

Laia Masip Gibert

**DESENVOLUPAMENT DE SENSORS BIOMÈDICS
BASATS EN TRANSISTORS ELECTROQUÍMICS
ORGÀNICS (OECTs)**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Dr. Antonio Ramón Lázaro Guillén

Grau d'Enginyeria Biomèdica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2024

Aquest treball ha estat realitzat gràcies al suport i la confiança en mi del grup de Recerca NEPHOS del Departament d'Enginyeria Elèctrica Electrònica i Automàtica (DEEEA) de la Universitat Rovira i Virgili.

M'agradaria agrair també als meus pares per educar-me en l'esforç i la perseverança, valors que m'han acompanyat aquests anys de carrera i que de ben segur seran el fonament per establir-me en una vida professional plena d'èxits.

Finalment, voldria donar les gràcies a les meves germanes i el Joel, qui m'han ensenyat a somiar en gran, sempre tocant de peus a terra, sabent que tot i les dificultats que ens podem trobar en el nostre camí, l'important de la vida és viure-la amb alegria i plenitud.

Resum

En l'actualitat, els sensors basats en *Organic Electrochemical Transistors* (OECTs) s'han convertit en una opció prometedora per a una àmplia gamma d'aplicacions en àmbits com la medicina, la biotecnologia i la tecnologia portàtil. Aquests ofereixen avantatges com la sensibilitat a baixes concentracions de substàncies, la flexibilitat mecànica i la biocompatibilitat, a més d'una fabricació relativament senzilla i de baix cost que els fa econòmics i eficients. Un avenç en l'optimització d'aquests sensors implica una millora en la monitorització i el diagnòstic de malalties, afavorint a la creació de dispositius mèdics portàtils i no invasius.

L'objectiu principal d'aquest treball és investigar els *Organic Electrochemical Transistors* (OECTs) com a sensors per a diverses substàncies, com ara pH, àcid úric i glucosa. A través d'una anàlisi exhaustiva dels fonaments de fabricació i caracterització dels OECTs, es pretén comprendre la seva estructura i funcionament, incloent-hi aspectes com l'ús del polímer PEDOT:PSS com a conductor i les característiques de corrent-tensió. El desenvolupament experimental descriu els procediments per a la fabricació dels OECTs i la seva posterior mesura i anàlisi.

A partir dels resultats obtinguts, es realitza un anàlisi detallat de la resposta dels OECTs a les diferents concentracions de les substàncies d'interès. En aquest es defineix l'assoliment de la detecció de nivells de fins a 0.01 mM de concentracions de glucosa i àcid úric, valors que es situen en un rang d'interès mèdic pel diagnòstic o prevenció. Pel que fa al pH, també n'és possible la detecció per diferents nivells d'acidesa o alcalinitat. En l'estudi, també es consideren els efectes del temps de repòs i la influència dels medi electrolítics a l'hora de realitzar les mesures.

Finalment, s'extreuen conclusions rellevants i s'identifiquen possibles línies futures de recerca, contribuint a l'avenç dels sensors electroquímics i la seva aplicació en àmbits com la salut i el benestar.

Paraules clau: *Organic Electrochemical Transistors, sensors, característiques corrent-tensió, glucosa, pH, àcid úric.*

Resumen

En la actualidad, los sensores basados en Transistores Electroquímicos Orgánicos (OECTs) se han convertido en una opción prometedora para una amplia gama de aplicaciones en ámbitos como la medicina, la biotecnología y la tecnología portátil. Estos ofrecen ventajas como la sensibilidad a bajas concentraciones de sustancias, la flexibilidad mecánica y la biocompatibilidad, además de una fabricación relativamente sencilla y de bajo costo que los hace económicos y eficientes. Un avance en la optimización de estos sensores implica una mejora en la monitorización y el diagnóstico de enfermedades, favoreciendo la creación de dispositivos médicos portátiles y no invasivos.

El objetivo principal de este trabajo es investigar los Transistores Electroquímicos Orgánicos (OECTs) como sensores para diversas sustancias, como el pH, el ácido úrico y la glucosa. A través de un análisis exhaustivo de los fundamentos de fabricación y caracterización de los OECTs, se pretende comprender su estructura y funcionamiento, incluyendo aspectos como el uso del polímero PEDOT:PSS como conductor y las características de corriente-tensión. El desarrollo experimental describe los procedimientos para la fabricación de los OECTs y su posterior medida y análisis.

A partir de los resultados obtenidos, se realiza un análisis detallado de la respuesta de los OECTs a las diferentes concentraciones de las sustancias de interés. En este se define el logro de la detección de niveles de hasta 0.01 mM de concentraciones de glucosa y ácido úrico, valores que se sitúan en un rango de interés médico para el diagnóstico o prevención. En cuanto al pH, también es posible la detección para diferentes niveles de acidez o alcalinidad. En el estudio, también se consideran los efectos del tiempo de reposo y la influencia de los medios electrolíticos a la hora de realizar las medidas.

Finalmente, se extraen conclusiones relevantes y se identifican posibles líneas futuras de investigación, contribuyendo al avance de los sensores electroquímicos y su aplicación en ámbitos como la salud y el bienestar.

Palabras clave: *Transistores Electroquímicos Orgánicos, sensores, características corriente-tensión, glucosa, pH, ácido úrico.*

Abstract

Nowadays, sensors based on Organic Electrochemical Transistors (OECTs) have become a promising option for a wide range of applications in fields such as medicine, biotechnology, and wearable technology. These offer advantages such as sensitivity to low concentrations of substances, mechanical flexibility, and biocompatibility, along with relatively simple and low-cost fabrication, making them economical and efficient. Advances in the optimization of these sensors involve improvements in the monitoring and diagnosis of diseases, promoting the creation of portable and non-invasive medical devices.

The main objective of this work is to investigate Organic Electrochemical Transistors (OECTs) as sensors for various substances, such as pH, uric acid, and glucose. Through an exhaustive analysis of the principles of fabrication and characterization of OECTs, the aim is to understand their structure and operation, including aspects such as the use of the polymer PEDOT:PSS as a conductor and current-voltage characteristics. The experimental development describes the procedures for the fabrication of OECTs and their subsequent measurement and analysis.

Based on the results obtained, a detailed analysis is carried out on the response of OECTs to different concentrations of the substances of interest. This defines the achievement of detecting levels as low as 0.01 mM of glucose and uric acid concentrations, values that are within a medically relevant range for diagnosis or prevention. Regarding pH, it is also possible to detect different levels of acidity or alkalinity. The study also considers the effects of resting time and the influence of electrolytic media during measurements.

Finally, relevant conclusions are drawn, and possible future research lines are identified, contributing to the advancement of electrochemical sensors and their application in fields such as health and well-being.

Keywords: *Organic Electrochemical Transistors, sensors, current-voltage characteristics, glucose, pH, uric acid.*

ÍNDIX DE CONTINGUTS

1. Introducció	15
1.1 Internet de les Coses i <i>Wearables</i>	15
1.1.1 Internet de les Coses Mèdiques (IOMT)	15
1.2 Sensors Electroquímics i Transistors Orgànics	16
1.3 Objectius.....	17
1.4 Estructura del Projecte	18
2. Fonaments per a la Fabricació i Caracterització dels OEECTs (“Organic Electrochemical Transistors”).....	20
2.1 Estructura de l’OEECT i Disseny	20
2.1.1 El PEDOT:PSS com a Part de l’Estructura de l’OEECT	21
2.1.1.1 Estructura del Polímer	21
2.1.1.2 Aplicació del PEDOT:PSS en els Transistors	22
2.2 Tipus de Transistors Segons el Substrat	23
2.3 Corbes Característiques de l’OEECT	23
2.3.1 Ús d’un Medi Electrolític per les Mesures	24
2.3.2 Dependència de l’ I_{DS} en Funció de l’ V_{DS} (Corbes $I_{DS} - V_{DS}$).....	24
2.3.3 Mesura de la Transconductància	26
2.3.4 La Capacitat del Dispositiu.....	27
2.4 OEECTs de Doble Porta.....	28
3. Substàncies Detectables amb els OEECTs com a Sensors	30
3.1 pH.....	30
3.2 Àcid Úric.....	32
3.2.1 Nivells Típics d’Àcid Úric	33
3.3 Glucosa	33
3.3.1 Nivells Típics de Glucosa en Sang i Saliva.....	35
3.3.2 Evolució de les Diferents Generacions de Sensors de Glucosa.....	35
3.3.3 Platinització de la Porta	36
3.3.4 Glucosa Oxidasa	38
4. Desenvolupament de la Part Experimental.....	40
4.1 Procediment de Fabricació de l’OEECT per la Mesura	40
4.1.1 Fabricació del Canal de PEDOT:PSS.....	40
4.1.1.1 Màquina de Spinning amb Motor Controlat des de Matlab	40

4.1.1.2 Màquina de Spinning Programable	43
4.1.1.3 Deposició del PEDOT:PSS Directament sobre el Canal.....	43
4.1.2 Curar el Transistor	44
4.1.3 Ionització del Transistor	44
4.1.4 Resum de la Fabricació d'un OEECT.....	45
4.2 Mesura de les Corbes del Transistor	45
4.2.1 Corbes de Sortida	46
4.2.2 Corbes de Transferència	46
4.2.3 Esquema de Connexions per Fer les Mesures amb l'OEECT d'una Porta.....	46
4.2.3.1 Codi de Matlab per a la Mesura de Corbes de Sortida	47
4.2.3.2 Codi de Matlab per a la Mesura de Corbes de Transferència.....	48
4.2.4 Esquema de Connexions per Fer les Mesures amb TFT de Doble Porta	50
4.2.4.1 Codi de Matlab per a la Mesura de Corbes en Transistors de Doble Porta	51
5. Resultats i Anàlisi de les Dades Obtingudes.....	53
5.1 Mesures per a la Comprovació del Funcionament dels OEECTs	53
5.1.1 Anàlisi de la Deposició de PEDOT:PSS	53
5.1.2 Corbes de Sortida dels OEECTs	56
5.1.3 Corbes de Transferència dels OEECTs.....	58
5.1.4 Corbes de Transferència dels OEECTs de Doble Porta.....	59
5.1.5 Influència del Temps de Repòs en KCl.....	59
5.1.6 Comprovació del Funcionament dels OEECTs amb Porta Externa	61
5.2 Variació del Corrent en Funció de la Concentració.....	61
5.2.1 Concentracions d'Àcid Úric	62
5.2.2 Concentracions de pH.....	64
5.2.2.1 Corbes de Transferència	64
5.2.2.2 Corbes de Transconductància.....	65
5.2.2.3 Corbes Temporals.....	66
5.2.3 Concentracions de Glucosa	68
5.2.3.1 Glucosa Oxidasa	70
5.2.3.2 Corbes de Transferència	71
5.2.3.3 Corbes de Transconductància.....	73
5.2.3.4 Corbes Temporals.....	74
6. Conclusions i Línies Futures.....	76
Referències	78

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1. Diagrama esquemàtic que il·lustra els components principals d'un sensor estàndard. [4]	16
Figura 2. Esquema de l'estructura de l'estudi en les diferents seccions.	19
Figura 3. Disseny del transistor amb els diferents elèctrodes.	20
Figura 4. Estructura molecular del PEDOT:PSS.....	21
Figura 5. Esquema de les bandes de conducció i l'organització d'electrons i forats extra en les diferents bandes segons el tipus de semiconductor (tipus N o P).	22
Figura 6. Esquema de l'estructura típica (a) i connexions elèctriques (b) d'un transistor orgànic electroquímic. [11].....	24
Figura 7. Corbes de sortida amb regions lineals i de saturació característiques.	25
Figura 8. Corba de transferència i $I^{1/2}$ versus V_g (escala lineal) extrapolació de V i pendent per a la determinació de la mobilitat i tensió de threshold.	26
Figura 9. (a) Diagrama d'un OECT, mostrant la font (S), el drenatge (D), l'electròlit i la porta (G). El circuit iònic està representat per un circuit RC en sèrie, i el circuit electrònic està representat per una resistència de canal variable controlada per la tensió de porta. (b) Corba de transferència: mostra el funcionament d'un OECT amb un canal polimèric conductor. A tensió de porta 0, els forats del canal conductor contribueixen a un corrent de drenatge elevat i el transistor està encès. Quan s'aplica una tensió de porta, els forats es substitueixen per cations i el transistor està apagat.	27
Figura 10. Caracterització elèctrica de l'OECT de doble porta basat en PEDOT:PSS. (a) Característica de transferència en escala lineal a $V_{DS} = -0,1$ V. V_{GS2} escombra de $-1,5$ V a $+1$ V. (b) Característica de transferència en escala logarítmica, incloent el corrent de drenatge (línia sòlida) i el corrent de porta (línia de punts). [12] (c) Disseny del transistor amb els diferents elèctrodes.	28
Figura 11. Evolució del medi de pH en les ferides agudes. [14].....	31
Figura 12. Evolució del medi de pH en les ferides cròniques. [14]	31
Figura 13. Procés de degradació de AMP i GMP a àcid úric. [15]	32
Figura 14. Estructura molecular cíclica de la glucosa. [19]	33
Figura 15. Evolució d'aparells de mesura de glucosa (Continuous Glucose Monitoring, CGM) al llarg dels anys. [22]	35
Figura 16. Comparativa de dos elèctrodes, un amb porta recoberta d'or i l'altre amb la porta platinitzada.....	36
Figura 17. Gruix de la capa de platí depositada sobre l'elèctrode de porta del transistor en funció del temps.	37
Figura 18. Procés de platinització de la porta.....	38
Figura 19. Cicle de reacció per a la detecció de glucosa amb l'enzim GOx i elèctrode de porta de Pt. [26]	38
Figura 20. Gràfica sobre l'energia necessària per dur a terme una reacció amb o sense enzim catalitzador. [28].....	39
Figura 21. Transistor amb zona del canal on posar el PEDOT:PSS assenyaldada. [28]	40
Figura 22. Esquema de connexions per fer spin coating.....	41
Figura 23. Esquema real de la màquina de spin coating controlada amb Matlab.	41
Figura 24. Relació tensió – velocitat de la màquina de spin coating mesurada amb sonda Hall.	42
Figura 25. Esquema de processos realitzats per a la fabricació de l'OECT per fer mesures.	45

Figura 26. (a) Peça dissenyada amb impressora 3D per mesurar l'OEET. (b) Muntatge de l'OEET amb la peça de suport i els cables que permeten les connexions amb la font i el multímetre.....	46
Figura 27. Esquema de connexions de la font i del multímetre amb el TFT.	47
Figura 28. Esquema de connexions de les fonts i del multímetre amb el TFT.	50
Figura 29. Captura per microscòpia electrònica del canal del transistor recobert de PEDOT:PSS.	53
Figura 30. Captura per microscòpia electrònica del canal del transistor recobert de PEDOT:PSS.	54
Figura 31. Captura per microscòpia electrònica del canal del transistor recobert de PEDOT:PSS.	54
Figura 32. Espectrometria de masses de la mostra del transistor analitzada.....	55
Figura 33. Histograma dels diferents valors de resistències obtinguts.....	55
Figura 34. Histograma dels diferents valors de resistències obtinguts.....	56
Figura 35. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda).	57
Figura 36. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda).	57
Figura 37. Corba de sortida per a diferents valors d' V_{GS} , marcant alguns valors per $V_{DS} = -0.5$ V aproximadament.	58
Figura 38. Corbes de transferència per $V_{DS} = -0.5$ V per a diferents valors d' V_{GS} , marcant alguns punts concrets de valors d' V_{GS}	58
Figura 39. Corbes de transferència dels OEETs de doble porta per diferents valors de tensió de les dos portes (V_{GS1} i V_{GS2}).	59
Figura 40. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda), després d'estar en repòs 20 minuts en KCl.....	59
Figura 41. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda), després d'estar en repòs 5 hores en KCl.	60
Figura 42. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda), després d'estar en repòs 1 dia en KCl.	60
Figura 43. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda) amb porta externa.	61
Figura 44. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents valors de concentració d'AU.	63
Figura 45. Corbes de corrent normalitzat per a diferents valors de concentració d'AU. ...	63
Figura 46. Corbes de transferència per a diferents nivells de pH.....	64
Figura 47. Valors màxims de corrent extrets de cada corba de transferència de la Figura 46	65
Figura 48. Corbes de transconductància per a diferents nivells de pH.	65
Figura 49. Màxims de transconductància per a cada nivell de pH extrets de la Figura 48	66
Figura 50. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents nivells de pH.	67
Figura 51. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents nivells de pH en el marge de valors de la pell.....	67
Figura 52. Corbes de corrent normalitzat per a diferents nivells de pH.....	67
Figura 53. Corbes de corrent normalitzat per a diferents nivells de pH en el marge de valors de la pell.	68
Figura 54. Corbes de transferència per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).....	71

Figura 55. Corbes de transferència per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).....	71
Figura 56. Nivells de corrent per diferents concentracions (en escala logarítmica) de glucosa per $V_{GS} = 0.3$ V.	72
Figura 57. Corbes de transferència amb fletxes que marquen els offsets de tensió.	72
Figura 58. Valors de l'offset de tensió, calculat com la diferència entre el voltatge per PBS = 0.1 M i el voltatge per la resta de concentracions.	73
Figura 59. Corbes de transconductància per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).....	73
Figura 60. Corbes de transconductància per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).....	74
Figura 61. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents concentracions de glucosa.	74
Figura 62. Corbes de corrent normalitzat per a diferents concentracions de glucosa.	75

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1. Propietats del PEDOT:PSS.....	22
Taula 2. Recull d'estudis on s'utilitza el platí per millorar la detecció de glucosa.	36
Taula 3. Comparació del temps i la temperatura d'assecat del PEDOT:PSS en diversos estudis.	44
Taula 4. Quantitats de dissolucions per obtenir les diferents concentracions d'AU.	62
Taula 5. Quantitats de dissolucions per obtenir les diferents concentracions de glucosa. .	70

ÍNDIX DE CODIS

Codi 1. Programa de Matlab per al control de la màquina d'spin coating.....	43
Codi 2. Codi de Matlab per a la mesura de corbes de sortida.	48
Codi 3. Codi de Matlab per a la mesura de corbes de transferència.	49
Codi 4. Codi de Matlab per a la mesura de les corbes de transferència dels transistors amb doble porta.	52

1. Introducció

1.1 Internet de les Coses i *Wearables*

El terme que actualment es coneix com a internet representa un sistema de xarxes globalment interconnectades. La finalitat d'aquestes recau en facilitar la comunicació i l'intercanvi de dades ja sigui en àmbits acadèmics, públics, privats, governamentals, empresarials... La generació, transferència i recepció de dades és duta a terme mitjançant protocols i estàndards generalitzats i universals ja que aquest sistema és descentralitzat.

A l'inici del segle XXI, el desplegament i evolució dels "smart phones" va suposar un canvi en les comunicacions permetent l'accés a internet des de qualsevol lloc en qualsevol moment. Posteriorment, altres avenços com les aplicacions mòbils i xarxes socials, va transformar radicalment la manera de consumir informació i comunicar-se.

L'ús de dispositius encastats amb connectivitat d'internet s'està estenent cada vegada més. Actualment existeix el terme *internet de les coses* que fa referència a l'ús d'elements quotidians que s'han modificat per tal que a través de sensors o altres tecnologies tinguin connectivitat a la xarxa i capacitat de computació per generar, consumir i intercanviar dades entre ells. L'àmbit d'aplicació pot ser molt variat, des de transport i logística, passant per l'àmbit mèdic o fins i tot en entorns socials o personals, digitalitzant la informació per aconseguir-ne un ús més eficient, actualitzat i que faciliti el dia a dia de les persones. Una tecnologia d'aquest nivell, implica un control de diverses àrees que sovint suposen un repte per a les noves tecnologies, com son la seguretat, la privacitat, interoperabilitat i la regulació d'estàndards de seguretat i de drets individuals i col·lectius. [1]

1.1.1 Internet de les Coses Mèdiques (IOMT)

L'Internet de les Coses Mèdiques (IoMT) fa referència a al conjunt de dispositius i aplicacions mèdiques que es poden connectar als sistemes de tecnologia de la informació sanitària utilitzant tecnologies de xarxa.

Aquesta aplicació de les noves tecnologies comporta diversos avantatges. L'elaboració dels informes de pacients és més objectiva i fiable ja que es basa en dades reals fisiològiques d'aquest i no en l'autoinforme subjectiu que una persona pugui fer. A més és possible una monitorització remota, amb seguiment continu, automatitzat i que possibilita una medicina de precisió dissenyada per a cada pacient amb les seves peculiaritats.

Paral·lelament a aquesta emersió de noves tecnologies, sorgeix el concepte dels "wearables". Aquests sistemes portàtils, son dispositius integrats i compactes que a través de sensors permeten la captació d'informació sobre l'usuari que en fa ús i el seu entorn. Això possibilita una monitorització constant i un seguiment dels paràmetres fisiològics i bioquímics de la vida quotidiana d'una persona. Dades com la freqüència cardíaca, la respiració, la temperatura corporal poden ser molt útils en l'estudi de la salut i poden ajudar en l'àmbit mèdic a una millor monitorització i control a distància dels pacients, ja sigui en una fase de recuperació després d'una malaltia com per a prevenció d'aquesta. [2] [3]

A més dels paràmetres fisiològics, existeixen diverses substàncies de gran interès en la medicina capaces de detectar l'estat de salut o malaltia d'un pacient. N'és un exemple els

nivells de glucosa o d'àcid úric, capaços de detectar, entre d'altres, si el cos està metabolitzant correctament un aliment ingerit i expulsant-ne els residus respectius. Un altre exemple son els nivells de pH, ja que en cada zona del cos son diferents. Mentre que a l'estómac hi ha un pH més àcid, sovint inferior a 3, en la pell els nivells de pH es situen entre 5 i 6 i al colon hi correspon un nivell de pH més bàsic al voltant de 8.

Per tant, tenir la capacitat de detectar diferents substàncies presents en el cos humà i diferents concentracions d'aquestes, possibilitaria un monitoratge dels pacients. D'aquesta manera es podria comprovar el seu estat fisiològic i activar els respectius protocols d'actuació basats en els resultats mesurats.

1.2 Sensors Electroquímics i Transistors Orgànics

Els ordenadors son els encarregats de processar les dades, però son els sensors els que les recopilen i transfereixen, detectant i responent als estímuls de l'entorn físic.

Aquests components han despertat interès en els últims anys en el sector biomèdic amb l'objectiu d'utilitzar-los com a biomarcadors, eina de diagnòstic o per la mesura de paràmetres fisiològics en temps real, gràcies a la seva flexibilitat, baix cost i biocompatibilitat amb l'espècie humana que facilita la inserció o deposició d'aquests sobre la superfície de la pell. [4]

Segons la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (coneguda per les seves sigles en anglès com IUPAC), els sensors químics es defineixen com a “dispositius que transformen la informació química, que va des de la concentració d'un component de mostra específic fins a l'anàlisi total de la composició, en un senyal analíticament útil”. [5] El repte d'aquests sensors recau en la capacitat de realitzar anàlisis de concentracions de diferents substàncies que fins ara només es feien de manera tècnica en laboratoris. Els objectius clau per assolir el succés en el disseny d'aquests dispositius son aconseguir una resposta ràpida en un ambient quotidià i de baix cost però que alhora garanteixi sensibilitat i selectivitat.

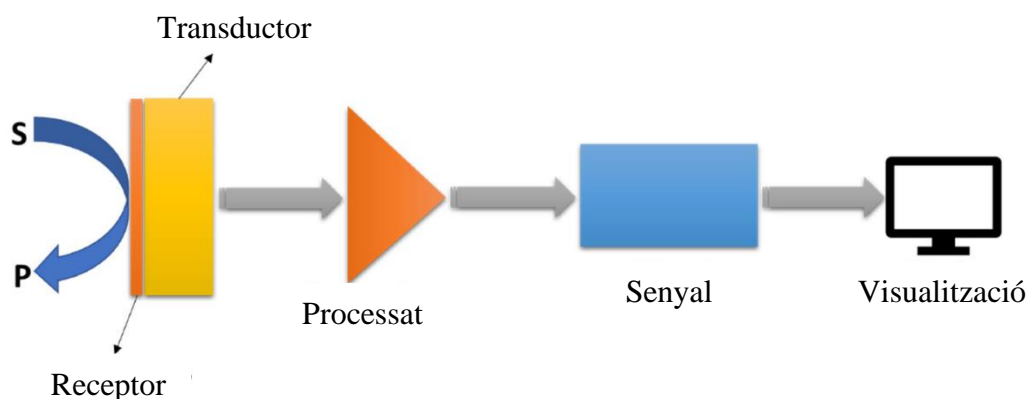


Figura 1. Diagrama esquemàtic que il·lustra els components principals d'un sensor estàndard. [4]

La IUPAC classifica els sensors com a òptics, electroquímics, elèctrics, sensibles a la massa, magnètics, termomètrics o altres. Els més utilitzats son els electroquímics degut als avantatges que proporcionen en vers la resta, ja sigui pel seu baix cost o la rapidesa i

sensibilitat en la detecció. Aquests transformen el senyal que resulta de la interacció electroquímica entre l'anàlit i l'elèctrode en un senyal útil i interpretable. Dins d'aquest grup també es poden diferenciar entre voltamperomètrics, potenciomètrics i transistor d'efecte de camp químicament sensibilitzat. [4]

Els transistors son dispositius microelectrònics semiconductors on la corrent elèctrica que hi circula (densitat de càrregues electròniques mòbils) és modulada per un camp elèctric aplicat amb un elèctrode de porta. A part d'aquest, s'utilitzen dos electrodes més (en total tres), el de drenatge i el de font (de "drain" i "source" en anglès). La modificació dels elèctrodes i les seves propietat, del canal entre ells o de la substància que s'utilitza per al transport de càrregues, possibilitat que hi hagi una detecció específica de les substàncies analitzades amb finalitats de sensorització. [6]

L'ús d'aquests dispositius és molt divers: per commutació, amplificació, transducció, com a memòria... Alguns dels àmbits d'aplicació on ja s'està utilitzant la tecnologia d'aquests sensors són la detecció de biomolècules, biodetecció electroquímica per infeccions virals, reconeixement del virus SARS-CoV-2, aplicacions electrosensores basades en enzims mesurant l'activitat enzimàtica, elèctrodes selectius iònics (ISEs), aplicacions ambientals, disseny de Kits Analítics, usos recents de nano sensors basats en carboni en anàlisi farmacèutica... També es poden utilitzar com a sensors, fent factible la detecció de substàncies del cos humà, destacant una adquisició de les dades garantint un baix cost, lleugeresa, flexibilitat, diversitat molecular de detecció o precisió entre d'altres. [7]

1.3 Objectius

El projecte s'ha dut a terme conjuntament amb el grup de recerca NEPHOS, dins del Departament d'Enginyeria Electrònica, Elèctrica i Automàtica de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria (ETSE) de la Universitat Rovira i Virgili (URV).

Aquest estudi té com a objectiu principal explorar l'aplicació dels transistors electroquímics orgànics (OECTs) com a sensors per a la detecció de diverses substàncies. Per aconseguir-ho, s'ha procedit subdividint aquest objectiu en diversos:

- i. **Desenvolupament de transistors electroquímics orgànics (OECTs):** Aquests són dispositius importants en la intersecció entre l'electrònica orgànica i l'electroquímica. Això inclouria la fabricació dels dispositius, la seva caracterització i la seva optimització per a aplicacions de detecció de substàncies.
- ii. **Investigació de les propietats dels materials utilitzats:** Per a la fabricació dels transistors, comprovar quins materials estan implicats en el seu funcionament i rendiment. Això podria incloure l'estudi dels polímers utilitzats com a conductors, el material de substrat o les solucions electrolítiques que fan que pugui passar corrent.
- iii. **Avaluació dels OECTs com a sensors:** Comprovació de la funcionalitat d'aquests com a sensors, especialment per a la detecció de diferents substàncies d'interès en l'àmbit mèdic.

- iv. **Detectabilitat de diferents substàncies:** Estudiar les respostes dels OEECTs a diferents nivells de pH i per diverses concentracions d'àcid úric i glucosa, avaluant la seva sensibilitat i precisió.

1.4 Estructura del Projecte

En la primera part del document, **Introducció**, es parla de conceptes claus per a la comprensió del projecte. S'explica en quin estat de desenvolupament es troba l'àmbit en el qual el projecte es veu involucrat, amb les tecnologies de l'Internet de les coses i els wearables. També s'introdueixen els sensors basats en OEECT com a elements rellevants del treball. En les últimes seccions es planteja el treball amb la definició dels objectius principals i l'estructura del projecte definint la organització d'aquest.

Seguidament, en l'apartat de **Fonaments per a la Fabricació i Caracterització dels OEECTs**, es descriu l'estructura, disseny i característiques dels transistors electroquímics orgànics, així com les substàncies que seran claus per al correcte funcionament dels transistors.

A continuació, en la secció de **Substàncies Detectables amb els OEECTs com a Sensors** s'expliquen les diferents dissolucions utilitzades en les mesures, el pH, l'àcid úric i la glucosa, l'importància de la detecció d'aquestes i els nivells als que s'acostumen a trobar en l'organisme.

En el punt de **Desenvolupament de la Part Experimental**, es descriu el procediment de fabricació de l'OEECT i la metodologia i les connexions emprades per la mesura d'aquest.

Pel que fa a l'apartat de **Resultats i Anàlisi de les Dades Obtingudes**, es mostren i es discuteixen les gràfiques, que són la resposta en corrent dels transistors per a diferents concentracions de les substàncies d'interès.

Posteriorment, al punt de **Conclusions i Línies Futures**, es fa un resum de les troballes i la identificació de possibles direccions per a futures investigacions.

Finalment, en la secció de **Referències**, s'especifica el llistat de fonts bibliogràfiques utilitzades en el treball.

Amb d'aquest estudi exhaustiu, s'espera contribuir al camp emergent dels sensors, obrint portes a aplicacions innovadores en àrees com la salut, el benestar i la tecnologia portàtil.

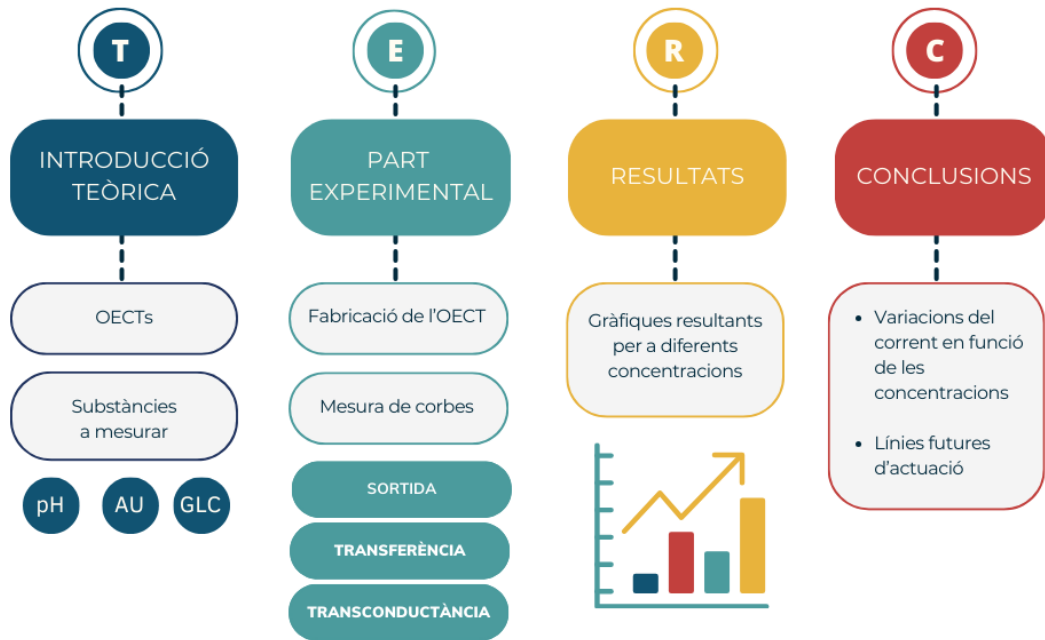


Figura 2. Esquema de l'estructura de l'estudi en les diferents seccions.

2. Fonaments per a la Fabricació i Caracterització dels OECTs (“Organic Electrochemical Transistors”)

Els transistors son dispositius encarregats de regular un flux de corrent o tensió en un circuit, actuant com a interruptors i/o amplificadors. En aquest cas, s'utilitzarà la variació en els canvis de corrent per detectar diferents concentracions d'una substància, diferents nivells de pH..., per a futures implementacions com a sensor i biomarcador de paràmetres fisiològics.

2.1 Estructura de l'OECT i Disseny

L'OECT està compost per diversos elements entre els quals s'hi troben tres elèctrodes (de font de drenatge i de porta) i un canal semiconductor fet de polímer entre els elèctrodes de font i de drenatge.

El polímer més comú utilitzat és el poli(3,4-etilèndiòxitiòfè) (PEDOT) dopat amb poli(estirè sulfonat) (PSS). Aquest polímer és conductor de tipus p i se'n parlarà més en detall en l'apartat 2.1.2 d'aquest projecte.

El dispositiu electrònic utilitzat en aquest treball està format per les següents parts:

- Substrat (FR4 o Kapton)
- Elèctrode de porta (*gate*), sortidor o font (*source*) i drenador(*drain*) de coure
- Recobriment del coure amb or (gruix 34 μm)

En els transistors de capa fina (“*thin film transistors*”) totes les capes es dipositen com a capes primes sobre el substrat que dona suport mecànic a l'estructura sense interferir en les característiques elèctriques del transistor.

Els elèctrodes de drenatge i font estan formats per dues llargues franges metàl·liques paral·leles separades per una distància L (longitud del canal).

L'amplada de canal (W) és la distància superposada dels elèctrodes de drenatge i font en el pla de la pel·lícula.

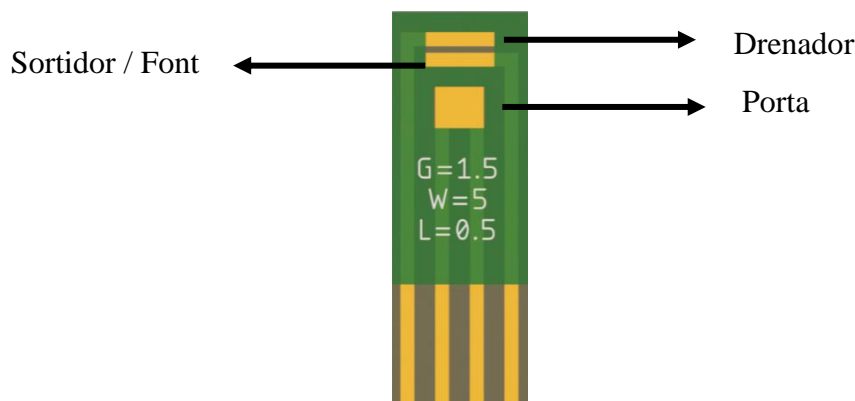


Figura 3. Disseny del transistor amb els diferents elèctrodes.

2.1.1 El PEDOT:PSS com a Part de l'Estructura de l'OECT

El PEDOT:PSS és un polímer orgànic conductor intrínsecament (ICP), el qual es caracteritza per la capacitat de posseir propietats elèctriques, electròniques, magnètiques i òptiques d'un metall i al mateix temps mantenir les qualitats mecàniques i de processabilitat dels polímers convencionals. [8]

2.1.1.1 Estructura del Polímer

La paraula PEDOT:PSS és un acrònim que fa referència a dos materials polimèrics:

- PEDOT: Poli(3,4-etilendioxitiofè), un polímer conductor basat en el monòmer 3,4-etilendioxitiofè.
- PSS: Poli(sulfonat d'estirè), un polímer que conté grups sulfonats derivats de l'estirè.

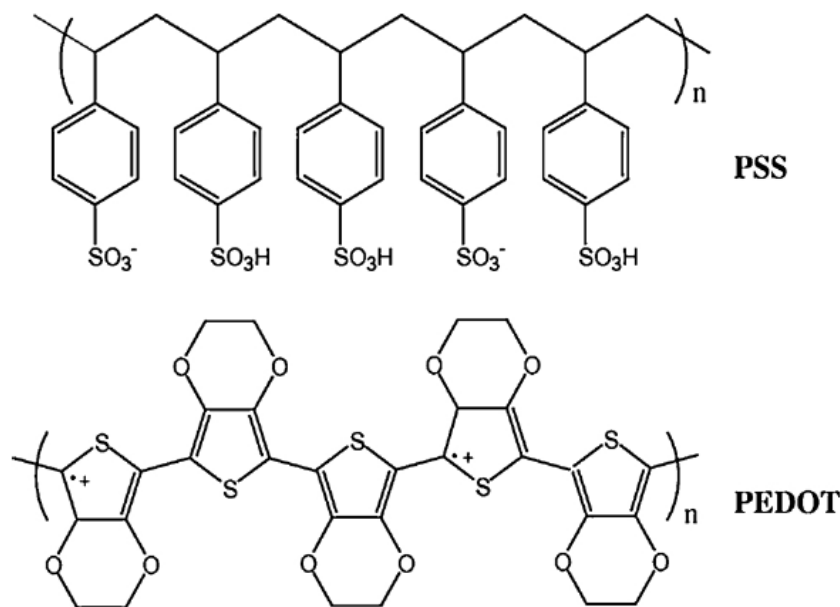


Figura 4. Estructura molecular del PEDOT:PSS.

Una de les seves principals característiques, el qual el fa ser un dels polímers més utilitzats, és la capacitat de conductivitat. El PEDOT és intrínsecament conductor, pot transportar càrregues elèctriques amb facilitat a través dels seus enllaços moleculars. El PSS actua com a agent dopant pel PEDOT, millorant la dispersió d'aquest en aigua i altres solvents, augmentant la solubilitat. Això facilita la incorporació d'aquest en una àmplia varietat de dispositius, permetent la seva aplicació mitjançant tècniques de recobriment.

Diverses formulacions d'entitats optimitzades per a aplicacions específiques es troben disponibles comercialment. En aquest cas el PEDOT:PSS s'ha obtingut de l'empresa Sigma-Aldrich (ref. 655201-25G). Algunes de les principals característiques d'aquest producte s'especifiquen en la **Taula 1**. Propietats del PEDOT:PSS. **Taula 1** [9] :

<i>PROPIETAT</i>	<i>VALOR</i>
<i>Concentració</i>	3.0 – 4.0 % dissolt en H ₂ O
<i>pH</i>	1.5 – 2.5 (cobertures assecades a 25°)
<i>Conductivitat</i>	>200 S/cm
<i>Densitat</i>	1.011 g/cm ³

Taula 1. Propietats del PEDOT:PSS.

2.1.1.2 Aplicació del PEDOT:PSS en els Transistors

Els transistors orgànics han agafat protagonisme en els últims anys per la seva capacitat d'operar a baixos voltatges (fins a menys d'1V) i funcionar com a convertidors d'ions a electrons.

En la seva estructura, els transistors, contenen dos elèctrodes (de font i de drenatge) entre els quals hi trobem un canal amb un polímer conductor (en aquest cas PEDOT:PSS) sobre el qual s'hi aplica una solució electrolítica que manté en contacte el canal amb un elèctrode porta. La tensió de porta (que s'anomena V_{GS} , fent referència al voltatge entre la porta i un dels altres dos elèctrodes) modula el corrent que passa en el canal entre els elèctrodes de font i de drenatge.

Aquest polímer que es troba en el canal, permet el dopatge, que fa possible l'augment de la concentració dels portadors de càrrega majoritaris. Aquests poden ser electrons o forats, en funció de si és de tipus n o tipus p, respectivament (tal i com es mostra de manera gràfica a la **Figura 5**).

- **Tipus p:** els àtoms de dopant creen forats en la capa de valència, que actuaran com a portadors de càrrega positius i la mobilitat d'aquests generarà la corrent elèctrica.
- **Tipus n:** els àtoms de dopant introdueixen electrons addicionals a la banda de conducció que actuaran com a portadors de càrrega i la seva mobilitat generarà també la corrent elèctrica.

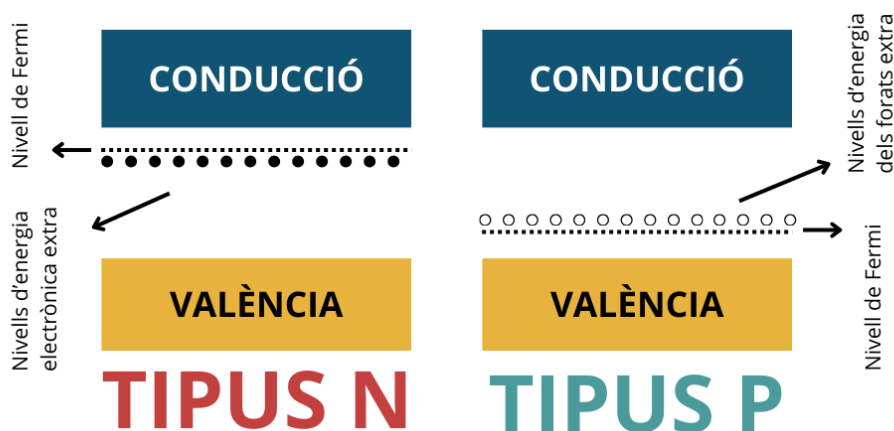


Figura 5. Esquema de les bandes de conducció i l'organització d'electrons i forats extra en les diferents bandes segons el tipus de semiconductor (tipus N o P).

Si en el canal de l'OEECT hi hagués un semiconductor de tipus n, el fet d'aplicar-hi valors positius o negatius de V_G conduiria al dopatge o dedopatge del canal, respectivament.

El polímer PEDOT:PSS és un semiconductor de tipus p fortament dopat. Els anions sulfonats provinents de les cadenes de PSS⁻ (les quals fan de dopant) estableixen un equilibri juntament amb els forats de les cadenes PEDOT⁺. Quan s'aplica un diferencial de porta positiu, això implica la incorporació de cations al canal, compensant els anions sulfonats esmentats anteriorment i provocant un dedopatge del PEDOT⁺, generant conseqüentment una disminució del corrent entre els elèctrode de drenatge i de font.

2.2 Tipus de Transistors Segons el Substrat

L'estructura del transistor pot variar en funció de les capes que el formin i la distribució d'aquestes. La part que dona el suport estructural és el substrat i es pot modificar en funció de les propietats finals desitjades.

En aquest cas s'ha utilitzat com a material de substrat fibra de vidre tipus FR4, que fa referència a un estàndard definit per la NEMA (National Electrical Manufacturers Association) per a un compost de resina epoxídica reforçada de fibra de vidre. El nom prové de la versió anglesa de l'expressió "retardant de flama" i indica el compliment de la normativa sobre la no propagació i extinció de foc en cas que n'hi hagi. [10] Es tracta d'un substrat rígid, però també s'ha provat l'ús d'altres substrats per a la fabricació dels transistors com poliamides. L'objectiu és aproximar les mesures i els resultats d'acord amb una aplicació més real del producte final que seria la incorporació d'aquest transistor en un "wearable", de manera que la flexibilitat seria una propietat important del dispositiu.

2.3 Corbes Característiques de l'OEECT

La funcionalitat principal d'aquests dispositius és com a interruptors electrònics, tenint el corrent entre dos elèctrodes (drenatge i font) controlat pel voltatge que s'aplica a l'elèctrode de porta. Idealment, el corrent porta (I_G) és extremadament petit, la qual cosa fa que es pugui considerar despreciable en comparació amb el corrent entre els elèctrodes de drenatge i font (I_{DS}), que pot variar diversos ordres de magnitud variant la tensió de porta (V_G).

El seu rendiment elèctric, és avaluat principalment per dues corbes característiques de corrent-tensió:

- **Corbes de sortida:** es defineix pel corrent de drenatge (I_{DS}) versus la tensió de drenatge (V_{DS}) a diferents valors constants de la tensió de porta (V_G).
- **Corbes de transferència:** s'obté mesurant I_{DS} versus V_G a diferents valors constants de V_{DS} .

La conductància del canal (entre elèctrodes de drenatge i font) depèn de la quantitat de portadors de càrrega lliure presents al canal del transistor, que es pot controlar mitjançant l'aplicació d'una tensió de biaix a l'elèctrode de porta.

2.3.1 Ús d'un Medi Electrolític per les Mesures

A l'hora de fer la mesura, els elèctrodes de font i de drenatge, es troben units mitjançant el canal que conté una pel·lícula fina de semiconductor (PEDOT:PSS). L'elèctrode font està connectat a massa i al de drenatge s'hi aplica un voltatge (V_{DS}) que genera un corrent que flueix a través del canal (I_{DS}). L'altre elèctrode es troba elèctricament separat del canal però una solució electrolítica uneix aquest amb el canal. [11]

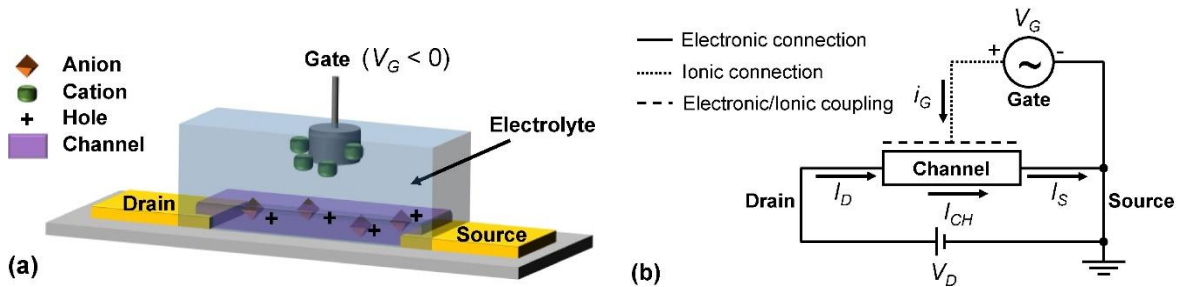


Figura 6. Esquema de l'estructura típica (a) i connexions elèctriques (b) d'un transistor orgànic electroquímic. [11]

El dopatge del semiconductor està regulat per la porta, ja que en aplicar tensió a l'elèctrode de porta (V_G) es produeix un camp elèctric que modifica la quantitat de càrregues a la pel·lícula PEDOT:PSS. Si aquest voltatge que s'hi aplica és positiu, els cations de la solució d'electròlit s'allunyen de la pel·lícula PEDOT:PSS i el semiconductor experimenta una reducció de les càrregues conductores, o dopatge, entrant en un estat conegut com a "dedopatge". Conseqüentment, la conductivitat del canal baixa, la qual cosa redueix el corrent (I_{DS}) que passa pel dispositiu. D'altra banda, si s'aplica una tensió negativa (V_G) a la porta, es produeix el dopatge (el procés d'augment de la quantitat de càrregues conductores en un semiconductor), augmentant la conductivitat del semiconductor i, en conseqüència, el corrent del dispositiu (I_{DS}). [11]

2.3.2 Dependència de l' I_{DS} en Funció de l' V_{DS} (Corbes $I_{DS} - V_{DS}$)

El funcionament bàsic del transistor consisteix en que quan s'aplica una tensió font-drenador (V_{DS}) circula un corrent I_{DS} a través del canal, i tot això és controlat pel voltatge de porta (V_{GS}). Si aquest darrer és positiu, els cations de l'electròlit s'injecten al canal de PEDOT, reduint la concentració de forats i conseqüentment la conductivitat del polímer. Això fa que també disminueixi el corrent perquè hi ha menys portadors de càrrega disponibles al canal.

Aquest procés és el que s'explica en l'equació (1):



on M^+ és el catió injectat de l'electròlit.

Els valors de corrent I_{DS} generats en el canal es poden calcular a través del model simplificat reportat per Daniel Bernards i George Malliaras [11] i que es descriu a continuació:

$$I_{DS} = \begin{cases} \mu C \cdot \frac{Wd}{L} \left[1 - \frac{V_G - \frac{1}{2}V_D}{V_T} \right] V_D, & \text{for } V_D > V_G - V_T \\ -\mu C \cdot \frac{Wd}{L} \cdot \frac{(V_G - V_T)^2}{2 \cdot V_T}, & \text{for } V_D < V_G - V_T \end{cases} \quad (2)$$

On I_{DS} és la corrent del canal; μ és la mobilitat; C és la capacitat volumètrica; V_G el voltatge de porta; V_D el voltatge de drenador; V_T el voltatge llindar (de l'anglès "Threshold", també sovint denotada com V_{TH} o de pinch-off); i W, d i L son l'amplada el gruix i la longitud del canal respectivament (de l'anglès "width", "thickness" i "length"). [11]

Per a valors baixos de V_{DS} , el corrent I_{DS} segueix un comportament aproximadament **lineal**. Per a un valor fix de V_{GS} molt superior al V_{DS} i en absència de defectes de càrrega fixa a la interfície semiconductor/dielèctrica, la distribució portadora de càrrega lliure majoritària del canal és gairebé **uniforme**. Si augmentem el valor del V_{DS} , l' I_{DS} comença a desviar-se cap a un comportament **sublineal**.

La càrrega prop de l'elèctrode de drenatge es redueix pel potencial semiconductor. A un cert voltatge entre l'elèctrode font i el de drenatge, la càrrega acumulada al costat del de drenatge es redueix prop de zero, formant el que s'anomena el punt de **pinch-off**, que es mou cap a l'elèctrode d'origen a mesura que V_{DS} continua augmentant. La tensió en el punt de **pinch-off** roman gairebé constant.

Per a V_{DS} superiors a V_T (formació del punt de **pinch-off**, o **threshold**), es pot observar en les corbes de sortida de la **Figura 7**, com el corrent de canal aconsegueix un règim de saturació.

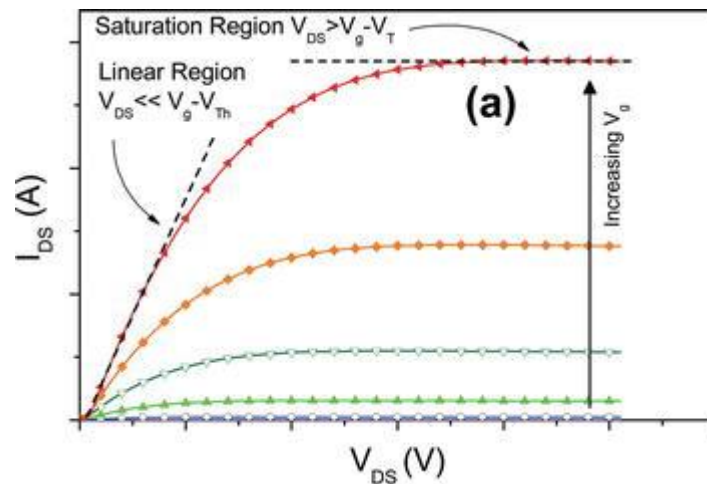


Figura 7. Corbes de sortida amb regions lineals i de saturació característiques.

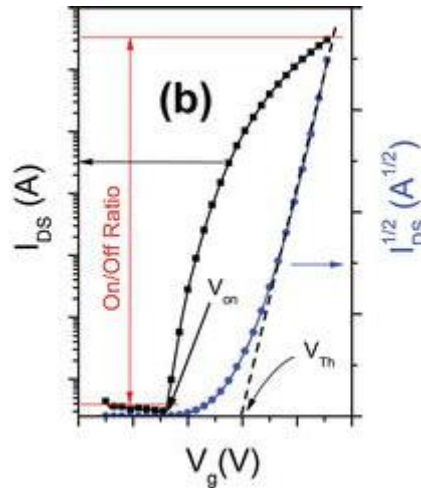


Figura 8. Corba de transferència i $I^{1/2}$ versus V_g (escala lineal) extrapolació de V i pendent per a la determinació de la mobilitat i tensió de *threshold*.

2.3.3 Mesura de la Transconductància

A través de les corbes de transferència s'observa la capacitat d'un transistor per transduir una entrada de voltatge de porta (V_G) petita en grans canvis en la senyal de sortida de corrent (I_{DS}). Com més gran i més positiva és la V_G , menor és el valor del corrent de sortida.

El pendent de la corba indica la variació del corrent en funció de l'acció de la porta. Com més pronunciada sigui la corba, major serà la variació de corrent per valors molt propers de V_G . És a dir, amb poca variació del voltatge de porta, s'aconsegueixen variacions significatives de corrent. Aquesta capacitat d'amplificació ve donada per la transconductància, que s'obté al fer la derivada de la corba de transferència, és a dir que es defineix com la derivada de la corrent de canal respecte a la tensió de porta.

Per tant, es pot calcular derivant de l'equació (2), i vindrà donada per:

$$g_m = \begin{cases} -\mu C \cdot \frac{Wd}{L} V_D, & \text{for } V_D > V_G - V_T \\ \mu C \cdot \frac{Wd}{L} \cdot (V_G - V_T), & \text{for } V_D < V_G - V_T \end{cases} \quad (3)$$

La transconductància descriu quant és capaç d'amplificar un transistor el voltatge d'entrada a la porta, al corrent de sortida. El **màxim de transconductància** ens indica el punt on la variació de corrent és més significativa per a canvis de voltatge en la porta més petits. És a dir, ens fa d'indicatiu de la sensibilitat per mesurar els valors de corrent.

2.3.4 La Capacitat del Dispositiu

La capacitat de l'OEET és crucial per al seu funcionament. En aquest cas la capacitat del dispositiu és equivalent a dos condensadors connectats en sèrie tal i com s'aprecia en la **Figura 9 (b)**.

- Un d'aquests condensadors es troba a la interfície entre la porta del dispositiu i l'electròlit (C_G).
- L'altre es troba a la interfície entre l'electròlit i el canal del dispositiu (C_{CH}).

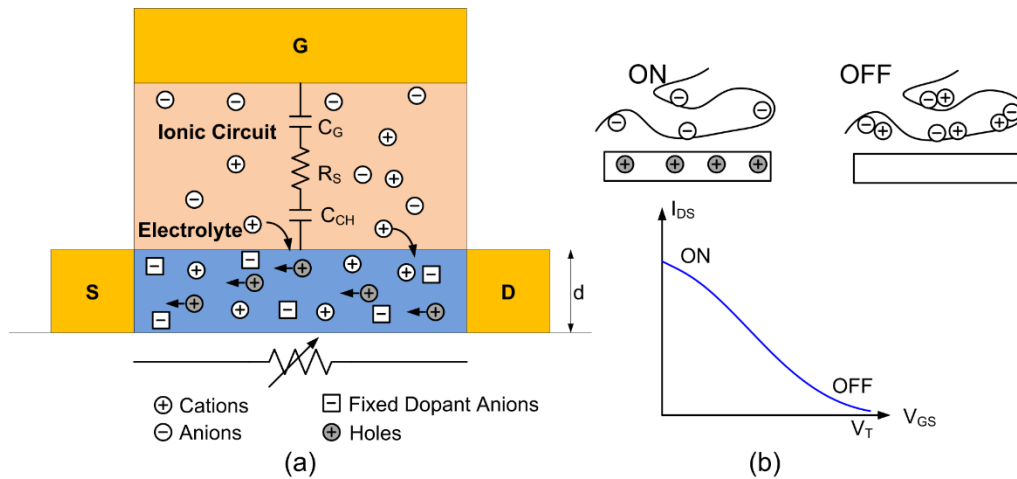


Figura 9. (a) Diagrama d'un OEET, mostrant la font (S), el drenatge (D), l'electròlit i la porta (G). El circuit iònic està representat per un circuit RC en sèrie, i el circuit electrònic està representat per una resistència de canal variable controlada per la tensió de porta. (b) Corba de transferència: mostra el funcionament d'un OEET amb un canal polimèric conductor. A tensió de porta 0, els forats del canal conductor contribueixen a un corrent de drenatge elevat i el transistor està encès. Quan s'aplica una tensió de porta, els forats es substitueixen per cations i el transistor està apagat.

Això implica que la capacitat total del dispositiu està determinada per la combinació d'aquests dos condensadors. Per tant, la transconductància és proporcional a μC_{eq} i la velocitat de resposta és proporcional a $1/(R_S \cdot C_{eq})$ on

$$C_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_{CH}}} \quad (4)$$

En molts casos, la contribució de la capacitat de la porta (C_G) a la capacitat equivalent és mínima en comparació amb la capacitat del canal (C_{CH}) i això fa que la de porta es pugui ignorar en els càlculs de la equivalent total.

L'addició d'un analit al sistema pot alterar el potencial de l'electròlit, afectant a la corrent del canal. Es pot calcular un voltatge de porta efectiu, que representa el voltatge que cal aplicar a la porta per obtenir la mateixa corrent de canal en absència d'efectes faràdics. [11]

$$V_{GS,eff} = V_{GS} + V_{offset} \quad (5)$$

Aquest desplaçament de voltatge s'explica utilitzant l'equació de Nernst, que descriu el comportament de les reaccions electroquímiques en solució. Aquesta equació també

incorpora un factor de compensació anomenat gamma, que està relacionat amb la relació de capacitat entre el canal i la porta ($\gamma = \frac{C_{CH}}{C_G}$).

$$V_{offset} = (1 + \gamma) \frac{kT}{ne} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (6)$$

on [Ox] i [Red] són les concentracions d'espècies oxidades i reduïdes, k és la constant de Boltzmann, T és la temperatura, e és la càrrega electrònica i n és el nombre d'electrons transferits durant la reacció.

2.4 OEETs de Doble Porta

L'ús d'una arquitectura de doble porta és una estratègia alternativa per controlar la tensió de llindar mitjançant el disseny del dispositiu.

A la **Figura 10** es mostra el disseny i la caracterització elèctrica d'un OEET de doble porta. Una d'aquestes portes, anomenada porta de balanç (Porta 1), es fa servir per a controlar la corrent a través del dispositiu, com en un OEET convencional. La segona porta, la porta de control (Porta 2), s'utilitza per modular la tensió de llindar del dispositiu. [12]

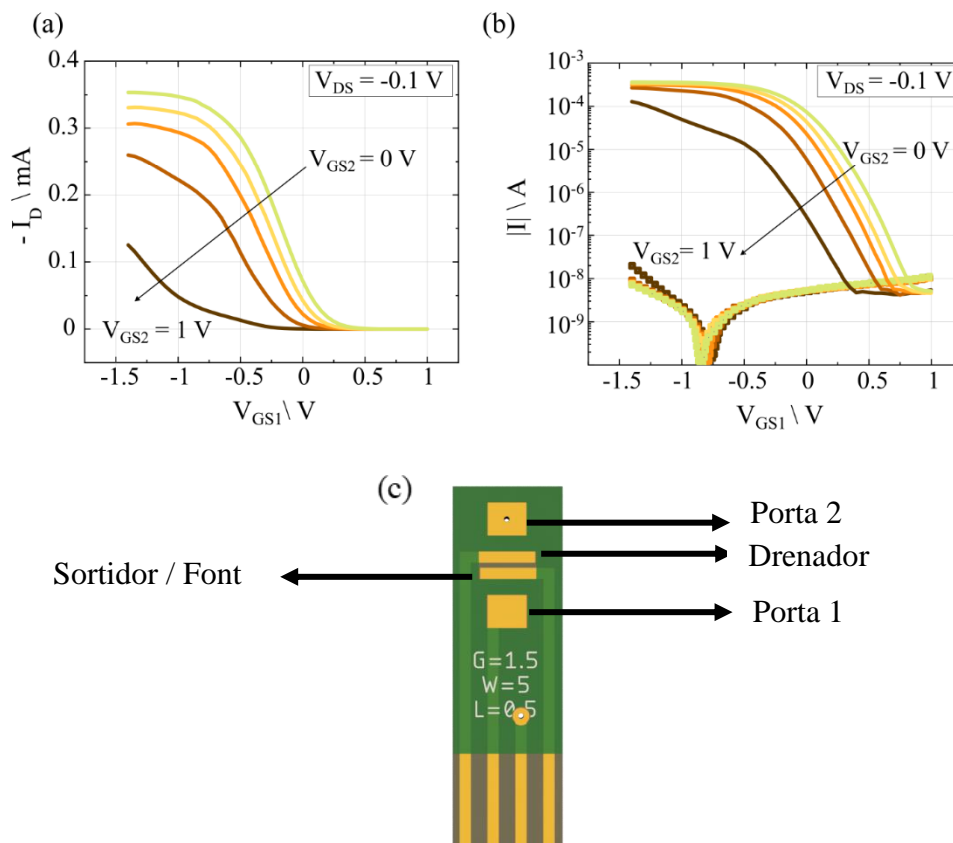


Figura 10. Caracterització elèctrica de l'OEET de doble porta basat en PEDOT:PSS. (a) Característica de transferència en escala lineal a $V_{DS} = -0,1$ V. V_{GS2} escombra de -1,5 V a +1 V. (b) Característica de transferència en escala logarítmica, incloent el corrent de drenatge (línia sòlida) i el corrent de porta (línia de punts). [12] (c) Disseny del transistor amb els diferents elèctrodes.

Quan la **Porta 2 està a 0 V** (polarització de control neutral), la corba de transferència de l'OEECT de doble porta es comporta de manera similar a un OEECT de porta simple. Només la Porta 1 influeix en la redistribució de càrregues iòniques a l'electròlit.

Quan la **polarització de la Porta 2 és positiva**, els cations són conduïts cap al canal del dispositiu, neutralitzant els forats presents en el material semiconductor (PEDOT:PSS). Aquesta neutralització dels forats té com a conseqüència una reducció de la densitat de càrrega al canal, fet que provoca una disminució de la corrent de drenatge del dispositiu. Per compensar aquest efecte i mantenir una corrent de drenatge constant, la tensió aplicada a la Porta 1, coneguda com a porta de balanç, ha de ser incrementada a valors més negatius. Aquest increment en la polarització de la Porta 1 fa que la corba de transferència del dispositiu es desplaci cap a l'esquerra, disminuint la seva tensió de llindar.

L'ús d'una doble porta en un OEECT ofereix diverses avantatges. Permet un control més precís de la tensió de llindar del dispositiu durant el funcionament, la qual cosa pot tenir implicacions importants en aplicacions on es requereix una ajustada regulació de la corrent o una resposta més sensible a estímuls externs. La capacitat de modular la tensió de llindar a través de dues portes pot conduir a una millora en la flexibilitat i l'eficàcia dels circuits electrònics basats en OEECT ja que en alguns casos per afavorir la reacció es requereixen tensions de porta superiors a la tensió V_T dels transistors amb una porta.

3. Substàncies Detectables amb els OEECTs com a Sensors

L'ús dels transistors com a sensors permetria abaratir costos en la detecció de diferents concentracions de substàncies. En l'àmbit mèdic n'existeixen algunes de gran interès que mitjançant la definició prèvia d'un patró, fent-ne algunes mesures es podrien comparar i extreure o detectar anomalies de manera precoç i facilitar una resposta a temps per prevenir futures complicacions. En els apartats que es troben a continuació s'expliquen algunes de les substàncies més utilitzades per aquestes finalitats.

3.1 pH

El pH és una propietat que posseeixen totes les dissolucions i es tracta en definitiva d'una mesura del grau d'acidesa o alcalinitat d'una substància o solució. El rang de la mesura va de 0 fins a 14, on un valor inferior a 7 defineix que es tracta d'una solució àcida, un valor superior a 7 una solució alcalina o bàsica i si la mesura és d'un pH de 7 es parla d'un pH neutre, per tant la solució no es considera ni àcida ni alcalina.

Si s'analitza el significat etimològic de la paraula, aquesta prové de la unió de les inicials de dos mots que són potencial i hidrogen. Això és degut a que la manera de calcular aquesta mesura o quantificar-la recau en la concentració de ions d'hidrogen que hi hagi presents, segons la següent equació:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (7)$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (8)$$

D'altra banda, també existeix una mesura complementaria, el pOH, que s'utilitza per mesurar el nivell d'alcalinitat o basicitat d'una dissolució i que és la mesura de la concentració de ions hidroxils en una dissolució.

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] \quad (9)$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \quad (10)$$

De tal manera que arribem a la següent equació que relaciona tots els conceptes esmentats:

$$pH + pOH = 14 \quad (11)$$

De manera que sabent el valor del pH es podrà saber també el nivell d'alcalinitat de la dissolució i sabent el valor del pOH, es coneixerà també quant d'àcida és la dissolució.

Els sensors de pH electroquímics tenen una importància i popularitat significativa ja que els nivells de pH varien en moltes reaccions químiques del cos humà. Aquestes, poden estar directament relacionades amb l'estat de salut o malaltia, ja que reflecteixen modificacions en l'equilibri àcid-base local, regional i sistèmic. Per això s'estudia l'ús de sensors de pH com a prodròmics de les condicions fisiològiques d'una persona. Alguns

exemples de processos fisiològics o biològics que provocarien una alteració dels nivells de pH poden ser les reaccions enzimàtiques o processos com la cicatrització d'una ferida amb creixement cel·lular. Per tal d'avaluar aquests nivells, es pot extreure una mostra de diversos fluids corporals com la orina, la saliva o la suor. [13]

Els sensors de pH poden ser rellevants com a biomarcadors pel diagnòstic d'alguna malaltia. Per exemple, si es detecta un pH elevat alcalí en la suor de fins a 9, podria ser indicador de que s'estigués patint de fibrosi quística, on degut a la reabsorció ineficient de bicarbonat el nivell de pH augmentaria. En el tractament de ferides, aquesta mesura és sovint utilitzada, ja que si la ferida s'infecta per presència de bacteris els valors de pH s'incrementaran. Les ferides poden diferenciar-se en agudes o cròniques (es desenvolupen quan fracassa el procés normal de cicatrització). [14] Durant el procés de cicatrització de les ferides agudes, en l'última fase de reepitelització, s'assoleix de nou el pH àcid usual de la pell tal i com s'aprecia en la **Figura 11**. En canvi, es pot veure en la **Figura 12** com les cròniques resten a nivells de pH lleugerament alcalins.

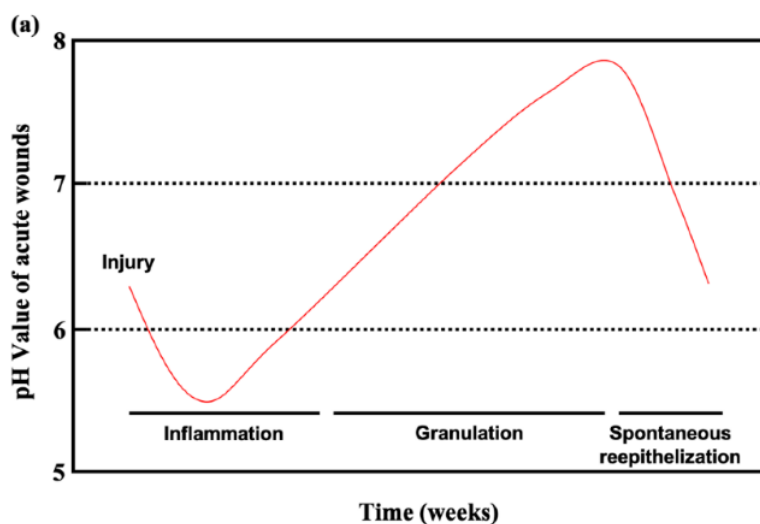


Figura 11. Evolució del medi de pH en les ferides agudes. [14]

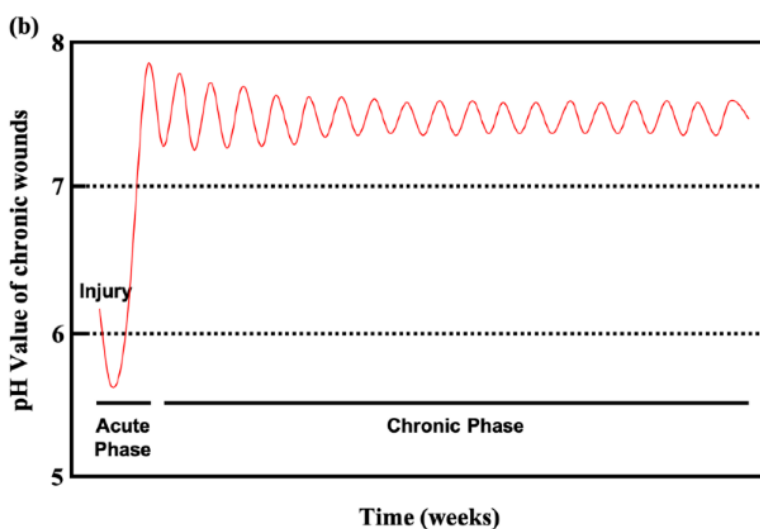
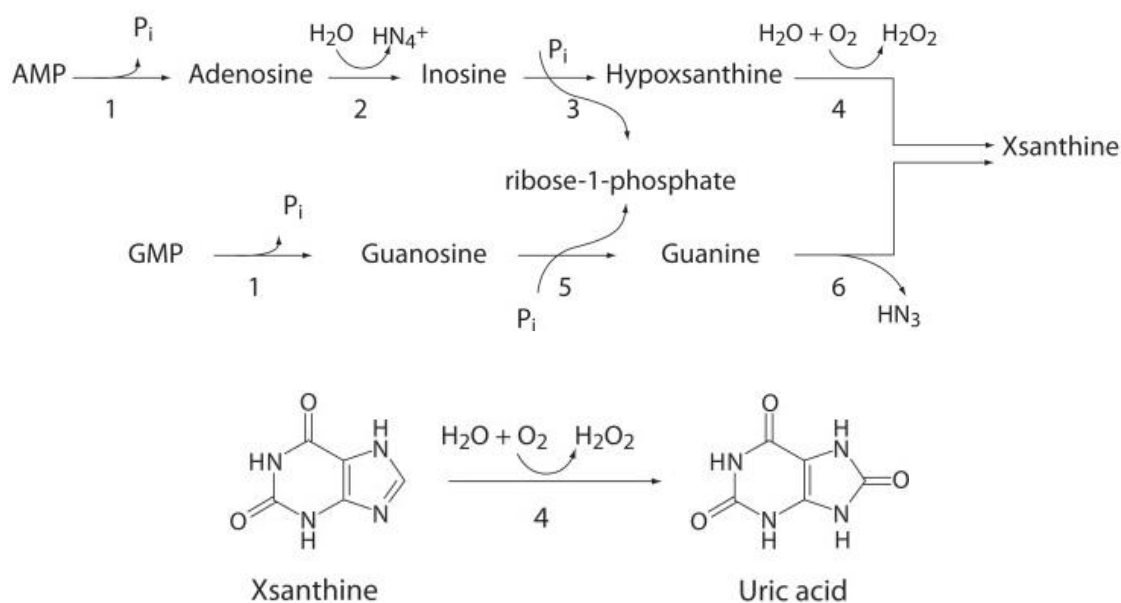


Figura 12. Evolució del medi de pH en les ferides cròniques. [14]

3.2 Àcid Úric

Una de les activitats del metabolisme del cos humà és la descomposició de les purines (una de les varietats de nucleòtids) en una altra substància química anomenada àcid úric. Aquestes purines poden ser generades pel cos però també es poden trobar en aliments que s'ingereixen com la cervesa, el fetge o les anxoves.

Les purines es troben en els àcids nucleics. Aquests estan formats per monòmers anomenats nucleòtids que consten d'una base nitrogenada, una pentosa i àcid fosfòric. Les bases nitrogenades són compostos orgànics que contenen nitrogen i poden ser classificades en dos grups, les purines i les pirimidines. Les purines contenen dos tipus, l'adenosina i la guanina. L'adenosina monofosfat (AMP) i la guanosina monofosfat (GMP) es degraden seguint les reaccions de la **Figura 13** amb l'ajuda d'enzims catalitzadors fins a obtenir com a producte Xsanthine, la qual es degradarà per acció de l'enzim Xsanthine oxidasa a àcid úric.



Llegenda: 1 - Nucleotidase; 2 - Adenosine deaminase; 3 - Inosine phosphorilase; 4 - Xsanthine oxidase; 5 - Purine nucleosidase phosphorilase; 6 - Guanine deaminase.

Figura 13. Procés de degradació de AMP i GMP a àcid úric. [15]

L'àcid úric es dissol en la sang a través de la qual viatja als ronyons des d'on s'excreta amb l'orina. Si no es manté un equilibri entre la síntesi i excreció d'aquesta substància en el cos, poden sorgir problemes com la hiperuricèmia (associada a un alt contingut d'àcid úric en sang). Aquest desnivell, pot incrementar la rigidesa arterial i la inflamació que podria desencadenar hipertensió, molt relacionada amb algunes malalties cardiovasculars. [16]

La detecció d'àcid úric és significativa doncs, per al diagnòstic, pronòstic i seguiment de malalties cardiovasculars, obesitat, hiperlipèmies..., [15] ja que pot servir de marcador o indicador de l'estrès oxidatiu associat amb un augment de l'activitat de la xantina oxidasa.

3.2.1 Nivells Típics d'Àcid Úric

Es pot detectar la concentració d'àcid úric en diferents substàncies. Per exemple, quan una ferida està cicatritzant l'àcid úric serveix de biomarcador. Trengove et al van determinar que en condicions saludables, l'àcid úric en els exsudats de la ferida oscil·la entre 220 i 750 μM . [17]

Les concentracions sèriques d'urat en la majoria dels nens oscil·len entre 3 i 4 mg/dL. Durant l'adolescència, els nivells comencen a augmentar. Es considera hiperuricèmia quan la concentració sèrica d'àcid úric és ≥ 6 mg/dl en noies, ≥ 6 mg/dl en nens menors de 15 anys i ≥ 7 mg/dl en nois majors de 15 anys. [18] Si es converteixen aquests valors de mg/dl a concentració molar, sabent que la massa molar de l'àcid úric és 168,1 g/mol, s'obté:

$$3 \frac{\text{mg}}{\text{dl}} \cdot \frac{10 \text{ dl}}{10 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,03 \text{ g/l} \quad (12)$$

$$0,03 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{168,1 \text{ g}} = 178,5 \mu\text{mol/l} = 178,5 \mu\text{M} \quad (13)$$

$$7 \frac{\text{mg}}{\text{dl}} \cdot \frac{10 \text{ dl}}{10 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0,07 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{168,1 \text{ g}} = 416,4 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}} = 416,4 \mu\text{M} \quad (14)$$

Per tant el rang de valors d'àcid úric que son d'interès per a la detecció d'aquest estarien en les concentracions d'entre **200 μM** i els **1000 μM** aproximadament.

3.3 Glucosa

De la família dels carbohidrats, la glucosa és el monosacàrid més abundant. La fórmula química de la glucosa que es mostra a la **Figura 14** en la seva estructura molecular, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, defineix la proporció dels elements que la componen.

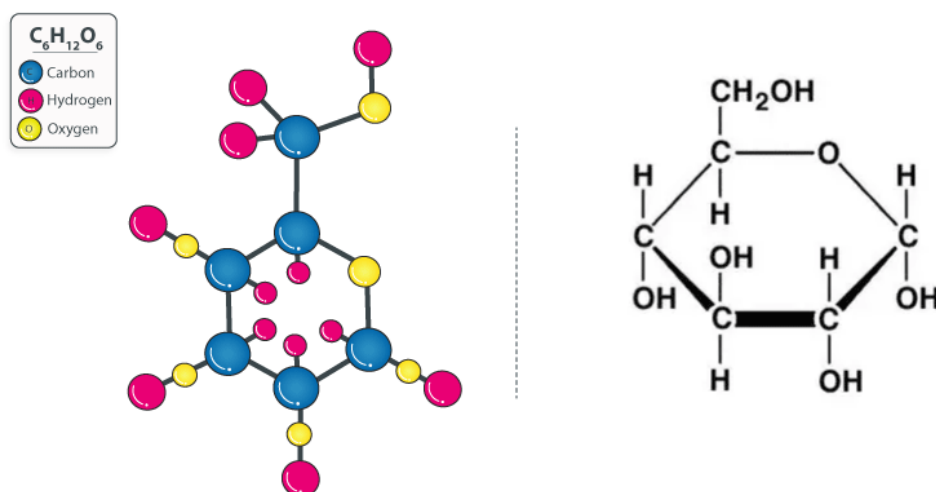






Figura 14. Estructura molecular cíclica de la glucosa. [19]

La glucosa és una font important d'energia per a qualsevol organisme i s'emmagatzema en forma de glicogen en els humans o midó i cel·lulosa en el cas de les plantes. Mitjançant una sèrie de reaccions bioquímiques es descompon en energia en forma d'ATP. Primer, a través de la glicòlisi, es descompon en piruvat, i aquest depenent de si es troba en condicions aeròbiques (presència d'oxigen) o anaeròbiques (absència d'oxigen) entra al cicle de Krebs o es descompon en lactat, respectivament, generant energia.

- Condicions anaeròbiques:

Glucosa  Piruvat  Lactat  2 ATP 

- Condicions aeròbiques:

Glucosa  Piruvat  Cicle de Krebs / Cadena respiratòria  36 ATP 

Les hormones encarregades de regular els nivells de glicogen o glucosa al cos, són la insulina i el glucagó i es produeixen al pàncrees (secretades per cèl·lules beta i alfa dels illots de Langerhans respectivament). Aquestes hormones regulen cascades de senyalitzacions per degradar o sintetitzar glicogen. [20]

Si hi ha glucosa en sang en excés (per exemple després d'una ingesta de menjar), la insulina s'encarrega de sintetitzar glicogen a partir d'aquesta, que s'estableix com a reservori d'energia. D'altra banda, si tenim un dèficit de glucosa, aquestes reserves de glicogen és degraden per l'acció del glucagó i s'obté glucosa i també energia. Per tant aquestes hormones gestionen i controlen el transport de glucosa dins i fora de les cèl·lules.

La malaltia més reconeguda directament relacionada amb els nivells de glucosa al cos és la diabetis. Es classifica en dues varietats, la de tipus 1 fa referència a quan hi ha una falta de secreció de la hormona d'insulina al cos i la de tipus 2 és deguda a que el cos presenta una resistència a la insulina generada, provocant una disminució de la sensibilitat. En qualsevol dels dos casos, el resultat esdevé una mala gestió de la glucosa i conseqüentment un desequilibri dels seus nivells en el cos comportant un mal funcionament del metabolisme i hiperglucèmia (alts nivells de glucosa en sang).

La monitorització i seguiment dels nivells de glucosa poden ser clau per al seguiment d'algunes malalties com la diabetis o la prevenció o regulació d'aquestes. La glucosa es pot trobar en fluids intracel·lulars, intersticials, les llàgrimes, la saliva i l'orina.

Els mètodes emprats per a la determinació dels nivells de glucosa poden ser més o menys invasius. Actualment un dels més utilitzats és l'extracció de sang mitjançant una agulla capaç de travessar la pell fins al vasos sanguinis. Això implica certs inconvenients ja sigui per la incomoditat del pacient, el risc d'infeccions ús de material d'un sol ús no reutilitzable... és per això que s'estan considerant altres mètodes menys invasius, com fer la mesura a partir de la suor o la saliva. El principal inconvenient d'aquests és que la concentració de glucosa és més baixa que en sang i per tant, requeriran l'ús de dispositius amb major sensibilitat per a la detecció i que arribin fins a concentracions baixes de glucosa.

3.3.1 Nivells Típics de Glucosa en Sang i Saliva

La concentració de glucosa varia en diferents fluids corporals. **A la sang**, els nivells normals de glucosa en individus sans se situen entre **4 i 8 mil·limolars (mM)**, mentre que en persones amb diabetis, aquests nivells poden oscil·lar aproximadament entre 2 i 30 mM. La **saliva** també conté glucosa, tot i que en concentracions significativament més baixes, **entre 0,008 i 0,21 mM**. [21]

3.3.2 Evolució de les Diferents Generacions de Sensors de Glucosa

L'eix cronològic de la **Figura 15**, resumeix les principals innovacions en la monitorització de la glucosa al llarg dels anys, des de les primeres aplicacions comercials fins a les tecnologies més avançades que han millorat la qualitat de vida dels pacients que els necessiten. [22]

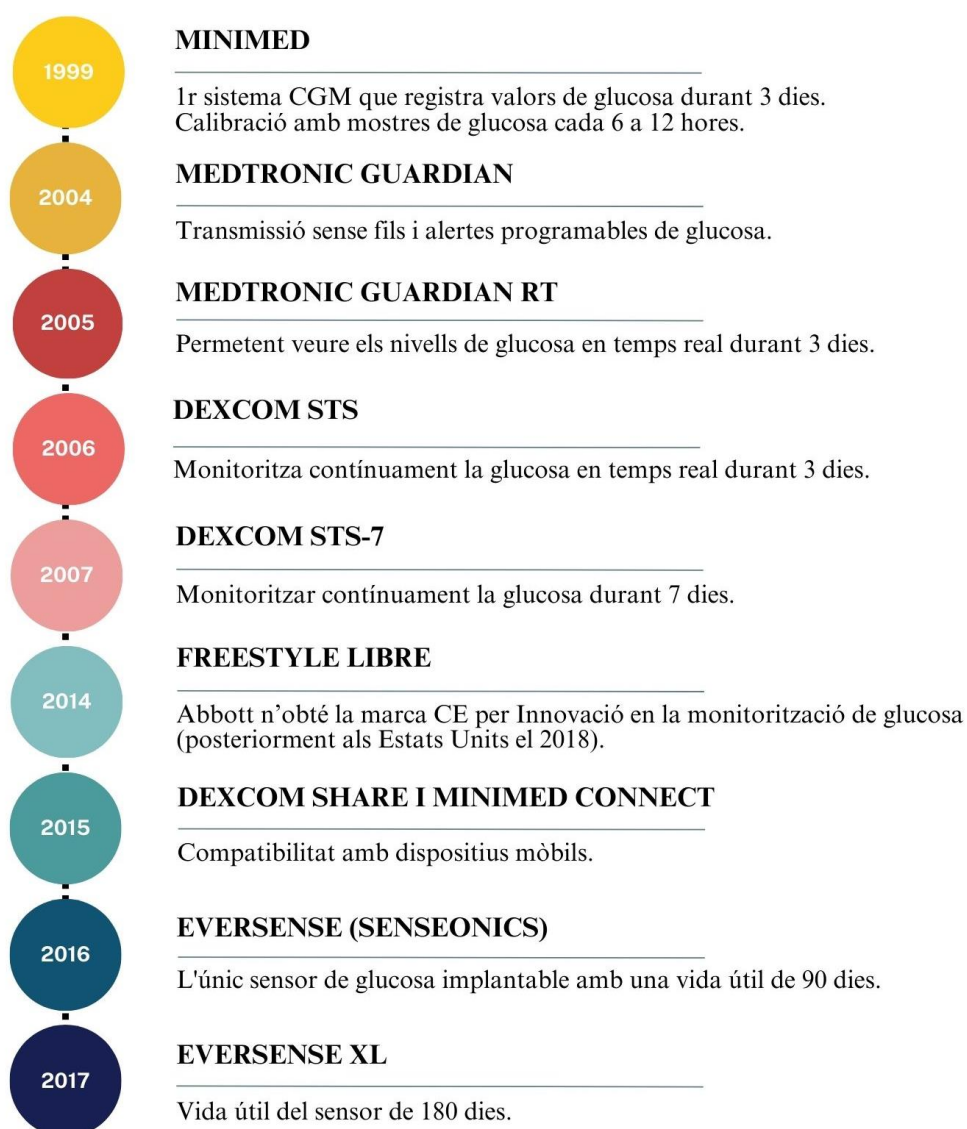


Figura 15. Evolució d'aparells de mesura de glucosa (Continuous Glucose Monitoring, CGM) al llarg dels anys. [22]

3.3.3 Platinització de la Porta

Utilitzant platí (Pt) per al recobriment de l'elèctrode de porta s'aconsegueix una detecció de peròxid (vinculat a la reacció de la glucosa oxidasa amb la D-glucosa) altament sensible i també augmenta el rang lineal de detecció per a petites concentracions de glucosa [23], tal i com es pot apreciar a la **Taula 2** :

Channel	Analyte	Gate	W (mm)	L (mm)	Sensitivity	Limit of Detection (μM)	Linear Range
PEDOT	H ₂ O ₂	PtNP/ MWCNT/ CPE	6	0,12	0,234 NCR	0,2	0,5 μM – 0,1 mM
Graphene	H ₂ O ₂	PtNP/ Graphene	3	0,2	91,7 mV/dec	0,03	3-300 μM
PEDOT	H ₂ O ₂	Pt/ Nafion	1	0,5	2,1 mA/dec	0,3	1-40 μM
PEDOT	Glucose	CHIT- graphene/ GOx/ Pt	6	0,2	370 mV/dec	0,01	10 nM – 1 μM
Graphene	Glucose	GOx-CHIT/ Nafion /PtNPs /graphene	3	0,2	173 mV/dec	0,5	10 μM – 8 mM
PEDOT	Glucose	Au/PEDOT/Pt NP/CHIT/GOx			0,4762 NCR		10 – 700 μM
PEDOT	Glucose	Pt/GOx/Nafion	1	0,5	1,72 mA/dec	100	300 μM – 10 mM

Taula 2. Recull d'estudis on s'utilitza el platí per millorar la detecció de glucosa.

En aquest estudi s'ha realitzat el recobriment de la porta de l'elèctrode mitjançant un procés de platinització d'aquesta amb electròlisis per posteriorment analitzar diferents concentracions de glucosa.

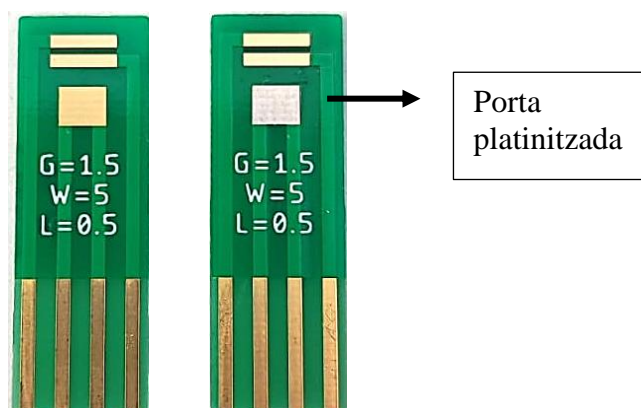


Figura 16. Comparativa de dos elèctrodes, un amb porta recoberta d'or i l'altre amb la porta platinitzada.

En la electròlisi es produeixen reaccions de reducció i oxidació no espontànies. Perquè aquestes reaccions puguin produir-se es necessiten dos elèctrodes, l'ànode (el positiu) i el càtode (el negatiu), un líquid conductor (també anomenat solució electrolítica) i una font elèctrica o bateria que subministra els electrons al càtode.

La dissolució electrolítica utilitzada per aquest experiment s'ha obtingut de l'empresa Spa Plating (ref. 38249970) que subministra les dissolucions i els kits necessaris preparats per tal d'agilitzar el procés. [24] Aquesta solució conté 10 grams de platí per litre aconseguint una capa dura i brillant de fins a 10 micres de gruix. Suposant una densitat de corrent constant sobre el transistor, el gruix que es depositarà en la zona desitjada depèn entre d'altres del corrent subministrat i del temps que duri el procés [25], tal i com es veu en *l'equació (15)*.

$$h(t) = \frac{J \cdot m_{Pt}}{N_A \cdot e^- \cdot \rho_{Pt}} \cdot t \quad (15)$$

- J: magnitud de la densitat de corrent (I/Àrea)
 - Intensitat de corrent utilitzada: 15 mA
 - Àrea de la porta de l'elèctrode (part platinitzada): $(1,062 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2)$
- m_{Pt} : massa molar del Platí per aquest cas (195,03)
- N_A : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)
- e^- : càrrega de l'electró ($1,6 \cdot 10^{-19}$)
- ρ_{Pt} : densitat del platí ($21,3 \text{ g/cm}^3$) – comprovar valor amb el del programa
- t: temps de xapat

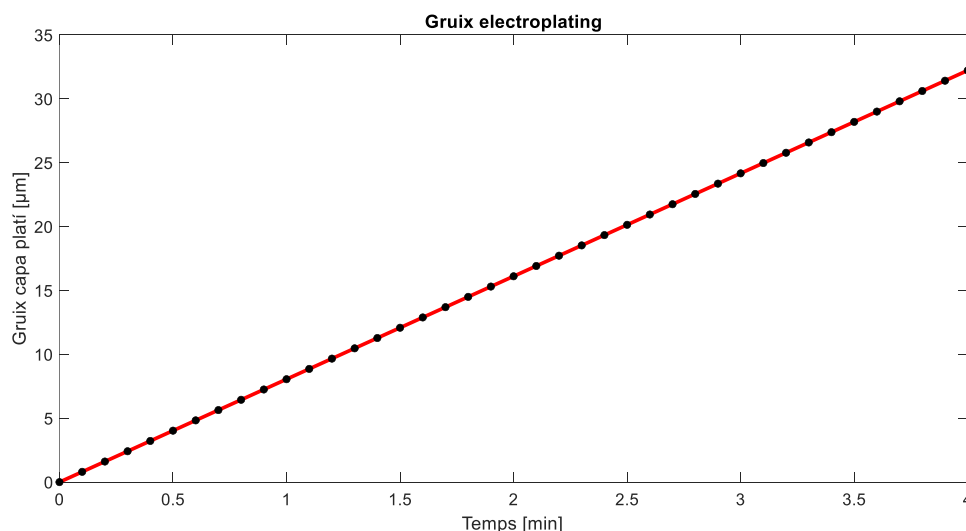


Figura 17. Gruix de la capa de platí depositada sobre l'elèctrode de porta del transistor en funció del temps.

Tal i com es pot veure a *l'equació (15)* i posteriorment de manera gràfica, la dependència del gruix en relació al temps és lineal. Com major temps s'estigui realitzant el procés de platinització, major serà la capa de platí depositada en la zona d'interès.

A més, un altre factor a considerar és la temperatura, ja que la fitxa d'especificacions del producte recomana realitzar el procés tenint el líquid a una temperatura aproximada de

50°C. Per això durant l'experiment el líquid es troba en un vas de precipitats de vidre sobre una planxa calefactors que permet mantenir la dissolució a la temperatura recomanada de manera constant. En l'ànode es produeix una oxidació (alliberació d'electrons) i en el càtode una reducció, fent d'aquesta manera que en la zona del càtode on s'hi aplica el corrent s'hi estableixi una capa de platí. En la dissolució, es troben els ions de platí, els quals a l'aplicar corrent migren cap al càtode. En el càtode hi haurà el transistor connectat als elèctrodes corresponents a la porta i en l'ànode un material inert (que no participa en la reacció) que en aquest cas s'utilitza el grafit.



Figura 18. Procés de platinització de la porta.

3.3.4 Glucosa Oxidasa

La glucosa oxidasa és un enzim oxidoreductasa que catalitza l'oxidació de glucosa a peròxid d'hidrogen i D-glucono- δ -lactona. [26]

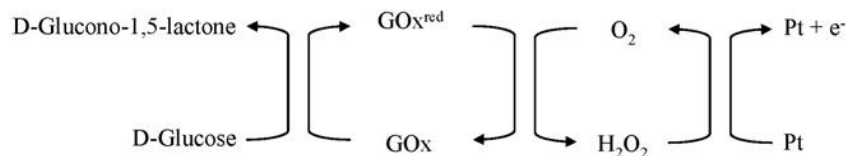


Figura 19. Cicle de reacció per a la detecció de glucosa amb l'enzim GOx i elèctrode de porta de Pt. [26]

És un enzim produït per fongs i alguns insectes i presenta activitat antibacteriana en presència d'oxigen i glucosa. El seu pH òptim es troba al voltant de 5,5 tot i que la seva activitat és possible entre valors de 4 i 7. No necessita activadors però en presència de Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, aquests poden actuar com a inhibidors. [27]

La seva funció, com a enzim catalitzador, es basa en la reducció de la quantitat d'energia necessària perquè es dugui a terme una reacció (Figura 20) [28], disminuint també la velocitat d'aquesta. A més no es consumeixen ni es modifiquen durant la reacció.

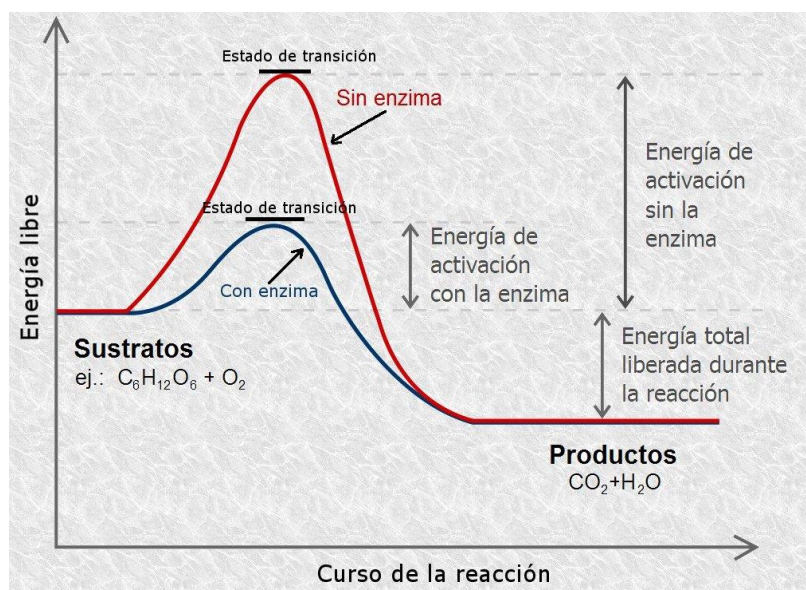


Figura 20. Gràfica sobre l'energia necessària per dur a terme una reacció amb o sense enzim catalitzador. [28]

La mesura de la quantitat de glucosa oxidasa es fa amb unitats, on cada unitat és capaç d'oxidar un micromol de glucosa per minut.

En l'àmbit mèdic ha estat àmpliament utilitzada com a biosensor degut a l'alta especificitat, l'alta rotació i l'alta estabilitat, però també se'n fa ús en altres àmbits com en la indústria alimentària, farmacèutica, tèxtil o energètica. [29]

Aquest enzim s'ha comprat a l'empresa proveïdora Sigma Aldrich (ref. G7141). El producte és Glucosa Oxidasa en format de pols liofilitzada obtinguda a partir de *Aspergillus niger* de tipus X-S, amb una activitat específica de 100.000 – 250.000 unitats/g sòlid. [27]

En aquest cas, hi ha un elèctrode (el de la porta) recobert amb platí, que estarà cobert per una solució que contindrà glucosa oxidasa (GOx). La reacció entre aquesta i la glucosa permet que es pugui detectar la quantitat de peròxid d'hidrogen produït o d'oxigen consumit i també es reflecteix en una variació del nivell de pH.

4. Desenvolupament de la Part Experimental

4.1 Procediment de Fabricació de l'OECT per la Mesura

Per tal d'aconseguir les corbes explicades en apartats anteriors s'ha de preparar el transistor per mesurar el corrent aplicant-hi unes tensions determinades entre els seus elèctrodes.

Per obtenir aquests resultats s'haurà de recobrir amb PEDOT:PSS el canal entre l'elèctrode de drenatge i el de font. Posteriorment, la fina capa depositada s'haurà d'assecar per aconseguir evaporar tota l'aigua continguda en la dissolució i així obtenir un valor de la resistència assolida estable. Finalment s'haurà de ionitzar per possibilitar el pas dels electrons en el canal.

4.1.1 Fabricació del Canal de PEDOT:PSS

Gràcies a aquesta substància s'aconsegueix conductivitat en el canal, per això cal depositar sobre aquest una capa de PEDOT uniforme mitjançant diversos mètodes que s'explicaran a continuació.

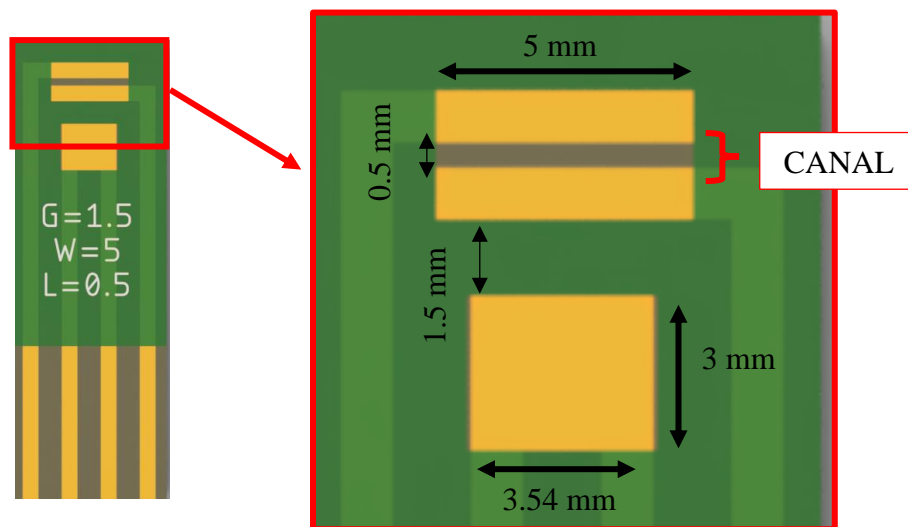


Figura 21. Transistor amb zona del canal on posar el PEDOT:PSS assenyalada. [28]

4.1.1.1 Màquina de Spinning amb Motor Controlat des de Matlab

En primer lloc s'ha dissenyat un sistema amb un motor que fa girar a unes determinades revolucions per minut, controlat per una font programable gestionada per un programa de Matlab. D'aquesta manera, es determina a través del codi, les revolucions per minut desitjades i la duració del programa (quant de temps estarà donant voltes a aquella velocitat).

Un cop definides les variables que determinaran el procés denominat en anglès *spin-coating*, s'ha de cobrir el transistor fent que únicament quedi accessible per ser recoberta amb PEDOT:PSS, la zona del canal entre l'elèctrode de font i el de drenatge.

Seguint aquesta metodologia, la inserció de la gota de PEDOT:PSS en el canal, es pot aconseguir de dues maneres, la primera depositant la gota sobre aquest i començant a rotar la peça, o també, deixar caure la gota sobre la zona un cop el transistor ja es troba en rotació. Aquesta última és menys acurada ja que un cop el transistor es troba en moviment a altes revolucions, és difícil deixar caure la gota en el mateix lloc en cada repetició, i per tant el resultat són més diferents. En canvi, depositant el polímer abans d'executar el programa, s'aconsegueix una major repetibilitat en el procés d'elaboració de la fina capa de PEDOT:PSS sobre el canal del transistor.

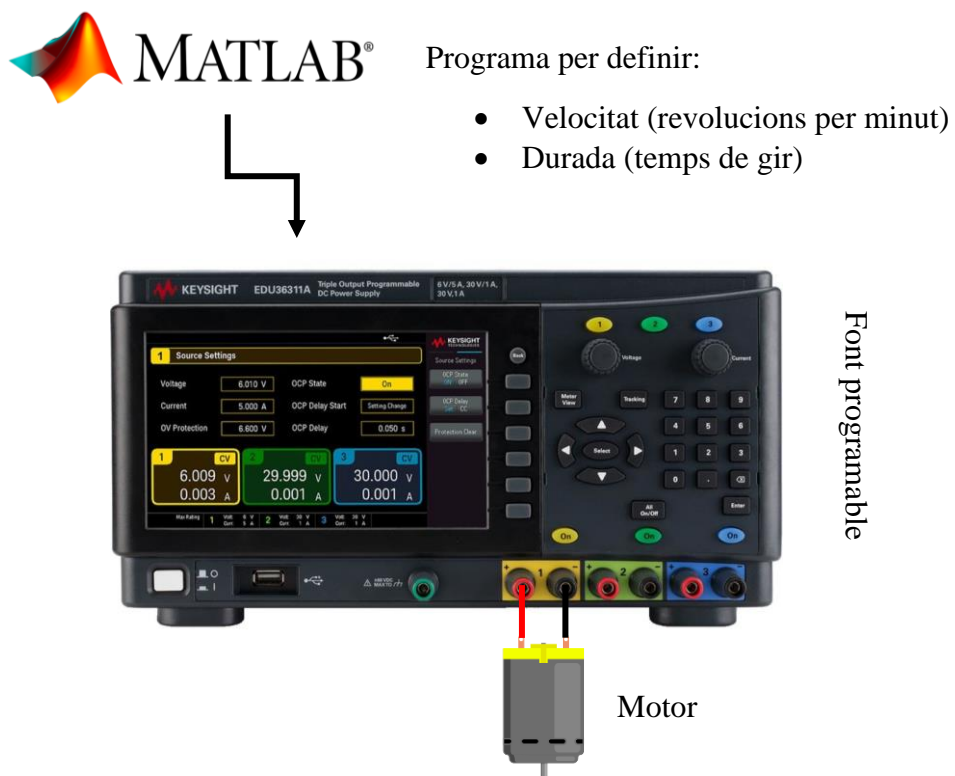


Figura 22. Esquema de connexions per fer spin coating.

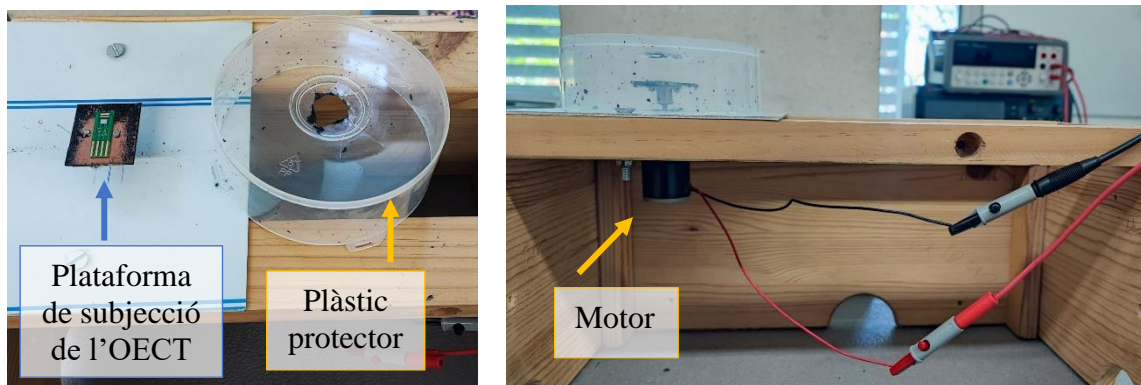


Figura 23. Esquema real de la màquina de spin coating controlada amb Matlab.

Per comprovar i calibrar el sistema dissenyat es van fer mesures amb una sonda Hall per detectar la posició del rotor i la velocitat de rotació. Això va permetre establir una relació entre la velocitat (revolucions per minut) i el voltatge aplicat, segons es veu a la **Figura 24**.

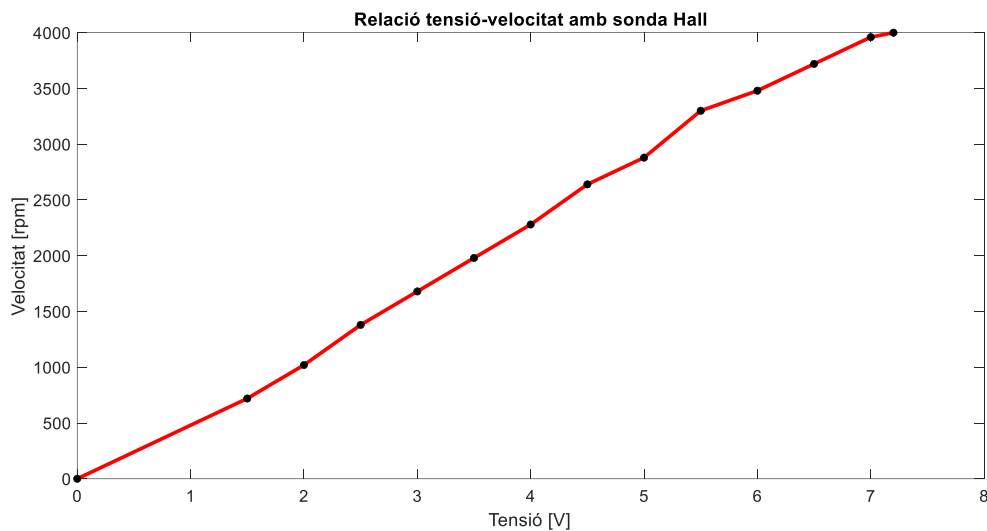


Figura 24. Relació tensió – velocitat de la màquina de *spin coating* mesurada amb sonda Hall.

El programa de Matlab utilitzat pel mètode *d' spin coating* consta de les següents parts:

1. Configuració inicial i definició de paràmetres (velocitat inicial en rpm i durada de la velocitat final).
 - Amb una interpolació dels valors de voltatge i de revolucions mesurats amb la sonda Hall, es pot definir la velocitat inicial desitjada (a partir d'unes revolucions per minut determinades, veure quin seria el voltatge corresponent que subministrarà la font).
2. A continuació s'inicialitza i configura una font d'alimentació Keysight EDU36311A a través d'una connexió USB, establint el voltatge inicial i activant la sortida corresponent.
 - Això inclou el canal de sortida connectat al motor (**canal**), el límit de corrent (**currlimit**) i la configuració de la connexió USB amb la font d'alimentació.

```
rpm0=1500; %Velocitat inicial en rpm
t0=30; %Temps a velocitat final

%slope=8000/12;%12V->8000 rpm
Vctrl=[0,1.5,2,2.5,3,3.5,4,4.5,5,5.5,6,6.5,7,7.2];
rphtable=[0 720 1020 1380 1680 1980 2280 2640 2880 3300 3480 3720 3960
4000];
V0=interp1(rphtable,Vctrl,rpm0);
```

```

%Obro font Keysight EDU36311A Power Supply
canal='CH1'; %Sortida 2 connectada al motor
currlimit=1; %limit 1A
font=visadev('USB0::0x2A8D::0x8F01::CN61390128::0::INSTR');
fopen(font);
fprintf(font, 'OUTPUT:STAT ON');      %Poso en On les sortides
%Set V inicial
fprintf(font, ['APPL ', canal, ', ', num2str(V0), ', ', num2str(currlimit)]);
disp('Pulsa una tecla per iniciar...');
pause;
disp('OK');
pause(t0);%Resto a V0

%Poso a zero i freno de cop
fprintf(font, ['APPL ', canal, ', ', num2str(0), ', ', num2str(currlimit)]);

%Desactivo fonts
fprintf(font, 'OUTP 0, (@1)');
fprintf(font, 'OUTP 0, (@2)');
fprintf(font, 'OUTP 0, (@3)');
delete(font);

```

Codi 1. Programa de Matlab per al control de la màquina *d'spin coating*.

4.1.1.2 Màquina de Spinning Programable

Si es desitja una millor exactitud i control d'altres variables que poden influir en el resultat final, també es pot utilitzar la màquina de *spining* programable on la subjecció de la peça s'aconsegueix amb una bomba que fa el buit. En aquest cas, s'ha fet mitjançant la màquina *Spini150i Spin Coater*. Aquesta assegura una major exactitud en la velocitat programada, a més ofereix l'opció de definir amb quin interval de temps es vol arribar a aquesta velocitat, aconseguint així un increment progressiu d'aquesta fins al valor desitjat.

En aquest cas, es va depositar una quantitat de 10 microlitres de PEDOT:PSS sobre el canal amb una pipeta graduada. A continuació, es va definir un programa amb els següents passos a executar en la màquina:

- Fer el buit
- De 0 a 5 segons passa de 0 a 2500 rpm.
- Durant els següents 20 segons, es manté a 2500 rpm.
- Finalment disminueix la velocitat de 2500 rpm a 0 rpm en 5 segons.

4.1.1.3 Deposició del PEDOT:PSS Directament sobre el Canal

Per comprovar si realment la uniformitat de la capa realment influeix o si simplement interessa que hi hagi una determinada quantitat de PEDOT:PSS en el canal, s'ha depositat el polímer sobre aquest, tot escampant-lo per la zona fins aconseguir un gruix fi de la capa creada.

Aquest últim mètode és el menys precís, però el més ràpid i s'ha comprovat que els transistors també tenen el comportament característic de les seves corbes fent-ho d'aquesta

manera, sempre i quan la resistència entre els elèctrodes de font i de drenatge, es trobi entre els valors desitjats, com a conseqüència de la quantitat i el gruix de la capa del polímer depositada en el canal.

4.1.2 Curar el Transistor

En la majoria dels casos, tant si el PEDOT:PSS és fabricat com si és adquirit per una empresa subministradora, aquest, conté un percentatge de solució aquosa. Per això quan ja es troba sobre el canal, cal escalfar-lo perquè s'evapori tot el contingut d'aigua existent.

En la següent taula comparativa de diversos estudis es pot veure el temps i les temperatures d'assecat emprades fins a aconseguir una estabilitat en la resistència entre els elèctrodes de drenatge i el de font.

<i>Estudi</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Temps (minuts)</i>
[30]	50	5
[31]	120	15
[32]	120	20
[33]	100	10
[23]	100	20

Taula 3. Comparació del temps i la temperatura d'assecat del PEDOT:PSS en diversos estudis.

Finalment s'ha decidit assecat en un forn, que garanteix una recepció de la temperatura més uniforme que una planxa, a una temperatura aproximada de 100 °C durant 15 minuts.

4.1.3 Ionització del Transistor

Quan ja s'ha aconseguit la implementació d'una fina capa de PEDOT:PSS sobre el canal que separa els elèctrodes de font i de drenatge, cal ionitzar-lo.

Evitant l'aglomeració de partícules i preservant una distribució homogènia, l'addició de KCl implica millorar l'estabilitat de la dispersió. A més, fa possible el control del pH i millora l'adherència de PEDOT:PSS a superfícies o substrats. Les partícules que porten càrrega tenen dificultats per passar per la capa fina PEDOT:PSS perquè les cadenes PEDOT s'entrellacen amb la matriu PSS. Les cadenes PEDOT es dissocien en ionitzar el material, millorant així la dispersió i afavorint la mobilitat dels electrons. Per tal de millorar la conductivitat i augmentar la concentració de portadors de càrrega, els ions potassi i clorur treballen conjuntament com a dopants per facilitar la transferència de càrrega.

4.1.4 Resum de la Fabricació d'un OEET

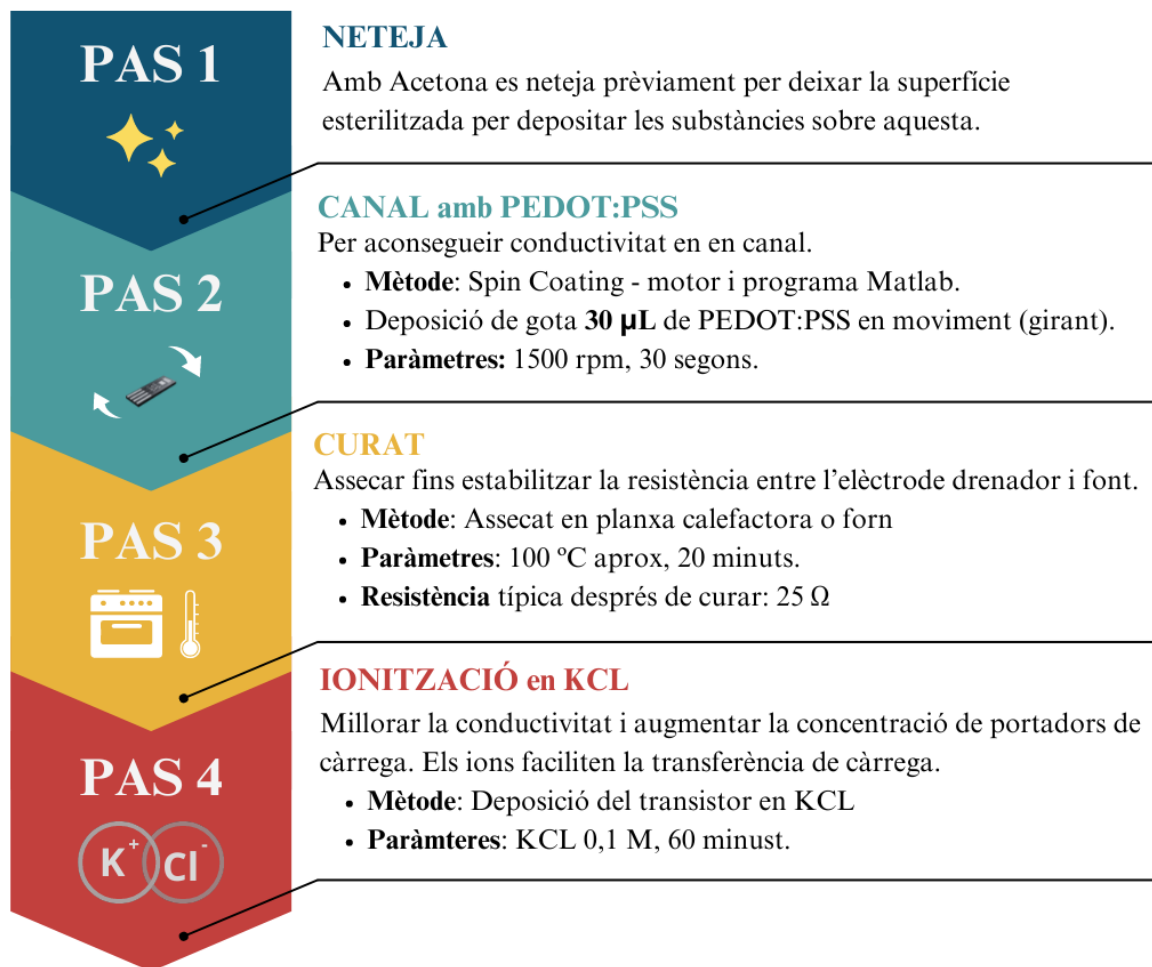


Figura 25. Esquema de processos realitzats per a la fabricació de l'OEET per fer mesures.

4.2 Mesura de les Corbes del Transistor

Per mesurar les corbes característiques del transistor es disposa d'una font de tensió programable (ref. KEYSIGHT EDU36311A) per definir els valor de voltatge desitjats i un multímetre que anirà fent la mesura del corrent que passa a través dels elèctrodes. Aquesta execució anirà programada des d'un programa de Matlab en el qual s'hi configuren la font i el multímetre i es defineix quins son els valors de voltatge a mesurar i amb quina freqüència.

Per tal de poder fer les mesures de manera més còmoda en el transistor, s'ha dissenyat una peça que permet la subjecció d'aquest tot connectant-lo a través d'uns cables soldats que aniran cap a les fonts i el multímetre. El disseny s'ha imprès amb la impressora3D, utilitzant com a material àcid polilàctic.

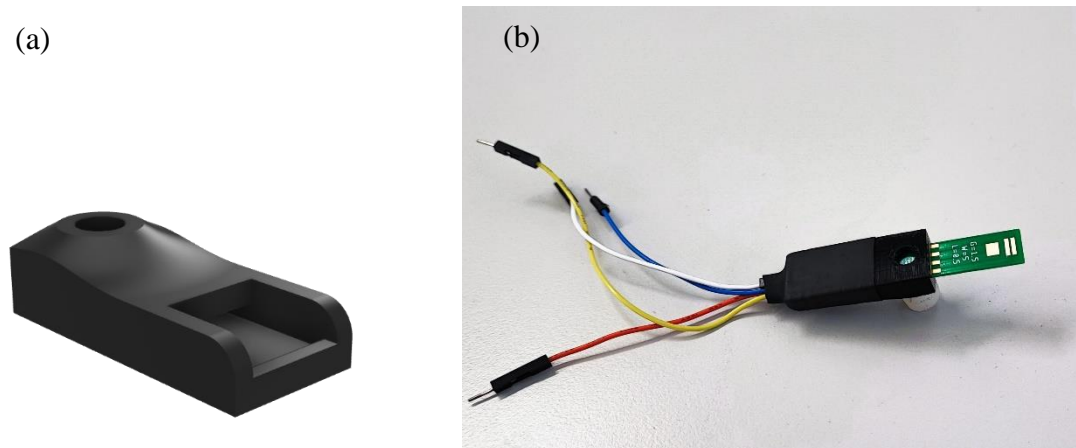


Figura 26. (a) Peça dissenyada amb impressora 3D per mesurar l'OEET. (b) Muntatge de l'OEET amb la peça de suport i els cables que permeten les connexions amb la font i el multímetre.

4.2.1 Corbes de Sortida

Per aconseguir aquest tipus de corbes s'ha de fixar un rang de valors per al voltatge que es subministrerà entre els elèctrodes de porta i de font (V_{GS}). Aquest rang de valors es troba entre 0 V i 0,5 V aproximadament ja que s'ha vist que a partir d'aquest valor el corrent mesurat comença a ser 0. Aleshores s'analitza cada valor de V_{GS} per separat i per cadascun d'ells es fa un escombrat, aplicant un rang de tensions entre 0 V i -0,8 V entre l'elèctrode drenador i el de font (V_{DS}), tot mesurant el corrent. Es fa fins a aquest punt ja que a partir de -0,5 V la corba queda saturada i s'estabilitza.

Per tant per cada valor d' V_{GS} , es fa un escombrat de diferents valors de V_{DS} , a partir dels quals es mesura el corrent generat entre els elèctrodes (I_{DS}).

4.2.2 Corbes de Transferència

Es tracta de fixar un valor de V_{DS} i fer un escombrat de diferents valors de V_{GS} per aquell valor, mesurant el corrent corresponent. Dit d'una altra manera, es tractaria de fer un tall longitudinal en un punt de V_{DS} de les corbes de sortida. Sovint el valor de V_{DS} utilitzat és de -0,5 V ja que a partir d'aquest valor, les corbes de V_{GS} ja estan estabilitzades i saturades.

4.2.3 Esquema de Connexions per Fer les Mesures amb l'OEET d'una Porta

En la **Figura 27** que es troba a continuació es mostra un exemple de les connexions entre els diferents elements per tal de fer la mesura.

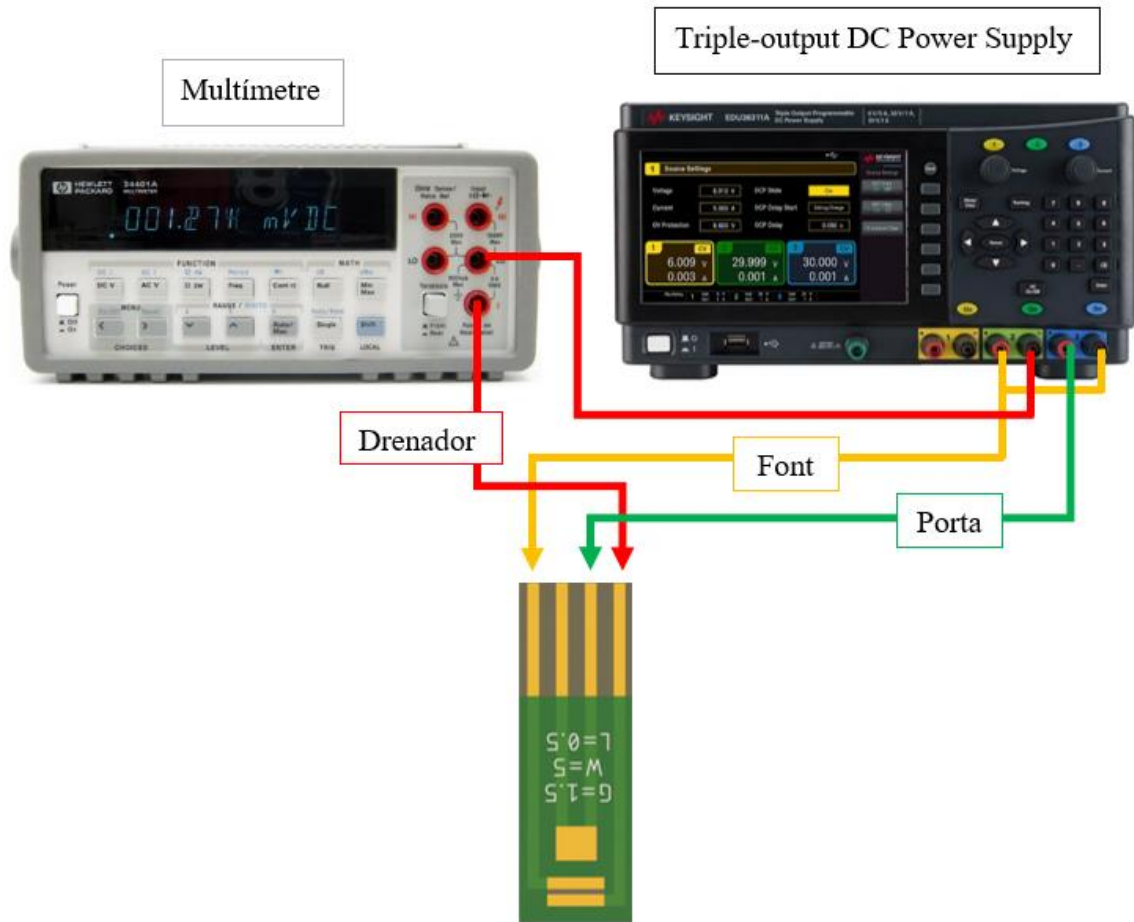


Figura 27. Esquema de connexions de la font i del multímetre amb el TFT.

4.2.3.1 Codi de Matlab per a la Mesura de Corbes de Sortida

Les corbes de sortida característiques com a part de la mesura del transistor s'han mesurat mitjançant la programació d'un codi de Matlab (**Codi 2**).

```
Datapath='DATA\';
Filename='DUTXVds_PBS_0P1';
comentari='0.1M PBS - 12.4 Ohms';

Vgs=linspace(0,0.5,6);
Vds=linspace(0,-0.8,11);
retard=2;
Imax=100e-3; %Corrent maxima font
CurrentRange=20e-3;% Corrent màxim multímetre
```

Inicialització i
definició del directori
per guardar resultats

Definició de
variables

```

%Conexio USB MULTIMETRES Agilent 34410A
Mult=visadev('USB0::0x0957::0x0607::MY47027252::0::INSTR');
fopen(Mult);
fprintf(Mult, 'CONF:CURR:DC');
fprintf(Mult, 'SENS:CURR:DC:RANGE:AUTO OFF')

```

Connexió USB amb mult.

```

%Fixo tensio inicial a zero
controlfontagilentnova(0, Imax, 'CH2'); pause(1);
controlfontagilentnova(0, Imax, 'CH3');
pause(retard);

```

Configuració valors inicials font

```

%Bucle principal
figure();
for i=1:length(Vgs),
    controlfontagilentnova(abs(Vgs(i)), Imax, 'CH3');
    pause(30);
    disp(Vgs(i));
for k=1:length(Vds),
    controlfontagilentnova(abs(Vds(k)), Imax, 'CH2');
    if abs(Vds(k)) < 0.15, pause(10); else pause(retard); end

```

Canvi valors font

```

%Es llegeix el valor del corrent
fprintf(Mult, ['MEAS:CURR:DC? ', num2str(CurrentRange)]);
Imes=str2num(fscanf(Mult));
pause(retard);
Ids(i,k)=Imes; %Es guarda el vector en DC
end;
%Es guarda en format Matlab les diferents variables
plot(Vds, Ids(i,:), 'linewidth', 2);
hold on;
end;
eval(['save ', Datapath, Filename, '.mat Vgs Vds Ids retard comentari']);
controlfontagilentnovaOFF; %% Desconnectar Font
delete(Mult);

```

Guardar valors corrent

Codi 2. Codi de Matlab per a la mesura de corbes de sortida.

4.2.3.2 Codi de Matlab per a la Mesura de Corbes de Transferència

Les corbes de transferència també es calculen subministrant el voltatge necessari entre els elèctrodes i mesurant el corrent. Aquestes definicions de voltatge i la mesura es gestionen a partir del codi de Matlab definit a continuació (**Codi 3**).

```

Datapath='DATA\';
%Filename='DUT2Vgs_PBS_0P1';
Filename='DUT2Vgs_GLUC_2P5_GOX';
comentari='0.1M PBS - Ohms';
retard=2;

%% Vector de punts de polaritzacio

```

```

Vgs=linspace(0,1,21); %girar les banandes de sentit
Vds=-0.5;
Imax=30e-3; %Corrent maxima font
CurrentRange=5e-3;%2mA

%%Multimetres Agilent 34410A connexió USB
Mult=visadev('USB0::0x0957::0x0607::MY47027252::0::INSTR');
fopen(Mult);

fprintf(Mult,'CONF:CURR:DC');
fprintf(Mult,'SENS:CURR:DC:RANGE:AUTO OFF')

controlfontagilentnovaOFF;
%Fixo tensio inicial a zero
controlfontagilentnova(0,Imax,'CH2');
pause(1);
controlfontagilentnova(0,Imax,'CH3');
pause(1);
controlfontagilentnova(abs(Vds),Imax,'CH2');
pause(10);
%Bucle principal
for i=1:length(Vgs),
    %Es defineix tensio
    controlfontagilentnova(abs(Vgs(i)),Imax,'CH3');
    pause(retard);
fprintf(Mult,['MEAS:CURR:DC? ',num2str(CurrentRange)]);
Imes=str2num(fscanf(Mult));
pause(1);

%Es guarda el vector en DC
Ids(i)=Imes;
%Es guarden els resultats en format Touchstone i matlab
end;
eval(['save ',Datapath,Filename,'.mat Vgs Vds Ids retard']);

%% Desconnecto Font
controlfontagilentnovaOFF;
fclose(Mult);
disp('FINAL');

```

Codi 3. Codi de Matlab per a la mesura de corbes de transferència.

4.2.4 Esquema de Connexions per Fer les Mesures amb TFT de Doble Porta

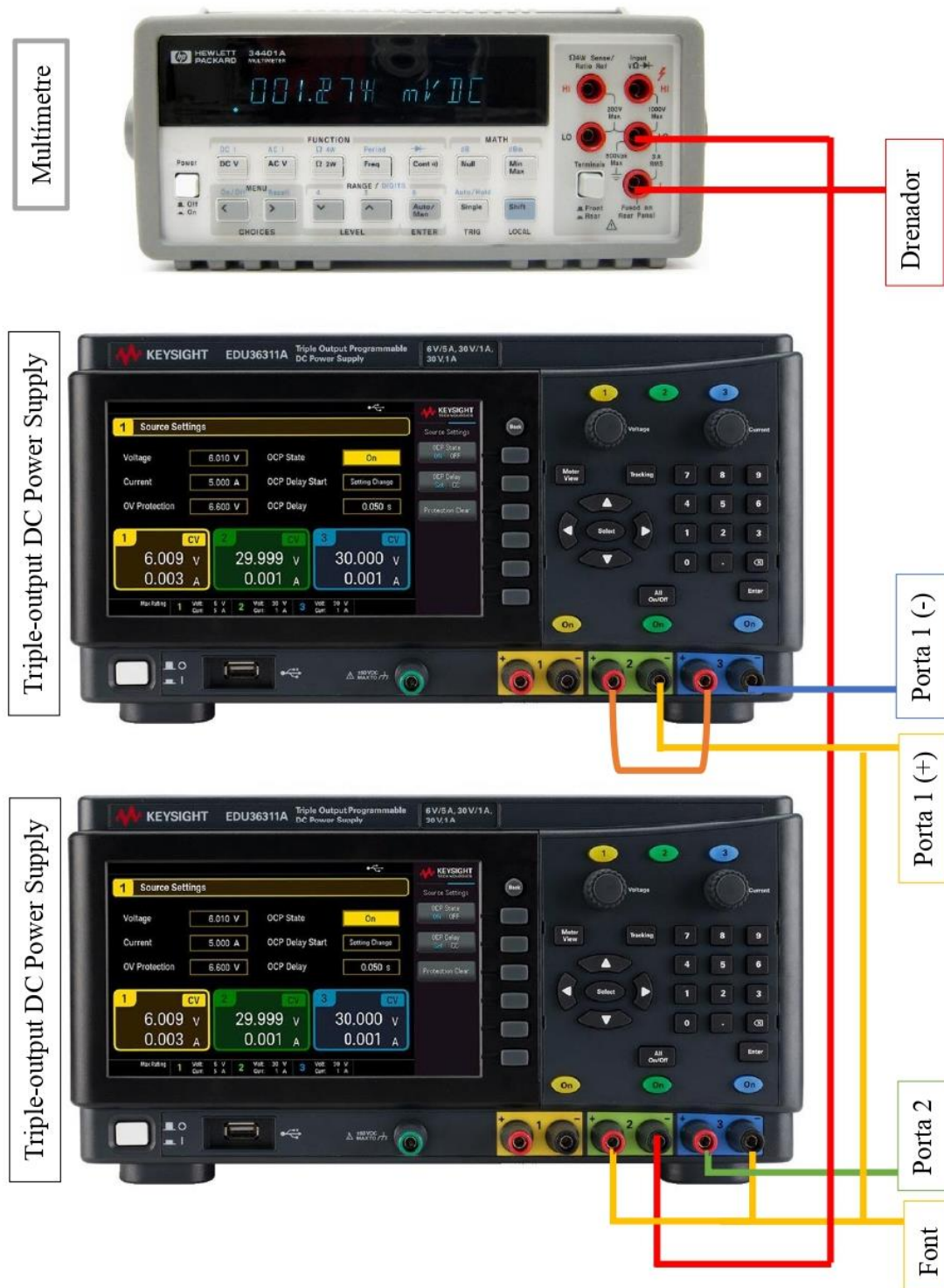


Figura 28. Esquema de connexions de les fonts i del multímetre amb el TFT.

L'esquema de la **Figura 28** indica les connexions establertes entre les fonts, el multímetre i els diferents elèctrodes del transistor.

4.2.4.1 Codi de Matlab per a la Mesura de Corbes en Transistors de Doble Porta

```

close all
clear all
Datapath='DATA\';
Filename='DUT4Vgs_PBS_0P1_2';
comentari='0.1M PBS - Ohms';
retard=4;

Vgs1=linspace(-1,1,41);
Vgs2=linspace(0,0.6,6);
Vds=-0.1;
Imax=15e-3; %Corrent maxima font
CurrentRange=5e-3;%2mA

Mult=visadev('USB0::0x0957::0x0607::MY47027252::0::INSTR');
fopen(Mult);
fprintf(Mult, 'CONF:CURR:DC');
fprintf(Mult, 'SENS:CURR:DC:RANGE:AUTO OFF')

controlfontagilentnovaOFF_mult1;
controlfontagilentnovaOFF_mult2;

%Fixo tensio inicial a zero
controlfontagilentnova_mult1(abs(Vds),Imax,'CH2');
pause(5);
controlfontagilentnova_mult1(0,Imax,'CH3');
pause(1);
controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH2');
pause(1);
controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH3');
pause(1);
controlfontagilentnova_mult1(0,Imax,'CH1');
controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH1');

%Bucle principal
for i=1:length(Vgs2),
    controlfontagilentnova_mult1(abs(Vgs2(i)),Imax,'CH3');
    pause(retard);
    pause(10);

for j=1:length(Vgs1),
    if Vgs1(j) < 0
        controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH2');
        controlfontagilentnova_mult2(abs(Vgs1(j)),Imax,'CH3');
        pause(retard);
    else
        controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH3');
        controlfontagilentnova_mult2(abs(Vgs1(j)),Imax,'CH2');
        pause(retard);
    end

fprintf(Mult, ['MEAS:CURR:DC? ',num2str(CurrentRange)]);
Imes=str2num(fscanf(Mult));
pause(1);
Ids(i,j)=Imes;
end;

```

Inicialització i definició del directori per guardar resultats i les variables

Configuració multímetre

Inicialització de les fonts que subministren la tensió de les portes

Assignació del voltatge de les dos portes

Lectura del corrent del multímetre

```
controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH3');
controlfontagilentnova_mult2(0,Imax,'CH2');
pause(10)
end;
eval(['save',Datapath,Filename,'.mat Vgs1 Vgs2 Vds Ids retard']);

controlfontagilentnovaOFF_mult1;
controlfontagilentnovaOFF_mult2;
fclose(Mult);
disp('FINAL');
```

Guardar els valors
de corrent

Disconnectar fonts
i multímetre

Codi 4. Codi de Matlab per a la mesura de les corbes de transferència dels transistors amb doble porta.

5. Resultats i Anàlisi de les Dades Obtingudes

5.1 Mesures per a la Comprovació del Funcionament dels OEECTs

Amb l'objectiu de comprovar el correcte funcionament dels OEECTs s'ha realitzat diverses mesures per veure si aquestes s'ajusten a les descrites en apartats anteriors de manera teòrica.

5.1.1 Anàlisi de la Deposició de PEDOT:PSS

El PEDOT:PSS en poca quantitat té la particularitat de ser transparent. Per assegurar que s'està depositant en el canal, es pot analitzar el gruix del contingut del canal comparant l'alçada d'aquest amb la dels elèctrodes mitjançant microscopia.

En els transistors analitzats es veu com la diferència d'alçades entre el canal i l'elèctrode son d'entre 9 i 15 μm , que considerant que els elèctrodes tenen un recobriment d'or de 34 μm , confirma que s'està depositant PEDOT:PSS amb un gruix superior als 20 μm .

En les imatges (**Figura 29**, **Figura 30** i **Figura 31**) també es pot apreciar la porositat del material i reflecteixen una acumulació de PEDOT:PSS al voltant de les parets dels elèctrodes que han contingut el material sense deixar que sortís del canal, fent de barrera durat el procés de *spin coating*.

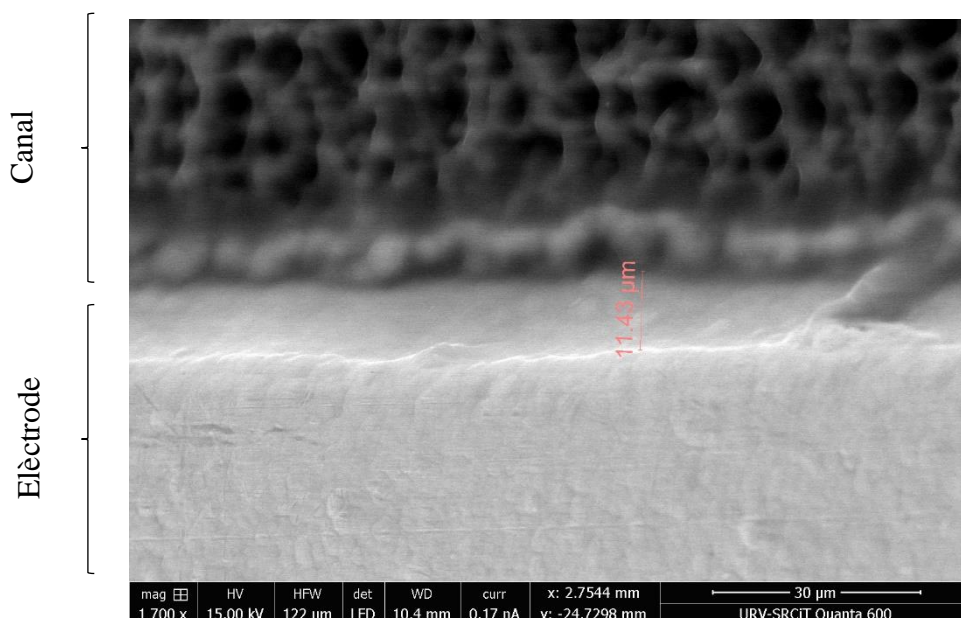


Figura 29. Captura per microscòpia electrònica del canal del transistor recobert de PEDOT:PSS.

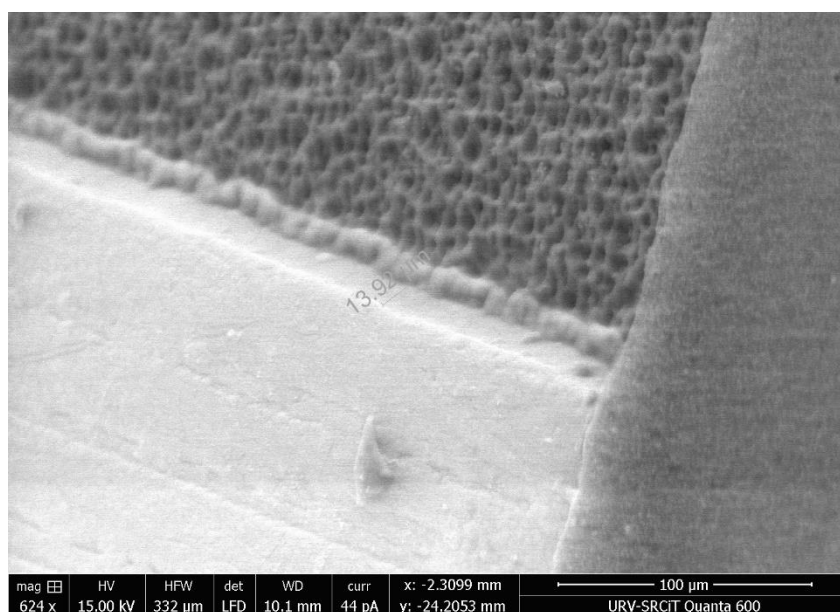


Figura 30. Captura per microscòpia electrònica del canal del transistor recobert de PEDOT:PSS.

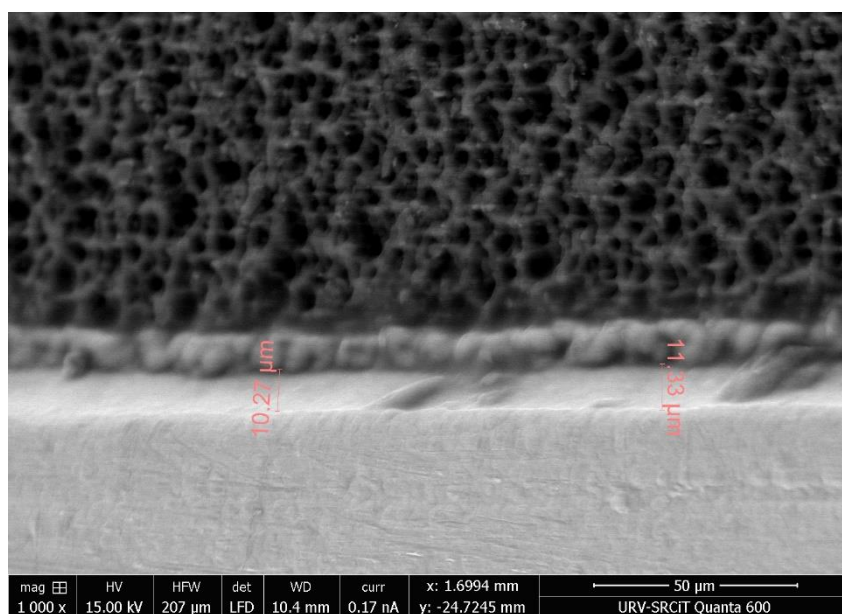


Figura 31. Captura per microscòpia electrònica del canal del transistor recobert de PEDOT:PSS.

També es va obtenir un informe detallat sobre la composició de materials de la mostra analitzada com el de la **Figura 32**, en el qual s'hi observa per exemple l'or, degut al fet que es troba recobrint algunes de les parts del transistor.

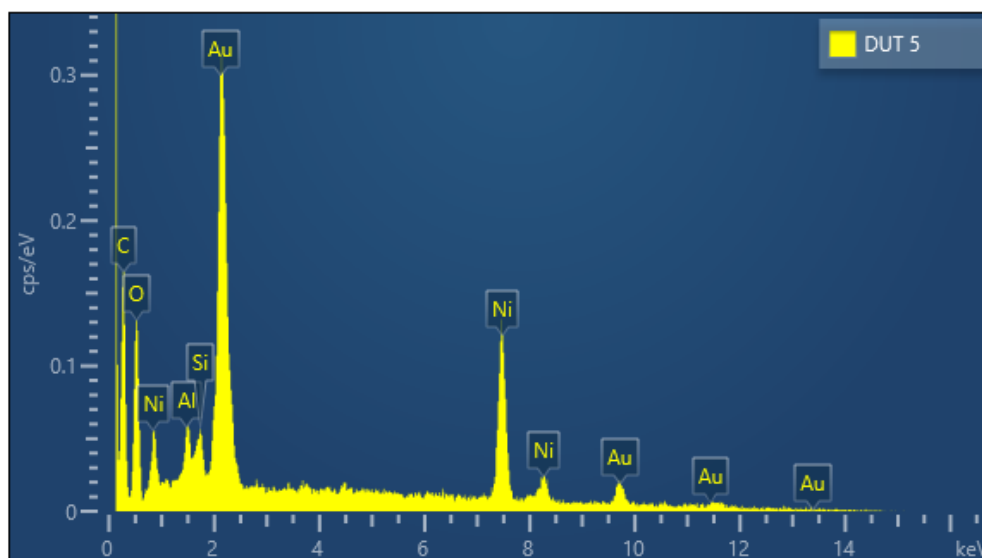


Figura 32. Espectrometria de masses de la mostra del transistor analitzada.

Una de les variables a considerar en l'estudi és el gruix de la capa de PEDOT depositada sobre el TFT per fer les mesures. Per tal de mesurar el gruix es mesura el valor de la resistència ja que aquesta hi està directament relacionada.

Degut a les propietats del PEDOT i la seva viscositat, es difícil aconseguir una uniformitat de la mesura. El valor final de la resistència s'obté després de deixar escalfant el TFT durant per tal d'evaporar tota l'aigua que pugui contenir la substància. Posteriorment es deixa a temperatura ambient en repòs fins que el valor de resistència s'estabilitza. Les primeres proves es van fer depositant el PEDOT:PSS amb un comptagotes convencional i els resultats sobre les resistències obtingudes dels TFTs mitjançant aquest procés van ser els següents:

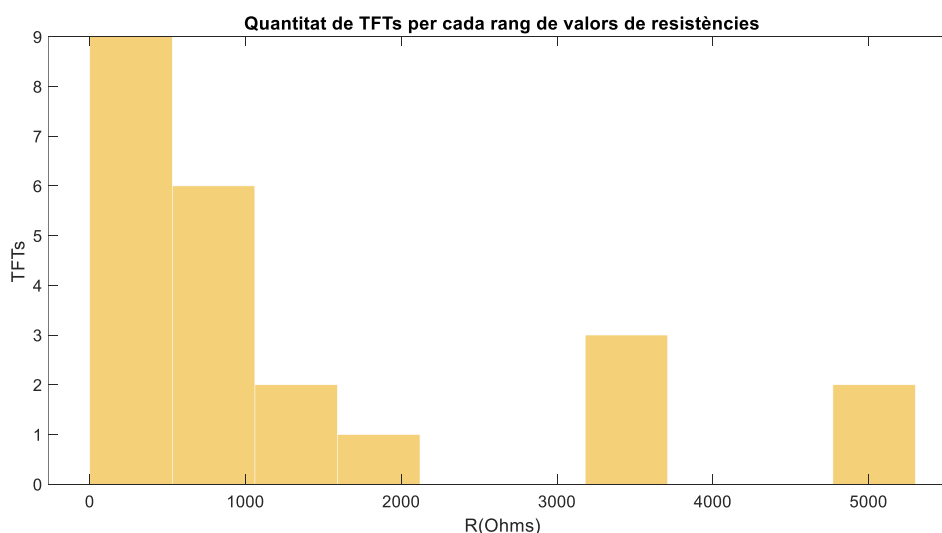


Figura 33. Histograma dels diferents valors de resistències obtinguts.

Tal i com es pot observar en els resultats (descrits en la **Figura 33**), els valors de resistències son molt diferents entre ells i bastant alts. Com més grans son aquests valors, s'associa amb una capa més fina de PEDOT.

Amb l'objectiu d'aconseguir un mètode de mesura que permetés depositar cada vegada una quantitat similar de PEDOT i consegüentment obtenir un valor similar de resistència, s'ha utilitzat una pipeta calibrada amb 40 uL. El procés a seguir ha estat:

- Deposició d'una gota amb la pipeta (40 μ l) quan l'OECT encara no gira
- Mètode de spinning amb 1500 rpm i 30 segons
- Assecat a altes temperatures (120°) per aconseguir l'evaporació d'aigua
- Repòs fins a aconseguir l'estabilitat en els valors de les resistències

Valors de resistències obtinguts:

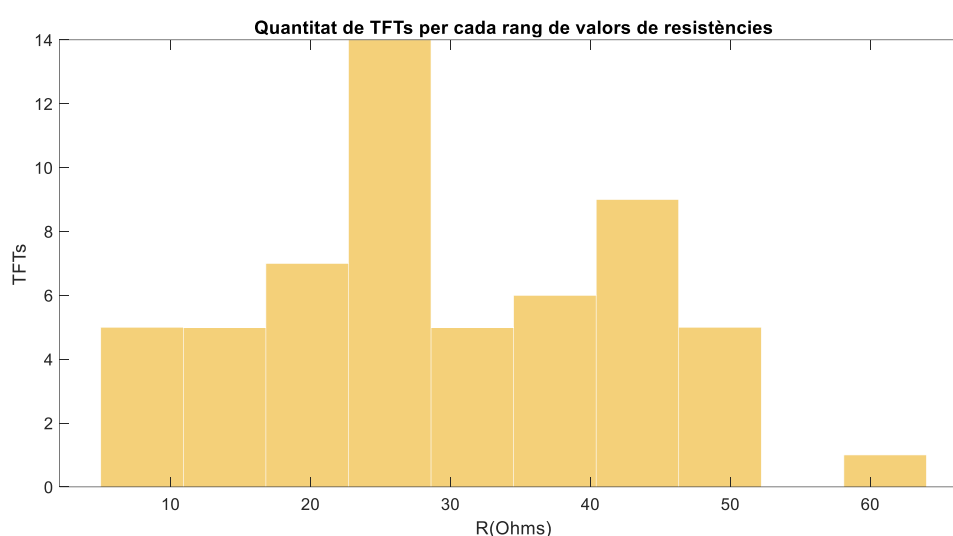


Figura 34. Histograma dels diferents valors de resistències obtinguts.

Observant la gràfica anterior de la **Figura 34**, es veu com seguint la segona metodologia per a la deposició del PEDOT:PSS sobre el canal del transistor, els valors de resistència obtinguts son més precisos i es troben dins d'un rang de valors molt inferior. Això implica una major repetibilitat en el mètode i valors més semblants de corrent posteriorment per als diferents canvis de voltatge subministrats.

5.1.2 Corbes de Sortida dels OECTs

La mesura de les corbes de sortida permetrà veure si el comportament del transistor segueix el comportament teòric definit anteriorment.

Per fer-ho s'afegeix una gota de PBS de concentració 0,1 M, que uneix la porta, el drenador i el sortidor de l'OECT. A continuació es procedeix a fer la mesura de la corba de concentració en funció de V_{DS} per a diferents valors d' V_{GS} configurats a través de Matlab a la font programable. Alguns dels resultats obtinguts son els que es mostren a continuació (**Figura 35** i **Figura 36**):

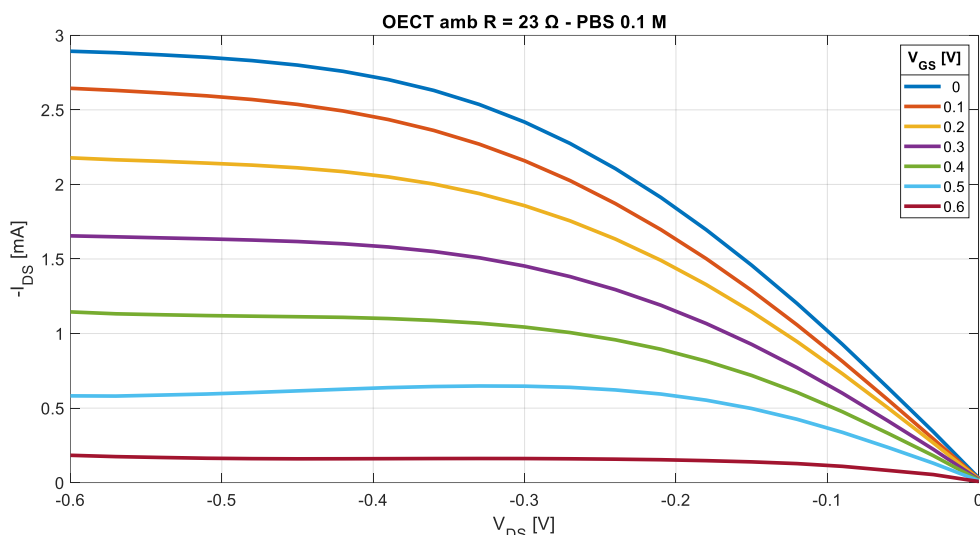


Figura 35. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda).

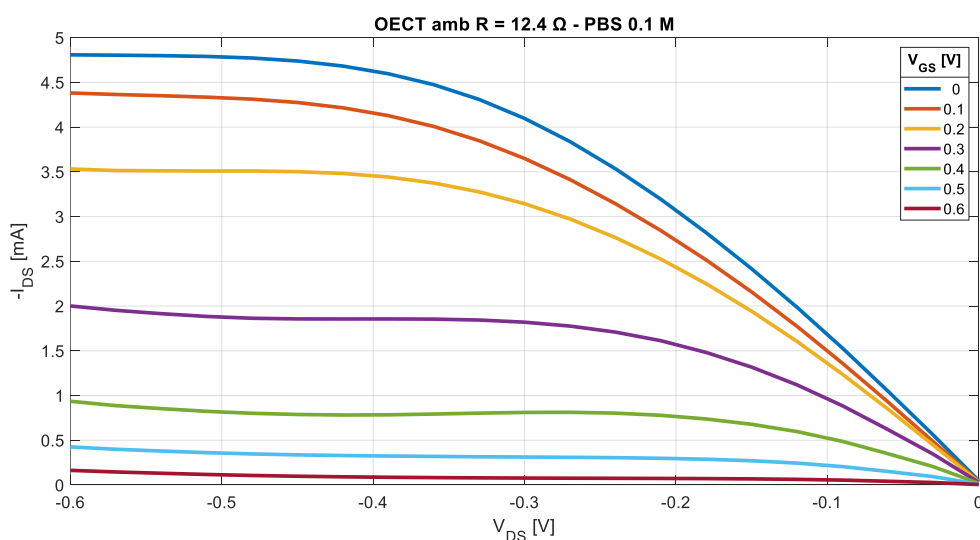


Figura 36. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{gs} (els que es poden observar a la llegenda).

Tal i com es pot veure, el comportament s'assimila al definit de manera teòrica, la qual cosa confirma el correcte funcionament dels TFTs com a tals. Els valors de corrent es troben compresos entre 0 i 5 mA aproximadament, els quals es veuran alterats en funció de la resistència dels transistors deguda al gruix de la capa de PEDOT:PSS. Si s'observa els valors de corrent màxims (I_{ON}), en el cas de la **Figura 36**, aquests es situen al voltant de 4.8 mA.

També, a mesura que el voltatge de porta augmenta, el corrent va disminuint, fins a assolir un valor de pràcticament 0 (I_{OFF}) en el qual, es consideraria que el transistor està tallat i ja no es funcional. Per tant això ens deixa en un rang de valors de voltatge de porta amb els que treballar, relativament petits, en qualsevol dels casos inferiors a 1V.

5.1.3 Corbes de Transferència dels OEECTs

De la mateixa manera, s'ha comprovat el funcionament del transistors mitjançant la mesura d'aquesta corba, que tal i com s'ha esmentat anteriorment, es podria fer la mesura directament o extreure aquesta fent un tall vertical de la corba de sortida, per un valor de V_{DS} determinat. En aquest cas, aquest valor ha estat de -0.5 V ja que en les gràfiques de l'apartat 5.1.2 s'observa com en aquest punt la corba ja es troba saturada i estabilitzada.

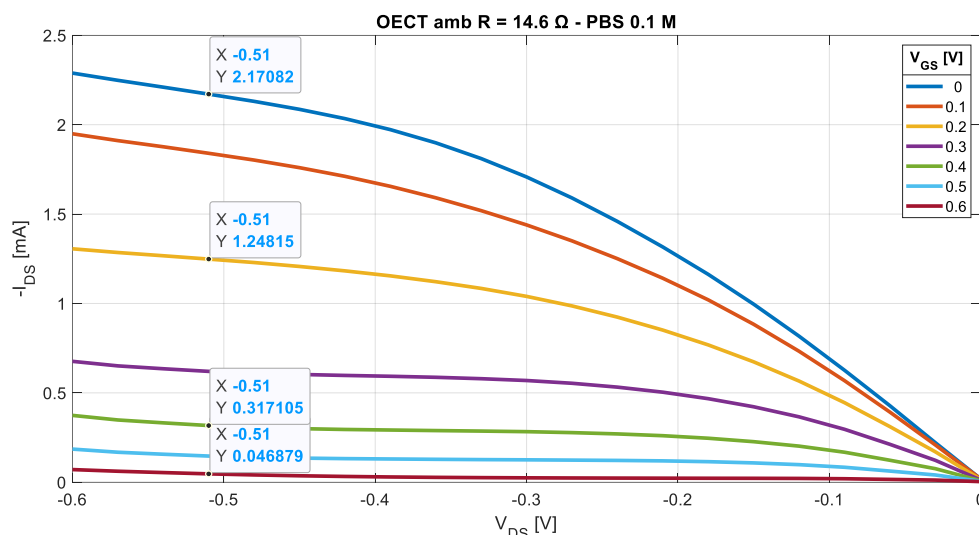


Figura 37. Corba de sortida per a diferents valors d' V_{GS} , marcant alguns valors per $V_{DS} = -0.5$ V aproximadament.

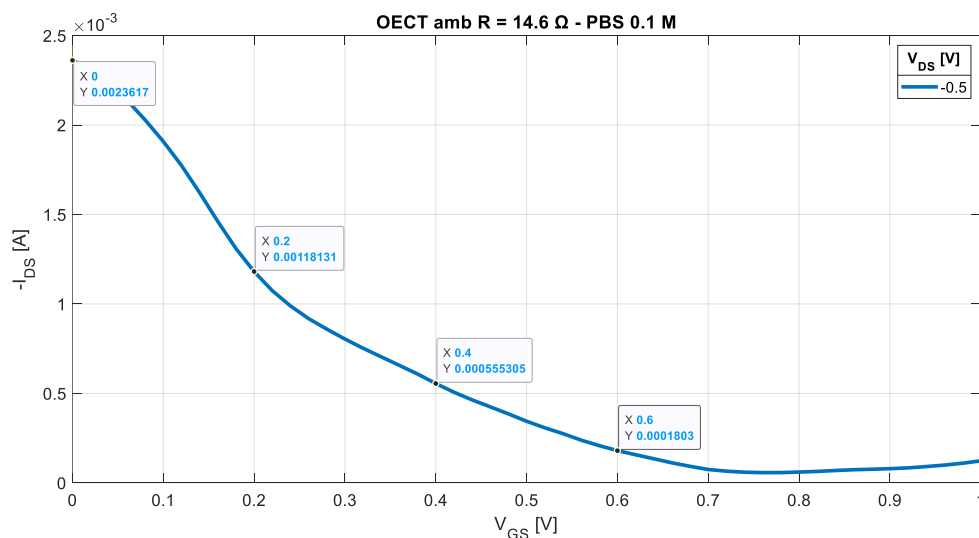


Figura 38. Corbes de transferència per $V_{DS} = -0.5$ V per a diferents valors d' V_{GS} , marcant alguns punts concrets de valors d' V_{GS} .

Observant les dues gràfiques de les **Figura 37** i **Figura 38**, es pot veure com els valors de corrent per uns valors de tensió entre la porta i la font (V_{GS}) determinats (els punts marcats (0, 0.2 V, 0.4 V, 0.6 V)) son semblants en les dues.

Per això es confirma el correcte funcionament dels OEECTs i es pot afirmar que les corbes de transferència es poden obtenir mesurant novament amb la font programable o a partir de les corbes de sortida.

5.1.4 Corbes de Transferència dels OEECTs de Doble Porta

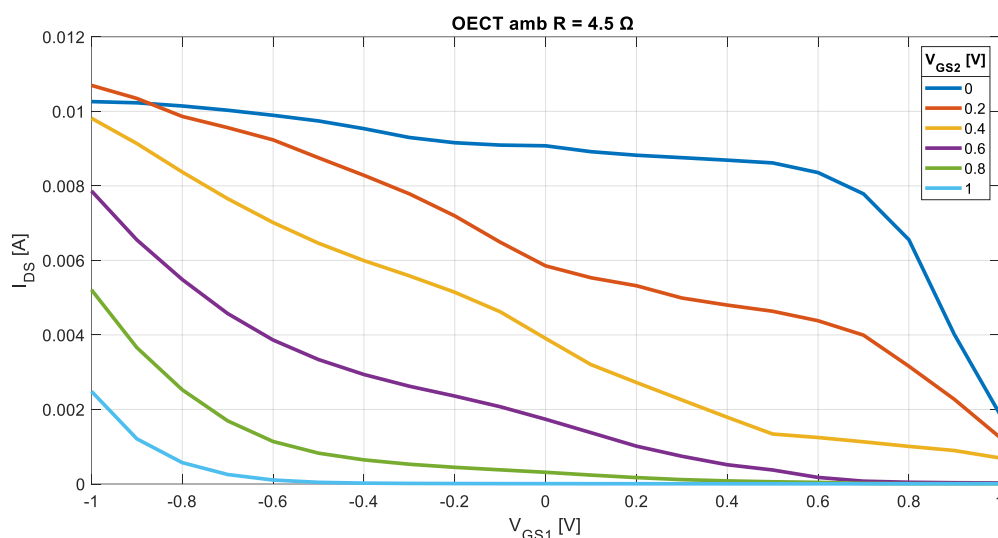


Figura 39. Corbes de transferència dels OEECTs de doble porta per diferents valors de tensió de les dos portes (V_{GS1} i V_{GS2}).

Les característiques de transferència es mesuren amb una V_{DS} de -0.1 V per a una V_{GS2} que varia de 0 V a $+1$ V. Les corbes de transferència es desplacen sistemàticament amb el V_{GS2} aplicat. Utilitzar dues portes en lloc d'una sola ofereix diversos avantatges com el control addicional sobre la tensió llindar. Així es pot ajustar de manera contínua la tensió llindar del transistor permetent una resposta més flexible i ajustable.

5.1.5 Influència del Temps de Repòs en KCl

Durant la realització de proves, es va veure com el fet de deixar reposant i ionitzant en KCl durant un període massa llarg o massa curt de temps, pot influir en el resultat tot produint una pèrdua de PEDOT, augmentant el valor de la resistència i alterant les corbes anteriors de la següent manera:

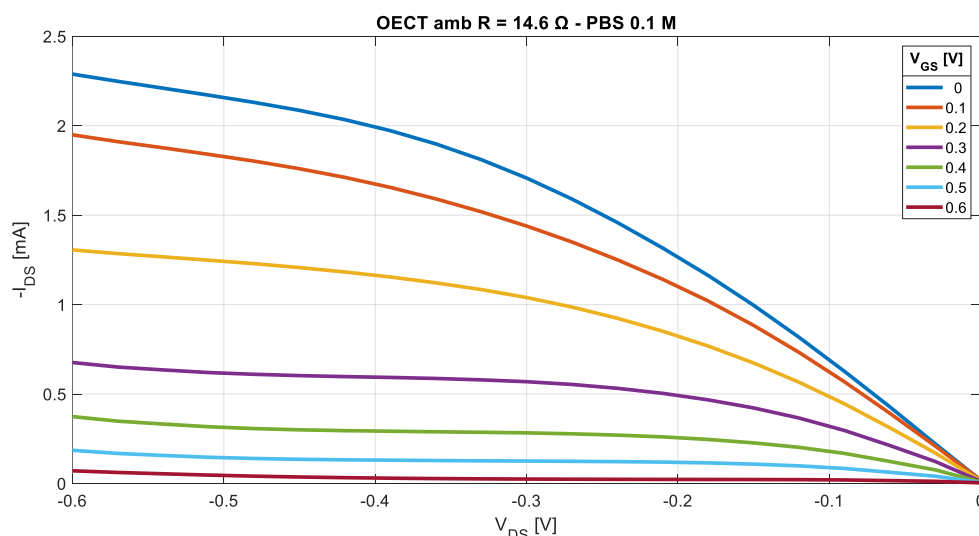


Figura 40. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{GS} (els que es poden observar a la llegenda), després d'estar en repòs **20 minuts** en KCl.

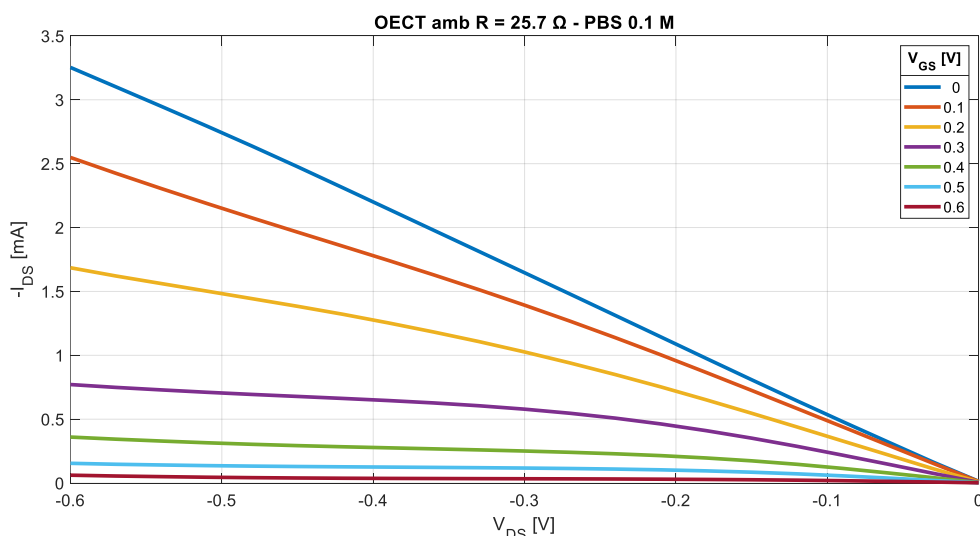


Figura 41. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{GS} (els que es poden observar a la llegenda), després d'estar en repòs **5 hores** en KCl.

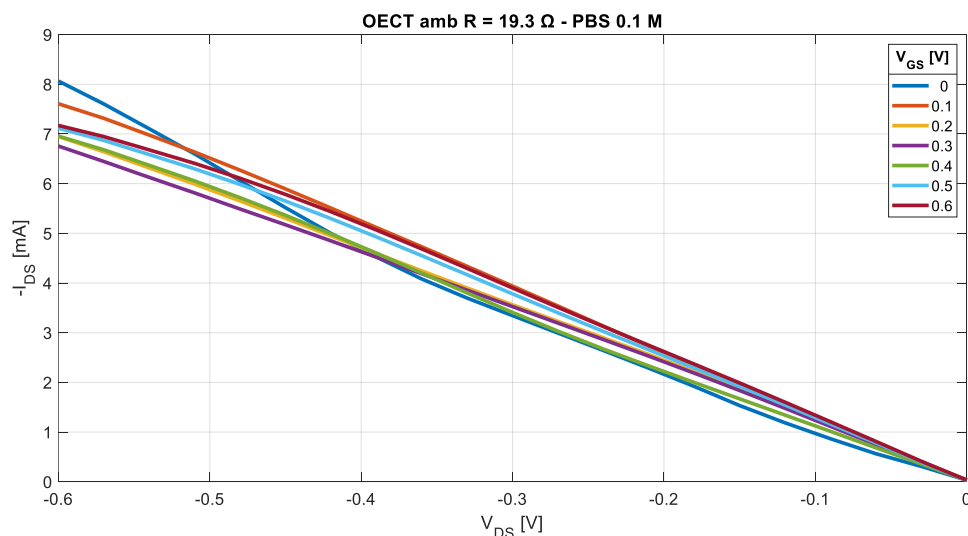


Figura 42. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{GS} (els que es poden observar a la llegenda), després d'estar en repòs **1 dia** en KCl.

La **Figura 40** mostra un funcionament de les corbes de sortida que segueix el que teòricament s'ha descrit com el comportament característic dels transistors quan es troben operatius. En les **Figura 41** **Figura 42**, es veu com al transcórrer el temps d'ionització el canal fet amb PEDOT:PSS es va diluint provocant que les corbes marquin únicament el comportament resistiu del líquid electrolític utilitzat per la mesura.

5.1.6 Comprovació del Funcionament dels OECTs amb Porta Externa

Per tal de poder sensibilitzar la porta i poder fer més estudis reutilitzant la porta funcionalitzada, s'han fet proves utilitzant 2 OECTs, un per al drenador i sortidor (o font), amb PEDOT en el canal i un altre amb la porta. La unió entre els dos es fa mitjançant una gota de PBS 0.1 M.

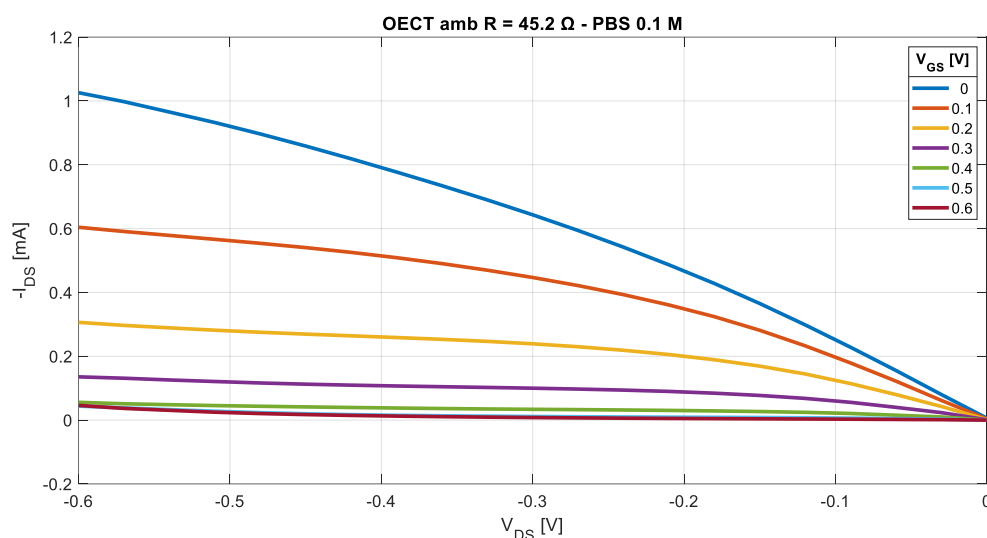


Figura 43. Corbes de sortida per a diferents valors d' V_{GS} (els que es poden observar a la llegenda) amb porta externa.

En les corbes resultants de la **Figura 43**, es comprova que aquestes segueixen el patró que ja s'havia vist amb anterioritat, coincident en tots els transistors. El que sí que es veurà modificat serà el nivell de corrent mesurat, ja que no es pot controlar amb exactitud la quantitat de líquid que uneix els transistors ni la distància entre aquests. Això complicaria la repetibilitat dels resultats amb els pertinents valors, però en aquest cas només interessa fer proves amb la porta funcionalitzada i podent reutilitzar aquesta, sense haver de funcionalitzar les portes de tots els OECTs de prova.

5.2 Variació del Corrent en Funció de la Concentració

Per detectar els canvis de concentracions de les diferents substàncies es poden utilitzar diverses mesures.

- En primer lloc, les corbes de transferència poden ser un bon indicador, ja que si en fem una per cada concentració diferent, es produirà un desplaçament entre aquestes.
- Una altra opció és a partir de les corbes de transferència calcular la transconductància i analitzar si fent un tall en tensió o en corrent, també hi hauria un offset entre les diferents concentracions.
- L'últim mètode utilitzat es basa en fixar un valor d' V_{DS} i V_{GS} concret igual per a totes les concentracions i anar depositant diferents gotes, una per cada concentració, al llarg del temps i fer la mesura del corrent un cop estabilitzat.

5.2.1 Concentracions d'Àcid Úric

S'han definit diferents concentracions d'àcid úric (AU) per tal d'analitzar la resposta del OECT amb aquestes i veure si els canvis de concentració provoquen variacions significatives en el corrent. Per fer-ho s'ha utilitzat com a base un preparat de PBS, aconseguint una dissolució d'aquest de 0.1 M.

- 1 Sobre PBS dissolt en 1L d'aigua → s'obté una concentració 0.01 M
- Dissolent el sobre en 0.1 L (100 mL) → s'obté una concentració 0.1 M

A continuació s'ha utilitzat un sobre d'àcid úric, amb el qual s'obtindrien 168 grams per cada mol per cada litre de PBS.

- Massa molar de l'àcid úric → 168 g/mol per 1L de PBS

Amb l'objectiu d'aconseguir solucions d'àcid úric de fins a 5 mM, hem calculat la quantitat d'AU necessària per aconseguir aquesta concentració i a partir d'aquí obtenir-ne de menys concentrades.

$$0.005 \text{ M} \left(\frac{\text{mols}}{\text{l}} \right) (5 \text{ mM}) \cdot \frac{168 \text{ g AU}}{1 \text{ mol AU}} = 0.84 \text{ g de } \frac{d'AU}{1L \text{ de PBS}} \quad (16)$$

$$0.2 \text{ L de PBS} \frac{0.84 \text{ g de glucosa}}{1 \text{ L de PBS}} = 0.168 \text{ g d'AU} \quad (17)$$

Per això s'ha decidit agafar 0,17 grams d'AU i dissoldre'ls en 0,2 litres de PBS, obtenint d'aquesta manera una dissolució 5 mM d'àcid úric. A partir d'aquesta s'han fet les altres dissolucions amb una menor concentració.

<i>Dissolució d'AU</i>	<i>Dissolució de PBS</i>	<i>Concentració de la dissolució d'AU final</i>
<i>8 ml d'AU 5 mM</i>	12 ml de PBS 0.1 M	20 ml d'AU 2 mM
<i>4 ml d'AU 5 mM</i>	16 ml de PBS 0.1 M	20 ml d'AU 1 mM
<i>2 ml d'AU 5 mM</i>	18 ml de PBS 0.1 M	20 ml d'AU 0.5 mM
<i>1 ml d'AU 5 mM</i>	19 ml de PBS 0.1 M	20 ml d'AU 0.25 mM
<i>2 ml d'AU 1 mM</i>	18 ml de PBS 0.1 M	20 ml d'AU 0.1 mM
<i>2 ml d'AU 0.1 mM</i>	18 ml de PBS 0.1 M	20 ml d'AU 0.01 mM

Taula 4. Quantitats de dissolucions per obtenir les diferents concentracions d'AU.

En el cas de l'AU, es pot veure a la **Figura 44** com al llarg del temps, el corrent va canviant, augmentant en valor absolut, en funció de l'augment de la concentració d'àcid úric que s'aplica al OECT en forma de gota.

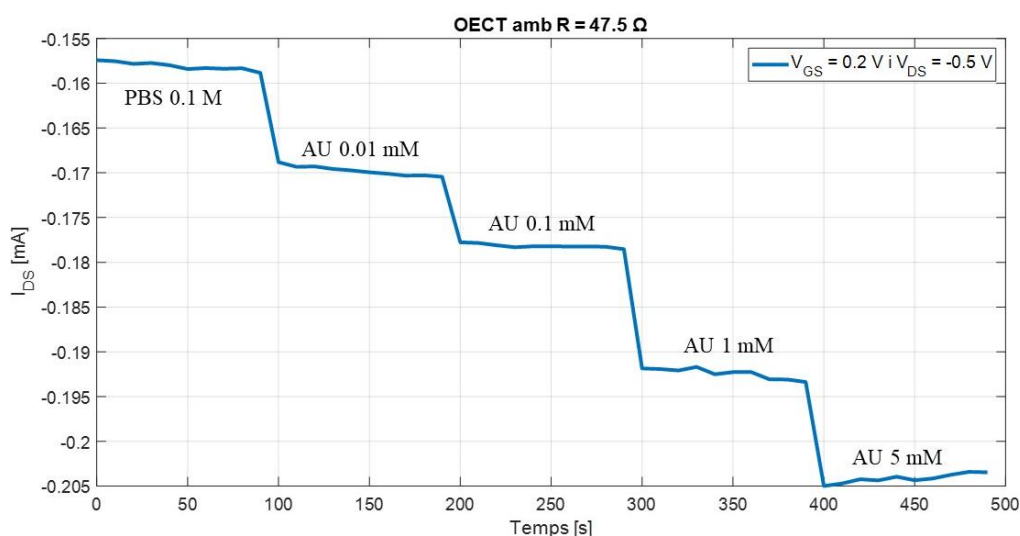


Figura 44. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents valors de concentració d'AU.

A partir d'aquests valors de la gràfica es poden normalitzar els valors de corrent, restant-los-hi el valor mínim i dividint el resultat entre aquest. Aleshores es realitza una regressió lineal utilitzant les funcions de matlab “polyfit()” i “polyval()” per ajustar les dades normalitzades de corrent amb el logaritme de les concentracions d'AU.

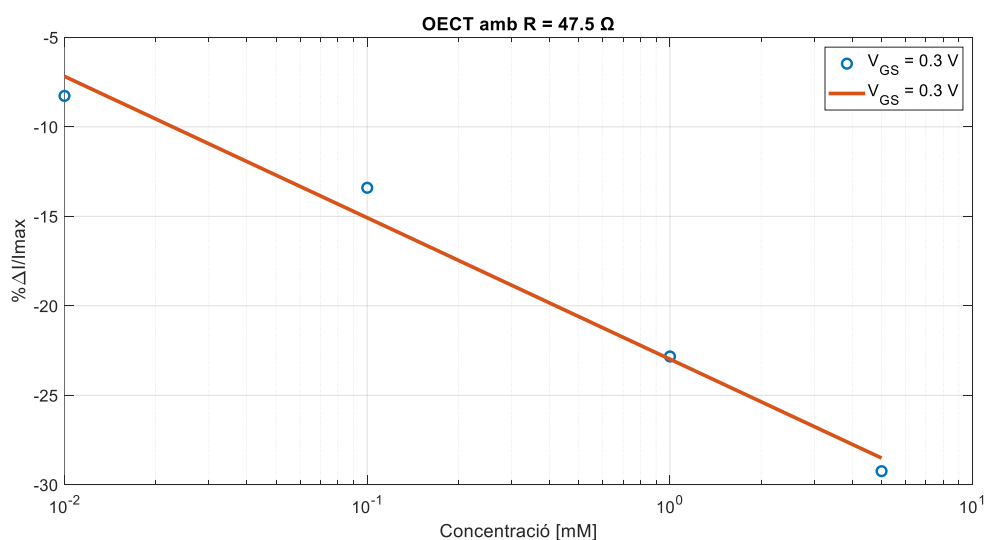


Figura 45. Corbes de corrent normalitzat per a diferents valors de concentració d'AU.

La gràfica de la **Figura 45** representa les dades de concentració d'AU en l'eix d'abscisses en escala logarítmica i les dades normalitzades de corrent en l'eix d'ordenades i la línia de regressió.

- La línia de regressió ajustada passa molt a prop dels punts de dades. Això suggereix que hi ha una relació lineal significativa entre la concentració (eix x) i la resposta del dispositiu (eix y).

- La línia de regressió passa casi per complet pels punts de dades en una gràfica log-log, i això implica que la relació entre les variables és de tipus potencial, ja que estan sent representades en una escala logarítmica.
- En aquest cas, l'ajust lineal indicaria que el comportament del dispositiu (mesurat pel corrent) és proporcional a una potència de la concentració.

A més, es comprova que es poden detectar nivells d'entre 0.2 mM i 1 mM que serien els marges d'interès per detecció d'àcid úric en la suor.

5.2.2 Concentracions de pH

En el cas del pH s'han fet les mesures considerant diferents dissolucions de nivells de pH diferents. Aquest rang de valors, s'ha definit de dues maneres, en primer lloc un rang de 3 a 7 de nivell de pH àcid més general, i en segon lloc mesures per a pH d'entre 5 i 6, ja que els valors compresos entre aquests nivells son els característics del pH de la pell. A més, fent un rang amb valors més similars entre ells (menor distància entre els diferents valors), permet saber si es pot aprofundir una mica més en el límit de detecció entre diferents nivells.

- Primeres mesures a nivells de pH de: 3, 4, 5, 6, 7.
- Segones mesures a nivells de pH de: 5, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 6.

5.2.2.1 Corbes de Transferència

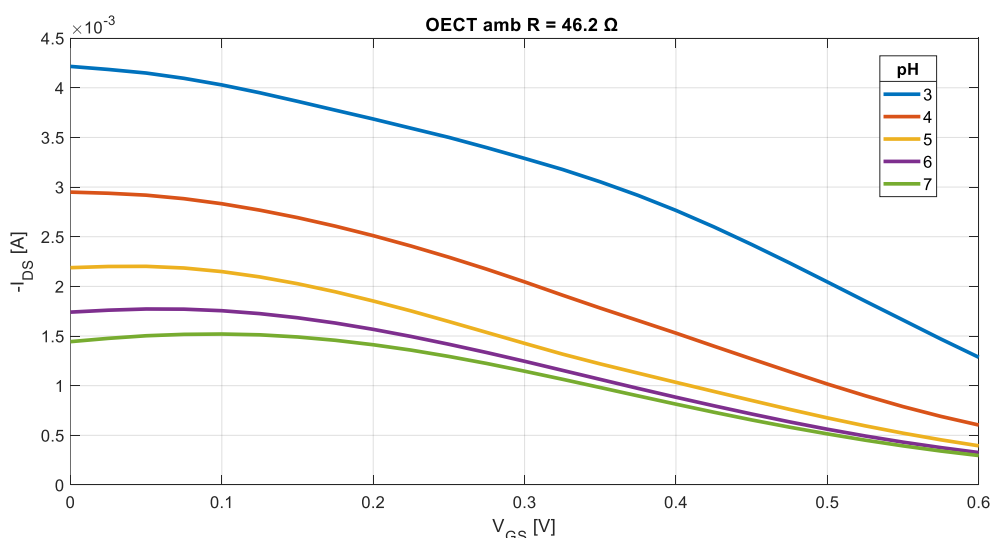


Figura 46. Corbes de transferència per a diferents nivells de pH.

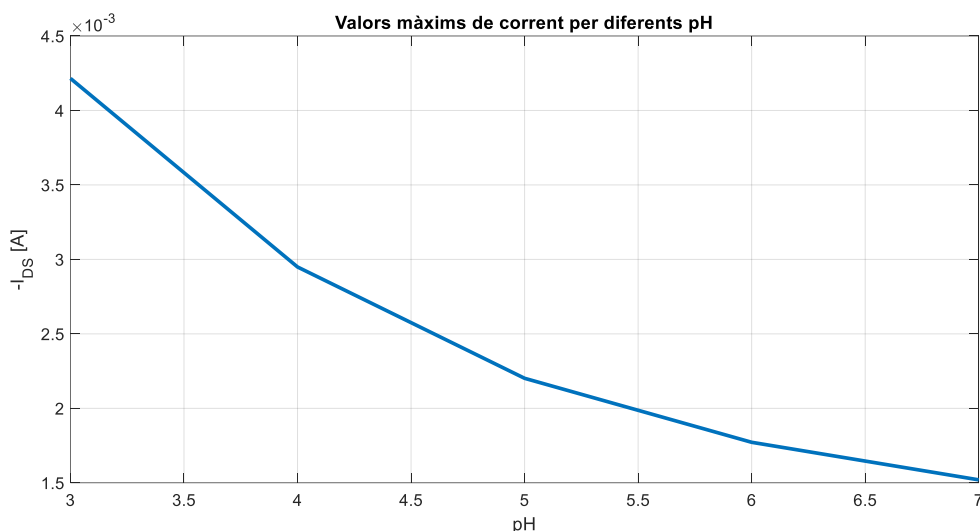


Figura 47. Valors màxims de corrent extrets de cada corba de transferència de la **Figura 46**. Corbes de transferència per a diferents nivells de pH.

En aquestes corbes, podem veure com en la **Figura 46** s'estableix un offset molt clar a nivell de corrent amb una diferència notable (de fins a 1 mA en algun cas) entre les diferents corbes. Això no només permet diferenciar diferents nivells de pH basats en diferents nivells de corrent (**Figura 47**) sinó que a més, proporciona un marge d'error significatiu.

5.2.2.2 Corbes de Transconductància

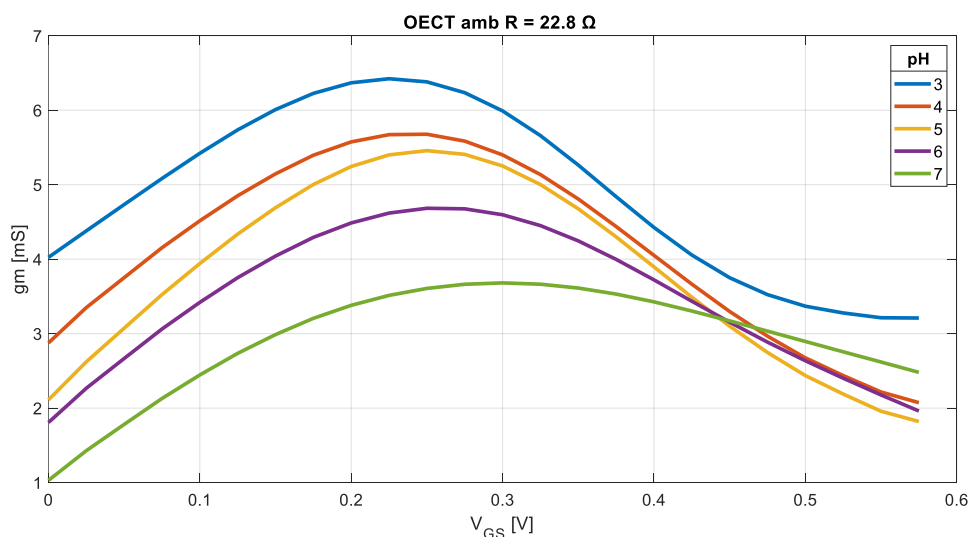


Figura 48. Corbes de transconductància per a diferents nivells de pH.

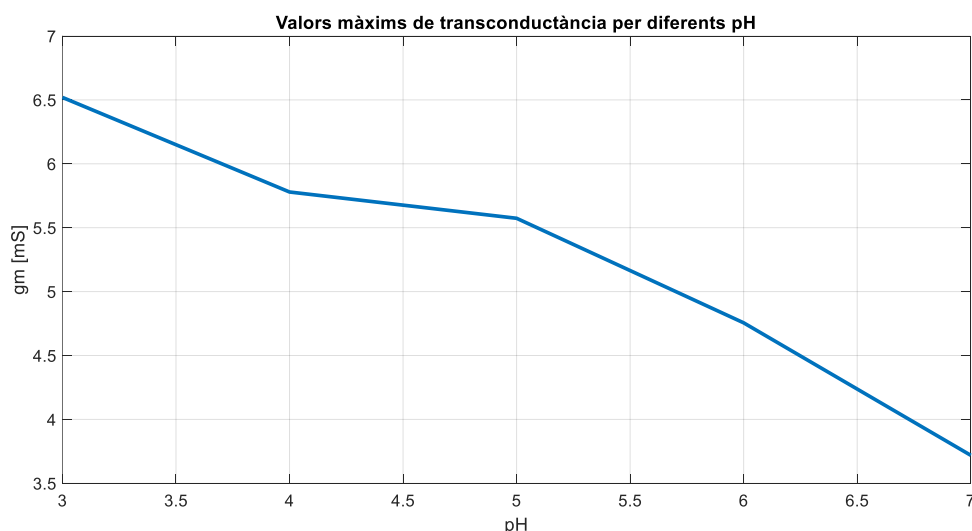


Figura 49. Màxims de transconductància per a cada nivell de pH extrets de la **Figura 48**. Corbes de transconductància per a diferents nivells de pH.

Com ja s'ha definit anteriorment, la transconductància mesura la sensibilitat del corrent de sortida del dispositiu respecte a canvis en el voltatge d'entrada. Valors alts de transconductància indiquen que petites variacions en el voltatge d'entrada resulten en grans variacions en el corrent de sortida, fent el dispositiu molt sensible a les senyals d'entrada.

D'aquesta manera fixant-nos en la **Figura 48**, es veu com els màxims per a totes les corbes es defineixen entre voltatges de porta (V_{GS}) d'entre 0.2 V i 0.3 V, la qual cosa permet definir aquests valors de tensió com els que possibiliten una major sensibilitat del dispositiu per les mesures. A més, com en les corbes de transferència descrites en **l'apartat 5.2.2.1**, els nivells de transconductància també podrien ser indicatius dels diferents nivells de pH, ja que pel que fa al corrent, també presenten un offset per a un mateix nivell de tensió de porta (V_{GS}).

5.2.2.3 Corbes Temporals

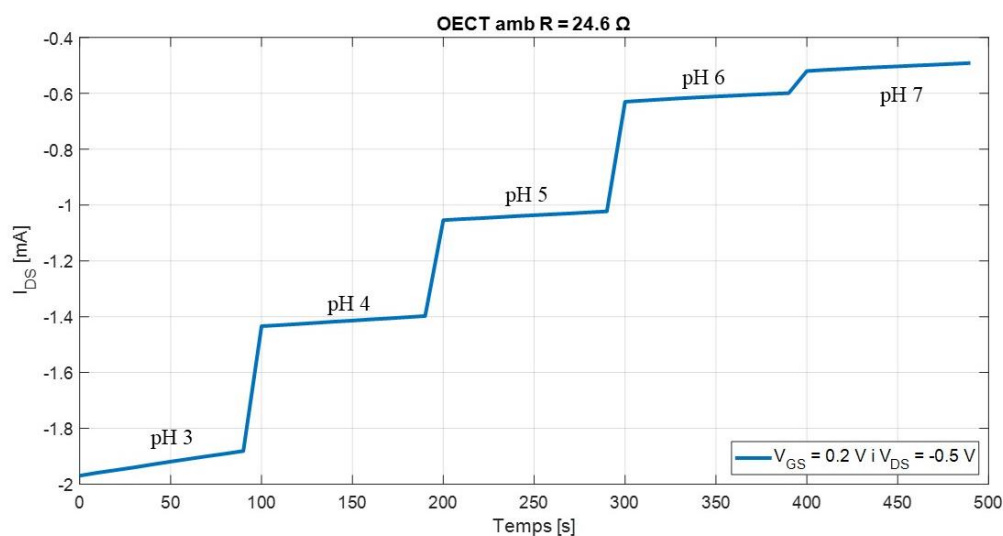
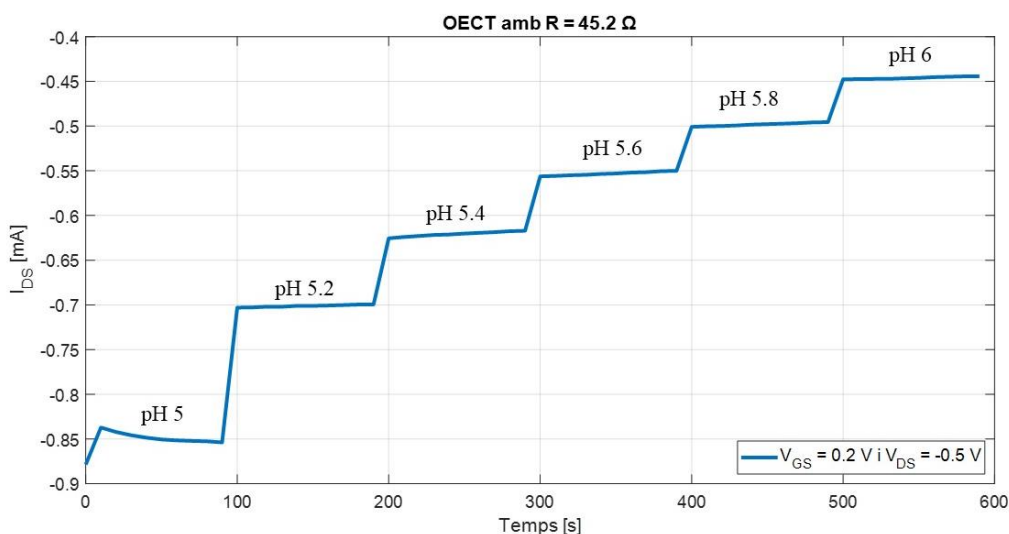
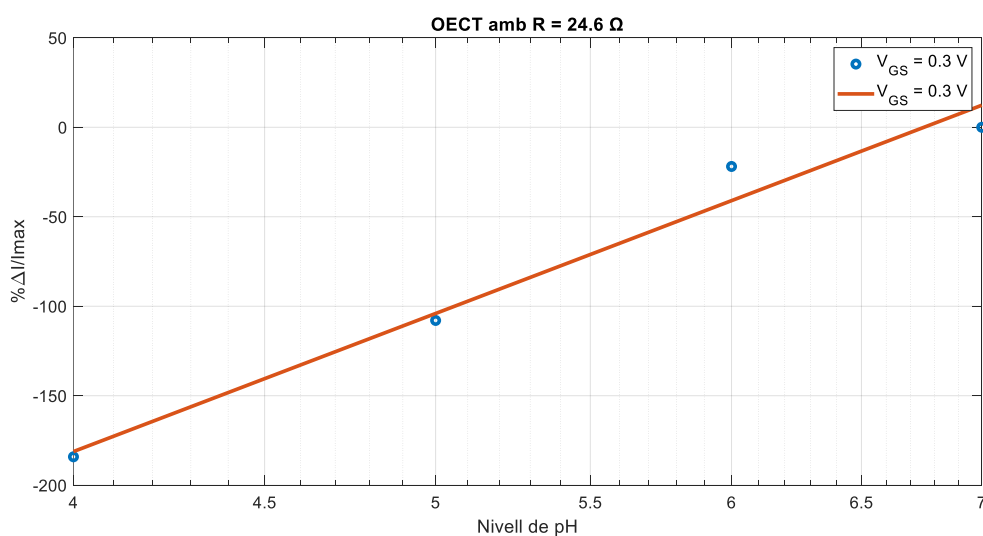


Figura 50. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents nivells de pH.**Figura 51.** Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents nivells de pH en el marge de valors de la pell.

Si s'observa com canvia el corrent al llarg del temps, podem veure que en produir-se un canvi en el pH, aquest varia, de manera que com més bàsic i menys àcid és, menor és el corrent que flueix pel canal en valor absolut.

Això passa tant per nivells de pH més dispersos com en la **Figura 50**, com en nivells de pH més similars com els de la **Figura 51**. Mentre que als primers, la diferència entre cada salt de corrent és de 0.4 mA aproximadament, en els de la **Figura 51** aquesta diferència entre salts disminueix fins a 0.5 mA – 1 mA, tot i que la diferència entre els valors de corrents segueix sent significativa.

**Figura 52.** Corbes de corrent normalitzat per a diferents nivells de pH.

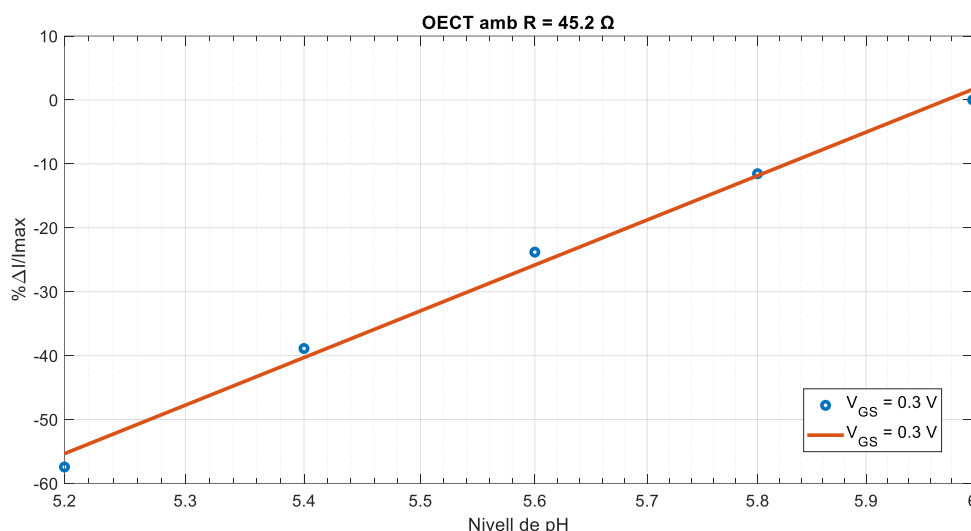


Figura 53. Corbes de corrent normalitzat per a diferents nivells de pH en el marge de valors de la pell.

Les gràfiques de les **Figura 52** i **Figura 53** que representen els nivells de pH, les dades normalitzades de corrent en l'eix d'ordenades i la línia de regressió és similar pels dos casos de mesura de pH (de 3 a 7 i de 5 a 6) .

- La línia de regressió s'ajusta molt als punts de dades, això implica que hi ha una relació lineal significativa entre el nivell de pH (eix x) i la resposta en corrent del dispositiu (eix y).

5.2.3 Concentracions de Glucosa

S'han definit diferents concentracions de glucosa per tal d'analitzar la resposta del TFT amb aquestes i veure si els canvis de concentració provoquen variacions significatives en el corrent. Per fer-ho s'ha utilitzat com a base un preparat de PBS, aconseguint una dissolució d'aquest de 0.1 M.

- Sobre PBS → 0.01 M Dissolt en 1L d'aigua
- En aquest experiment, s'ha dissolt en 100 mL d'aigua desionitzada per aconseguir una concentració 0.1 M de PBS.

A continuació s'ha utilitzat glucosa, amb la qual s'obtidrien 180 grams per cada mol per cada litre de PBS.

- Massa molar de la glucosa → 180.156 g/mol per 1L de PBS

Amb l'objectiu d'aconseguir solucions de glucosa de fins a 5 mM, hem calculat la quantitat de glucosa necessària per aconseguir aquesta concentració i a partir d'aquí obtenir-ne de menys concentrades.

$$0.005 \text{ M (5 mM)} \cdot \frac{180 \text{ g de glucosa}}{1 \text{ M glucosa}} = 0.9 \text{ g de } \frac{\text{glucosa}}{1 \text{ L de PBS}} \quad (18)$$

Això seria si es dissolgués en 1 L de PBS, però com que ho dissoldrem en 0,1L:

$$0.1 \text{ L de PBS } \frac{0.9 \text{ g de glucosa}}{1 \text{ L de PBS}} = 0.09 \text{ g de glucosa} \quad (19)$$

Finalment, es pot concloure que amb 0.09 g de glucosa dissolts en 0.1 L de PBS, s'obté una concentració de glucosa 5 mM.

Per preparar les solucions desitjades, podem calcular quin volum de la dissolució mare (5 mM) necessitem i després completar el volum restant amb aigua per obtenir les solucions de menor concentració. Atès que la concentració final de glucosa en totes les solucions és menor o igual que la dissolució mare (5 mM), podem calcular el volum necessari utilitzant la relació:

$$C1 \cdot V1 = C2 \cdot V2 \quad (20)$$

On:

- C1 i V1 són la concentració i el volum de la dissolució mare.
- C2 i V2 són la concentració i el volum de la solució desitjada.

Primer, cal saber quin volum de la dissolució mare es necessita per a cadascuna de les solucions desitjades, i això s'ha calculat mitjançant la fórmula de l'equació 18:

- Per a una solució de 10 mL de 0.01 mM: C1=5 mM, V1=?, C2=0.01 mM, V2=10 mL

$$5 \text{ mM} \cdot V1 = 0.01 \text{ mM} \cdot 10 \text{ mL} \quad (21)$$

$$V1 = \frac{0.01 \text{ mM} \cdot 10 \text{ mL}}{5 \text{ mM}} = 0.02 \text{ mL} \quad (22)$$

Repetint el mateix procediment per a les diferents concentracions de glucosa desitjades s'obté:

<i>Dissolució de glucosa</i>	<i>Dissolució de PBS</i>	<i>Concentració de la dissolució de glucosa final</i>
<i>5 ml de glucosa 5 mM</i>	5 ml de PBS 0.1 M	10 ml de glucosa 2.5 mM
<i>2 ml de glucosa 5 mM</i>	8 ml de PBS 0.1 M	10 ml de glucosa 1 mM
<i>0.5 ml de glucosa 5 mM</i>	9.5 ml de PBS 0.1 M	10 ml de glucosa 0.25 mM

<i>0.1 ml de glucosa 5 mM</i>	19 ml de PBS 0.1 M	10 ml de glucosa 0.05 mM
<i>0.02 ml de glucosa 5 mM</i>	18 ml de PBS 0.1 M	10 ml de glucosa 0.01 mM

Taula 5. Quantitats de dissolucions per obtenir les diferents concentracions de glucosa.

5.2.3.1 Glucosa Oxidasa

La glucosa oxidasa s'ha utilitzat per facilitar la reacció de la glucosa amb les diferents concentracions. Com que la utilitzada en aquest estudi es troba en estat pols, s'ha fet una dissolució inicial utilitzant-la tota i obtenint una dissolució molt concentrada.

La dissolució s'ha preparat amb aigua desionitzada per assolir una densitat de 20 mg/ml a partir de la quantitat inicial continguda en el pot (0.329 g). [23]

Considerant les especificacions del fabricant, que estipula la relació entre la massa de la glucosa oxidasa i les unitat, es poden definir les unitats requerides per ml de dissolució tal i com s'explica a través de les *equacions (23)-(25)*.

$$329 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{20 \text{ mg}} = 16.45 \text{ ml} \quad (23)$$

$$0.329 \text{ g} \cdot \frac{151820.7 \text{ unitats}}{1 \text{ g}} = 49949.0103 \text{ unitats} \quad (24)$$

$$\frac{49949.0103 \text{ unitats}}{16.45 \text{ ml}} = 3036.414 \frac{\text{unitats}}{\text{ml}} \quad (25)$$

L'objectiu es barrejar una gota de glucosa oxidasa amb una de glucosa a una certa concentració per a que reaccionin. Per calcular quanta glucosa oxidasa es necessita per reaccionar, s'ha utilitzat la dissolució de glucosa més concentrada (5 mM).

El fabricant especifica que 1 unitat de glucosa oxidasa és capaç d'oxidar 1 μmol de glucosa. Si tenim una gota (60 μL) de dissolució de glucosa 5 mM, de glucosa oxidasa necessària serà:

$$0.06 \text{ mL} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol glucosa}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ unitat gox}}{1 \cdot 10^{-6} \text{ mol gluc}} \cdot \frac{1 \text{ mL gox}}{3036.414 \text{ u gox}} = 9.88 \text{e} - 2 \text{ } \mu\text{L gox} \quad (26)$$

5.2.3.2 Corbes de Transferència

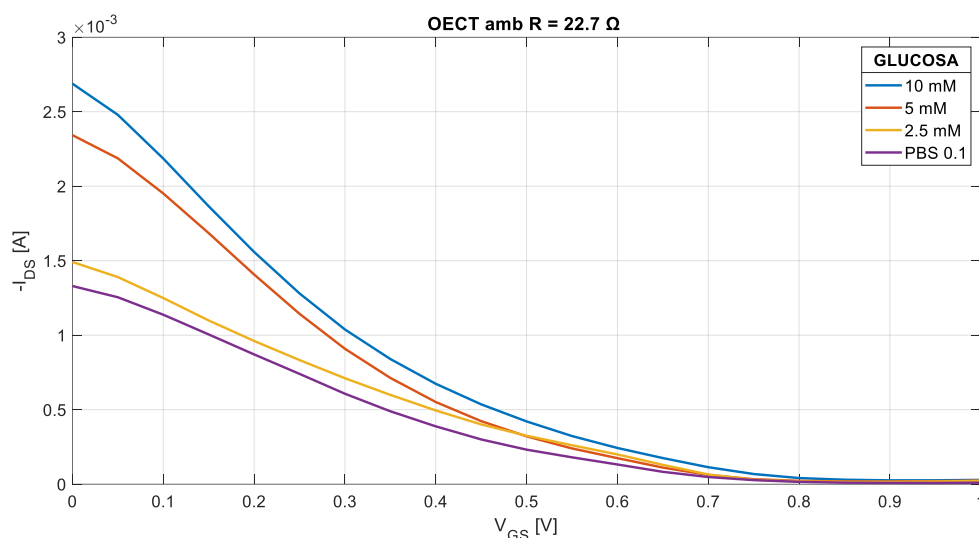


Figura 54. Corbes de transferència per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).

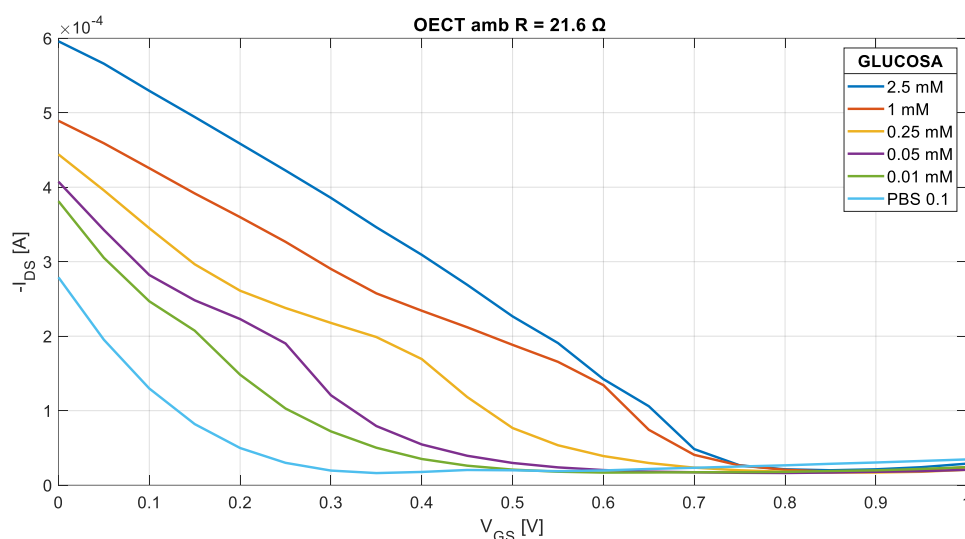


Figura 55. Corbes de transferència per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).

En aquestes corbes, també s'aprecia l'offset a nivell de corrent entre les diferents corbes relatives a diferents concentracions de glucosa. L'augment de la concentració de glucosa va vinculat a un augment dels nivells de corrent del canal.

Si per la gràfica de la **Figura 55**. Corbes de transferència per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V), s'estableix un valor de voltatge determinat i per aquest es fa un tall vertical en la gràfica (per aquest mateix valor de tensió) es veu com per les diferents concentracions de glucosa, el valor de corrent varia, fent que a major concentració els nivells de corrent siguin més elevats, tal i com es veu a la **Figura 56**.

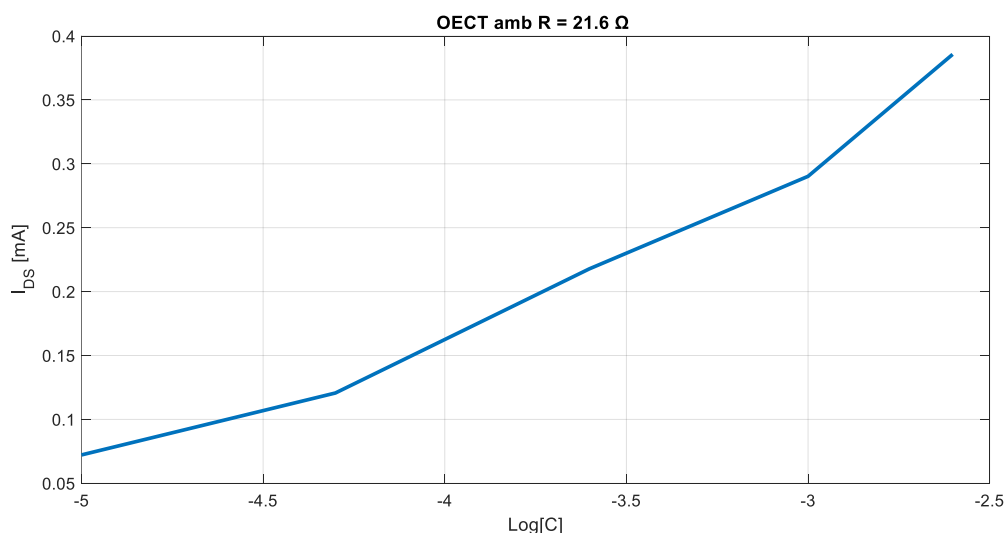


Figura 56. Nivells de corrent per diferents concentracions (en escala logarítmica) de glucosa per $V_{GS} = 0.3$ V.

A partir de la **Figura 55**. Corbes de transferència per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V), es pot calcular l'offset de voltatge de porta, de manera que un mateix valor de corrent I_{DS} (en aquest cas 2 mA), és assolit per cada concentració a un voltatge de porta diferent, i aquesta tensió augmenta amb la concentració.

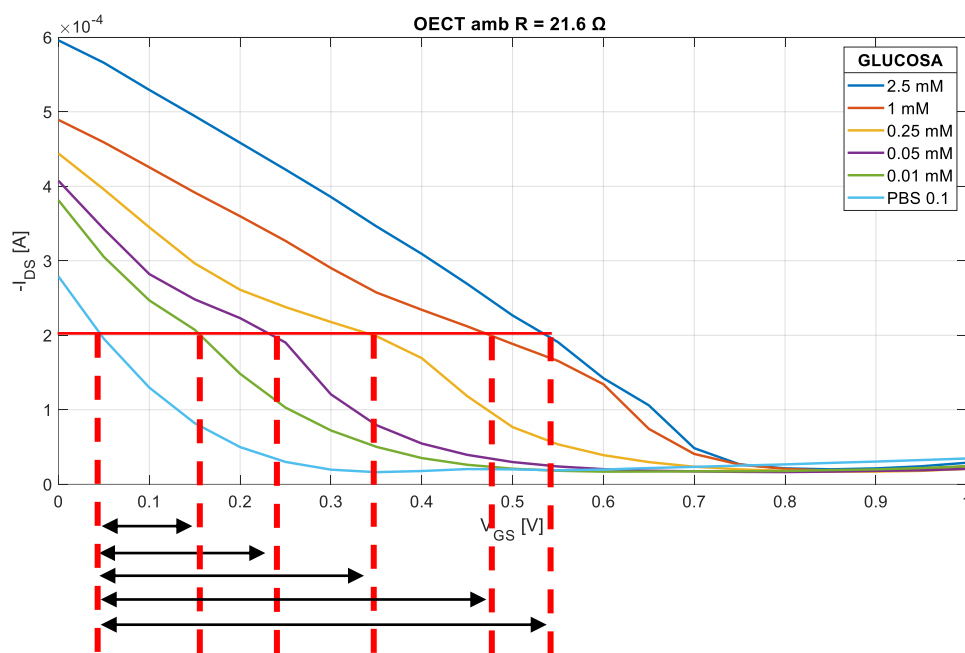


Figura 57. Corbes de transferència amb fletxes que marquen els offsets de tensió.

Es pot calcular la diferència de les tensions entre la tensió per cada concentració de glucosa i la tensió per PBS = 0.1 M. Aquests offsets es mostren de manera visual amb fletxes a la **Figura 57** i calculats en la **Figura 58**.

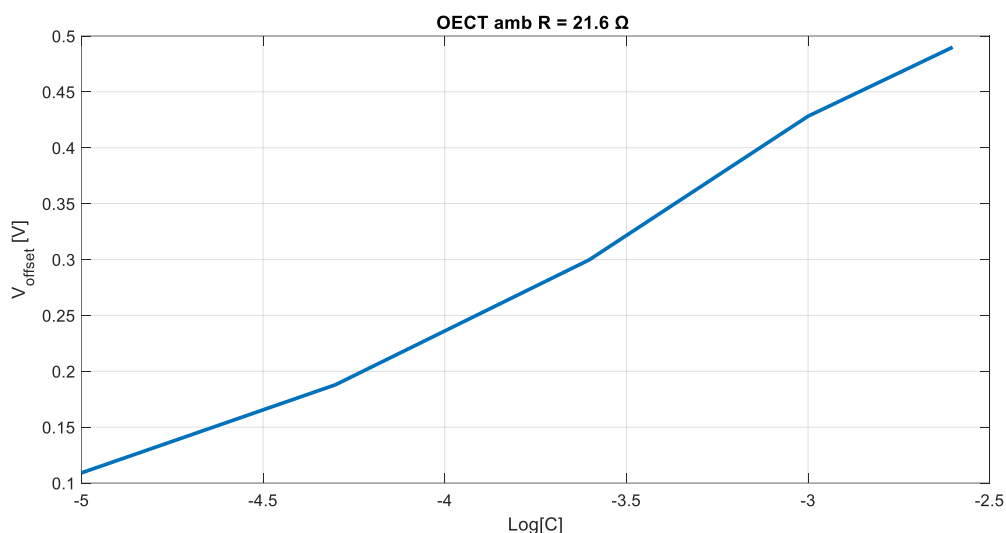


Figura 58. Valors de l'offset de tensió, calculat com la diferència entre el voltatge per PBS = 0.1 M i el voltatge per la resta de concentracions.

5.2.3.3 Corbes de Transconductància

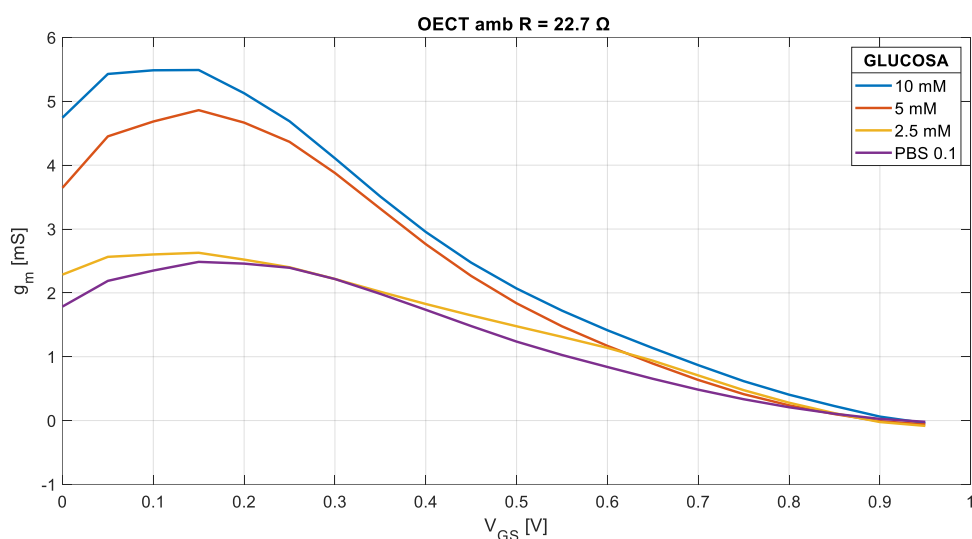


Figura 59. Corbes de transconductància per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5 V$).

Per a nivells de concentracions de glucosa més alts, els màxims de transconductància es donen per un mateix nivell de tensió de porta però són majors a mesura que augmenta la concentració, tal i com s'aprecia a la **Figura 59**.

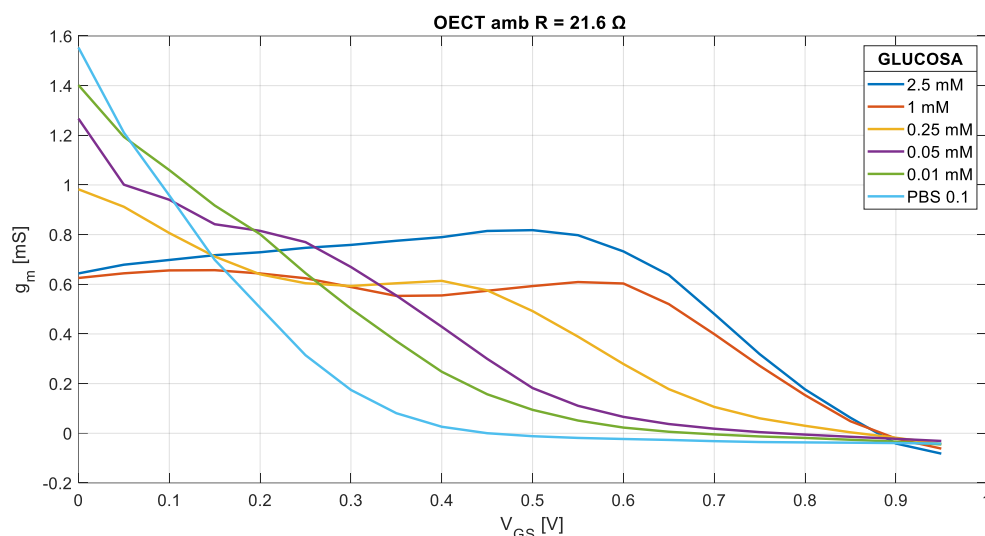


Figura 60. Corbes de transconductància per a diferents concentracions de glucosa ($V_{DS} = -0.5$ V).

D'altra banda, per concentracions de glucosa més petites (com en el cas de la **Figura 60**), s'observa un offset, per un mateix valor de transconductància i diferents valors de voltatge de porta, que augmenten quan augmenta la concentració de glucosa.

5.2.3.4 Corbes Temporals

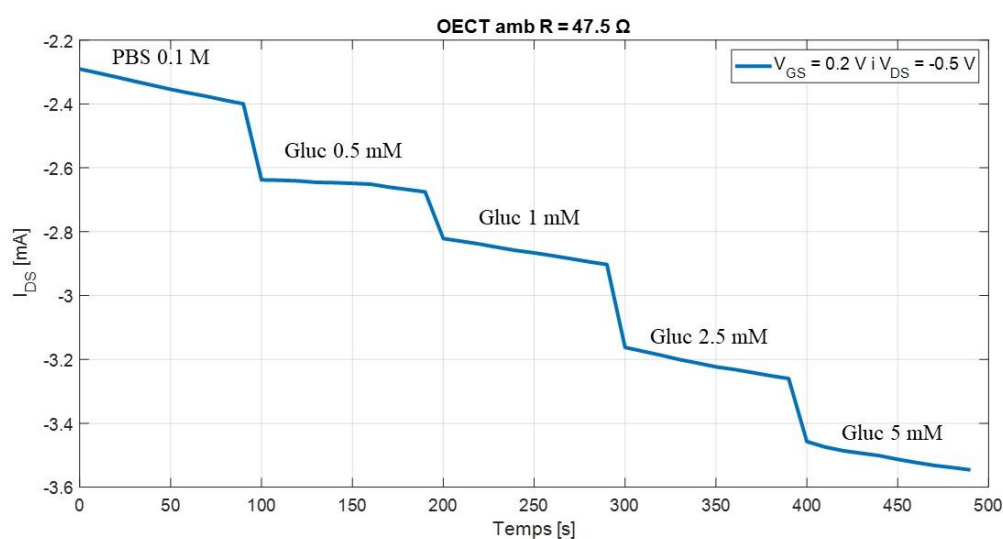


Figura 61. Corbes de corrent al llarg del temps per a diferents concentracions de glucosa.

La variació temporal (cronoamperometria) dels nivells de corrent, en funció de les diferents concentracions de glucosa, segueix el mateix patró que per les concentracions d'àcid úric estipulades en la **secció 5.2.1** d'aquest treball. Es pot veure a la **Figura 61** com al llarg del temps, el corrent augmenta en valor absolut, a mesura que augmenta la concentració de glucosa que s'aplica al OEET en forma de gota.

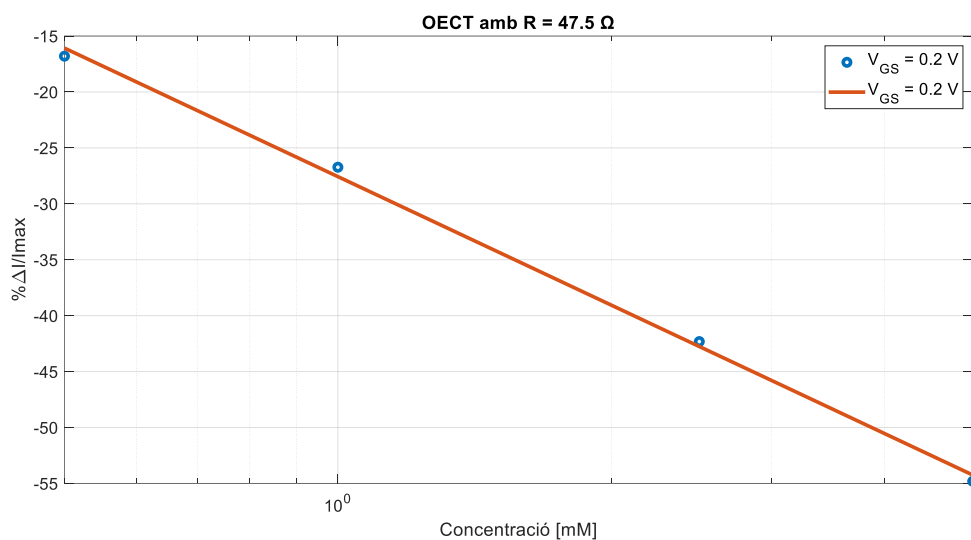


Figura 62. Corbes de corrent normalitzat per a diferents concentracions de glucosa.

La gràfica representa les dades de concentració de glucosa en l'eix d'abscisses en escala logarítmica, les dades normalitzades de corrent en l'eix d'ordenades i la línia de regressió.

- L'ajust de la línia de regressió propera als punts suggereix una relació lineal significativa entre la concentració de glucosa (eix x) i el corrent que circula pel canal (eix y). La relació entre les variables (corrent i concentració de glucosa) és de tipus potencial, ja que estan sent representades en una escala logarítmica.

6. Conclusions i Línies Futures

Aquest estudi ha investigat l'aplicació dels transistors electroquímics orgànics (OECTs) com a sensors per a la detecció de diverses substàncies i els principals resultats i conclusions es resumeixen a continuació.

- **Desenvolupament i Caracterització dels OECTs**

S'han fabricat i caracteritzat OECTs, demostrant que aquests dispositius són funcionals i segueixen el comportament teòric esperat. Les corbes de sortida i de transferència obtingudes confirmen el correcte funcionament dels transistors, amb les zones de saturació corresponents i les tensions llindar.

- **Materials Utilitzats**

El PEDOT:PSS ha estat confirmat com un material adequat per als canals dels OECTs, oferint una bona conductivitat i estabilitat en les mesures. Tanmateix, la manera de dipositar aquest en el canal pot influir en els resultats si no s'aconsegueix una capa fina uniforme. S'ha observat la influència del temps de repòs en solucions de KCl sobre la integritat del PEDOT:PSS, destacant la importància d'optimitzar aquest paràmetre per evitar la degradació del canal conductor, amb un temps de ionització òptim entre 20 minuts i 1 hora.

- **Capacitat de Detecció**

Els OECTs han demostrat ser capaços de detectar substàncies d'interès mèdic com l'àcid úric, la glucosa i els nivells de pH amb una bona sensibilitat. Pel que fa a les concentracions d'àcid úric i glucosa, s'ha arribat a una sensibilitat de fins a 0.01 mM, mentre que el pH permet diferenciar nivells d'entre 5 i 6 en passos de 0.2, cosa que és de gran importància per aplicacions dermatològiques. Les variacions de corrent en funció de la concentració de les substàncies estudiades han estat significatives, confirmant la utilitat dels OECTs com a sensors químics.

- **Avantatges dels Transistors de Doble Porta**

L'ús de transistors de doble porta ha permès un control més precís de la tensió llindar, millorant la flexibilitat i l'ajustabilitat de la resposta del dispositiu. Aquest enfocament ofereix avantatges addicionals en la sensibilitat i especificitat dels sensors.

- **Línies de Recerca Futures**

Els resultats d'aquest treball obren diverses línies de recerca futures per a millorar i ampliar les aplicacions dels OECTs com a sensors químics:

1. **Optimització de Materials:** Investigació de nous materials conductors per a la fabricació del canal i nous substrats o polímers que ofereixin millors propietats de flexibilitat per a una aplicació més real.

2. **Millora dels Processos de Fabricació:** Optimització de la deposició del PEDOT:PSS i la ionització dels transistors per augmentar la reproductibilitat i fiabilitat dels dispositius. L'automatització i control precís dels paràmetres de fabricació podrien reduir les variacions en el rendiment dels sensors.

3. **Exploració de Noves Substàncies:** Ampliació de la detectabilitat a altres biomarcadors i compostos químics rellevants en el camp mèdic, ambiental i industrial per estendre les aplicacions dels OECTs a nous àmbits.

4. **Integració en Dispositius Portàtils i IoT:** Desenvolupament de circuits de lectura i comunicació adequats per a la integració dels OECTs en dispositius portàtils i sistemes d'Internet de les Coses (IoT), permetent el monitoratge en temps real de paràmetres químics i biològics.

5. **Validació Clínica:** Realització d'estudis clínics i validació dels dispositius en condicions reals. Col·laboració amb professionals de la salut i investigadors en biomedicina per garantir la precisió i fiabilitat dels sensors en aplicacions pràctiques.

- **Aportacions Addicionals i Limitacions**

- **Ús de Nafion:** Es treballa amb l'ús de nafion per immobilitzar la glucosa oxidasa a la porta, facilitant que per fer les mesures de la glucosa només calgui afegir la dissolució de la concentració desitjada, sense necessitat de barrejar prèviament la glucosa amb l'enzim. Això permetria un acabat del transistor a punt per la mesura, més còmode per futures implementacions en circumstàncies reals i per a la possible comercialització.

- **Limitacions del Substrat de Kapton:** El substrat de kapton permet que el transistor sigui flexible, però no ha funcionat degut a un mal recobriment del material de porta, que en principi hauria de ser or. S'ha comprovat que en cas de platinitzar la porta per fer mesures amb glucosa, els transistors funcionen correctament. Això indica que el problema del mal funcionament dels transistors flexibles es deu al material que recobreix la porta.

- **Conclusió**

Aquest treball ha demostrat el potencial dels OECTs com a sensors químics versàtils, econòmics i amb una sensibilitat significativa, establint una base sòlida per a futures investigacions i desenvolupaments en aquest camp emergent. L'objectiu és contribuir a una millora en la transformació digital dels sistemes sanitaris actuals, afavorint la monitorització dels pacients i un control per a la prevenció de malalties.

Referències

- [1] K. Rose, S. Eldridge i L. Chapin, «The internet of things: An overview.,» *The internet society (ISOC)*, vol. 80, núm. 15, pp. 1-53, 2015.
- [2] M. H Iqbal, A. Aydin, O. Brunckhorst, P. Dasgupta i K. Ahmed, «A review of wearable technology in medicine.,» *Journal of the Royal Society of Medicine*, vol. 109, núm. 10, 2016.
- [3] M. Wu i J. Luo, «Wearable technology applications in healthcare: a literature review.,» *Online J. Nurs. Inform*, vol. 23, núm. 3, 2019.
- [4] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova i A. Kumar, «Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review.,» *Chemosensors*, vol. 10, núm. 9, 2022.
- [5] A. Hulanicki, S. Glab i F. Ingman, «Chemical sensors: definitions and classification.,» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 63, núm. 9, pp. 1247-1250., 1991.
- [6] U. Zschieschang, H. Klauk i J. W. Borchert, «High-resolution lithography for high-frequency organic thin-film transistors.,» *Advanced Materials Technologies*, vol. 8, núm. 11, 2023.
- [7] M.-Z. Li, S.-T. Han i Y. Zhou, «Recent advances in flexible field-effect transistors toward wearable sensors.,» *Advanced Intelligent Systems*, vol. 2, núm. 11, 2020.
- [8] I. Gualandi i e. al., «A simple all-PEDOT:PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing.,» *Journal of materials chemistry*, vol. 3, núm. 33, p. 6753–6762, 2015.
- [9] «655201, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate),» MERK, [En línia]. Disponible: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/655201#product-documentation>. [Últim accés: 02 05 2024].
- [10] Proto-electronics, «PCB FR4: La guía del FR-4 para sus circuitos impresos.,» [En línia]. Disponible: <https://www.proto-electronics.com/es/blog/pcb-fr4-la-guia-del-fr-4-para-sus-circuitos-impresos>. [Últim accés: 23 03 2024].
- [11] J. T. Friedlein, R. R. Mcleod i J. Rivnay, «Device physics of organic electrochemical transistors.,» *Organic Electronics*, vol. 63, pp. 398-414, 2018.
- [12] H. Tseng, A. Weissbach, J. Kucinski, A. Solgi, R. Nair, L. M. Bongartz, G. Ciccone, M. Cucchi, K. Leo i H. Kleemann, «Threshold Voltage Control in Dual-Gate Organic Electrochemical Transistors.,» *Advanced Materials Interfaces*, vol. 10, núm. 19, 2023.
- [13] L. Manjakkal, S. Dervin i R. Dahiya, «Flexible potentiometric pH sensors for wearable systems.,» *RSC advances*, vol. 10, núm. 15, pp. 8594-8617., 2020.
- [14] S.-H. Kuo, C.-J. Shen, C.-F. Shen i C.-M. Cheng, «Role of pH Value in Clinically Relevant Diagnosis.,» *Diagnostics*, vol. 10, núm. 2, 2020.
- [15] D. Pasalic, N. Marinkovic i L. Feher-Turkovic, «Uric acid as one of the important factors in multifactorial disorders-facts and controversies.,» *Biochemia medica*, vol. 22, núm. 1, pp. 63-75, 2012.
- [16] Y. Saito, A. Tanaka, K. Node i Y. Kobayashi, «Uric acid and cardiovascular disease: a clinical review.,» *Journal of cardiology*, vol. 78, núm. 1, pp. 51-57, 2021.
- [17] D. Arcangeli, I. Gualandi, F. Mariani, M. Tessarolo, F. Ceccardi, F. Decataldo, F. Melandri, D. Tonelli, B. Fraboni i E. Scavetta, «Smart bandaid integrated with fully textile OECT for uric acid real-time monitoring in wound exudate.,» *ACS sensors*, vol. 8, núm. 4, pp. 1593-1608, 2023.
- [18] S. A. Fathallah-Shaykh i M. T. Cramer, «Uric acid and the kidney.,» *Pediatric nephrology*, vol. 29, núm. 6, pp. 999-1008., 2014.
- [19] «BYJU's.,» [En línia]. Available: <https://byjus.com/what-is-the-chemical-formula-for-glucose/>. [Últim accés: 20 02 2024].

- [20] L. Tang, S. J. Chang, C.-J. Chen i J.-T. Liu, «Non-Invasive Blood Glucose Monitoring Technology: A Review.,» *Sensors*, vol. 20, núm. 23, 2020.
- [21] D. J. Macaya, M. Nikolou, S. Takamatsu, J. T. Mabeck, R. M. Owens i G. G. Malliaras, «Simple glucose sensors with micromolar sensitivity based on organic electrochemical transistors.,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, núm. 1, pp. 374-378, 2007.
- [22] O. Didyuk, N. Econom, A. Guardia, K. Livingston i U. Klueh, «Continuous glucose monitoring devices: past, present, and future focus on the history and evolution of technological innovation.,» *Journal of diabetes science and technology*, vol. 15, núm. 3, p. 67, 2021.
- [23] A. Ait Yazza, P. Blondeau i F. J. Andrade, «Simple approach for building high transconductance paper-based organic electrochemical transistor (OECT) for chemical sensing.,» *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 3, núm. 4, 2021.
- [24] «Platinum Tank Plating Solution HB (Available worldwide),» Spa Plating, [En línia]. Disponible: <https://www.goldn.co.uk/product/platinum-tank-plating-solution-hb/>. [Últim accés: 2 04 2024].
- [25] O. Hanna, T. Frisk, M. Åstrand i U. Vogt, «Miniaturized Sulfite-Based Gold Bath for Controlled Electroplating of Zone Plate Nanostructures.,» *Micromachines*, vol. 13, núm. 3, 2022.
- [26] D. J. Macaya, M. Nikolou, S. Takamatsu, J. T. Mabeck, R. M. Owens i G. G. Malliaras, «Simple glucose sensors with micromolar sensitivity based on organic electrochemical transistors.,» *Sensors and Actuators B*, vol. 123, núm. 1, pp. 374-378, 2007.
- [27] «G7141 - Glucosa oxidasa from *Aspergillus niger*,» Merk, [En línia]. Disponible: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigma/g7141>. [Últim accés: 26 04 2024].
- [28] «La magia detrás de las enzimas,» Biosym, [En línia]. Disponible: <https://biosymca.com/magia-detras-de-las-enzimas/>. [Últim accés: 26 04 2024].
- [29] J. A. Bauer, M. Zámocká, J. Majtán and V. Bauerová-Hlinková, “Glucose Oxidase, an Enzyme “Ferrari”: Its Structure, Function, Production and Properties in the Light of Various Industrial and Biotechnological Applications.,” *Biomolecules*, vol. 12, no. 3, 2022.
- [30] Y. Liang, F. Brings, V. Maybeck, S. Ingebrandt, B. Wolfrum, A. Pich, A. Offenhäusser i D. Mayer, «Tuning channel architecture of interdigitated organic electrochemical transistors for recording the action potentials of electrogenic cells.,» *Advanced functional materials*, vol. 29, núm. 29, 2019.
- [31] L. Li-Wei, J. Zhao, H. Wan, Y. Wang, S. Chakrabarty i C. Wang, «An inkjet-printed PEDOT: PSS-based stretchable conductor for wearable health monitoring device applications.,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, núm. 18, pp. 21693-21702., 2021.
- [32] S. Demuru, C.-H. Huang, K. Parvez, R. Worsley, G. Mattana, B. Piro, V. Noël, C. Casiraghi i D. Briand, «All-inkjet-printed graphene-gated organic electrochemical transistors on polymeric foil as highly sensitive enzymatic biosensors.,» *ACS Applied Nano Materials*, vol. 5, núm. 1, pp. 1664-1673, 2022.
- [33] I. Basak, G. Nowicki, B. Ruttens, D. Desta, J. Prooth, M. Jose, S. Nagels, H.-G. Boyen, J. D’Haen i M. Buntinx, «Inkjet printing of PEDOT: PSS based conductive patterns for 3D forming applications.,» *Polymers*, vol. 12, núm. 12, 2020.
- [34] A. Ait Yazza, P. Blondeau i F. J. ANDRADE, «Simple approach for building high transconductance paper-based organic electrochemical transistor (OECT) for chemical sensing.,» *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 3, núm. 4, pp. 1886-1895, 2028.

