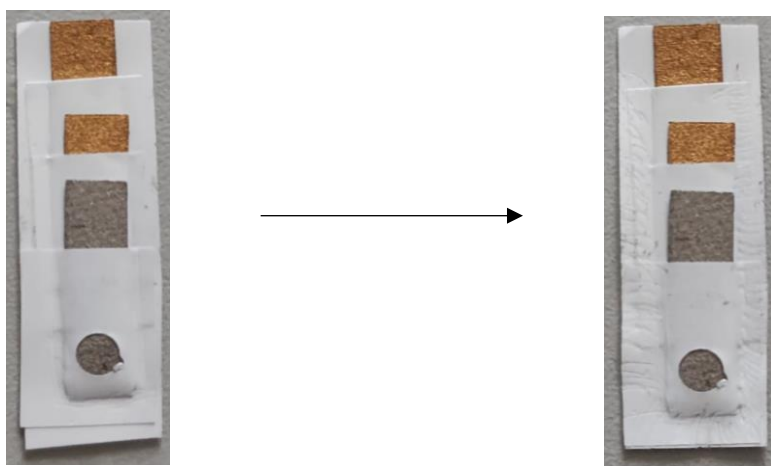


Figura 14 Col·locació de l'elèctrode de Pt abans i després de retallar-la i segellar-la.

7. Amb l'ajut d'una punta de pipeta i una pinça, es diposita LOCTITE (adhesiu instantani) a les vores, amb major intensitat a les puntes. També una línia a Pt i Au2, si és possible a Au1. S'asseca durant 20 minuts. Finalment, es retola el sensor, s'afegeixen 5uL de Nafion 10% a la finestra i es deixa assecar durant dues hores sota un dels cristal·litzadors. La figura 15 mostra l'inici i el final d'aquest darrer pas.

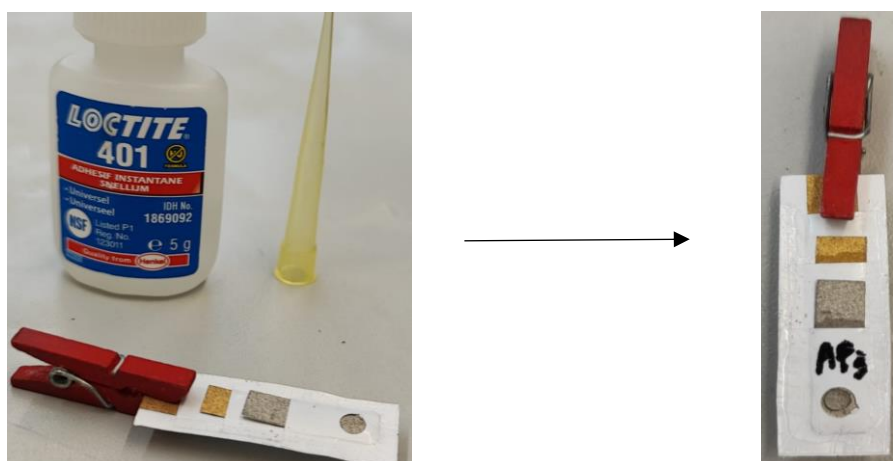


Figura 15 Preparació per l'addició de LOCTITE i resultat final del sensor.

Durant el transcurs de l'experimentació es va observar que aplicar pressió al sensor, reduint el canal i augmentant la superfície de contacte dels elèctrodes amb aquesta, millorava la resposta obtinguda. Per poder aplicar-la i dur a terme els diferents experiments va ser necessària la incorporació d'unes pinces que estrenyen el sensor.

Aquestes pinces han estat dissenyades i preparades per Xènia, una membre del grup de Nanosensors que s'encarrega de la impressora 3D¹⁵. Estan fabricades amb resina ABS (acrilonitril butadiè estirè)¹³, un material termoplàstic àmpliament utilitzat en aplicacions d'emmotllament per injecció. Aquest tipus de resina es caracteritza per tenir un rendiment i una resistència moderats, la qual cosa les fa idònies per a aquesta aplicació.

S'han utilitzat diferents combinacions amb 2, 4 i 6 pinces, tot i que es va determinar que l'òptima és la de quatre: dues per sota de la finestra i dues per sobre. En la figura 16 es poden observar una fotografia de les pinces fetes servir i la seva col·locació de les pinces en el sensor.

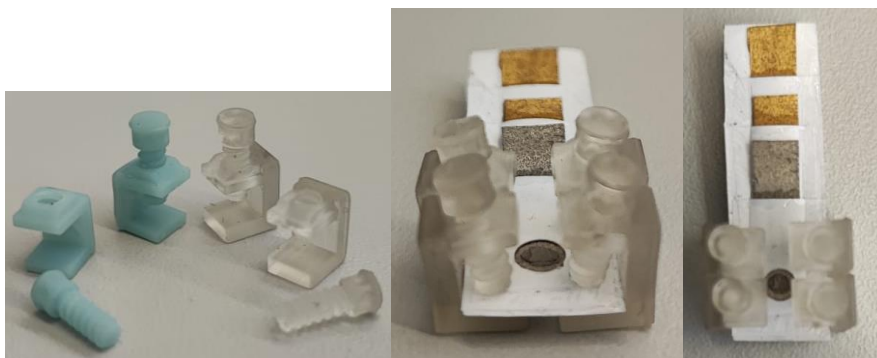


Figura 16 Pincas col·locades sobre el sensor abans de l'experimentació

Es va observar que, a mesura que s'utilitzaven en els experiments, algunes pincas començaven a deformar-se lleugerament a causa de la pressió exercida sobre el sensor. Per aquest motiu, es va decidir canviar el seu disseny per un amb un gruix una mica més gran per intentar evitar aquesta deformació.

4.3.2. INSTRUMENTACIÓ I SET-UP

Per a la realització de l'experimentació, s'usen equips de dues marques diferents. La *power supply* (TENMAXX, Element14®, Newark, New Jersey, USA)¹⁶ aplica la rutina de corrent programat prèviament amb Python, mentre que l'amperòmetre (Keithley Instruments, Cleveland, OH, USA)¹⁷ es fa càrrec de mesurar la resposta del sensor a aquesta rutina. A més, s'utilitzen agitadors magnètics, imants, peus de rei, nous, pincas i cables per connectar el sensor als instruments esmentats.

El muntatge es tracta d'un circuit de corrent tancat en tots ells, depenent de l'experiment es connecten dues o tres pincas: per a la mesura de resistència només es connecten les pincas al *source* i al *drain*, per la transconductància i la calibració amb H_2O_2 s'afegeix la connexió al *gate*.

Un circuit obert és quan no hi ha una connexió completa entre els elements del circuit, i, per tant, el corrent no pot circular. Això significa que el camí per on el corrent hauria de fluir no està completament connectat, per tant, no es produeix cap flux de corrent i el potencial a través del circuit és constant.

En canvi, un circuit tancat és quan hi ha una connexió completa i ininterrompuda entre els elements del circuit, permetent que el corrent circuli d'un punt a un altre. En un circuit tancat, el corrent pot fluir des del punt d'origen fins al punt de destí, passant per tots els components al llarg del camí.

L'ús d'un circuit tancat en l'experiment té diverses conseqüències importants. Primer, permet que el corrent flueixi a través del sensor i altres components, i això permet mesurar la resposta del sensor a la rutina de corrent programat. A més, un circuit tancat assegura que no es perd corrent en el camí i que totes les parts del sistema estiguin correctament connectades. Això és fonamental per obtenir resultats precisos i fiables, ja que qualsevol interrupció en el circuit podria afectar les mesures i conduir a resultats incorrectes o incoherents.

En el nostre cas ens referim a l'elèctrode S al que es troba connectat al potencial positiu i a la part del darrere del sensor, en canvi, ens referim a l'elèctrode D al connectat al potencial positiu i a la

part de davant del sensor. S'ha optat per aquesta metodologia per establir un flux de corrent en direcció contrària, amb l'objectiu de facilitar l'atracció dels cations presents a la mostra. Aquest enfocament millora la resposta del sistema a través d'aquest flux de corrent específic.

La figura 17 mostra les connexions del circuit a partir del diagrama i el circuit al laboratori. Ha d'esmentar-se que referenciar tot el circuit al mateix terra és crucial, ja que assegura la integritat del circuit. Tots els components es refereixen al mateix punt de referència, garantint coherència i exactitud en les mesures. Aquesta referència precisa és fonamental per obtenir dades fiables i garantir l'èxit dels experiments.

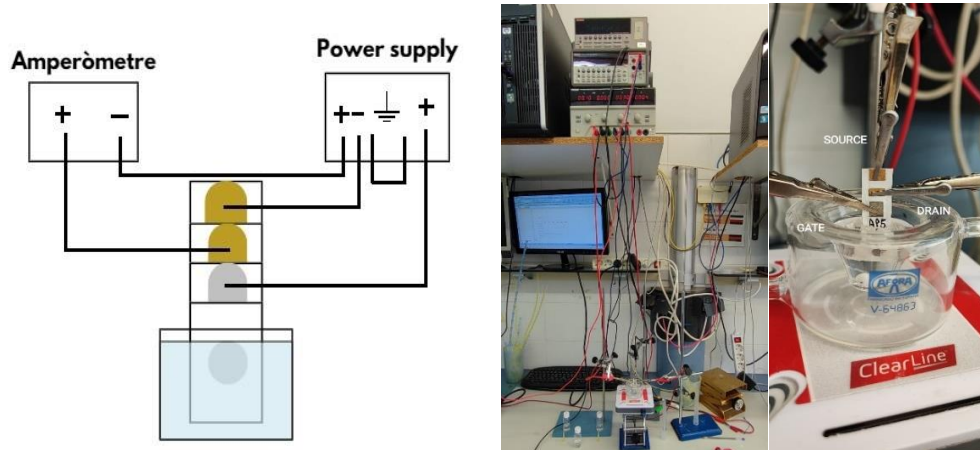


Figura 17 Diagrama de les connexions del circuit i circuit experimental al laboratori.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1. PRIMERS SENSORS OECT

Com la proposta del format totalment vertical i compacte és nova, no hi ha referències per poder comparar els resultats. És per això que es va agafar com a referència el treball d'Adil¹², pel fet que els materials són els mateixos i el procediment de fabricació és semblant en alguns aspectes, a més d'ajudar a comprendre millor el comportament dels materials i l'efecte de les diferents etapes de fabricació en les característiques i rendiment dels sensors.

La fabricació d'aquests sensors és relativament més senzilla com s'ha mostrat anteriorment a la figura 5. El procés de fabricació del seu *gate* de platí es diferencia en el fet que només porta Nafion a la finestra i té una màscara més de paper. Pel que fa al del S-D, es tracta del mateix paper microporós amb or al qual se li ha aplicat tires de cinta adhesiva de 0,5 mm d'ample cada 8 mm per separar cada elèctrode. S'afegeix PEDOT:PSS a la finestra i es deixa al forn de la mateixa manera que es fa al de format vertical.

La caracterització completa d'aquests sensors horitzontals es mostra a la figura 18 i els diferents valor a la Taula 2. La resistència dinàmica assolida va ser de l'ordre de 10 Ω , per tant, es van aconseguir valors propers als comparats que són de l'ordre d'11 Ω , totes resistències prou baixes. Els resultats obtinguts en la transconductància eren diferents dels valors màxims obtinguts en l'anterior investigació, que van arribar a 24,5 mS amb condicions experimentals semblants. Els valors màxims assolits es van apropar a 7 mS, lluny del resultat desitjat.

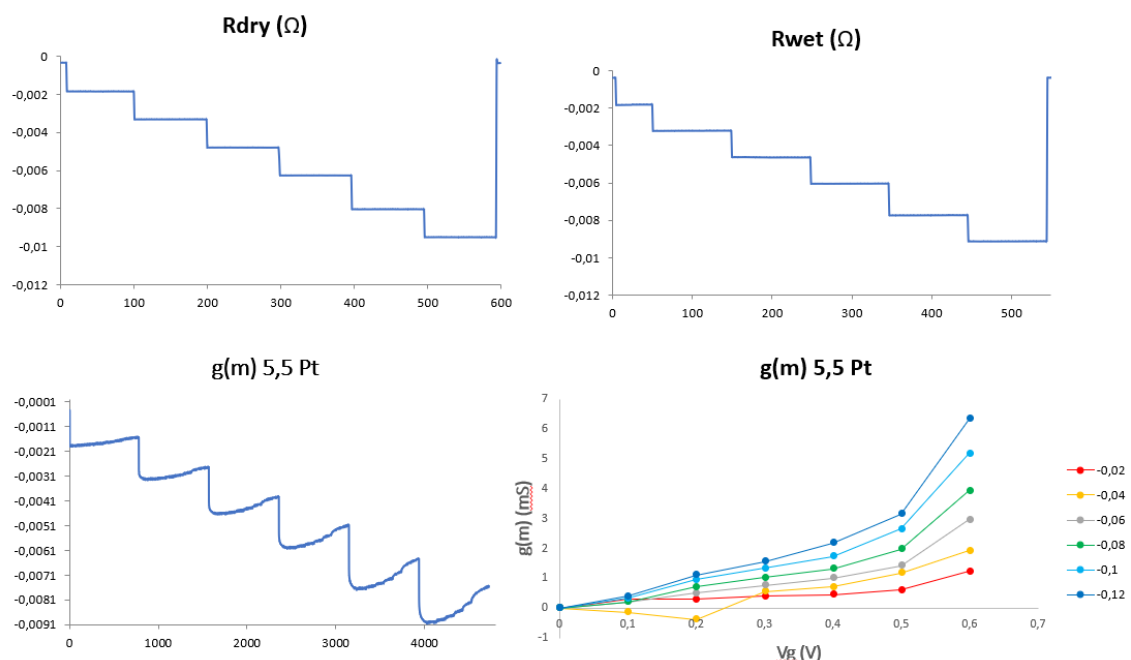


Figura 18 Caracterització del sensor. Condicions experimentals: 5 mL PBS pH 7,4, sensor Au 5,5 PEDOT:PSS 1% 1,5 μ L, gate Pt. Potencial al gate (V_g) de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V. Potencial al drain (V_d) de -0,02V a -0,12V amb salts de -0,02.

Taula 2 Valors màxims i mínims i condicions experimentals

		Vg 0,6 V		Experimental Conditions
Rdry (Ω)	Rwet (Ω)	g(m) min -0,02 V (mS)	g(m) max -0,12 V (mS)	PBS Ph 7,4, OECT 5,5, PEDOT:PSS 1% 1,5 μ L
12,22	12,68	1,23	6,34	

A continuació, es va realitzar una calibració amb peròxid d'hidrogen, amb condicions experimentals diferents, però es van obtenir resultats semblants de sensibilitat en un rang lineal més reduït. Es va obtenir una sensibilitat de 2,1 mA/dec en un rang de -3 a -2 i un coeficient estequiomètric de 0,9972. La següent figura 19 mostra els salts de potencial i les condicions d'experimentació:

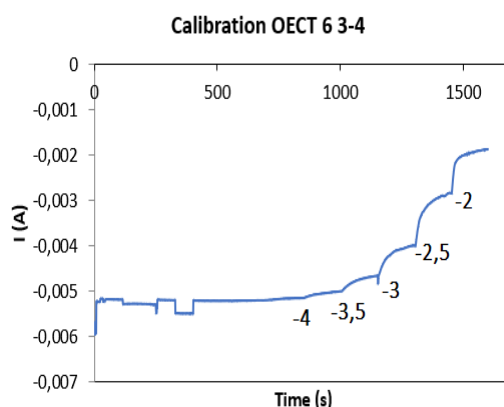


Figura 19 Gràfica de la calibració amb H_2O_2 . Les condicions experimentals són: 5 mL de PBS pH 7,4, concentració H_2O_2 en escala logarítmica de -6 a -2, gate de Pt, OECT 6 3-4 amb 5 μ L de PEDOT:PSS 3-4%, Vg 0,6V i Vd -0,12V.

Un cop portada a cap aquesta experimentació, es va començar el disseny del format vertical i la seva experimentació.

5.2. OECT DE FORMAT TOTALMENT VERTICAL

Aquesta part de l'experimentació es divideix en tres fases principals:

- Primers sensors: en aquesta secció, es mostren les condicions dels primers sensors i els primers resultats obtinguts, a partir dels quals es planteja tota l'experimentació.
- Optimitzacions del sensor: durant aquesta fase, s'explica detalladament les diverses etapes d'optimització que es van dur a terme amb els sensors de format vertical.
- Calibracions amb peròxid: en aquesta etapa, es van efectuar les calibracions amb peròxid d'hidrogen (H_2O_2) emprant els sensors optimitzats. Es mostren els resultats de les mesures realitzades amb H_2O_2 i s'analitza la resposta dels sensors davant d'aquest estímul.

5.2.1. PRIMERS SENSORS

A l'inici, els sensors no tenien les mesures presentades a la part experimental, a mesura que es realitzava l'experimentació es van optimitzar per facilitar el procés de manipulació i fabricació.

Les experimentacions amb aquests primers sensors van incloure la mesura de resistència dinàmica en medi sec i humit, així com la mesura de la transconductància. A causa de l'efecte d'hidratació del Nafion, el valor de la resistència en medi sec i humit va variar.

Aquesta hidratació té un impacte en el comportament i el rendiment del sensor. En inflar-se, el Nafion permet la penetració d'altres ions a la seva estructura, cosa que incrementa la conductivitat iònica. Això millora la mobilitat dels ions i facilita el transport de càrregues, augmentant la conductivitat i la resposta del sensor. No obstant això, un excés d'hidratació pot provocar la degradació prematura de la capa a causa de les expansions i contraccions constants del Nafion.

Per apreciar aquest efecte, es va condicionar el sensor en 5 mL de PBS aplicant un voltatge constant fins a obtenir un valor de resistència constant. Els resultats aconseguits van ser de 46,1 Ω en medi sec i de 39 Ω en medi humit. S'observa que els valors de resistència duplicaven els obtinguts en el format horitzontal, pot ser degut a la mateixa estructura del sensor, pel fet que la nova disposició dificulta la connexió entre els elèctrodes i el canal, reduint el flux, disminuint la conductivitat i augmentant la resistència, la qual cosa va motivar l'augment del corrent de la transconductància de -0,02 V a -0,12 V. La figura 20 mostra aquest resultat:

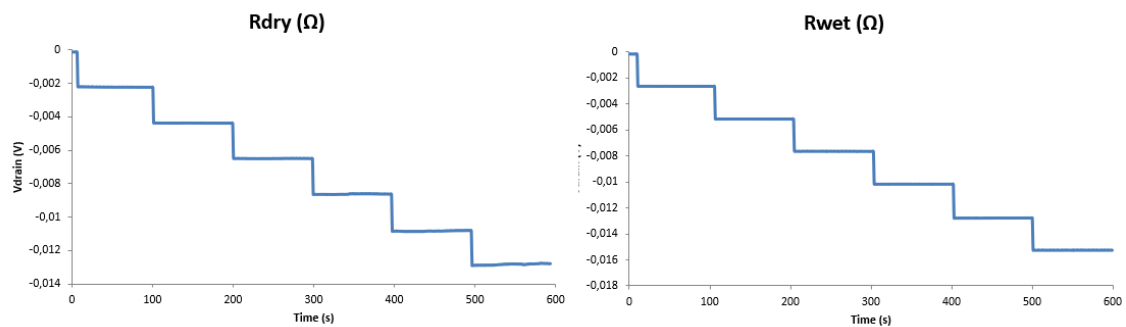


Figura 20 Gràfiques de resistència dinàmica en sec i en humit.

Pel que fa a la transconductància, es va observar que no s'apreciaven salts de potencial amb la variació del corrent i que els valors assolits no arribaven a 1 mS. Es mostra la gràfica a la figura 21:

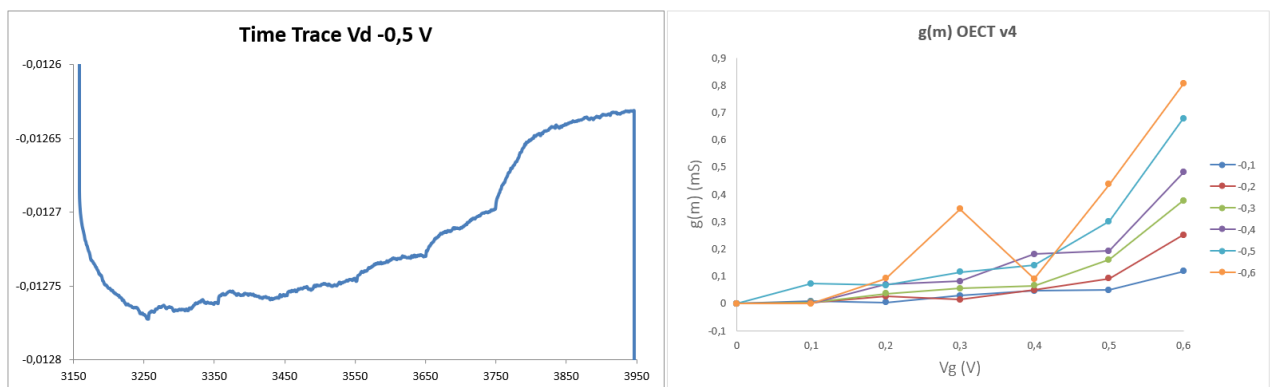


Figura 21 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 10 μ L de PEDOT:PSS 1%, dues capes de Nafion 5% de 5 μ L cadascuna al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,6V amb salts de -0,1V

Davant d'aquests resultats inicials insatisfactoris, és possible que siguin causats per la formació irregular de la capa de PEDOT:PSS i, per tant, una connexió no òptima, pel fet que el format

vertical canvia totalment el canal. També pot implicar dificultats en el pas de l'electròlit a l'estructura del sensor, així com la capa irregular de Nafion a la finestra, en comparació amb el format horitzontal d'Adil. Tot això, forma el problema més greu que tenim: el gating, ja que sembla que el *gate* de Pt no te prou força per empènyer els ions cap al canal. Per aquest motiu, es va prendre la decisió d'optimitzar diversos aspectes per millorar-los i permetre una millor realització de les calibracions. Aquests aspectes es dividiran en tres categories: canal (PEDOT:PSS), pont (Nafion) i altres optimitzacions més generals.

5.2.2. OPTIMITZACIONS GENERALS

L'objectiu d'aquest subapartat és comentar els diferents canvis realitzats durant l'experimentació amb els sensors.

El primer canvi s'ha esmentat anteriorment, les dimensions dels components dels sensors van ser reduïdes amb l'objectiu de facilitar la seva manipulació durant el procés de fabricació, augmentant també la superfície de contacte entre els elèctrodes.

Durant l'experimentació, una gran part dels sensors no es podien tornar a fer servir després de la transconductància; calia assecar-los amb N₂ en acabar o, en alguns casos, no es podia arribar a completar la transconductància a causa de la humitat als elèctrodes. La inclusió de les pinces va ajudar en gran manera a evitar-ho, però també calia prestar molta més atenció durant la fabricació de cadascun i afegir una línia d'adhesiu a cada elèctrode.

Aquest canvi va provocar una reducció de la tensió màxima aplicada, passant de 0,6 V a 0,5 V. La diferència entre els valors obtinguts no era excessivament significativa, tot i que quan el sensor s'humitejava, aquesta variació de 0,1 V comportava una reacció amb les pinces que dificultava el seu funcionament. A més a més, alguns sensors quedaven saturats en aquestes condicions i no podien tornar l'estat inicial.

5.2.3. OPTIMITZACIÓ DEL NAFION

5.2.3.1. CAPES

La configuració inicial dels sensors OECT incloïa dues capes de Nafion a la part posterior de l'elèctrode de platí i una altra a la finestra. Això comportava un augment del gruix del pont, i aquest increment pot tenir diverses implicacions en el rendiment del sensor. En teoria, la mida pot influir directament en el *gating* aconseguit, pel fet que a l'augmentar el gruix el *gate* ha de fer més força per aconseguir empènyer els ions. Per altra banda, es podria esperar que l'estabilitat i la durabilitat millorin, ja que una capa més gruixuda pot resistir millor la degradació.

en els següents aspectes: sensibilitat, estabilitat i durabilitat. Si aquesta augmenta, es pot esperar un increment de la sensibilitat a mesura que creix l'àrea d'interacció entre el canal i l'electròlit. De manera similar,

Per aconseguir aquesta optimització, s'han fabricat sensors amb dues capes de Nafion, amb una sola capa i sense cap capa a la finestra. Els resultats d'aquestes diferents configuracions es mostren a les figures següents:

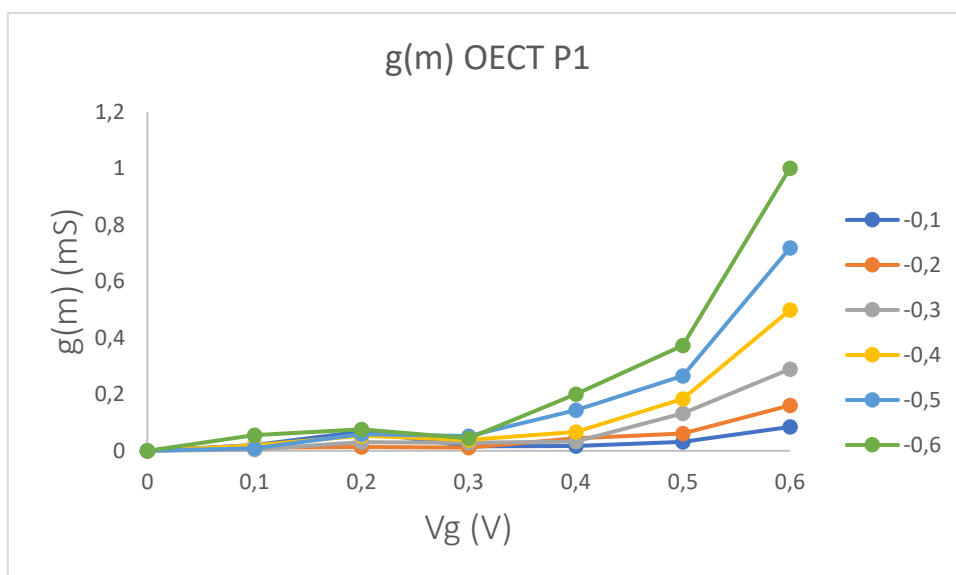


Figura 22 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 10 μ L de PEDOT:PSS 1%, una capa de Nafion 5% de 5 μ L al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,6V amb salts de -0,1V

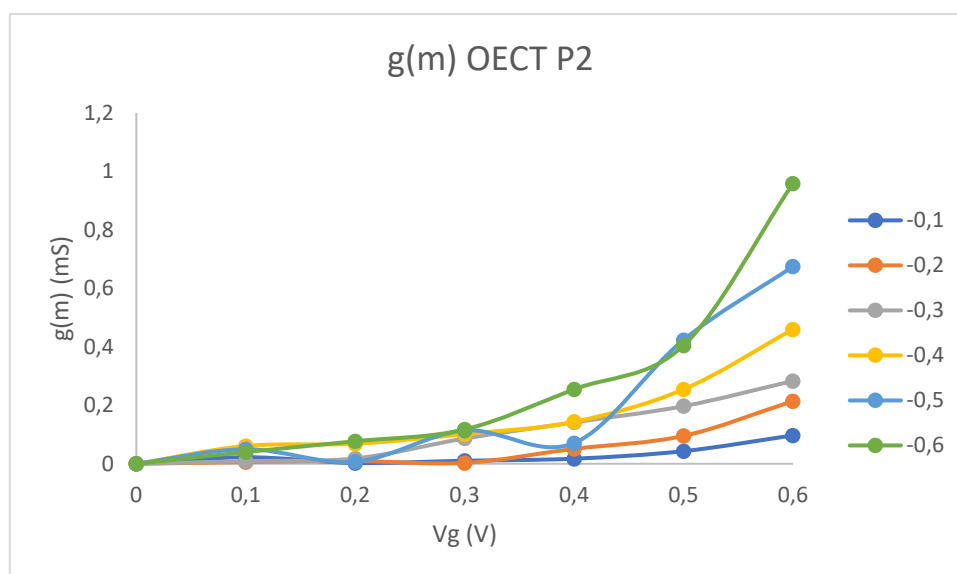


Figura 23 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 10 μ L de PEDOT:PSS 1%, una capa de Nafion 5% de 5 μ L al revers de l'elèctrode de Pt i cap a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,6V amb salts de -0,1V

Si es comparen els resultats de les figures 21-23, amb dues capes, una i una sense res a la finestra respectivament, es pot apreciar que cap opció proporciona una resposta satisfactòria. Cap presentava una separació clara dels valors per als diferents potencials, ni tampoc uns valors significativament superiors. Es va decidir eliminar l'opció de només una capa i sense res a la finestra, ja que els elèctrodes es mullaven completament i es perdia aquesta primera selecció d'anions i cations.

Entre les configuracions d'una o dues capes, es va determinar que el gruix del pont no afectava significativament aquest tipus de sensor, pel fet que s'obtenien resultats pràcticament idèntics. Per tant, la diferència no era significativa i es va optar per utilitzar una sola capa.

5.2.3.2. CONCENTRACIÓ

Gràcies a la seva estructura, el Nafion actua com una barrera selectiva d'ions, en aquest cas, impedit el pas dels anions. La concentració aplicada pot afectar aquesta selectivitat, així com l'estabilitat, durabilitat i sensibilitat. Una concentració massa baixa pot comprometre la selectivitat, permetent el pas dels anions i fins i tot d'espècies iòniques no desitjades. D'altra banda, una concentració elevada comporta una capa més gruixuda, influint en les característiques del sensor. Per altra banda, s'ha vist que en reduir el nombre de capes de Nafion, els sensors comencen a mullar-se durant l'experimentació, a més de perdre força de gating. Per això es decideix comprovar l'efecte d'augmentar la concentració, pel fet que també comporta un augment de la viscositat que pot afectar negativament la velocitat, la sensibilitat i l'eficàcia global del sensor, reduint la seva capacitat per detectar i respondre als canvis a la mostra, a canvi d'augmentar també el gruix en el mateix nombre de capes.

Al nostre laboratori, disposem de Nafion al 5% i al 10%. Així, el pas següent va consistir en la preparació de sensors amb diferents configuracions de concentració per comprovar aquest efecte. Concretament, es van preparar amb una capa de 5%, una de 10%, i una combinació amb una capa de 10% a l'elèctrode i una de 5% a la finestra.

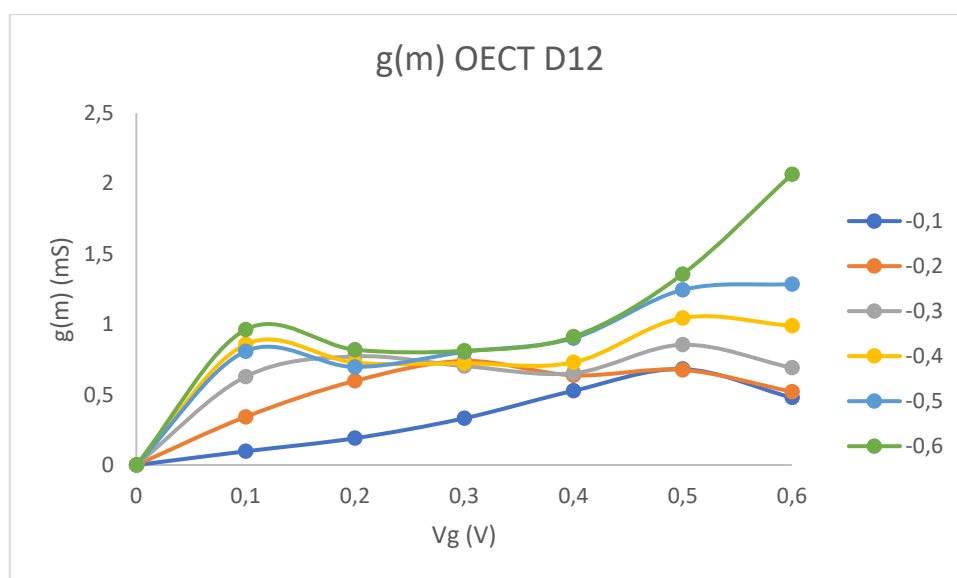


Figura 24 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μ L de PEDOT:PSS 1%, una capa de Nafion 10% de 5 μ L al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,6V amb salts de -0,1V

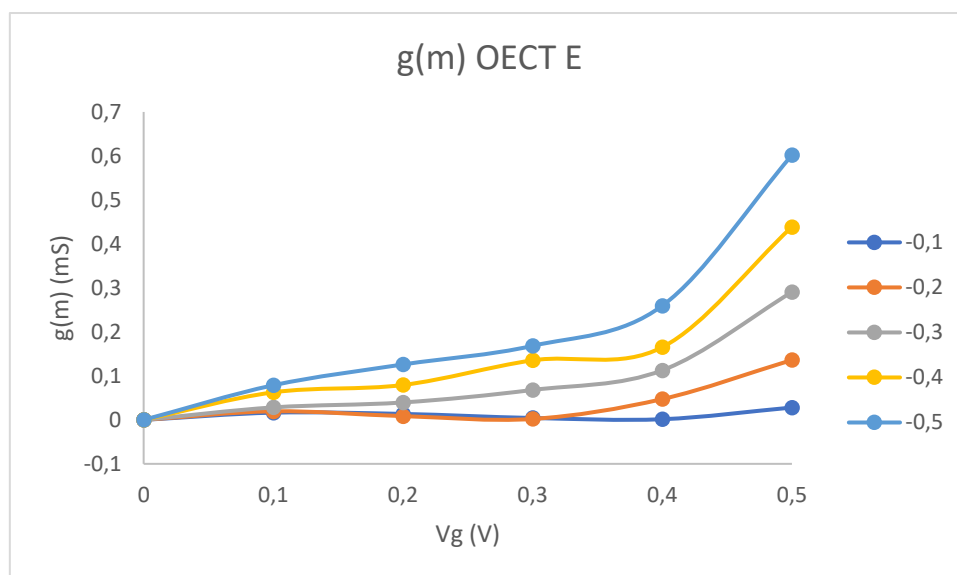


Figura 25 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μ L de PEDOT:PSS 1%, una capa de Nafion 10% de 5 μ L al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μ L de Nafion 5% a la finestra. Vg de 0V a 0,5V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,5V amb salts de -0,1V

Si comparem els resultats de les figures 22, 24 i 25 es poden observar diferències notables. La millor separació, segons els potencials aplicats, es presenta en la configuració amb concentracions diferents de Nafion en el mateix sensor; d'altra banda, també es tracta de la configuració amb valors més baixos. La configuració amb Nafion al 5%, que es va presentar prèviament, no ofereix una resposta satisfactòria en termes de separació, lectura i valors obtinguts, i per tant es descarta. D'altra banda, la configuració amb Nafion al 10% no aconsegueix la separació desitjada, però exhibeix una forma de gràfica on es poden apreciar dos màxims i, per tant, dues diferències de potencial adequades per a la calibració amb peròxid.

Un altre aspecte a considerar és la diferència de gruix entre les dues concentracions, ja que la concentració al 10% és significativament més gruixuda que la del 5%, el que augmenta la dificultat d'aplicació de la capa. Malgrat això, s'ha decidit utilitzar la concentració més elevada.

5.2.4. OPTIMITZACIÓ DEL PEDOT:PSS

5.2.4.1. DISSENY I DISPOSICIÓ

Els dos primers sensors verticals dissenyats estaven recoberts amb una capa de PEDOT:PSS als dos elèctrodes d'or. Aquesta configuració va mostrar una resistència elevada, en comparació a la literatura, la qual va influir en el resultat de la mesura de la transconductància i en la seva baixa reproductibilitat. La disposició del canal és de gran rellevància, pel fet que les diferents capacitats *gate*-canal i d'amplificació de senyal permeten que els sensors operin a tensions baixes i ofereixin una gran amplificació del senyal, per tant, la transconductància pot ser alta⁹. A la figura 26 es pot observar que el senyal sembla presentar-se només en les diferències de potencial més altes de cada interval, que, per altra banda, són les de menys control del sistema.

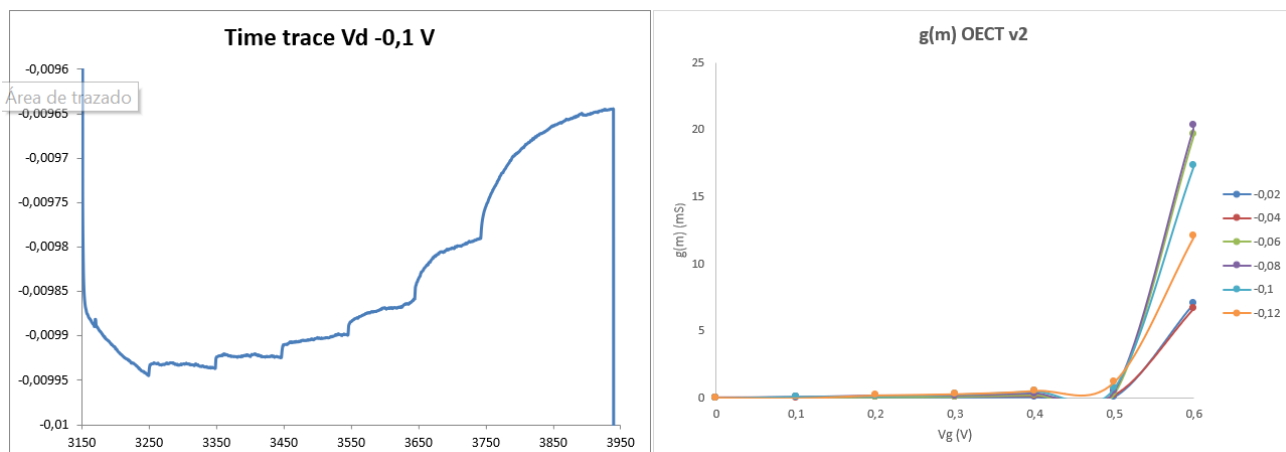


Figura 26 Gràfic de transconductància de l'OECT amb PEDOT:PSS als dos elèctrodes. Les condicions experimentals són: 5 μL de PEDOT:PSS 1% a cada elèctrode d'or, dues capes de Nafion 5% de 5 μL cadascuna al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μL més a la finestra. V_g de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i corrent al drain (V_d) de -0,02V a -0,12V amb salts de -0,02.

Considerant que els elèctrodes consisteixen fonamentalment en paper de filtre amb una capa d'or/platí fixada a la seva superfície, quan el PEDOT:PSS s'afegeix i s'asseca al forn, aquest s'absorbeix a la mateixa superfície, amb la possibilitat d'afectar la capa metàl·lica. La regió inferior on es va aplicar aquest revestiment correspon a la cara amb or de l'elèctrode Au1 i la part posterior sense metall de l'elèctrode Au2. A causa d'aquests experiments i aquests factors, es va prendre la decisió de mantenir el mateix volum total de 10 μL de PEDOT:PSS només a l'elèctrode Au2. El resultat d'aquest enfocament s'ha exposat prèviament a la figura 21.

5.2.4.2. VOLUM

L'últim aspecte considerat per optimitzar del PEDOT:PSS és el volum afegit al sensor. Inicialment, s'afegien 5 μL als dos elèctrodes d'or i ràpidament es va estandarditzar a 10 μL a Au2 i res a Au1, ja que la primera configuració presentava una resistència massa elevada i, per tant, una baixa sensibilitat. Després de l'experimentació amb el sensor v4 (figura 21), es va decidir comprovar si aquests 10 μL eren adequats o bé podien reduir-se per tal de millorar la resposta. El resultat es mostra a la següent figura 27:

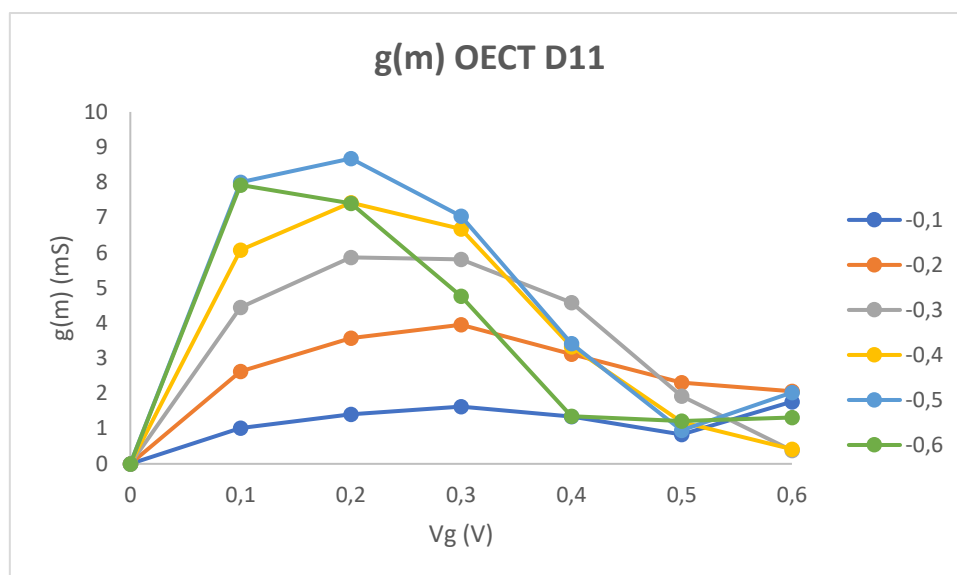


Figura 27 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μL de PEDOT:PSS 1%, Nafion 10% de 5 μL al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μL més a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,6V amb salts de -0,1V.

Comparant els dos volums i les gràfiques obtingudes per a cada cas, es pot observar que amb el volum més baix, la separació i, per tant, la lectura dels valors per a cada diferència de potencial augmenten significativament. A mesura que aquesta diferència de potencial augmenta, la seva lectura esdevé més complexa. Per contra, amb el volum més gran, la separació és màxima amb la diferència més gran de potencial aplicada.

En teoria, un major gruix¹⁸, i per tant, volum, podria millorar la conductivitat i la sensibilitat del sensor. No obstant això, també existeix la possibilitat que un increment en el gruix pugui conduir a un augment de la resistència, la qual cosa no seria beneficiosa en aquest context. En aquest cas, s'ha decidit que el volum òptim és de 5 μL . Amb aquest volum, s'ha aconseguit una millor lectura i una forma de gràfica que permet identificar amb quin voltatge al drain i al *gate* s'assoleix el valor màxim. Això constitueix una configuració òptima de la diferència de potencial per a la posterior calibració. A més, els valors de mS obtinguts són deu vegades superiors als assolits amb el volum de 10 μL .

5.2.4.3. CONCENTRACIÓ

El PEDOT:PSS actua com a canal dins del sensor OECT; la seva funció consisteix a transportar les càrregues positives d'un elèctrode a l'altre. Així doncs, a major concentració, es produeix una major conductivitat i, per tant, una millor transferència de càrrega. Tot i això, cal trobar un equilibri que permeti aquesta millora sense incrementar significativament la resistència, el gruix o altres propietats electroquímiques no desitjades.

En el nostre laboratori es disposa de les següents concentracions: 0,8%, 1% i 3-4%. En aquest context, el pas següent va consistir en la preparació de sensors amb diferents concentracions per tal de comparar els resultats i decidir quina és la concentració òptima per als nostres objectius.

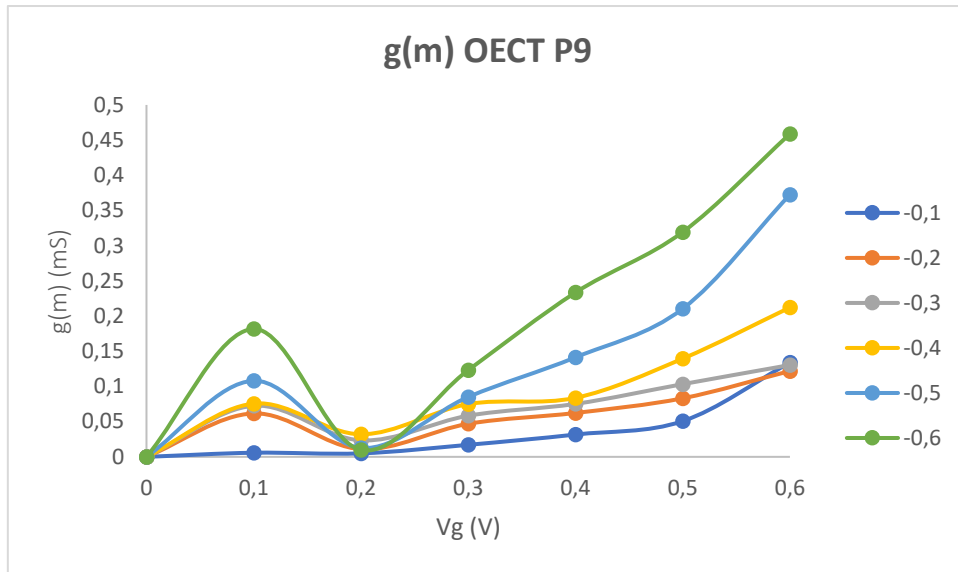


Figura 28 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μ L de PEDOT:PSS 0,8%, Nafion 5% de 5 μ L al revés de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,6V amb salts de -0,1V.

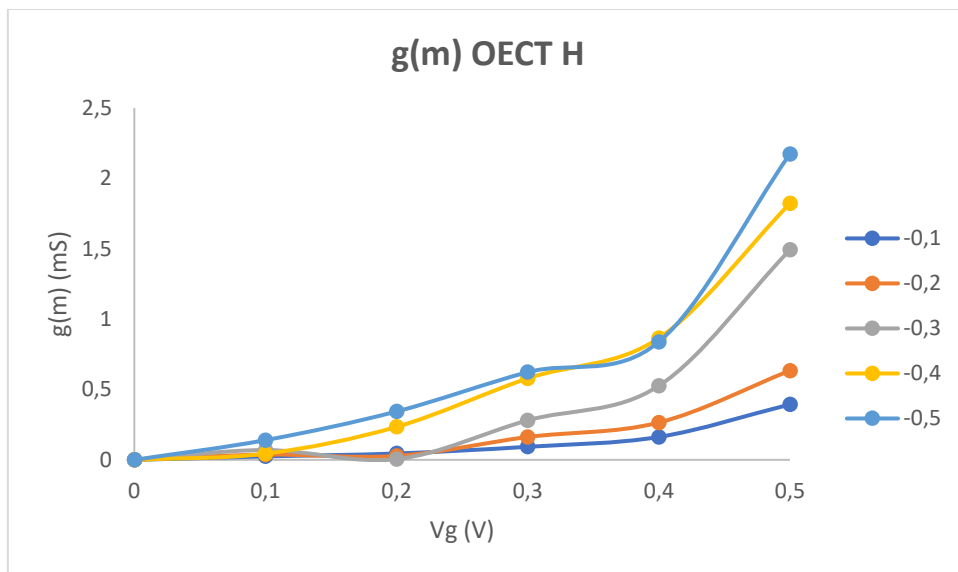


Figura 29 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μ L de PEDOT:PSS 1%, Nafion 10% de 5 μ L al revés de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. Vg de 0V a 0,6V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,5V amb salts de -0,1V.

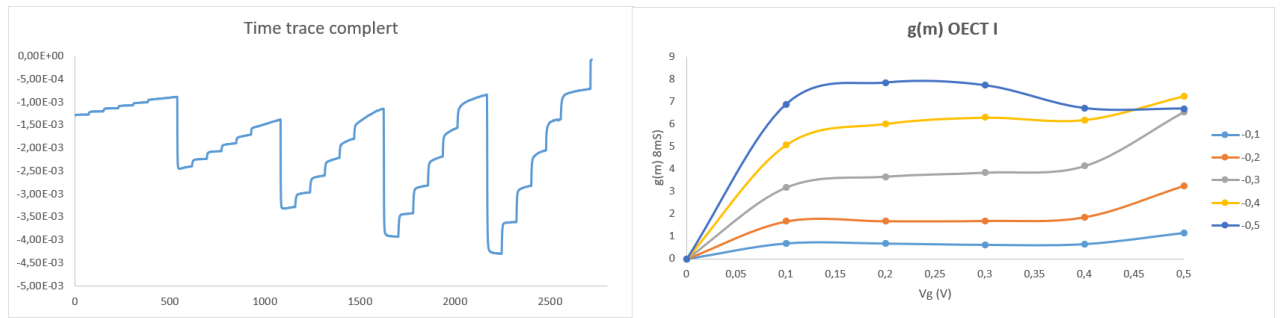


Figura 30 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μL de PEDOT:PSS 3-4%, Nafion 10% de 5 μL al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μL més a la finestra. V_g de 0V a 0,5V amb salts de 0,1V i V_d de -0,1V a -0,5V amb salts de -0,1V.

Les figures 28-30 mostren els resultats dels elèctrodes fabricats amb diferents concentracions de PEDOT:PSS, amb les diverses condicions experimentals. Es pot apreciar com a mesura que la concentració augmenta també ho fa el corrent. Això pot ser degut a augmentar la concentració, augmenten les càrregues disponibles per a la conducció i , per tant, també augmenta la conductivitat. D'aquesta forma es facilita el flux entre els elèctrodes, millorant el control, la sensibilitat i la resposta del sensor com s'ha observat a les figures.

Com a resultat, es decideix que la concentració òptima és la de 3-4%, ja que presenta la millor sensibilitat en proporcionar una resposta més àmplia i definida.

5.2.4.4. PINCES

Les pinces es van afegir per apropar els dos elèctrodes i augmentar el corrent elèctric en augmentar també la superfície de contacte entre ells. Gràcies a la pressió que exerceixen augmenten els salts de potencial a cada variació de la diferència de potencial, també provoquen un augment de la conductivitat millorant la forma de la gràfica, identificant els punts màxims que són essencials per a la calibració.

A partir d'aquí, el pas següent va ser decidir la quantitat de pinces per a cada sensor. Per a això, es van preparar tres sensors idèntics i es van col·locar 2, 4 i 6 pinces respectivament en cadascun d'ells. Es mostren els resultats a les figures 31-33.

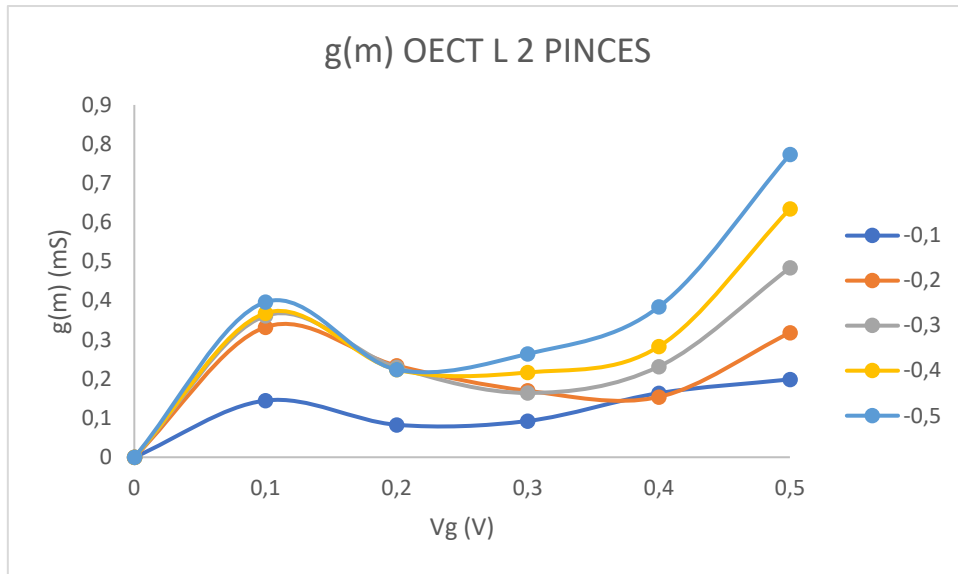


Figura 31 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μ L de PEDOT:PSS 3-4%, una capa de Nafion 10% de 5 μ L al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. V_g de 0V a 0,5V amb salts de 0,1V i V_d de -0,1V a -0,5V amb salts de -0,1V

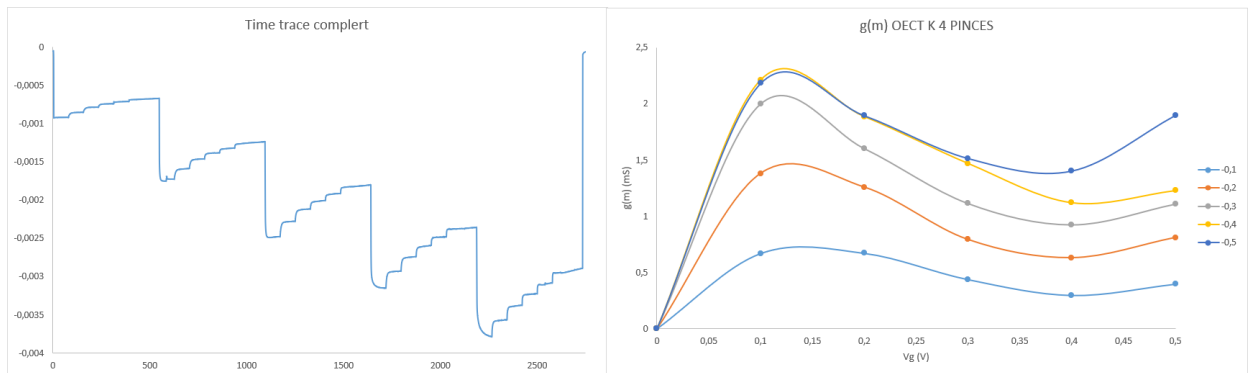


Figura 32 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 μ L de PEDOT:PSS 3-4%, una capa de Nafion 10% de 5 μ L al revers de l'elèctrode de Pt i 5 μ L més a la finestra. V_g de 0V a 0,5V amb salts de 0,1V i V_d de -0,1V a -0,5V amb salts de -0,1V

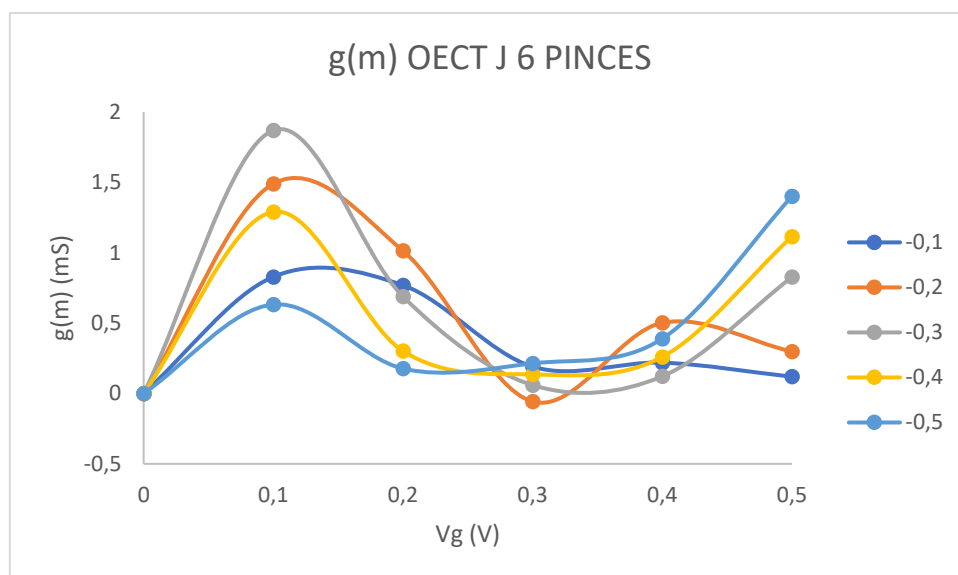


Figura 33 Gràfica de transconductància. Les condicions experimentals són: OECT amb 5 µL de PEDOT:PSS 3-4%, una capa de Nafion 10% de 5µL al revers de l'elèctrode de Pt i 5µL més a la finestra. Vg de 0V a 0,5V amb salts de 0,1V i Vd de -0,1V a -0,5V amb salts de -0,1V

El primer que es pot apreciar és que independentment del nombre de pinces, el gràfic presenta com a mínim un màxim entre els valors de *gate* de 0,1 V i 0,2 V. Valor similar a l'òptim d'Adil que es troba a 0,2 V de *gate*.

A partir d'aquí, es pot observar que amb dues pinces, la resposta obtinguda és menor que a les altres dues opcions, a més a més de presentar un segon màxim a la màxima diferència de potencial, on és més difícil controlar el sistema. Amb el nombre màxim de pinces, s'assoleix una gràfica on no s'aprecia separació entre les diferents sèries. En canvi, amb quatre pinces s'aprecia una bona separació per a cadascuna i es distingeix perfectament les configuracions on el senyal és màxim. Tot i això, no s'aconsegueix la reproductibilitat esperada, de totes maneres, es va decidir que aquest seria el nombre de pinces utilitzat.

5.2.5. CALIBRACIONS

Un cop realitzades totes les optimitzacions, les característiques dels sensors que es van utilitzar són les següents: 5 µL de PEDOT:PSS 3-4% a la part posterior de l'elèctrode Au₂, 5 µL de Nafion 10% a la part posterior de l'elèctrode de platí i 5 µL addicionals del mateix Nafion a la finestra.

Per a dur a terme la calibració, es va preparar una cel·la amb 5 mL de PBS i tres solucions patró de H₂O₂ amb concentracions de 10⁻⁴ M, 10⁻² M i 1 M, respectivament. Per determinar la quantitat que calia afegir a la cel·la cada 100-150 segons, es va fer servir un full de càlcul propi del grup. A la Taula 3 es detalla el volum a afegir.

Taula 3 Dades recollides durant la calibració

log [M]	[M]	Vafegit (µL)	Vdrain	Vgate	T1	Corrent (A)	Correcció Línia Base (mA)	Rang de log [M]	Sensibilitat (µA)	Rang lineal
Base	0	0	0,5	0,1		-0,00419	0	de -6 a -2	32,64	0,7947
-6	0,0001	50,5	0,5	0,1	9950	-0,00419	-0,0024	de -5,5 a -2	39,73	0,8751
-5,5	0,0001	112,8	0,5	0,1	10050	-0,00420	-0,0099	de -5 a -2	47,09	0,9267
-5	0,0001	392,3	0,5	0,1	10150	-0,00420	-0,0105	de -4,5 a -2	55,11	0,9653
-4,5	0,01	12,1	0,5	0,1	10250	-0,00419	-0,0089	de -4 a -2	61,98	0,9793
-4	0,01	38,5	0,5	0,1	10350	-0,00419	-0,0021	de -3,5 a -2	61,82	0,9592
-3,5	0,01	125,2	0,5	0,1	10450	-0,00416	0,0218	de -3 a -2	47,17	0,9786
-3	1	3,9	0,5	0,1	10550	-0,00412	0,0678	de -2,5 a -2	35,08	1
-2,5	1	12,4	0,5	0,1	10650	-0,00409	0,0975			
-2	1	39,7	0,5	0,1	10750	-0,00407	0,1150			
					10850					

A causa de la baixa reproductibilitat esmentada anteriorment, es realitzen tres calibracions per a cada sensor amb diverses diferències de potencial aplicades. Per a cadascuna d'elles es recopilen les dades que es mostren a la Taula 3: una primera secció amb el logaritme de la concentració, el patró utilitzat i el volum afegit d'aquest; una segona secció amb el voltatge de drain i de gate, els temps d'addició, la mitjana del corrent mesurat en els últims 10 segons abans de l'addició i la correcció de la línia base; i una tercera secció en la qual es calcula la sensibilitat i el rang lineal.

Per poder mesurar la desviació estàndard de la detecció de peròxid es fan dues sèries amb un V_{drain} constant durant les tres calibracions de cadascuna d'elles, variant per cada calibració el V_{gate} de 0,1 V a 0,3 V i finalment a 0,5 V. Cada sèrie es realitza amb tres sensors diferents, en tots ells es pot veure com en augmentar la concentració de H_2O_2 també ho fa el senyal, això es deu a que el peròxid afecta al voltatge del *gate*, amb lo qual perd o guanya eficàcia. Les reaccions involucrades s'han explicat anteriorment. La primera va estar portada a cap amb un V_{drain} de -0,3 V. Els resultats es poden veure en la figura 34.

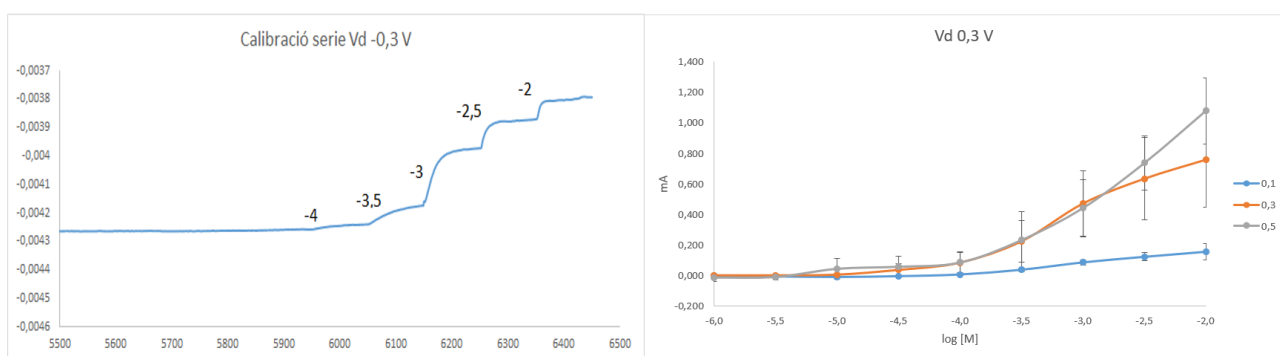


Figura 34 Gràfic resultant de la sèrie amb V_{drain} 0,3 V

Si s'observen els resultats obtinguts, complementats amb la Taula 4 als annexos, es pot deduir que a major diferència de potencial hi ha una resposta més pronunciada al disminuir el control del sistema, amb un rang de desviació estàndard del 20% al 40% del valor de cada concentració. Com es va destacar anteriorment en algunes gràfiques de transconductància, quan V_{d} és 0,3 V i V_{g} és 0,1 V, la mesura era a l'òptim o prop de l'òptim. En aquest cas, es pot afirmar que per a la detecció de peròxid, aquesta configuració proporciona la resposta més modesta, independentment de la concentració. A més, aquesta configuració és la menys sensible, ja que amb l'increment de la diferència de potencial també s'augmenta la sensibilitat dels sensors. En canvi, la linealitat de la recta de calibratge es comporta de manera inversa, sent lineal en el rang de concentració logarítmica de -4 a -2 per a la primera configuració, amb un rang més ampli comparat amb aquesta sèrie.

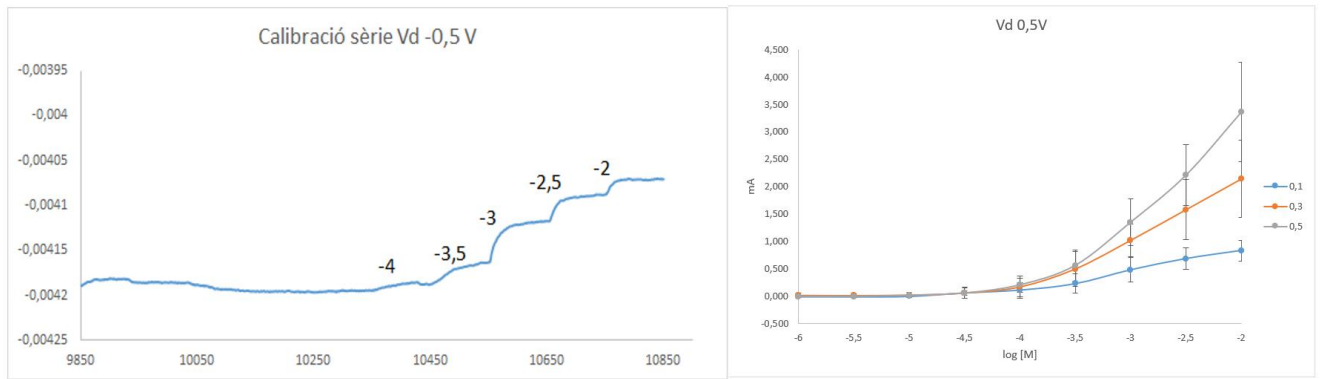


Figura 35 Gràfic resultant de la sèrie amb Vdrain 0,5 V

La Figura 35 i la Taula 5, que es troba als annexos, presenten els resultats de la segona sèrie. De manera semblant a la primera sèrie, la resposta s'amplifica a mesura que la diferència de potencial augmenta, per tant, també disminueix el control. En aquest cas, el rang de desviació estàndard és del 20% al 30% del valor de cada concentració. Es pot observar que fins a la cinquena addició, equivalent al logaritme de la concentració de -4, la resposta és pràcticament la mateixa pels tres valors de Vg. No obstant això, una vegada que s'afegeix el peròxid, la resposta augmenta significativament. Això podria indicar que amb aquesta configuració no és capaç de detectar H₂O₂ per sota d'aquesta concentració, tot i que la sensibilitat calculada és generalment més alta. Si es considera la linealitat a partir d'aquesta concentració amb un valor de Vg de 0,3 V, és comparable a l'obtinguda en la sèrie anterior, però amb una millor sensibilitat i resposta.

Per tant, s'identifica un rang òptim que abasta des de 10⁻⁴ M fins a 10⁻² M, amb una sensibilitat mitjana de 1086,65 µA/dec (1,09 mA/dec). En comparació amb els resultats assolits per Adil, s'observa que aquesta presenta una sensibilitat de 2,1 mA/dec en un rang lineal 10⁻⁶ M fins a 10^{-4,4} M. Pel que fa a la sensibilitat assolida, es va aconseguir un valor mitjà, considerat alt, mentre que en relació amb el rang lineal, abasta concentracions més elevades en comparació, amb la mínima detectada sent més del doble de la seva màxima. La figura 36 mostra una comparació de les dues time trace de les condicions de calibració d'Adil i les òptimes d'aquest treball.

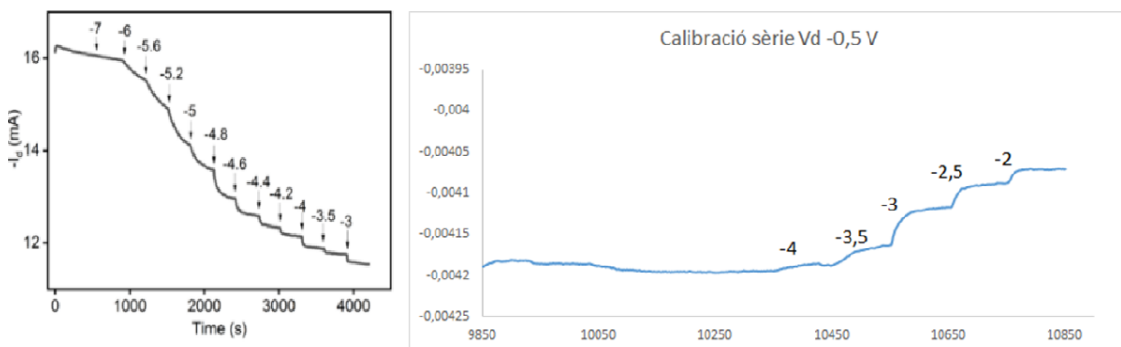


Figura 36 Comparació time trace Adil (esquerra) i d'aquest treball (dreta)

Així doncs, es pot concloure aquest apartat de resultats afirmant que el sensor OECT amb les característiques proposades per a la realització de les calibracions és capaç de detectar peròxid d'hidrogen, ja que durant l'experimentació es veuen salts de potencial per cada addició, amb una recta de calibratge que abasta el rang de 10⁻⁴ M fins a 10⁻² M i una sensibilitat mitjana de 1,09 mA/dec. Aquesta detecció es realitza amb una configuració de 0,5 V de Vd i 0,3 V de Vg.

6. CONCLUSIONS

Durant les set setmanes de durada d'aquest Treball Final de Grau s'ha aconseguit desenvolupar una configuració totalment vertical en un sensor OECT amb l'arquitectura del grup d'investigació Nanosensors Group. A més, s'ha caracteritzat mitjançant les tècniques i experiments esmentats anteriorment i s'han optimitzat diversos paràmetres del sensor.

S'ha comprovat que és funcional, ja que en aplicar un potencial s'obté una resposta en forma de salt de potencial o *gating* la qual varia segons la diferència de potencial aplicada. També s'ha demostrat la seva utilització com a detector, pel fet que la resposta del sensor varia en funció de la concentració de peròxid d'hidrogen de la solució durant la calibració.

D'altra banda, s'ha observat que la reproductibilitat és baixa, donant respostes molt diferents entre dos sensors preparats al mateix temps i amb les mateixes condicions. Això es deu a la col·locació de la capa de Nafion a la finestra de l'OECT, ja que, tot i que el volum afegit sempre és el mateix entre sensors preparats de la mateixa forma, es tracta d'un producte dens i la gota aplicada no adopta la mateixa forma o arriba a cobrir a la perfecció la finestra provocant aquesta difícil reproductibilitat. Per l'estructura del sensor, també afecta la difícil reproductibilitat de la deposició del PEDOT:PSS, que afecta directament al *gating* i, per tant, a la resposta esperada.

Durant l'experimentació i analitzant els problemes de reproductibilitat, es va fer una recerca bibliogràfica on es va trobar un article científic publicat aquest mateix any¹⁹ on s'explora aquest fet en un tipus d'OECT vertical diferent perquè no unifiquen tots els elèctrodes com en el nostre cas. Els investigadors d'aquest article van assenyalar la dificultat d'aconseguir una elevada reproductibilitat pels processos redox que es produeixen a l'interior del sensor, i que això podia conduir a una inestabilitat operativa. La següent figura 37 il·lustra el procés de preparació d'aquest sensor:

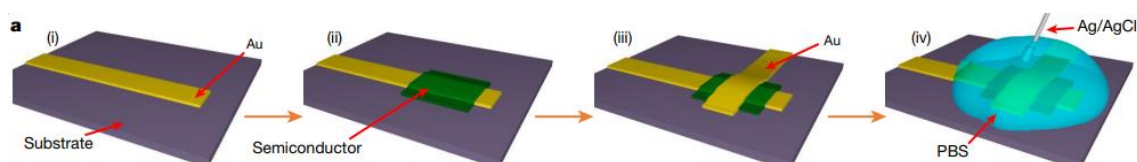


Figura 37 Exemple de preparació d'OECT vertical¹⁹

No ha estat possible continuar la investigació per millorar la reproductibilitat a causa del curt període de realització del treball, i també han influït problemes de salut que van impedir realitzar més experiments. Algunes idees per continuar amb la investigació serien pensar en una manera de reproduir més fàcilment la capa de Nafion de la finestra, la deposició del PEDOT:PSS i la interfase que es forma, amb l'objectiu de millorar el salt de potencial i poder obtenir resultats productibles entre diferents sensors. També seria necessari continuar estudiant el canal del sensor per entendre millor el seu comportament. Així com continuar optimitzant el sensor per arribar a assolir resultats més similars als d'Adil.

Per finalitzar, voldria fer una valoració personal d'aquest treball, ja que m'ha permès conèixer de primera mà el dia a dia en un laboratori d'un grup d'investigació, aprendre la seva forma de treballar i com enfrontar-me als problemes que sorgeixen en la investigació d'un format totalment nou. També he pogut aprofundir en aspectes de la química que no m'havien cridat

l'atenció durant la carrera i ampliar aquests coneixements amb els companys del laboratori que provenen d'altres branques de la ciència. Tot això m'ha permès créixer com a químic, plantejant-me futures direccions que no havia valorat fins ara, i també com a persona, desenvolupant paciència i enfrontant la frustració diàriament en la investigació.

CONCLUSIONS

During the seven weeks of this Final Degree Project, a fully vertical configuration has been developed in an OECT sensor with the architecture of the Nanosensors Group research team. Additionally, it has been characterized using the previously mentioned techniques and experiments, and various sensor parameters have been optimized.

It has been demonstrated to be functional, as applying a potential results in a response in the form of a potential jump or gating, which varies according to the applied potential difference. Furthermore, its use as a detector has been shown, as the sensor's response varies based on the concentration of hydrogen peroxide in the solution during calibration.

On the other hand, it has been observed that reproducibility is low, yielding very different responses between two sensors prepared at the same time and under the same conditions. This is due to the placement of the Nafion layer on the OECT's window. Even though the added volume is always the same among sensors prepared in the same way, Nafion is a dense material and the applied droplet does not adopt the same shape or fully cover the window, causing this challenging reproducibility issue. Regarding the sensor's structure, the difficult reproducibility of PEDOT:PSS deposition also affects the gating directly and, consequently, the expected response.

During experimentation and while analyzing the reproducibility issues, a literature search was conducted, and a scientific article published earlier this year¹⁸ was found, which explores this phenomenon in a different type of vertical OECT because they do not unify all electrodes as in our case. The researchers in this article pointed out the difficulty of achieving high reproducibility due to the redox processes occurring within the sensor, and that this could lead to operational instability. The following Figure 37 illustrates the preparation process of this sensor:

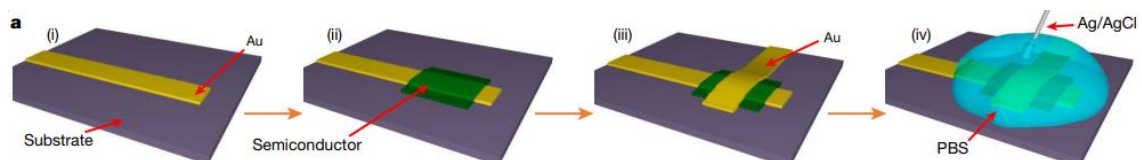


Figure 37 Example of vertical OECT preparation ¹⁹

Continuing the research to improve reproducibility has not been possible due to the short duration of the project and health issues that prevented further experiments. Some ideas to continue the investigation would be to explore methods to more easily reproduce the Nafion layer on the window and the interface it forms, aiming to improve the potential jump and achieve reproducible results among different sensors. Further study of the sensor's channel would also be necessary to better understand its behavior. It would also be necessary to continue studying the sensor's channel to better understand its behavior, as well as to further optimize the sensor to achieve results more similar to those of Adil.

In conclusion, I would like to provide a personal assessment of this project, as it has allowed me to have firsthand experience in the day-to-day work in a research laboratory, learn their way of

working, and face emerging challenges investigating a completely new format. It has also provided me an opportunity to delve into aspects of chemistry that hadn't previously caught my attention during my studies and expand this knowledge with colleagues from other areas of science. All of this has allowed me to grow as a chemist, considering future paths that I hadn't previously considered, and also as an individual, developing patience and confronting frustration in daily research.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Objetivos y Metas de Desarrollo Sostenible - Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>.
- (2) URV – Laboratory of Nanosensors – Universitat Rovira i Virgili. <http://www.quimica.urv.cat/quimio/nanosensors/>.
- (3) Different Types of Optical Sensors and Applications. <https://www.elprocus.com/optical-sensors-types-basics-and-applications/>.
- (4) Sgourou, E. N.; Daskalopulu, A.; Tsoukalas, L. H.; Stamoulis, G.; Vovk, R. V.; Chroneos, A. Seventy-Five Years since the Point-Contact Transistor: Germanium Revisited. *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI December 1, 2022. <https://doi.org/10.3390/app122311993>.
- (5) Transistor de Unión Bipolar (BJT) - Transistores. <https://transistores.info/transistor-de-union-bipolar-bjt/>.
- (6) Kittlesen, G. P.; White, H. S.; Wrighton, M. S. Chemical Derivatization of Microelectrode Arrays by Oxidation of Pyrrole and N-Methylpyrrole: Fabrication of Molecule-Based Electronic Devices. *J Am Chem Soc* **1984**, *106* (24), 7389–7396. <https://doi.org/10.1021/ja00336a016>.
- (7) Rivnay, J.; Leleux, P.; Ferro, M.; Sessolo, M.; Williamson, A.; Koutsouras, D. A.; Khodagholy, D.; Ramuz, M.; Strakosas, X.; Owens, R. M.; Benar, C.; Badier, J. M.; Bernard, C.; Malliaras, G. G. High-Performance Transistors for Bioelectronics through Tuning of Channel Thickness. *Sci Adv* **2015**, *1* (4). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400251>.
- (8) Wen, Y.; Xu, J. Scientific Importance of Water-Processable PEDOT–PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. John Wiley and Sons Inc. April 1, 2017, pp 1121–1150. <https://doi.org/10.1002/pola.28482>.
- (9) Friedlein, J. T.; McLeod, R. R.; Rivnay, J. Device Physics of Organic Electrochemical Transistors. *Organic Electronics*. Elsevier B.V. December 1, 2018, pp 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.09.010>.
- (10) Massetti, M.; Zhang, S.; Harikesh, P. C.; Burtscher, B.; Diacci, C.; Simon, D. T.; Liu, X.; Fahlman, M.; Tu, D.; Berggren, M.; Fabiano, S. Fully 3D-Printed Organic Electrochemical Transistors. *npj Flexible Electronics* **2023**, *7* (1). <https://doi.org/10.1038/s41528-023-00245-4>.
- (11) Savva, A.; Cendra, C.; Giugni, A.; Torre, B.; Surgailis, J.; Ohayon, D.; Giovannitti, A.; McCulloch, I.; Di Fabrizio, E.; Salleo, A.; Rivnay, J.; Inal, S. Influence of Water on the Performance of Organic Electrochemical Transistors. *Chemistry of Materials* **2019**, *31* (3), 927–937. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04335>.
- (12) Ait Yazza, A.; Blondeau, P.; Andrade, F. J. Simple Approach for Building High Transconductance Paper-Based Organic Electrochemical Transistor (OECT) for Chemical

- Sensing. *ACS Appl Electron Mater* **2021**, *3* (4), 1886–1895.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00116>.
- (13) Merck | Spain. <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es>.
- (14) Katsounaros, I.; Schneider, W. B.; Meier, J. C.; Benedikt, U.; Biedermann, P. U.; Auer, A. A.; Mayrhofer, K. J. J. Hydrogen Peroxide Electrochemistry on Platinum: Towards Understanding the Oxygen Reduction Reaction Mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (20), 7384–7391. <https://doi.org/10.1039/c2cp40616k>.
- (15) Anycubic Photon M3 - Impresora 3D Resina | Monocromática 4K+ | Alta Resolución y Alta Precisión | Impresión 3D Anycubic – ANYCUBIC-ES.
<https://www.anycubic.es/products/photon-m3?variant=42762040606896>.
- (16) Home - Tenmax - Bearings, Wear Rings and Seals. <https://tenmax.nl/>.
- (17) Keithley Instruments & Products | Tektronix.
<https://www.tek.com/en/products/keithley>.
- (18) Rivnay, J.; Leleux, P.; Ferro, M.; Sessolo, M.; Williamson, A.; Koutsouras, D. A.; Khodagholy, D.; Ramuz, M.; Strakosas, X.; Owens, R. M.; Benar, C.; Badier, J. M.; Bernard, C.; Malliaras, G. G. High-Performance Transistors for Bioelectronics through Tuning of Channel Thickness. *Sci Adv* **2015**, *1* (4).
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1400251>.
- (19) Huang, W.; Chen, J.; Yao, Y.; Zheng, D.; Ji, X.; Feng, L. W.; Moore, D.; Glavin, N. R.; Xie, M.; Chen, Y.; Pankow, R. M.; Surendran, A.; Wang, Z.; Xia, Y.; Bai, L.; Rivnay, J.; Ping, J.; Guo, X.; Cheng, Y.; Marks, T. J.; Facchetti, A. Vertical Organic Electrochemical Transistors for Complementary Circuits. *Nature* **2023**, *613* (7944), 496–502.
<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05592-2>.

ANNEXOS

Taula 4 Resultats serie 0,3

Vg	[]	\bar{x}	SD	Rang de log [M]	Sensibilitat (uA)	Rang lineal
0,1	-6	-0,004	0,002	de -6 a -2	42,4	0,8183
	-5,5	-0,010	0,001	de -5,5 a -2	51,0	0,8893
	-5	-0,013	0,003	de -5 a -2	60,5	0,9449
	-4,5	-0,008	0,003	de -4,5 a -2	69,8	0,9780
	-4	0,003	0,005	de -4 a -2	78,2	0,9955
	-3,5	0,035	0,012	de -3,5 a -2	79,8	0,9921
	-3	0,084	0,018	de -3 a -2	71,2	0,9992
	-2,5	0,122	0,027	de -2,5 a -2	67,8	1
	-2	0,156	0,054			
0,3	-6	0,000	0,001	Rang de log [M]	Sensibilitat (uA)	Rang lineal
	-5,5	0,000	0,001	de -6 a -2	201,5	0,8554
	-5	0,004	0,002	de -5,5 a -2	235,4	0,9027
	-4,5	0,035	0,040	de -5 a -2	274,3	0,9446
	-4	0,083	0,066	de -4,5 a -2	314,6	0,9733
	-3,5	0,222	0,137	de -4 a -2	351,6	0,9875
	-3	0,470	0,217	de -3,5 a -2	353,2	0,9756
	-2,5	0,632	0,272	de -3 a -2	286,9	0,9942
	-2	0,757	0,313	de -2,5 a -2	249,0	1
0,5	-6	-0,015	0,025	Rang de log [M]	Sensibilitat (uA)	Rang lineal
	-5,5	-0,011	0,019	de -6 a -2	252,7	0,8065
	-5	0,043	0,067	de -5,5 a -2	294,9	0,8452
	-4,5	0,056	0,067	de -5 a -2	344,4	0,8775
	-4	0,083	0,070	de -4,5 a -2	415,8	0,9305
	-3,5	0,230	0,187	de -4 a -2	498,9	0,9746
	-3	0,440	0,184	de -3,5 a -2	567,5	0,9891
	-2,5	0,736	0,179	de -3 a -2	637,5	0,9982
	-2	1,078	0,217	de -2,5 a -2	684,2	1

Taula 5 Resultats serie 0,5

Vg	[]	\bar{x}	SD	Rang de log [M]	Sensibilitat (uA)	Rang lineal
0,1	-6	-0,009	0,005	de -6 a -2	218,6	0,8684
	-5,5	-0,010	0,004	de -5,5 a -2	253,9	0,9122
	-5	-0,002	0,017	de -5 a -2	292,8	0,9474
	-4,5	0,062	0,099	de -4,5 a -2	330,9	0,9669
	-4	0,114	0,128	de -4 a -2	376,8	0,9885
	-3,5	0,229	0,178	de -3,5 a -2	400,6	0,9867
	-3	0,480	0,224	de -3 a -2	349,5	0,9916
	-2,5	0,682	0,195	de -2,5 a -2	293,7	1
0,3	-6	0,014	0,037	Rang de log [M]	Sensibilitat (uA)	Rang lineal
	-5,5	0,011	0,029	de -6 a -2	521,4	0,8124
	-5	0,020	0,045	de -5,5 a -2	616,8	0,8651
	-4,5	0,057	0,089	de -5 a -2	732,2	0,9162
	-4	0,169	0,201	de -4,5 a -2	866,3	0,9609
	-3,5	0,497	0,320	de -4 a -2	1004,5	0,9913
	-3	1,019	0,299	de -3,5 a -2	1097,5	0,9997
	-2,5	1,578	0,544	de -3 a -2	1120,6	1,0000
-2	2,140	0,701	de -2,5 a -2	1124,0	1	
0,5	-6	-0,004	0,005	Rang de log [M]	Sensibilitat (uA)	Rang lineal
	-5,5	-0,005	0,012	de -6 a -2	775,2	0,7726
	-5	0,013	0,026	de -5,5 a -2	922,3	0,8250
	-4,5	0,055	0,044	de -5 a -2	1105,7	0,8780
	-4	0,205	0,130	de -4,5 a -2	1331,6	0,9289
	-3,5	0,560	0,281	de -4 a -2	1590,3	0,9688
	-3	1,348	0,431	de -3,5 a -2	1849,8	0,9919
	-2,5	2,207	0,552	de -3 a -2	2008,6	0,9931
-2	3,357	0,911	de -2,5 a -2	2299,2	1	

