

UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN

INGEGNERIA BIOMEDICA

# **Elettronica organica: microelettronica per applicazioni biomediche**

*Relatore:*

Prof. Gaudenzio Meneghesso

*Laureanda:*

Federica Magnante

2001510

Anno Accademico 2022-2023

Data di laurea: 28 Settembre 2023



## **Abstract**

L'elettronica organica è il settore della microelettronica che si occupa della progettazione di componenti e dispositivi elettronici realizzati con materiali organici, ovvero polimeri e piccole molecole aventi come elemento di base il carbonio. Questi materiali sono anche denominati "semiconduttori organici", nome derivato dalle analogie con le proprietà dei semiconduttori inorganici quali silicio e germanio.

Oggi i dispositivi elettronici organici risultano più sostenibili, più biocompatibili e anche più flessibili rispetto a quelli tradizionali realizzati in silicio, oltre ad avere un costo di produzione inferiore. I campi di applicazione sono molteplici, a partire dai display dei televisori, passando per quelli degli smartphone fino ad arrivare all'utilizzo in ambito biomedico. Proprio l'uso in quest'ultimo settore sarà il focus di questa tesina, grazie alle caratteristiche che li rendono favorevoli a un contatto diretto con i tessuti biologici e quindi ideali per la realizzazione di biosensori, interfacce e sistemi di drug delivery. In particolare, trovano impiego in questo campo gli OLED, gli OFET e soprattutto gli OEET, molto utilizzati anche nel campo dei dispositivi indossabili.

Quello dell'elettronica organica è un settore in espansione e in continua evoluzione. In campo biomedico è ancora oggetto di ricerca ma presenta ottime prospettive per il futuro del monitoraggio dei parametri biologici, anche in versione portatile e indossabile.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione all'elettronica organica</b>	<b>1</b>
1.1	Storia e campi di applicazione . . . . .	2
1.2	Materiali utilizzati . . . . .	3
1.2.1	Trasporto delle cariche nei semiconduttori organici . . . . .	6
1.2.2	Polimeri conduttori . . . . .	7
1.2.3	Piccole molecole . . . . .	10
1.2.4	Nanotubi di carbonio . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Transistor e diodi organici: struttura e funzionamento</b>	<b>15</b>
2.1	Organic Thin-Film Transistor (OTFT) . . . . .	16
2.1.1	Struttura e funzionamento . . . . .	16
2.2	Tipologie di OTFTs . . . . .	21
2.2.1	Organic Field-Effect Transistor (OFET) . . . . .	21
2.2.2	Organic Electrochemical Transistor (OECT) . . . . .	21
2.2.3	Electrolyte-gated organic field effect transistor (EGOFET) . . . . .	24
2.3	Organic Light-Emitting Diode (OLED) . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Applicazioni biomediche</b>	<b>31</b>
3.1	Biosensori OTFT . . . . .	31
3.1.1	Sensore enzimatico del glucosio per il monitoraggio del diabete . . . . .	32
3.2	Biosensori OLED . . . . .	34
3.2.1	Pulsossimetro . . . . .	35
3.2.2	Sensore per la diagnosi precoce del tumore all'ovaio . . . . .	38
3.3	Cerotto <i>smart</i> per la guarigione di ferite . . . . .	39
3.4	Sistemi di drug delivery . . . . .	42
3.4.1	Trasporto attivo attraverso idrogel conduttivi . . . . .	44
3.4.2	Organic Electronic Ion Pump (OEIP) . . . . .	45
	<b>Conclusioni</b>	<b>49</b>

**Bibliografia**

**51**

# Capitolo 1

## Introduzione all'elettronica organica

L'elettronica organica è il settore della microelettronica che studia le modalità e i materiali per la progettazione di dispositivi elettronici, o di alcune loro componenti, realizzati con *semi-conduttori organici*. Questi materiali, accomunati dal fatto di avere come elemento di base il carbonio, possono essere sia piccole molecole che polimeri e presentano proprietà elettriche affini a quelle dei semiconduttori tradizionali, ovvero silicio e germanio. Il vantaggio dell'utilizzo di questi materiali risiede nelle seguenti qualità:

- Leggerezza
- Basso costo di produzione
- Processo di lavorazione poco complesso
- Buona conducibilità elettrica
- Biocompatibilità
- Flessibilità.

In particolare, la biocompatibilità e la flessibilità sono le caratteristiche che li rendono ideali per l'applicazione in ambito biomedico [1]. I tessuti biologici sono flessibili e non sempre presentano superfici regolari, quindi la rigidità (e possibile tossicità) dei dispositivi realizzati con materiali inorganici li rende poco ottimali a operare nel corpo umano. I semiconduttori organici permettono la realizzazione di dispositivi più compatibili dal punto di vista meccanico e biologico, adattandosi meglio alle superfici di organi e tessuti. Un altro vantaggio è la capacità di poter condurre ioni al proprio interno, oltre che elettroni come i semiconduttori tradizionali, permettendo un'ulteriore interfaccia con la biologia [2].

Tuttavia, le loro prestazioni sono inferiori rispetto a quelle di silicio e germanio, ad esempio la

mobilità elettronica <sup>1</sup> di un materiale organico è circa 3 ordini di grandezza inferiore rispetto a quella del silicio [3].

Elettronica organica e ambiente biologico possono essere accoppiati, infatti sono sempre presenti un elemento che permette il bioriconoscimento e un trasduttore <sup>2</sup>. Questi due elementi si influenzano a vicenda:

- ogni reazione e processo biologico trasferisce un segnale al dispositivo elettronico. Il *biosensore* è il dispositivo che permette la rilevazione di un processo avvenuto a livello biologico per effettuarne la misurazione. Un esempio è il sensore del glucosio, la cui concentrazione viene misurata in seguito all'azione dell'enzima glucosio ossidasi, che produce un'intensità di corrente glucosio-dipendente rilevabile dal sensore che ne deriva la concentrazione e la visualizza sul monitor;
- i dispositivi elettronici organici inducono una reazione biologica nella regione a loro deputata. Un esempio risiede nell'ambito dell'ingegneria tissutale, che facendo uso di film di materiale organico conduttore stimolato elettricamente permette la crescita e la proliferazione di cellule [2].

## 1.1 Storia e campi di applicazione

La storia dell'elettronica organica ebbe inizio già nel corso dell'Ottocento. Nel 1862 venne scoperto da Henry Letheby il polimero organico *polianilina*, tuttavia a quei tempi non fu possibile individuarne le proprietà elettriche, scoperte solo negli anni '60 del Novecento con le prime analisi elettriche dei cristalli organici. Nel 1963, infatti, ebbe inizio l'uso dei polimeri come materiali elettronici attivi, con la scoperta della conduttività del polipirrolo. Le ricerche proseguirono nel decennio seguente e nel 1977 portarono alla scoperta delle proprietà conduttive del polimero coniugato poliacetilene, quando venne utilizzata accidentalmente una quantità di catalizzatore Ziegler-Natta quasi mille volte superiore a quella comunemente impiegata per la sua sintesi, ottenendo un aumento della conducibilità di svariati ordini di grandezza. La scoperta valse nel 2000 il Premio Nobel per la Chimica a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa. Il primo passo avanti da un punto di vista tecnologico venne fatto nel 1987 con la costruzione presso l'azienda Kodak del primo dispositivo organico in grado di emettere luce. Il voltaggio era di soli 10 V e l'efficienza di circa l'1%, ma ai suoi inventori Ching Wang Tang e Steven Van Slyke va attribuito il merito per il primo *diodo organico a emissione di luce* (OLED) [4]. Negli anni successivi fecero la loro comparsa i primi transistor organici, *a film*

---

<sup>1</sup> La capacità degli elettroni di muoversi attraverso un mezzo materiale quando sollecitati da un campo elettrico

<sup>2</sup> Dispositivi che trasformano una grandezza fisica (solitamente temperatura, pressione, concentrazione chimica, etc.) in un segnale elettrico



*sottile* (OTFTs) e *fotovoltaici* (OPVs). In contemporanea a questi exploit tecnologici, l'impulso a questi studi partì nei primi anni '90 per poi crescere notevolmente negli anni successivi fino a oggi, come evidenzia il grafico della Figura 1.1.

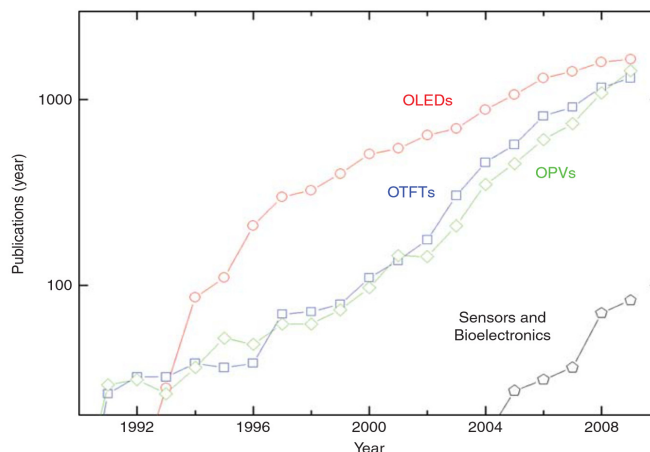


Figura 1.1: Trend di pubblicazione di articoli scientifici in merito a OLEDs, OTFTs e OPVs dai primi anni '90 al 2010 [2]

L'elettronica organica conobbe una sola battuta d'arresto: nel biennio 2000-2001 su molteplici riviste scientifiche vennero pubblicati degli articoli in merito ad alcuni studi effettuati dal fisico Jan Hendrik Schoen presso i Bell Laboratories. Essi riportavano le scoperte di incredibili proprietà elettriche possedute dai materiali organici, quali l'effetto Hall, la superconduttività, etc., in contrasto con quanto rilevato da qualsiasi altro laboratorio che se ne occupava. Dopo le attente analisi di alcuni esperti del settore, queste scoperte si rivelarono dei falsi e tutti gli articoli scientifici pubblicati in merito vennero ritirati. Non fosse stato per le promettenti caratteristiche già comprovate degli OLED, probabilmente l'intero campo dell'elettronica organica avrebbe perso di credibilità [4].

Fortunatamente, ciò impatto relativamente sul settore e sui progressi nella ricerca, permettendo l'ottimizzazione dei dispositivi tecnologici afferenti anche all'ambito biomedico.

Oggi l'elettronica organica è alla base degli schermi dei televisori ultrapiatti o curvi, dei display degli smartphone (il primo avente display OLED risale al 2009, prodotto dalla Samsung), di elettrodomestici di vario tipo, di alcuni elementi dei pannelli fotovoltaici, etc., con un giro di affari di decine di miliardi di dollari l'anno.

## 1.2 Materiali utilizzati

Un materiale è definito *organico* se al suo interno è presente almeno un legame C-H. Tutti i materiali utilizzati, che siano piccole molecole o polimeri, hanno come elemento di base il

carbonio. In particolare i polimeri sono ideali per l'impiego biomedicale, favorito, oltre che dalle migliori proprietà meccaniche, soprattutto dalla capacità di poter condurre sia ioni che elettroni e dalla predisposizione a formare un'interfaccia stabile con l'acqua, dato che molte reazioni biologiche avvengono in ambiente acquoso.

I legami intermolecolari, cioè tra due molecole, non sono mai legami forti bensì deboli forze di Van der Waals<sup>3</sup>. La presenza di legami deboli rende però disordinata la struttura, diversa quindi dal reticolo cristallino perfetto di metalli e semiconduttori. Inoltre, i legami deboli rendono più facile l'ingresso indesiderato di elementi esterni e fa sì che i materiali siano più vulnerabili se posti in ambienti chimici ostili o ad alte temperature, motivo per cui sono poco adatti ad operare nelle condizioni menzionate.

Solitamente in un polimero organico gli elettroni sono posizionati all'interno di legami covalenti (legami intramolecolari), per questo motivo la loro mobilità è molto inferiore rispetto a quella posseduta dai semiconduttori tradizionali. Per implementare questa caratteristica è necessaria l'applicazione del processo di *drogaggio* [3].

## Drogaggio

Il drogaggio è un processo che prevede l'aumento della conducibilità elettrica di un materiale isolante o poco conduttore attraverso l'introduzione di una quantità limitata di impurezze nel reticolo cristallino dei cristalli di semiconduttori inorganici. Il drogaggio è misurato in *atomi/cm<sup>2</sup>*. L'introduzione delle impurezze avviene in bassissima percentuale (qualche atomo ogni milione di atomi), in modo da poter modificare le proprietà elettroniche del materiale lasciando invariate le proprietà chimiche. L'effetto che si ottiene è un aumento della concentrazione dei portatori di carica presenti, permettendo quindi un incremento della mobilità elettrica del materiale e di conseguenza anche della sua conducibilità elettrica [5]. La formula che lega conducibilità e mobilità è:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu \quad (1.1)$$

dove  $\sigma$  = conducibilità elettrica [S]/[m],  $q$  = carica dei portatori [C],  $n$  = numero di portatori per unità di volume,  $\mu$  = mobilità elettrica [m]<sup>2</sup>/[V][s].

Nel caso dei semiconduttori inorganici (silicio e germanio) le impurezze introdotte sono di tipo *sostituzionale*, cioè un atomo dell'elemento estraneo sostituisce un atomo del reticolo e quindi non provoca grandi alterazioni nella struttura dei piani cristallini.

---

<sup>3</sup> Forze attrattive/repulsive tra molecole, sono molto deboli e possiedono un'energia di 0,1-10 kJ/mol, circa 100 volte inferiore rispetto a un legame covalente o ionico. Il loro raggio d'azione è molto corto.

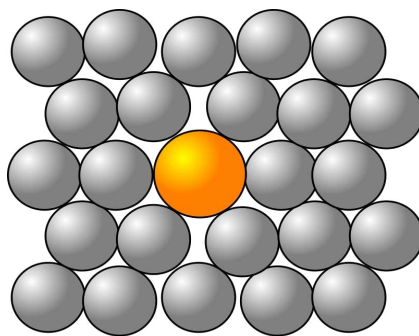


Figura 1.2: Difetto sostituzionale in un reticolo cristallino

Gli atomi introdotti presentano un numero di elettroni di valenza diverso da quello degli atomi del semiconduttore. A seconda che il numero di elettroni sia maggiore o inferiore si hanno due tipologie di drogaggio:

- drogaggio di *tipo n*: gli atomi aggiunti hanno un numero maggiore di elettroni e vengono definiti *donatori*. L'elettrone in eccesso è disponibile nel reticolo come elettrone libero. Solitamente sono elementi del gruppo V della tavola periodica;
- drogaggio di *tipo p*: gli atomi aggiunti hanno un numero minore di elettroni e vengono definiti *accettori*. Si forma una lacuna, avente il comportamento di una particella di carica positiva che può spostarsi liberamente nel reticolo. Solitamente sono elementi del gruppo III della tavola periodica [5].

Il procedimento è notevolmente diverso nel caso di polimeri organici: il drogaggio non avviene come una sostituzione ma più come una reazione redox. Allo stato iniziale i polimeri organici sarebbero isolanti, a causa del gap di energia molto ampio per poter passare dalla banda di valenza a quella di conduzione, la quale in un primo momento presenta pochi elettroni. L'aumento della conducibilità avviene abbassando il gap di energia in questione. Gli elettroni presenti nei doppi legami carbonio-carbonio permettono l'ossidazione e la riduzione della catena polimerica. La quantità di agente *drogante* introdotto può raggiungere anche il 50% della massa totale del polimero, molto diverso rispetto al caso precedente in cui le impurezze erano minime. In queste condizioni i portatori di carica non sono più gli elettroni o le lacune da essi lasciate, bensì sono i *polaroni* o i *bipolaroni*, difetti caricati elettricamente. A un maggiore drogaggio corrisponde un maggior numero di bipolaroni e di conseguenza si verifica un abbassamento del livello di energia necessario per passare dalla banda di valenza a quella di conduzione. I principali agenti droganti sono iodio, cloruro ferrico (drogaggio di tipo *p*), metalli alcalini e ammoniaca (drogaggio di tipo *n*). In alcuni polimeri organici, quali polipirrolo e politiofene, il drogaggio avviene simultaneamente all'ossidazione della catena [6].

## 1.2.1 Trasporto delle cariche nei semiconduttori organici

In un semiconduttore organico sono presenti i legami  $\pi$ , ossia legami covalenti ottenuti dalla sovrapposizione laterale parziale di due orbitali, più deboli dei legami covalenti di tipo  $\sigma$  che ne prevedono la sovrapposizione frontale.

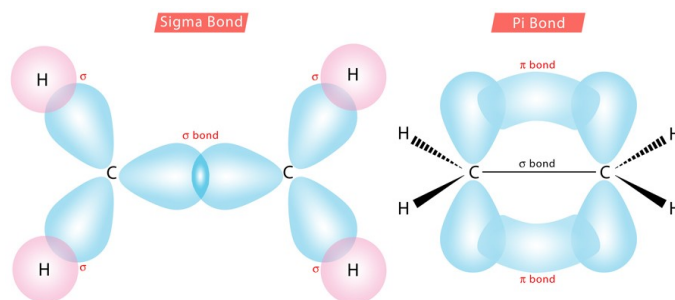


Figura 1.3: Legame covalente  $\sigma$  (a sinistra) vs  $\pi$  (a destra)

Gli orbitali vengono definiti  $\pi$  coniugati perché a due legami doppi C-C viene intervallato un legame singolo. Essi danno forma a un unico orbitale assumibile come continuo che causa la delocalizzazione degli elettroni del legame  $\pi$ . Nei legami covalenti di tipo  $\sigma$  gli elettroni sono intrappolati tra gli atomi di carbonio, invece in questo caso hanno una limitata possibilità di movimento [6].

La delocalizzazione fa sì che si formino livelli energetici diversi, di cui i principali sono:

- HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital, l'orbitale  $\pi$  più occupato e a energia più bassa che svolge il ruolo di banda di valenza;
- LUMO = Lowest Occupied Molecular Orbital, l'orbitale  $\pi$  meno occupato e a energia più alta che si comporta come la banda di conduzione, venendo occupato dagli elettroni quando a questi viene fornita l'energia necessaria per compiere il salto dall'HOMO.

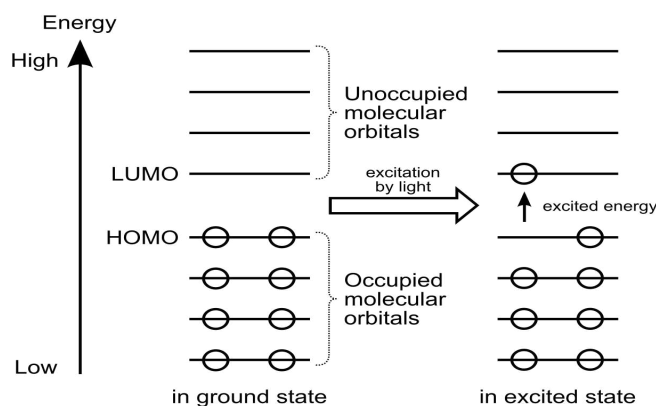


Figura 1.4: Orbitali HOMO e LUMO

La differenza di energia è denominata *energy gap*  $E_g$  e i suoi valori sono approssimativamente  $1 < E_g < 4,9$  eV, che comparato con il valore di circa 1,1 eV del gap del silicio è indicativo della maggiore energia richiesta per il trasporto da HOMO a LUMO in un materiale organico rispetto a un semiconduttore tradizionale. Il gap nei semiconduttori organici non è vuoto se il materiale subisce drogaggio: in tal caso contiene ugualmente una serie di strati più distanti tra loro ma a minore mobilità, la quale aumenta notevolmente in prossimità dei livelli HOMO e LUMO, zone in cui la densità degli strati è superiore. La conducibilità è determinata dagli elettroni nell'HOMO e dalle lacune nella LUMO.

Il trasporto delle cariche nei semiconduttori organici è tuttora oggetto di studio, poiché materiali diversi manifestano modalità di trasporto differenti che dipendono sia dalle loro proprietà che dalle condizioni operative nel momento dell'osservazione del fenomeno. All'interno della molecola il trasporto avviene in presenza di un campo elettrico e sotto forma di un salto per attraversare il gap di energia [7]. I modelli più accettati negli ultimi anni sono due: un modello che riproduce abbastanza fedelmente quanto accade nei metalli, ovvero il passaggio di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, e un altro che invece introduce il concetto di *polarone*. In questo secondo modello i portatori di carica non sono più elettroni e lacune e non sono completamente delocalizzati: lo spostamento da una parte all'altra del reticolo di molecole e polimeri è permesso appunto attraverso i polaroni, quasi-particelle formate da una carica positiva o negativa unitaria (elettrone o lacuna) con spin 1/2 e dalle interazioni con le vibrazioni del reticolo circostante, dando luogo a deformazioni e difetti nella struttura. In questa situazione la banda di valenza rimane piena e quella di conduzione vuota, il polarone va ad occupare man mano i livelli energetici intermedi formati per drogaggio all'interno del gap di energia. I polaroni interagendo con i difetti e con le impurità possono in alcuni casi dare luogo a effetti di scattering delle cariche, causando una riduzione della mobilità. Se viene rimosso un secondo elettrone, questo viene tolto direttamente dal polarone formando un *bipolarone*, un dicatione con spin 0 [6].

### 1.2.2 Polimeri conduttori

I polimeri conduttori sono formati da monomeri organici e possiedono interessanti proprietà elettriche, elettroniche ed ottiche, preservando al contempo quelle meccaniche. Assumono queste proprietà in seguito al processo del drogaggio, in quanto i polimeri sono inizialmente isolanti. I legami sono covalenti di tipo  $\pi$  coniugati e formano delle bande di valenza quasi continue. La sintesi avviene con diversi possibili metodi di polimerizzazione, i cui principali sono:

- polimerizzazione chimica, la più utilizzata a livello industriale. Offre la possibilità di produrre grandi quantità di materiale nonostante sia più lenta dell'alternativa. Alcuni

polimeri, ad esempio il polipirrolo, se prodotti con questa tecnica risultano non fusibili e non processabili;

- polimerizzazione elettrochimica, veloce e che fa uso di un elettrodo o di un substrato conduttore. È richiesta una minor quantità di materiale per ottenere il prodotto finale ed è ideale per la fabbricazione di film sottili, più conduttivi rispetto ai prodotti ottenuti con la sintesi chimica.

Inizialmente, a causa della predisposizione a ossidarsi/ridursi data dall'assenza di legami forti intermolecolari che renderebbero più difficile l'inserimento di elementi esterni corrosivi, alcuni polimeri subivano un'importante degradazione quando a contatto con l'aria o quando posizionati in ambiente acquoso [8]. Ad oggi sono stati fatti incredibili progressi per il superamento di questa problematica e le applicazioni sono le più disparate: svolgono un ruolo di protezione contro alcuni campi magnetici, vengono usati nella litografia<sup>4</sup>, proteggono i metalli dalla corrosione e soprattutto, grazie alla natura "soft" che permette un matching meccanico con organi e tessuti, trovano largo impiego in biomedica. Sono i costituenti di:

- scaffold in ingegneria tissutale
- elettrodi impiantabili
- componenti dei sistemi di drug delivery (il rilascio controllato di farmaci)

Il primo polimero conduttore studiato fu il poliacetilene, seguito poi da polianilina e polipirrolo. Negli ultimi anni ha trovato un'ampia gamma di applicazioni il PEDOT:PSS [2].

### **Poliacetilene** $[C_2H_2]_n$

Il poliacetilene è considerato il precursore di tutti i polimeri conduttori. Venne polimerizzato per la prima volta in forma lineare da Giulio Natta nel 1958, che ottenne un composto dall'alto peso molecolare e avente struttura cristallina regolare. Il 1977 fu l'anno in cui venne sintetizzato per la prima volta sotto forma di film sottile argenteo, utilizzando accidentalmente una quantità di catalizzatore Ziegler-Natta quasi mille volte superiore a quella comunemente impiegata per la sintesi del poliacetilene. Il film sottile è stato poi drogato con iodio (con bromo e cloro si consegue lo stesso effetto) ottenendo un foglio molto conduttivo, circa 38 S/cm di conducibilità, di colore oro. Tuttavia, nonostante il suo metodo di polimerizzazione sia servito come esempio e sia stato esteso a un'ampia gamma di polimeri organici, questo polimero non ha molte applicazioni commerciali, avendo i suoi successori proprietà più interessanti [4] [9].

---

<sup>4</sup> Tecnica di stampa chimico-fisica delle immagini

### Polianilina (PANI)

La polianilina è uno dei polimeri conduttori più analizzati. Se drogata, la sua conduttività può arrivare fino a 100 S/cm. La sua sintesi è facile e poco costosa e la sua stabilità in molti ambienti diversi permette un facile drogaggio e un impiego come protezione dei metalli dalla corrosione. A seconda del grado di ossidazione subito può presentarsi in 3 forme: leucosmeraldo ( $C_6H_4NH$ )<sub>n</sub> (completamente ridotta), smeraldo ( $[C_6H_4NH]_2[C_6H_4N]_2$ )<sub>n</sub> e (per)nigranilina ( $C_6H_4N$ )<sub>n</sub> (completamente ossidata). Viene impiegata principalmente per protesi neurali, scaffold tissutali e per i circuiti stampabili. Una dose superiore a 100 μg/ml può causare effetti avversi nel sistema immunitario, inoltre le sue tre forme sono stabili solo per range limitati di pH, compromettendone la possibilità di utilizzo in diverse situazioni [10].

### Polipirrolo $H[(C_4H_2NH)]_nH$

Il polipirrolo è ottenuto dalla polimerizzazione ossidativa del pirrolo. I metodi di sintesi sono gli stessi menzionati precedentemente: la polimerizzazione chimica, che produce polipirrolo sottoforma di polvere, e la polimerizzazione elettrochimica, con cui si ottengono i film sottili. La sua conduttività è mediamente 105 S/cm. Fin dagli anni '90 è stato studiato come substrato per la crescita di cellule *in vitro*, spostando poi il focus delle ricerche sulla crescita *in vivo*. All'interno di sensori e biosensori il film di polipirrolo forma uno strato selettivo che regola le interazioni tra gas analita e matrice conduttiva, può inoltre intrappolare nella sua struttura alcuni enzimi per le interazioni con gli analiti biologici all'interno dell'organismo [11] [12].

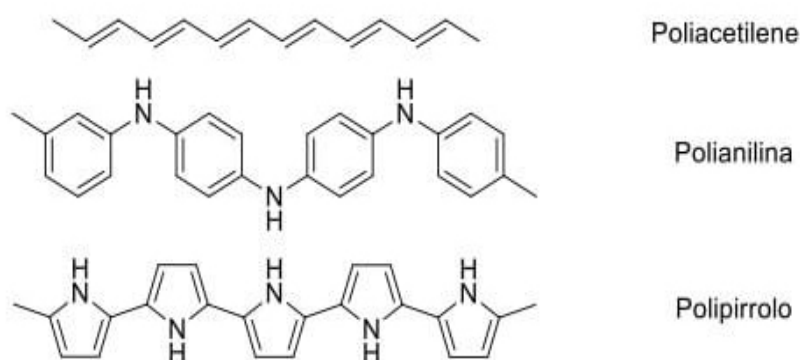


Figura 1.5: Struttura chimica dei tre principali polimeri conduttori

### PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenediossitiufene) polistirene sulfonato)

Il PEDOT è un polimero coniugato la cui conducibilità viene massimizzata drogandolo con polianioni, principalmente anioni di PSS con un drogaggio di tipo *p*. Prima del drogaggio presenta un colore blu scuro, per poi diventare trasparente. La trasparenza e la duttilità dei film

polimerici ottenuti ne permette lo sfruttamento delle proprietà ottiche, utilizzabile come rivestimento di film fotografici e di elettrodi. È sia chimicamente che termicamente stabile, presenta una conduttività molto alta che può arrivare anche a 1000 S/cm, può operare in una finestra molto ampia di tensioni a cui viene sottoposto e, soprattutto, è biocompatibile [13]. Nell'ingegneria tissutale ha recentemente superato l'uso di polianilina e polipirrolo, grazie alla stabilità all'ossidazione, al mantenimento dell'elettroattività a qualsiasi valore di pH e all'atossicità nei confronti di molte cellule, neuroni inclusi [2]. Il PEDOT:PSS è il principale costituente del canale di scambio dei transistor organici elettrochimici (OECT) e dei cuscinetti responsabili del flusso ionico nella Organic Electronic Ion Pump (OEIP), esempi affrontati successivamente nella tesina.

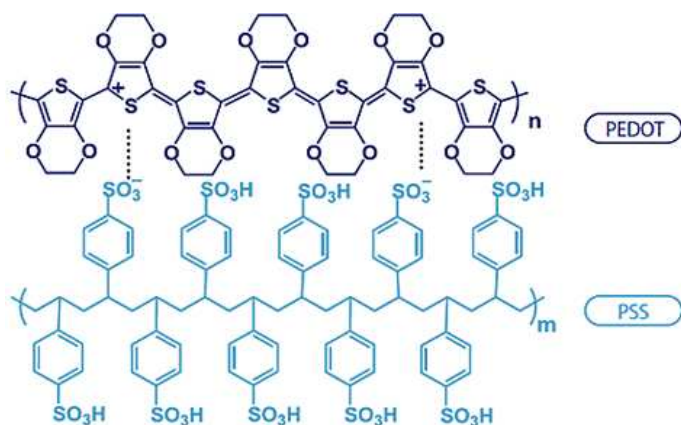


Figura 1.6: Struttura chimica del PEDOT:PSS

### 1.2.3 Piccole molecole

Le piccole molecole sono composti organici  $\pi$  coniugati aventi un peso molecolare inferiore a 900-1000 Da<sup>5</sup>, come stabilito per convenzione. Trovano largo impiego in elettronica organica nella produzione di transistor, quali OTFT, OFET e OLED e molto spesso fungono da punto di partenza per la sintesi di polimeri conduttori. La mobilità elettronica all'interno delle piccole molecole ( $> 3,2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) è migliore rispetto a quella nei polimeri organici ( $> 0,9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ), ma il gap si sta riducendo per merito di nuovi processi di produzione. Anche questi composti sono interessati dal processo di drogaggio. Le principali molecole aventi drogaggio di tipo  $p$  sono il pentacene, la ftalocianina di rame (CuPc), che presenta un ottimo assorbimento della luce nella regione ultravioletta, e il tetracene. Le molecole aventi drogaggio di tipo  $n$  sono meno utilizzate in quanto più instabili alle medesime condizioni operative delle prime [7].

Una piccola molecola in particolare su cui è necessario soffermarsi è proprio il pentacene, in

<sup>5</sup> Da = Dalton, l'unità di misura della massa atomica



quanto è la più utilizzata e quella che verrà menzionata più spesso nelle parti successive della tesina.

### **Pentacene** ( $C_{22}H_{14}$ )

Il pentacene è un composto organico formato da cinque anelli benzenici condensati, disposti sulla stessa linea. Esso è insolubile in acqua e poco solubile in altri solventi organici, inoltre è facilmente oggetto di ossidazione causata da aria e luce che ne compromettono il naturale colore viola/blu scuro. È uno dei principali materiali utilizzati nei transistor organici a film sottile e ad effetto di campo, per via della sua elevata mobilità di circa  $5,5\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  che supera quella del silicio.

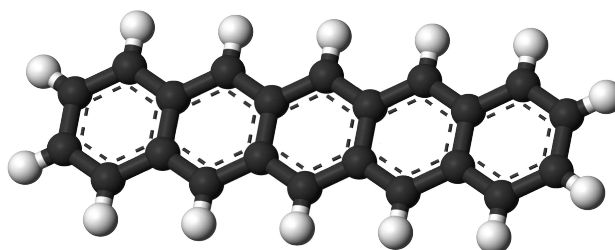


Figura 1.7: Struttura chimica del pentacene: in nero gli atomi di carbonio e in bianco quelli di idrogeno

### **1.2.4 Nanotubi di carbonio**

I nanotubi di carbonio sono nanostrutture cilindriche le cui pareti sono realizzate con uno o più fogli di una forma allotropica del carbonio, il grafene. Il grafene non è considerato un composto organico perché non presenta legami C-H, pertanto anche i nanotubi non sono classificati come organici. Tuttavia, nel corso degli anni hanno trovato un'ampia gamma di applicazioni nell'ambito dell'elettronica organica, in particolare nei transistor organici a effetto di campo (OFETs) e nei sistemi di drug delivery, ed è perciò necessario menzionarli tra i materiali utilizzati [8]. Esistono due tipologie di nanotubi:

- nanotubi a parete singola (SWCNT - Single-Walled Carbon NanoTube), ottenuti dall'avvolgimento di un singolo foglio di grafene<sup>6</sup> e aventi diametro di circa 0.5-2.0 nanometri;
- nanotubi a parete multipla (MWCNT - Multi-Walled Carbon NanoTube), ottenuti da più fogli di grafene, quindi grafite<sup>7</sup>, avvolti l'uno sull'altro. Hanno diametro tra i 2 e i 100 nanometri.

<sup>6</sup> Un singolo strato di grafite, formato da atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  disposti a nido d'ape a formare un reticolo esagonale (angoli di  $120^\circ$ )

<sup>7</sup> Più strati di grafene legati l'uno sull'altro a formare una struttura planare e stratificata molto resistente

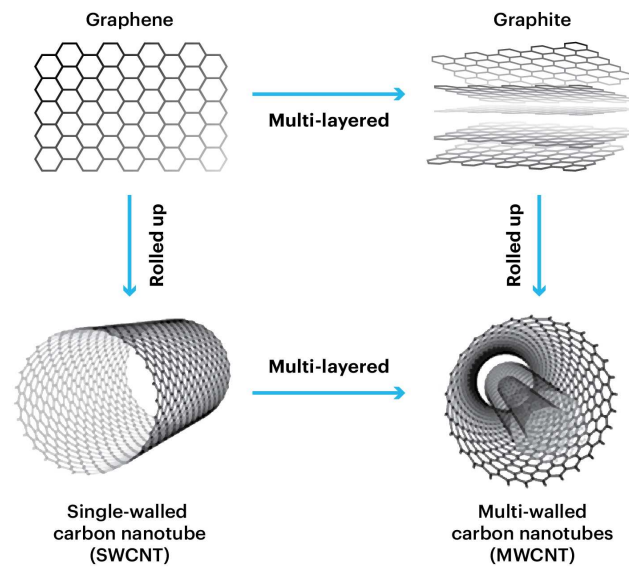


Figura 1.8: Tipologie di nanotubi di carbonio e origine

I principali metodi di sintesi sono 3 [14]:

- deposizione chimica da vapore: processo utilizzato dal 1993, ha inizio con la vaporizzazione dei reagenti, di cui uno è un gas contenente carbonio (acetilene o metano). Essi vengono fatti reagire chimicamente a formare un nanomateriale che verrà depositato sul substrato;
- arco elettrico: due elettrodi di grafite, uno positivo e uno negativo, immersi in una camera al quarzo connessa a una pompa a vuoto e a una pompa a diffusione. Inizialmente la camera è vuota, per poi venire riempita di elio dalla pompa a diffusione. Si genera così un potenziale e un arco elettrico tra i due elettrodi. L'energia dell'arco elettrico viene trasferita all'elettrodo negativo, che ionizza i suoi atomi di carbonio producendo atomi C<sup>+</sup> e plasma. Gli atomi C<sup>+</sup> si spostano verso l'elettrodo positivo e iniziano a depositarsi, formando il nanotubo;
- ablazione laser: un blocco di grafite è inserito in una camera al quarzo riempita di argon a 1200 °C. Un laser, continuo o pulsato, colpisce la grafite e la vaporizza. Gli atomi di carbonio vaporizzati si depositano su un collettore in rame e formano i nanotubi.

Grazie alle notevoli proprietà meccaniche ed elettroniche hanno trovato applicazioni in sensori e transistor organici, andando a costituire i CNFETs, Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, ovvero dispositivi che utilizzano dei nanotubi per collegare gli elettrodi source e drain. Possiedono la capacità di immobilizzare molto facilmente proteine ed enzimi, potendo quindi essere sfruttati per la realizzazione di elettrodi che potenziano i segnali rilevati dalle reazioni delle biomolecole nell'organismo. Catalizzano ad esempio la reazione di analisi del glucosio, dando

---

come prodotto degli elettroni. Nonostante le buone premesse, è stato riscontrato che i nanotubi di carbonio sono potenzialmente tossici, soprattutto nei confronti dei polmoni e del sistema respiratorio. Per renderli atossici è necessaria la funzionalizzazione, un processo che prevede il legame di proteine che li rendono in grado di riconoscere in modo mirato i target biologici, ad esempio cellule tumorali [8].



## Capitolo 2

# Transistor e diodi organici: struttura e funzionamento

Nel campo dell'elettronica esistono molteplici dispositivi, attivi o passivi, che permettono di realizzare circuiti più o meno complessi a seconda dell'applicazione richiesta. Gli attivi apportano delle modifiche al segnale in uscita, invece i passivi non apportano alcuna variazione visibile. In particolare, in questo capitolo verranno trattati più esempi che rientrano in due categorie di dispositivi: transistor e diodi.

Un transistor è un dispositivo fondamentale dell'elettronica che permette di controllare la corrente in uscita da un circuito. Esso è generalmente costituito da un materiale semiconduttore, ad esempio silicio o germanio, e può funzionare come un amplificatore nei circuiti analogici o come un interruttore nei circuiti digitali. Per questi motivi, il transistor è un dispositivo *attivo*. Il primo venne progettato da William B. Shockley nel 1950, il transistor a giunzione bipolare, tuttavia quelli più in uso oggi sfruttano l'effetto di campo elettrico. In particolare il più diffuso è il MOSFET<sup>1</sup> che fece la sua prima comparsa nel 1960.

Il diodo, a differenza del transistor, è un componente elettronico *passivo* che è idealmente un interruttore unidirezionale: attraverso due terminali, anodo e catodo, consente il passaggio della corrente elettrica solo in una direzione impedendone il passaggio nella direzione inversa. Come il dispositivo precedente, anche questo è diffusamente realizzato con materiali semiconduttori tradizionali quali i già citati silicio e germanio.

Lo spunto per la realizzazione di questi dispositivi in chiave organica avvenne in seguito alla scoperta delle incredibili proprietà conduttive dei semiconduttori organici, quando sottoposti al

---

<sup>1</sup> Il MOSFET, Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, è un transistor realizzato in materiale semiconduttore drogato, solitamente silicio, avente tre terminali: gate, source e drain. Attraverso la tensione applicata al gate è possibile controllare il passaggio di corrente elettrica tra source e drain. La parte MOS costituisce un condensatore, formato da substrato più gate. Se il MOS presenta un drogaggio di tipo  $p$ , allora gli elettrodi source e drain hanno un drogaggio di tipo  $n$  e viceversa. Per questo motivo si dice che opera in modalità di "svuotamento" o "inversione".

processo di drogaggio che consentiva la formazione di film sottili molto conduttivi [6].

Il primo dispositivo, progettato nel 1979, fu il TFT, "transistor a film sottile" inorganico, in silicio amorfo idrogenato. Risale al 1986 il primo TFT organico prodotto con il polimero conduttore politiofene e ad oggi l'evoluzione rispetto al primo modello è notevole. Gli OTFTs presentano dei vantaggi e degli svantaggi se comparati con i transistor inorganici. Tra i primi, la possibilità di essere fabbricati direttamente su substrati flessibili di varia natura (vetro, carta, plastica) e la possibilità di sfruttare processi a basse temperature per la loro produzione, così da permettere un risparmio sia energetico che economico.

Il principale svantaggio è stato per lungo tempo la minore mobilità elettrica  $\mu$  dei materiali organici allo stato naturale rispetto ai semiconduttori tradizionali, come trattato già in precedenza. Non di minore importanza è la vulnerabilità delle sostanze organiche al calore e agli ambienti umidi, che impedisce il mantenimento delle qualità e delle prestazioni di fabbrica per lunghi periodi. Ad oggi, i problemi sono molto contenuti grazie all'ottimizzazione dei processi di produzione e alla sintesi di nuovi materiali, in particolare il pentacene, che ne ha consentito l'impiego in una larga vastità di campi, incluso quello biomedico. OLED (i diodi organici), RFID, biosensori, e-paper e circuiti integrati sono solo alcune delle possibili applicazioni. Le performance di questi transistor dipendono da una serie di fattori, tra cui il più influente è la scelta dei materiali che li costituiscono [7].

Gli OTFTs sono la base di partenza per la costituzione di altri importanti tipi di transistor, in particolare gli OFETs (Organic Field-Effect Transistors), gli OEETs (Organic Electrochemical Transistors) e gli EGOFTs (Electrolyte-Gate Organic Field Effect Transistors), oltre a fungere da base per il funzionamento degli OLEDs.

## 2.1 Organic Thin-Film Transistor (OTFT)

### 2.1.1 Struttura e funzionamento

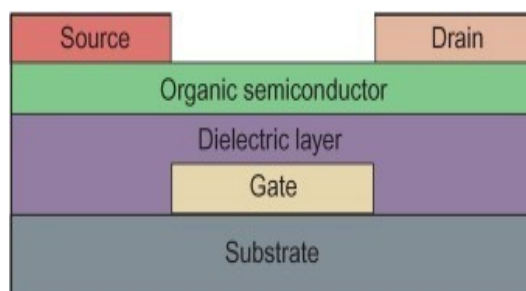


Figura 2.1: Componenti di un OTFT

Tutti gli OTFTs presentano un design a strati in cui sono sempre presenti le seguenti componenti:

- il substrato, su cui poggia l'intera struttura. Può essere plastica, carta o polimeri organici più specifici quali PEN o PET;
- un film sottile di semiconduttore organico (OSC), al cui interno si forma il canale per il passaggio dei trasportatori di carica. Il drogaggio dei materiali li distingue in materiali di tipo  $p$  (es. P3HT, pentacene o CuPc) e di tipo  $n$ , meno impiegati avendo proprietà conduttive inferiori ai primi;
- uno strato isolante denominato anche "dielettrico", realizzato in poli(4-vinilfenolo) (PVP), P3DTT o altri polimeri organici;
- tre elettrodi: *source*, *drain* e *gate*, che possono essere costituiti di polimeri conduttori, quali PEDOT:PSS e Polianilina. I primi due elettrodi (*source* e *drain*) sono deputati rispettivamente all'iniezione e all'estrazione dei trasportatori di carica nel transistor e sono a diretto contatto con lo strato attivo. Il gate regola il passaggio di cariche tra *source* e *drain* a seconda della tensione che gli viene applicata ed è separato dal semiconduttore per mezzo dello strato isolante.

Il funzionamento è molto simile a quello di un MOSFET, sebbene gli OTFTs operino in modalità di accumulo<sup>2</sup> e il trasporto delle cariche nei materiali organici è diverso che negli inorganici da un punto di vista fisico. L'OTFT è di fatto un condensatore, dove l'applicazione di una tensione al gate induce una carica uguale e di segno opposto a entrambi i lati del dielettrico.

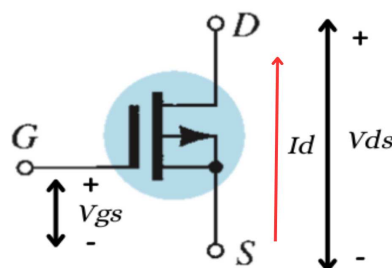


Figura 2.2: Struttura e parametri di un p-MOSFET

È richiesta una minima tensione  $V_G$  imposta al gate affinché le cariche, o le lacune, si accumulino nell'interfaccia tra strato semiconduttore e isolante e si formi il canale per il passaggio

<sup>2</sup> Se il semiconduttore organico è drogato  $p$  allora si verifica un accumulo di cariche positive, ovvero lacune; se invece il semiconduttore è drogato  $n$  c'è un accumulo di cariche negative, cioè gli elettroni)

di esse. Il valore minimo necessario è definito *valore di soglia*  $V_t$  e dipende fortemente dalla concentrazione di agente drogante nel materiale interessato e dallo spessore degli strati attivo e isolante (al decrescere dello spessore dell'OSC diminuisce la tensione di soglia). Il flusso di corrente attraverso lo strato attivo avviene applicando una tensione tra drain e source ( $V_{DS}$ ).

Il funzionamento dipende quindi dal valore della tensione  $V_G$ :

- se  $V_G < V_t$  o  $V_G = 0$ : regione di interdizione, non si verifica la formazione del canale e il transistor è spento;
- se  $V_G > V_t$  si possono verificare due casi:
  - $V_{DS} < V_{GS} - V_t$ : il transistor opera in regime lineare, si forma il canale che permette il passaggio della corrente;
  - $V_{DS} > V_{GS} - V_t$ : ci si trova in regime di saturazione e avviene uno strozzamento del canale, per cui un ulteriore aumento di  $V_{DS}$  non contribuisce ad aumentare l'intensità della corrente  $I_D$ .

In regime lineare la corrente  $I_D$  è espressa da una relazione che tiene conto delle caratteristiche geometriche e materiali del canale conduttivo:

$$(I_D)_{lin} = \left(\frac{W}{L}\right)\mu C_i (V_{GS} - V_t - \frac{V_{DS}}{2})V_{DS} \quad (2.1)$$

dove  $\mu$  è la mobilità elettrica del semiconduttore usato,  $W$  è la larghezza del canale,  $L$  la sua lunghezza e  $C_i$  la capacità per unità di superficie.

In regime di saturazione si ha invece l'equazione:

$$(I_D)_{sat} = \left(\frac{W}{2L}\right)\mu C_i (V_{GS} - V_t)^2 \quad (2.2)$$

Il rapporto tra la corrente nello stato di accensione e quello di spegnimento del dispositivo e la mobilità  $\mu$  determinano le prestazioni del transistor [7].

La mobilità dello strato organico attivo è maggiore se il drogaggio subito è di tipo  $p$  piuttosto che di tipo  $n$ , questo perché nel primo caso il gap di energia  $E_g$  tra HOMO e LUMO è minore rispetto al secondo caso e pertanto i portatori di carica necessitano di meno energia per passare da un orbitale all'altro. Una minore richiesta di energia equivale a un maggior numero di trasferimenti e quindi a una maggiore mobilità elettronica. L'incremento della mobilità segue l'andamento espresso dalla formula:

$$\mu = \mu_0 (V_{GS} - V_t)^\alpha \quad (2.3)$$



dove  $\mu_0$  è la mobilità del semiconduttore organico per valori molto bassi della tensione  $V_{GS}$  tra gate e source (circa 0,5 V) e  $\alpha$  è un parametro che oscilla tra 0,2-0,5 dipendente dal drogaggio e dalla permittività dielettrica dello stesso strato. La mobilità dipende anche dallo spessore dello strato conduttore: una riduzione dello spessore da 160 nm a 20 nm aumenta la mobilità dell'8,5%.

La struttura di un OTFT viene classificata in base alla posizione relativa dei tre elettrodi e alla tipologia di gate: singolo, doppio, cilindrico e a canale verticale.

### Single Gate

La struttura a gate singolo fu la prima ad essere progettata ed è possibile fare una distinzione tra *Top Gate*, quando il gate è al di sopra dello strato organico semiconduttore (quindi analogamente a quanto accade in un MOSFET), e *Bottom Gate*, la disposizione più diffusa data la facilità nella deposizione dello strato attivo sull'isolante e che impedisce la contaminazione dello strato organico con il materiale metallico del gate.

La seconda classificazione possibile è in base alla posizione di source e drain rispetto allo strato isolante, distinguendosi in *Top Contact* e *Bottom Contact*. Le performance sono confrontate sulla base di OTFT aventi lo strato isolante spesso 5,7 nm e quello semiconduttore spesso 30 nm. Il primo tende ad avere performance migliori rispetto al primo, data la maggiore area a disposizione per iniettare le cariche che conferisce una mobilità superiore fino al 62 %, generando una corrente che nella struttura *top contact* è fino a 40 volte più alta [7].

Nella figura 2.3 sono rappresentate le due disposizioni top gate: a sinistra la TGTC (Top Gate Top Contact) e a destra la TGBC (Top Gate Bottom Contact).

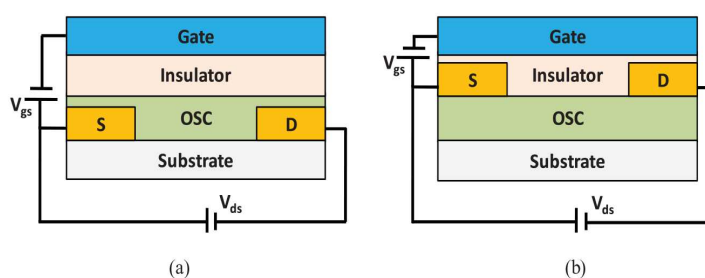


Figura 2.3: Disposizione top gate di un OTFT: (a) TGTC (b) TGBC

Nella figura 2.4 sono invece raffigurate le due strutture bottom gate: a sinistra la BGTC (Bottom Gate Top Contact) e a destra la BGBC (Bottom Gate Bottom Contact).

### Double Gate (DG)

Il primo TFT inorganico double gate ("a doppio gate") venne prodotto nel 1981 in silicene idrogenato amorfo. L'evoluzione della tecnologia portò nel 2005 al primo double gate organi-

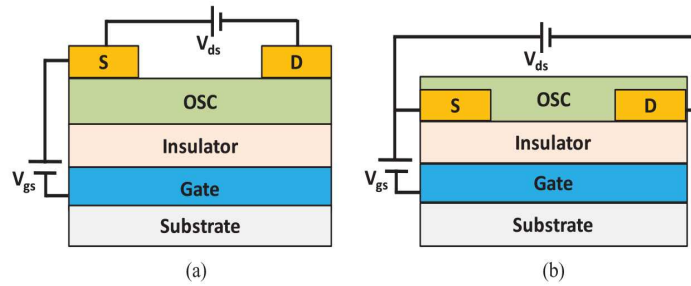


Figura 2.4: Disposizione bottom gate di un OTFT: (a) BGTC (b) BGBC

co in pentacene, progettato per permettere una migliore modulazione dei trasportatori di carica nello strato attivo. Questo transistor presenta un *Bottom gate* nella parte basale, che ha il compito di accumulare i trasportatori di carica nel canale; il suo isolante (*Bottom Insulator*), lo strato OSC, gli elettrodi source e drain; nella parte superiore, un ulteriore strato isolante (*Top Insulator*) e il *Top Gate*, quest'ultimo in grado di aumentare la conduttività del canale stesso.

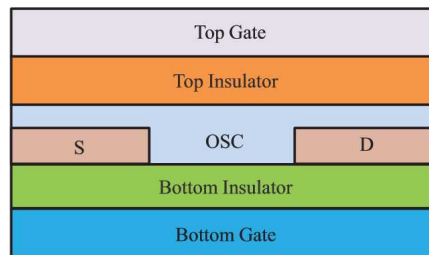


Figura 2.5: Struttura di un OTFT Double Gate

La mobilità all'interno di un doppio gate può essere anche 5 volte maggiore rispetto a un gate singolo. Il valore della corrente  $I_D$  che scorre nel canale è maggiore e diminuisce  $V_T$ . Il dispositivo può operare secondo tre modalità di funzionamento, tra cui la più importante prevede che entrambi i gate siano operativi e accumulino cariche nel canale. La carica totale così prodotta risulta pari a:

$$Q_{TOT} = C_B \cdot V_B + C_T \cdot V_T \quad (2.4)$$

dove  $C_B/C_T$  sono le capacità dei gate e  $V_B/V_T$  le loro tensioni [7].

### Altre strutture

Le possibili strutture alternative a quelle già spiegate nel dettaglio sono due: a canale verticale e cilindrica. La prima presenta 5 strati poggiati su un substrato; drain e source sono posti su livelli diversi e non vi è un solo strato semiconduttore ma due, che danno origine a due canali di trasporto di lunghezza inferiore rispetto alle altre tipologie di strutture.

La struttura cilindrica, invece, è particolarmente indicata per l'uso nei dispositivi indossabili, grazie alla flessibilità che la caratterizza.

## 2.2 Tipologie di OTFTs

La struttura di partenza degli OTFTs può essere opportunamente modificata in vari modi a seconda delle necessità di applicazione dei suddetti dispositivi. In base alle modifiche eseguite, è possibile fare una classificazione dei transistor suddividendoli in categorie: le principali sono OFETs, OECTs ed EGOFETs e sono proprio queste l'oggetto del seguente approfondimento [15].

### 2.2.1 Organic Field-Effect Transistor (OFET)

Il nome *OTFT* fa riferimento a una categoria più ampia di transistor, includendo tutti gli usi possibili senza distinzione di campo, invece il termine *OFET* negli ultimi anni è stato associato più nello specifico a prodotti di notevole flessibilità e ottenibili anche con metodi di stampa.

Gli OFETs sono considerati una sotto categoria degli OTFTs, ma si può dire che sia più una convenzione che una reale distinzione in quanto la struttura e gli strati che li compongono sono precisamente gli stessi, se non per il fatto che negli OFETs talvolta il gate e lo strato isolante possono essere integrati in un'unica struttura.

L'eccellente flessibilità rende gli OFETs adatti all'utilizzo nei dispositivi indossabili e per merito della loro capacità di riconoscimento biologico vengono utilizzati per il rilevamento di biomolecole, in particolare glucosio e DNA che sono essenziali da monitorare. La prima viene monitorata con attenzione nei pazienti diabetici, per i quali è necessario che la quantità di glucosio presente nell'organismo rimanga entro dei limiti stabiliti (circa 70-100 mg/dl a digiuno). Il monitoraggio del DNA è, invece, fondamentale per la rilevazione di mutazioni e predisposizioni genetiche ad alcune malattie, in modo da poter agire precocemente oppure con interventi preventivi.

Il legame con le biomolecole è possibile attraverso la funzionalizzazione del canale OSC e l'interazione tra i recettori presenti nel canale e la molecola stessa causa un'alterazione della mobilità elettronica. Questa alterazione viene rilevata sotto forma di segnale elettrico che è indicativo della concentrazione di analita presente [15].

### 2.2.2 Organic Electrochemical Transistor (OECT)

Il primo OECT venne sviluppato negli anni '80 e consisteva di due elettrodi in oro e un canale conduttore in polipirrolo. Ben presto ne vennero riconosciute le incredibili potenzialità, grazie all'ampia gamma di possibili applicazioni e alle materie prime e processi low cost

necessari per la produzione. Al contrario del caso precedente, la struttura di un OEET è effettivamente ben distinta da quella di OTFT e OFET. Essa presenta tre elettrodi e un semiconduttore organico, ma la peculiarità è la sostanza elettrolita che sostituisce lo strato isolante [16].

Un elettrolita è una sostanza che può presentarsi sotto forma di gel, liquido o solido, in cui il trasporto della corrente elettrica non avviene tramite lo spostamento di elettroni, bensì di ioni. Le molecole di un elettrolita subiscono la suddivisione in ioni quando immerse in una soluzione.

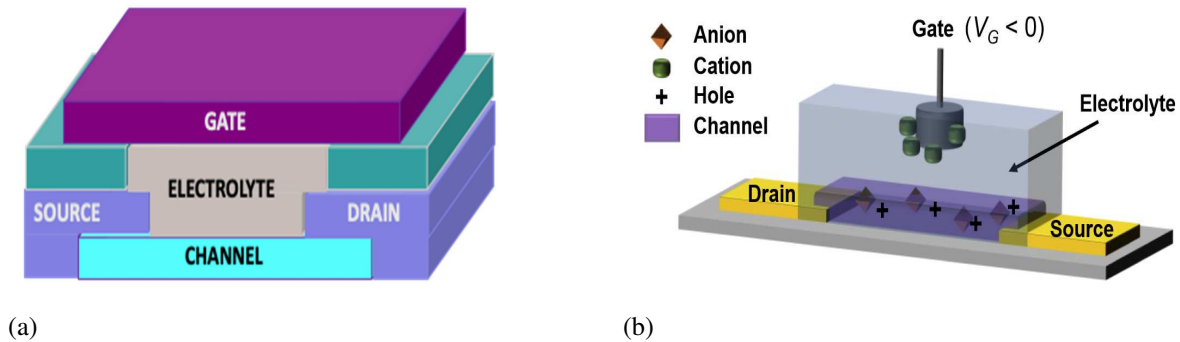


Figura 2.6: Struttura a blocchi (a) e funzionale (b) di un OEET

Gli OEETs sono particolarmente adatti ad operare in ambiente acquoso e a basse tensioni (più piccole di 1 V), rendendo così possibile l'analisi di campioni di fluido biologico con tecniche non invasive.

### Funzionamento

Il principio operativo si basa su cicli successivi che prevedono l'alternanza della procedura di drogaggio del canale organico e del suo processo inverso, causando alterazioni frequenti della conducibilità elettrica dello strato organico. Infatti, nei materiali organici il drogaggio è un processo reversibile dato che avviene tramite reazioni redox. Il canale è generalmente realizzato in polimeri con drogaggio di tipo  $p$ , più raramente con piccole molecole. Il polimero più utilizzato in assoluto è il PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenediossitioufene) drogato con polianioni di polistirene sulfonato, il cui uso è favorito, oltre che per le proprietà descritte nel primo capitolo, per la facilità nella produzione e l'ampia disponibilità sul mercato.

La corrente che fluisce da source a drain è determinata dallo scambio di ioni che avviene tra l'elettrolita e lo strato semiconduttore in seguito all'applicazione di una tensione  $V_G$  al gate. Oltre al movimento degli ioni, all'interno del canale conduttivo avvengono reazioni redox elettrochimiche che contribuiscono alla variazione di conducibilità. In questo caso l'equazione che lega  $I_D$  ai valori di  $V_G$  e  $V_{DS}$  applicate è:

$$I_D = \left( \frac{q\mu p_0 t}{LV_p} \right) (V_p - V_G^{eff} + \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS} \quad (2.5)$$

dove  $q$  è la carica dell'elettrone,  $\mu$  è la mobilità elettronica,  $p_0$  è la densità iniziale delle lacune nello strato semiconduttore,  $t$  è lo spessore dello strato OSC,  $L$  è la lunghezza del canale conduttore e  $V_P$  è la tensione di spegnimento (le altre grandezze assumono lo stesso significato analizzato in precedenza).

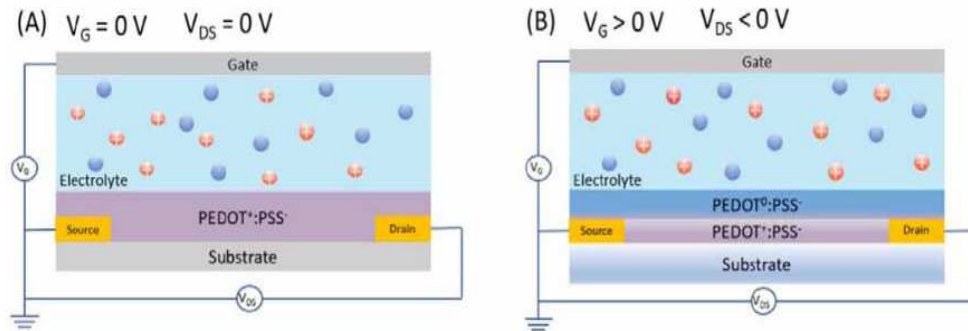


Figura 2.7: Funzionamento di un OEFT [15]

Come è possibile vedere nella Figura 2.7 (A), quando non è applicata alcuna  $V_G$  la corrente che attraversa il canale è determinata dal trasporto delle lacune provenienti dal PEDOT<sup>+</sup>:PSS, inizialmente carico positivamente quindi allo stato ossidato. In queste condizioni è possibile affermare che il transistor sia acceso.

Quando la  $V_G$  presenta un valore positivo, Figura 2.7 (B), i cationi presenti nella soluzione elettrolitica vengono iniettati nel film di polimero organico e compensano gli anioni di PSS tramite una reazione redox che riduce il semiconduttore portandolo alla forma PEDOT<sup>0</sup>:PSS; e ne diminuisce quindi la conducibilità, causando gradualmente lo spegnimento del transistor.

I passaggi descritti corrispondono all'attività in modalità di *svuotamento*, l'unica possibile con l'uso del PEDOT, ma questi dispositivi possono anche operare in *accumulazione* se il canale è realizzato con altri materiali. In questo secondo caso, quando viene applicata una  $V_G$  negativa gli anioni penetrano nello strato semiconduttore creando un accumulo di lacune e riportando il dispositivo nello stato di accensione.

Il rapporto tra la variazione di corrente  $I_D$  prodotta dal trasporto di ioni e la variazione del valore di  $V_G$  in ingresso determinano il parametro della *transconduttanza* ( $g_m$ ), grandezza elettrica misurabile in Siemens che esprime la dipendenza della corrente in uscita da un dispositivo attivo rispetto alla sua tensione in ingresso. Si può quindi dire che esprima il guadagno di un circuito e nel caso degli OEFTs è dell'ordine dei mS.

$$g_m = \frac{\delta I_D}{\delta V_G} \quad (2.6)$$

La stessa grandezza è esprimibile anche in relazione alle caratteristiche geometriche e fisico-chimiche dell'OECT preso in esame:

$$g_m = \frac{Wd}{L} \mu C^* (V_t - V_G) \quad (2.7)$$

dove  $W$ ,  $L$ ,  $\mu$ ,  $V_t$  e  $V_G$  sono grandezze già note, mentre  $d$  indica lo spessore del semiconduttore organico e  $C^*$  è la capacità volumetrica.

Il parametro che esplica le prestazioni di un OECT è il prodotto di  $\mu$  e  $C^*$ , diversamente da quanto accade per le altre tipologie di transistor organici per le quali viene tenuto in considerazione solo il valore di  $\mu$ . Questo deriva dal fatto che nei transistor visti precedentemente l'amplificazione è causata dall'effetto di campo elettrico che avviene solo superficialmente, mentre in questo caso l'amplificazione avviene attraverso la penetrazione degli ioni nella struttura e nel volume di strato semiconduttore.

Un altro parametro misurabile è il tempo di risposta  $\tau$ , ovvero il tempo che impiega il transistor a passare dallo stato di spegnimento a quello di accensione. Poiché gli ioni impiegano più tempo degli elettroni a viaggiare nel canale conduttore, il processo è considerato lento e il tempo si assesta su 1-100  $\mu s$ .

È possibile, all'occorrenza, modificare opportunamente la superficie dell'elettrodo gate, in modo che possa legare DNA, glucosio o altre molecole biologiche. Questo legame provoca un'alterazione nella corrente che attraversa il dispositivo che dipende dalla concentrazione di molecola biologica legata al gate [17].

### 2.2.3 Electrolyte-gated organic field effect transistor (EGOFET)

Un EGOFET presenta la stessa struttura di un OECT, tuttavia vi è un'importante differenza dal punto di vista funzionale: lo strato di semiconduttore organico in questo caso non permette il passaggio e lo scambio di ioni con la sostanza elettrolita che si trova a diretto contatto con esso [18]. Si formano quindi due strati elettrici a fungere da condensatore: un accumulo di carica negativa nell'interfaccia tra elettrolita e semiconduttore e un accumulo di carica positiva nell'interfaccia tra elettrolita e gate. L'impermeabilità agli ioni è dovuta al tipo di materiale scelto per la realizzazione del canale, sempre semiconduttori drogati di tipo  $p$  ma diversi dai precedenti (ad esempio P3HT). Gli EGOFETs operano in modalità di accumulo, quasi mai in svuotamento, e l'elettrodo di gate è solitamente realizzato in oro o platino.

Anche questi transistor possono operare in ambiente acquoso e a basse tensioni. Grazie alla notevole capacità di amplificazione ( $g_m$  dell'ordine dei  $\mu S$ ) e alla possibilità di funzionalizzare la superficie del gate con recettori specifici per l'analita interessato, risulta molto facile trasdurre eventi bio-chimici anche di lieve entità. Questi eventi modificano le proprietà conduttive del

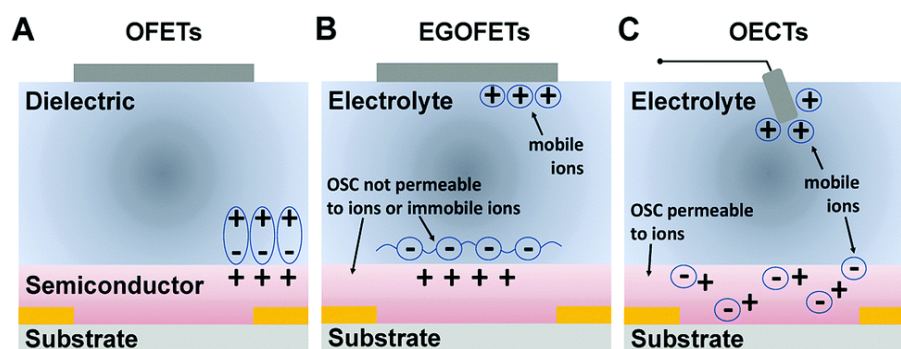


Figura 2.8: Confronto tra il funzionamento di OFET, EGOFET e OECT

canale in base alle caratteristiche e alla quantità di molecole legate, permettendo la realizzazione di sensori e biosensori ad elevata sensibilità [19].

## 2.3 Organic Light-Emitting Diode (OLED)

Gli OLEDs, *Organic Light-Emitting Diodes - diodi organici a emissione di luce*, sono dei dispositivi organici in grado di emettere luce propria, costituiti da un film sottile depositato su un substrato di varia natura (vetro, plastica, fogli metallici, etc.). Essi sono definiti come *diodi* perché permettono il passaggio della corrente solo in una direzione. La luce viene emessa per elettroluminescenza, la caratteristica posseduta da diversi materiali organici di emettere luce quando eccitati da un campo elettrico, cioè quando attraversati da una corrente elettrica. I materiali sarebbero quasi isolanti per via della presenza degli orbitali  $\pi$ , tuttavia riescono ad emettere luce attraverso la ricombinazione di lacune ed elettroni, entrambi iniettati dagli elettrodi. Il fenomeno dell'elettroluminescenza dei materiali organici venne notato per la prima volta nel 1960 nell'antracene, ma fino al 1987 non venne sfruttato per applicazioni elettroniche. Fu quello l'anno in cui Ching Wang Tang e Steven Van Slyke produssero presso l'azienda Kodak il primo OLED che, nonostante avesse un'efficienza solo dell'1%, fu il punto d'avvio per questa nuova tecnologia. Alcune delle principali caratteristiche sono l'elevata efficienza di emissione, la capacità di poter emettere un'ampia varietà di colori, un alto contrasto, un peso contenuto e la possibilità di poter realizzare display di superfici di grandi dimensioni. Inoltre, sono ecologici per tre principali motivi:

- richiedono poca energia per essere prodotti, poiché le temperature che vengono raggiunte nei processi di produzione non sono mai troppo elevate data la presenza di materiali organici, più vulnerabili al calore rispetto agli inorganici;
- operano a basso voltaggio, circa 2-10 V, il che riduce notevolmente il consumo di energia;

- quando smaltiti non presentano gli stessi elementi tossici, ad esempio mercurio e arsenico, posseduti da altre tecnologie di illuminazione.

Un OLED è funzionante quando inserito all'interno di un circuito, in particolare quando fa parte di un OTFT. I dispositivi sono progettati per generare immagini multicolore, nonostante i materiali organici possano emettere solo luce rossa, verde o blu. Ciò è possibile o combinando la radiazione emessa da più materiali oppure applicando dei filtri [4].

### OLED vs LCD

Le prestazioni degli OLED sono state a lungo comparate con quelle degli LCD, Liquid Crystal Display, ovvero display costituiti di cristalli liquidi che modificano la polarità della luce in ingresso. La tecnologia LCD è stata sviluppata già a partire dagli Anni '60 e fino a prima del 2010 era la tipologia di display più diffusa, grazie ai costi più contenuti rispetto agli allora nuovi OLED. Entrambe le tecnologie permettono la realizzazione di display molto sottili, dell'ordine dei millimetri, e con ottimi risultati per quanto riguarda nitidezza e contrasto dei colori.

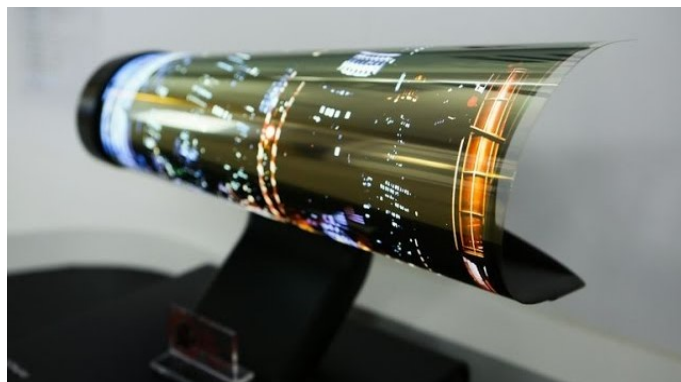


Figura 2.9: Flessibilità di un display OLED

Ciò che ha reso gli OLED più competitivi negli ultimi anni è la caratteristica flessibilità, che ne permette applicazioni molto varie, e il fatto che emettano luce propria, a differenza degli LCD che necessitano di un pannello integrato LED per la retroilluminazione che contribuisce a consumi energetici più elevati.

### Struttura

La struttura degli OLED si è notevolmente evoluta nel corso dei decenni, passando dal primo progettato nel 1987 a due strati fino a quelli odierni multistrato. La caratteristica comune è lo strato organico, attualmente dello spessore di circa 100 nm, delimitato "a sandwich" da due elettrodi. Ogni strato è deputato a una particolare funzione, con l'obiettivo di ottenere le migliori prestazioni possibili.



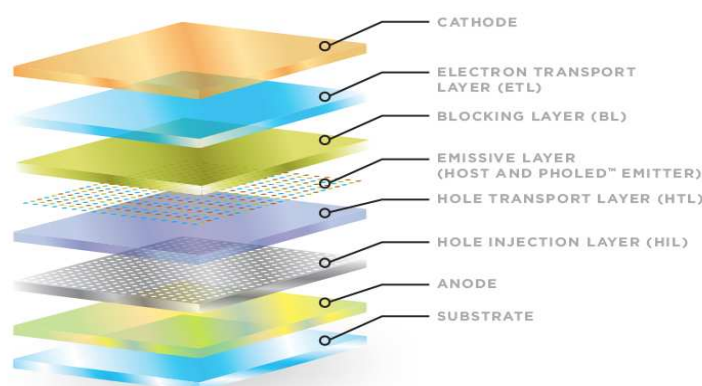


Figura 2.10: Struttura multistrato di un OLED

Partendo dalla parte alta della figura, gli strati che lo compongono sono:

- catodo: l'elettrodo negativo, solitamente realizzato in metallo che può essere trasparente all'esigenza. Inietta gli elettroni all'interno degli strati organici sottostanti;
- Electron Transport Layer (ETL): ha uno spessore di una decina di nanometri, supporta il trasporto degli elettroni affinché dal catodo raggiungano lo strato emettitore;
- Blocking Layer (BL): funziona come un blocco confinando gli elettroni nello strato emettitore impedendo che ritornino negli strati precedenti;
- Emissive Layer o Light-Emitting Layer (EML), lo strato emettitore. L'emissione può avvenire per fluorescenza o per fosforescenza. A seconda del tipo di luce che emette è costituito di un determinato polimero emettitore. Un esempio è il tris(8-idrossichinolina)alluminio ( $\text{Alq}_3$ ), un polimero che emette luce verde e che può essere drogato per emettere una luce rossa. Per soddisfare la necessità di emettere un'ampia gamma di colori lo strato può essere composto da una componente blu, una rossa e una verde, che vengono poi integrate basandosi sul modello RGB<sup>3</sup>;
- Hole Transport Layer (HTL): supporta il trasporto della lacune affinché raggiungano lo strato emettitore. Il suo spessore può raggiungere i 50 nm ed è comunemente realizzato in CuPc o PEDOT:PSS;

<sup>3</sup> Modello di colori di tipo additivo, particolarmente utilizzato in ambito elettronico. Sommando i tre colori alla massima intensità si ottiene luce bianca, sommando invece le coppie di colori si ottengono ciano, magenta e giallo

- Hole Injection Layer (HIL): è depositato sull'anodo da cui riceve le lacune per poi iniettarle più in profondità negli strati. È molto sottile e solitamente il suo spessore non raggiunge i 10 nm;
- anodo: l'elettrodo positivo, può essere trasparente a seconda dell'esigenza, è generalmente realizzato in ITO<sup>4</sup>, ossido di indio-stagno;
- substrato: può essere di varia natura (vetro, plastica, metallo, etc.) ed è la base di tutta la struttura.

La struttura è progettata in modo da massimizzare la ricombinazione di lacune ed elettroni nello strato di emissione, dove ad essere emessi sono i fotoni. La luminosità prodotta è proporzionale alla densità di corrente che ha attraversato l'OLED. L'emissione finale della luce avviene dall'elettrodo trasparente, quindi dal catodo o dall'anodo a seconda di quale soddisfa il requisito [20].

## Efficienza

Parlando di OLED, è possibile calcolare due tipi di efficienza:

- $\eta_{ext}$  = efficienza quantica esterna di elettroluminescenza (EQE), il rapporto tra il numero di fotoni emessi dall'OLED e il numero di elettroni iniettati;
- $\eta_P$  = potenza elettrica efficiente (PE), il rapporto tra la potenza ottica in uscita e la potenza elettrica in ingresso.

L'efficienza quantica esterna viene calcolata come:

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \eta_{out} \quad (2.8)$$

dove  $\eta_{int}$  è l'efficienza quantica interna, ovvero il rapporto tra il numero di fotoni generati e il numero di elettroni iniettati (tiene conto anche dei fotoni generati che non vengono emessi) e  $\eta_{out}$  è il rapporto tra i fotoni emessi in aria e tutti i fotoni emessi, pari a circa il 20%.

La potenza elettrica efficiente si ottiene invece con la seguente formula:

$$\eta_P = \eta_{ext} \frac{P_{EL}}{jV} = \eta_{ext} \frac{hc}{qV \langle \lambda_{em} \rangle} \quad (2.9)$$

dove  $j$  è la densità di corrente indotta alla tensione  $V$ ,  $P_{EL}$  è la densità di potenza di elettroluminescenza totale,  $h$  è la costante di Planck,  $c$  la velocità della luce nel vuoto,  $q$  la carica elettrica e  $\langle \lambda_{em} \rangle$  è la media lunghezza d'onda di emissione [4].

<sup>4</sup> ITO = Indium Tin Oxide, è una soluzione solida di ossido di indio  $In_2O_3$  e ossido di stagno  $SnO_2$ , è impiegato per la produzione di pellicole conduttive, anche trasparenti

L'utilizzo degli OLED in ambito biomedico è favorito dalla flessibilità meccanica e dalla biocompatibilità. Essendo i materiali organici molto suscettibili ad aria, acqua e calore, la sfida più grande che ha rallentato lo sviluppo degli OLED in questo campo è stata la progettazione di dispositivi che potessero avere ottima resistenza e lunga durata in ambiente fisiologico, talvolta con l'ausilio di rivestimenti protettivi. Un ulteriore fattore che è stato determinante per integrare OLED e biomedica è la necessità di poter monitorare in ogni istante, con dispositivi compatti ed economici, parametri fisiologici di particolare interesse, quali battito cardiaco, saturazione del sangue o addirittura alcuni valori che potrebbero indicare la presenza di alterazioni genetiche come il cancro. Sono questi alcuni tra gli esempi che verranno trattati nel capitolo successivo. Attualmente tra le possibili applicazioni vi sono anche la realizzazione di sensori indossabili, lo studio nel campo dell'optogenetica e lo sviluppo di trattamenti terapeutici, tra cui la terapia fotodinamica<sup>5</sup> [8].

---

<sup>5</sup> Trattamento dermatologico che attraverso l'irradiazione con OLED di piccole aree cutanee ne permette la cura sia in ambito oncologico che estetico



# Capitolo 3

## Applicazioni biomediche

Le principali applicazioni in ambito biomedico dell'elettronica organica sono i *biosensori*, ovvero dispositivi e trasduttori che rilevano dei cambiamenti nei parametri biologici monitorati in input e producono un corrispondente output. L'uso di materiali organici nei biosensori costituisce il settore della *Bioelettronica Organica*.

I biosensori integrano all'interno della loro struttura un transistor organico, principalmente di tipo OTFT o OLED, e possono essere impiegati o come semplici rilevatori oppure come parte di strutture e sistemi più complessi, ad esempio all'interno di cerotti che facilitano la guarigione delle ferite e nei sistemi di rilascio controllato di farmaci e altre sostanze.

Alcune delle applicazioni affrontate all'interno di questo capitolo sono già disponibili sul mercato, altre invece sono ancora in fase sperimentale. Per quanto riguarda le seconde, l'obiettivo è quello di renderle competitive nel giro di pochi anni alle alternative inorganiche già commercializzate, che sono però meno flessibili, meno biocompatibili e spesso più invasive.

### 3.1 Biosensori OTFT

Sia gli OFET che gli OECT possiedono interessanti caratteristiche che consentono l'impiego all'interno dei biosensori. Tra queste, vi sono le già citate flessibilità, biocompatibilità e la possibilità di essere prodotti in maniera low-cost con processi semplici e a basso consumo, quindi più sostenibili dal punto di vista ambientale. Un ulteriore vantaggio risiede nella possibilità di essere funzionalizzati, caratteristica che permette il loro utilizzo in soluzioni acquose, ovvero la tipologia di ambiente prevalente nell'organismo umano. Sono in grado di operare all'interno di saliva, urina, sangue e sudore per il monitoraggio di parametri biologici di interesse e per il rilevamento all'interno di queste soluzioni di elementi anomali, quali anticorpi, alterazioni genetiche di sequenze di DNA, etc.

Un esempio di funzionalizzazione riguarda i sensori del DNA, essenziali per la rilevazione di predisposizioni genetiche ad alcune patologie (diabete, malattie neurodegenerative, tumori,

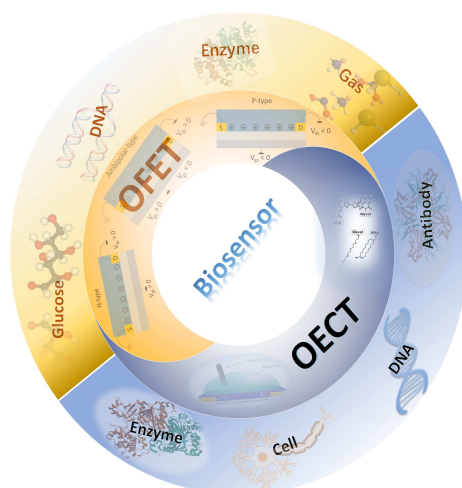


Figura 3.1: Parametri monitorati dai sensori OFET e OEET

etc.) per poter intervenire precocemente. Il pentacene è il materiale favorito per questa applicazione, il quale subisce modificazioni morfologiche tali da rendere possibile l'immobilizzazione delle molecole di DNA sulla sua superficie [21]. Vanno incontro a un'immobilizzazione sul semiconduttore anche molti enzimi, la cui reazione con gli analiti genera dei cambiamenti, proporzionali alla quantità di analita legato, nella conduttività elettrica degli strati OSC dei transistor. L'enzima più importante per questa funzione è la *glucosio ossidasi*, su cui si basa il principio operativo dei sensori della glicemia approfonditi nella prossima sezione.

### 3.1.1 Sensore enzimatico del glucosio per il monitoraggio del diabete

Il glucosio ( $C_6H_{12}O_6$ ) è il composto organico più presente in natura e nell'uomo ricopre il ruolo di principale fonte di energia del suo organismo. Esso si trova disciolto nel sangue per poter essere trasportato, attraverso la circolazione sanguigna, a tutti gli organi e tessuti e la concentrazione di glucosio nel sangue prende il nome di *glicemia*. L'organismo umano possiede dei meccanismi di regolazione per mantenere la glicemia entro un certo intervallo, che in condizione di digiuno corrisponde a circa 70-100 mg/dl. Se il valore della glicemia supera il livello d'allerta posto a circa 125 mg/dl, si è in presenza di una situazione anomala sintomo di patologie la cui più diffusa è il diabete, una condizione di *iperglicemia*.

Il diabete è una patologia causata da fattori genetici o ambientali che interessa il 5,9% della popolazione italiana [22]. Esso è causato dalla scarsa produzione o dall'inefficacia dell'ormone insulina, prodotto dal pancreas e che ha proprio la funzione di ridurre la quantità di glucosio in circolo [23].

Dato che la patologia è nota da molto tempo e che i casi sono ogni anno in aumento, il monitoraggio della molecola avviene attraverso i sensori più studiati e avanzati tra tutti quelli

disponibili. La rilevazione continua di questo valore è fondamentale per i pazienti interessati da patologie correlate al glucosio e i sensori tradizionali prevedono il prelievo di una goccia di sangue dal dito del paziente, oppure l'impianto sulla cute dove eseguono piccoli prelievi continui sottocutanei. La ricerca per la progettazione di biosensori prodotti con materiali organici parte dalla volontà di realizzare dispositivi più biocompatibili e adattabili facilmente alle forme e ai movimenti del corpo.

Il primo sensore organico del glucosio è stato progettato nel 2004 [18] e si basava sul transistor OECT che, in seguito all'interazione con il glucosio, subiva dei cambiamenti nella conducibilità del suo canale semiconduttore. Lo strato semiconduttore era realizzato in PEDOT:PSS e l'elettrodo gate, in platino, risultava sospeso in una soluzione contenente l'analita (il glucosio) e l'enzima *glucosio ossidasi* (*GOx*), che lega le molecole di  $C_6H_{12}O_6$  dando luogo a una reazione. Esso è considerato l'enzima "ideale" data la sua stabilità e specificità ed è catalizzatore della reazione:

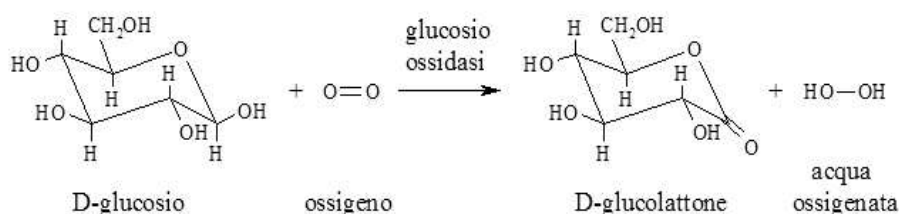


Figura 3.2: Reazione di ossidazione del glucosio

La quantità di acqua ossigenata ( $H_2O_2$ ) prodotta dalla reazione permette di determinare la concentrazione di glucosio: essa reagisce con lo strato semiconduttore che fa parte del sensore, causando una variazione della conduttività da cui è possibile calcolare la glicemia. Infatti, la variazione di glucosio nel sangue viene rilevata sotto forma di segnale elettrico che il sensore riproduce sul suo monitor. La risposta del semiconduttore è lineare e impiega da 1 a 20 secondi per la messa in atto.

Successivamente, nel 2008 [21], il biosensore è stato implementato per migliorarne la precisione. Questo secondo modello presenta un canale conduttivo di poli(3-esil)tiofene (P3HT) e il Nafion, un polimero sintetico che conduce ioni, come elettrolita. Lo strato elettrolita è funzionalizzato con l'immobilizzazione della glucosio ossidasi al suo interno per aumentare la sensibilità di rilevazione, un'operazione possibile senza alterare in alcun modo l'attività dell'enzima. La sensibilità raggiunge così l'ordine delle micromoli ( $\mu M$ ) di concentrazione, migliore rispetto alla versione precedente che era limitata all'ordine delle  $mM$ . La reazione produce glucolattone e acqua ossigenata e quest'ultima reagisce con la *GOx*, liberando dei protoni che raggiungono lo strato di polimero organico per drogarlo e causando delle variazioni nella corrente che attraversa il dispositivo.

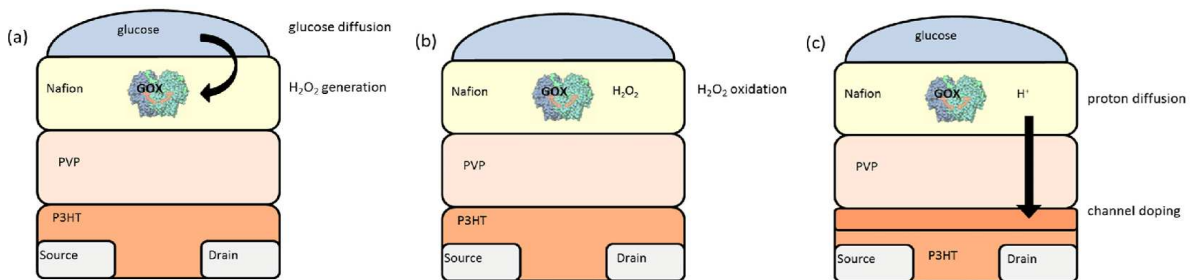


Figura 3.3: Funzionamento di un sensore organico del glucosio [21]

Un ulteriore modo per implementare le prestazioni del transistor prevede l'integrazione di nanomateriali nel gate in platino, in particolare MWCNTs, i nanotubi di carbonio a parete multipla, legati al chitosano. Ciò aumenta la sensibilità fino alle nanomoli e riduce al contempo le dimensioni della struttura: il gate diventa un nanoelettrodo [15].

Negli ultimi anni gli studi si sono concentrati sui sensori di glucosio non enzimatici, per ovviare al problema della suscettibilità degli enzimi al pH e alla temperatura ambientale, tuttavia questi dispositivi sono ancora in fase di sviluppo, sebbene le premesse siano molto positive. Ancora più promettente è la recente scoperta del fatto che la quantità di glucosio presente nella saliva rispecchi la quantità presente nel sangue. Se si riuscisse a realizzare un sensore affidabile che fa uso della saliva, si avrebbe un prodotto molto meno invasivo rispetto a quelli attuali basati su prelievi di sangue periodici [24].

## 3.2 Biosensori OLED

I sensori che sfruttano le proprietà di elettroluminescenza degli OLED sono tra i biosensori organici più affermati sul mercato. Le emissioni di radiazione luminosa permettono di ricavare i valori di diversi parametri biologici e le emissioni a lunghezze d'onda precise possono indicare la presenza di condizioni di salute anomale. Il primo esempio presentato ha lo scopo principale di monitorare il livello di ossigenazione del sangue e la frequenza dei battiti cardiaci, parametri monitorati con attenzione soprattutto in pazienti affetti da patologie ma non solo. Le variazioni di questi valori, infatti, vengono rilevate anche di routine e possono essere dovute ad attività svolte nel corso della giornata, come ad esempio l'esecuzione di un'attività sportiva, le diverse fasi del sonno, etc. Il secondo esempio, invece, ha proprio lo scopo di rilevare la presenza di una patologia specifica: il tumore all'ovaio. Ciò è possibile studiando il significato di ogni minimo cambiamento nella lunghezza d'onda d'emissione del campione analizzato.



### 3.2.1 Pulsossimetro

Il pulsossimetro è uno strumento affidabile e non invasivo per la misurazione dei battiti cardiaci e della saturazione del sangue arterioso. La saturazione del sangue ( $SO_2$ ) è definita dal rapporto tra le concentrazioni di emoglobina <sup>1</sup> ossigenata ( $HbO_2$ ) e non ossigenata ( $Hb$ ) in esso presenti:

$$SO_2 = \frac{C_{HbO_2}}{C_{HbO_2} + C_{Hb}} \quad (3.1)$$

Quando il dispositivo è realizzato con materiali inorganici è costituito da due LED aventi picchi di emissione diversi, uno nel rosso e uno nell'infrarosso, e da un fotodiodo su cui vengono convogliati i due raggi dopo aver attraversato la parte del corpo interessata. Solitamente viene posizionato su sezioni di piccola superficie e ridotto spessore come dita della mano o lobi delle orecchie a causa della rigidità dei materiali inorganici e dell'impossibilità di realizzare con essi dispositivi aventi ampia superficie [25].

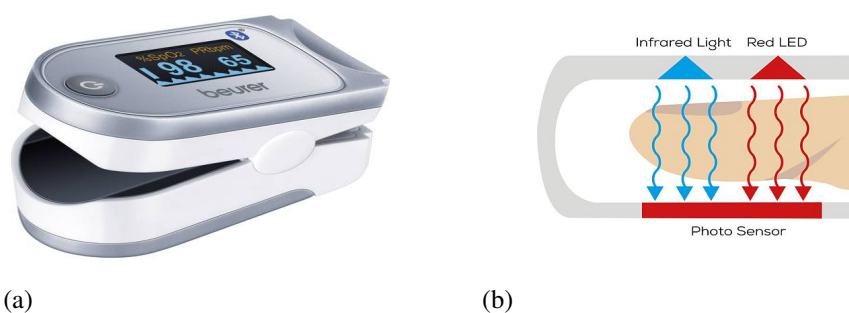


Figura 3.4: (a) Pulsossimetro LED e (b) funzionamento

Sono necessari due fasci per stabilire il rapporto tra la quantità di sangue ossigenato e quello non ossigenato, ovvero la saturazione, perché le due tipologie rispondono diversamente quando eccitate a determinate lunghezze d'onda: il sangue non ossigenato assorbe tendenzialmente più radiazione di quello ossigenato. Le lunghezze d'onda prescelte sono convenzionalmente 630 nm (il fascio nel rosso) e 940 nm (il fascio nell'infrarosso). La frequenza cardiaca, invece, è ricavabile dall'andamento pulsato del sangue arterioso, che trasmette la luce in forma periodica.

Il modello di pulsossimetro che viene considerato in questa sezione è quello che viene posizionato sul dito indice. Spesso è necessario che questa tipologia di dispositivo venga prodotta in un formato usa e getta e portatile, in modo da poter permettere ai pazienti di ricevere un feedback continuo e monitorare la propria salute in ogni momento della giornata anche da casa, ma i materiali inorganici sono tutt'altro che low-cost ed è da questa necessità che nasce l'idea per la realizzazione di pulsossimetri organici. Infatti, è noto che i materiali organici siano più

<sup>1</sup> L'emoglobina è una proteina globulare formata da quattro subunità, è presente nei globuli rossi, di cui è responsabile del colore, e svolge l'essenziale funzione di trasporto dell'ossigeno nel sangue arterioso

economici da produrre e sebbene abbiano tempi di vita inferiori a quelli inorganici a causa della maggiore vulnerabilità agli stimoli ambientali, questa caratteristica non costituisce un problema nella realizzazione di dispositivi usa e getta. Nel 2014 presso l'Università della California è stato progettato il primo pulsossimetro completamente organico con prestazioni comparabili ai dispositivi tradizionali [26]. Esso è costituito da 3 elementi: un OLED che emette luce rossa a una lunghezza d'onda di 626 nm, un secondo OLED che emette luce verde a 532 nm e un fotodiodo organico (OPD) sensibile ai due colori, situato nel lato del polpastrello del dito indice ovvero opposto rispetto ai due OLEDs, posizionati dalla parte dell'unghia. Gli strati emettitori di entrambi gli OLEDs sono realizzati con derivati del polifluorene, scelti per la stabilità agli stimoli ambientali e per l'alta efficienza. La luce verde sostituisce il raggio infrarosso, in quanto l'attenuazione subita dalle due radiazioni è simile. I due diodi operano a una tensione di 9 V e sono attraversati da una corrente di 20 mA. L'OPD ideale deve avere un'elevata efficienza quantica esterna (EQE) ai picchi di emissione dei due OLEDs [27].

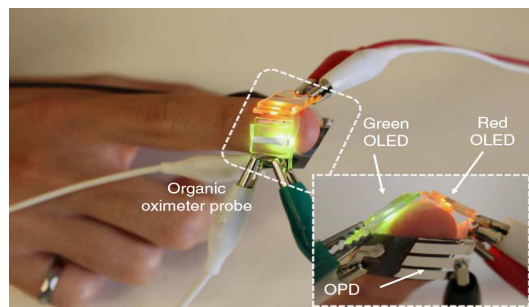


Figura 3.5: Componenti di un pulsossimetro OLED [26]

La luce prodotta dagli OLEDs viene attenuata da tre componenti: il sangue arterioso, il sangue venoso e i tessuti che costituiscono il dito. Prendendo come esempio la Figura 3.6, i grafici a) e b) costituiscono le *curve fotopleletismografiche* (PPG), cioè curve che rivelano le variazioni del volume di sangue all'interno dei tessuti basandosi sulle differenze nella trasmissione della radiazione incidente. I segnali PPG sono ottenuti tenendo conto che la radiazione trasmessa presenta due componenti: una continua e una alternata. La componente continua viene rimossa e quella alternata viene amplificata, riportandola poi nel grafico [27].

I due diagrammi, a) per la luce verde e b) per la rossa, presentano dei picchi ripetuti in corrispondenza della fase di sistole (la contrazione del cuore) e dei minimi nella fase di diastole (il rilassamento). Tenendo conto che il sangue non ossigenato assorbe più di quello ossigenato, nelle due fasi si verifica che:

- fase di sistole: il sangue ossigenato è presente in grande quantità, l'assorbimento è minore e la trasmissione maggiore quindi nel grafico si manifesta un picco;
- fase di diastole: il sangue è prevalentemente non ossigenato, pertanto solo una piccola parte della radiazione incidente viene trasmessa e ciò si traduce in un minimo.

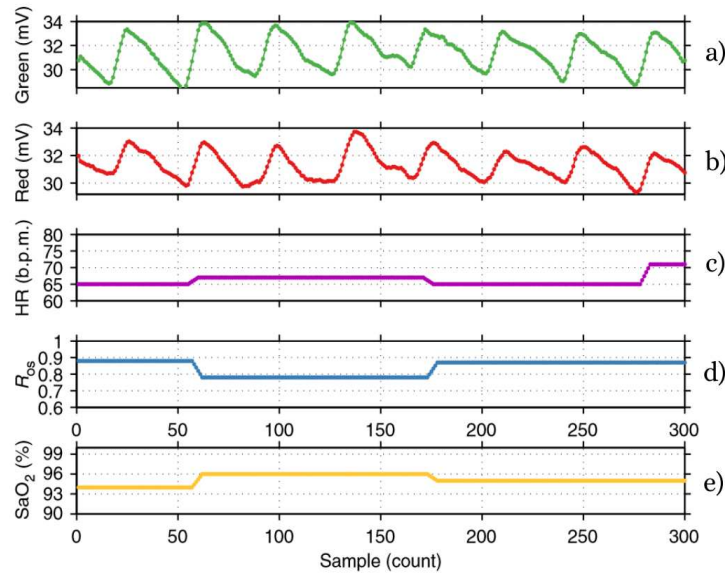


Figura 3.6: a) e b) curve pletismografiche, c) pulsazioni cardiache, d) rapporto degli assorbimenti, e) saturazione [27]

Nel range della radiazione rossa il rapporto tra i due assorbimenti  $Abs_{Hb}/HbO_2$  assume valore 10, nel verde è inferiore a 2.

Le continue variazioni nel volume di sangue arterioso producono l'andamento pulsato visibile, da cui è possibile ricavare la frequenza delle pulsazioni cardiache riportate dal grafico c) in viola. La curva d) raffigura il rapporto tra l'assorbimento della radiazione rossa e verde nel sangue ossigenato, espresso come:

$$R_{os} = \frac{A_{rosso}}{A_{verde}} \quad (3.2)$$

$A$  esprime l'assorbanza e per la legge di Lambert-Beer è pari a  $A = -\ln \frac{T}{I_0}$ , dove  $T$  è la luce trasmessa e  $I_0$  la luce incidente.

Il diagramma e), in giallo, riporta invece la saturazione  $SO_2$  in valore percentuale.

La precisione del dispositivo è risultata essere molto elevata, con un errore massimo del 1% per la misura del battito cardiaco e del 2% per la saturazione.

Circa il 2% della radiazione rossa e solo lo 0.05% della luce verde riescono ad attraversare il dito e ad essere collezionate dal fotodiode. Per questo motivo, la PPG del dispositivo organico ha un'intensità inferiore rispetto al pulsossimetro inorganico seppur con una forma molto simile. Per implementare la durata dello strumento può essere predisposto un rivestimento protettivo, che riduce di un ulteriore 24% l'intensità della luce verde e del 54% la luce rossa, mantenendo però intatta la forma della PPG. Il modello OLED non ha ancora sostituito completamente la versione inorganica disponibile sul mercato, ma l'obiettivo dei prossimi anni è poter implementare l'intensità dei segnali ottenuti e rendere questi dispositivi parte integrante dei dispositivi indossabili (es. smart watch) [25].

### 3.2.2 Sensore per la diagnosi precoce del tumore all'ovaio

Il tumore all'ovaio costituisce il 2,5% dei casi di tumore diagnosticati ogni anno nelle donne, tuttavia è la causa ben del 5% dei decessi totali per ogni tipologia di tumore. La spiegazione risiede nel fatto che in 4 casi su 5 la malattia viene rilevata a uno stadio avanzato, impedendo la possibilità di agire con cure adeguate e tempestive. L'obiettivo è quello di realizzare un sensore portatile di facile utilizzo che permetta la rilevazione precoce di questa mutazione in maniera accessibile a tutte, senza la necessità di doversi recare in laboratori di analisi specializzati dove solitamente le visite vengono prenotate dopo che si sono già manifestati i primi sintomi.

Ogni fluido biologico e tessuto interagisce in maniera diversa con la luce. In particolare, l'urina umana è il campione più facilmente ricavabile e meno invasivo da ottenere anche in autonomia, per questa ragione gli studi per la rilevazione di alcune anomalie si sono concentrati sull'interazione delle componenti di questo fluido con la luce. In un campione sano, le principali componenti sono metaboliti, composti organici e sali inorganici, tutti caratterizzati da intrinseca fluorescenza. La presenza di componenti anomale causa una variazione nell'intensità di fluorescenza dell'urina e questa caratteristica viene sfruttata per fare una distinzione tra soggetti malati e sani.

Nello studio condotto da M. Zavarik nel 2013 [28] è stato realizzato un sensore di piccole dimensioni che prevede come tecnologia di base l'OLED, di cui si può sfruttare l'elettroluminescenza. I campioni di urina, non diluita, sono stati eccitati a diverse lunghezze d'onda in un range dai 250 nm ai 530 nm, presentando i risultati più interessanti nell'intervallo 310-390 nm; la fluorescenza dell'urina è stata invece osservata nell'intervallo 270-650 nm. Negli individui sani il picco di intensità è stato rilevato a 420 nm con il campione eccitato a 330 nm; nei pazienti oncologici l'intensità massima si è manifestata a 440 nm quando sollecitato a 370 nm, rivelando invece una fluorescenza dell'urina molto debole se eccitato a 330 nm. Questa importante differenza è dovuta alla maggiore presenza di pteridina<sup>2</sup> nell'urina dei pazienti malati. Un altro marcatore è l'acido 4-piridossico, un componente dell'urina derivato dalla vitamina B6, che presenta una fluorescenza molto bassa nei pazienti malati.

Sia l'emissione che la rilevazione avvengono con degli OLED: il diodo emettitore che emette luce verde e l'OLED rilevatore emettente luce blu.

Un OLED può essere sfruttato come rilevatore di luce solo se la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della luce da ricevere è inferiore alla  $\lambda$  della luce da esso emessa, che dipende dal gap di energia  $E_g$  dei suoi orbitali. Quando un fascio di luce colpisce l'OLED deputato alla rilevazione, l'energia dei fotoni incidenti provoca la rottura dei deboli legami dello strato semiconduttore organico, formando coppie elettroni-lacune da cui deriva una corrente che attraversa il dispositivo. Considerando un certo valore di  $\lambda$  del primo OLED, eccitando i campioni a quel valore si ottiene

---

<sup>2</sup> Un composto organico aromatico eterociclico che può essere sfruttato come bio-marcatore di anomalie

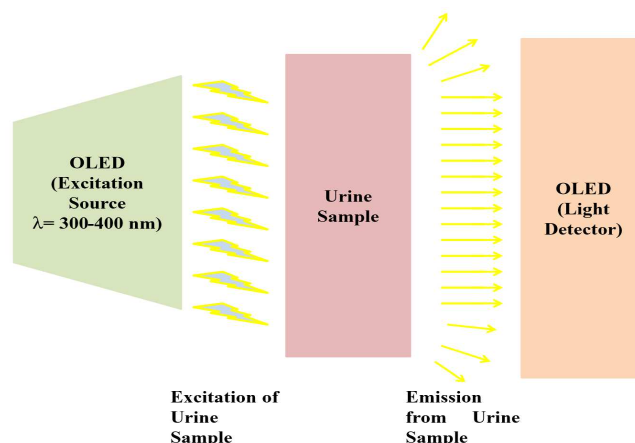


Figura 3.7: Rilevazione del tumore all'ovaio con l'uso di due OLED [28]

che:

- se la paziente è sana: la corrente che attraversa il secondo OLED è più alta poiché l'emissione dell'urina avviene a 420-450 nm e  $I$  è pari a circa 20 mA;
- se l'individuo è malato: la fluorescenza del campione avviene a 350 nm e la corrente che attraversa il diodo rilevatore è di circa 10 mA.

Nello studio sopra citato [28] sono stati presi in considerazione due tipologie di OLED rilevatori: un OLED multistrato, con  $\lambda$  di emissione pari a 550 nm, più elevata della radiazione proveniente dall'urina, e un OLED con 3 strati di blocco per le lacune (HBL<sup>3</sup>). Il secondo dispositivo presenta una maggiore concentrazione di lacune ed elettroni nello strato emettitore, causando l'immediata ricombinazione di essi e si verifica quindi una diminuzione nel numero di trasportatori di carica presenti (scorrerà una corrente minore). L'OLED per funzionare deve essere inserito all'interno del circuito di un transistor, in questo caso un *Dual Gate OTFT* realizzato con materiale semiconduttore di tipo *p*, favorito rispetto al *Single Gate OTFT* per la maggiore corrente che è in grado di fornire all'OLED.

Il sensore in questione è di fatto la dimostrazione che una diagnosi precoce e portatile di questa e di altre anomalie sta diventando pian piano più accessibile.

### 3.3 Cerotto *smart* per la guarigione di ferite

Il processo di guarigione di una ferita è piuttosto complesso e avviene più facilmente se in presenza di determinati valori di alcuni parametri ambientali, quali la temperatura, l'acidità e soprattutto l'umidità della zona che comprende e circonda la lesione, che deve essere né

<sup>3</sup> Hole Blocking Layer, visto nella sezione 2.3

troppo umida né troppo secca. Il processo è ancora più complicato se interessa ferite croniche, ovvero ferite che nonostante un adeguato trattamento per lunghi periodi non mostrano segni di guarigione, ad esempio ferite chirurgiche post-intervento, ustioni di terzo grado e ulcere venose. Solitamente per monitorare la guarigione di una lesione il metodo più utilizzato dai medici è il controllo a vista tramite la rimozione e successiva ricollocazione del bendaggio o del cerotto. Questo procedimento può essere rischioso, in quanto espone la ferita a condizioni ambientali che ne ritardano il risanamento e ne potrebbe comportare la riapertura completa, con possibile intaccamento da parte di agenti patogeni esterni che aumentano il rischio di infiammazioni e infezioni.

Ricercando un'alternativa più sicura e innovativa rispetto al tradizionale controllo a vista, nel 2021 un'équipe dell'Università di Bologna ha progettato e realizzato un cerotto monouso con sensore integrato, per permettere il monitoraggio della guarigione senza la rimozione della banda adesiva. Questo cerotto "smart" monitora l'umidità della zona in cui è applicato e cambiamenti di questo valore causano variazioni del segnale elettrico in uscita dal sensore. I risultati sono trasmessi via wireless a pc o smartphone, consentendo uno screening in tempo reale e portatile senza la necessità di recarsi in centri medici. Affinché il dispositivo sia competitivo dal punto di vista commerciale, si è reso necessario l'impiego di materiali a basso costo ampiamente disponibili sul mercato, ma con le prestazioni desiderate, tra cui il PEDOT:PSS [29].

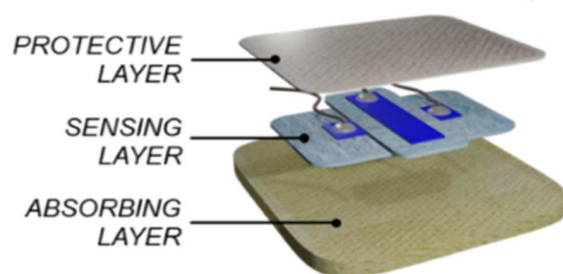


Figura 3.8: Struttura di un cerotto smart [30]

Il cerotto è formato da 3 strati (la parte alta della Figura 3.4 corrisponde allo strato che si trova a diretto contatto con la pelle):

- strato protettivo (protective layer): costituito da un sottile strato di garza, è posto a diretto contatto con la pelle e garantisce sterilità e biocompatibilità;
- strato del sensore (sensing layer): contiene il sensore per la rilevazione della quantità di umidità che viene integrato in uno strato di garza. Il sensore è costituito da due elettrodi in polimero conduttore PEDOT:PSS posti a distanza di 2 mm. Il materiale della garza può essere PET o Rayon, aventi spessori diversi (0,25 mm e 0,71 mm rispettivamente) e che disperdono l'umidità in maniera diversa (nel Rayon rimane più confinata);

- strato assorbente (absorbing layer): assorbe l'umidità presente nella ferita per portarla verso l'esterno, impedendone il ristagno, e protegge la lesione dalle pressioni e dagli urti esterni. Sono stati studiati due materiali, definiti Assorbente PE (un tessuto non tessuto) e Assorbente C (schiuma poliuretana integrata all'interno di cellulosa). Sebbene il secondo possieda un potere di assorbimento maggiore rispetto al primo, l'uso del primo è favorito perché disperde l'umidità su un'area maggiore e necessita quindi di una quantità più alta di umidità per portare a saturazione il sensore.

Dopo aver analizzato numerose combinazioni di materiali differenti, la combinazione garza in PET e strato assorbente PE è risultata la migliore, in quanto permette di trattenere una grande quantità di liquido senza il bisogno di cambiare il cerotto dopo brevi periodi [31]. L'impedenza dei due elettrodi aumenta di diversi ordini di grandezza a seconda che ci si trovi in condizioni di umidità (50 k $\Omega$ ) o di secchezza (oltre 10 M $\Omega$ ). Tutta la struttura è poi ricoperta da uno strato adesivo per permettere il posizionamento sulla cute.

La seconda versione del cerotto, realizzata dallo stesso gruppo di ricercatori nei primi mesi del 2023, presenta una significativa differenza nello strato del sensore e nel parametro da esso monitorato: anziché presentare i due elettrodi, il sensore è costituito da un transistor OECT e in questo caso non viene misurata l'umidità, bensì la quantità di acido urico presente nella ferita [30].

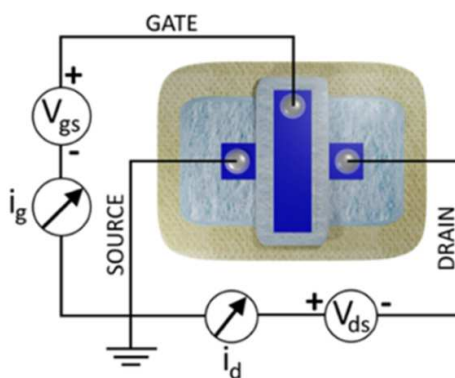


Figura 3.9: Funzionamento del transistor OECT presente nella seconda versione del cerotto [30]

L'acido urico ( $C_5H_4N_4O_3$ ) è una sostanza organica utilizzabile come biomarcatore. All'interno di una ferita senza complicazioni, esso è presente in concentrazione tra 220  $\mu$ M e 750  $\mu$ M. Valori al di fuori di questo range implicano:

- concentrazione inferiore, indicativa della presenza di agenti patogeni;
- concentrazione superiore, che può essere significativa di una necrosi del tessuto lesionato, in quanto la morte delle cellule comporta una liberazione di ATP che degrada ad acido urico.

Il canale dell'OECT è anche in questo caso realizzato in PEDOT:PSS ed è il tipo di transistor organico più indicato dato che funziona a basse tensioni, inferiori a 1 V, compatibili con le tensioni sopportabili dall'organismo umano. Inoltre, esegue intrinsecamente le operazioni di filtraggio e amplificazione del segnale, funzionalità aggiuntive rispetto ai due elettrodi della versione precedente

Sempre presso i laboratori dell'Università di Bologna, gli stessi ricercatori in passato avevano già realizzato un cerotto con sensore integrato ma con rilevatore di pH. L'obiettivo ultimo è la progettazione di un dispositivo che possa integrare il monitoraggio simultaneo di più parametri.

### 3.4 Sistemi di drug delivery

Il termine "drug delivery" indica il trasporto automatico e controllato di farmaci e altre sostanze, ad esempio ormoni e neurotrasmettitori, all'interno dell'organismo di un paziente. L'idea di base è di portare il principio attivo del farmaco in modo mirato fino alla cellula/tessuto/organo bersaglio, rilasciandolo nel momento e nelle quantità necessarie senza impattare sulle cellule circostanti. Se non in particolari casi che necessitano di un trasporto sistemico in tutto l'organismo, ad esempio lo shock settico<sup>4</sup>, il drug delivery è l'alternativa più valida ai metodi tradizionali di somministrazione di farmaci, impedendo l'assimilazione della sostanza da parte delle zone circostanti in salute che può comportare seri effetti collaterali, come accade per esempio per la chemioterapia che sopprime il sistema immunitario. L'adozione di questa tecnica consente una riduzione dei costi, dato che la sostanza viene somministrata in automatico, non necessitando quindi del lavoro continuo di medici e infermieri, permettendo al contempo il risparmio di ingenti quantità di sostanze erogate con il giusto dosaggio senza esuberi [32]. Per trasportare il farmaco con più precisione è possibile incapsularlo in micro o nano strutture realizzate con lipidi, polimeri, poliuretani, idrogel, etc., aventi superfici funzionalizzate per il riconoscimento di sostanze che consentono l'apertura/disgregazione della capsula.

È fondamentale che i materiali impiegati per la produzione di questi sistemi non causino alcuna reazione di rigetto<sup>5</sup>, per questo motivo i materiali organici sono una scelta preferibile ai metalli tradizionali, data la loro biocompatibilità e maggiore fedeltà alla morfologia "morbida" dell'interno dell'organismo. Essi riducono la gravità della risposta infiammatoria e non lasciano grandi cicatrici su tessuti e organi.

Il trasporto può essere di due tipologie: passivo o attivo. Nel primo caso, il rilascio del farmaco avviene attraverso delle strutture impiantabili, quali stent vascolari per il rilascio di eparina<sup>6</sup> e impianti che erogano ormoni contraccettivi, che agiscono tramite diffusione passi-

<sup>4</sup> Drastico calo di pressione arteriosa che impedisce ad organi e tessuti di ricevere una sufficiente quantità di sangue con conseguente disfunzione

<sup>5</sup> Attacco del sistema immunitario al dispositivo impiantato che viene riconosciuto come corpo estraneo

<sup>6</sup> Principio attivo anticoagulante che impedisce la formazione di trombi nei vasi sanguigni



va o per disgregazione del trasportatore. Considerando che un dispositivo impiantato non ha contatti con l'ambiente esterno, la quantità di farmaco presente al suo interno non può essere ricaricata, consentendo un'azione limitata nel tempo che spesso non è sufficiente per la durata prevista dal trattamento. È necessaria quindi una sostituzione periodica frequente.

Per quanto riguarda invece la seconda tipologia di trasporto, essa costituisce la vera e propria svolta di questa nuova frontiera medica e prevede l'uso di dispositivi che controllano sia spazialmente che temporalmente il rilascio delle sostanze. Questi sono costituiti di polimeri conduttori, principalmente polipirrolo, polianilina e PEDOT:PSS, che presentano il giusto compromesso tra proprietà elettroniche e meccaniche. Lo stimolo elettrico per il rilascio viene dato dalle reazioni redox subite dalla catena polimerica. È possibile fare un'ulteriore suddivisione delle strutture attive [33]:

- film solidi polimerici: il farmaco viene incorporato nel polimero durante il processo di polimerizzazione sotto forma di drogante, se il farmaco è elettricamente carico, oppure come composto immobilizzato sulla superficie funzionalizzata. Maggiore è lo spessore del film, maggiore è la quantità rilasciata, tuttavia la limitata superficie a disposizione limita anche la dose di sostanza contenibile su di essa. La formazione di micro e nano pori può aumentare la superficie, ma ne indebolisce la struttura;
- polimeri conduttori compositi: includono idrogel conduttivi, la cui matrice è in grado di incorporare una quantità maggiore di farmaco rispetto al film sottile, oppure nanotubi di carbonio, incorporando all'interno delle loro cavità il farmaco da erogare e rilasciandolo dopo l'ingresso nella cellula o nel tessuto (Figura 3.10) ;
- pompe ioniche mediate da polimeri conduttori (OEIPs): sfruttano i polimeri conduttori come membrane selettive di ioni.

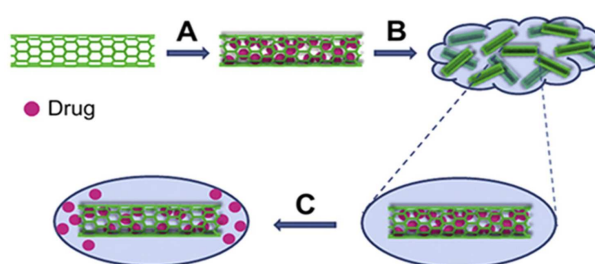


Figura 3.10: Rilascio di farmaci attraverso un nanotubo di carbonio

I polimeri conduttori prediligono il trasporto di sostanze elettricamente cariche, dato che riescono a integrarle al loro interno sotto forma di dopanti, in particolare favoriscono i farmaci di tipo anionico carichi negativamente. Per questa ragione questa modalità è meno efficace nei pochi casi in cui si rende necessario l'uso di farmaci neutri, come alcuni farmaci chemioterapici.

### 3.4.1 Trasporto attivo attraverso idrogel conduttivi

Gli idrogel sono composti formati da catene polimeriche disperse in acqua, in cui il contenuto di  $H_2O$  può raggiungere il 99%. Possono essere sia di origine naturale (ad esempio agar-agar) che artificiale (siliconi) e sono molto biocompatibili. Allo stato naturale non hanno grandi proprietà elettroniche e richiederebbero l'applicazione di tensioni piuttosto elevate, fino a 25 V.

Gli idrogel conduttivi utilizzati per il drug delivery costituiscono una particolare sottocategoria e assumono proprietà conduttive quando integrati con polimeri conduttori, abbassando le tensioni necessarie a massimo 3 V e creando il giusto connubio meccanico tra la morbidezza dei tessuti e la rigidità dei dispositivi. L'idrogel è il primo componente che viene formato e solo successivamente viene prodotto e integrato al suo interno il polimero conduttore. Il farmaco è solitamente introdotto durante la fase di formazione dell'idrogel e il suo rilascio è regolato da processi elettrochimici, innescati da variazioni di pH e temperatura, campi elettro-magnetici, radiazione luminosa, etc. (Figura 3.11), oppure sfruttando i polimeri come attuatori. L'utilizzo come attuatori consiste in successive variazioni di volume dei polimeri conduttori composti, causate da reazioni redox che ne riarrangiano e modificano le catene. Se le variazioni avvengono in volumi ristretti, come nel caso di idrogel posizionati nel corpo umano, provocano l'espulsione di tutte le particelle mobili (ovvero le molecole di farmaco) non facenti parte delle catene polimeriche. Tipi diversi di segnali di elettrostimolazione permettono di regolare i dosaggi e gli intervalli di tempo tra le erogazioni.

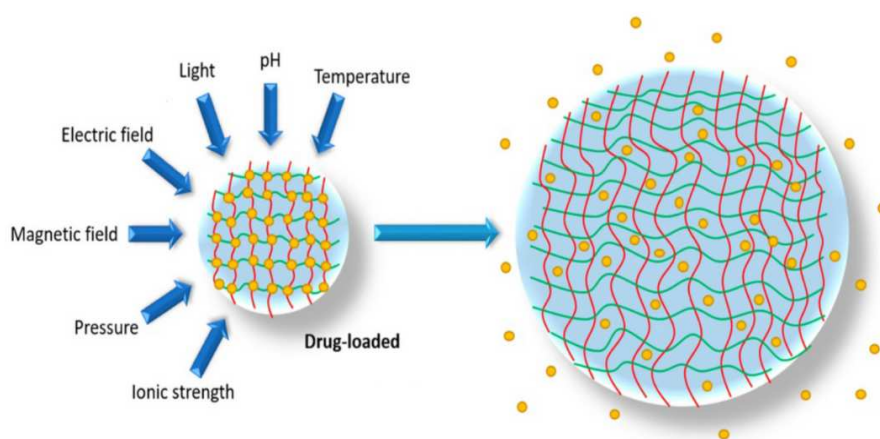


Figura 3.11: Funzionamento del rilascio di farmaco da un idrogel conduttore

La possibilità di integrare una quantità maggiore di farmaco è un grande vantaggio, perché permette una maggiore durata di questa tipologia di rilascio attivo rispetto all'uso di film polimerici descritto in precedenza. È necessario, però, dedicare molta attenzione durante il loro posizionamento nell'organismo: dato che gli idrogel sono permeabili, si formano dei forti gra-

dienti di diffusione che potrebbero comportare una fuoriuscita di farmaco nel momento della collocazione, difficile da controllare e da contenere.

Un idrogel particolarmente facile da temporizzare è composto da chitosano<sup>7</sup> e polianilina, il cui principale impiego è il trasporto e rilascio di amoxicillina e ibuprofene, particolarmente indicati per il trattamento di infezioni respiratorie [33].

### 3.4.2 Organic Electronic Ion Pump (OEIP)

Un OEIP è una pompa ionica a funzionamento elettronico che costituisce la terza e più duratura tipologia di rilascio attivo di farmaci, specifica per molecole cariche elettricamente e di piccole dimensioni.

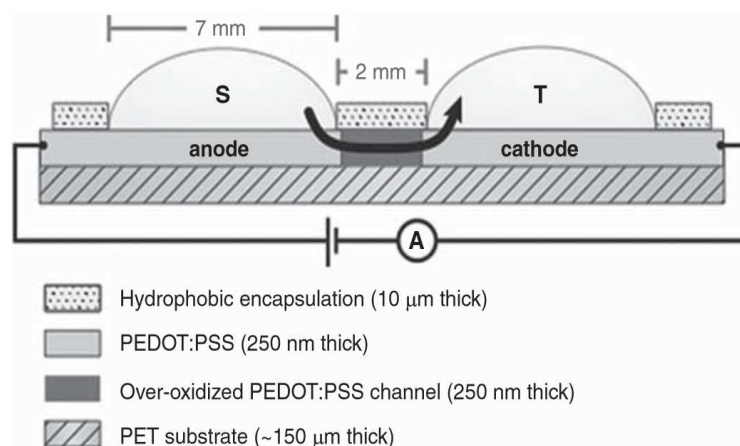


Figura 3.12: Struttura di una pompa OEIP [2]

Il suo funzionamento di base sfrutta due elettrodi di polimero conduttore (organico), comunemente PEDOT:PSS, spessi circa 250 nm ed entrambi a contatto con la propria riserva. I due blocchi sono posti su un substrato, PET nel caso dell'immagine, e sono connessi da un materiale che conduce ioni ma non elettricità (es. PEDOT:PSS eccessivamente ossidato). Quando viene applicata una tensione esterna alla pompa, si genera una corrente elettrica che scorre nel circuito ossidando l'anodo e riducendo il catodo. Essa viene controbilanciata da una corrente ionica tra gli elettroliti dei due blocchi. Nella Figura 3.12, S sta per "Source" e T per "Target", ovvero rispettivamente la sorgente di ioni e sostanze e l'elettrolita "obiettivo" che li riceve [2]. La riserva della sorgente contiene le molecole di farmaco da rilasciare, che vengono pompate dalla corrente ionica e arrivano all'organismo passando attraverso la membrana selettiva. L'attività dei principi attivi giunge inalterata alle cellule interessate dalla cura [34].

Le pompe ioniche hanno trovato largo impiego nel rilascio di neurotrasmettitori, come per esempio glutammato e acido  $\gamma$ -amminobutirrico, per il trattamento di condizioni croniche come

<sup>7</sup> Polisaccaride ricavato dal guscio di crostacei e insetti, molto resistente e utilizzabile in ambito medico come vettore di principi attivi, oltre che come emostatico

epilessia e malattie neurodegenerative. Queste patologie richiederebbero un trattamento a vita, ma le riserve limitate di farmaco presenti sul dispositivo consentono una durata massima di 5 anni e richiedono quindi una sostituzione tramite operazione chirurgica. Un'alternativa all'intervento è il posizionamento di canali percutanei <sup>8</sup>per la ricarica dall'esterno, che però sono facilmente esposti a infezioni e quindi raramente utilizzati.

### Organic Electronic Biomimetic Neuron

Il funzionamento delle pompe ioniche, che trasformano un segnale elettrico nel rilascio di sostanze chimiche, è simile all'azione compiuta dai neuroni <sup>9</sup>, dove gli stimoli nervosi viaggiano sotto forma di segnali elettrici all'interno di una stessa cellula per poi essere trasformati in segnali chimici per il trasferimento dello stimolo a un'altra cellula, con il rilascio dei neurotrasmettitori nelle sinapsi. Proprio per questa analogia, l'OEIP è stata utilizzata per la progettazione di un OEBN, *Organic Electronic Biomimetic Neuron*, ovvero un neurone biomimetico a funzionamento elettronico realizzato con materiali organici che mima e sostituisce la funzione di un vero neurone, autoregolando la propria neuromodulazione. Questa struttura può diventare un importante strumento per il trattamento di malattie neurodegenerative come Alzheimer e Parkinson, permettendo la sostituzione di connessioni neurali danneggiate o del tutto compromesse [34].

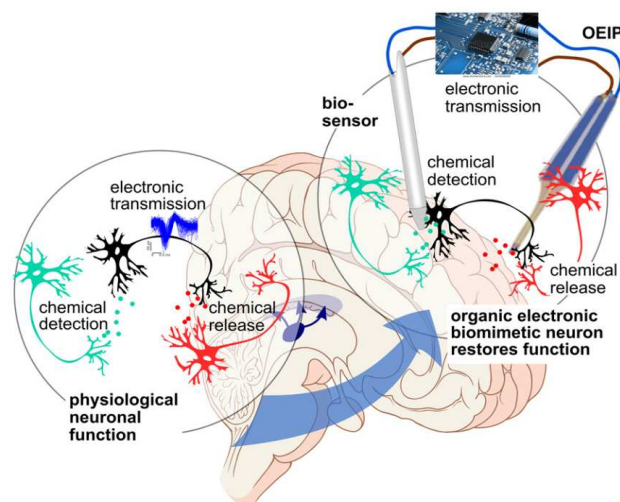


Figura 3.13: Funzionamento di un OEBN basato sulla struttura di un OEIP [34]

<sup>8</sup> Canali aventi diametri dell'ordine dei micrometri con funzione di trasporto di sostanze ad organi e tessuti attraverso l'impianto nella cute con un ago

<sup>9</sup> Le cellule del sistema nervoso costituite da un corpo centrale cellulare detto *pirenoforo*, dei piccoli prolungamenti denominati *dendriti* e un *assone*, il prolungamento più importante che conduce lo stimolo nervoso verso altri neuroni, con cui entra in contatto attraverso le sinapsi poste nell'estremità più lontana dal pirenoforo

Tessuti danneggiati e organi malfunzionanti possono essere sostituiti da strutture artificiali realizzate con materiali organici o inorganici, ma l'OEBN è stato il primo esempio di struttura organica a funzionamento elettronico che unisce l'ambito dell'ingegneria tissutale a quello terapeutico del drug delivery, attraverso il rilascio controllato di neurotrasmettitori.



# Conclusioni

Le proprietà elettroniche dei materiali organici sono state a lungo oggetto di studio e di incertezza, data la particolare modalità con cui avviene la conduzione delle cariche al loro interno e la diversità del processo di drogaggio rispetto ai semiconduttori tradizionali. Per molti anni questi materiali sono rimasti relegati alla pura ricerca in laboratorio e solo a partire dalla fine degli anni '80, una volta dimostrate le potenzialità e grazie all'evoluzione delle tecnologie, hanno avuto le prime applicazioni pratiche.

I materiali organici, in origine sfruttati principalmente per il buon connubio tra proprietà meccaniche (dato che possiedono un'ottima flessibilità e resistenza agli urti) ed elettroniche, sono stati successivamente integrati nella struttura di transistor e diodi al posto di semiconduttori inorganici come silicio e germanio. Il punto di partenza è stato il MOSFET, di cui, mantenendo la struttura base, sono state effettuate le modifiche per la progettazione di OTFT, OFET, OECT e OLED. Dato che i costi di produzione risultavano ancora molto elevati e nettamente superiori alle alternative inorganiche già affermate sul mercato, questi primi modelli non suscitarono un forte appeal dal punto di vista commerciale, che cominciò a crescere solo dal 2010 con gli investimenti da parte di grandi aziende quali Kodak e Samsung. Proprio l'intervento di queste multinazionali ha permesso un consistente abbattimento dei costi di produzione e un miglioramento delle performance prestazionali dei dispositivi. Essi, inoltre, sono anche più sostenibili, dati i tempi di degradazione più brevi e la minore quantità di energia consumata sia per la produzione che per il funzionamento, caratteristica particolarmente importante in un'epoca in cui la sostenibilità è un argomento in primo piano.

Le applicazioni biomediche dei materiali organici sono ancora più recenti di quelle in ambito puramente elettronico. Il campo dell'elettronica organica costituisce una fondamentale possibilità per lo sviluppo delle tecnologie che prevedono l'adattamento dell'elettronica al mondo dell'ingegneria biomedica, dato che costituisce il perfetto connubio tra la meccanica e l'elettronica necessarie all'interno dell'organismo umano. Le basse tensioni richieste per il funzionamento (compatibili con i livelli di sicurezza per la salute), la flessibilità che riproduce la morfologia morbida dei tessuti e la biocompatibilità (che sfavorisce il rigetto) sono le principali caratteristiche che ne hanno reso possibile l'uso non solo come biosensori esterni, ma soprattutto il loro inserimento all'interno del corpo a diretto contatto con organi e tessuti. I materiali orga-

nici subiscono facilmente degradazione in ambienti con temperature troppo elevate, aventi pH acidi o in presenza di soluzioni acquose, molto presenti nel nostro organismo. Per superare il problema si sono rese necessarie operazioni di funzionalizzazione e di incapsulamento, il cui studio e successiva progettazione hanno richiesto diverso tempo e lasciato l'evoluzione delle applicazioni pratiche in una fase di stallo che ha avuto fine solo recentemente.

Le applicazioni possibili spaziano da semplici biosensori (es. pulsossimetri, sensori del glucosio, etc.) per il monitoraggio quotidiano dei parametri biologici di interesse, a sensori per l'analisi di sequenze di DNA per la rilevazione di predisposizioni genetiche o patologie, fino a vere e proprie tecnologie per il miglioramento delle terapie, come si è visto per i sistemi di drug delivery.

Per quanto riguarda l'integrazione dei biosensori organici all'interno di dispositivi portatili e indossabili, le grandi aziende produttrici prediligono ancora l'uso di semiconduttori tradizionali, più affermati e dalla lunga durata comprovata. Così come è avvenuto in passato per i display OLED di televisori e smartphone (che hanno pian piano sostituito le alternative inorganiche) è probabile che anche l'evoluzione dell'elettronica organica in ambito biomedico possa essere oggetto di un simile andamento.

Molte applicazioni legate alla bioelettronica organica sono ancora limitate alla ricerca, ma le prospettive future per il miglioramento dei sistemi in essere sono rosee, grazie alla crescita di investimenti per la ricerca e alla produzione in costante aumento negli anni. In particolare, il recente interessamento delle big hi-tech verso il settore biomedico, cominciato con la produzione di smartwatch dotati di sistemi di rilevazione cardiaca e di ossigenazione del sangue, potrebbero rivelarsi in futuro, in collaborazione con aziende produttrici di dispositivi biomedicali, cruciali nell'evoluzione del sistema.



# Bibliografia

- [1] Antonino Pagano. *Elettronica organica: le opportunità di crescita del settore*. Nov. 2021.
- [2] Róisín M. Owens e George G. Malliaras. «Organic Electronics at the Interface with Biology». In: *MRS Bulletin* 35.6 (giu. 2010), pp. 449–456.
- [3] *ELETRONICA ORGANICA* in "Enciclopedia Italiana". URL: [https://www.treccani.it/enciclopedia/elettronica-organica\\_%28Enciclopedia-Italiana%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/elettronica-organica_%28Enciclopedia-Italiana%29/).
- [4] Stephen R. Forrest. *Organic Electronics: Foundations to Applications*. Oxford University Press, 2020.
- [5] *drogaggio* in "Enciclopedia della Scienza e della Tecnica". URL: [https://www.treccani.it/enciclopedia/drogaggio\\_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/drogaggio_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/).
- [6] G Villani. *DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO*.
- [7] Brijesh Kumar, Brajesh Kumar Kaushik e Yuvraj Singh Negi. «Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review». In: *Polymer Reviews* 54.1 (gen. 2014), pp. 33–111.
- [8] SooHyun Park, You Jung Kang e Sheereen Majd. «A Review of Patterned Organic Bioelectronic Materials and Their Biomedical Applications». In: *Advanced Materials* 27.46 (2015), pp. 7583–7619.
- [9] Hideki Shirakawa. «The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)». In: *Angewandte Chemie International Edition* 40.14 (2001), pp. 2574–2580.
- [10] Mahnoush Beygisangchin et al. «Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review». In: *Polymers* 13.12 (giu. 2021), p. 2003.
- [11] D.D Ateh, H.A Navsaria e P Vadgama. «Polypyrrole-Based Conducting Polymers and Interactions with Biological Tissues». In: *Journal of the Royal Society Interface* 3.11 (dic. 2006), pp. 741–752.
- [12] Ermelinda Falletta e Cristina Della Pina. «Polipirrolo: un polimero conduttore». In: (2009).

- [13] Mushtaq A. Bhat, Reyaz A. Rather e Aabid H. Shalla. «PEDOT and PEDOT:PSS Conducting Polymeric Hydrogels: A Report on Their Emerging Applications». In: *Synthetic Metals* 273 (mar. 2021), p. 116709.
- [14] Aravind Kumar Jagadeesan et al. «Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications». In: *21st Century Surface Science - a Handbook*. IntechOpen, lug. 2020.
- [15] Xin Ma et al. «OFET and OECT, Two Types of Organic Thin-Film Transistor Used in Glucose and DNA Biosensors: A Review». In: *IEEE Sensors Journal* 22.12 (giu. 2022), pp. 11405–11414.
- [16] Jacob T. Friedlein, Robert R. McLeod e Jonathan Rivnay. «Device Physics of Organic Electrochemical Transistors». In: *Organic Electronics* 63 (dic. 2018), pp. 398–414.
- [17] Ariana Villarroel Marquez, Niall McEvoy e Amir Pakdel. «Organic Electrochemical Transistors (OECTs) Toward Flexible and Wearable Bioelectronics». In: *Molecules* 25.22 (gen. 2020), p. 5288.
- [18] Daniel Elkington et al. «Organic Thin-Film Transistor (OTFT)-Based Sensors». In: *Electronics* 3.2 (giu. 2014), pp. 234–254.
- [19] Rosaria Anna Picca et al. «Ultimately Sensitive Organic Bioelectronic Transistor Sensors by Materials and Device Structure Design». In: *Advanced Functional Materials* 30.20 (2020), p. 1904513.
- [20] Bernard Geffroy, Philippe le Roy e Christophe Prat. «Organic Light-Emitting Diode (OLED) Technology: Materials, Devices and Display Technologies». In: *Polymer International* 55.6 (2006), pp. 572–582.
- [21] Yue Niu et al. «Expanding the Potential of Biosensors: A Review on Organic Field Effect Transistor (OFET) and Organic Electrochemical Transistor (OECT) Biosensors». In: *Materials Futures* 2.4 (dic. 2023), p. 042401.
- [22] EpiCentro. *Diabete - Aspetti epidemiologici*. URL: <https://www.epicentro.iss.it/diabete/epidemiologia-italia>.
- [23] Humanitas. *Diabete*. URL: <https://www.humanitas.it/malattie/diabete/>.
- [24] Yifan Wang et al. «Organic Thin Film Transistor for Effective Biomarker Detection in Early Disease Diagnosis». In: *Chemosensors* 11.3 (mar. 2023), p. 202.
- [25] Yasser Khan et al. «System Design for Organic Pulse Oximeter». In: *2015 6th International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces (IWASI)*. Giu. 2015, pp. 83–86. DOI: 10.1109/IWASI.2015.7184975.
- [26] Chang-Hyun Kim. «OLED Opportunity in Healthcare With the Pulse Oximeter». In: *Information Display* 37.1 (2021), pp. 14–16.

- 
- [27] Claire M. Lochner et al. «All-Organic Optoelectronic Sensor for Pulse Oximetry». In: *Nature Communications* 5.1 (dic. 2014), p. 5745.
- [28] Shubham Negi et al. «Organic LED Based Light Sensor for Detection of Ovarian Cancer». In: *Microelectronic Engineering* 218 (ott. 2019), p. 111154.
- [29] Redazione. *Il “cerotto intelligente” che aiuta la guarigione delle ferite croniche.*
- [30] Danilo Arcangeli et al. «Smart Bandaid Integrated with Fully Textile OECT for Uric Acid Real-Time Monitoring in Wound Exudate». In: *ACS sensors* 8.4 (apr. 2023), pp. 1593–1608.
- [31] Marta Tessarolo et al. «Wireless Textile Moisture Sensor for Wound Care». In: *Frontiers in Physics* 9 (ott. 2021).
- [32] *trasporto di medicinali in "Lessico del XXI Secolo"*. URL: [https://www.treccani.it/enciclopedia/trasporto-di-medicinali\\_%28Lessico-del-XXI-Secolo%29/](https://www.treccani.it/enciclopedia/trasporto-di-medicinali_%28Lessico-del-XXI-Secolo%29/).
- [33] Christopher A. R. Chapman et al. «Actively Controlled Local Drug Delivery Using Conductive Polymer-Based Devices». In: *Applied Physics Letters* 116.1 (gen. 2020), p. 010501.
- [34] Susanne Löffler, Ben Libberton e Agneta Richter-Dahlfors. «Organic Bioelectronic Tools for Biomedical Applications». In: *Electronics* 4.4 (dic. 2015), pp. 879–908.