



Master ChENS
Parcours ChimEn/NMS

Spécialité
Matériaux et Nanotechnologies

Gli EGOFET e le loro applicazioni in ambito sensoristico



Giorgio MATTANA

giorgio.mattana@univ-paris-diderot.fr

bâtiment Lavoisier 528

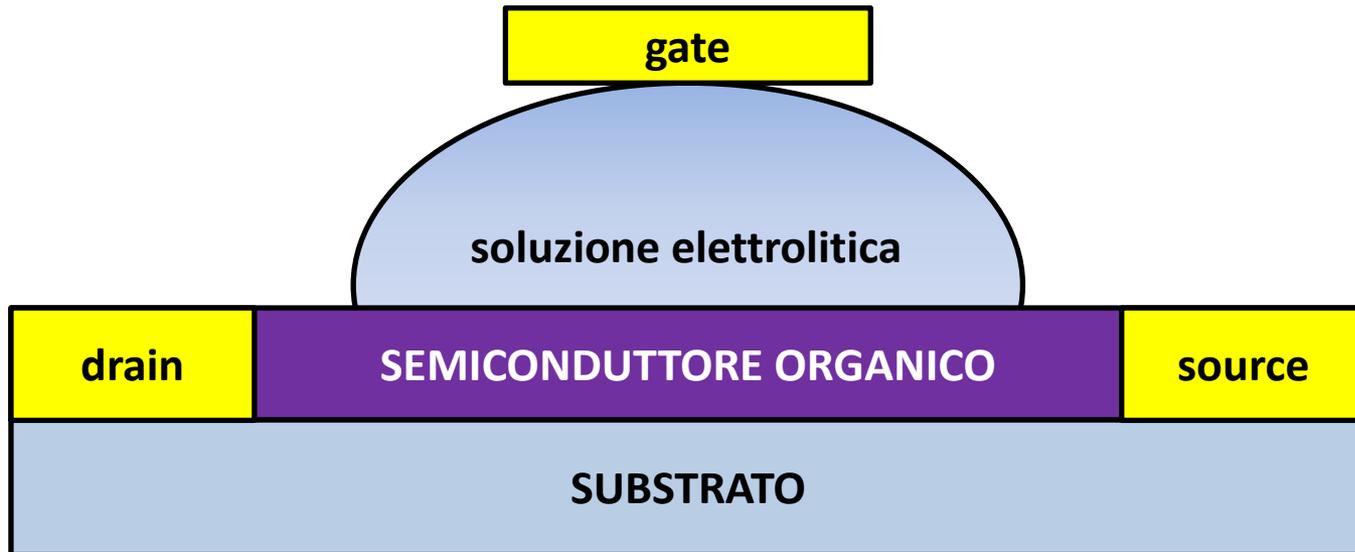
téléphone : 01 57 27 72 31

Sommario

- Richiami di chimica delle soluzioni;
- EGOFET e WGOFET;
- Esempio di applicazione sensoristica.

EGOFET: introduzione

Electrolyte-**G**ated **O**rganic **F**ield-**E**ffect **T**ransistors

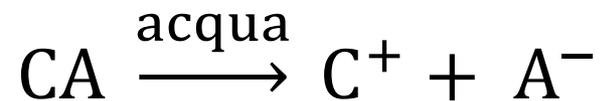


Richiami di chimica delle soluzioni

Una *soluzione elettrolitica* è un sistema composto da:

- un *solvente* allo stato liquido (tipicamente acqua);
- un *soluto* capace di dissociarsi in forma ionica.

Elettroliti forti: in soluzione acquosa si dissociano completamente



Elettroliti deboli: in soluzione acquosa si dissociano parzialmente (reazione all'equilibrio)



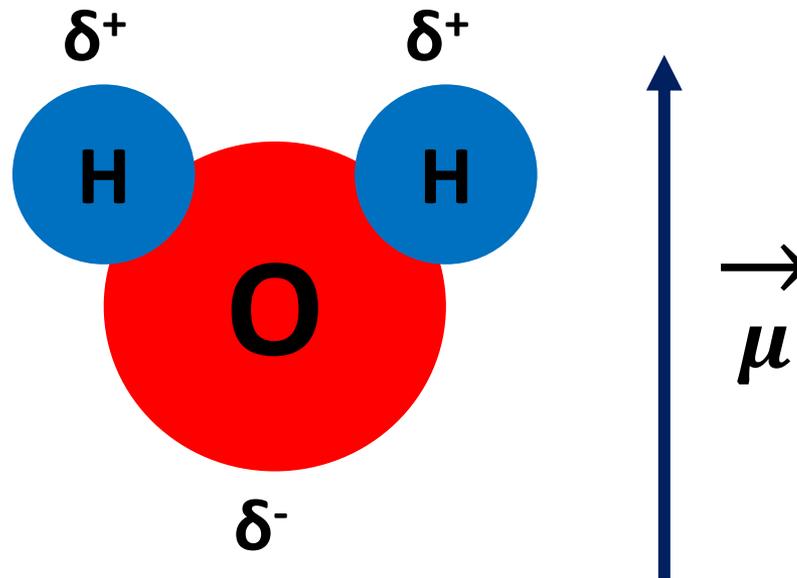
Richiami di chimica degli elettroliti

Molecole polari: molecole che presentano un momento di dipolo permanente causato dalla differenza di elettronegatività degli atomi che le compongono.

Esempio: molecola dell'acqua (scala di Pauling)

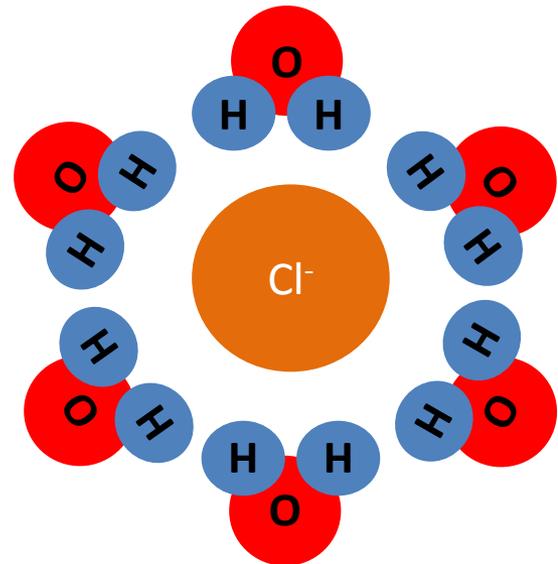
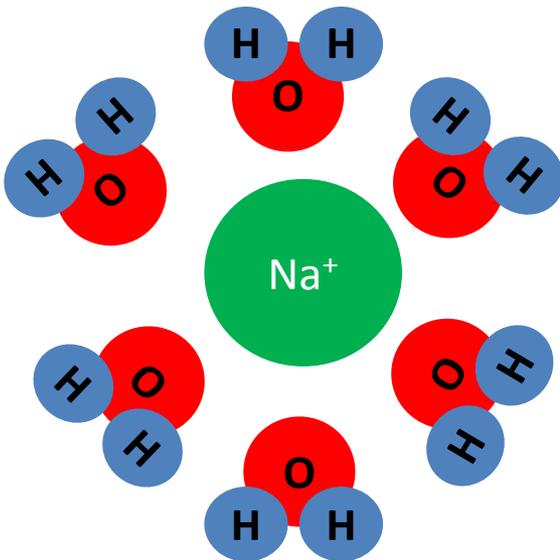
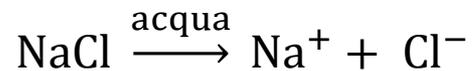
$$\chi(\text{O}) = 3.44$$

$$\chi(\text{H}) = 2.20$$

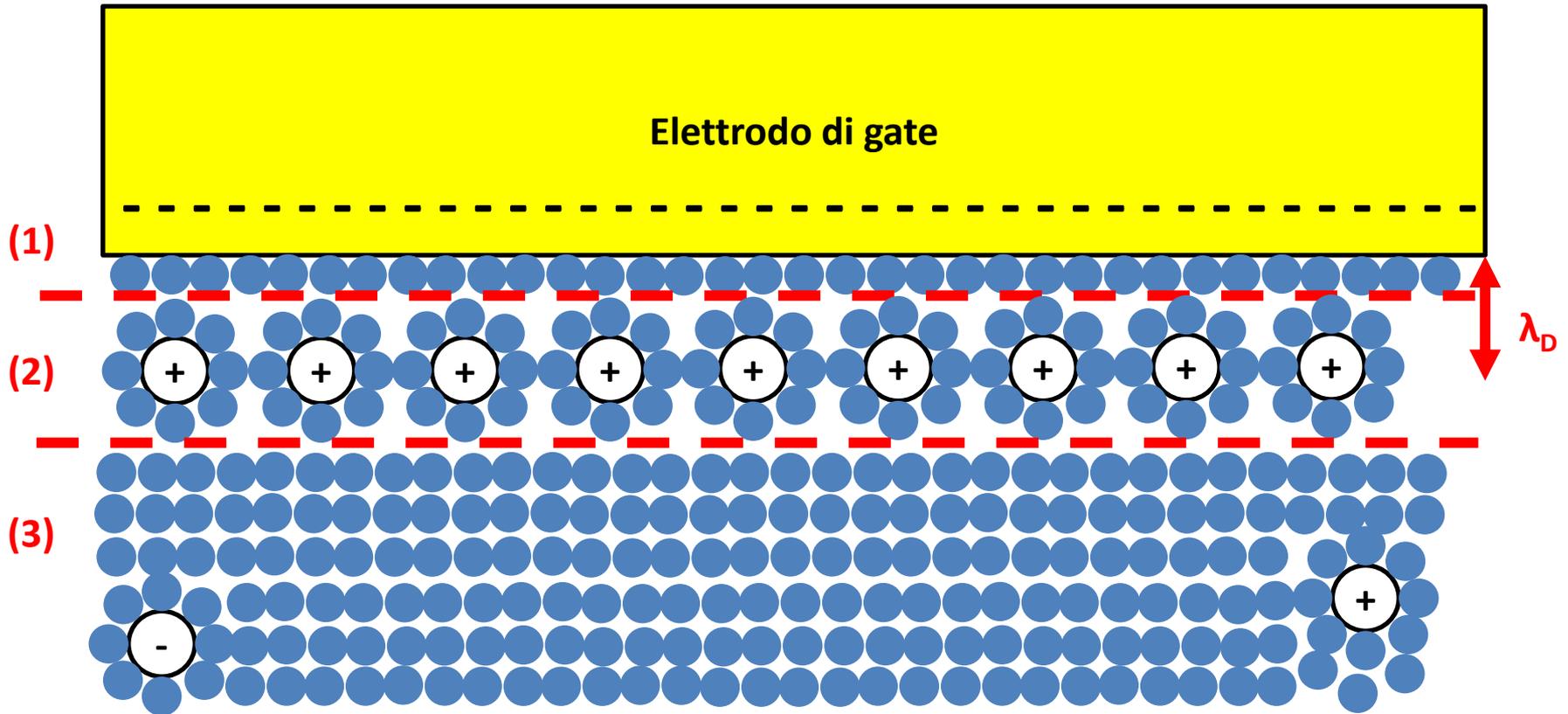


Richiami di chimica degli elettroliti

Solvatazione: fenomeno di interazione tra gli ioni che derivano dalla dissociazione del soluto e le molecole di solvente che porta ciascuno degli ioni disciolti a circondarsi di molecole di solvente.



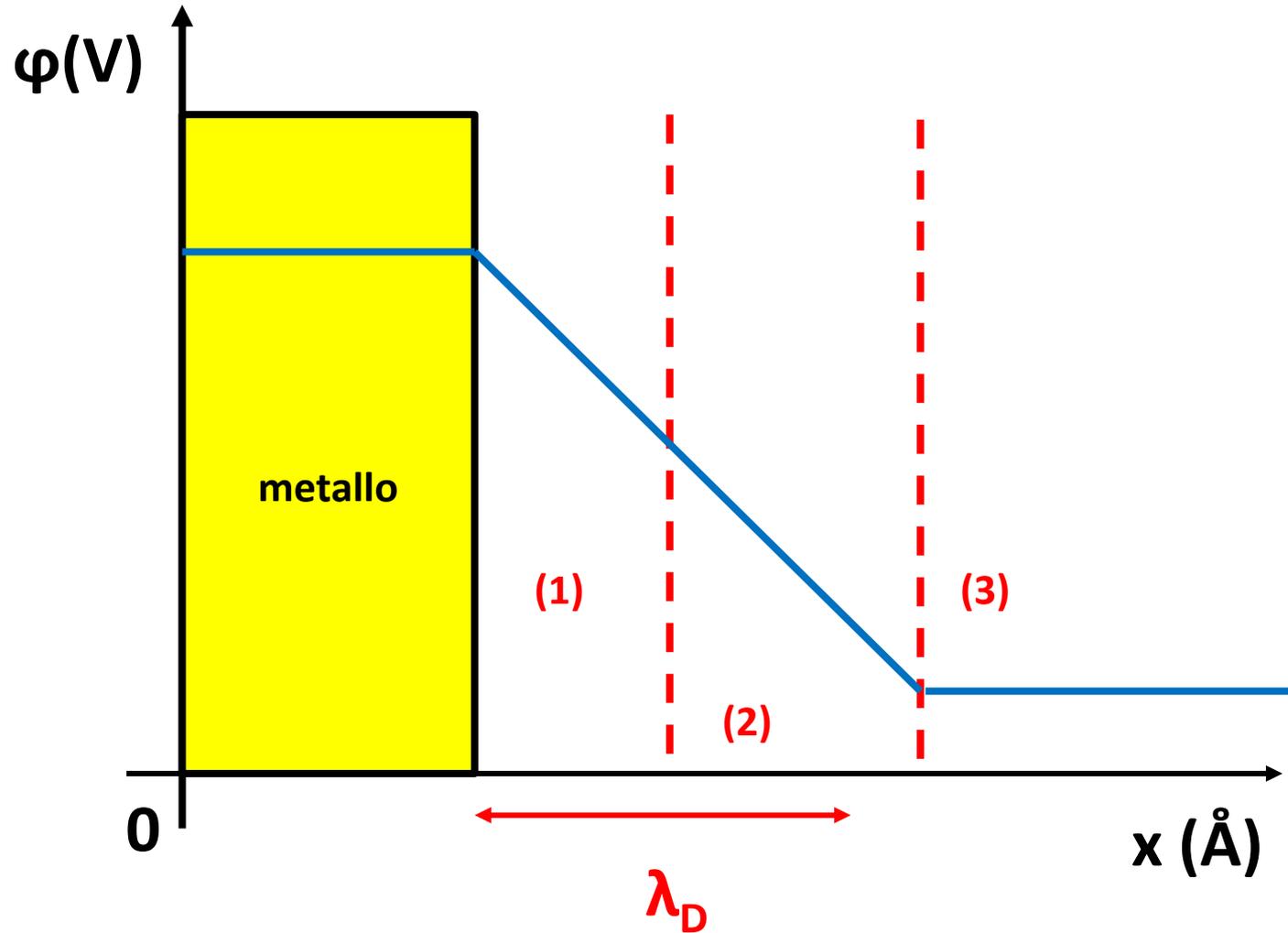
Capacità elettrolitica



- (1) Strato interno di Helmholtz
- (2) Strato esterno di Helmholtz
- (3) Soluzione «bulk»

$\lambda_D \rightarrow$ lunghezza di Debye ($\sim \text{\AA}$)

Capacità elettrolitica



Capacità elettrolitica

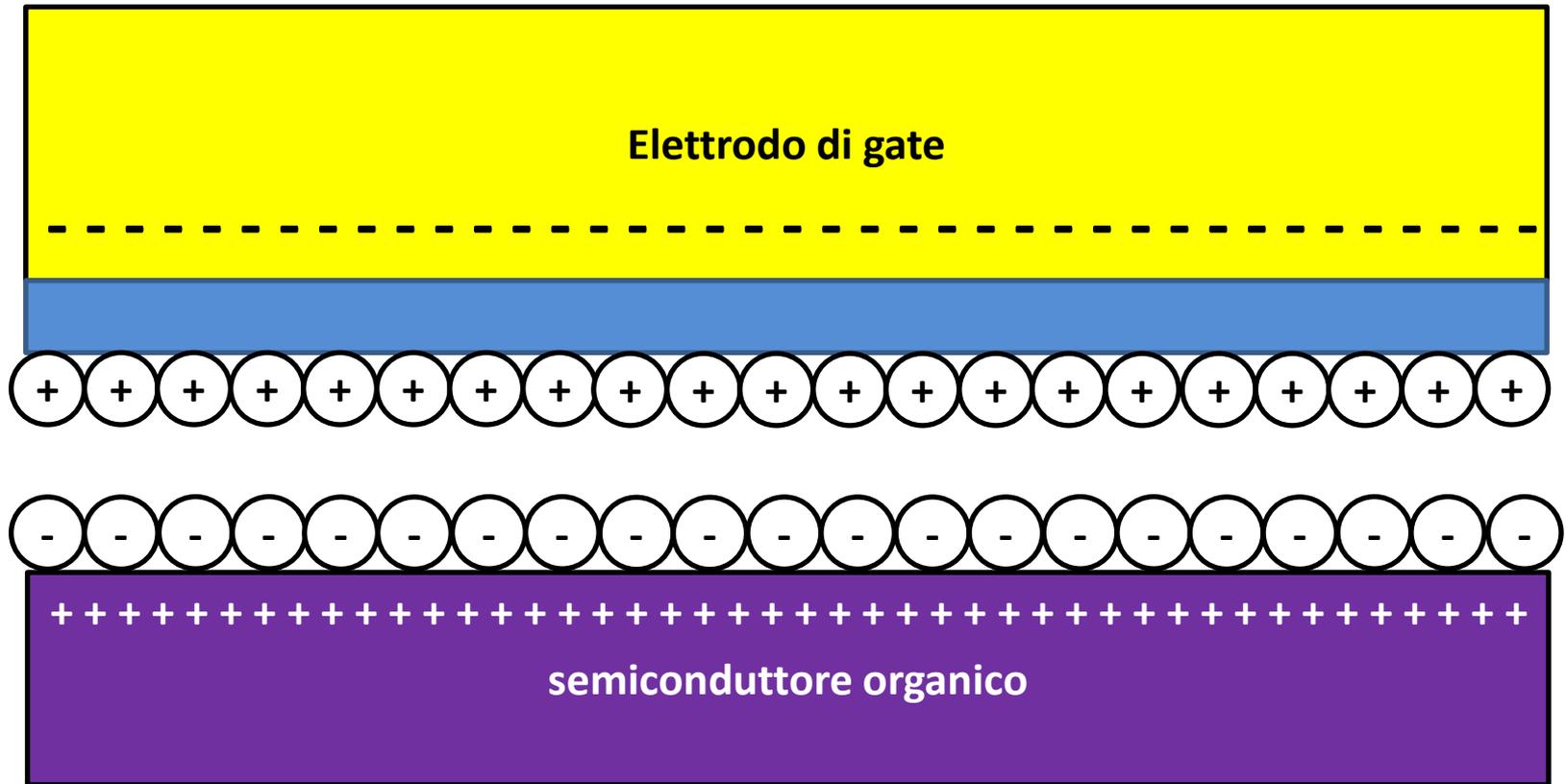
$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad \text{equazione di Poisson}$$

$$q_{dl} = \int_0^{+\infty} \rho(x) dx \quad \text{carica del doppio strato}$$

$$C_{dl} \cong \frac{\varepsilon}{\lambda_D} A \quad \text{capacità del doppio strato}$$

*La capacità di gate degli EGOFET è di diversi ordini di grandezza **superiore** a quella di altre tipologie di OFET ($10 - 100 \mu F \cdot cm^{-2}$ contro $10 nF \cdot cm^{-2}$).*

EGOFET: principio di funzionamento



Incremento della densità di lacune all'interfaccia elettrolita/semiconduttore.

EGOFET: equazioni

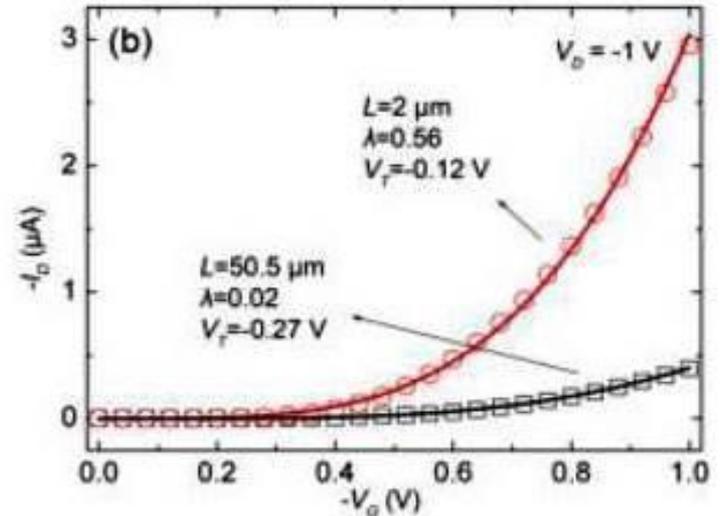
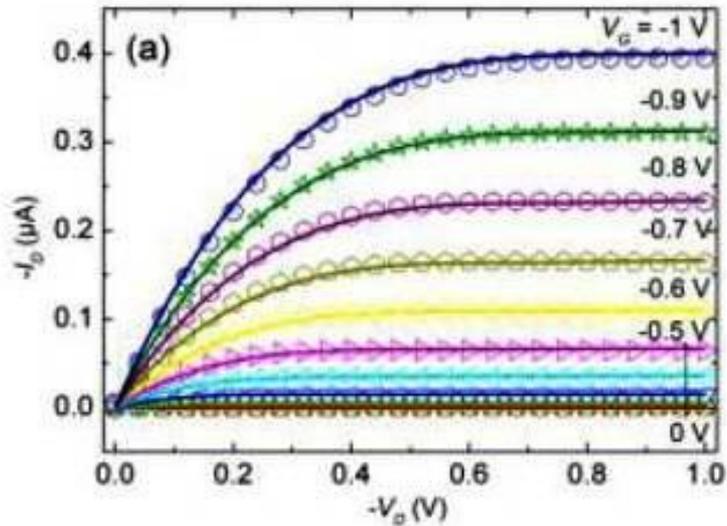
Si distinguono tre (due) regimi principali:

Regime lineare: $|V_{ds}| \ll |V_{gs} - V_{th}|$ $I_{ds} = \mu C_{dl} \frac{W}{L} (V_{gs} - V_{th}) V_{ds}$

~~Regime quadratico $|V_{ds}| \approx |V_{gs} - V_{th}|$ $I_{ds} = \mu C_{dl} \frac{W}{L} (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2}$~~

Regime di saturazione $|V_{ds}| > |V_{gs} - V_{th}|$ $I_{ds,sat} = \frac{1}{2} \mu C_{dl} \frac{W}{L} (V_{gs} - V_{th})^2$

EGOFET: curve caratteristiche



Curve $I_{ds} - V_{ds}$ (o curve di uscita): la tensione di gate è tenuta fissa ad un certo valore, la tensione di drain è incrementata gradualmente;

Curve $I_{ds} - V_{gs}$ (o transcaratteristiche): la tensione di gate è tenuta fissa ad un certo valore, la tensione di gate è incrementata gradualmente.

Caratterizzazione elettrica: μ , V_{th} , I_{on}/I_{off} , S , R_c ...

WGOFET

Per creare un accoppiamento capacitivo tra semiconduttore ed elettrodo di gate è indispensabile la presenza di un elettrolita?

Autoprotolisi dell'acqua:

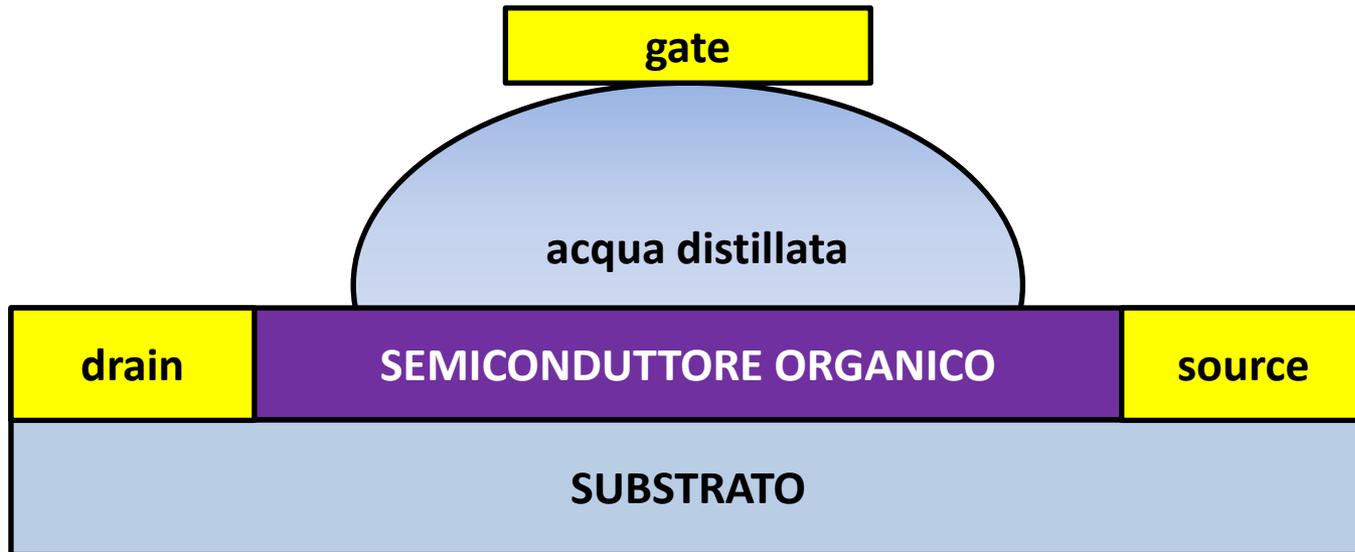


A $T = 300 \text{ K}$

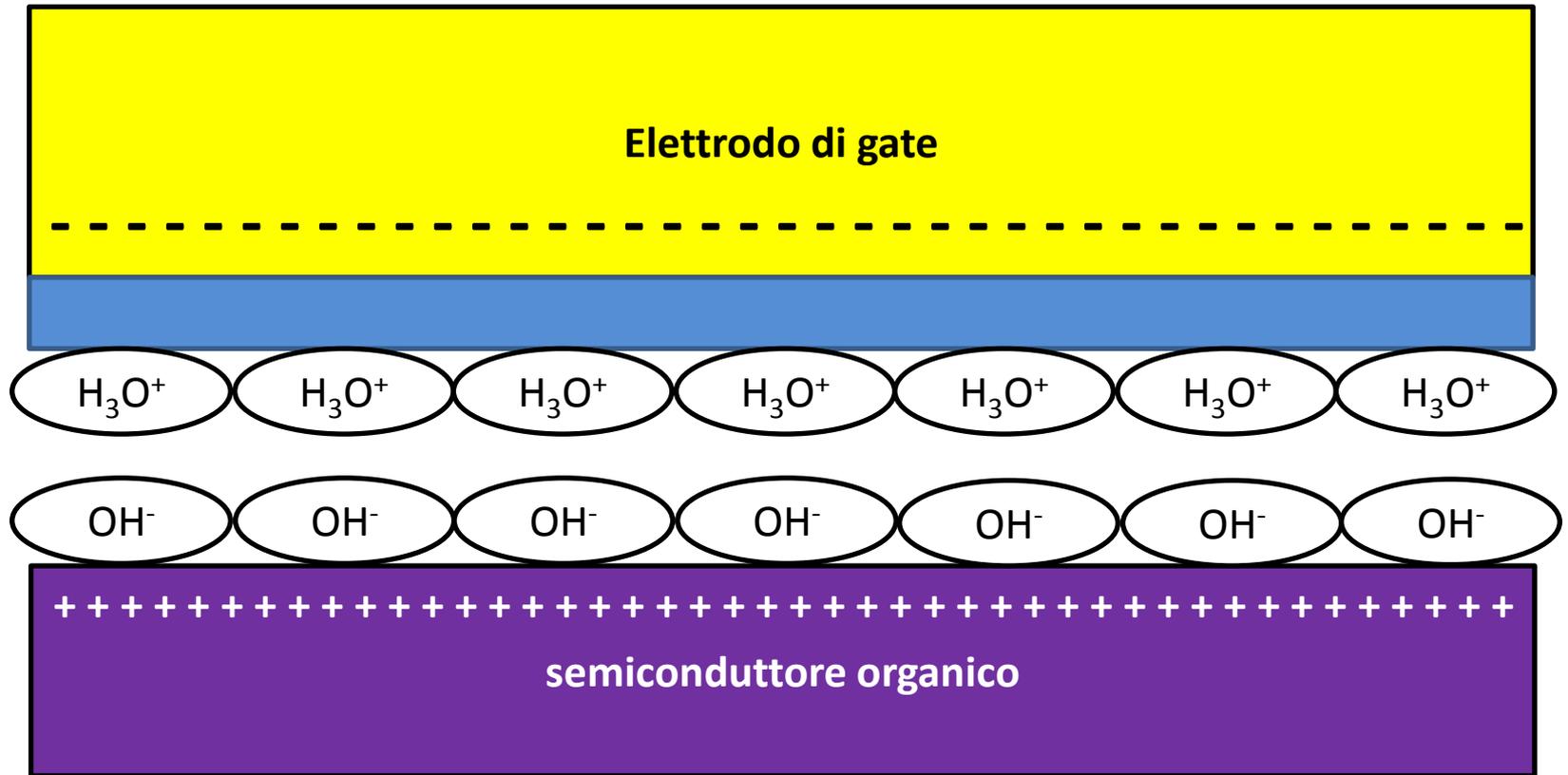
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

WGOFET

Water – Gated Organic Field-Effect Transistor

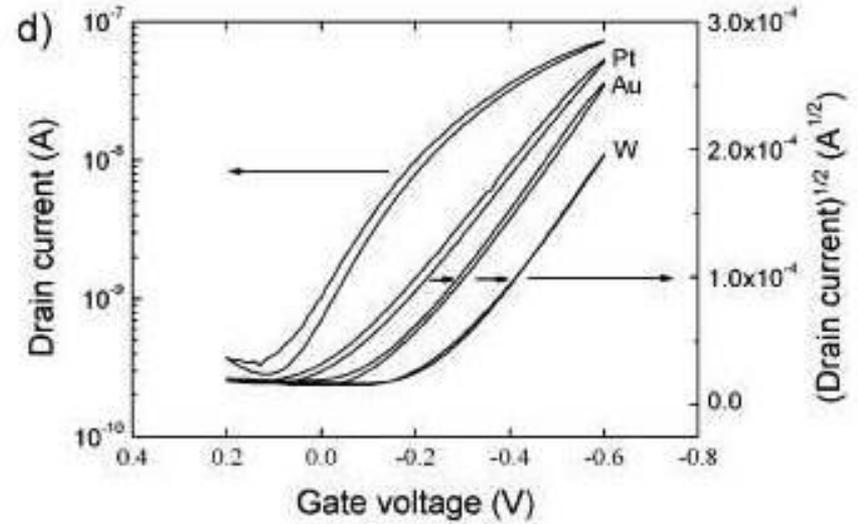
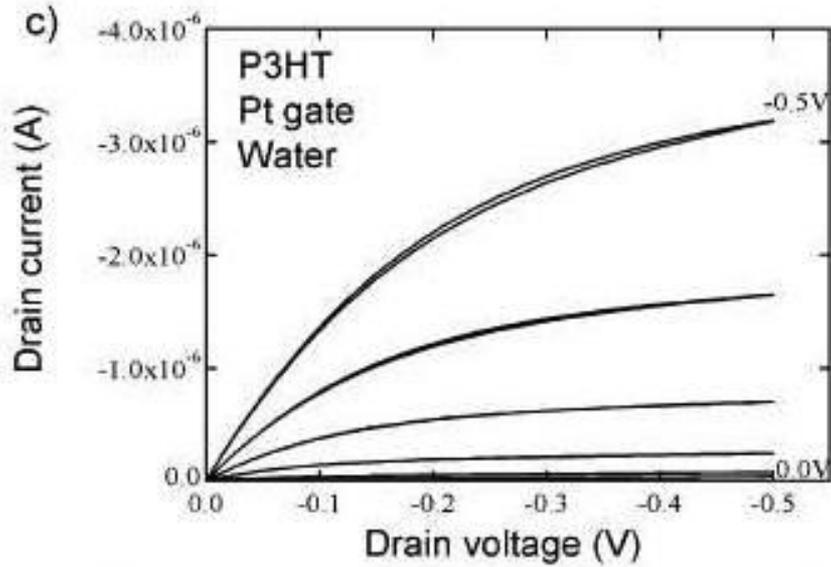


WGOFET



Gli ioni naturalmente presenti* nell'acqua possono, sotto l'azione di un opportuno campo elettrico, generare un doppio strato in grado di indurre un effetto capacitivo sul semiconduttore organico.

WGOFET



EGOFET e WGOFET come biosensori

Che cos'è un biosensore?

Definizione IUPAC:

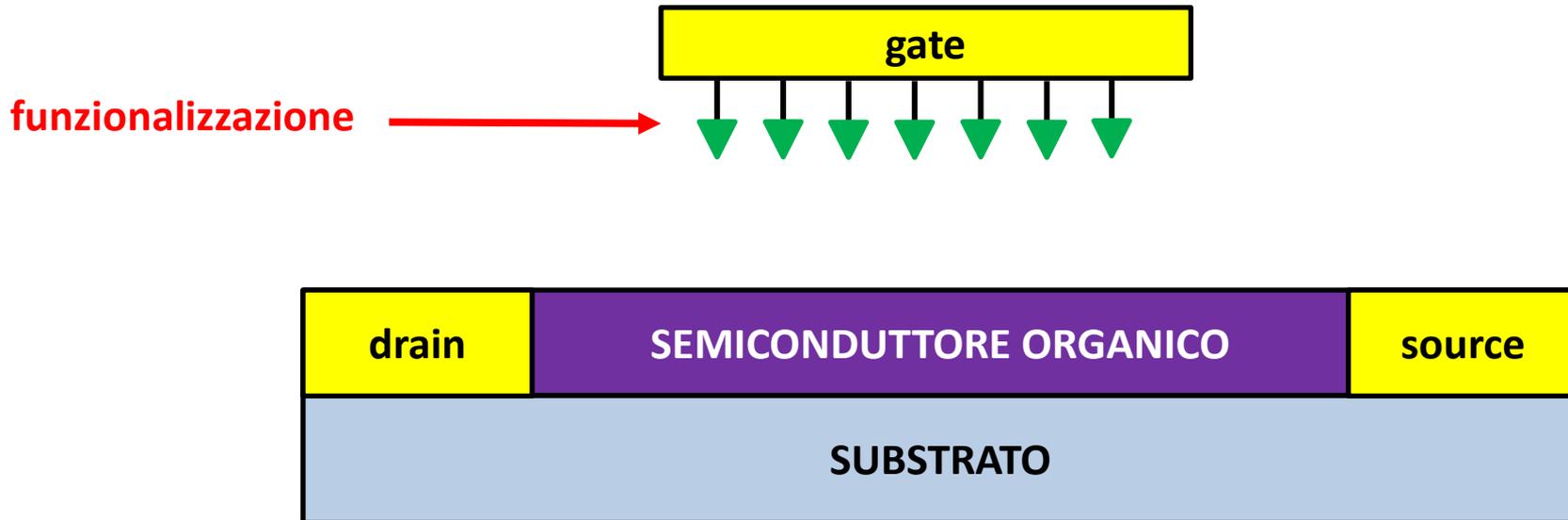
«Dispositivo che sfrutta una precisa reazione biochimica (mediata da enzimi, anticorpi, organelli cellulari , cellule o interi tessuti) per rilevare e quantificare un certo composto chimico, abitualmente tramite segnali di tipo elettrico, termico oppure ottico.»

Perché utilizzare gli EGOFET o i WGOFET come biosensori?

- (1) La presenza intrinseca di una soluzione acquosa all'interno della struttura transistor rende questi dispositivi particolarmente adatti allo sviluppo di sensori in fase liquida;
- (2) Le bassissime tensioni di polarizzazione non innescano reazioni indesiderate (ad esempio: elettrolisi del mezzo acquoso) che rischierebbero di degradare l'analita;
- (3) La presenza di due interfacce (elettrodo di gate/elettrolita ed elettrolita/semiconduttore organico) consente di «funzionalizzare» in maniera semplice il dispositivo e di renderlo quindi sensibile ad una vasta gamma di analiti.

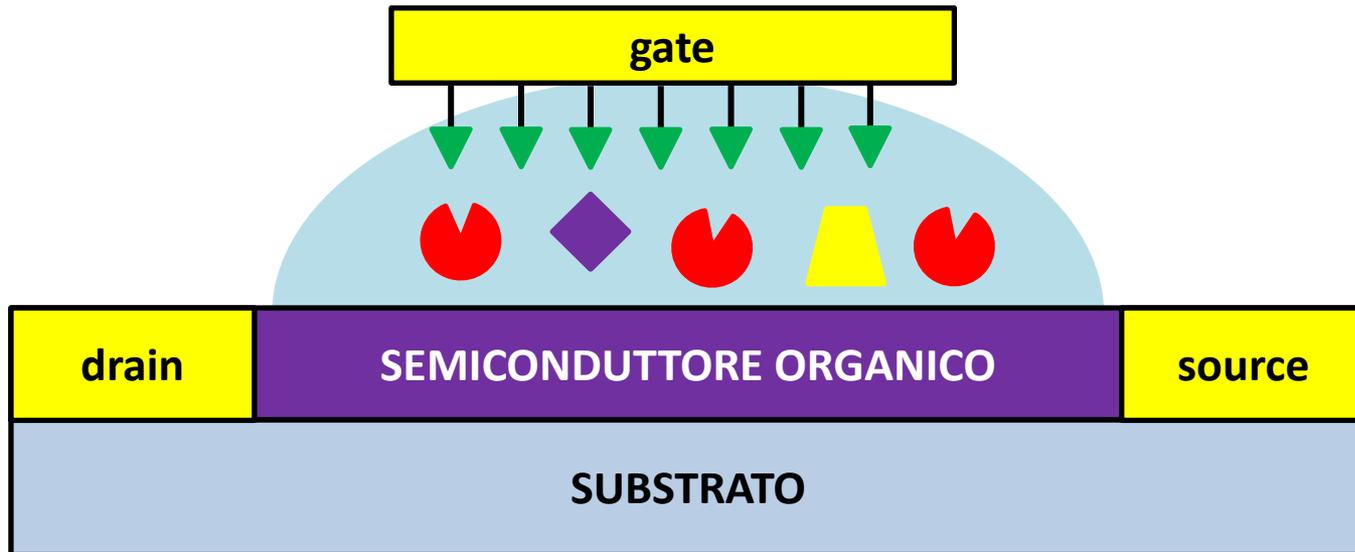
EGOFET e WGOFET come biosensori

Funzionalizzazione: processo chimico-fisico attraverso il quale è possibile depositare delle molecole dotate di particolari gruppi funzionali in grado di interagire (formazione di un legame chimico) con precisi analiti presenti nella soluzione.



EGOFET e WGOFET come biosensori

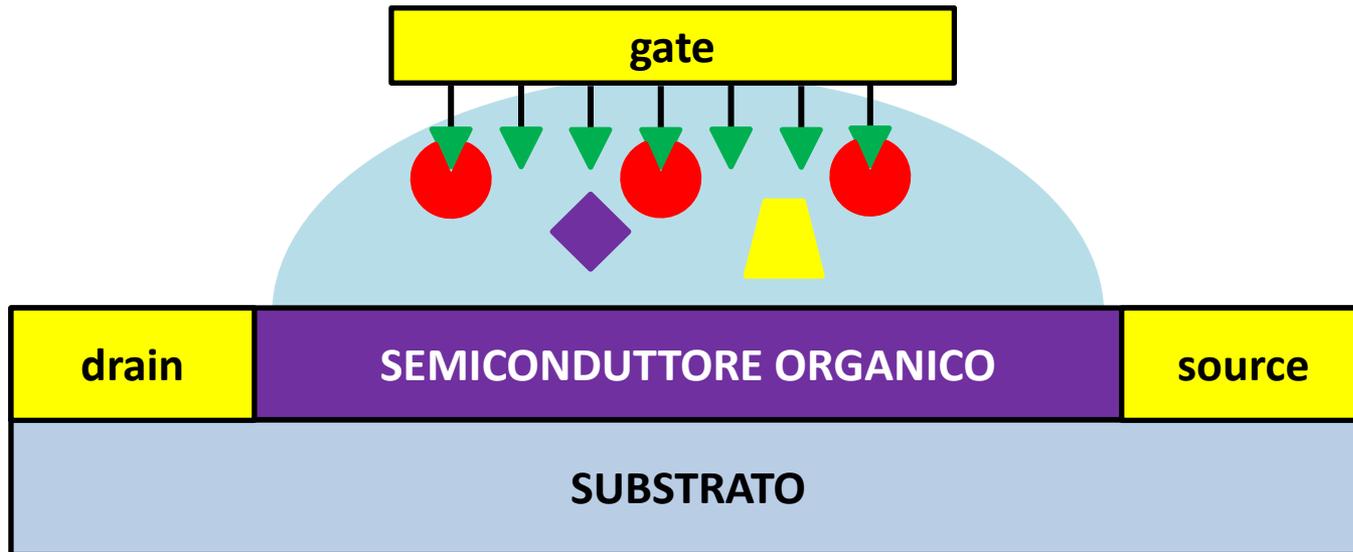
Interazione tra le molecole immobilizzate sull'elettrodo di gate e analiti presenti nella soluzione acquosa.



EGOFET e WGOFET come biosensori

Formazione di complessi molecole di funzionalizzazione – analiti:

- (1) variazione delle caratteristiche geometriche del doppio strato;
- (2) variazione della distribuzione delle cariche (e dunque del potenziale) attraverso l'elettrolita.



EGOFET e WGOFET come biosensori

variazione della capacità



variazione della distribuzione di carica nel semiconduttore



variazione dei parametri elettrici estratti dalle curve del transistor

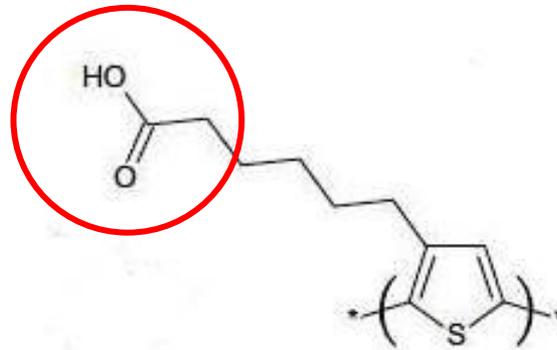
(in relazione alla presenza e alla concentrazione di determinati analiti)

WGOFET per la rilevazione del DNA*

W = 500 μm

L = 3 μm

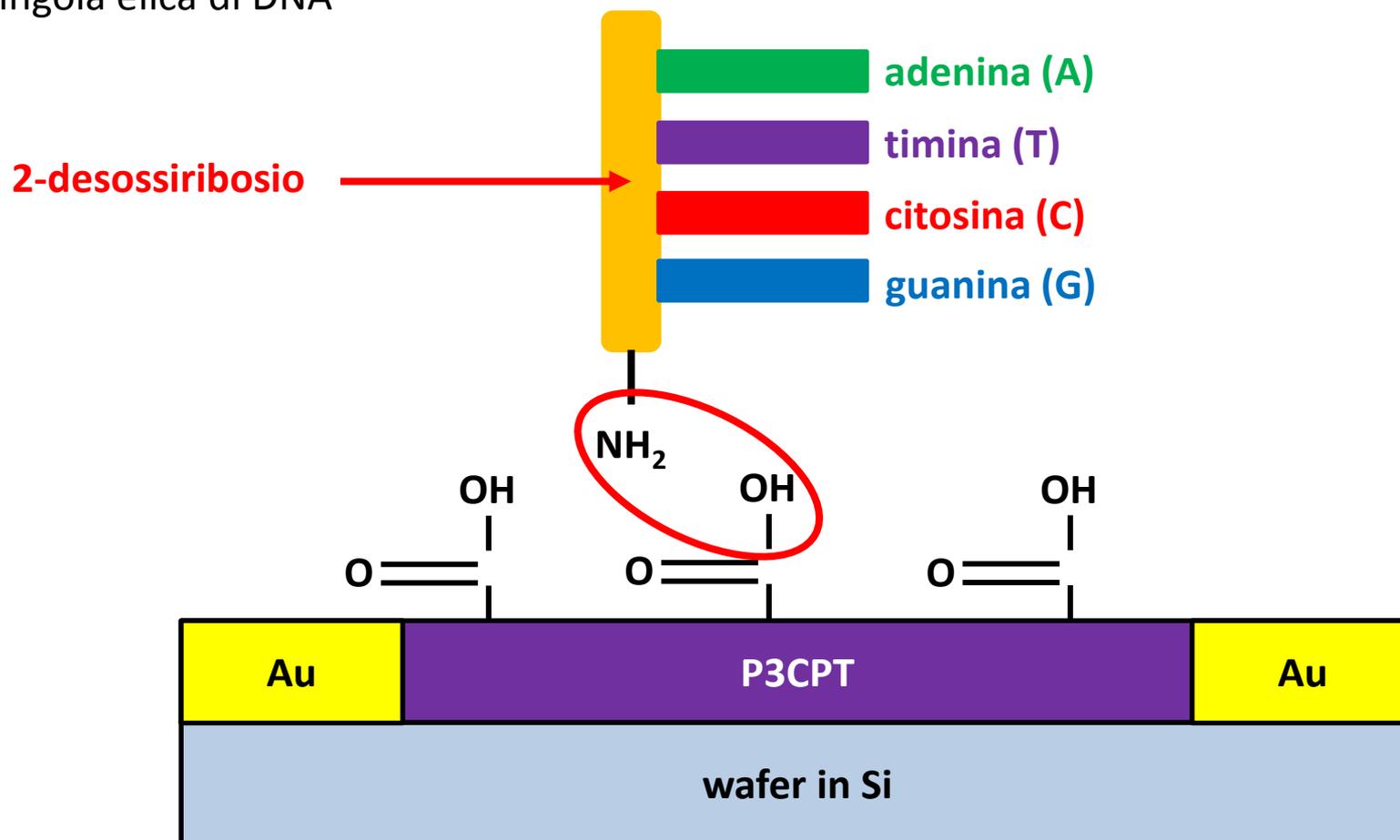
P3CPT (8 mg/mL in DMF)



*Kergoat et al. Organic Electronics 13 (2012) 1–6

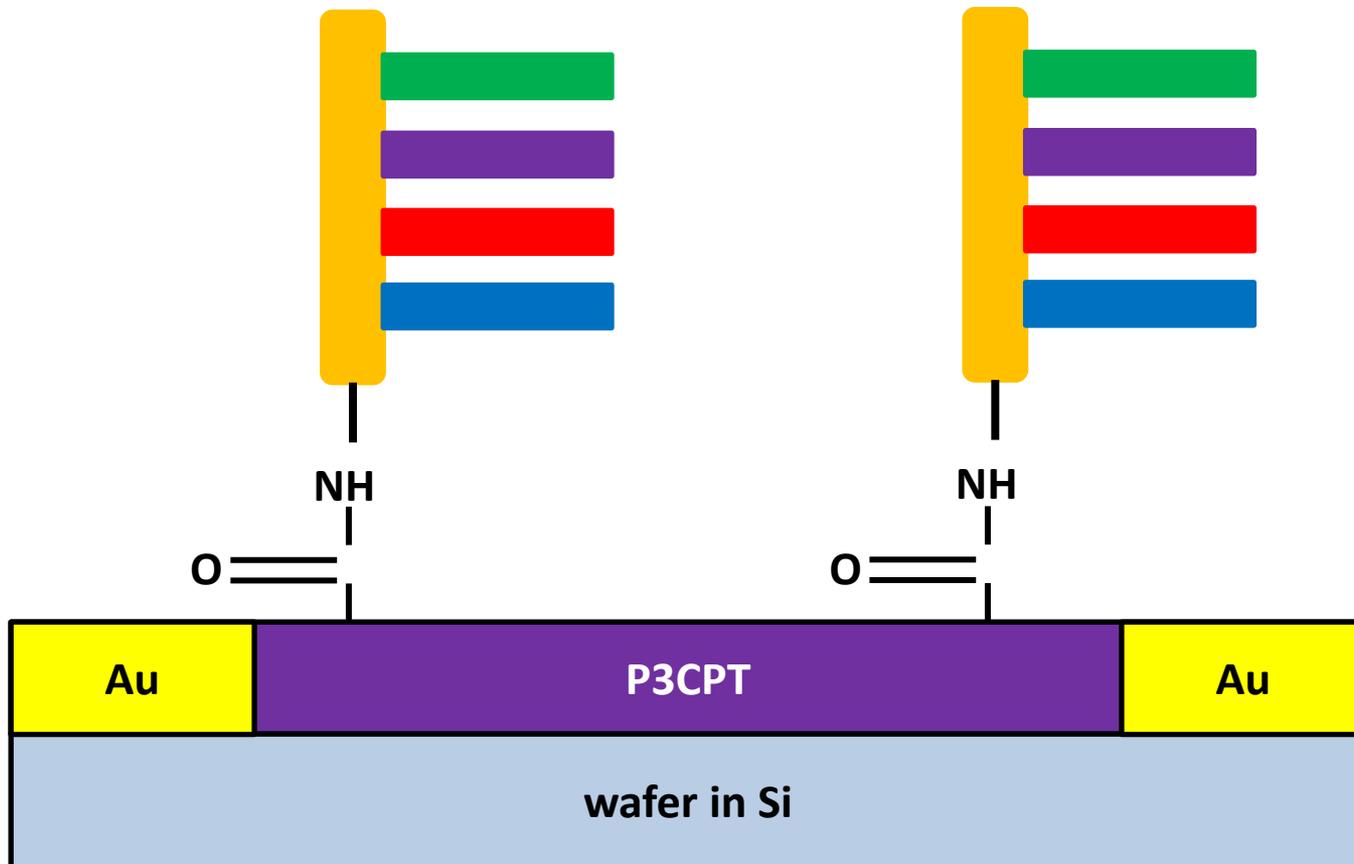
WGOFET per la rilevazione del DNA

Grafting: immobilizzazione, sulla superficie del semiconduttore, di un singolo strato di singola elica di DNA



WGOFET per la rilevazione del DNA

Grafting: immobilizzazione, sulla superficie del semiconduttore, di un singolo strato di singola elica di DNA



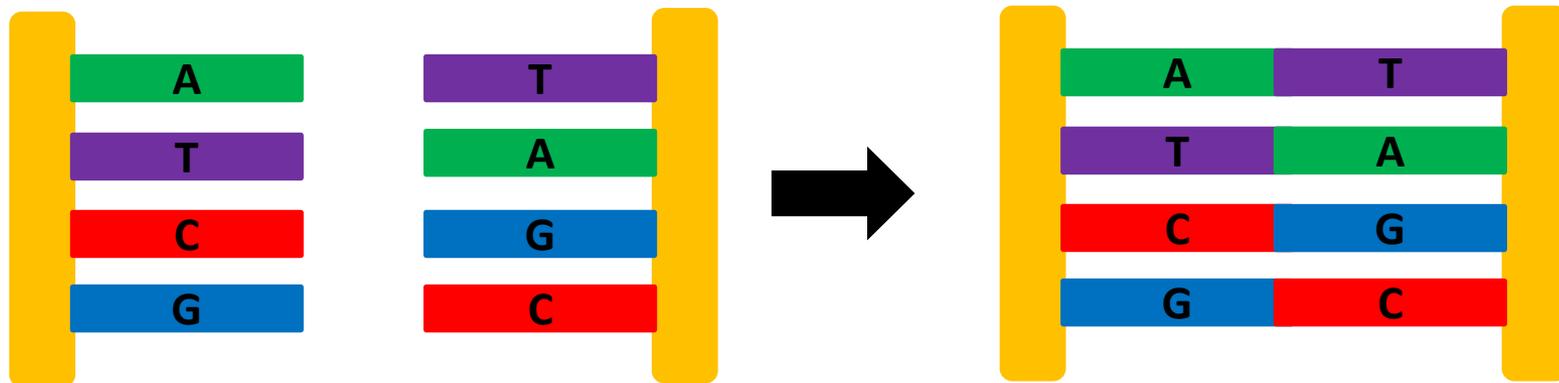
WGOFET per la rilevazione del DNA

Quattro tipologie di test:

- dispositivi non funzionalizzati testati in acqua pura;
- dispositivi funzionalizzati testati in acqua pura;
- dispositivi funzionalizzati testati in presenza di singole eliche non complementari;
- dispositivi funzionalizzati testati in presenza di singole eliche complementari.

Complementarità delle basi di DNA (formazione di ponti idrogeno):

- la G può legarsi unicamente alla C;
- la T può legarsi unicamente all'A.



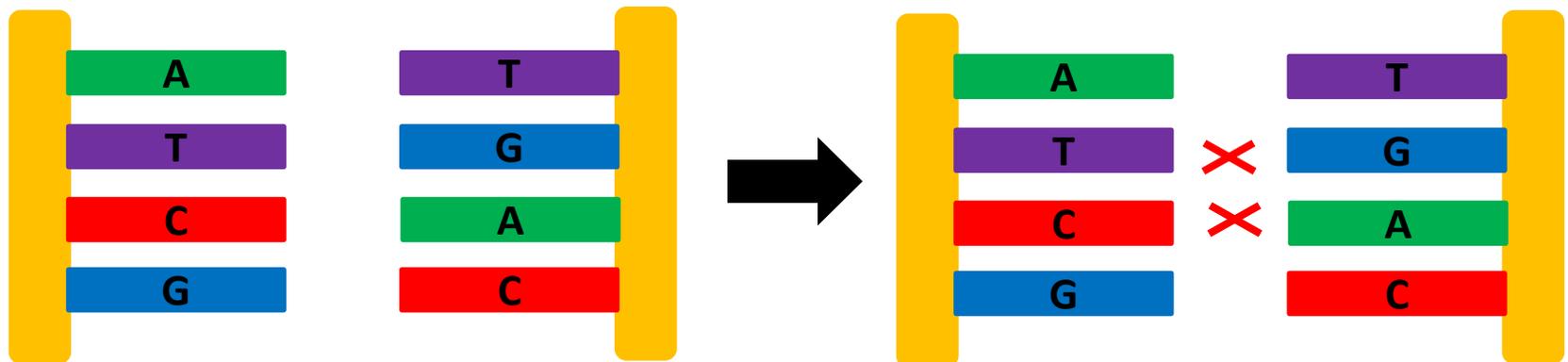
WGOFET per la rilevazione del DNA

Quattro tipologie di test:

- dispositivi non funzionalizzati testati in acqua pura;
- dispositivi funzionalizzati testati in acqua pura;
- dispositivi funzionalizzati testati in presenza di singole eliche non complementari;
- dispositivi funzionalizzati testati in presenza di singole eliche complementari.

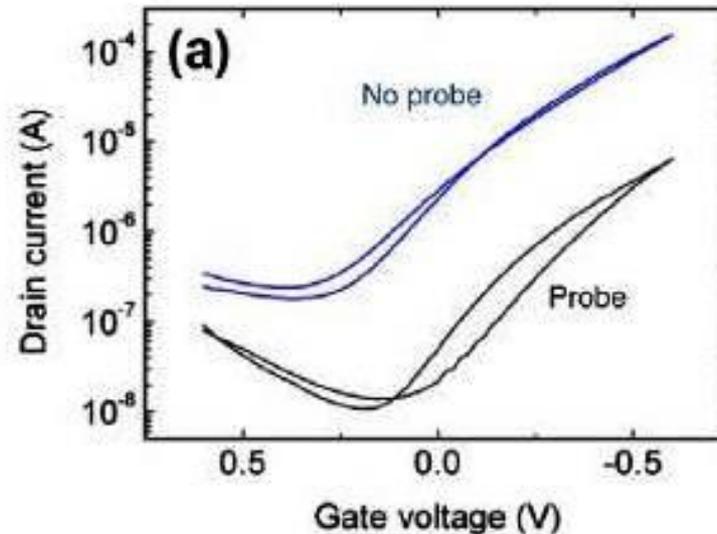
Complementarità delle basi di DNA (formazione di ponti idrogeno):

- la G può legarsi unicamente alla C;
- la T può legarsi unicamente all'A.



WGOFET per la rilevazione del DNA

Confronto in acqua pura: dispositivi non funzionalizzati («blanks») vs dispositivi funzionalizzati

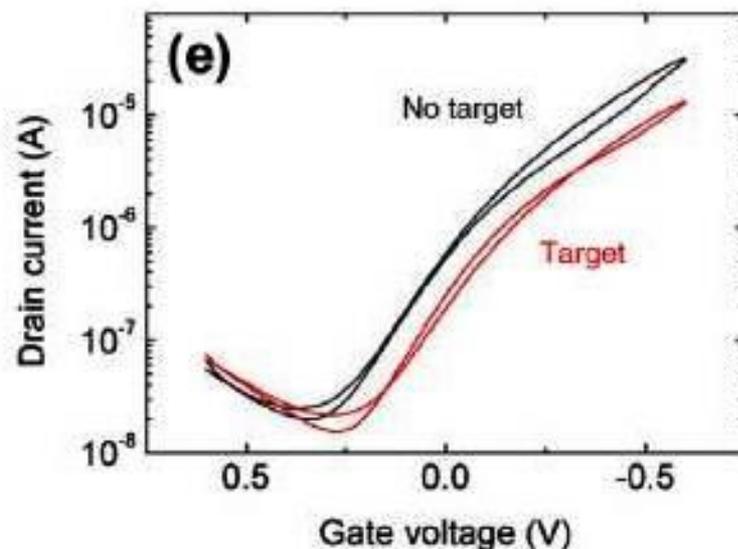
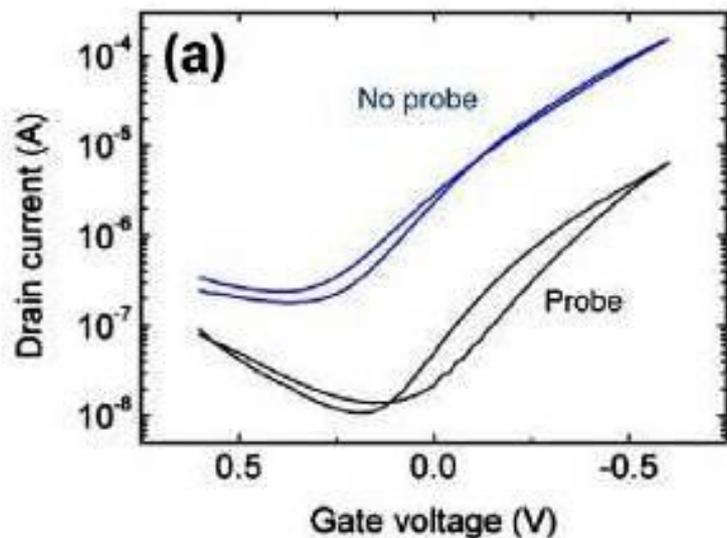


In presenza di singole eliche immobilizzate sul semiconduttore:

- V_{gmin} si sposta verso valori più negativi;
- si ha una riduzione dei valori delle correnti.

WGOFET per la rilevazione del DNA

Confronto in acqua pura: dispositivi funzionalizzati testati in presenza di singole eliche complementari e singole eliche non complementari.



In presenza di singole eliche :

- V_{gmin} si sposta verso valori più positivi in entrambi i casi;
- lo spostamento verso tensioni positive è comunque leggermente più marcato per le eliche non complementari.

WGOFET per la rilevazione del DNA

Table 3
Influence of grafting and hybridization on device performance with PBS as electrolyte, and influence of hybridization with water as electrolyte.

<i>ODN grafting (Fig. 3a and b)</i>			
ODN probe	$\Delta V_{Gmin}/V$	$I_{off} \text{ (bare film)}/I_{off} \text{ (probe-modified film)}$	Number of transistors
Yes	-0.31 ± 0.05	11.1 ± 3.7	15
No	$+0.16 \pm 0.05$	0.5 ± 0.12	9
<i>DNA hybrid. in PBS (Fig. 3c and d)</i>			
ODN target	$\Delta V_{Gmin}/V$	$I_{off} \text{ (probe-modified film)}/I_{off} \text{ (hybridization)}$	Number of transistors
HIV	-0.06 ± 0.02	1.7 ± 0.45	15
RAND	-0.03 ± 0.03	1.3 ± 0.28	15
<i>DNA hybrid. in H₂O (Fig. 3e and f)</i>			
ODN probe	$\Delta V_{Gmin}/V$	$I_{off} \text{ (probe-modified film)}/I_{off} \text{ (hybridization)}$	Number of transistors
HIV	-0.03 ± 0.02	3.4 ± 1.5	5
RAND	-0.04 ± 0.07	1.04 ± 0.04	5

WGOFET per la rilevazione del DNA

Interpretazione dei risultati: misure elettrochimiche

- la presenza di singole eliche immobilizzate sulla superficie del semiconduttore determina un incremento della lunghezza di $\lambda_D \rightarrow$ riduzione delle correnti;
- le singole eliche immobilizzate sulla superficie del semiconduttore sono cariche positivamente \rightarrow riduzione della densità di lacune nel canale e spostamento verso valori meno positivi della V_{gmin} ;
- in presenza di eliche complementari, si osserva la formazione di una doppia elica, elettricamente neutra \rightarrow riduzione della corrente dovuta alla diminuzione dell'accoppiamento capacitivo ma V_{gmin} resta quasi invariata.

Grazie dell'attenzione!
Ci sono domande?

