

Universidade de São Paulo
Escola Politécnica

JOSÉ ENRIQUE EIREZ IZQUIERDO

**PROJETO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TRANSISTORES DE
FILMES FINOS ORGÂNICOS PARA USO EM NARIZES ELETRÔNICOS**

São Paulo
(2021)

JOSÉ ENRIQUE EIREZ IZQUIERDO

**PROJETO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TRANSISTORES DE
FILMES FINOS ORGÂNICOS PARA USO EM NARIZES ELETRÔNICOS**

Versão corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Elétrica

Orientador:
Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca

São Paulo

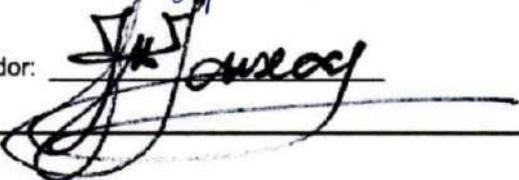
(2021)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de maio de 2021

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

Catologação-na-publicação

Eirez Izquierdo, José Enrique

PROJETO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TRANSISTORES DE FILMES FINOS ORGÂNICOS PARA USO EM NARIZES ELETRÔNICOS / J. E.

Eirez Izquierdo – versão corr. – São Paulo, 2021.

188 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.OTFT 2.Spin Coating 3.Sensor de Gás 4.Nariz Eletrônico 5.Eletrônica Orgânica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu querido pai José Enrique Eirez Perera que não está mais fisicamente conosco, mas cuja presença sinto todos os dias. Graças a ele e minha mãe Maria Teresita Izquierdo Sigler, hoje eu estou concluindo o meu doutorado. Juntos, com muito sacrifício, me incentivaram a estudar sempre e me apoiaram incondicionalmente durante toda a minha vida. Muito obrigado do fundo do meu coração.

AGRADECIMENTOS

Ao Grupo de Eletrônica Molecular - GEM pelo acolhimento e a oportunidade de utilizar todos os recursos e instalações disponíveis para realizar esta pesquisa. Aos professores Fernando Josepetti Fonseca (coordenador do GEM), Roberto Koji Onmori, Ely Antonio Tadeu Dirani, aos colegas Marco Roberto Cavallari, Guilherme de Souza Braga, Gerson dos Santos, Loren Mora Pastrana, Dennis Cabrera García e todos em geral pela amizade, suporte e os ensinamentos que contribuíram para que meu dia a dia, numa nova sociedade, fosse muito mais simples. Muitíssimo obrigado a todos por propiciarem esse maravilhoso ambiente de trabalho.

À agência de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo projeto 134/11 CAPES-MES CUBA e pela bolsa recebida através do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) para minha manutenção no Brasil durante o trabalho de pesquisa. A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento através de projetos, dos materiais e equipamentos para a execução do doutorado.

À Universidade de São Paulo (USP) por fornecer e garantir todas as condições necessárias de alimentação, lazer, transporte, infraestrutura, acesso à informação e segurança, vitais para realizar uma pesquisa de qualidade.

Aos técnicos da sala limpa, sala de medidas e oficina mecânica do Laboratório de Microeletrônica (LME) pelo suporte nos processos pertinentes de microeletrônica, caracterização e usinagem necessários neste trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) pelas excelentes aulas recebidas, pelos debates técnicos e esclarecimento de dúvidas e pela disponibilidade de uso dos laboratórios e equipamentos neles existentes.

À professora Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori, coordenadora do Laboratório de Filmes Finos (LFF), e ao professor Alain André Quivy, coordenador do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS), do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP), pelas facilidades na utilização dos seus respectivos laboratórios para a obtenção de imagens de microscopia de força atômica.

À minha querida esposa Carolina Teixeira Eirez por estar sempre do meu lado nos momentos mais difíceis, e nos mais fáceis também. Sem a sua paciência e compreensão nesta última etapa do doutorado, teria sido quase impossível finalizá-lo. Ao nosso filho Enrico Teixeira Eirez que

enche nossas vidas da felicidade mais autêntica e natural que já conheci. Aos meus sogros Maria Feliciano Nery Teixeira e Raimundo Nonato Guimarães Teixeira que sempre me acolheram com um filho e pelos quais sinto um grande e especial carinho. Muitíssimo obrigado a todos por me fazerem sentir em casa.

À minha amada família em Cuba da qual só recebo afeto e amor, sempre me incentivando a seguir lutando pelos meus sonhos. À minha mãe Maria Teresita Izquierdo Sigler, ao meu pai José Enrique Eirez Perera, à minha irmã Mayté Eirez Izquierdo, sobrinhos Maria Fernanda Brito Eirez e Rodrigo Brito Eirez, cunhado Llalyr Brito Collazo. Também ao resto da família, aos meus amigos e vizinhos que mantêm o mesmo carinho de quando me fui de Cuba e que percebo toda vez que volto para visitá-los.

Aos meus colegas de trabalho do *Centro de Investigaciones en Microelectrónica* – CIME do *Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría* – CUJAE, pela oportunidade de participar no projeto CAPES-MES-CUBA que me possibilitou vir ao Brasil. Em especial aos integrantes do grupo de pesquisa no CIME, Houari Cobas Gómez, Estrella F. González Rodríguez, Eduardo Martín Rodríguez, Sonia Pavoni Oliver e José Alejandro Somoza Chuay.

Aos colegas do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), em especial Viviane Nogueira Hamanaka, Thebano Emilio Almeida Santos, Marcos Henrique Mamoru Otsuka Hamanaka, Vinicius do Lago Pimentel, Wellington de Oliveira Avelino, Pablo Jenner Paredez Angeles, Elaine e Alex Toshio Kakizaki.

EPÍGRAFE

“A imaginação é mais importante do que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho, fabricou-se um transistor de filme fino orgânico (OTFT) com estrutura *bottom gate – bottom contact* (BGBC) sobre vidro, com dielétrico e semicondutor orgânicos, para usá-lo como sensor de gás na detecção de isoborneol (IB) em água. Não foram encontrados na literatura consultada OTFTs BGBC fabricados sobre substrato de vidro com dielétrico *poly(4-vinylphenol)* (PVP) e semicondutor *poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)* (PBTTC14) como sensor de gás para a detecção de IB. Polímeros conjugados, tal como o derivado de politiofeno PBTTC14, apresentam propriedades elétricas semicondutoras. Devido às dimensões da cadeia principal deste material e ao empilhamento compacto e organizado da mesma quando em um filme, é possível obter estruturas conhecidas como terraços. A presença destas estruturas acarreta um melhor desempenho elétrico dos dispositivos fabricados a partir deste semicondutor orgânico. Para tal, utilizou-se substrato de vidro e filmes finos de Ni:Cr/Au para a obtenção dos eletrodos de porta, fonte e dreno. Prepararam-se soluções do dielétrico orgânico PVP reticulado e do semicondutor orgânico PBTTC14, agitadas em chapa quente e depositadas por centrifugação. Foi necessário um tratamento térmico a 150 °C sobre chapa quente durante 20 minutos para favorecer a formação de terraços. As propriedades físicas e químicas dos filmes obtidos foram investigadas através de estudos óticos (*e.g.* espectroscopia UV-vis, Raman e FTIR), morfológicos (*e.g.* MFA e perfilometria) e estruturais (*e.g.* XRD). O processo de reticulação foi comprovado pela presença de picos no espectro de FTIR do PVP:PMF em 3410 cm⁻¹. O fato do valor máximo de absorvância na curva de UV-vis para o PBTTC14 aparecer em $\lambda_{CP} = 552$ nm e haver um segundo pico em $\lambda_{Sh} = 585$ nm apontam indiretamente para a formação de terraços. Isto foi comprovado com o valor do espaçamento de lamelas de 2,1 nm obtido do espectro de XRD. O dielétrico PVP:PMF 1:5 apresentou constante dielétrica de 5,29 e corrente de fuga de 0,92 nA para um campo elétrico na porta de 0,3 MV/cm. O PBTTC14 apresentou $e = 65$ nm e $Rq = 1,9$ nm, assim como valores de mobilidade dos portadores de carga (μ) de $\sim 10^{-4}$ cm²/Vs e tensão de limiar ~ 1 V em OTFTs caracterizados dentro da câmara com luvas. Os dispositivos usados como sensores de gás apresentaram $\Delta\mu_{p,tri}$ de *ca.* 5 % para IB-MET e aumento da sensibilidade da $\mu_{p,tri}$ até 0,2 %/ppm. Um sistema que integre estes sensores poderá ser uma ferramenta útil no monitoramento em tempo real da qualidade da água no estado de São Paulo.

Palavras-Chave: OTFT. Transistor de filme fino orgânico. Materiais orgânicos. PBTTC14. Sensor de gás. Nariz eletrônico. Eletrônica orgânica. Nanotecnologia.

ABSTRACT

In this work, an organic thin-film transistor (OTFT) with a bottom-gate/bottom-contact (BGBC) structure on glass, with organic dielectric and semiconductor films, was manufactured as a gas sensor for the detection of isoborneol (IB) in water. In the literature, it has not been demonstrated yet BGBC-OTFTs on glass with poly(4-vinylphenol) (PVP) dielectric and poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT-C14) semiconductor films as a gas sensor for IB detection. Conjugated polymers, such as the polythiophene derivative PBTTT-C14, feature semiconductor electrical properties. Due to the dimensions of the backbone of this compound and the compact and organized stacking of these chains when in a film, it is possible to obtain structures known as terraces. The presence of these structures leads to a better electrical performance for transistors from this organic semiconductor. Glass substrate and Ni:Cr/Au films as gate, source and drain electrodes were used in the OTFTs herein. Solutions were prepared from the crosslinking organic dielectric PVP and the organic semiconductor PBTTT-C14 stirred on a hot plate and deposited by spin coating. After deposition, the semiconductor was thermally treated at 150 °C on a hot plate for 20 minutes and in a glovebox to favor terrace formation. Optical studies by UV-vis, Raman and FTIR spectroscopy, morphological studies by AFM and profilometry and structural studies by XRD were performed on the organic films. The cross-linking process was proven by the presence of peaks in the FTIR spectrum of PVP:PMF at 3410 cm⁻¹. The maximum absorbance value in the UV-vis curve for PBTTT-C14 at $\lambda_{CP} = 552$ nm and the second peak at $\lambda_{Sh} = 585$ nm are an indirect sign of a well-arranged molecular structure with terrace formation. A value of $d = 2.1$ nm in the PBTTT-C14 obtained from the XRD spectrum demonstrate the presence of enhanced of crystallinity. Thin-films of the dielectric PVP:PMF at 1:5 showed a dielectric constant of 5.29 and a leakage current of 0.92 nA for a vertical electric field at the dielectric/semiconductor interface of 0.3 MV/cm. The PBTTT-C14 in OTFTs inside the glove box presented a thickness of 65 nm and RMS roughness of 1.9 nm, as well as values of charge carrier mobility (μ) of ca. 10^{-4} cm²/Vs and a threshold voltage of 1 V. Devices used as gas sensors showed $\Delta\mu$ in triode of ~ 5 % for IB and an increased sensitivity up to 0.2 %/ppm. A system with sensors like these can be a very useful tool for SABESP in water quality real-time monitoring in the State of São Paulo.

Keywords: OTFT. Organic thin film transistor. Organic material. PBTTT. Gas sensor. Electronic nose. Organic electronics. Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Estruturas químicas de alguns polímeros conjugados usados na fabricação de dispositivos orgânicos: (a) P3HT, (b) PQT-C12, (c) PBTTT-C14, (d) 6,13-pentacenequinone e (e) MEH-PPV. Fonte: Sigma Aldrich (2016). 12
- Figura 2.2 – Estruturas químicas de algumas pequenas moléculas usadas na fabricação de dispositivos orgânicos: (a) BTBT-C8, (b) CuPc, (c) TIPS-pentacene, (d) C60-fullerene, e (e) PC61BM. Fonte: Sigma Aldrich (2016). 13
- Figura 2.3 – Orbitais puros e mistos mostrando a hibridização sp^2 do carbono presente em moléculas conjugadas orgânicas. Fonte: adaptado de <https://www.chemistrysteps.com/sp3-sp2-and-sp-hybridization-organic-chemistry/>, redesenhado no *software* ChemLab 19.1. 14
- Figura 2.4 – Ligações simples e duplas em polímeros conjugados e deslocalização de ligações π , criando assim portadores livres. Fonte: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Delocalization_of_Electrons](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Delocalization_of_Electrons), redesenhado no *software* ChemLab 19.1. 14
- Figura 2.5 – (a), (b) estruturas cristalinas em polímeros mostrando as possíveis direções de transporte de cargas no filme fino e (c) empilhamento dos monômeros do semiconductor orgânico PBTTT-C14. Fonte: adaptado de (a) [49], (b) [50] e (c) [51]. 15
- Figura 2.6 – Estruturas possíveis de transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) de acordo com a posição relativa dos eletrodos de porta (G), fonte (S) e dreno (D): *bottom gate* (a) *top contact (staggered)* – BGTC ou (b) *bottom contact* (coplanar) – BGBC; *top gate* (c) *bottom contact* – TGBC ou (d) *top contact* – TGTC. Fonte: extraído de [69]. 18
- Figura 2.7 – Perfis de cargas no canal do OTFT em cada uma das regiões de trabalho do dispositivo, (a) corte, (b) triodo, (c) transição triodo/saturação e (d) saturação. 21
- Figura 2.8 – Curva de (a) saída e (b) transferência de OTFT modo depleção, fabricado com semiconductor orgânico tipo “p”. No gráfico são apresentadas as regiões de trabalho do transistor limitadas por V_T (na cor vermelha), $V_{DS,sat} = V_{GS} - V_T$ e $V_{GS,sat} = V_T + V_{DS}$ (na cor azul). 22

Figura 2.9 – Comparação do processo de reconhecimento de uma amostra pelo sistema biológico e eletrônico. Fonte: adaptado de [131].	28
Figura 3.1 – Estrutura química do (a) monômero do semiconductor orgânico tipo “p” PBTTT-C14 e (b) do solvente utilizado DCB. Fonte: <i>Sigma Aldrich</i> , (2016).	31
Figura 3.2 – Estrutura química dos monômeros dos polímeros utilizados como dielétrico (a) PVP, (b) PMF e (c) do solvente PGMEA. Fonte: <i>Sigma Aldrich</i> , (2019).	31
Figura 3.3 – Imagem da fotomáscara, desenhada em AutoCAD, utilizada na definição (a) dos eletrodos de fonte/dreno e (c) porta, dos OTFTs fabricados. Detalhe das geometrias (b) fonte/dreno interdigitados e (d) porta. No zoom da imagem (b) somente aparecem 5 pares de dígitos dos eletrodos de fonte/dreno.	39
Figura 3.4 – Imagem detalhada das diversas camadas que formam o dispositivo, mostrando a configuração BGBC dos OTFTs fabricados sobre substrato de (a) silício e (b) vidro.	40
Figura 3.5 – Imagem do sistema de caracterização de dispositivos semicondutores do laboratório do GEM, formado por caixa preta, sistema óptico, micromanipuladores e pontas de provas triaxiais.	43
Figura 3.6 – Imagem do dispositivo utilizado para caracterizar os transistores dentro da câmara de luvas do laboratório do GEM.	44
Figura 3.7 – Curva de g_m vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo “p”, utilizada no cálculo da mobilidade dos portadores na região de triodo.	46
Figura 3.8 – Curva da raiz quadrada de I_{DS} vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo “p”, utilizada no cálculo da mobilidade dos portadores na região de saturação.	47
Figura 3.9 – Curva da segunda derivada de I_{DS} vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo “p”, utilizada no cálculo da tensão de limiar V_T .	48
Figura 3.10 – Curva da corrente pelo canal I_{DS} em função da tensão na porta V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo “p”, utilizada no cálculo das correntes I_{ON} , I_{OFF} e da relação entre elas I_{ON} / I_{OFF} .	49

Figura 3.11 – Curva da $\log_{10} I_{DS} $ vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo "p", utilizada no cálculo da inclinação da região de sublimiar SS	50
Figura 3.12 – Curva da R_{Tot} vs. L de um transistor BGBC sobre substrato de Si tipo "p", com semiconductor orgânico PBTTT-C14 tipo "p", utilizada no cálculo da R_S e μ_{eff} . As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.	53
Figura 3.13 – Estruturas químicas dos analitos utilizados nas medidas dos OTFTs com sensores de gás. redesenhado no <i>software</i> ChemLab 19.1.....	55
Figura 3.14 – Imagem mostrando o sistema de medida de gás do GEM. Aparecem os rotômetros e chaves, o borbulhador de vidro, a câmara para sensores químicos, caixa para caracterização de OTFTs e o sensor de umidade.	57
Figura 3.15 – Imagem mostrando a caixa do sistema de caracterização de OTFTs do GEM. Aparecem (a) a câmara onde são medidos os OTFTs, (b) as chaves e orifícios de entrada (<i>in</i>) e saída (<i>out</i>), com as tomadas de latão e as mangueiras de borracha.	59
Figura 3.16 – Curva da corrente pelo canal I_{DS} em função da tensão na porta V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo "p", utilizado como sensor de gás.....	60
Figura 3.17 – Sistema de multiplexação e caracterização elétrica, medição de resistência e capacitância, dos sensores de gás.	62
Figura 4.1 – Aspecto das soluções preparadas com o semiconductor orgânico PBTTT-C14 no solvente DCB (6 mg/mL), depositadas acima dos substratos de vidro de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, antes de começar o processo de centrifugação (a), (b) e (c) com e (d), (e) e (f) sem aquecimento prévio à deposição. Imagens do sistema óptico de MFA Bruker, dos respectivos filmes obtidos (b) e (e) via centrifugação; (c) e (f) <i>drop casting</i> . Largura do ponta de MFA $\sim 35 \mu\text{m}$	65
Figura 4.2 – Gráficos de (a) Absorbância e (b) Absorbância normalizada vs. lambda de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de soluções em DCB e depositados sobre substratos de vidro.	66
Figura 4.3 – Gráfico do comportamento (a) do valor máximo de absorbância ($Abs_{m\acute{a}x}$) e (b) do valor de lambda correspondente (λ_{CP}) vs. a secagem praticada nos filmes obtidos a partir de soluções do semiconductor orgânico PBTTT-C14 em DCB.	68

Figura 4.4 – Gráficos de (a) Absorbância e (b) Absorbância normalizada <i>vs.</i> λ de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de soluções em DCB, sem e com filtragem, e depositados sobre substratos de vidro.	70
Figura 4.5 – Gráfico do comportamento (a) do valor máximo de absorbância ($Abs_{m\acute{a}x}$) e (b) do valor de lambda correspondente (λ_{CP}) dos filmes <i>vs.</i> a concentração da solução do polímero orgânico PBTTT-C14 em DCB.	72
Figura 4.6 – Gráfico do comportamento do valor máximo de absorbância ($Abs_{m\acute{a}x}$) e do valor de lambda correspondente (λ_{CP}) dos filmes <i>vs.</i> a rotação de deposição da solução do polímero orgânico PBTTT-C14 em DCB.	74
Figura 4.7 – Gráfico da intensidade <i>vs.</i> o deslocamento Raman de filmes de PVP misturado com o agente reticulante PMF na proporção (a) 1:0 e (b) 1:5 obtidos a partir de soluções em PGMEA e depositados sobre substratos de vidro.	76
Figura 4.8 – Gráfico da intensidade <i>vs.</i> o deslocamento Raman de filmes de PBTTT-C14 obtido a partir de solução em DCB e depositados sobre substratos de vidro.....	77
Figura 4.9 – (a) Estruturas químicas do PVP e PMF mostrando os grupos funcionais que interagem durante o processo de reticulação. Gráfico da transmitância <i>vs.</i> o número de onda de filmes de PVP misturado com o agente reticulante PMF na proporção (b) 1:0 e (c) 1:5 obtidos a partir de soluções em PGMEA e depositados sobre substratos de silício.....	79
Figura 4.10 – Gráfico da transmitância <i>vs.</i> o número de onda de filme de PBTTT-C14 obtidos a partir de soluções em DCB e depositados sobre substratos de silício.....	80
Figura 4.11 – Fotografias de um filme (a) úmido, logo após a deposição, e (b) seco, depois do tratamento térmico a 150 °C durante 20 minutos sobre chapa quente. Micrografias, geradas com o sistema óptico do MFA, de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de soluções em DCB (c) com e (d) sem aquecimento depositadas por centrifugação. Largura do ponta de MFA ~35 μ m.	81
Figura 4.12 – Imagens de MFA, usando <i>tapping mode</i> , da superfície de filmes de PVP:PMF com proporção (a) 1:0 e (b) 1:5 obtidos a partir de uma solução em PGMEA depositada por centrifugação sobre substrato de vidro. Em ambos os filmes foi feito um processo de secagem de 100 °C / 10 min seguido de 175 °C / 120 min sobre chapa quente.....	82

Figura 4.13 – Micrografias de MFA por <i>tapping mode</i> da superfície de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de uma solução em DCB depositada por centrifugação a 600 rpm/60s sobre substrato de vidro e com os seguintes procedimentos de secagem: (a) A, (b) EA, (c) H80, (d) E80, (e) H150, (f) E150 e (g) H150N a uma concentração de 6 mg/mL; (h) H150N a 8 mg/mL. As imagens têm dimensões de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$	83
Figura 4.14 – Gráfico do comportamento da espessura dos filmes vs. a concentração das soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.	85
Figura 4.15 – Gráfico do comportamento (a) da espessura e (b) da rugosidade dos filmes vs. a concentração da solução do polímero orgânico PBTTT-C14 em DCB. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.	87
Figura 4.16 – Gráfico do comportamento da espessura dos filmes vs a rotação de deposição das soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA depositadas sobre substrato de vidro. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.	89
Figura 4.17 – Gráfico do comportamento da (a) espessura e da (b) rugosidade dos filmes obtidos a partir de diferentes processos de secagem vs. a rotação de deposição da solução do semiconductor orgânico PBTTT-C14 em DCB. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.....	90
Figura 4.18 – Gráfico do comportamento da espessura vs. o tempo de tratamento com plasma do filme obtido a partir de soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.	92
Figura 4.19 – Gráficos do comportamento da espessura (valor inicial subtraído do valor final) do filme obtido a partir de soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA após exposição a solvente, (a) por imersão em temperatura ambiente e (b) por centrifugação com aquecimento.....	94
Figura 4.20 – Gráficos do comportamento (a) da espessura e (b) da rugosidade vs. a secagem praticada nos filmes obtidos a partir de soluções do polímero orgânico PBTTT-C14 em DCB.	96

Figura 4.21 – Espectro XRD, intensidade vs. o ângulo de incidência do feixe sobre o filme de semiconductor orgânico PBTTT-C14 obtido a partir de solução em DCB e depositados sobre substrato de vidro.	98
Figura 4.22 – Curva da capacitância vs. tensão do capacitor (a) MIS e (b) MIM fabricado com dielétrico orgânico PVP:PMF num transistor BGBC com semiconductor tipo “p” PBTTT-C14.	100
Figura 4.23 – Curva da densidade de corrente de fuga vs. o campo elétrico na porta do transistor BGBC, semiconductor tipo “p”, sobre vidro.	101
Figura 4.24 – Curva do módulo da impedância e da fase vs. frequência do capacitor MIM de PVP:PMF.	103
Figura 4.25 – Imagens dos OTFTs fabricados, (a) substrato de vidro, (b) eletrodos de porta e dielétrico orgânico (transparente), (c) eletrodos de fonte e dreno em cima do dielétrico e (d) semiconductor orgânico PBTTT-C14 (roxo translúcido). Imagens de microscópio óptico (e) dos eletrodos de porta, fonte e dreno antes da deposição do semiconductor. Micrografias de MFA (100×100 μm) das estruturas interdigitadas utilizadas nos eletrodos de fonte/dreno (f) 2D e (g) 3D.	104
Figura 4.26 – Curva (a) I_{DS} vs. V_{DS} para valores constantes de V_{GS} e (b) I_{DS} vs. V_{GS} para valores constantes de V_{DS} . OTFT com configuração BGBC sobre substrato de vidro, eletrodos de porta, fonte e dreno fabricados com Ni:Cr/Au e PBTTT-C14 como semiconductor orgânico.	105
Figura 4.27 – Curvas da R_{Tot} vs. L para OTFTs BGBC fabricados sobre substratos de Si/SiO ₂ , para diferentes valores de $V_G - V_T$. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.	108
Figura 4.28 – Características transferenciais antes e depois do estresse de polarização dos OTFTs sobre (a) vidro e (b) silício.	110
Figura 4.29 – Corrente de dreno normalizada vs. tempo para OTFT sobre silício durante estudo de estresse de polarização, (a) V_{GS} de 0 a -5 V para $V_{DS} = -0,5$ V e (b) V_{DS} de -0,1 a -1 V para $V_{GS} = -5,0$ V.	113

Figura 4.30 – Corrente de dreno <i>vs.</i> tempo para OTFT sobre vidro durante estudo de estresse de polarização, (a) V_{GS} de 0 a -5 V para $V_{DS} = -0,5$ V e (b) V_{DS} de -0,1 a -1 V para $V_{GS} = -5,0$ V.	115
Figura 4.31 – Estrutura do OTFT sobre substrato de vidro e com dielétrico PVP:PMF, utilizado como sensor químico nas medições em meio gasoso.	117
Figura 4.32 – Curva de transferência do OTFT obtida para a medida de N_2 + analito (símbolos coloridos) e do <i>reset</i> N_2 puro (símbolos em preto), ambos em fluxo contínuo, (a) UR e (b) Isoborneol.	119
Figura 4.33 – Resposta dos OTFTs como sensores à UR em ambos substratos, (a) vidro e (b) silício.	122
Figura 4.34 – Resposta aos analitos gasosos do OTFT usado como sensor de gás, com PVP:PMF sobre substrato de vidro.	124
Figura 4.35 – Sensibilidade aproximada a 10 ppm para álcoois e analitos dissolvidos em álcoois.	126
Figura 4.36 – Imagens dos sensores químicos utilizados neste trabalho. O <i>zoom</i> no último sensor é uma imagem de microscópio óptico com os detalhes dos eletrodos interdigitados.	127
Figura 4.37 – Resposta à umidade relativa dos sensores químicos fabricados sobre substrato de vidro.	128
Figura 4.38 – Resposta aos analitos gasosos dos sensores químicos sobre substrato de vidro.	129
Figura 4.39 – Imagem do OTFT sobre vidro usado como sensor de gás (foto da direita) após um mês de medidas, ressaltando-se uma mudança na cor do filme semiconductor, produto da exposição aos analitos gasosos.	130
Figura 4.40 – Gráfico PCA <i>biplot</i> , (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i> , obtido a partir dos parâmetros elétricos do OTFT usado como sensor de gás.	132

Figura 4.41 – Gráfico PCA *biplot*, (a) *scores* e (b) *loadings*, obtido a partir dos parâmetros elétricos do OTFT e da variação da *R* do sensor químico SQ (obtenção do filme fino de PBTTT-C14 idêntico ao do OTFT). 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resumo dos valores de e e Rq dos filmes obtidos, a partir de soluções de PBTTT-C14 / DCB, para cada um dos processos de secagem praticadas após a deposição por centrifugação a 600 rpm.	84
Tabela 4.2 – Resumo da tendência de variação, nos filmes de PBTTT-C14, da $Abs_{\text{máx}}$, λ_{CP} , espessura média e rugosidade RMS em relação ao tipo de secagem realizada para filmes depositados por centrifugação a 600 rpm/60 s a partir de uma solução de concentração de 6 mg/mL em DCB.	97
Tabela 4.3 – Resumo dos parâmetros elétricos calculados nos transistores fabricados tanto em substrato de vidro quanto de silício.	107
Tabela 4.4 – Resumo dos parâmetros elétricos calculados nos OTFTs antes e depois do estresse de polarização.	111
Tabela 4.5 – Resumo dos parâmetros do ajuste exponencial da corrente de dreno de OTFTs sobre substratos de silício em função do estresse de polarização durante 300 s.	114
Tabela 4.6 – Resumo dos parâmetros do ajuste exponencial da corrente de dreno de OTFTs sobre substratos de vidro em função do estresse de polarização durante 300 s.	116
Tabela 4.7 – Resumo dos parâmetros elétricos calculados nos transistores utilizados como sensores químicos. Todos têm configuração BGBC.	120

LISTA DE SÍMBOLOS

β – Parâmetro de dispersão envolvendo a profundidade, em energia, da distribuição de armadilhas

ϵ_{ox} – Permissividade elétrica do dielétrico [F/cm]

ϵ_0 – Permissividade elétrica do vácuo [$\sim 8,85 \times 10^{-14}$ F/cm]

θ – Ângulo de incidência do raio X [°]

λ – Comprimento de onda [nm]

λ_{CP} – Comprimento de onda da absorbância máxima [nm]

λ_{Sh} – Comprimento de onda do *shoulder* na curva de absorbância [nm]

μ – Mobilidade dos portadores de carga [cm^2/Vs]

μ_e – Mobilidade dos portadores de carga negativa ou elétrons [cm^2/Vs]

μ_p – Mobilidade dos portadores de carga positiva ou lacunas [cm^2/Vs]

$\mu_{\text{p,tri}}$ – Mobilidade dos portadores de carga na região de triodo [cm^2/Vs]

$\mu_{\text{p,sat}}$ – Mobilidade dos portadores de carga na região de saturação [cm^2/Vs]

$\mu_{\text{tri,eff}}$ – Mobilidade efetiva dos portadores de carga na região de triodo [cm^2/Vs]

ν_r – Frequência da luz espalhada [1/s]

ν_0 – Frequência da luz incidente [1/s]

$\Delta\nu$ – Frequência Raman [1/s]

ρ – Densidade de um líquido [g/cm^3]

τ – Tempo característico relacionado à relação de carga armadilha/relaxação (*trapping/relaxation*) [s]

Abs. – Absorbância [u.a.]

Abs.máx – Absorbância máxima [u.a.]

c – Velocidade da luz no vácuo [$\sim 3 \times 10^{10}$ cm/s]

C – Capacitância [F]

$C_{\text{inversão}}$ – Capacitância da região de corte num FET [F]

C_{ox} – Capacitância do dielétrico por unidade de área [F/cm^2]

C_{ins} – Capacitância por unidade de área da estrutura do dielétrico [F/m^2]

d – Distância entre os planos atômicos [nm]

e – Espessura do semiconductor orgânico [nm]

G – Condutância [$1/\Omega$]

g_d – Condutância do OTFT [$1/\Omega$]

g_m – Transcondutância do OTFT [$1/\Omega$]

$g_{m,m\acute{a}x}$ – Transcondut\ancia m\axima do OTFT [$1/\Omega$]
 HS – Histerese [V]
 I_{DS} – Corrente entre dreno e fonte [A]
 I_D – Corrente entre dreno e fonte medida [A]
 I_{GS} – Corrente entre porta e fonte [A]
 I_G – Corrente entre porta e fonte medida [A]
 I_{OFF} – Corrente em corte do transistor [A]
 I_{ON} – Corrente em opera\c3o\do transistor [A]
 $I_{ON/OFF}$ – Modula\c3o\de corrente do transistor [A/A]
 k – Constante diel\etrica relativa do diel\etrico
 k_B – Constante de Boltzmann [$\sim 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg/ s}^2 \text{ K}$]
 L – Comprimento do canal [μm]
 L_M – Comprimento do canal na m\ascara fotolitogr\afica [μm]
 L_D – Comprimento do canal no desenho em CAD [μm]
 M_W – Massa molar [g/mol]
 N_{it} – Densidade de armadilhas [$\text{eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$]
 N_{trap} – Cargas aprisionadas na interface
 q – Carga elementar do el\ectron [$\approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$]
 R – Resist\encia [Ω]
 R_{ON} – Resist\encia do TFT em regime triodo [Ω]
 R_S – Resist\encia s\erie [Ω]
 R_{ch} – Resist\encia do canal do OTFT [Ω]
 Rq – Rugosidade do semiconductor org\ânico [nm]
 SS – Inclina\c3o\da regi\c3o\de sublimiar [V/dec]
 T – Temperatura [K]
 V_{DS} – Tens\c3o\entre dreno e fonte [V]
 V_{GS} – Tens\c3o\entre porta e fonte [V]
 V_T – Tens\c3o\de limiar [V]
 W – Largura do canal [μm]
 W_M – Largura da regi\c3o\de deple\c3o\ [nm]
 W_D – Largura do canal no desenho em CAD [μm]
 x_{ox} – Espessura do diel\etrico [nm]
 Z – Imped\ancia [Ω]

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BGBC – *Bottom Gate - Bottom Contact*

BS – *Bias stress* (estresse de polarização)

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CB – Clorobenzeno

CF – Clorofórmio

D – Eletrodo de dreno (ou *drain*) do transistor

DC – Corrente contínua ou constante (*direct current*)

DCB – 1,2-Diclorobenzeno

DI – Água deionizada

EN – *Electronic nose*

EO – Eletrônica orgânica

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

ETA – Etanol

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FET – *Field-Effect Transistor* (transistor de efeito de campo)

FTIR – *Fourier-transform infrared*

G – Eletrodo de porta (ou *gate*) do transistor

GEO – *Geosmin* (Geosmina)

GEM – Grupo de Eletrônica Molecular

HMDS – Hexametildissilazana

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado de maior energia)

HPLC – *High-performance liquid chromatography*

ISFETs – *Ion-Selective Field Effect Transistors*

IB – Isoborneol

IB-MET – Isoborneol dissolvido em Metanol

IPA – Isopropanol

LME – Laboratório de Microeletrônica

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular desocupado de menor energia)

MET – Metanol

MES – *Ministerio de Educación Superior (Cuba)*

MFA – Microscopia de Força Atômica

MIB – *2-Methylisoborneol*

MIM – *Metal-Isolator- Metal capacitor* (capacitor metal/isolante/ metal)

MIS – *Metal-Isolator-Semiconductor capacitor* (capacitor metal/isolante/semicondutor)

MISFET – *Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistors*

MUX – Multiplexador

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

sccm – *Standard cubic centimeters per minute*

OLEDs – *Organic Light Emissor Diode*

OSCs – *Organic Solar Cells*

OTFT – *Organic Thin Film Transistor* (Transistor orgânico de filmes finos)

PANI/PSS – *Polyaniline and sulfonated polystyrene*

PBTTT-C14 – *Poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)*

PC – *Principal Component* (Componente principal)

PCA – *Principal Component Analysis* (Análise das componentes principais)

PGMEA – *Propylene glycol monomethyl ether acetate*

P3HT – *Poly-3-hexylthiophene*

PLED – *Polymeric Light-Emitting Diodes*

PMF – *Poly(melamine-co-formaldehyde)*

PTFE – *Polytetrafluoroethylene*

PVP – *Poly-4-vinylphenol*

PSI – Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

ppm – Partes por milhão

RMS – *Root Mean Square* (valor quadrático médio)

S – Eletrodo de fonte (ou *source*) do transistor

SAM – *Self-Assembled Monolayer* (monocamada automontada)

TOL – Tolueno

UP – Água ultrapura

UR – Umidade relativa

USP – Universidade de São Paulo

UV-vis – Espectroscopia de ultravioleta-visível

XRD – *X-rays Diffraction*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
1.1. Alguns semicondutores orgânicos usados pelo GEM	7
1.2. Justificativa.....	8
1.3. Objetivos.....	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1. Materiais orgânicos usados na eletrônica	11
2.2. Mecanismos de transporte de cargas em polímeros	13
2.3. Estudos ópticos, de superfície e estruturais em materiais orgânicos	16
2.4. Dispositivos eletrônicos fabricados com materiais orgânicos.....	17
2.5. Transistores de filme fino orgânico – OTFTs	18
2.5.1. Princípio de funcionamento de um transistor FET	19
2.5.2. Técnicas de deposição dos materiais orgânicos na fabricação de OTFTs	24
2.5.3. Técnicas utilizadas para estudos ópticos, morfológicos e estruturais de polímeros	24
2.5.4. Parâmetros elétricos de interesse nos OTFTs	25
2.6. Sensores fabricados com transistores orgânicos.....	26
2.7. Arranjo de sensores ou narizes eletrônicos.....	27
2.7.1. Processamentos dos dados obtidos dos narizes	28
2.7.2. Aplicações dos narizes eletrônicos	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Seleção do semicondutor orgânico	30
3.2. Formação do filme fino orgânico	30
3.2.1. Polímeros e solventes utilizados nas soluções	30
3.2.2. Substrato utilizado para a deposição das soluções.....	31
3.2.3. Preparação das soluções dos materiais orgânicos.....	32
3.2.4. Deposição das soluções via centrifugação.....	33
3.2.5. Processos de secagem dos filmes finos obtidos.....	34
3.3. Estudo óptico, morfológico e estrutural dos filmes orgânicos	35
3.3.1. Espectroscopia de ultravioleta–visível.....	35
3.3.2. Espectroscopia Raman.....	35
3.3.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	36
3.3.4. Microscopia de Força Atômica.....	36
3.3.5. Espectroscopia por difração de raios X	37

3.4.	Fabricação dos OTFTs	38
3.4.1.	Projeto das máscaras para a obtenção dos eletrodos de porta, fonte e dreno	38
3.4.2.	Configurações utilizadas	40
3.4.3.	Materiais usados nos eletrodos de porta, fonte e dreno.....	40
3.5.	Estudo elétrico nos OTFTs.....	42
3.5.1.	Sistema de medição utilizado na caracterização dos OTFTs	42
3.5.2.	Cálculo da mobilidade dos portadores	45
3.5.3.	Extração da tensão de limiar	48
3.5.4.	Extração das correntes “ON” e “OFF” e cálculo da relação entre elas.....	48
3.5.5.	Cálculo da inclinação da região de sublimiar.....	49
3.5.6.	Cálculo da resistência série	51
3.5.7.	Cálculo da constante dielétrica do dielétrico orgânico.....	53
3.6.	Estudo elétrico dos OTFTs como sensores de gás	54
3.6.1.	Analitos utilizados na caracterização	55
3.6.2.	Sistema de medição utilizado na caracterização dos OTFTs como sensores de gás	56
3.6.3.	Cálculo dos parâmetros elétricos dos OTFTs.....	59
3.7.	Estudo elétrico dos sensores químicos de gás.....	61
3.7.1.	Analitos utilizados na caracterização dos sensores químicos de gás	61
3.7.2.	Sistema de medição utilizado na caracterização dos sensores químicos de gás ..	62
3.7.3.	Extração da resistência e capacitância dos sensores químicos de gás.....	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1.	Caracterização óptica, morfológica e estrutural dos filmes finos fabricados.....	64
4.1.1.	Apresentação e análise dos resultados do estudo óptico de espectroscopia UV-visível.....	65
4.1.1.1.	Efeito dos processos de secagem sobre a absorbância dos filmes	65
4.1.1.2.	Efeito da filtragem das soluções sobre a absorbância dos filmes.....	69
4.1.1.3.	Efeito da concentração das soluções sobre a absorbância dos filmes	71
4.1.1.4.	Efeito da rotação de deposição das soluções sobre a absorbância dos filmes.....	73
4.1.2.	Apresentação e análise dos resultados do estudo óptico de espectroscopia Raman	75
4.1.3.	Apresentação e análise dos resultados do estudo óptico de espectroscopia FTIR	77
4.1.4.	Apresentação e análise dos resultados do estudo morfológico de MFA.....	80

4.1.4.1.	Efeito dos processos de secagem na morfologia dos filmes orgânicos	81
4.1.4.2.	Efeito da concentração das soluções sobre a espessura e rugosidade dos filmes orgânicos.....	85
4.1.4.3.	Efeito da rotação de deposição das soluções sobre a espessura e rugosidade dos filmes orgânicos.....	88
4.1.4.4.	Efeito do tempo de tratamento por plasma de O ₂ na espessura dos filmes de PVP:PMF.....	91
4.1.4.5.	Efeito do contato com solventes na espessura dos filmes de PVP:PMF.....	92
4.1.4.6.	Efeito dos processos de secagem na espessura e rugosidade dos filmes do semicondutor.....	95
4.1.5.	Apresentação e análise dos resultados do estudo estrutural de espectroscopia XRD	98
4.2.	Caracterização elétrica dos dispositivos fabricados	99
4.2.1.	Cálculo da constante dielétrica e da corrente de fuga no dielétrico orgânico.....	99
4.2.2.	Cálculo dos parâmetros elétricos dos OTFTs fabricados	103
4.2.3.	Cálculo dos parâmetros elétricos nos OTFTs após o efeito do estresse de polarização.....	109
4.2.4.	Cálculo das variações dos parâmetros elétricos nos OTFTs como sensores de gás	117
4.2.5.	Cálculo das variações dos parâmetros elétricos nos sensores de gás	126
4.2.6.	Apresentação e análise dos gráficos PCA obtidos no nariz eletrônico.....	130
5.	CONCLUSÕES	136
6.	TRABALHOS FUTUROS	139
	PUBLICAÇÕES RELACIONADAS à tese:	140
	APÊNDICES.....	142
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151

1. INTRODUÇÃO

A Universidade de São Paulo (USP) é sede de um importante número de grupos de pesquisa que mantêm a qualidade da ciência no Brasil com um alto prestígio tanto em nível nacional quanto mundial. O Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) tem sede no Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) da Escola Politécnica da USP (EPUSP), e vem trabalhando com semicondutores orgânicos e eletrônica molecular desde o ano 2011.

O GEM tem desenvolvido pesquisas em microeletrônica e eletrônica molecular. Atua nas seguintes áreas: diodos emissores de luz poliméricos (PLED – *Polymeric Light-Emitting Diodes*), diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs – *Organic Light Emissor Diode*), transistores de filme fino orgânico (OTFTs – *Organic Thin Film Transistor*), métodos de fabricação em microeletrônica, sensores, nanotecnologia, polímeros conjugados, língua e nariz eletrônicos, sensores químicos, células solares orgânicas (OSCs – *Organic Solar Cells*), automatização de deposição por automontagem, deposição de polímeros por jato de tinta, nano impressão (*nanoprint*), centrifugação (*spin coating*), *drop casting* e mais recentemente *blade coating* (2020). Informação extraída do site do grupo na internet <http://gem.webgrupos.com.br/>.

1.1. Alguns semicondutores orgânicos usados pelo GEM

Existe uma grande variedade de materiais orgânicos que são utilizados na eletrônica para a fabricação de diversos dispositivos. Nesta parte, serão apresentados alguns gráficos que demonstram a evolução dos materiais orgânicos aplicados na eletrônica orgânica, assim como o espaço que eles vêm ganhando na indústria e na tecnologia.

No GEM já foram testados uma ampla variedade de materiais orgânicos.

- OSCs: *poly(o-methoxyaniline)* (**POMA**) [1], *poly-3-hexylthiophene* (**P3HT**) / *phenyl C61 butyric acid methyl ester* (**PCBM**) / *pentacene* (**P3HT** / **PCBM** / *pentacene*) [2];
- OTFTs: **POMA** [3], **P3HT** [4], *poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]* (**MDMO-PPV**) [5];
- Sensores químicos: *poly(o-ethoxyaniline)* / *poly(sodium 4-styrene sulfonate)* (**POEA** / **PSS**) [6], *polyaniline* (**PANI**) [7], *poly(3-methylthiophene)* (**PMTh**) e **P3HT** [8], grafeno [9], **PANI** / **PSS** [10];
- Sensores de paladar: **PANI** [11], *polypyrrole* (**PPy**) [11], **PANI** e **PPy** [12];

- OLEDs: terras raras [13], *europium (III)* [14]; *poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]* (**MEH-PPV**) [15]; complexos de *ruthenium* [16], *poly(N-vinylcarbazole)* (**PVK**) [17];
- OTFTs como sensores de paladar: **P3HT** [18];
- OTFTs como sensores de gás: **P3HT** [19]; e
- Língua eletrônica: **PANI** *and derivatives*, *poly (3,4-ethylenedioxythiophene)*, **PPy**, *nickel (II) phthalocyanine*, *sulfonated polystyrene*, *poly(allylamine hydrochloride)* *and sulfonated lignin* [20], **PANI**, **PPy**, **PSS** [7].

1.2. Justificativa

Sistemas eletrônicos fabricados com materiais orgânicos tem a vantagem de possuir custo reduzido, simplicidade na fabricação, biocompatibilidade, possibilidade de serem processados sobre substratos flexíveis e capacidade de cobrirem grandes superfícies. No caso específico dos OTFTs, as técnicas utilizadas para seu processamento são variadas e relativamente simples, se comparadas às empregadas na indústria de componentes eletrônicos a partir de semicondutores inorgânicos. Estes dispositivos podem ser processados em condições ambientes, sem necessidade de sistemas de alto vácuo ou tratamentos térmicos em altas temperaturas. Existe também uma ampla variedade de polímeros semicondutores a serem empregados na eletrônica orgânica. Esta variedade contribui para a pesquisa de sensores dedicados à detecção, na fase gasosa, de analitos que podem impactar na qualidade da água utilizada para o consumo humano.

Os materiais orgânicos apresentam menores valores de mobilidade dos portadores de carga do que o silício monocristalino. No entanto, nos últimos anos, alguns materiais sintetizados acabaram por superar o desempenho obtido com o silício amorfo hidrogenado, o que permitiu o nascimento de diversos produtos eletrônicos para as mais variadas aplicações. Sensores orgânicos apresentam características que o silício não possui, como biocompatibilidade e a possibilidade de serem fabricados sobre substratos flexíveis. Tais características devem ser exploradas futuramente, principalmente na área das ciências da saúde.

A distribuição de água no estado de São Paulo, captada em represas, pode conter resíduos tais como partículas em suspensão ou microorganismos. Após a captação, a água é encaminhada até as Estações de Tratamento de Água (ETA) onde são eliminados estes resíduos até níveis que a tornam potável. Em volta da represa de Guarapiranga moram aproximadamente 1 milhão de pessoas (informação obtida na revista <https://vejasp.abril.com.br/cidades/represa->

[guarapiranga-problemas-ambientais/](#)), sendo que uma parte desta população acaba por despejar o esgoto nesta represa, gerando uma grande quantidade de nutrientes que propiciam o aparecimento de algas. Devido ao excesso de nutrientes presentes na água acontece o fenômeno e eutrofização [21], provocando a proliferação das algas, as quais ao morrer produzem compostos como 2-Metilisoborneol (MIB – *2-Methylisoborneol*) e Geosmina (GEO – *Geosmin*). Estas substâncias, apesar de não ocasionarem nenhum perigo aos consumidores geram gosto e odor desagradáveis à água.

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP, combate eficazmente o aparecimento destas algas e o aparecimento e o aumento dos níveis de MIB e GEO nos reservatórios de captação de água. Este trabalho se insere no monitoramento em tempo real dos níveis inaceitável de alteração do gosto e odor. Este níveis não devem ultrapassar 50 ng/L de GEO e 100 ng/L de MIB, valores considerados toleráveis pelos consumidores [22]. O processo atual de retirada destas moléculas é limitado à colocação de carvão ativado na quantidade proporcional ao nível de contaminação detectado na extensão entre a captação da água na represa de Guarapiranga e a ETA Alto da Boa Vista (ABV). Este processo de descontaminação é caro devido ao volume de água que é movimentado e processado pela companhia. O processo atual de retirada das substâncias está associado à colocação de carvão ativado na captação da água na represa.

A SABESP gostaria de possuir um sistema de sensores para monitorar em tempo real os níveis de MIB e GEO nos reservatórios. Isto possibilitaria acompanhar o aumento da concentração destas moléculas e, assim, agir rapidamente para manter a qualidade do produto fornecido à população. Este trabalho está inserido num projeto FAPESP (13/50440-7) do tipo PITE (Programa de Apoio à Pesquisa em Parceria para Inovação Tecnológica, <https://fapesp.br/pite>) que visa desenvolver um sistema de medição dos níveis de MIB e GEO em tempo real, que possibilite a diminuição do tempo entre o aparecimento de concentrações indesejáveis destas substâncias e a tomada de decisão corretiva por parte da Gestão da ETA ABV. A presente tese é parte fundamental da linha de atuação do referido projeto PITE relacionada ao desenvolvimento de um sistema sensor composto de OTFTs usados como sensores de gás para monitorar os níveis de MIB e GEO em água.

A pesquisa de OTFTs como sensores para medições em meio gasoso contribuirá também para o desenvolvimento de aplicações principalmente na indústria de alimentos, agropecuária e farmacêutica. Devido à possibilidade de integração com outras áreas do conhecimento como Medicina e Química, a existência de uma investigação focada sobre

sensores fabricados a partir de OTFTs servirá de base para trabalhos futuros com enorme potencial comercial.

1.3. Objetivos

O objetivo geral deste projeto é a fabricação de OTFTs, com configuração BGBC sobre substrato de vidro, com dielétrico e semicondutor orgânicos, para usá-los no desenvolvimento de sensores de gás num sistema de nariz eletrônico. Como objetivos específicos têm-se:

- Obtenção e caracterização ótica, morfológica e estrutural de filmes finos de dielétrico e semicondutor orgânicos para uso em OTFTs;
- Fabricação e caracterização elétrica de OTFTs com configuração BGBC que possam ser empregados como sensores químicos em narizes eletrônicos;
- Otimização do desempenho da estrutura de dispositivo que detecte a presença de analitos como Isoborneol (IB – *Isoborneol*), 2-Metilisoborneol (MIB – *2-Methylisoborneol*), Geosmina (GEO – *Geosmin*), em meio gasoso; e
- Estudos de degradação dos materiais semicondutores empregados tanto pelo ambiente quanto pelo analito gasoso. A primeira está relacionada à oxidação das moléculas e dos metais e a segunda à remoção dos filmes e oxidação das moléculas e dos metais devido a aplicação de um potencial em presença de um eletrólito, como a água, e migração de átomos durante operação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Materiais orgânicos usados na eletrônica

A eletrônica orgânica tem ganhado atenção da academia e da indústria nos últimos anos [23]. Uma ampla variedade de novos materiais orgânicos são criados e testados pelos pesquisadores do mundo todo. Estes materiais são compostos principalmente de carbono e podem ser classificados em dois grandes grupos: pequenas moléculas e polímeros conjugados, termo que surge da natureza da alternância entre ligações simples e duplas que formam os átomos de carbono na cadeia principal do material. Nestes materiais, podem-se encontrar os dois tipos de portadores conhecidos: lacunas, características de materiais tipo “*p*”, ou elétrons, característicos de materiais tipo “*n*”. Alguns destes materiais orgânicos podem ter um comportamento tanto tipo “*p*” quanto tipo “*n*” e são conhecidos na literatura como *ambipolares*. Alguns exemplos de polímeros conjugados utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, Figura 2.1, são:

- tipo “*p*”: *poly(3-hexylthiophene)* (**P3HT**) [24]; *poly(3-alkylthiophene)* (**P3AT**), *poly(3,3''-didodecylquaterthiophene)* (**PQT-12**) [25]; *poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl) thieno[3,2-*b*]thiophene)* (**PBTBT**) [24]; *poly(2-methoxy, 5ethyl(20hexyloxy) paraphenylenevinylene)* (**MEH-PPV**), **P-29-DPPDTSE** derivado do *poly-[2,5-bis(2-decyltetradecyl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-(2*H*,5*H*)-dione-(*E*)-(1,2-bis(5-(thiophene-2-yl)selenophen-2-yl)ethene]* (**P-24-DPPDTSE**) [26]; *poly[2,6-(4,4-bis-alkyl-4*H*-cyclopenta-[2,1-*b*;3,4-*b*0]-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)](cyclopenta dithiophene-benzothiadiazole)* (**CDT-BTZ**) [27]; *poly(carbazol-9-yl)phenyl-2-cyanoacrylate)-alt-(2,2'-(1,5-bis(hexyloxy)naphthalene-2,6-diyl)dithiophene)* (**PCCNT**) [28]; *dioctylter thiophene* (**DOTT**) [29]; *poly(3-octylthiophene)* (**P3OT**) [30], *thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione* (**TPD**) [31];
- tipo “*n*”: *pentacenequinone* [32]; *bisthiadiazole-fused tetraazapentacene quinone* [33];
- ambipolar: *poly(2,5-bis (2-decyltetradecyl)-3-(5-(dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*] thiophene-2-yl)-thiophen-2-yl)-6-(thiophene-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]-pyrrole-1,4-dione)* (**pDTTDPP-DT**) [34]; *polyazine containing diketopyrrolopyrrole* (**DPP**) moiety, (**PDBTAZ**) [35].

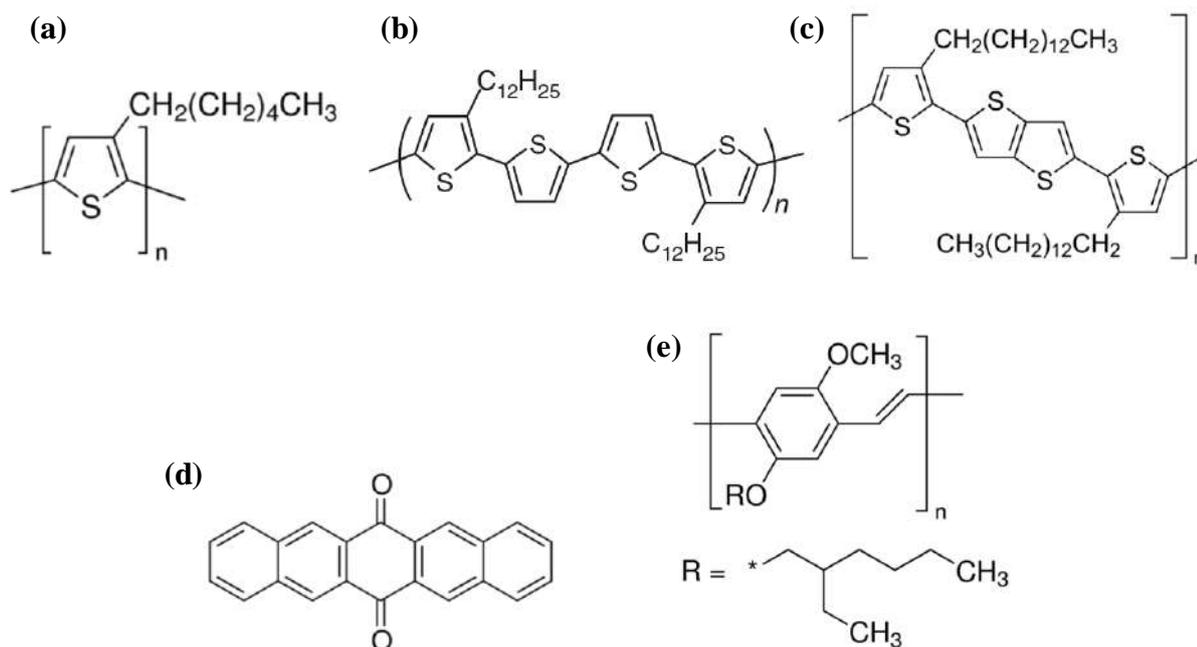


Figura 2.1 – Estruturas químicas de alguns polímeros conjugados usados na fabricação de dispositivos orgânicos: (a) P3HT, (b) PQT-C12, (c) PBTBT-C14, (d) 6,13-pentacenequinone e (e) MEH-PPV. Fonte: Sigma Aldrich (2016).

Exemplos de pequenas moléculas, Figura 2.2, utilizadas também na fabricação das diversas camadas presentes em dispositivos eletrônicos são:

- tipo “p”: 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (**C8-BTBT**) [36]; copper phthalocyanine (**CuPc**) [37]; 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (**TIPS-pentacene**) [38];
- tipo “n”: **C₆₀-fullerene** [39]; [6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (**PC₆₁BM**) [40]; 1,4,5,8-naphthalene diimide (**NDI**) [41]; **perylene diimide** [42]; diketopyrrolopyrrole (**DPP**) [43]; 2,8-difluoro 5,11-triethylsilylethynyl anthradithiophene (**diF-TES ADT**) [44]; N,N8-dioctyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide (**PTCDI-C8H**) [45]; e
- ambipolar: **isoindigos** [46].

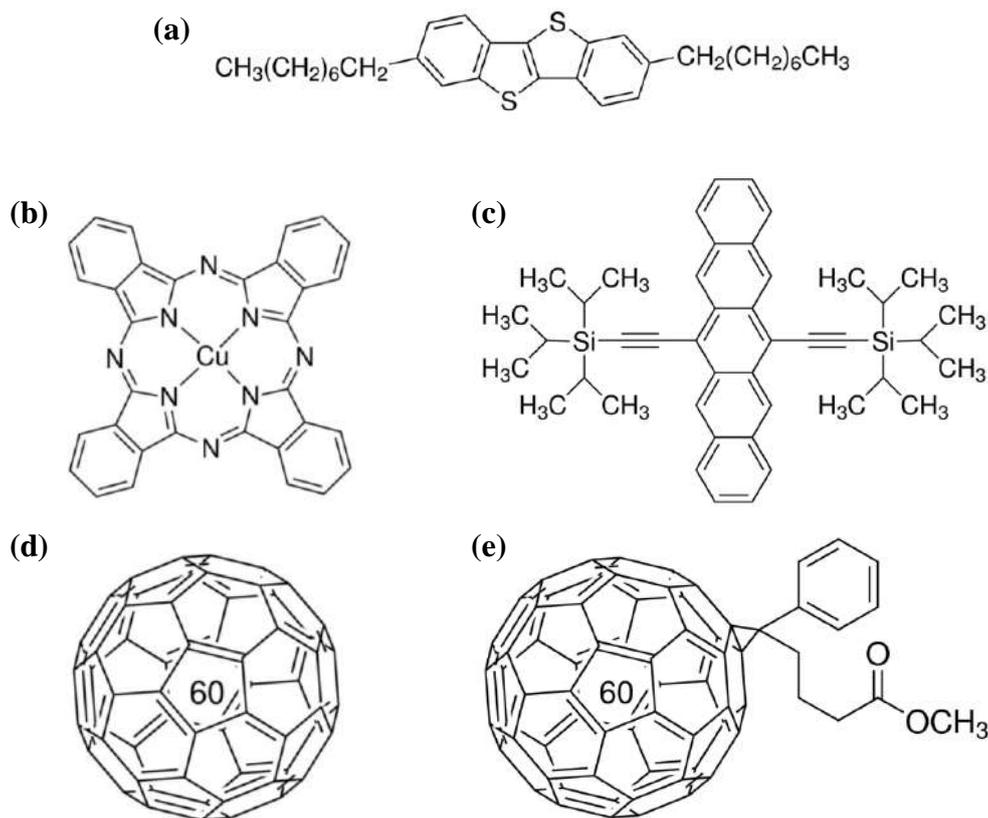


Figura 2.2 – Estruturas químicas de algumas pequenas moléculas usadas na fabricação de dispositivos orgânicos: (a) BTBT-C8, (b) CuPc, (c) TIPS-pentacene, (d) C60-fullerene, e (e) PC61BM. Fonte: Sigma Aldrich (2016).

2.2. Mecanismos de transporte de cargas em polímeros

Os polímeros são formados principalmente pelo elemento carbono (C) da tabela periódica. Este elemento possui 6 elétrons na sua estrutura atômica os quais tem uma distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. O orbital atômico é a região do espaço onde há uma maior probabilidade de se encontrar um elétron em um átomo, calculada por uma função matemática. O orbital “s” tem uma distribuição esférica e o “p”, uma distribuição lobular nos três eixos ‘px’, ‘py’ e ‘pz’. No caso do carbono, este último orbital encontra-se energeticamente incompleto, já que possui somente 2 elétrons disponíveis, então, um dos dois elétrons do orbital 2s ocupa o 2pz. Isto provoca um estado excitado que propicia o surgimento de orbitais “sp” híbridos, Figura 2.3, que proporcionam a estabilidade energética do átomo.

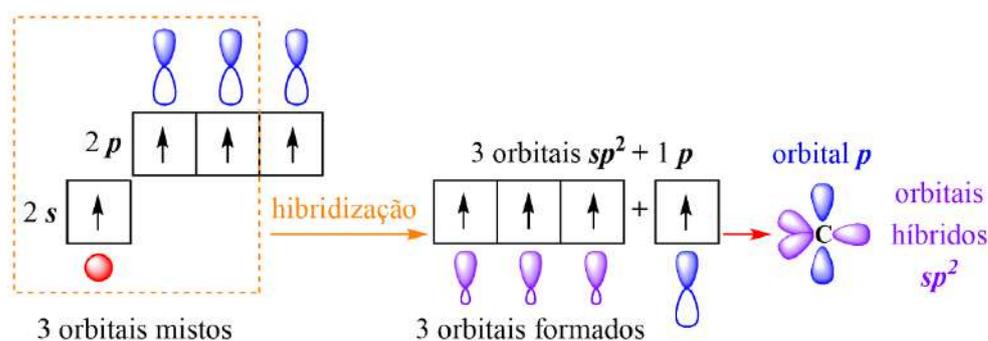


Figura 2.3 – Orbitais puros e mistos mostrando a hibridização sp^2 do carbono presente em moléculas conjugadas orgânicas. Fonte: adaptado de <https://www.chemistrysteps.com/sp3-sp2-and-sp-hybridization-organic-chemistry/>, redesenhado no software ChemLab 19.1.

As moléculas π -conjugadas dos polímeros semicondutores possuem hibridização sp^2 . Devido à alternância de ligações duplas, Figura 2.4, aparecem estados deslocalizados com portadores de cargas livres. Estes são responsáveis pela condução da corrente elétrica quando submetidos a um campo elétrico.

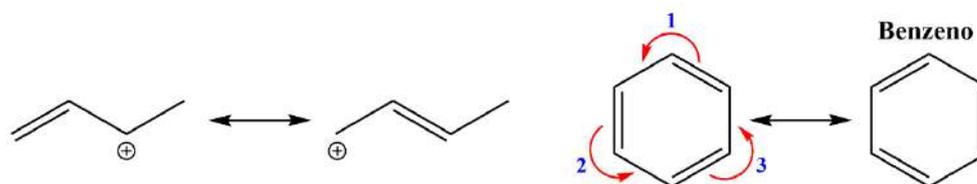


Figura 2.4 – Ligações simples e duplas em polímeros conjugados e deslocalização de ligações π , criando assim portadores livres. Fonte: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Delocalization_of_Electrons](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Delocalization_of_Electrons), redesenhado no software ChemLab 19.1.

Estes estados deslocalizados surgem como produto da superposição das ligações π de um átomo com o vizinho, perpendiculares ao plano principal da molécula, formando uma nuvem eletrônica na parte superior e inferior ao plano. O orbital que possui os elétrons menos energéticos é conhecido como orbital molecular HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*. Os portadores no HOMO possuem baixa energia e podem ser promovidos a um novo nível, onde se movimentariam através da molécula. Este último nível é conhecido como LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* e é onde se encontram os elétrons de maior energia. O HOMO seria o análogo à banda de valência e o LUMO à de condução, num semicondutor inorgânico. No caso do semicondutor orgânico PBTTT-C14 o LUMO e HOMO possuem valores de -3,1 e -5,2 eV, respectivamente [47].

A direção de movimento dos portadores de carga no filme pode ser paralela à cadeia principal do polímero (*conjugation* ou *backbone direction*) ou perpendicular (*π - π stacking direction*). O primeiro é realizado dentro da cadeia polimérica (*intra-chain*), e o segundo acontece tanto entre cadeias poliméricas (*inter-chain*), Figura 2.5 (a), quanto na direção do empilhamento lamelar (*lamellar* ou *alkyl stacking*), Figura 2.5 (b). A movimentação dos portadores nas direções paralela e perpendicular é mais rápida do que na lamelar, as distâncias são menores nas duas primeiras direções (3,68 Å) do que na terceira (21,3 Å), Figura 2.5 (c). Isto proporciona que os portadores submetidos a uma diferença de potencial possuam uma maior mobilidade dos portadores nestas direções (paralela e perpendicular), sendo mais rápida a condução ao longo da cadeia principal da molécula [48].

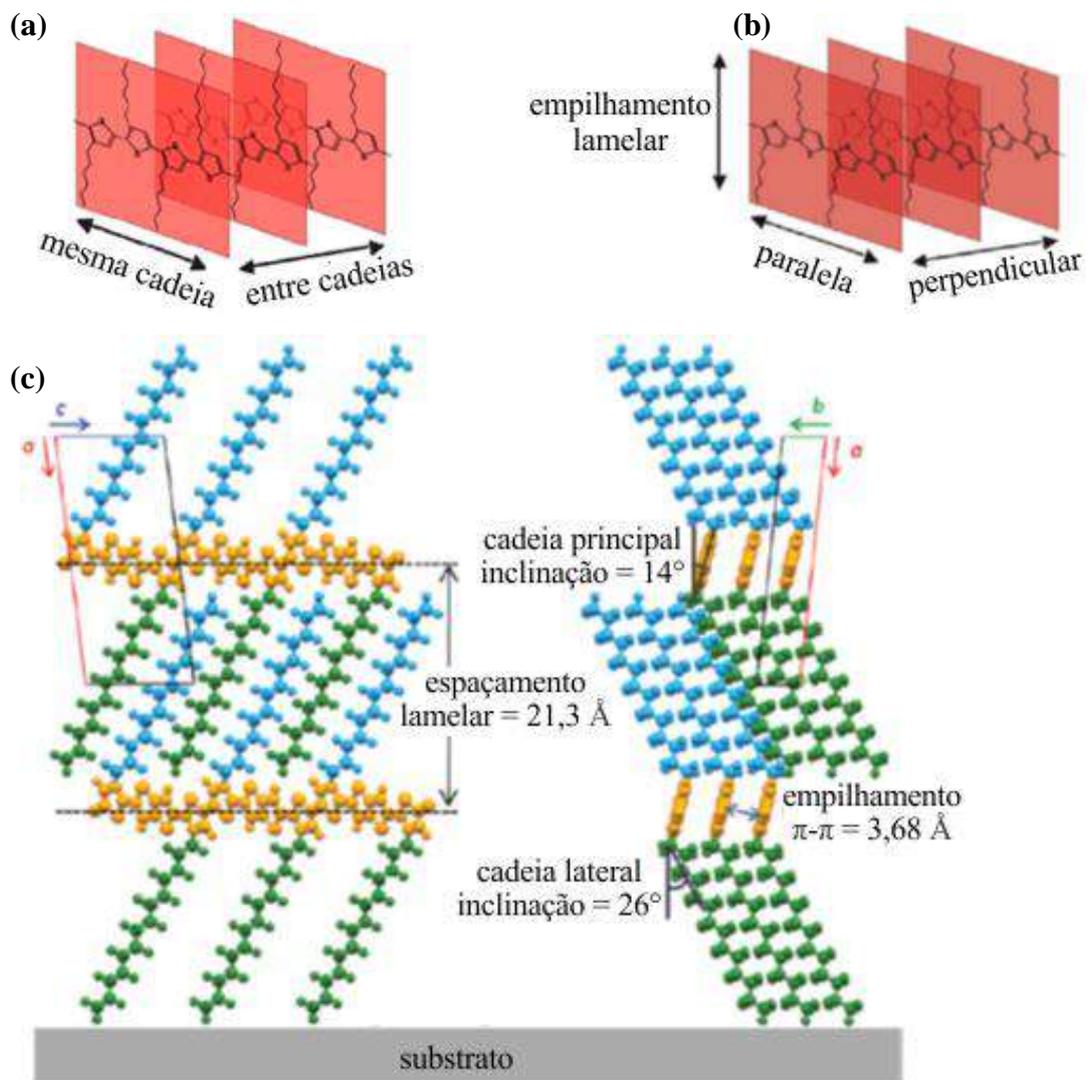


Figura 2.5 – (a), (b) estruturas cristalinas em polímeros mostrando as possíveis direções de transporte de cargas no filme fino e (c) empilhamento dos monômeros do semiconductor orgânico PBTTC-C14. Fonte: adaptado de (a) [49], (b) [50] e (c) [51].

O comprimento da cadeia principal (*backbone*) do monômero é de ~ 1,35 nm e a separação (π -*stacking distance*) entre duas cadeias principais consecutivas é ~ 0,38 nm [52]. No empilhamento das camadas acontece uma interdigitação das cadeias laterais (*side chains*) dos monômeros. Isto ocorre devido à baixa densidade de cadeias laterais neste material se comparado com o P3HT por exemplo, o qual apresenta uma alta densidade destas cadeias [53]. A interdigitação é a forma em que são intercaladas essas cadeias nos monômeros em duas camadas sucessivas. Desta forma, tem-se uma região interdigitada e outra não interdigitada (*noninterdigitated region*) no polímero. A primeira se estende aproximadamente até o quarto ou quinto carbono na cadeia lateral dos monômeros das camadas sucessivas [53]. Os níveis energéticos do LUMO e HOMO deste material são -3,1 e -5,1 eV, respectivamente [52].

2.3. Estudos ópticos, de superfície e estruturais em materiais orgânicos

A espectroscopia no ultravioleta visível – UV-vis abrange uma reduzida faixa de frequências (~400 – 700 nm) quando comparada com a extensão do espectro eletromagnético. Mesmo assim, é de extrema importância o estudo das interações na região UV-vis, as quais correspondem às diferenças energéticas dos estados eletrônicos em átomos e moléculas. A cor é a manifestação das interações entre a matéria e a radiação eletromagnética na região visível do espectro [54]. A técnica utiliza um espectrofotômetro que faz incidir um raio de luz no filme e mede a quantidade de luz transmitida. Com esses dados é calculado um parâmetro chamado absorvância (*Abs.*), com o qual é gerado um gráfico em função do comprimento de onda (λ).

A espectroscopia Raman é uma técnica que fornece informação sobre a estrutura química de qualquer material, seja orgânico ou inorgânico, permitindo assim sua identificação. Está relacionada ao fenômeno de mudança na frequência (ν) quando a luz é espalhada (*scatter*) por moléculas. O espectro Raman é constituído por um conjunto de frequências Raman ($\Delta\nu$) características de cada espécie no material estudado [55]. A frequência Raman é calculada mediante a expressão (1):

$$\nu_r - \nu_0 = \Delta\nu \quad (1)$$

Onde ν_r é a frequência da luz espalhada; ν_0 é a frequência da luz incidente; $\Delta\nu$ é a frequência Raman. É muito comum expressar os resultados das medições em gráficos de “Intensidade em função do número de onda (*wave number*)”, os quais são equivalentes à frequência (ν) dividida pela velocidade da luz (c) e são expressos em cm^{-1} [55].

A FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* é muito usada para obter informações da composição química, moléculas e grupos funcionais presentes num material mediante o uso de uma fonte emissora de radiação infravermelha. A técnica mede a radiação absorvida por cada ligação de uma molécula. Os valores medidos são apresentados em gráficos de Transmitância em função do número de onda expressa em cm^{-1} [56], magnitude similar à usada na espectroscopia Raman, explicada anteriormente.

A microscopia de força atômica é uma técnica em que se utiliza uma ponta muito fina como sonda para varrer uma superfície. Esta ponta fica na extremidade livre de um cantiléver que vibra sobre a superfície ou simplesmente a toca. Para ambas as situações, haverá forças de *Van der Waals* atuando entre a ponta e a superfície [57]. O modo de trabalho utilizado neste estudo foi o contato intermitente (*tapping mode* em inglês), no qual a ponta vibra acima da superfície do filme tocando-a intermitentemente.

Com a XRD – *X-ray Diffraction Spectroscopy*, podem-se obter informações relacionadas às distâncias entre os planos moleculares nos materiais. A energia dos raios X provoca vários tipos de fenômenos dentro do volume do polímero. Um deles, a interferência construtiva, acontece quando os caminhos ópticos dos raios X incidentes na amostra são múltiplos inteiros do comprimento de onda dos mesmos [58]. Com ajuda da equação de Bragg, expressão (2), pode ser calculada a distância entre os planos que formam as diversas camadas do material.

$$n \lambda = 2 d \sin\theta \quad (2)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X (nm), d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência do raio X no material em relação a estes planos.

2.4. Dispositivos eletrônicos fabricados com materiais orgânicos

Existe uma ampla variedade de dispositivos eletrônicos fabricados com materiais orgânicos. Desde a descoberta dos polímeros condutores, houve progresso no estudo das propriedades elétricas, estruturais, químicas, mecânicas e ópticas destes materiais [59]. Semicondutores orgânicos, especificamente, encontram emprego em uma extensa lista de aplicações: sensores químicos [7], biológicos [60], diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs – *Organic Light Emitter Diode*) [61], transistores de filme fino orgânicos (OTFTs – *Organic Thin Film Transistor*) [19], células solares orgânicas (OSCs – *Organic Solar Cells*) [2], identificadores por rádio frequência (RFID – *Radio Frequency Identification*) [62], osciladores

RC [63] e em anel [64], displays flexíveis de OLEDs [65], sensores flexíveis de pressão usados na pele (*electronic skin*) [66], memórias *flash* [67], dentre outros.

2.5. Transistores de filme fino orgânico – OTFTs

Um transistor de filme fino orgânico (OTFTs) é frequentemente encontrado na literatura como um transistor metal/isolante/semicondutor de efeito de campo (MISFET – *Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistors*), onde o semicondutor é um material orgânico [68]. Na Figura 2.6 são mostradas quatro estruturas nas quais pode ser fabricado um OTFT. Para aplicações em sensores onde o semicondutor vai ser o material sensível, as estruturas da Figura 2.6 (a) e (b) são as mais adequadas, já que o semicondutor precisa ficar em contato com o analito que vai ser medido. Para a utilização do dispositivo como transistor em circuitos eletrônicos, qualquer uma das estruturas da Figura 2.6 é válida.

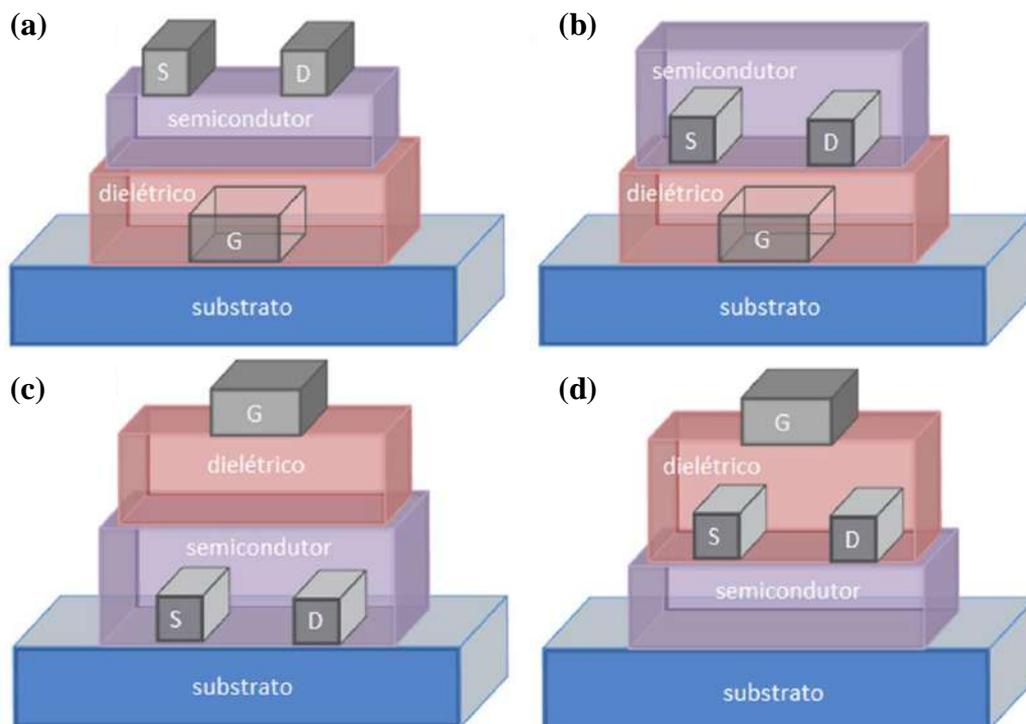


Figura 2.6 – Estruturas possíveis de transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) de acordo com a posição relativa dos eletrodos de porta (G), fonte (S) e dreno (D): *bottom gate* (a) *top contact (staggered)* – BGTC ou (b) *bottom contact* (coplanar) – BGBC; *top gate* (c) *bottom contact* – TGBC ou (d) *top contact* – TGTC. Fonte: extraído de [69].

São usadas diversas classificações para transistores fabricados com estes materiais. Dentre eles temos as que seguem: transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs – *Organic*

Field Effect Transistors) [70], FETs sensíveis a íons (ISFETs – *Ion-Selective Field Effect Transistors*) [71], OTFTs com dois eletrodos de porta (DG-OTFTs – *Dual Gate Organic Thin Film Transistors*) [72], TFTs impressos (PTFTs – *Printable Thin-Film Transistors*) [73], TFTs com porta eletrolítica (EGOTFTs – *electrolyte-gated OTFTs*) [74], transistores eletroquímicos (ECTs – *Electrochemical Transistors*) [75], TFTs de porta suspensa (SGOTFTs – *Suspended Gate OTFTs*) [66].

2.5.1. Princípio de funcionamento de um transistor FET

O transistor é um dispositivo elétrico de três terminais denominados porta (G – *Gate*, na literatura em inglês), fonte (S – *Source*) e dreno (D – *Drain*). Num transistor de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*), consegue-se controlar a corrente que flui pelo canal com a tensão aplicada à porta (referenciada ao terminal de fonte), denominadas I_{DS} e V_{GS} , respectivamente. O canal do transistor é a área compreendida entre os eletrodos de S/D e aqueles fabricados com materiais orgânicos são conhecidos como OTFT. Os semicondutores são classificados em função do tipo de portador de carga majoritário existente no canal: lacunas tipo “*p*” ou elétrons “*n*”. Já os OTFTs classificam-se como modo “depleção” se o canal for formado durante a fabricação ou “enriquecimento”, se for formado durante a polarização do dispositivo. No caso deste trabalho, o semicondutor orgânico que formará o canal é o PBTTT-C14, o qual tem um comportamento tipo “*p*” e o OTFT será classificado como modo depleção.

Aparecem, assim, três variáveis elétricas de vital importância no funcionamento do dispositivo: I_{DS} e V_{DS} (corrente e tensão entre os terminais dreno e fonte) e V_{GS} (tensão entre os terminais de porta e fonte). O sinal tanto de V_{DS} quanto de I_{DS} é negativo, já que as lacunas são geradas na fonte (terminal de referência ou 0 Volts), se movimentam pelo canal através do filme semicondutor orgânico e são atraídas pelo dreno, que tem um potencial negativo. Desta forma flui uma corrente $-I_{DS}$ entre fonte e dreno, produto de uma tensão aplicada nestes terminais, $-V_{DS}$. No caso de V_{GS} , o potencial pode ter sinal positivo, passando por zero e atingindo até valores negativos. A estrutura física formada pelo eletrodo de porta, a camada de dielétrico orgânico e o semicondutor é conhecida como capacitor MIS – *Metal-Isolator-Semiconductor*, e é o coração do dispositivo. A tensão de limiar (V_T) é um parâmetro elétrico associado à tensão de porta V_{GS} muito importante para definir os limites elétricos entre as diferentes regiões de funcionamento. O V_T é a tensão de porta necessária para criar um canal de portadores livres entre os eletrodos de fonte e dreno de um transistor.

Na Figura 2.7, mostra-se o comportamento das lacunas no canal do transistor quando estão submetidas ao campo elétrico na porta. Para valores positivos de V_{GS} suficientes para expulsar todas as lacunas do canal, a corrente $-I_{DS}$ é praticamente zero, conhecida como região de corte e representada na Figura 2.7 (a). O campo elétrico gerado por V_{GS} repele as lacunas e deixa no lugar íons negativos presos à rede cristalina. Isto faz a resistência do canal tender ao infinito, diminuindo, assim, drasticamente o valor de $-I_{DS}$.

À medida em que V_{GS} vai ficando menos negativo e mais perto de 0 V, começam a aparecer cargas livres no canal do transistor. Quanto mais negativo for V_{GS} , mais portadores aparecem, chegando num valor máximo limitado pela geometria do canal (área e espessura do filme fino semiconductor). Esta região é conhecida como triodo e está representada na Figura 2.7 (b). O comportamento de I_{DS} é regido pela expressão (3):

$V_T > -V_{GS}; 0 \geq -V_{DS} > -(V_{GS} - V_T); -I_{DS} \neq 0$ A:

$$-I_{DS} = \left(\frac{\mu_P * \epsilon_{ox}}{x_{ox}} * \frac{W}{L} \right) * \left[(-V_{GS} - V_T) * (-V_{DS}) - \frac{(-V_{DS})^2}{2} \right] \quad (3)$$

A Figura 2.7 (c) mostra a distribuição de portadores numa região de transição entre triodo e saturação. Já na região de saturação, I_{DS} deve ter atingido seu valor máximo e praticamente não depende mais de V_{DS} . Isto acontece porque o campo elétrico, produto de V_{DS} , ficou “positivo” o suficiente para repelir as lacunas na região do dreno, o que provoca um estrangulamento do canal nessa região, Figura 2.7 (d). Este fenômeno é conhecido como *pinch off* e limitando o fluxo de portadores e assim I_{DS} , caracterizada pela expressão (4).

$V_T > -V_{GS}; -(V_{GS} - V_T) > -V_{DS}; -I_{DS} \neq 0$ A:

$$-I_{DS} = \left(\frac{\mu_P * \epsilon_{ox}}{x_{ox}} * \frac{W}{L} \right) * \left[\frac{(-V_{GS} - V_T)^2}{2} \right] \quad (4)$$

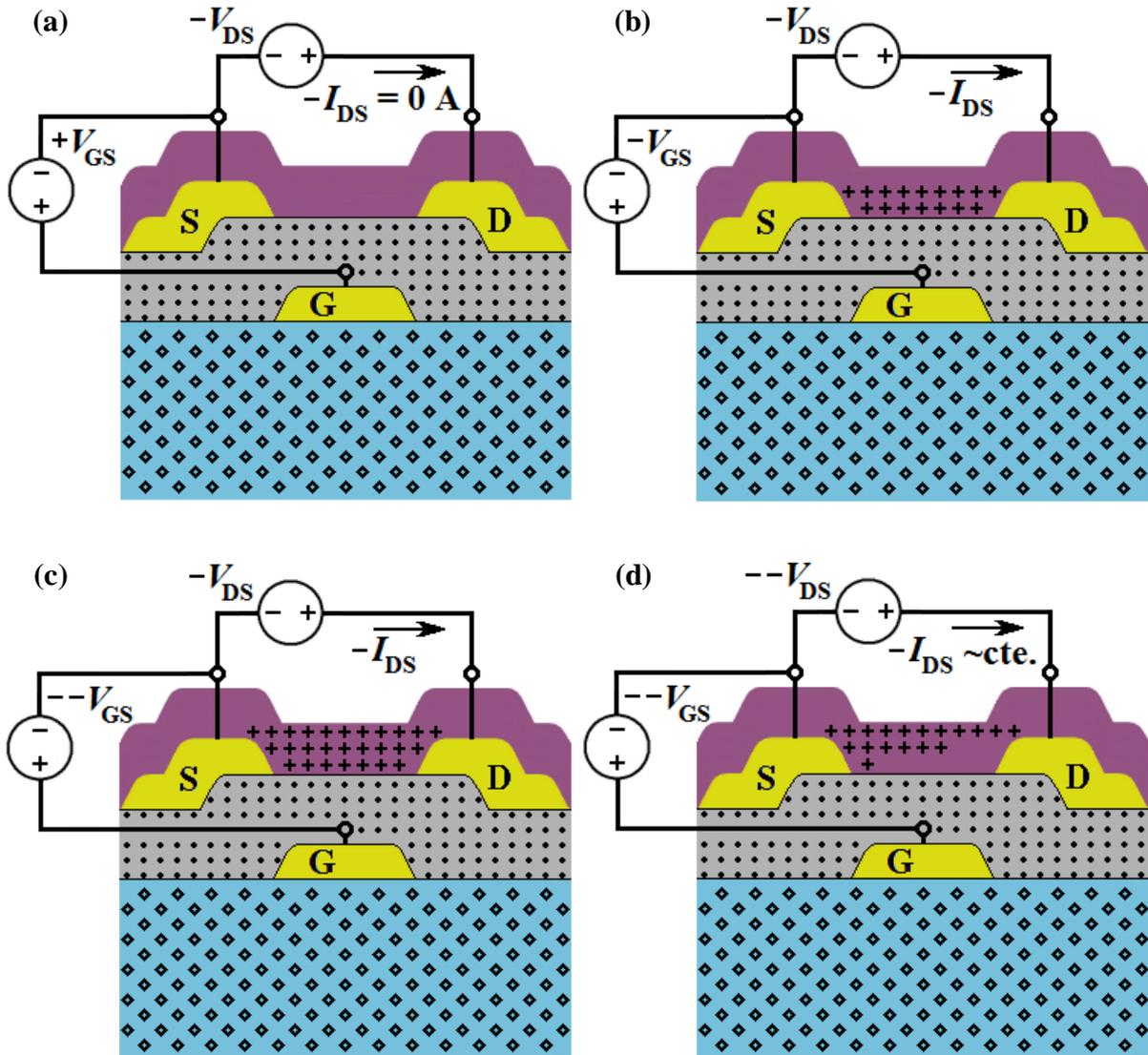


Figura 2.7 – Perfis de cargas no canal do OTFT em cada uma das regiões de trabalho do dispositivo, (a) corte, (b) triodo, (c) transição triodo/saturação e (d) saturação.

As características I - V de um transistor são denominadas característica de saída e de transferência. A primeira é a curva I_{DS} vs. V_{DS} , para um determinado valor de V_{GS} , e a segunda é I_{DS} vs. V_{GS} , para um V_{DS} constante. Nestas curvas, podem-se representar as regiões de funcionamento limitadas por valores específicos. Por exemplo, $V_{DS,sat} = V_{GS} - V_T$ é tensão que divide as regiões de triodo e saturação na curva de saída e $V_{GS,sat} = V_T + V_{DS}$ na de transferência. Na Figura 2.8 são apresentadas as curvas I_{DS} vs. V_{DS} para $V_{GS} = -2 \text{ V}$ e I_{DS} vs. V_{GS} para $V_{DS} = -2 \text{ V}$ de um transistor “ p ” modo depleção.

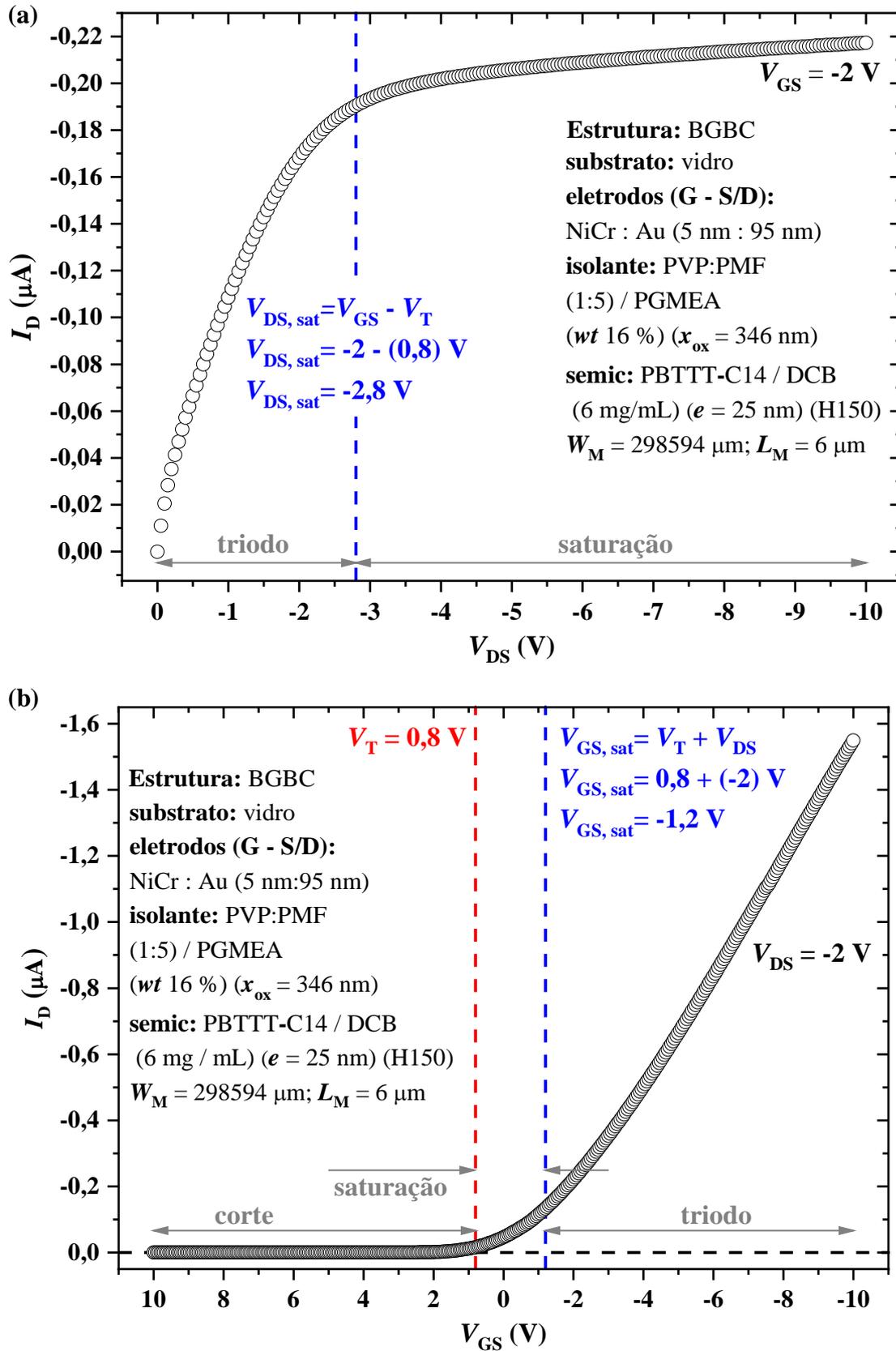


Figura 2.8 – Curva de (a) saída e (b) transferência de OTFT modo depleção, fabricado com semicondutor orgânico tipo “p”. No gráfico são apresentadas as regiões de trabalho do transistor limitadas por V_T (na cor vermelha), $V_{DS, sat} = V_{GS} - V_T$ e $V_{GS, sat} = V_T + V_{DS}$ (na cor azul).

No gráfico de transferência da Figura 2.8, há evidência de que o canal do transistor já está formado. Quando $V_{GS} = 0$ V, já aparece uma $I_{DS} = -27,5$ nA significativa, então não é necessário $-V_{GS}$ para termos portadores livres no canal. Isto é característico de transistores modo depleção. Se não houvesse um canal formado, então para $V_{GS} = 0$ V não teríamos cargas móveis entre os eletrodos de fonte e dreno e I_{DS} seria aproximadamente nula. Neste caso, seria preciso um V_{GS} negativo para atrair as lacunas até o canal, típico de transistores modo enriquecimento.

Têm-se empregado diversos materiais na fabricação dos eletrodos que vão desde metais como Au [4], passando por óxidos transparentes como o óxido de Estanho dopado com Índio (ITO – *Indium Tin Oxide* [76]) até materiais orgânicos poliméricos [77], PEDOT – *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)* [78], PEDOT/PSS – *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate)* [79], e até combinações de polímero e metais como por exemplo PEDOT:PTS/Au – *poly(3,4-ethylenedioxythiophene):p-toluenesulfonate* com ouro [80].

O dielétrico é um material fundamental na fabricação de transistores e a sua interface com o semicondutor é determinante no transporte de cargas pelo canal e nas características elétricas do dispositivo. Têm-se reportado a utilização de uma infinidade de materiais e compostos nesta função, por exemplo: óxidos inorgânicos, tais como óxido de silício - SiO_2 , nitretos de silício - SiN_x , óxido de alumínio - Al_2O_3 , óxido de titânio - TiO_2 , óxidos de níquel - NiO_x , óxido de zinco - ZnO [81], compostos orgânicos de baixa constante dielétrica tais como *polyvinyl alcohol* (PVA), *polymethylmethacrylate* (PMMA) [82], *Poly-4-vinylphenol* (PVP) [83], *type A gelatin* [84], *ion-gel* formado por três polímeros *poly(styrene-block-ethylene oxide-block-styrene)* (PS-PEO-PS) [85], bicamadas híbridas de material inorgânico com orgânico SiO_2 /PMMA [86], *poly(perfluorobutenylvinylether)* (CYTOP) e dielétricos de alta constante, conhecidos por *high k*, tais como HfO_2 , Y_2O_3 , and Ta_2O_5 [87].

No caso específico do PVP, este pode ser misturado com um agente reticulante (*crosslinker* na literatura em inglês) para melhorar a sua resistência química deste durante os processos de fabricação do dispositivo. Isto porque, num OTFT com estrutura BGBC, o dielétrico orgânico precisa resistir aos processos químicos de fotolitografia e corrosão dos eletrodos de fonte e dreno que serão depositados sobre dele. Além disso, existe mais uma etapa que pode ser crítica na fabricação, que é a deposição do semicondutor por centrifugação, pois, como estes polímeros semicondutores são processados por solução, se o dielétrico for atacado pelo solvente, a interface dielétrico/semicondutor ficará comprometida. Um dos materiais mais utilizados como agente reticulante é o PMF – *poly(melamine-co-formaldehyde)*, o qual é

misturado com o PVP usando o PGMEA – *propylene glycol monomethyl ether acetate* como solvente [88].

2.5.2. Técnicas de deposição dos materiais orgânicos na fabricação de OTFTs

Existem várias técnicas de deposição destes materiais semicondutores processados por solução para obter a camada ativa dos OTFTs. É comum que pequenas moléculas que possuem baixa solubilidade tanto em água quanto em solventes orgânicos sejam depositadas por: evaporação térmica [80], deposição por feixe molecular orgânico (OMBD – *Organic Molecular Beam Deposition*) [79], deposição de orgânicos em fase vapor (OVPD – *Organic Vapor Phase Deposition*) e deposição assistida por pulsos de *Laser – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* [89]. Porém, há uma tendência desde a última década de síntese de pequenas moléculas passíveis de serem processadas em solução [90]. Assim como para os polímeros, os quais apresentam cadeias mais longas e compostas por radicais solúveis, são frequentemente empregadas as seguintes técnicas de deposição de pequenas moléculas processadas por solução: centrifugação [19], centrifugação fora de centro (*off-centre spin coating*) [36]; deposição por borrifamento (*spray coating*) [91]; deposição por gotejamento (*drop casting*) [27]; deposição por automontagem (*layer-by-layer self-assembly*) [92]; impressão por jato de tinta (*inkjet printing*) [73]; impressão rolo a rolo (*roll-to-roll*) [93], entre outras.

2.5.3. Técnicas utilizadas para estudos ópticos, morfológicos e estruturais de polímeros

Estudos nos filmes obtidos são praticados para comprovar, entre outras coisas, que os processos de fabricação não degradaram o polímero. Algumas das técnicas utilizadas nos estudos ópticos são as espectroscopias de ultravioleta visível (UV-vis) [94], Raman [76], de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – *Fourier-transform infrared*) [95], estruturais mediante difração de raios X (XRD – *X-rays Diffraction*) [96] e algumas variantes (GIXD – *Grazing Incidence X-ray Diffraction*) [97]; espalhamento de raios X (*X-ray Scattering*) [98], (P-SoXS – *Scattering of Polarized Soft X-rays*) [99], (GIWAXS – *Grazing Incidence Wide-Angle X-ray Scattering*) [100]. Na obtenção de parâmetros como a rugosidade da superfície ou a espessura do filme é utilizada a microscopia de força atômica (MFA) [101].

2.5.4. Parâmetros elétricos de interesse nos OTFTs

Parâmetros elétricos como mobilidade de elétrons (μ_e) e lacunas (μ_h), tensão de limiar (V_T), relação $I_{ON/OFF}$, inclinação de sublimiar (SS) e resistência serie (R_S) são estudados. O V_T pode apresentar deslocamentos no seu valor em razão ao aprisionamento dos portadores de cargas na interface dielétrico/semicondutor [102]. Isto também pode modificar a mobilidade dos portadores e indiretamente a $I_{ON/OFF}$ através da variação da corrente pelo canal do transistor. No caso do SS , as variações estão relacionadas às mudanças na densidade efetiva de armadilhas, incluindo armadilhas de interface e armadilhas profundas presentes no polímero semicondutor [102]. Quando expostos a diversas condições, tanto na diversidade dos analitos quanto nas diferentes concentrações destes, as mudanças nos parâmetros dos OTFTs servirão de mecanismo de detecção e quantificação. Muitos dos esforços na criação de novos materiais orgânicos estão destinados à otimização destes parâmetros elétricos, extraídos a partir do dispositivo eletrônico em operação. Desempenhos de destaque para semicondutores orgânicos são listados a seguir:

- Polímeros
 - tipo “p”: **P3HT** – $\mu_h = 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e relação $I_{ON/OFF} = 10^2 - 10^3$ [103]; **PBTTT-C14** – $\mu_h = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $V_T = 7,5 \text{ V}$ [104]; **TPD** – $\mu_h = 0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [31]; **P-29-DPPDTSE** – $\mu_h = 12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [26]; **CDT-BTZ** – $\mu_h = 3,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [27];
 - tipo “n”: *pentacenequinone* – $\mu_e = 0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [32]; *bisthiadiazole-fused tetraazapentacene quinone* – $\mu_e = 2,42 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [33]; e
 - ambipolar: **pDTTDPP-DT** – $\mu_h = 1,38$ e $\mu_e = 2,82 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [34]; **PDBTAZ** – $\mu_h = 0,36$ e $\mu_e = 0,41 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35].
- Pequenas moléculas
 - tipo “p”: **CuPc** – $\mu_h = 3,66 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [37]; **TIPS-pentacene** – $\mu_h = 0,24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = -2 \text{ V}$ e $I_{ON/OFF} \sim 10^7$ [73]; **C8-BTBT** – $\mu_h = 25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [36]; *pentacene* – $\mu_h = 16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = -1 \text{ V}$ e $I_{ON/OFF} = 10^3$ [84];
 - tipo “n”: *C₆₀-fullerene* – $\mu_e = 0,26 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 3,2 \text{ V}$ e $I_{ON/OFF} = 8,31 \times 10^4$ [39]; **PC₆₁BM** – $\mu_e \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 16,24 \text{ V}$ e $I_{ON/OFF} = 10^2$ [40]; **NDI** – $\mu_e \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 16,24 \text{ V}$ e $I_{ON/OFF} = 10^2$ [41]; *perylene diimide* – $\mu_e = 0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 11 \text{ V}$, $I_{ON/OFF} = 19$ [42]; **DPP** – $\mu_e = 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [43]; **diF-TES ADT** – $\mu_e =$

3,6 cm²/Vs [44]; **isoindigos** – $\mu_e = 0,044$ cm²/Vs [46]; **PTCDI-C8H** – $\mu_e = 0,6$ cm²/Vs e $I_{ON/OFF} = 10^5$ [45]; e

- ambipolar: **isoindigos** – $\mu_h = 0,045$ e $\mu_e = 0,11$ cm²/Vs [46].
- Alguns compostos de polímeros e pequenas moléculas vêm sendo testadas com valores de mobilidade de $\mu_e \sim 0,5$ cm²/Vs e relação $I_{ON/OFF} = 10^3 - 10^4$, para filmes obtidos com *2,2'-(2,5-dihexadecyl-3,6-dioxo-2,3,5,6-tetrahydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-diylidene) dithiene-5,2-diylidene* **dimalononitrile (DPP-CN)** e *poly(α -methyl styrene)* **(P α MS)-DPP-CN:P α MS** [105].

2.6. Sensores fabricados com transistores orgânicos

Os OTFTs são usados como sensores pois a interação química do material orgânico com o analito modificará as propriedades elétricas do dispositivo [106]. As mudanças elétricas provocadas pelos analitos são monitoradas através das variações na corrente pelo canal (I_{DS}), a mobilidade dos portadores (μ) e a tensão de limiar (V_T). Estas mudanças estão associadas à adsorção do analito na superfície do semicondutor e posterior difusão até a interface dielétrico/semicondutor [102]. O processo de funcionamento do sensor de gás começa com a adsorção deste na superfície da camada ativa, seguido pela difusão do analito através da mesma [106]. A absorção deste no interior do semicondutor orgânico e a interação com os portadores de carga provocam mudanças no comportamento elétrico do transistor. A remoção do analito geralmente promove um retorno do dispositivo às condições iniciais de operação.

Existe uma grande variedade de sensores fabricados com transistores orgânicos. Alguns exemplos são: sensores químicos em meio aquoso [74], para medição de pH [107], de sabores básicos [108], biosensores [71], detecção de DNA [60], para medição de glicose [109], enzimas [110], parâmetros fisiológicos [111], para eletrônica vestível (WE – *wearable electronic*) [112], sensores piroelétricos [75], de pressão [66]; em meio gasoso para detecção de formaldeído [91], amônia [113], compostos orgânicos voláteis (VOCs – *Volatile Organic Compounds*) [114], dióxido de nitrogênio [115].

Poucas publicações monitoram mudanças na mobilidade ou na tensão de limiar para álcoois [116]. O comportamento destes dois parâmetros é difícil de prever, devido à grande quantidade de fenômenos diferentes que podem ocorrer [116]. As diversas estruturas dos dispositivos, materiais, espessuras dos filmes finos, tratamentos de superfície e parâmetros elétricos (polarização, concentração do analito) podem mudar o comportamento dos sensores.

A mobilidade no semicondutor tipo “p” aumenta na presença de gases oxidantes, como vapor de água [117], mas exposições a álcoois, usualmente, provocam o efeito contrário [117]. Moléculas gasosas volumosas, como o IB, ou com longas cadeias alquílicas, como IPA ou ETA, tendem a causar inchaço no filme fino e, conseqüentemente, impedir o deslocamento de cargas no semicondutor orgânico [118]. Moléculas com maiores momentos de dipolo e constante dielétrica, como água e MET, afetam mais a capacitância, e por consequência, o V_T [19]. Por outra lado, moléculas menores se difundem facilmente através do filme fino semicondutor e chegam até o canal do OTFT [119]. Tendências similares quanto às respostas para água e MET foram observadas em trabalhos anteriores [19].

A grande maioria dos sensores baseados em politiofenos dos últimos 5 anos destacam-se por terem tensões muito maiores para melhorar a sensibilidade e o limite de detecção [120]. Precisamente por esta razão, foi escolhido o PBTTT-C14 para este trabalho. Altos valores de mobilidade, como os observados em monocristais ($>1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [121], não implicam necessariamente em altas sensibilidades, mas em reprodutibilidade e repetitividade, baixas tensões de operação e altas relações sinal-ruído (SNR – *signal-to-noise ratio*) [68].

2.7. Arranjo de sensores ou narizes eletrônicos

As indústrias alimentícia, de cosméticos e farmacêutica apresentam uma grande demanda na avaliação da qualidade de seus produtos [122]. Outras áreas da indústria, como controle ambiental e diagnósticos clínicos, também precisam detectar e distinguir odores [122]. O uso de sensores de gás, ou matrizes destes, poderia ser uma das soluções alternativas para resolver estas demandas. Os narizes eletrônicos (EN – *electronic nose*) são sensores de odores muito promissores [123]. Estes são capazes de reproduzir, com grande precisão, o comportamento do nariz humano. O nariz eletrônico é um sistema multissensorial, formado por sensores não-específicos, que emprega avançados procedimentos matemáticos, processamento de sinais baseados em reconhecimentos de padrões e/ou análise de dados multivariáveis, para detectar e discriminar odores numa amostra volátil complexa [124].

Um dos problemas dos narizes eletrônicos é a baixa ou ausência de especificidade, pois, geralmente, apresentam sensibilidade cruzada [125], a qual não pode ser tratada simplesmente como o inverso da seletividade [126]. No entanto, em alguns casos, podem ser adicionados sensores com alta seletividade a um determinado analito, visando assim aumentar a capacidade de discriminação [125]. Os sensores utilizam diversos métodos de sensoriamento tais como condutivo (transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor, MOSFET –

Metal-Oxide-Silicon Field-Effect Transistor, e polímeros condutores), piezoelétrico (microbalanças de quartzo, QMB – *Quartz Crystal Microbalance*) ou óptico [127].

2.7.1. Processamentos dos dados obtidos dos narizes

Dentre os algoritmos de processamento de dados, tanto para a língua quanto para o nariz eletrônico, encontram-se a Análise dos Componentes Principais (PCA – *Principal Component Analysis*) [128], a qual é muito usada para identificação, classificação ou até análise qualitativa. Mínimos Quadrados Parciais (PLS – *Partial Least-Squares*) [128], principalmente usados na determinação de quantidades de analito ou análise quantitativa. E Redes Neurais Artificiais (ANN – *Artificial Neural Networks*) [129], método ligado à computação e mais usado em sensores com respostas não lineares e de reconhecimento de padrões humanos [130]. Na Figura 2.9, é ilustrado um paralelo entre os processos básicos utilizados tanto pelo sistema biológico quanto pelo eletrônico para reconhecer uma amostra de analito.



Figura 2.9 – Comparação do processo de reconhecimento de uma amostra pelo sistema biológico e eletrônico. Fonte: adaptado de [131].

2.7.2. Aplicações dos narizes eletrônicos

Dentre as aplicações dos narizes eletrônicos, encontram-se a indústria alimentícia (e.g. controle da qualidade de alimentos, como arroz [132], soja [133], amendoim [134]); de bebidas (e.g. cerveja [128], vinho [135], chá [136], água [7], sucos [137], leite [138], café [139], azeites [140]); a indústria farmacêutica [125]; de combustíveis [141]; a área da saúde (e.g.

detecção de asma [142] e diagnóstico de doenças como a diabetes [19], monitoramento de contaminantes no ar em ambientes internos [143] e externos [144]).

A maior parte dos narizes eletrônicos apresentados na literatura é oferecida por fabricantes já estabelecidos no mercado [145]. São conformados por sensores fabricados sobre substrato de vidro ou silício com eletrodos na forma de um par de dígitos [146] ou interdigitados [7]. Caracterizados eletricamente por técnicas como voltametria cíclica [147], amperometria [148], potenciometria [135] ou espectroscopia de impedância [7]. Em face disto, pode-se concluir que há poucos exemplos de aplicações que utilizem transistores de filmes finos orgânicos de efeito de campo (FETs) [149] ou sensíveis a Íons (ISFETs) [71], deixando-se um amplo espaço para o estudo de aplicações com OTFTs sobre vidro fabricados com dielétrico e semicondutor orgânicos.

Os OTFTs possuem características promissoras que possibilitam suas aplicações em sensores químicos e biológicos. Entre suas vantagens estão elevada sensibilidade, baixo custo de produção, simples processamento, flexibilidade e biocompatibilidade [59]. Desde a descoberta dos polímeros condutores, tem havido muitos progressos no estudo das propriedades elétricas, estruturais, químicas, mecânicas e ópticas de vários materiais orgânicos [59].

Após a leitura e análise das informações fornecidas pela bibliografia consultada e levando em consideração os nossos interesses, pode-se determinar que o foco desse projeto é a utilização de OTFTs na fabricação de sensores que possam compor narizes eletrônicos. O presente estudo representa um passo importante no desenvolvimento de componentes eletrônicos e de dispositivos da eletrônica orgânica para aplicação na indústria de sensores, além de contribuir para o desenvolvimento e consolidação da área de sensores orgânicos a partir de OTFTs do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) no Departamento de Engenharia e Sistemas Eletrônicos (PSI) da EPUSP.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Seleção do semicondutor orgânico

Existe uma ampla variedade de materiais orgânicos que são utilizados na eletrônica orgânica. Uma das características mais atraentes desses materiais é a mobilidade dos portadores quando utilizados na fabricação de transistores. Tem-se reportado na literatura valores que atingem o patamar do silício amorfo $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [104]. Em materiais da família dos tiofenos e em pequenas moléculas chegam até 10 vezes este valor [150]. Neste trabalho, foi utilizado o polímero orgânico da família dos tiofenos, chamado *poly(2,5-bis(3-tetradecyl-thiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)* (PBT-TT-C14), que tem apresentado valores de mobilidade semelhantes ou superiores aos atingidos no GEM com o *poly(3-hexylthiophene)* (P3HT), também pertencente à família dos tiofenos. Um dos solventes mais adequados para se dissolver este polímero é o diclorobenzeno (DCB – *1,2-dichlorobenzene*) [70].

3.2. Formação do filme fino orgânico

Nesta subseção, serão detalhados os processos e equipamentos empregados para a obtenção e o estudo dos filmes depositados a partir dos materiais orgânicos. Também serão apresentados os equipamentos e parâmetros necessários para a fabricação e caracterização óptica, morfológica e estrutural dos filmes e a caracterização elétrica dos dispositivos eletrônicos, assim como a otimização dos mesmos.

3.2.1. Polímeros e solventes utilizados nas soluções

O polímero utilizado foi o PBT-TT-C14 ($M_n = 50 \text{ kg/mol}$, $PD = 3$, *Product Number*: 753971), apresentado na Figura 3.1. O solvente com o qual se preparou a solução foi 1,2-diclorobenzeno (DCB, $M_n = 147 \text{ kg/mol}$, HPLC, 99 %, *Product Number*: 240664). Tanto o polímero quanto o solvente foram comprados da *Sigma Aldrich* e usados sem modificações.

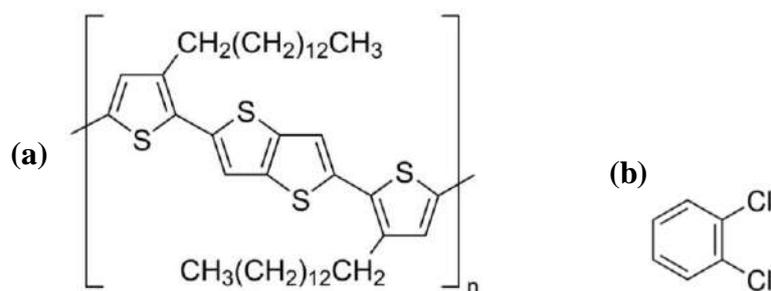


Figura 3.1 – Estrutura química do (a) monômero do semiconductor orgânico tipo “p” PBTTC-C14 e (b) do solvente utilizado DCB. Fonte: *Sigma Aldrich*, (2016).

Como dielétrico foi usado o polímero *poly(4-vinylphenol)* (PVP) ($M_w = 25$ kg/mol, *Product Number*: 436224) e, como agente reticulante ou *cross linker*, o *poly(melamine-co-formaldehyde) methylated* (PMF) ($M_n \sim 432,84$ wt. % in 1-butanol, *Product Number*: 418560). Ambos foram dissolvidos em *propylene glycol methyl ether acetate* (PGMEA) ($M_n = 132,16$ g/mol, HPLC, 99,5 %, *Product Number*: 484431). Todos os materiais apresentados na Figura 3.2 foram comprados da *Sigma Aldrich* e usados sem modificações.

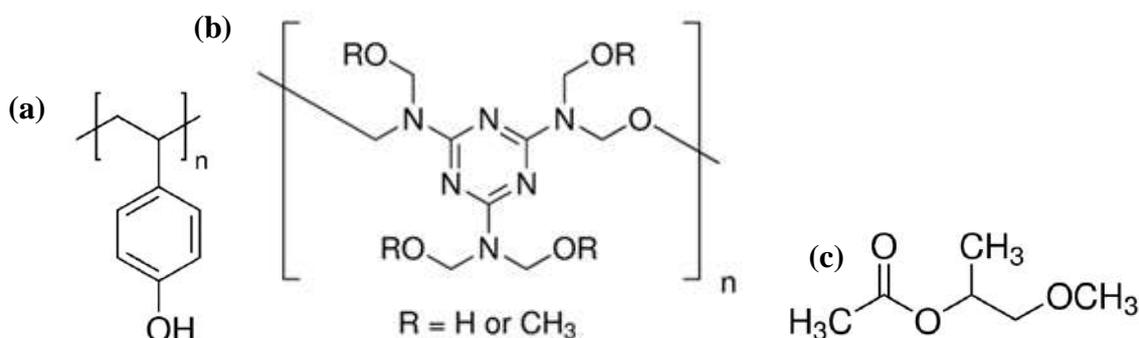


Figura 3.2 – Estrutura química dos monômeros dos polímeros utilizados como dielétrico (a) PVP, (b) PMF e (c) do solvente PGMEA. Fonte: *Sigma Aldrich*, (2019).

3.2.2. Substrato utilizado para a deposição das soluções

Com o objetivo de direcionar as pesquisas no GEM para a fabricação de dispositivos flexíveis, os substratos utilizados na deposição das soluções para estudos dos filmes foram lâminas de vidro do tipo BK7 (Opto Eletrônica S/A, São Carlos, SP, Brasil). No caso da fabricação dos transistores, utilizaram-se os mesmos substratos, porém, com eletrodos de porta, fonte e dreno níquel cromo: ouro (Ni:Cr/Au) e dielétrico já depositados previamente. Estes substratos têm formato quadrado e dimensões aproximadas de $2,5 \times 2,5$ cm² nos transistores e $1,25 \times 2,5$ cm² nos sensores químicos, ambos com espessura de 1 mm.

Também foram utilizados substratos quadrados de silício com área aproximada de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, obtidos a partir de lâminas redondas com diâmetro $\sim 7,5 \text{ cm}$ (3 pol) tipo “p” Boro <100> dopadas (0,01–0,02 $\Omega \text{ cm}$); espessura 300 μm , *University Wafer* – USA, bem como de Si $\sim 10 \text{ cm}$ (4 pol) tipo “p” Boro <100> altamente dopadas 0,001–0,005 $\Omega \text{ cm}$; espessura de 500–550 μm , *SSP Prime Grade*, SiO_2 (285 nm $\pm 5\%$ crescido por oxidação térmica seca pelo fabricante) em ambos os lados, *Nova Wafers* – USA. O processo de identificação e limpeza foi o mesmo utilizado nos substratos de vidro, com a diferença da primeira etapa feita em ultrassom com detergente, que não é necessária. Todos foram identificados na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Sistemas Eletrônicos (PSI) da EPUSP, utilizando-se uma caneta com ponta de diamante no lado contrário ao da deposição.

Posteriormente, foi feita uma limpeza padrão dos substratos, mergulhando-os em banho ultrassônico em água deionizada (DI) por 10 minutos. Na sequência, fervura em acetona (ACE) e, finalmente, em álcool isopropílico (IPA), ambas durante 10 minutos. Os substratos limpos foram colocados separadamente em placas de Petri seladas para evitar riscos por contato e contaminação por partículas do ambiente. Esta limpeza foi realizada em todos os substratos de vidro.

3.2.3. Preparação das soluções dos materiais orgânicos

O polímero foi pesado na balança digital *BL-320H SHIMADZU CORPORATION JAPAN* e o volume de solvente foi medido com pipetas de vidro calibradas (capacidade máxima 5 mL). Em frascos cor âmbar (capacidade máxima 10 mL), foram preparadas soluções de PBTTC-C14 / DCB com concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg/mL e agitadas com barra magnética por 24 horas (*overnight*). Para cada uma dessas concentrações, preparou-se uma solução sem e outra com aquecimento, a uma temperatura de 100 °C, sobre uma chapa quente (equipamento conhecido na literatura em inglês como *hotplate*), durante pelo menos uma hora antes da deposição. Preparam-se soluções fora, em condições ambientes do laboratório do GEM–EPUSP, e dentro da câmara de luvas (equipamento conhecido na literatura em inglês como *glove box*) em atmosfera de nitrogênio (N_2). Algumas soluções foram filtradas (PTFE – 0,22 μm) e outras não para estudar o efeito do aquecimento das soluções na solubilidade das mesmas através dos espectros UV-vis dos filmes obtidos. Com o objetivo de estudar a dependência da espessura e a rugosidade dos filmes em função da concentração das soluções, foram utilizadas diversos valores de concentrações.

No caso dos materiais usados para fabricar o dielétrico, as soluções foram preparadas com as seguintes proporções: PVP:PMF (1:0 e 1:5) em PGMEA 11; 16; 19 e 25 wt % e agitadas com barra magnética durante 24 horas sem aquecimento.

Nos OTFTs sobre substrato de vidro, foram preparadas soluções de 6 e 10 mg/mL agitadas durante 24 horas com barra magnética e aquecidas a 100 °C por pelo menos uma hora (100 °C/1 h) antes da deposição. Já o dielétrico PVP:PMF 1:5, duas soluções com wt 16 e 25 % foram preparadas em PGMEA, agitadas sem aquecimento com barra magnética durante 24 horas. Nos transistores fabricados sobre silício, foi utilizada apenas a solução de 10 mg/mL para obter o filme semiconductor e o dielétrico utilizado foi o SiO₂ crescido termicamente sobre o próprio substrato pelo fabricante das lâminas.

No caso dos sensores químicos, foram preparadas soluções de 6, 8 e 10 mg/mL, que foram agitadas com barra magnética e sem aquecimento por 24 horas. Posteriormente, foram aquecidas a uma temperatura de 100 °C, durante uma hora, antes do processo de deposição. As soluções foram depositadas com um pipetador calibrado (volume de 300 µL) para cobrir toda a superfície do substrato. Desta vez, pipetou-se a metade do volume porque os substratos têm a metade da área (retangulares). Os processos de secagem praticados foram os mesmos previamente descritos na seção 3.2.5. O tratamento térmico dos filmes foi feito com o H150N, praticado sobre a chapa quente à 150 °C dentro da câmara de luvas em ambiente de N₂.

3.2.4. Deposição das soluções via centrifugação

Na deposição do PBTTT-C14, foi utilizado o equipamento de deposição por centrifugação (equipamento conhecido na literatura em inglês como *spinner*) *P-6000 SPIN COATER, SPECIALTY COATING SYSTEMS Inc.* da sala limpa do LME-EPUSP e o *WS-650SZ-6NPP/LITE/OND* da *Laurell Technologies Corporation*, dentro da câmara de luvas do laboratório do GEM. Foram realizadas deposições em 5 rotações diferentes: 600, 1200, 1800, 2400 e 3000 rpm, com demora de 60 segundos e rampa de 2,5 segundos no início e no fim do processo. Todas as deposições foram feitas em temperatura ambiente. As soluções foram depositadas utilizando um pipetador calibrado (volume de 350 µL/amostra de 2,5×2,5 µm²), permitindo a deposição de volume suficiente para cobrir toda a superfície do substrato.

Depois de pelo menos uma hora de aquecimento, a solução do PBTTT-C14 em DCB tanto filtrada (PTFE – 22 µm) quanto sem filtragem, foi pipetada de forma lenta e contínua para evitar a formação de bolhas de ar antes de iniciar o processo de deposição e de modo a formar um ângulo de 90° entre a pipeta e o substrato. O material usado como dielétrico também

foi depositado via centrifugação, utilizando-se os mesmos equipamentos. Foram usadas variadas rotações: 600, 1000, 1500, 2000, 3000 e 5000 rpm, todas com duração de 60 segundos e rampa de subida e descida de 5 segundos, realizadas fora da câmara de luvas.

Com o objetivo de estudar a dependência da espessura e a rugosidade dos filmes em função da rotação de deposição, foram utilizadas diversas velocidades. No caso dos OTFTs, tanto sobre substrato de vidro quanto sobre silício, as soluções do semicondutor foram depositadas por centrifugação a 600 rpm durante 60 segundos (600 rpm/60 s). As do dielétrico PVP:PMF foram depositadas pela mesma técnica a 2000 rpm durante 60 segundos (2000 rpm/60 s).

3.2.5. Processos de secagem dos filmes finos obtidos

Praticaram-se diversos processos de secagem ou tratamentos térmicos nos filmes de PBTTT-C14 obtidos para avaliar o efeito da temperatura na formação de terraços que são estruturas desejáveis nestes filmes quando usado em dispositivos. Cada um dos processos foi classificado de acordo com a velocidade de evaporação do solvente, isto é, do mais lento ao mais rápido, visando uma lógica no momento de analisar os resultados obtidos. Os filmes foram secos em temperatura e pressão ambientes durante 24 horas (A); na estufa, em temperatura ambiente e pressão reduzida de 0,2 bar (EA); na chapa quente, em temperatura de 80 °C e pressão ambiente (H80); na estufa, em temperatura de 80 °C e pressão reduzida de 0,2 bar (E80); na chapa quente, em temperatura de 150 °C e pressão ambiente (H150); na estufa, em temperatura de 150 °C e pressão de 0,2 bar (E150); e na chapa quente, dentro da câmara de luvas em ambiente de nitrogênio, em temperatura de 150 °C (H150N). Todos os processos de secagem na estufa e sobre a chapa quente duraram 20 minutos e foram praticadas tanto nos sensores químicos quanto nos OTFTs fabricados posteriormente.

Quando se fala em rapidez da secagem, refere-se a uma maior taxa de evaporação do solvente. Tem-se a taxa mais baixa em temperatura ambiente, uma taxa intermediária sobre a chapa quente e a taxa mais rápida em estufa (comparando-se dois filmes tratados à mesma temperatura). Essa análise baseou-se no seguinte critério: a secagem na chapa quente é mais rápida que em temperatura ambiente por causa do aumento da temperatura a que está sendo submetido o filme durante sua formação, sendo os dois casos em pressão ambiente; no caso da estufa, o vácuo de 0,2 bar faz com que a temperatura de ebulição do solvente diminua; então, apesar da temperatura ser a mesma aplicada na chapa quente, o solvente evapora mais rápido porque a pressão é menor na estufa.

Com o objetivo de estudar a formação de estruturas, como os terraços, foram praticados diversos processos de secagem nos filmes do semiconductor orgânico. O tratamento térmico dos filmes do semiconductor nos OTFTs, tanto sobre substrato de vidro quanto sobre silício, foi o H150N. Nos do dielétrico PVP:PMF foi praticado um tratamento térmico na chapa quente a uma temperatura de 100 °C durante 10 minutos (100 °C/10 min) seguido de 175 °C por 120 minutos (175 °C/120 min).

3.3. Estudo óptico, morfológico e estrutural dos filmes orgânicos

3.3.1. Espectroscopia de ultravioleta–visível

Para obter o espectro de absorção do semiconductor orgânico foi utilizado o espectrofotômetro UV–1650 PC (*SHIMADZU, Japan*) no intervalo de comprimentos de onda (λ) de 300–1100 nm (UV–visível). As medições foram feitas no laboratório do GEM–EPUSP e os resultados obtidos foram plotados e processados com o *software* de tratamento de dados OriginPro[®] 8.5. O substrato utilizado neste estudo foi o vidro, já detalhado na seção 3.2.2.

Os filmes do semiconductor orgânico foram obtidos a partir de uma solução de PBTTT-C14 dissolvido em DCB, com concentração de 6 mg/mL. Após agitação com barra magnética durante 24 horas e aquecimento a 100 °C por pelo menos 1 h antes da deposição sem filtragem, as soluções foram depositadas por centrifugação a 600 rpm / 60 s. Nestes filmes foram praticados todos os tratamentos térmicos mencionado e explicados na seção 3.2.5. Um outro estudo foi realizado para comprovar a necessidade da filtragem das soluções antes da deposição. Neste caso, foram preparadas soluções de 6 e 8 mg/mL, com e sem filtragem, as quais foram depositadas nas mesmas condições antes mencionadas anteriormente. Os filmes obtidos foram tratados termicamente utilizando-se a secagem H150N. Nos filmes do dielétrico orgânico PVP:PMF não foi realizado este tipo de estudo.

3.3.2. Espectroscopia Raman

O estudo foi feito no equipamento *Confocal Raman Microscope Alpha300 R* (WITec, *Germany*) e realizado em temperatura e pressão ambientes, no intervalo de -132 e 3794 cm^{-1} , com uma resolução de 5 cm^{-1} . O comprimento de onda do laser usado foi de 532 nm, com uma potência máxima de 45 mW. O equipamento foi operado através do *software Control FIVE* 5.1 e os resultados obtidos foram graficados e processados no *software* OriginPro[®] 8.5. O substrato utilizado neste estudo foi o vidro, já detalhado na seção 3.2.2.

Foram estudados filmes obtidos a partir de soluções de PVP:PMF 1:0 e 1:5 dissolvidos em PGMEA (16 wt %), agitadas por 24 horas sem aquecimento ou filtração e depositadas sobre vidro por centrifugação a 1000 rpm / 60 s. Os filmes foram tratados termicamente na chapa quente a 100 °C / 10 min seguido de 175 °C / 120 min. No caso do filme de PBTTT-C14 em DCB, a solução foi de 6 mg/mL, sem filtração e agitada por pelo menos 1 h antes da deposição por centrifugação a 600 rpm / 60 s e tratado termicamente sobre a chapa quente à 150 °C dentro da câmara de luvas e em ambiente inerte de N₂.

3.3.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

No estudo foi utilizado o equipamento QS-300 FTS-40 (BIO-RAD, USA) e realizado em temperatura e pressão ambientes, no intervalo de 400 e 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 8 cm⁻¹ e uma velocidade de 5 kHz. O equipamento foi operado através do *software Win-IR Pro* e os resultados obtidos foram plotados e processados no OriginPro[®] 8.5. O substrato utilizado no estudo foi silício tipo “p” <100> de ~7,5 cm (3 pol) de diâmetro, resistividade 10–20 Ω cm e 356–406 μm (14–16 mils) de espessura, *Prime Grade*.

Foram estudados filmes obtidos a partir de uma solução de PVP:PMF 1:0 dissolvido em PGMEA (11 wt %) e 1:5 (16 wt %). Esta foi agitada por 24 horas, sem aquecimento ou filtração e depositada sobre vidro por centrifugação a 2000 rpm / 60 s. Os filmes foram tratados termicamente na chapa quente a 100 °C / 10 min seguido de 175 °C / 120 min. No caso do filme de PBTTT-C14 em DCB, a solução foi de 10 mg/mL, sem filtração e agitada por pelo menos 1 h antes da deposição por *drop casting*. O filme foi tratado termicamente sobre a chapa quente a 150 °C dentro da câmara de luvas e em ambiente inerte de N₂.

3.3.4. Microscopia de Força Atômica

A rugosidade e a espessura foram medidas utilizando-se a técnica de microscopia de força atômica (MFA) com ajuda do aparelho *BRUKER NanoScope[®] IIIA*. Foram utilizadas micropontas de silício da *NANOWORLD* (frequência de ressonância de 320 kHz e constante elástica de 42 N/m). As medidas foram realizadas no modo “contato intermitente” (*tapping mode*) e com valores de frequência de ressonância entre 230–240 kHz, no equipamento do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). Também foi usado o equipamento *BRUKER NanoScope[®] V*, do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores do IFUSP, no modo automatizado *ScanAsyst* com

micropontas de silício *NANOWORLD* (frequência de ressonância de 70 kHz e constante elástica de 0,4 N/m). O substrato utilizado foi vidro, já detalhado na seção 3.2.2.

Os parâmetros de grande importância na caracterização de qualquer filme orgânico são a espessura e e a rugosidade quadrática média Rq (RMS – *Root Mean Square*). A espessura é a altura atingida pelo filme fino seco, medida desde o substrato até a parte superior do filme. Para se realizar a medida, o filme é riscado mecanicamente com uma pinça em três lugares diferentes: um risco no centro da amostra e dois mais próximos dos cantos. Depois são escolhidos três valores diferentes de espessuras em cada risco e é calculada a média e o desvio padrão. A Rq é a raiz do valor médio dos quadrados das alturas dos picos na superfície do filme e é medida na superfície, tendo-se em conta os valores máximos das alturas das estruturas que formam o filme fino. Neste caso são medidos três valores de rugosidade em três imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}$ e calculada a média e o desvio padrão.

Foram estudados filmes obtidos a partir de soluções de PVP:PMF 1:0 e 1:5 dissolvidos em PGMEA com diferentes concentrações expressadas em *wt %*. Estas soluções foram agitadas por 24 horas, sem aquecimento ou filtração e depositadas sobre vidro por centrifugação a 2000 rpm / 60 s. Estes filmes foram tratados termicamente na chapa quente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ / 10 min seguido de $175 \text{ }^\circ\text{C}$ / 120 min. Os valores de espessura foram medidos por perfilometria, riscando-se mecanicamente o filme com uma pinça de aço e com ajuda do microscópio óptico. No caso do filme de PBTTT-C14 em DCB, foram preparadas soluções de 2, 4, 6 e 8 mg/mL, sem filtração e agitadas por pelo menos 1 h antes da deposição por centrifugação. Foram realizadas deposições em 5 rotações diferentes: 600, 1200, 1800, 2400 e 3000 rpm, cada uma demorou 60 segundos, com rampa de 2,5 segundos no início e no fim do processo. Nestes filmes foram praticados todos os tratamentos térmicos mencionado e explicados na seção 3.2.5.

As medidas de absorvância foram obtidas por espectrofotometria no UV-visível. Espessura e rugosidade, por sua vez, a partir de MFA. Buscou-se encontrar uma correlação entre os parâmetros de processamento de filmes finos (*e.g.* concentração das soluções, rotação das deposições e tratamento térmico dos filmes) com os mencionados anteriormente e, desta forma, prever as características de filmes a serem empregados em sensores antes de sua fabricação.

3.3.5. Espectroscopia por difração de raios X

O estudo foi praticado no difratômetro modelo XRD 6000 (*SHIMADZU, Japan*) *X-ray tube: Cu*, no intervalo de valores de $2\theta = 3$ até 20° , com uma taxa de *scan* de 1 *seg/step*,

scan speed = 2°/min, *divergence slit* = 1°, *scatter slit* = 1°, *receiving slit* = 0,3 mm. O substrato utilizado neste estudo foi o vidro já detalhado na seção 3.2.2. Para o cálculo da distância entre os planos cristalográficos, na expressão (2) isolamos d e obtém-se a (5):

$$d = \frac{n \lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (5)$$

Onde $n = 1$, já que no cálculo é utilizado somente o pico de maior intensidade, λ (Cu k_{α}) = 1,54184 Å, porque a fonte de raios X é de cobre (Cu) e θ é o valor dos ângulos obtidos nas medições onde aparecem os picos de difração (2θ) dividido por 2 e expresso em radianos.

O filme estudado foi obtido a partir de uma solução de PBTTT-C14 dissolvido em DCB com uma concentração de 6 mg/mL, sem filtragem e agitada por pelo menos 1 h antes da deposição por centrifugação a 600 rpm / 60 s. O filme foi tratado termicamente sobre a chapa quente a 150 °C dentro da câmara de luvas e em ambiente inerte de N₂.

3.4. Fabricação dos OTFTs

3.4.1. Projeto das máscaras para a obtenção dos eletrodos de porta, fonte e dreno

As máscaras utilizadas na fabricação dos OTFTs, ver Figura 3.3 (a), foram desenhadas no *software AutoCAD* 2013. A máscara da Figura 3.3 (a) possui 8 transistores com eletrodos de fonte e dreno interdigitados (50 pares de dígitos) e foi projetada para utilizar o substrato de silício como eletrodos de porta dos transistores. Também possui 8 capacitores de diferentes geometrias (4 pares de capacitores iguais) para caracterizar o dielétrico através das curvas C - V . Os dígitos têm uma largura de 10 μm e um comprimento de 3000 μm .

No desenho da máscara, os eletrodos interdigitados apresentam comprimentos de canal L_D de 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 20 μm e larguras de canal W_D de 298396, 298594, 298792, 298990, 299188, 299386, 299584 e 299980 μm , respectivamente. Esses valores proporcionam relações W_D/L_D de 74599, 49766, 37349, 29899, 24932, 21385, 18724 e 14999. No caso dos capacitores, desenharam-se 8 com áreas diferentes: C1 com 2000×2000, C2 com 1000×1000, C3 – C4 com 500×500 μm^2 . A área do *pad*, para fazer contato com a microponta no momento da caracterização elétrica, é de 1426,5×1426,5 μm^2 nos transistores interdigitados e de 500×500, 250×250 e 200×200 μm^2 no caso dos capacitores C1, C2 e C3 – C4, respectivamente.

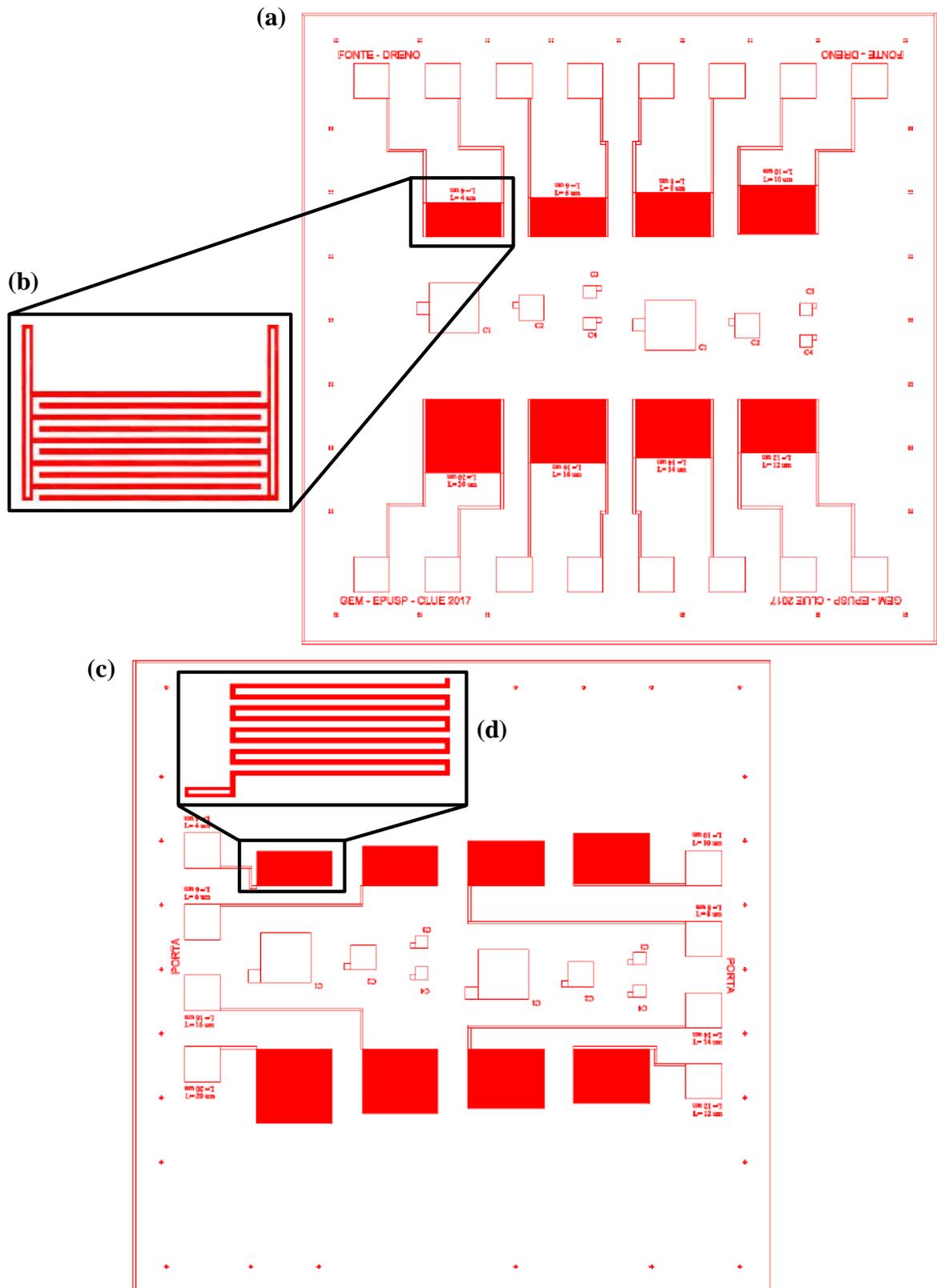


Figura 3.3 – Imagem da fotomáscara, desenhada em AutoCAD, utilizada na definição (a) dos eletrodos de fonte/dreno e (c) porta, dos OTFTs fabricados. Detalhe das geometrias (b) fonte/dreno interdigitados e (d) porta. No zoom da imagem (b) somente aparecem 5 pares de dígitos dos eletrodos de fonte/dreno.

3.4.2. Configurações utilizadas

A configuração utilizada na fabricação foi *bottom-gate/bottom-contact*, com a porta comum. Neste caso o mesmo substrato de silício tipo “p”, altamente dopado, desempenha a função de porta de todos os transistores da máscara. O dielétrico inorgânico é óxido de silício (SiO_2 – 300 nm) crescido pelo próprio fabricante da lâmina. No caso dos transistores fabricados sobre vidro, a configuração foi a mesma, porém, com a porta fotolitografada. Os eletrodos de porta, fonte e dreno são de Ni:Cr/Au e foram obtidos por fotolitografia e corrosão. Os dispositivos sobre vidro têm a porta fotolitografada diretamente em cima do substrato e obtida por corrosão úmida. Na Figura 3.4, apresenta-se um esquema com a configuração utilizada e o detalhe por camadas dos dispositivos obtidos.

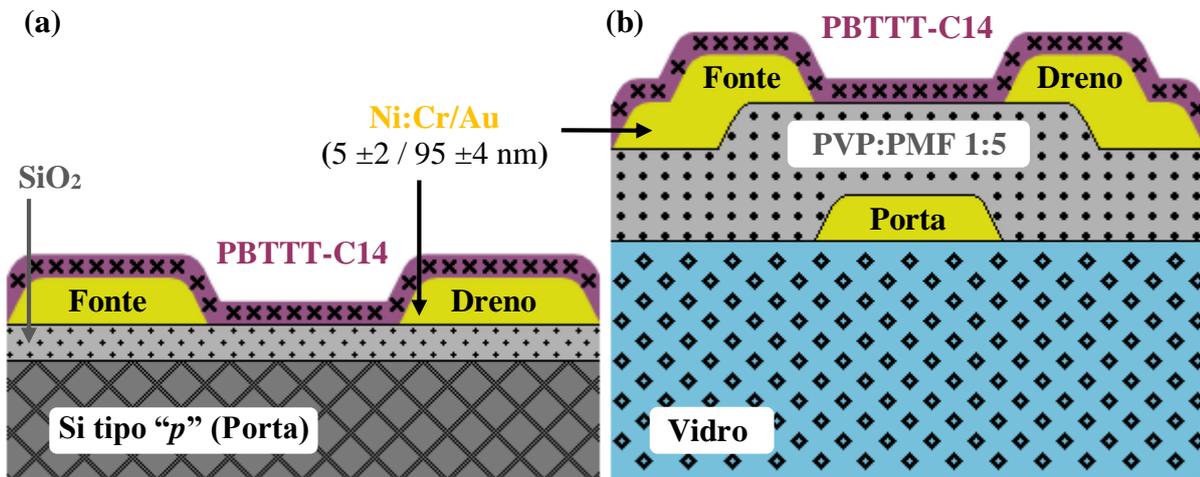


Figura 3.4 – Imagem detalhada das diversas camadas que formam o dispositivo, mostrando a configuração BGBC dos OTFTs fabricados sobre substrato de (a) silício e (b) vidro.

3.4.3. Materiais usados nos eletrodos de porta, fonte e dreno

As camadas metálicas que conformam os eletrodos de porta, fonte e dreno foram depositadas no DC *sputtering* BALZERS BAE 370 (BALZERS, Switzerland). Foi feito um processo de vácuo até se atingir uma pressão de $\sim 3,4 \times 10^{-6}$ mbar, chamada de pressão base e um pré-aquecimento de ~ 90 minutos, até atingir uma temperatura de ~ 100 °C, utilizando-se lâmpadas incandescentes localizadas no interior do equipamento. Posteriormente, o aquecimento foi desligado e o sistema mantido no vácuo durante 24 horas. Repetiu-se o pré-aquecimento com aproximadamente a mesma pressão base. Introduziu-se gás argônio (Ar) até se atingir uma pressão de $\sim 1,0 \times 10^{-3}$ mbar e iniciou-se a primeira metalização, com o alvo de Ni:Cr ($\sim 5 \pm 2$ nm), taxa de deposição de ~ 5 nm / minuto e temperatura de ~ 90 °C. Na sequência,

iniciou-se a segunda metalização, com o alvo de Au ($\sim 95 \pm 4$ nm), taxa de deposição de ~ 10 nm / minuto e temperatura de ~ 90 °C. Em seguida, quebrou-se o vácuo e retiraram-se as amostras com os metais depositados em toda a superfície.

A fotolitografia foi feita na fotoalinhadora *Karl Suss KG - GmbH & Co.* (SUSS MicroTec, *Germany*) da sala limpa do LME. Primeiramente o fotoresiste positivo AZ1518, diluído com proporção 4 mL: 1 mL de AZ1518 em solvente AZ1500 THINNER do fornecedor *Hoechst Celanese*, foi depositado no substrato já com o Ni:Cr/Au depositado via centrifugação a 3000 rpm / 30 segundos. O fotoresiste, com espessura de $\sim 1,2$ μ m, foi submetido a um pré-aquecimento num forno a uma temperatura de 80 °C / 20 minutos. Em seguida foi carregado na fotoalinhadora e exposto à lâmpada UV de mercúrio e 350 W de potência, durante um $t_{\text{INTEGRAL}} = 6$ segundos (~ 14 segundos em tempo real). Na sequência, mergulhou-se no revelador AZ351, diluído 1:5 em água deionizada, durante 30 segundos. Finalmente, realizou-se um pós-aquecimento num forno, a uma temperatura de 100 °C / 30 minutos.

A corrosão do Au foi feita em iodeto de potássio (KI) e iodo (I₂) em água ultrapura – H₂O U.P. com proporção de 4 g: 1 g: 40 mL, obtendo-se assim uma taxa de 1 μ m / minuto. Já a camada de Ni:Cr foi removida com nitrato de cério (IV) e amônio (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) em ácido perclórico (HClO₄) e H₂O U.P. com proporção volumétrica de 10: 5: 85 e uma taxa de corrosão de 60 nm/minuto. Nas duas corrosões, os substratos foram mergulhados num béquer com água deionizada – DI e depois em outro com a solução corrosiva a uma temperatura de 30 °C / 5 segundos para o Au e em temperatura ambiente / 10 segundos para o Ni:Cr. Por último, foram colocados embaixo de água DI em fluxo para enxaguá-los e deter o processo de corrosão.

O mesmo procedimento foi utilizado para definir os eletrodos interdigitados nos sensores químicos. As camadas de níquel:cromo e ouro (Ni:Cr/Au) possuem espessura de 36 ± 2 nm: 168 ± 4 nm, respectivamente. Os eletrodos são formados por 50 pares de dígitos de 5 mm de comprimento e 10 μ m de largura, separados por um espaçamento de 10 μ m.

Os substratos de silício foram tratados com plasma de oxigênio durante 10 minutos a 100 W, 100 mTorr e 50 sccm, na sala limpa do LME-EPUSP antes das deposições ocorrerem. Neste momento, a superfície se torna hidrofílica com baixo ângulo de contato. Em seguida, as amostras foram colocadas dentro de uma placa de Petri de vidro ($\sim 14,3$ cm de diâmetro) que se encontrava sobre uma chapa quente à 110 °C na capela com exaustão. No interior desta havia outra placa de Petri de vidro, porém, de diâmetro (~ 6 cm de diâmetro), além de sílica gel e as amostras que foram tratadas. Três mililitros de *Hexametildissilazana* – HMDS devem ser pipetados na placa de Petri menor a cada 10 minutos, permanecendo a maior entreaberta durante

os 40 minutos em que dura todo o processo. Após transcorrido esse tempo a superfície do óxido se torna hidrofóbica.

3.5. Estudo elétrico nos OTFTs

3.5.1. Sistema de medição utilizado na caracterização dos OTFTs

Com o objetivo de realizar a caracterização elétrica dos transistores fabricados, foi utilizado o sistema de caracterização do laboratório do GEM, formado por uma caixa-preta, um sistema óptico com micromanipuladores e o Analisador de Parâmetros Semicondutores B1500A da *Keysight*. Na Figura 3.5, são mostradas todas as partes que formam o sistema de caracterização, operado a temperatura e pressão ambientes. A amostra é colocada no suporte com fixação a vácuo (dispositivo conhecido na literatura em inglês como *chuck*) e micropontas triaxiais contatam os eletrodos de dreno, fonte e porta para polarizar e medir cada dispositivo. Todas as medidas foram feitas no escuro e em temperatura e pressão ambientes. A conexão entre as micropontas e o B1500A da *Keysight* foi feita através de cabos triaxiais para diminuição de ruídos em medições de baixos níveis de corrente. O próprio aparelho estava equipado com uma tela LCD tátil e o *software Easy Expert* para Windows, possibilitando a configuração, visualização e exportação dos dados obtidos nas medidas elétricas feitas nos dispositivos.

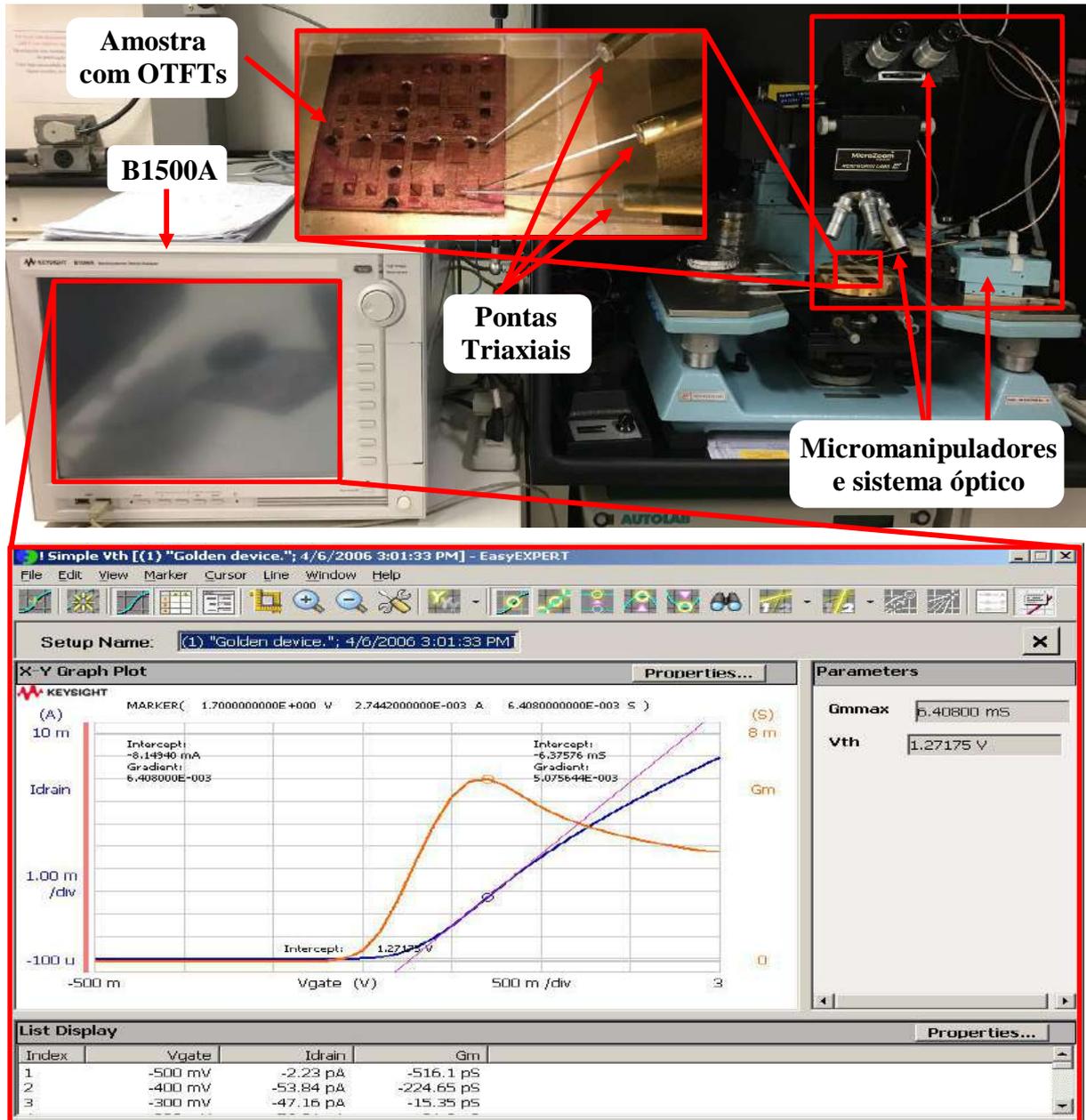


Figura 3.5 – Imagem do sistema de caracterização de dispositivos semicondutores do laboratório do GEM, formado por caixa preta, sistema óptico, micromanipuladores e pontas de provas triaxiais.

Dentro da câmara de luvas, os OTFTs foram caracterizados com ajuda de um dispositivo fabricado na impressora 3D do GEM, que substitui o sistema óptico e os micromanipuladores. O dispositivo está constituído por um conjunto de *pogo pins* e chaves interligados entre si utilizados para conectar os transistores ao equipamento de caracterização. Isto possibilitou, ao fechar a chave certa, contactar cada transistor mediante três *pogo pins* e três chaves, um(a) para a porta, outro(a) para a dreno e o terceiro(a) para a fonte. As chaves estão ligadas através de conectores tipo banana aos cabos triaxiais que levam os sinais aplicados entre os transistores e o B1500A.

Na Figura 3.6, mostram-se várias imagens dos diferentes componentes e partes que foram utilizados na construção da caixa para caracterização elétrica dos OTFTs. A Figura 3.6 (a) apresenta a posição dos *pogo pins* e das chaves que conectam cada dispositivo que será caracterizado. Na Figura 3.6 (b), aparecem as conexões realizadas e o aparelho pronto para o uso. As medidas foram feitas com a caixa totalmente fechada, Figura 3.6 (a), e em ambiente controlado com nitrogênio dentro de uma câmara de luvas.

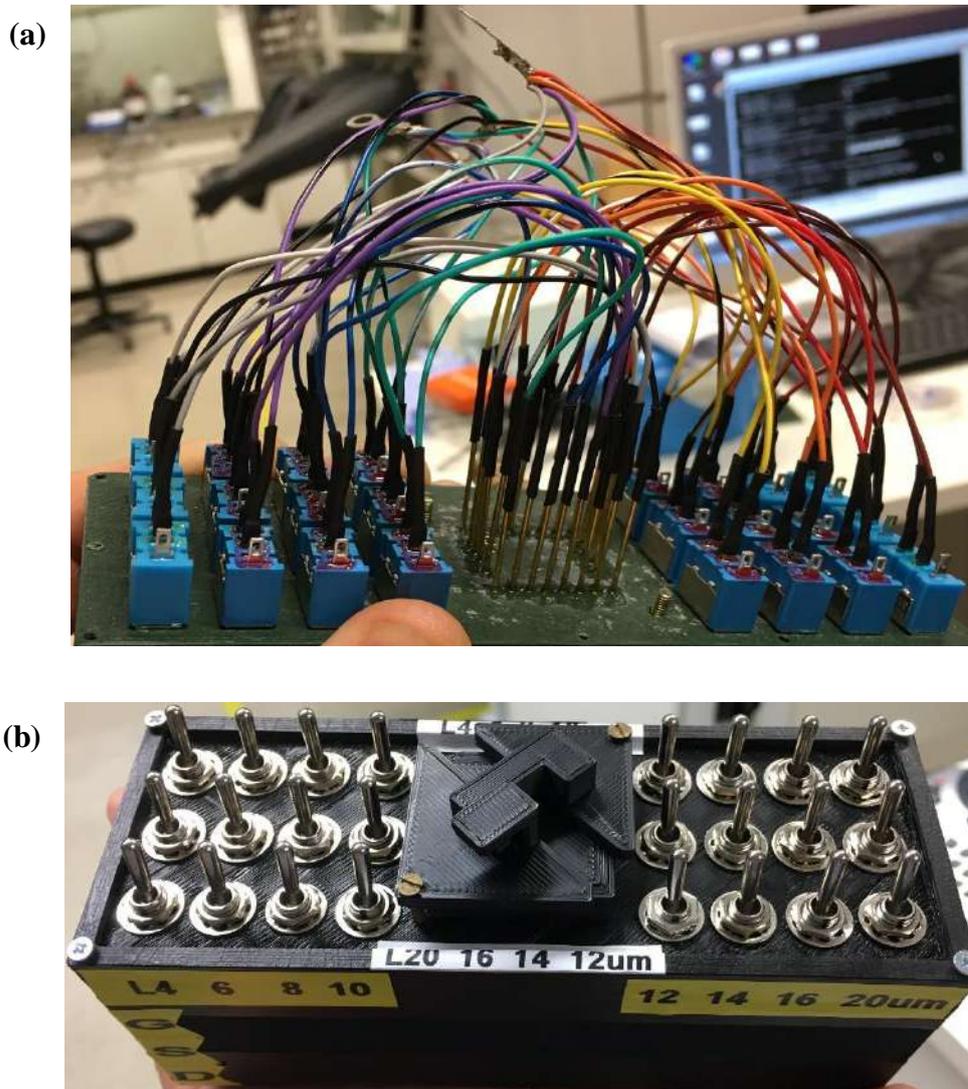


Figura 3.6 – Imagem do dispositivo utilizado para caracterizar os transistores dentro da câmara de luvas do laboratório do GEM.

As especificações utilizadas para caracterizar os OTFTs fabricados sobre silício são as seguintes: para obter a curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} , V_{DS} cte.: $V_{GS} = 20$ até -15 V, $step = 0,1$ V; $V_{DS} = 0$ até -7 V, $step = -1$ V e para obter a curva de saída I_{DS} vs. V_{DS} , V_{GS} cte.: $V_{DS} = 0$ até -30 V, $step = 0,1$ V; $V_{GS} = 23$ até -5 V, $step = -2$ V. Os transistores sobre vidro foram

caracterizados como segue: para obter a curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} , V_{DS} cte.: $V_{GS} = 2$ até -2 V, $step = 0,05$ V; $V_{DS} = 0$ até -2 V, $step = -0,5$ V e para obter a curva de saída I_{DS} vs. V_{DS} , V_{GS} cte.: $V_{DS} = 0$ até -2 V, $step = 0,05$ V; $V_{GS} = 2$ até -2 V, $step = -1$ V. A diferença entre os parâmetros utilizados se deve, fundamentalmente, à natureza (SiO_2 inorgânico e PVP:PMF orgânico) e à espessura dos dielétricos dos dispositivos, 300 nm o SiO_2 e 346 nm no PVP:PMF.

Os transistores de efeito de campo possuem três importantes regiões de operação: corte, triodo e saturação. Em cada uma delas são calculados parâmetros característicos de cada dispositivo em particular. As equações utilizadas para o cálculo desses parâmetros elétricos são apresentadas a seguir.

Região de corte ($-V_T > -V_{GS}$):

$$-I_{DS} = 0 \quad (6)$$

Região de triodo [$(-V_T > -V_{GS})$ e $0 > -V_{DS} > -(V_{GS} - V_T)$]:

$$-I_{DS} = \left(\frac{\mu_p * \epsilon_{ox}}{x_{ox}} * \frac{W}{L} \right) * \left[(-(V_{GS} - V_T)) * (-V_{DS}) - \frac{(-V_{DS})^2}{2} \right] \quad (3)$$

Região de saturação [$(-V_T > -V_{GS})$ e $-(V_{GS} - V_T) > -V_{DS}$]:

$$-I_{DS} = \left(\frac{\mu_p * \epsilon_{ox}}{x_{ox}} * \frac{W}{L} \right) * \left[\frac{(-(V_{GS} - V_T))^2}{2} \right] \quad (4)$$

Onde I_{DS} : corrente entre os eletrodos de dreno e fonte [A], V_{GS} : tensão entre os eletrodos de porta e fonte [V], V_{DS} : tensão entre os eletrodos de dreno e fonte [V], W : largura do canal (μm) L : comprimento do canal [μm], μ_p : mobilidade dos portadores (lacunas) no semiconductor [cm^2/Vs], ϵ_{ox} : permissividade do dielétrico [F/cm], x_{ox} : espessura do dielétrico [nm].

3.5.2. Cálculo da mobilidade dos portadores

A mobilidade é um parâmetro que caracteriza o material ativo num transistor. Neste caso, o material é o polímero semiconductor orgânico PBTTC-14, que apresenta um comportamento tipo “p”, como já foi observado. Para o cálculo da mobilidade dos portadores na região triodo, denominada $\mu_{p,tri}$ [cm^2/Vs], utilizou-se o método do valor máximo da transcondutância $g_{m,m\acute{a}x}$ no gráfico de g_m vs. V_{GS} , para um $V_{DS} = -1$ V. Foi escolhido um valor de V_{DS} pequeno, justamente para restringir a região de saturação e expandir a região de triodo,

onde seja possível e confiável encontrar o valor máximo de g_m . Os valores e gráfico utilizados são apresentados na Figura 3.7 e as expressões utilizadas são da (7) à (9).

$$\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} = g_m = \mu_{p,tri} * C_{ox} * \frac{W}{L} * V_{DS} \quad (7)$$

$$\mu_{p,tri} = \frac{g_m}{C_{ox} * \frac{W}{L} * V_{DS}} \quad (8)$$

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{x_{ox}} = \frac{k * \epsilon_0}{x_{ox}} \quad (9)$$

Onde k : constante do dielétrico (adimensional), ϵ_0 : permissividade no vácuo [$8,85 \times 10^{-14}$ F/cm], C_{ox} : capacitância do dielétrico por unidade de área [F/cm^2], $g_{m,máx}$: transcondutância máxima (extraída da curva de transferência) [$1/\Omega$].

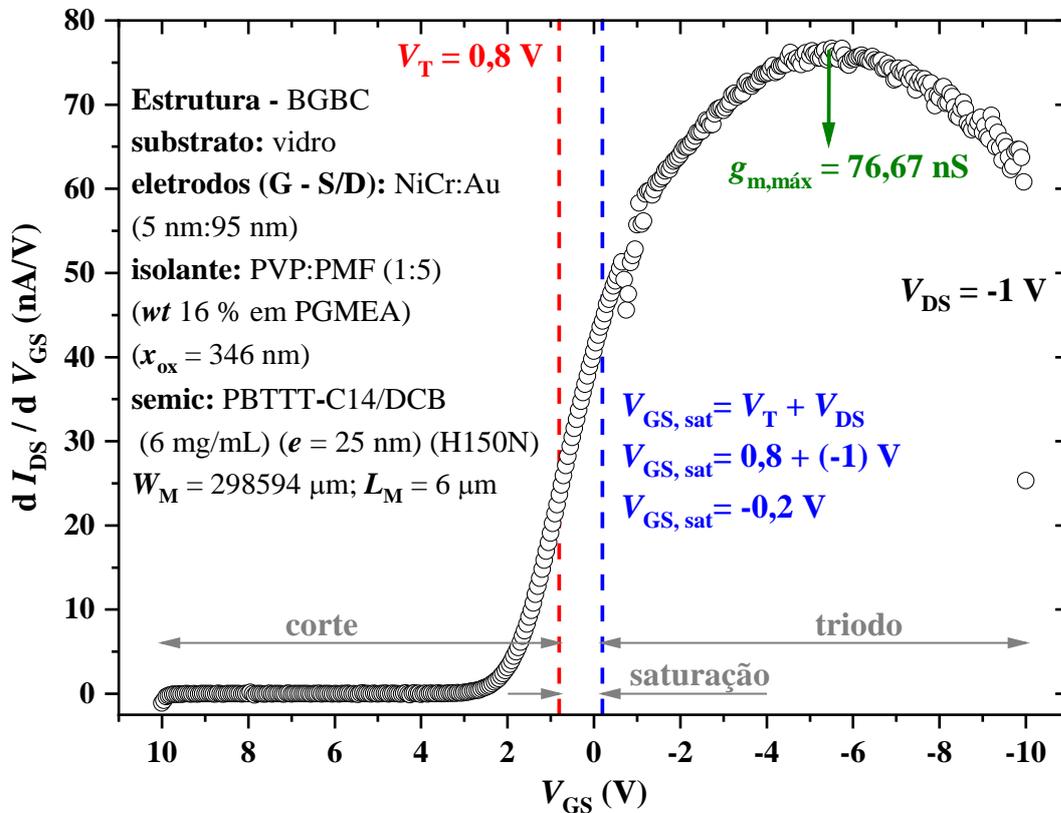


Figura 3.7 – Curva de g_m vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semicondutor orgânico tipo "p", utilizada no cálculo da mobilidade dos portadores na região de triodo.

No caso da mobilidade dos portadores na região de saturação, $\mu_{p,sat}$ [cm^2/Vs], usou-se o método do ajuste linear no gráfico da "raiz quadrada de I_{DS} " vs. V_{GS} e da fórmula ∂sqrt

$(I_{DS}) / \partial V_{GS}$), com um valor de $V_{DS} = -11$ V. Foi escolhido um valor de V_{DS} grande, justamente para expandir a região de saturação e restringir a região de triodo, onde seja possível e confiável encontrar a inclinação da curva na saturação. Os valores e gráfico utilizados são apresentados na Figura 3.8 e as expressões utilizadas são da (10) à (12).

$$\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} = slope = \sqrt{\frac{1}{2} * \mu_{p,sat} * C_{ox} * \frac{W}{L}} \quad (10)$$

$$slope^2 = \frac{1}{2} * \mu_{p,sat} * C_{ox} * \frac{W}{L} \quad (11)$$

$$\mu_{p,sat} = \frac{2 * slope^2}{\frac{W}{L} * C_{ox}} \quad (12)$$

Onde *slope*: inclinação do ajuste linear no gráfico da raiz quadrada.

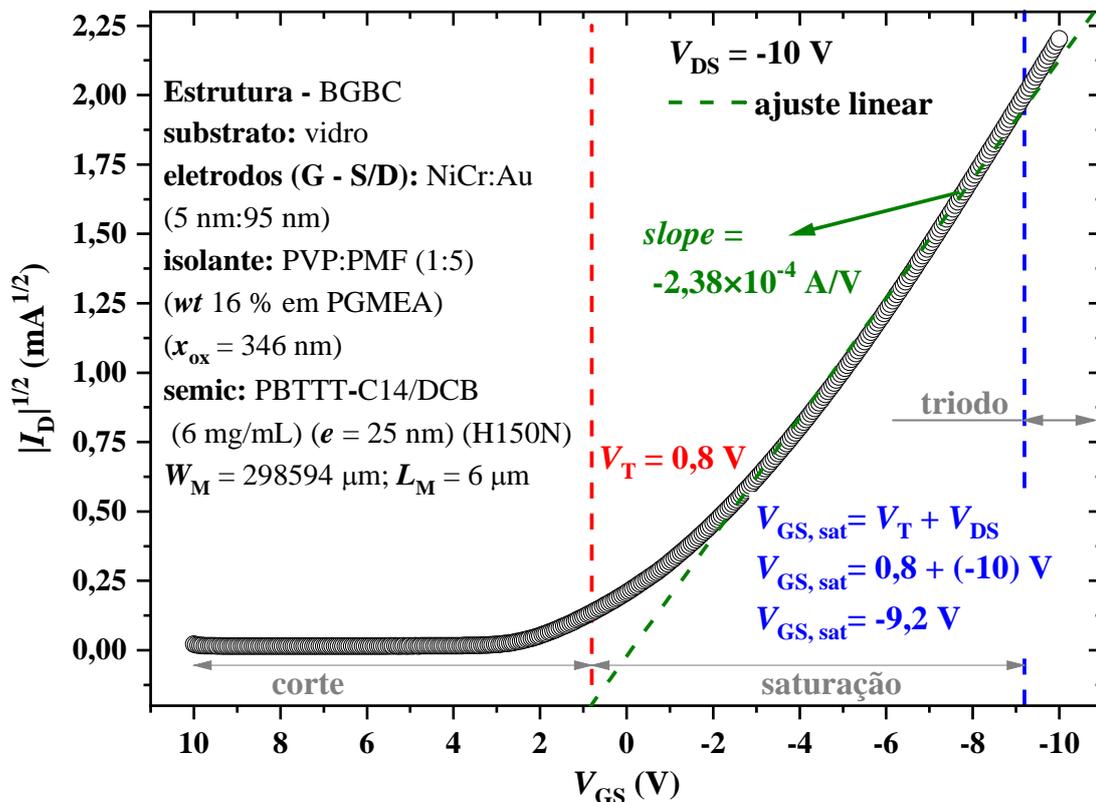


Figura 3.8 – Curva da raiz quadrada de I_{DS} vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo "p", utilizada no cálculo da mobilidade dos portadores na região de saturação.

3.5.3. Extração da tensão de limiar

A tensão de limiar, denominada V_T [V], é o valor da tensão V_{GS} para a qual o transistor começa a condução de corrente entre fonte/dreno e entra na região de triodo Figura 3.9. No cálculo deste parâmetro, foi usado o método da segunda derivada de I_{DS} em função V_{GS} , para o valor de $V_{DS} = -1$ V. O valor de V_{GS} , no ponto onde o gráfico da segunda derivada tem o valor mínimo, é o V_T . Foi escolhido um valor baixo de V_{DS} porque isto garante que o valor de tensão aplicado na porta seria aproximadamente igual ao V_T .

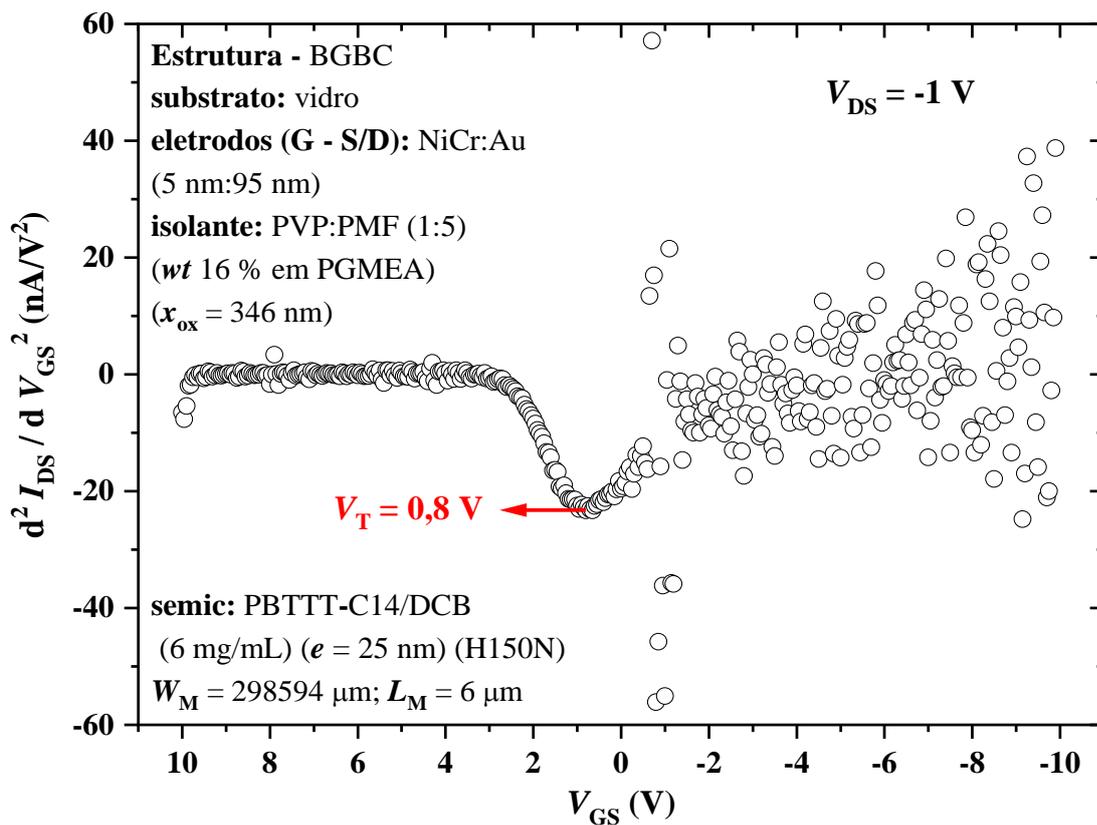


Figura 3.9 – Curva da segunda derivada de I_{DS} vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semiconductor orgânico tipo "p", utilizada no cálculo da tensão de limiar V_T .

3.5.4. Extração das correntes "ON" e "OFF" e cálculo da relação entre elas

Para realizar o cálculo da corrente I_{ON} foi utilizada a curva I_{DS} vs. V_{GS} , Figura 3.10, neste caso para $V_{DS} = -10$ V e $V_{GS} = -10$ V. Nessas condições, o transistor encontra-se na região de saturação, garantindo-se assim a maior corrente de operação. Já para I_{OFF} , na mesma curva de transferência, os valores usados foram $V_{DS} = -10$ V e $V_{GS} = 10$ V. Neste caso o transistor está

na região de corte, garantindo-se, assim, a corrente mais baixa circulando pelo dispositivo. A relação I_{ON} / I_{OFF} [A/A] se calcula dividindo essas duas correntes.

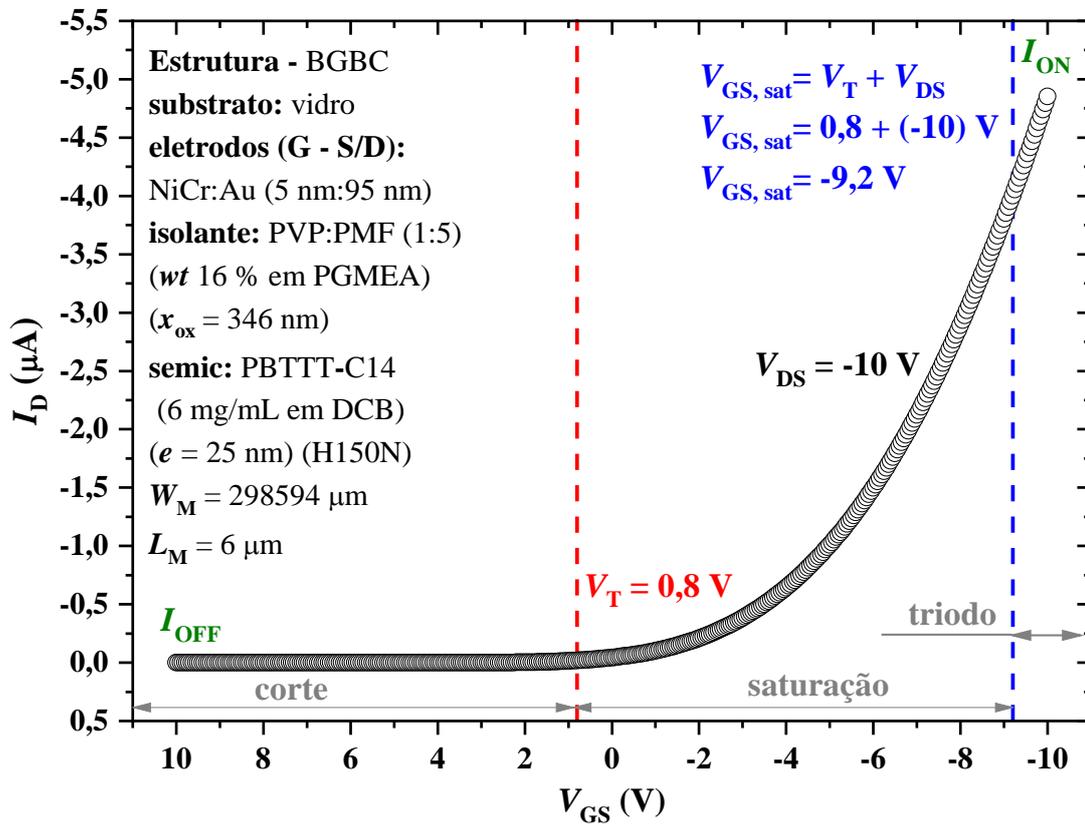


Figura 3.10 – Curva da corrente pelo canal I_{DS} em função da tensão na porta V_{GS} de um transistor BGBC, semicondutor orgânico tipo "p", utilizada no cálculo das correntes I_{ON} , I_{OFF} e da relação entre elas I_{ON} / I_{OFF} .

3.5.5. Cálculo da inclinação da região de sublimiar

Um dos parâmetros que caracterizam um transistor é a inclinação da região de sublimiar SS [V / dec]. Neste caso, calculado pelo método do inverso da inclinação no gráfico de $\log_{10} |I_{DS}|$ vs. V_{GS} , para um $V_{DS} = -1$ V na Figura 3.11 utilizando-se a expressão (13).

$$SS = \frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log_{10} |I_{DS}|)} \quad (13)$$

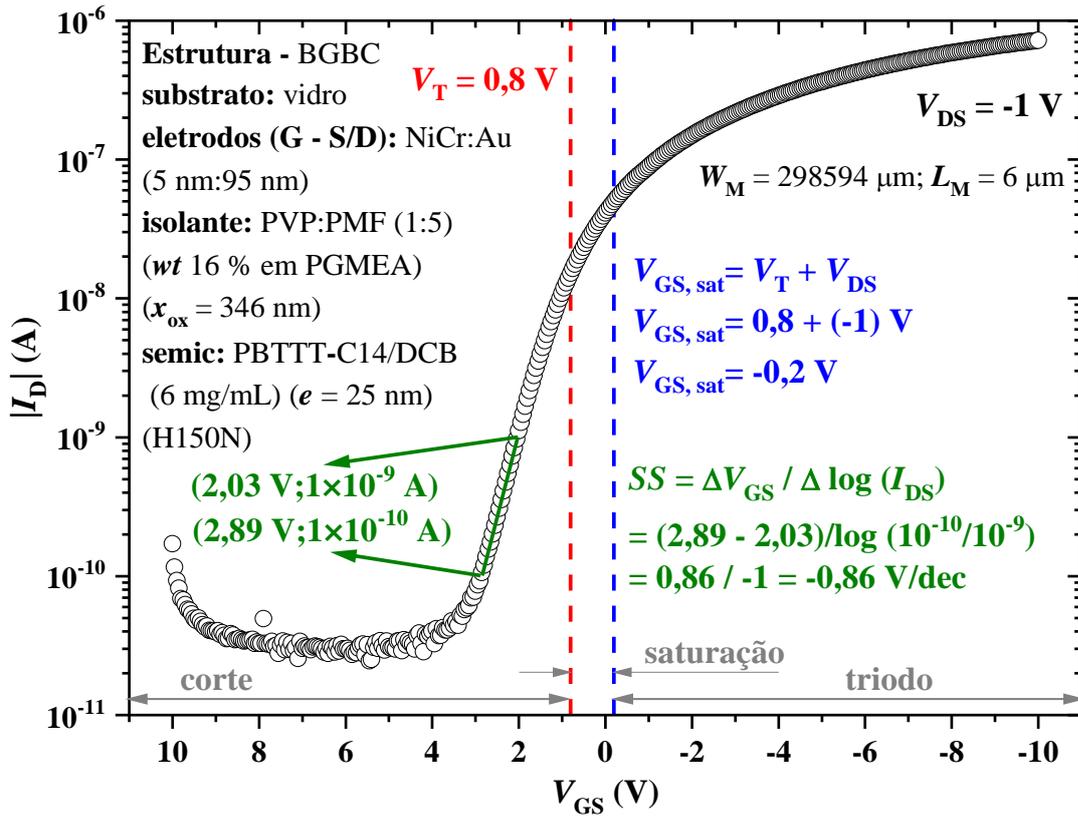


Figura 3.11 – Curva da $\log_{10} |I_{\text{DS}}|$ vs. V_{GS} de um transistor BGBC, semicondutor orgânico tipo "p", utilizada no cálculo da inclinação da região de sublimiar SS .

Neste caso, é feito o cálculo com os valores extraídos do gráfico de exemplo.

$$SS = \frac{\Delta V_{\text{GS}}}{\Delta(\log_{10}|I_{\text{DS}}|)} = \frac{V_2 - V_1}{(\log_{10}|I_2/I_1|)} = \frac{13,3 - 10,7}{(\log_{10}|1,5 \times 10^{-9}/1,5 \times 10^{-8}|)}$$

$$SS = \frac{2,6}{(\log_{10}|10^{-1}|)} = -2,6 \text{ V/dec}$$

Com este parâmetro se calcula, mediante a expressão (14), um outro chamado densidade de armadilhas (N_{it}), que, na interface dielétrico/semicondutor, é proporcional a SS [151].

$$SS = \frac{k_B * T}{q} * \ln 10 \left(1 + \frac{q * N_{it}}{C_{ins}} \right) \quad (14)$$

Onde q : é a carga do elétron ($-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$); k_B : é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg/s}^2 \text{ K}$); T : é a temperatura absoluta [K]; C_{ins} : é a capacitância por unidade de área da estrutura do dielétrico [F/m^2].

A histerese ($HS = \Delta V_T$) é a diferença das tensões de limiar entre a varredura num sentido (incrementando V_{GS}) e no inverso (decrementando V_{GS}) da tensão na porta do transistor. As cargas aprisionadas na interface (N_{trap}) podem ser aproximadas pela expressão (15) [152]:

$$N_{trap} = \frac{C_{ins} * \Delta V_T}{q} \quad (15)$$

O estresse de polarização (conhecido como *bias stress* – BS, na literatura em inglês) foi investigado através do deslocamento da I_D ao longo do tempo. A mesma foi modelada usando o ajuste exponencial da expressão (16) [153]:

$$I_D(t) = I_D(0) * e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (16)$$

Onde τ é o tempo característico relacionado à relação de carga armadilha/relaxamento (*trapping/relaxation*); $0 < \beta < 1$ é o parâmetro de dispersão envolvendo a profundidade, em energia, da distribuição de armadilhas; $I_D(0)$ é a corrente medida em $t = 0$. A variação da tensão de limiar (ΔV_T) para V_{GS} constante também apresenta um comportamento exponencial caracterizado pela expressão (17) [154]:

$$\Delta V_T(t) = [V_{GS} - V_T(0)] * [1 - e^{-(t/\tau)^\beta}] \quad (17)$$

Onde: $V_T(0)$ é a tensão de limiar medida em $t = 0$.

3.5.6. Cálculo da resistência série

Um outro parâmetro de grande importância num OTFT é a resistência série (R_S [Ω]). Através dele, é possível calcular o valor de mobilidade efetiva do transistor. Na resistência total calculada para cada transistor (R_{Tot}), encontra-se o efeito das resistências parasitas entre as micropontas de caracterização e os contatos metálicos do transistor, assim como as diversas camadas envolvidas na condução dos portadores de carga Au/semicondutor orgânico por exemplo. A R_{Tot} tem uma componente R_S em série com a resistência do canal do transistor R_{ch} relacionadas através da expressão (18).

$$R_{Tot} = R_S + R_{ch} \quad (18)$$

Onde R_S : é a resistência série; R_{ch} : é a resistência do canal do transistor. Essa expressão também pode ser reescrita tornando-se a (19):

$$R_{\text{Tot}} = R_S + \frac{\partial R_{\text{ch}}}{\partial L} * L \quad (19)$$

Onde $\partial R_{\text{ch}} / \partial L$: é a derivada da resistência do canal do transistor. Relembrando que a equação que caracteriza o transistor na região de triodo é a seguinte:

$$I_{\text{DS}} = \left(\frac{\mu_p * \epsilon_{\text{ox}}}{x_{\text{ox}}} * \frac{W}{L} \right) * \left[(V_{\text{GS}} - V_{\text{T}}) * (V_{\text{DS}}) - \frac{(V_{\text{DS}})^2}{2} \right] \quad (3)$$

Logo no início desta região, tem-se a seguinte condição: $V_{\text{DS}} \ll (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})$. Então:

$$R_{\text{ch}}(V_{\text{DS}} \ll (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})) = \frac{\partial V_{\text{DS}}}{\partial I_{\text{DS}}} = \frac{L}{\mu * C_{\text{ox}} * W * (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})} \quad (20)$$

Derivando esta equação, obtém-se um dos termos na expressão de R_{Tot} , que vai permitir calcular o valor de R_S e, posteriormente, da mobilidade efetiva dos portadores de carga no canal do transistor.

$$\frac{\partial R_{\text{ch}}}{\partial L} = \frac{1}{\mu * C_{\text{ox}} * W * (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})} \quad (21)$$

Isolando-se a mobilidade nesta expressão, podemos calcular seu valor efetivo através da expressão (22):

$$\mu_{\text{eff TRI}} = \frac{L}{\frac{\partial R_{\text{ch}}}{\partial L} * C_{\text{ox}} * W * (V_{\text{GS}} - V_{\text{T}})} \quad (22)$$

Aplicando-se a propagação do erro, calculamos o desvio padrão desta variável com a ajuda da expressão (23):

$$\sigma_{\mu_{\text{eff TRI}}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma R_S}{\frac{\partial R_{\text{ch}}}{\partial L}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma x_{\text{ox}}}{x_{\text{ox}}} \right)^2} \quad (23)$$

Depois de todos esses cálculos, é possível obter o gráfico da Figura 3.12, R_{Tot} vs. L , do qual vai ser extraído R_S (intersecção do ajuste linear da curva com o eixo “y”). Com o valor

da inclinação desse ajuste (*slope* ou R_{ch}), calcula-se, finalmente, a mobilidade efetiva dos portadores.

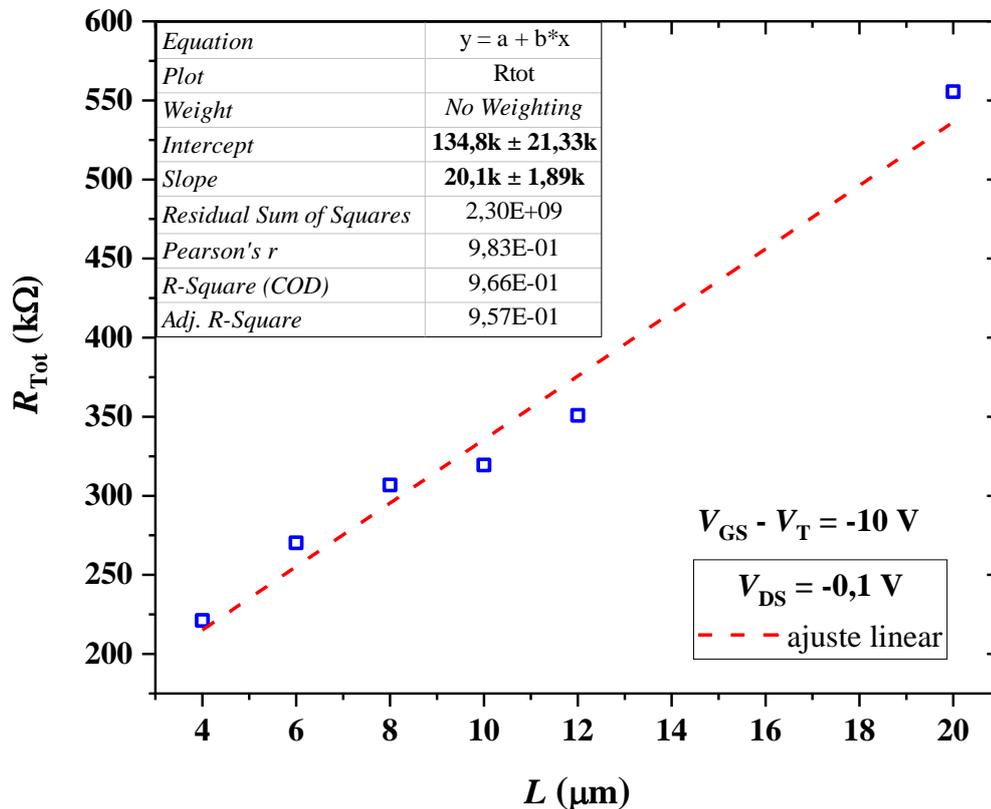


Figura 3.12 – Curva da R_{Tot} vs. L de um transistor BGBC sobre substrato de Si tipo “p”, com semicondutor orgânico PBTTT-C14 tipo “p”, utilizada no cálculo da R_S e μ_{eff} . As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

3.5.7. Cálculo da constante dielétrica do dielétrico orgânico

O capacitor MIS foi medido no analisador de parâmetros semicondutores B1500 da Keysight, utilizando-se o módulo C - V . Os eletrodos de S/D foram curto-circuitados para permitirem que o semicondutor exercesse a função de uma das placas do capacitor, a outra placa é o eletrodo de porta. Com esta configuração, foi feita uma varredura em tensão de $V_{GS} = -25$ até 25 V , levando-se, assim, o OTFT da região de inversão à de depleção. Para tensões mais negativas, acumulam-se cargas móveis no canal, aumentando-se, assim, a condutividade deste e a capacitância (C_{ox}) estará definida fundamentalmente pelo campo elétrico no dielétrico. Neste caso, vai-se atingir o maior valor de capacitância no dispositivo. Já para V_{GS} mais positivo, o canal é invertido, porque os portadores são afastados da interface dielétrico/semicondutor. Por isso, aparece uma região com uma capacitância ($C_{inversão}$)

conectada em série com a do dielétrico. Desta forma, obtém-se o menor valor de capacitância para o dispositivo.

Da curva do módulo da impedância (Z), pode-se calcular a constante dielétrica do dielétrico. Partindo-se da equação (24) para o módulo da impedância num capacitor puro:

$$|Z| = \frac{1}{2 * \pi * f * C} \quad (24)$$

Onde: f é a frequência em Hz; e C é a capacitância em F. Isola-se a capacitância, obtém-se a expressão (25):

$$C = \frac{1}{2 * \pi * f * |Z|} \quad (25)$$

Após a obtenção dos valores do módulo da impedância para diferentes frequências, foram calculadas as respectivas capacitâncias. Depois, utiliza-se a expressão (26) para calcular a constante dielétrica:

$$C = \frac{k * \epsilon_0 * A}{d} \quad (26)$$

Onde: k é a constante dielétrica; ϵ_0 é a permissividade do vácuo em F/cm; A é a área das placas do capacitor em cm²; e d é a distância entre estas em cm. Isolando-se a constante dielétrica, tem-se (27):

$$k = \frac{C * d}{\epsilon_0 * A} \quad (27)$$

3.6. Estudo elétrico dos OTFTs como sensores de gás

O princípio de funcionamento dos transistores é o mesmo explicado na seção 3.5.1. Nesta situação em particular, o dispositivo estará submerso num meio gasoso com a presença de um analito de interesse, o qual vai interagir com a camada ativa do transistor e modificar as características elétricas no canal. Por exemplo, aumentando-se ou diminuindo-se a resistência no canal, diminui-se ou aumenta-se a $-I_{DS}$, causando, assim, variação dos parâmetros elétricos do OTFT mencionados anteriormente, possibilitando a sua utilização para detectar e/ou quantificar a presença de certas substâncias numa amostra.

3.6.1. Analitos utilizados na caracterização

Durante a caracterização tanto dos sensores químicos quanto dos OTFTs como sensores de gás, foram testados os seguintes analitos: Isopropanol (IPA concentrações 10, 100, 200, 400 e 600 ppm, $\rho = 0,785$ g/mL à 25 °C, ref.: I9030-500ML, CAS Number: 67-63-0, Sigma Aldrich); Etanol (ETA concentrações 10, 100, 400 e 800 ppm, $\rho = 0,789$ g/mL à 20 °C, $P \geq 99,5$ %, ref.: 459836-1L, CAS Number: 64-17-5, Sigma Aldrich); Metanol (MET concentrações 10, 100, 400, 800 e 1000 ppm, $\rho = 0,79$ g/mL à 25 °C, $P = 99$ %, ref.: 11481-1L, Casa Americana); e Isoborneol (IB concentrações 10, 100, 400 e 800 ppm, $M_w = 154,25$ g/mol, $P = 93$ %, ref.: 122490250-25 mg, CAS Number: 124-76-5, ACROS Organics). Prepararam-se as soluções das medições colocando-se um determinado volume [μ L] de analito em 100 mL de água ultrapura Milli-Q (Millipore sterile filter 0,22 μ m, 12 M Ω /cm) obtendo-se a concentração em ppm desejada. Todos os analitos foram usados sem modificações e suas estruturas químicas são apresentadas na Figura 3.13.

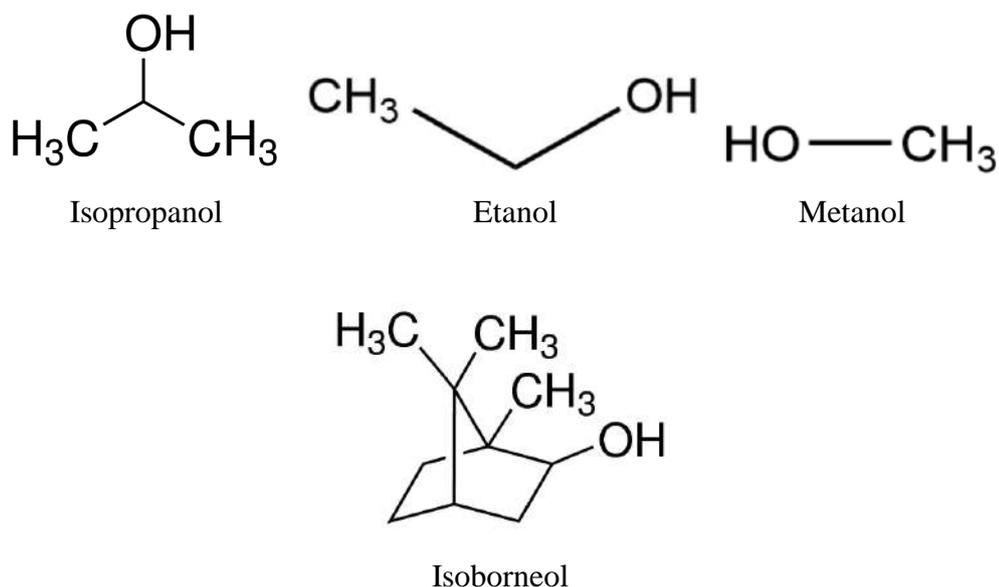


Figura 3.13 – Estruturas químicas dos analitos utilizados nas medidas dos OTFTs com sensores de gás. redesenhado no *software* ChemLab 19.1.

Parte da solução é colocada dentro do borbulhador, já mencionado anteriormente, e o N₂, usado como gás de arraste, leva o analito até ambas as câmaras, a dos sensores e a dos transistores. As medidas foram feitas continuamente nos sensores químicos, os quais permitem saber quando o sistema atinge a estabilidade. Após isto acontecer, nos OTFTs foi disparada uma medida para cada concentração, curva I_{DS} vs. V_{GS} . Em cada experimento, cada transistor

foi medido antes de ligar o fluxo de N₂ seco, processo chamado de medida INICIAL. Também mediram-se os OTFTs, numa condição chamada de RESET, que acontece quando N₂ seco passa pelo sistema após cada concentração medida. É importante deixar claro que os resultados apresentados são para IPA, IB, MET e ETA. O transistor sobre vidro foi o mais usado nas medições como sensor de gás. O OTFT sobre silício foi usado em menor medida, por isto as análises se concentraram no transistor de vidro.

As concentrações em ppm foram calculadas utilizando-se a expressão (28):

$$V_1 = \frac{c_2 * V_2}{c_1} \quad (28)$$

Onde c_1 : concentração inicial do analito (em ppm com a pureza fornecida pelo fabricante); V_1 : volume inicial da solução (volume em L de analito pipetado na solução diluída); c_2 : concentração final do analito (valor em ppm específico a ser medido); V_2 : volume final da solução (volume em L, de água ultrapura, usado na solução).

No caso de c_1 , multiplica-se a pureza (P em %), fornecida pelo fabricante, pela densidade (ρ em g/mL), obtendo-se, assim, um valor de concentração expresso em [g/mL]. Em seguida, multiplicamos por 10^6 , obtendo-se, assim, um valor de concentração em ppm para c_1 . A expressão (29) utilizada é apresentada a seguir:

$$c_1 = [(P/100) * \rho] * 10^6 \quad (29)$$

Já o $V_2 = 100$ mL é o volume de água ultrapura necessário para atingir as concentrações c_2 de interesse. O V_1 seria o volume de analito puro que é preciso adicionar ao V_2 para se obter uma solução com uma c_2 específica em ppm. Caso V_2 seja menor que 100 mL, o V_1 poderia estar abaixo do limite mínimo mensurável de volume da micropipeta utilizada.

3.6.2. Sistema de medição utilizado na caracterização dos OTFTs como sensores de gás

O sistema de gás do GEM consiste num conjunto de tubos de cobre e plástico ligados entre si que permitem o fluxo de nitrogênio (N₂) para o interior de uma câmara de medidas, onde se encontram os sensores a serem estudados, Figura 3.14. Este N₂ foi chamado nitrogênio seco (N₂ Seco) e nitrogênio úmido (N₂ Úmido), o que sai de um borbulhador. Este foi formado por canos e uma cavidade de vidro, na qual há um líquido que contém o analito de interesse. Quando o N₂ Seco flui através do líquido, passa a ser chamado de N₂ Úmido e arrasta com ele o analito a ser medido pelos sensores. Tanto o N₂ Seco quanto o Úmido entram numa

câmara, que contém os sensores, por um orifício e saem por outro para serem despejados fora do laboratório. Da própria câmara saem as conexões elétricas para ligar os sensores ao equipamento de caracterização. Também há rotômetros, reguladores de pressão e válvulas que indicam o fluxo de Nitrogênio e o fazem circular pelo sistema, e um medidor de temperatura e umidade comercial para monitorar esses parâmetros nas medidas.

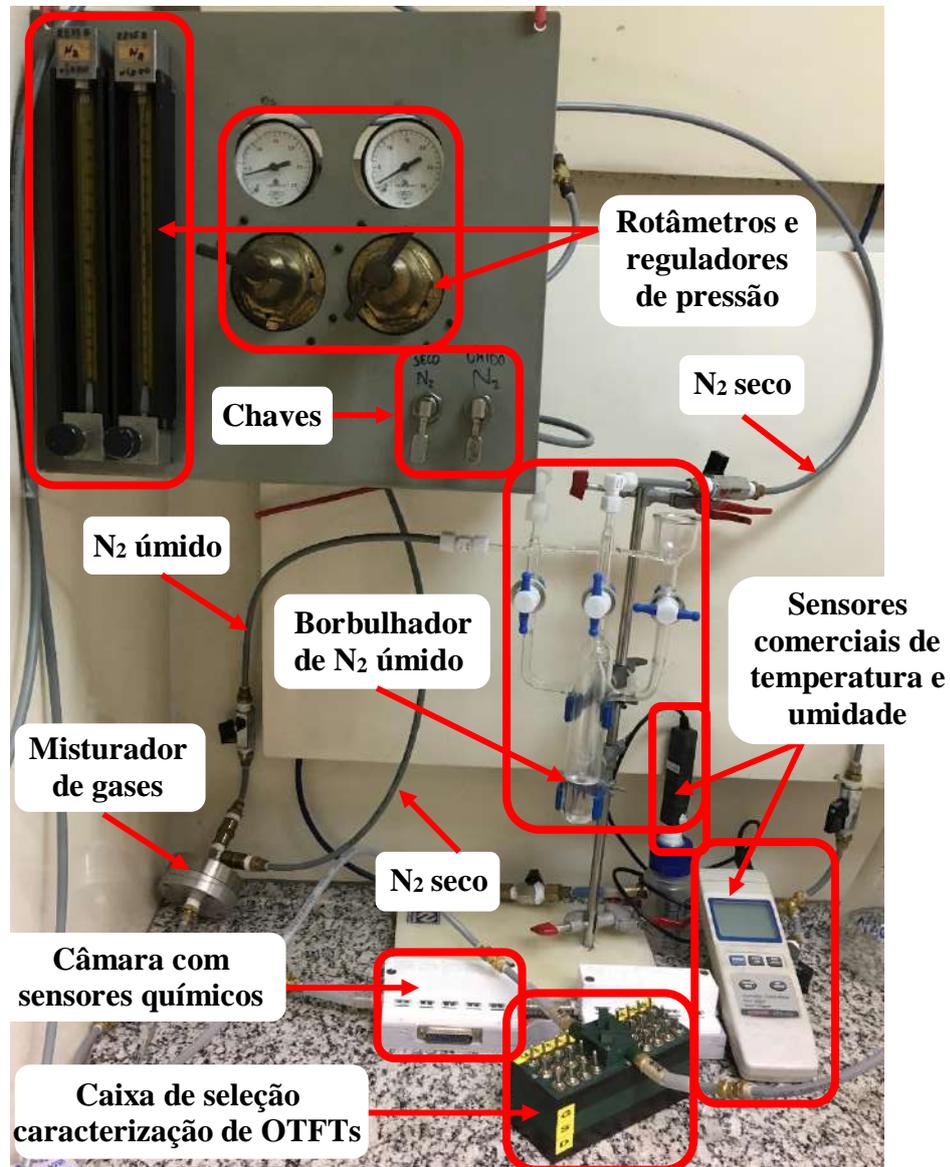


Figura 3.14 – Imagem mostrando o sistema de medida de gás do GEM. Aparecem os rotômetros e chaves, o borbulhador de vidro, a câmara para sensores químicos, caixa para caracterização de OTFTs e o sensor de umidade.

O analito foi arrastado pelo N_2 continuamente por um fluxo constante de 2,4 L/min, mantido enquanto durar a medição elétrica configurada como segue: foi feita uma varredura de V_{GS} entre -1 e 1 V, com uma variação de 20 mV, mantendo-se o $V_{DS} = 0,5$ V. Após terminada,

faz-se o *reset* do transistor passando-se um fluxo constante de N₂ puro de 30 até 60 minutos. Este tempo dependerá da rapidez com que o dispositivo atinge o valor inicial que possuía antes de medir o analito. A câmara onde são medidos os transistores tem um volume de 2,5×2,5×1 cm³ (6,25 cm³ = 6,25 mL). O fluxo no sistema foi medido através de rotâmetros e uma esfera de aço dentro de um cano de vidro calibrado para N₂ indica uma elevação. Posteriormente, foi calculado o fluxo mediante uma tabela que relaciona este com a altura da esfera.

A caracterização dos transistores como sensores químicos foi feita com a ajuda de um dispositivo, apresentado na Figura 3.15, muito parecido com aquele apresentado para caracterizar os OTFTs dentro da câmara de luvas na seção 3.5.1. Porém, a diferença é que este último possui dois orifícios que permitem a entrada e saída do gás, ligados a conectores de latão por mangueiras de borracha. Utilizando-se essa caixa juntamente com o sistema de gás e de caracterização de dispositivos semicondutores do GEM, foi possível extrair os parâmetros elétricos dos transistores quando colocados em contato com analitos de interesse em meio gasoso. Todas as medições foram realizadas em temperatura e pressão ambientes, fora da câmara de luvas. A comunicação da caixa de caracterização de OTFTs com o B1500A foi feita através de cabos triaxiais. O usuário é quem escolhe qual transistor vai ser medido, mediante três chaves que correspondem a cada um deles, uma para a porta, uma para a fonte e outra para o dreno.

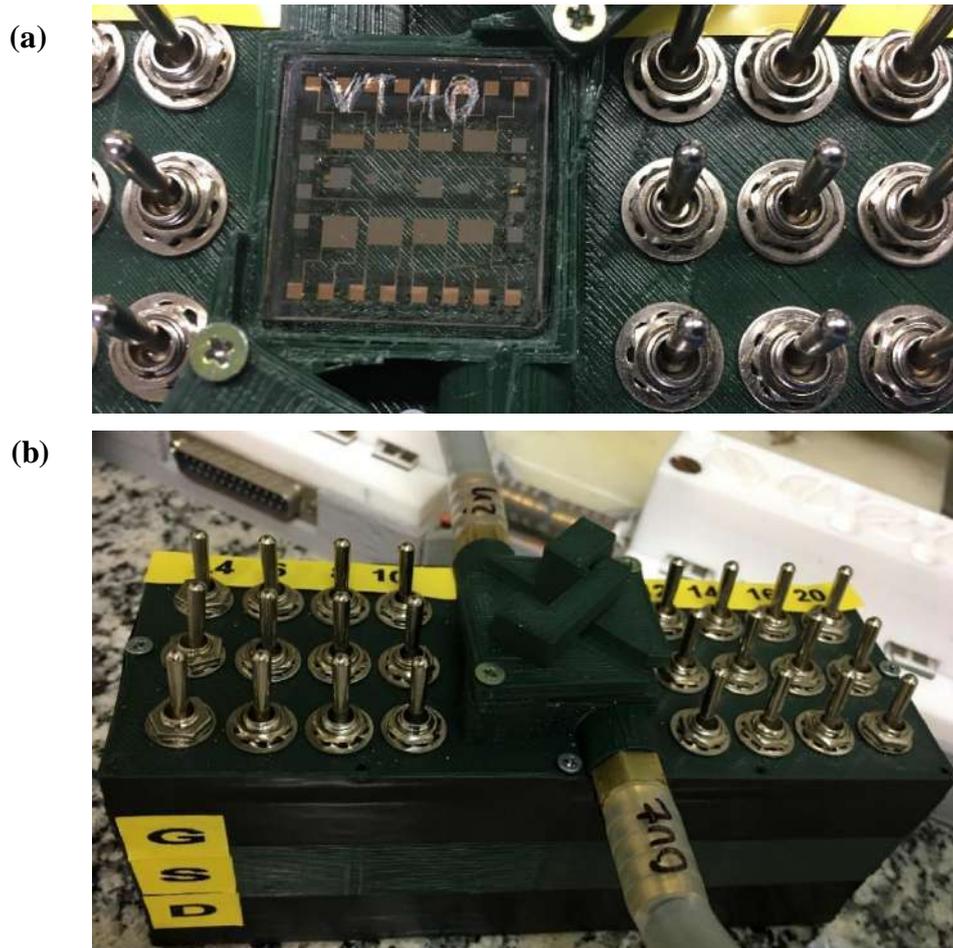


Figura 3.15 – Imagem mostrando a caixa do sistema de caracterização de OTFTs do GEM. Aparecem (a) a câmara onde são medidos os OTFTs, (b) as chaves e orifícios de entrada (*in*) e saída (*out*), com as tomadas de latão e as mangueiras de borracha.

3.6.3. Cálculo dos parâmetros elétricos dos OTFTs

A mobilidade ($\mu_{p,tri}$), tensão de limiar (V_T) e a corrente em condução (I_{ON}) foram calculados após a obtenção da curva I_D vs. V_{GS} , para $V_{DS} = -0,5$ V. Algumas delas são apresentadas na Figura 3.16 para o analito MET. Cada uma das curvas foi medida depois do sistema atingir a estabilidade. Isto é, com ajuda de sensores químicos medindo simultaneamente, certifica-se que existe um ambiente homogêneo na câmara de medida dos OTFTs e que o sistema está estável, então é disparada uma medida no transistor através do analisador de parâmetros semicondutores B1500A.

A primeira medida do dia é chamada “Inicial” e é feita antes do transistor ter contato com o analito. Na sequência, começa-se o fluxo de N_2 seco pelo sistema e, após o período de estabilização, é feita uma nova medida, chamada de “ N_2 UR0”. Em seguida, é aberta a válvula que permite o fluxo de N_2 úmido (15 % de umidade) pelos sensores. Após a estabilização, e

realizada mais uma medida, chamada de “N₂ UR15 MET 0ppm”, a qual é a medição de referência do experimento. Posteriormente, é fechada a válvula de N₂ úmido, permanecendo aberta a de N₂ seco. Após a estabilização, faz-se uma nova medida no transistor, chamada de “N₂ UR0 Reset0”, com a intenção de fazer uma limpeza ou *reset* no sensor e deixá-lo pronto para medir uma nova concentração do analito. Depois o ciclo se repete para cada uma das concentrações que serão medidas. Durante todo este processo, os sensores químicos estão medindo continuamente e são as referências para comprovar a estabilização dos OTFTs em presença dos analitos.

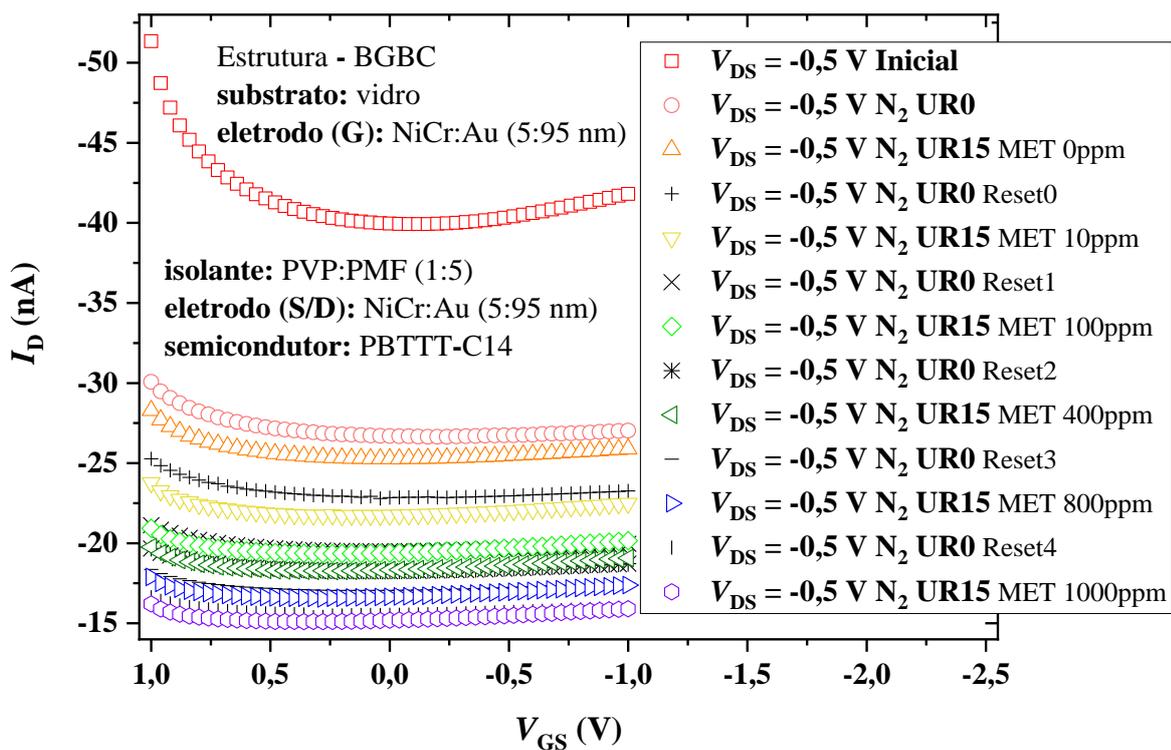


Figura 3.16 – Curva da corrente pelo canal I_{DS} em função da tensão na porta V_{GS} de um transistor BGBC, semicondutor orgânico tipo "p", utilizado como sensor de gás.

Após um ajuste linear $y = a + bx$, feito nas curvas no intervalo $0,35 \leq V_{GS} \leq -1 \text{ V}$, foram extraídos valores de inclinação (a , *slope* [A/V]) e intersecção (b , *intercept* [V]) das curvas, com os quais são calculados os parâmetros do transistor. As expressões utilizadas são as mesmas já explicadas nas seções 3.5.2 à 3.5.4 deste mesmo capítulo. No caso do cálculo de $\mu_{p,tri}$ e a extração de I_{ON} , não houve mudanças, porém, no V_T foi usada a expressão (30):

$$V_T = -\frac{b}{a} \quad (30)$$

Após esta etapa, foram calculadas as variações dos parâmetros em função da referência de cada experimento, para facilitar a análise posterior e a comparação dos resultados. No caso do V_T no MET por exemplo, essa variação foi calculada usando-se a equação (31):

$$\frac{\Delta V_T}{V_{T0}} = \frac{V_{TF} - V_{T0}}{V_{T0}} * 100 \quad (31)$$

Onde $\Delta V_T / V_{T0}$: é a variação do V_T em relação ao V_{T0} (referência do experimento) [%]; V_{T0} : é o V_T para uma concentração de 0 ppm de qualquer analito [V]; V_{TF} : é o V_T para uma concentração qualquer [V]. Desta forma (expressão de V_T %), também foram calculadas as variações dos demais parâmetros elétricos nos transistores, $\mu_{p,tri}$ e I_{ON} , e da resistência nos sensores químicos usando-se a expressão (32):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_F - R_0}{R_0} * 100 \quad (32)$$

Onde $\Delta R / R_0$: é a variação da R em relação ao R_0 (referência do experimento) [%]; R_0 : é a R para uma concentração de 0 ppm de qualquer analito [Ω]; R_F : é a R para uma concentração qualquer [Ω]. No caso da sensibilidade foram utilizadas as variações de cada parâmetro, para um mesmo analito, e divididas por 10 ppm. Utilizou-se a expressão (33):

$$S = \frac{\Delta X / X_0}{c_{10}} \quad (33)$$

Onde S : é a sensibilidade do sensor [%/ppm]; $\Delta X / X_0$ é a variação do parâmetro ($\mu_{p,tri}$; V_T ; I_{ON} ou R) em relação ao X_0 (referência do experimento) [%]; c_{10} : é a concentração do analito (10 ppm).

3.7. Estudo elétrico dos sensores químicos de gás

3.7.1. Analitos utilizados na caracterização dos sensores químicos de gás

Tanto os analitos utilizados na caracterização, quanto as suas concentrações, foram os mesmos descritos na seção 3.6.1. No caso dos sensores químicos, o material da camada ativa PBTTT-C14 entrará em contato com o analito de interesse, causando uma modificação nesta camada orgânica, refletindo-se num aumento ou diminuição das variáveis elétricas medidas (resistência e/ou capacitância). Esta variação será captada pelo sistema de medição e,

posteriormente, analisada para a compreensão do comportamento dos sensores ante o analito em questão.

3.7.2. Sistema de medição utilizado na caracterização dos sensores químicos de gás

O sistema de medição, apresentado na Figura 3.17 foi o mesmo utilizado na seção 3.6.2. Na câmara mencionada nessa seção, são colocados 10 sensores: um de referência sem filme e outros nove que contém os filmes orgânicos que vão interagir com o ambiente onde está o analito de interesse. Todos são conectados a um multiplexador (MUX Embrapa) mediante um *flat cable* e um conector DB25, por onde percorrem os sinais de V/I aplicados e medidos de cada sensor. O MUX se conecta ao LCR Meter Keysight por 4 cabos BNC (HPOT, LPOT, HCUR, LCUR), através dos quais são gerados/medidos os sinais de V/I . Mais um cabo USB conecta o MUX a um computador, através do qual um *software* em LabVIEW controla qual sensor está sendo medido de cada vez.

O LCR Meter também se conecta ao mesmo computador através de outro cabo USB, a fim de permitir a comunicação deste com o *software*, o qual controla todo o sistema de medidas, possibilitando a configuração dos dados gerados, visualização mediante gráficos e armazenamento em arquivos de texto, para posterior processamento.

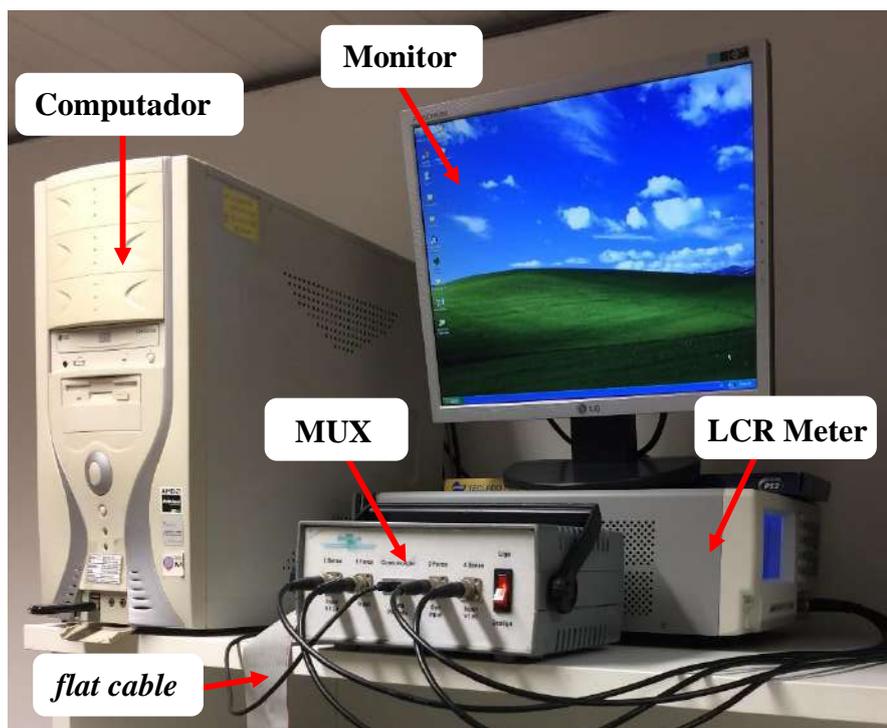


Figura 3.17 – Sistema de multiplexação e caracterização elétrica, medição de resistência e capacitância, dos sensores de gás.

3.7.3. Extração da resistência e capacitância dos sensores químicos de gás

Todos estes valores de configuração do sistema estão baseados em procedimentos adotados pelo GEM durante os trabalhos anteriores desenvolvidos pelos pesquisadores. O circuito equivalente, utilizado para medir a resistência e capacitância nos sensores químicos, foi o RC paralelo. O *software* em LabVIEW aplica um sinal sinusoidal de $V_{\text{máx}} = 250$ mV e frequência de 1 kHz, através do MUX e o LCR Meter a cada sensor. Mede-se a tensão e a corrente elétrica de cada um deles, com as quais são calculados os parâmetros elétricos antes mencionados. O MUX possui um microcontrolador Arduino internamente que, associado a uma eletrônica auxiliar, faz a multiplexação dos sinais para cada um dos 10 sensores, permitindo medir-se um de cada vez. Após a finalização das medições, é gerado um arquivo de texto com os valores obtidos que pode ser extraído do computador via USB ou e-mail, e utilizado para posterior tratamento e análise dos dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados os resultados dos diversos estudos ópticos, morfológicos e estruturais feitos nos filmes do dielétrico (PVP:PMF) e semicondutor (PBTTT-C14) orgânicos onde foram medidos parâmetros físicos tais como:

- Semicondutor:
 - Absorbância (*Abs.* [u.a.]) vs. o comprimento de onda (λ [nm]);
 - O valor de λ (λ_{CP} – *central peak* na literatura), que corresponde à absorbância máxima ($Abs_{m\acute{a}x}$ [u.a.]); λ (λ_{Sh} – *shoulder* na literatura), que fica à direita do λ_{CP} ;
 - A espessura (e [nm]) e rugosidade RMS (Rq [nm]); e
 - A distância lamelar (d [nm]).
- Dielétrico:
 - A espessura (x_{ox} [nm]) e rugosidade RMS (Rq [nm]).

4.1. Caracterização óptica, morfológica e estrutural dos filmes finos fabricados

Imagens das soluções, *i.e.* (a) com e (d) sem aquecimento, já depositadas nos substratos, porém instantes antes de começar o processo de deposição, são apresentadas na Figura 4.1. Observa-se uma diferença na cor entre as soluções, sendo que a mais clara (cor laranja) está melhor solubilizada que a mais escura (cor marrom escuro). A presença de polímero que não foi integralmente dissolvido diminui a transparência da solução, tornando-a mais escura. Também são apresentados os filmes obtidos por centrifugação a partir da solução com e sem aquecimento na Figura 4.1 (b) e (e), respectivamente. Na Figura 4.1 (c) e (f) aparecem imagens dos filmes obtidos por *drop casting* partindo da solução com e sem aquecimento, respectivamente. Olhando a Figura 4.1 (b), nota-se que um filme contínuo é obtido a partir da solução aquecida, desejável para a fabricação de dispositivos eletrônicos, pois a deposição a partir de uma solução sem aquecimento acarretou na formação de aglomerados de polímeros. Filmes orgânicos contínuos são adequados para uso em dispositivos elétricos e mudanças em suas morfologias provocam alterações no comportamento elétrico [24], porém, os aglomerados de polímeros tornam-se inviáveis para dispositivos. Conclui-se, assim, que o aquecimento da solução é necessário para melhorar a solubilidade do PBTTT-C14 em DCB e permitir a formação de filmes contínuos.

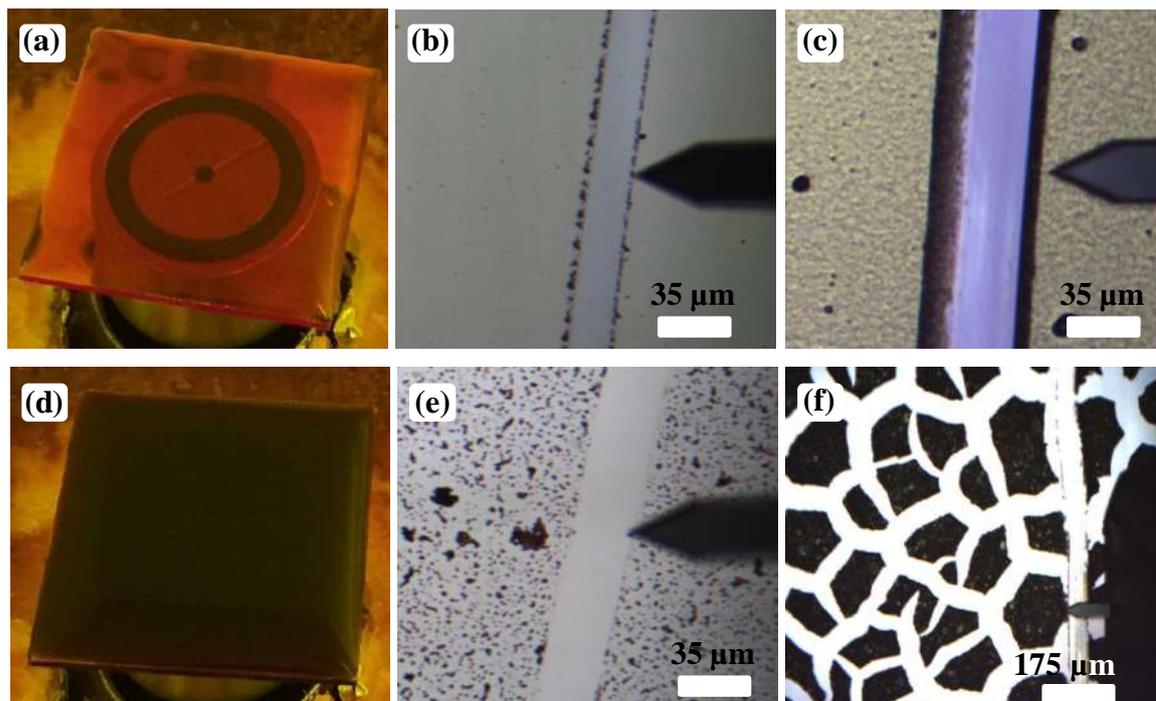


Figura 4.1 – Aspecto das soluções preparadas com o semiconductor orgânico PBTTT-C14 no solvente DCB (6 mg/mL), depositadas acima dos substratos de vidro de $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$, antes de começar o processo de centrifugação (a), (b) e (c) com e (d), (e) e (f) sem aquecimento prévio à deposição. Imagens do sistema óptico de MFA Bruker, dos respectivos filmes obtidos (b) e (e) via centrifugação; (c) e (f) *drop casting*. Largura do ponta de MFA $\sim 35 \text{ }\mu\text{m}$.

Observou-se que o aquecimento da solução a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ encurta o tempo que leva para solubilizar todo o polímero PBTTT-C14 no solvente DCB. As soluções aquecidas formaram filmes contínuos quando depositadas tanto por centrifugação quanto por gotejamento, enquanto as não aquecidas apresentaram aglomerados de polímero.

4.1.1. Apresentação e análise dos resultados do estudo óptico de espectroscopia UV-visível

4.1.1.1. Efeito dos processos de secagem sobre a absorbância dos filmes

Na Figura 4.2, são apresentados os gráficos de absorbância de cada um dos filmes obtidos para cada um dos processos de secagem praticados neles. Nesta etapa do trabalho, objetivou-se avaliar o efeito dos processos de secagem nos formatos das curvas de absorbância dos filmes obtidos. A presença de um segundo pico à direita do pico central de absorbância é indicativa de filmes com formação de terraços e fortes interações moleculares. Estes dois aspectos são desejáveis para a utilização destes filmes na fabricação de dispositivos eletrônicos como os OTFTs.

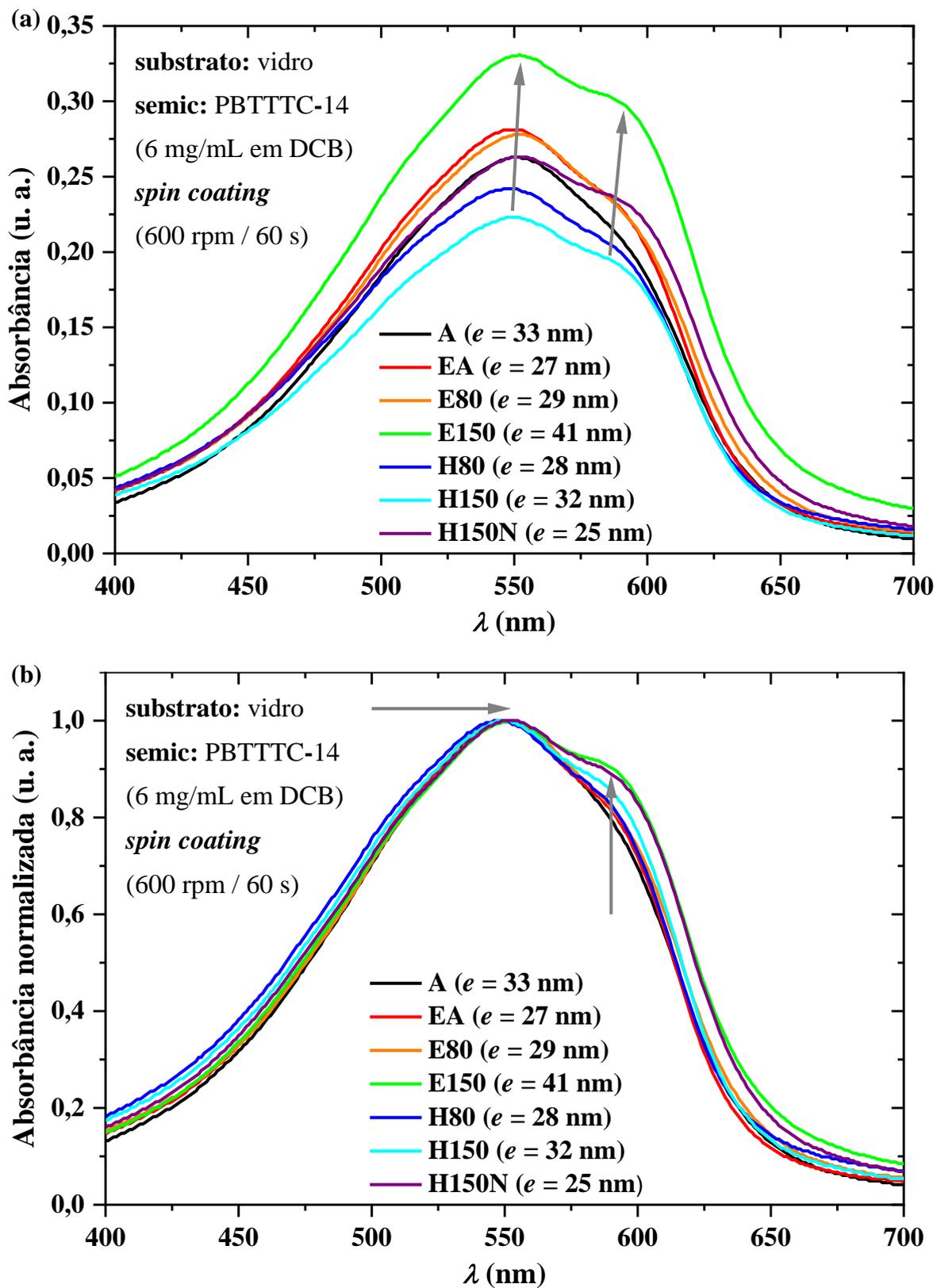


Figura 4.2 – Gráficos de (a) Absorbância e (b) Absorbância normalizada vs. lambda de filmes de PBTTC-14 obtidos a partir de soluções em DCB e depositados sobre substratos de vidro.

Pode-se observar na Figura 4.2 (a) que no valor correspondente a λ_{CP} há um deslocamento do espectro na direção do comprimento de onda da cor vermelha (*red shift* na literatura) [155] devido ao aumento da temperatura de secagem. Tal fato aponta para uma maior cristalinidade dos filmes a partir de processos de secagem a 150 °C e em atmosfera controlada. O valor de $\lambda_{CP} = 552$ nm é indicativo de filmes com estrutura molecular bem arranjada, obtidos tanto dentro da estufa com pressão reduzida até 0,2 bar e quanto da câmara de luvas com atmosfera de N₂. A presença de O₂ e umidade produz filmes mais amorfos para processos de secagem tanto em temperatura ambiente (A – $\lambda_{CP} = 551$ nm; EA – $\lambda_{CP} = 550$ nm), quanto em temperaturas maiores (H80 – $\lambda_{CP} = 549$ nm; H150 – $\lambda_{CP} = 550$ nm). De acordo com a bibliografia consultada, a diminuição da temperatura provoca um deslocamento do gráfico na direção do comprimento de onda da cor azul (*blue shift* na literatura) [156].

Esses aspectos são melhor observados na Figura 4.2 (b), devido à normalização da ordenada. Também surge um segundo pico à direita do central (conhecido como *shoulder* na literatura) [157] no valor de $\lambda_{Sh} = 585$ nm, presente no espectro dos filmes com tratamento térmico à 150 °C, que evidencia um forte acoplamento intermolecular [48]. Tal característica da curva de absorvância está presente mesmo para o processo de secagem E80, isto é, a uma temperatura de 80 °C na estufa, porém mais acentuada a 150 °C.

Na Figura 4.2 (a), vê-se a diferença entre os valores de absorvância dos filmes obtidos com diferentes processos de secagem. Essa diferença não depende apenas da espessura, mas também da morfologia dos filmes, isto é, espera-se que filmes de mesma morfologia, porém mais (menos) espessos, apresentem maiores (menores) níveis de absorvância. No caso de filmes de mesma espessura, terão maiores (menores) valores de $Abs_{m\acute{a}x}$ na direção da cor vermelha (azul), aqueles que forem mais (menos) cristalinos. Isto significa que misturas melhores solubilizadas resultam em filmes mais homogêneos com melhores interações intermoleculares das cadeias poliméricas.

Na Figura 4.3, apresentam-se os gráficos (a) do valor máximo de absorvância e (b) o valor de λ correspondente vs. procedimento de secagem, totalizando sete gráficos. O intuito desta etapa do trabalho foi avaliar o efeito dos processos de secagem nos filmes obtidos, analisando tanto os valores de absorvância máxima quanto os de λ onde acontecem.

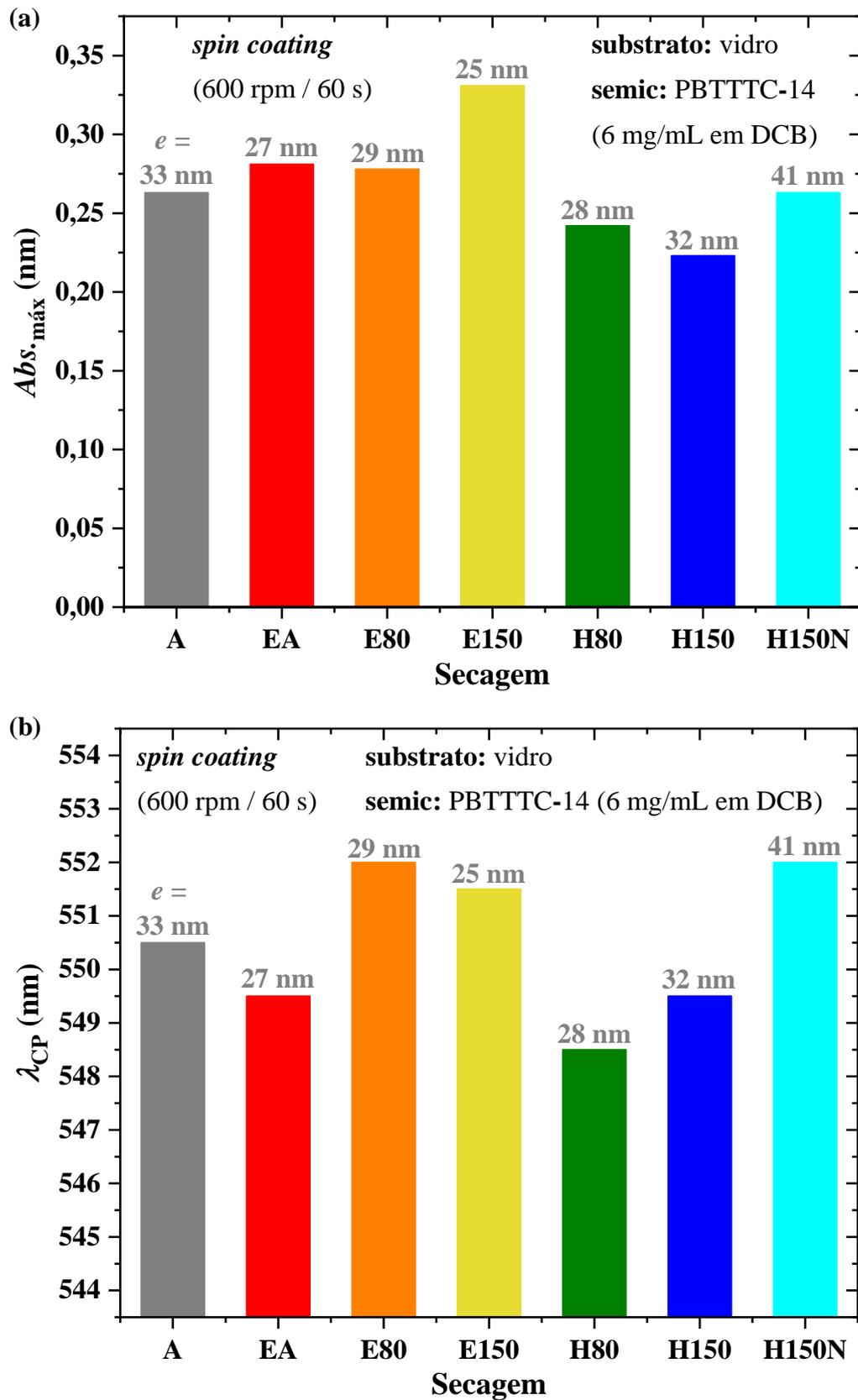


Figura 4.3 – Gráfico do comportamento (a) do valor máximo de absorvância ($Abs_{\text{máx}}$) e (b) do valor de lambda correspondente (λ_{CP}) vs. a secagem praticada nos filmes obtidos a partir de soluções do semiconductor orgânico PBTTC-14 em DCB.

Analisando-se as curvas da Figura 4.3, pode-se concluir que os filmes com tratamento térmico feito na estufa são os mais cristalinos (*red shift*), tanto para 80 °C quanto para 150 °C ($\lambda_{CP} = 552$ nm). No entanto, um aspecto negativo da secagem em estufa é que a mesma se encontra fora da câmara de luvas por causa de suas dimensões. Tal limitação acarreta na impossibilidade de realizar este tratamento num ambiente controlado, caracterizado por baixos níveis de O₂ e H₂O. Destaca-se, ainda, que não foram encontradas evidências físicas da formação de terraços para temperaturas inferiores aos 150 °C. Filmes com tais estruturas, geralmente, apresentam os melhores desempenhos elétricos na literatura [156].

Os tratamentos térmicos feitos sobre chapa quente e dentro da câmara de luvas (H150N) apresentaram valores de λ_{CP} (ca. 551 nm) de acordo com o reportado na literatura, geralmente associados a filmes mais cristalinos. Os filmes tratados na chapa quente neste trabalho apresentaram uma espessura menor que os tratados na estufa. Isto decorre do fato de que o calor é transferido para o filme através do substrato, pois somente este último está em contato direto com a superfície da chapa quente. Isto faz com que o filme seque do substrato em direção à superfície, deixando-o mais compacto do que na estufa, onde a secagem começa primeiro pela superfície do filme e somente depois em seu interior.

Comprovou-se que o aumento na temperatura do tratamento térmico dos filmes após a deposição por centrifugação favorece um melhor arranjo da estrutura química do PBTTT-C14. Evidência disto são o pico central λ_{CP} em torno de 552 nm e a presença do pico à direita deste (*shoulder*) em 585 nm, sendo este último mais acentuado para processos de secagem em 150 °C. Estes resultados indicam interações intermoleculares eficientes, as quais estabilizam o sistema, e ficam mais evidentes nos filmes obtidos com a rotação mais baixa.

4.1.1.2. Efeito da filtragem das soluções sobre a absorvância dos filmes

Na Figura 4.4 são apresentadas as curvas de absorvância para alguns filmes obtidos a partir de soluções de 6 e 8 mg/mL com e sem filtragem antes da deposição por centrifugação. O objetivo é descobrir se é possível eliminar a filtragem das soluções visando simplificar o processo de fabricação dos dispositivos. Se o processo de filtragem não for necessário devido a uma solubilidade total do PBTTT-C14 no DCB, então este será eliminado resultando numa fabricação mais simples dos dispositivos. No filme que foi depositado a partir da solução de 8 mg/mL houve uma redução de cerca de 10 % na absorvância, indicando cerca de 10 % a menos de material depositado. A filtragem não teve um efeito apreciável na absorvância dos filmes obtidos a partir da solução de 6 mg/mL, neste caso as curvas ficaram praticamente uma sobre a

outra. Conforme se observa nas curvas ‘laranja cheia e laranja tracejado’, não há diferença expressiva na absorbância nem no formato do espectro dos filmes depositados.

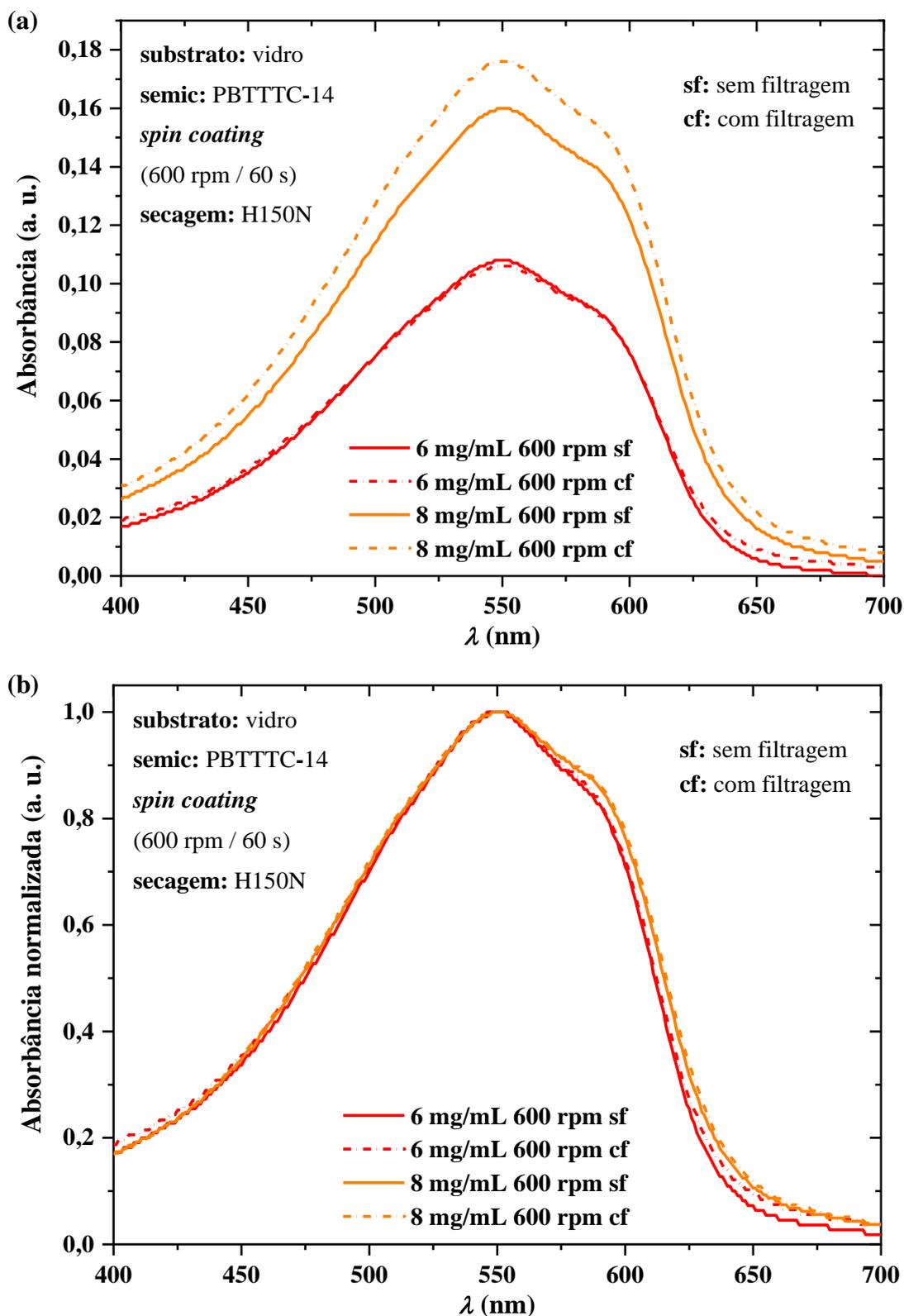


Figura 4.4 – Gráficos de (a) Absorbância e (b) Absorbância normalizada vs. λ de filmes de PBTTC-14 obtidos a partir de soluções em DCB, sem e com filtragem, e depositados sobre substratos de vidro.

Os filmes que foram obtidos a partir de soluções de mesma concentração e a partir de rotações iguais têm valores similares de absorvância. O formato das curvas também não foi modificado pela filtragem. Esses resultados sugerem a dissolução total do polímero em DCB nas condições empregadas neste experimento. Baseando-se nestes resultados e com o objetivo de simplificar o processo de fabricação, a filtragem das soluções foi eliminada. Constatou-se que a filtragem da solução de 6 mg/mL antes da deposição não influencia significativamente na absorvância dos filmes quando comparados com aqueles obtidos da não filtrada. Já no caso da de 8 mg/mL, há diferenças nos espectros dos filmes obtidos a partir das soluções com e sem filtragem.

4.1.1.3. Efeito da concentração das soluções sobre a absorvância dos filmes

Na Figura 4.5, apresenta-se o gráfico de (a) absorvância máxima ($Abs_{\text{máx}}$) e (b) o valor de lambda correspondente (λ_{CP}) vs. a concentração das soluções. O intuito é encontrar a dependência da absorvância dos filmes em relação à concentração das soluções para se chegar numa expressão que relacione ambos parâmetros. Neste caso foram de 2, 4 e 6 mg/mL em DCB, agitadas durante 24 horas e aquecidas até 100 °C/1h antes da deposição sem filtragem. As soluções foram depositadas sobre substrato de vidro empregando-se diferentes rotações. Os filmes não receberam tratamento térmico, sendo que o solvente evaporou em temperatura e pressão ambientes (secagem do tipo A).

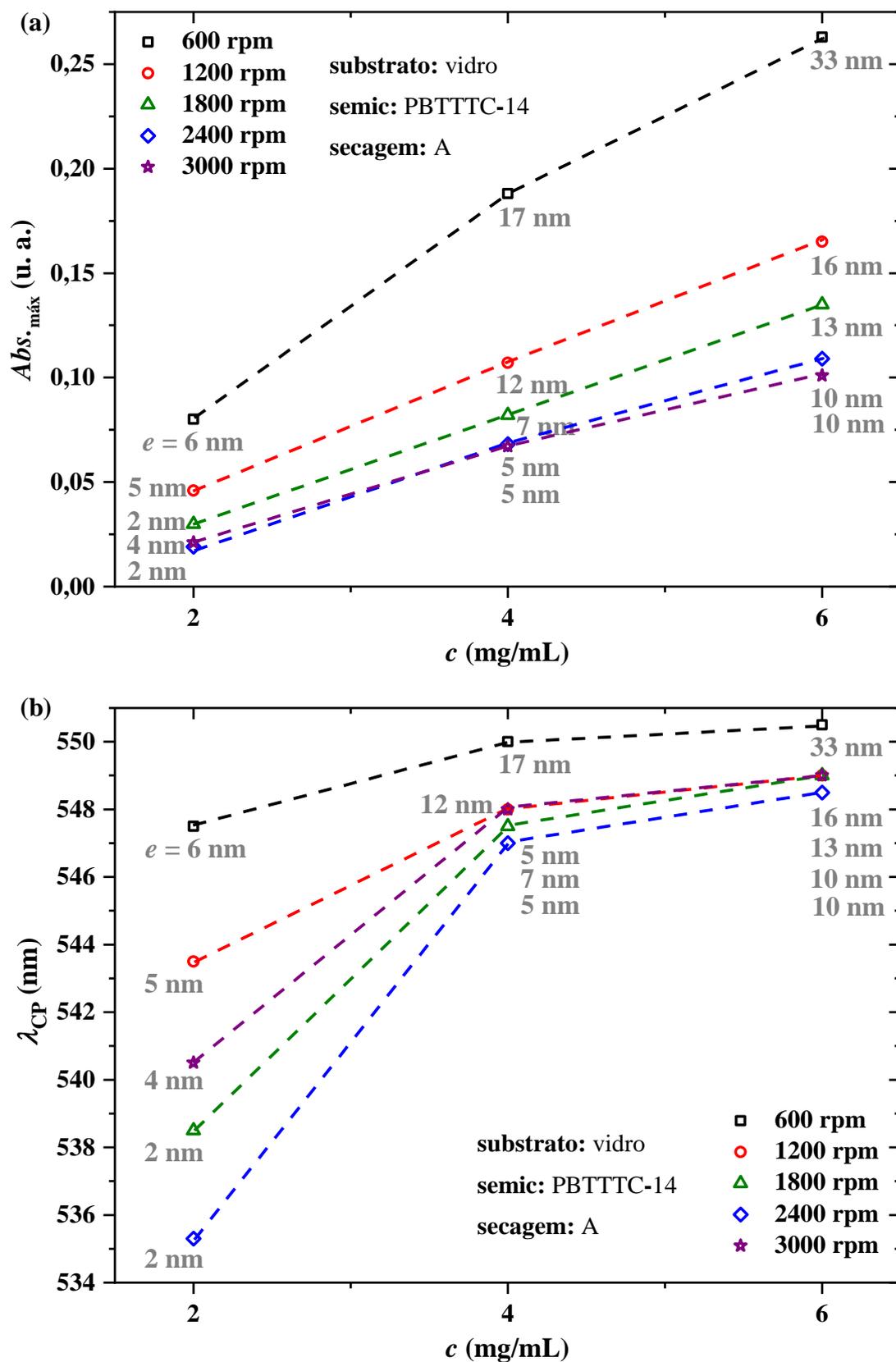


Figura 4.5 – Gráfico do comportamento (a) do valor máximo de absorvância ($Abs.máx$) e (b) do valor de lambda correspondente (λ_{CP}) dos filmes vs. a concentração da solução do polímero orgânico PBTTC-14 em DCB.

Segundo a Figura 4.5 (a), tem-se um aumento do valor de absorvância com o aumento da concentração, pois soluções mais concentradas produzem filmes mais espessos e, portanto, com maiores níveis de absorção. Essa dependência foi calculada através da ferramenta *linear fit* do OriginPro[®] 8.5, resultando $Abs_{\text{máx}}(600 \text{ rpm}) = (45,75 \pm 4,76) \times 10^{-3} \times c - (6,00 \pm 20,60) \times 10^{-3}$, com um coeficiente de ajuste $R^2 = 0,98$; $Abs_{\text{máx}}(1200 \text{ rpm}) = (29,78 \pm 0,45) \times 10^{-3} \times c - (13,16 \pm 1,95) \times 10^{-3}$, $R^2 = 0,99$; $Abs_{\text{máx}}(1800 \text{ rpm}) = (26,28 \pm 0,10) \times 10^{-3} \times c - (22,81 \pm 4,30) \times 10^{-3}$, $R^2 = 0,99$. Estes ajustes foram feitos para as curvas de 600, 1200 e 1800 rpm, respectivamente, já que, independentemente da concentração, não foram observadas diferenças ($\leq 5\%$) nos valores de absorvância nos filmes obtidos a 2400 e 3000 rpm. Logo, estas duas últimas rotações produzem filmes muito finos e com espessuras semelhantes, então, a concentração não impacta significativamente na absorção destes no UV-visível.

Na Figura 4.5 (b) em relação a λ_{CP} , tem-se um deslocamento para o vermelho dos filmes obtidos com o aumento da concentração. Além disso, observa-se que uma deposição a 600 rpm fornece sempre filmes mais espessos e com tendência ao *red shift*. Nas demais rotações, os valores de λ_{CP} ficam mais próximos uns dos outros, principalmente entre as de 4 e 6 mg/mL. Filmes a partir de uma concentração de 2 mg/mL possuem valores de λ_{CP} mais destacados, porém, também são mais transparentes, absorvem menos.

Houve um aumento de $Abs_{\text{máx}}$ e λ_{CP} dos filmes obtido com o aumento da concentração da solução. Isto aconteceu devido ao fato de que as interações moleculares aumentam nos filmes que possuem maior quantidade de material, obtidos a partir das soluções mais concentradas. Esse aumento foi linear para a absorvância, no caso de λ_{CP} , foi mais acentuado de 2 a 4 mg/mL e quase constante de 4 a 6 mg/mL.

4.1.1.4. Efeito da rotação de deposição das soluções sobre a absorvância dos filmes

As demais etapas do trabalho foram realizadas com filmes depositados a partir de soluções de concentração 6 mg/mL visto que este filme tem-se mostrado adequado para propriedades elétricas de interesse. Na Figura 4.6, apresenta-se o gráfico de absorvância e o valor de λ_{CP} vs. a rotação da deposição. O objetivo é encontrar a dependência da absorvância dos filmes em relação à rotação de deposição das soluções para se chegar numa expressão que relacione ambos parâmetros. Os filmes foram obtidos a partir de uma solução com concentração de 6 mg/mL com agitação durante 24 horas, aquecimento a 100 °C por 1h antes da deposição e sem filtragem. Empregou-se o tratamento térmico E80 para remoção do solvente e cristalização dos filmes.

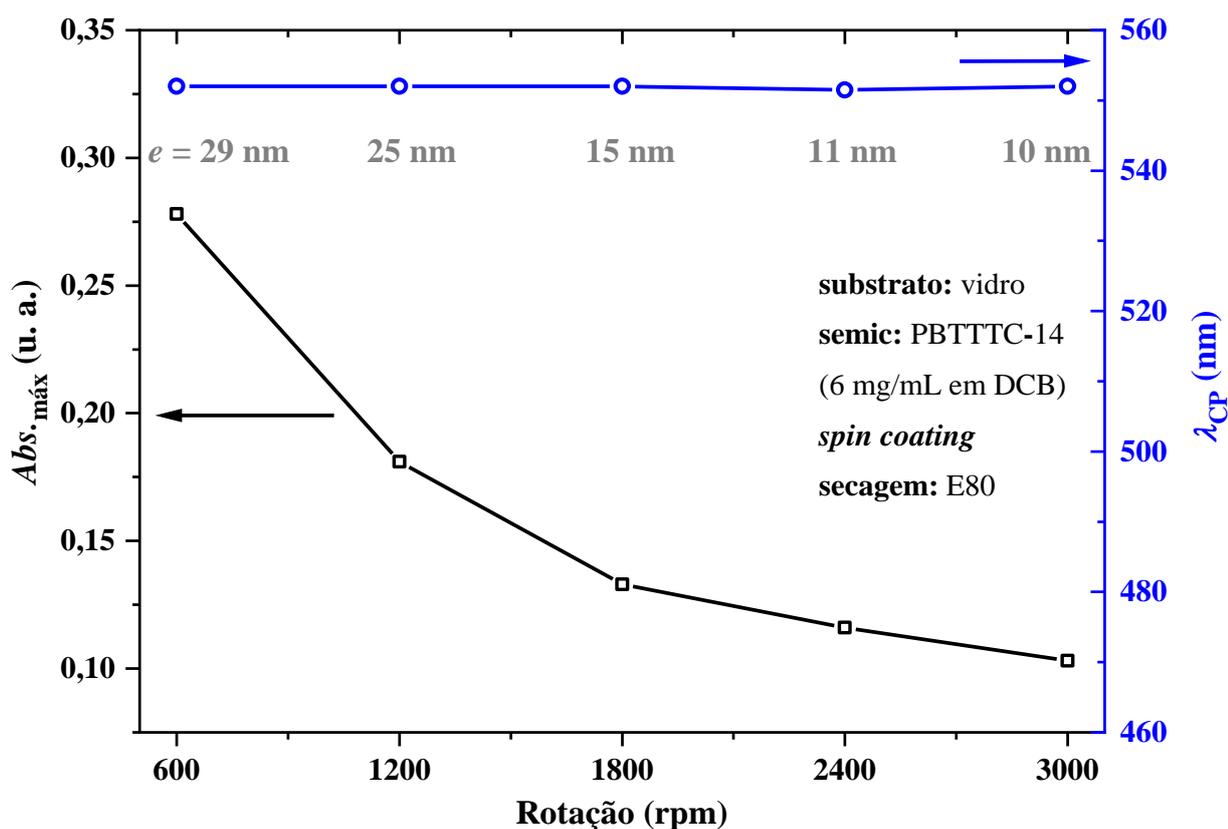


Figura 4.6 – Gráfico do comportamento do valor máximo de absorvância ($Abs_{máx}$) e do valor de lambda correspondente (λ_{CP}) dos filmes vs. a rotação de deposição da solução do polímero orgânico PBTTT-C14 em DCB.

Na Figura 4.6, observa-se uma diminuição da absorvância com o aumento da rotação da deposição. Isto decorre do fato de filmes obtidos com rotações maiores serem mais finos. Desta forma, havendo menos material, menos fótons são absorvidos e, conseqüentemente, menos energia. A partir de 2400 rpm em diante, a diferença entre os valores de absorvância dos filmes, com a mesma concentração, é desprezível: 5 %. Isto indica que filmes fabricados com 2400 ou 3000 rpm possuem quantidades semelhantes de material. Além disso, o comportamento da absorvância aponta para uma semelhança na estrutura molecular destes filmes. No caso de λ_{CP} , não há praticamente variação com a rotação. Logo, são obtidos filmes com quantidades de material semelhantes para a secagem E80 e uma concentração da solução de 6 mg/mL.

Obteve-se uma decremento de $Abs_{máx}$ dos filmes obtidos com o aumento da rotação de deposição das soluções. Isto acontece devido ao fato de que as interações moleculares diminuem nos filmes que possuem menor quantidade de material, obtidos a partir das rotações mais elevadas. No caso específico das rotações 2400 e 3000 rpm, a variação da $Abs_{máx} \leq 5\%$. Os valores de λ_{CP} permaneceram praticamente constantes para cada uma das rotações.

4.1.2. Apresentação e análise dos resultados do estudo óptico de espectroscopia Raman

Na Figura 4.7, são apresentados os espectros Raman dos filmes de PVP (Figura 4.7 (a)) e PVP:PMF (Figura 4.7 (b)). O estudo foi realizado com o objetivo de complementar as informações do estudo de FTIR e comprovar a ocorrência da reticulação no dielétrico PVP. Bandas típicas do PVP aparecem em 845 cm^{-1} , produto das deformações fora do plano das ligações C-H, e em 1610 cm^{-1} , relacionado à ligação C-C do grupo fenil [158]. A intensidade do pico em 2908 cm^{-1} diminui na presença de PMF, enquanto que em 3059 cm^{-1} praticamente desaparece. Então a diminuição das intensidades pode estar associada ao processo de reticulação (*crosslinking* em inglês). Na literatura, não foram encontrados estudos suficientemente detalhados, com os quais pudéssemos comparar este tipo de gráfico. Esta análise será complementada com o estudo de FTIR destes materiais para comprovar se o processo de reticulação aconteceu.

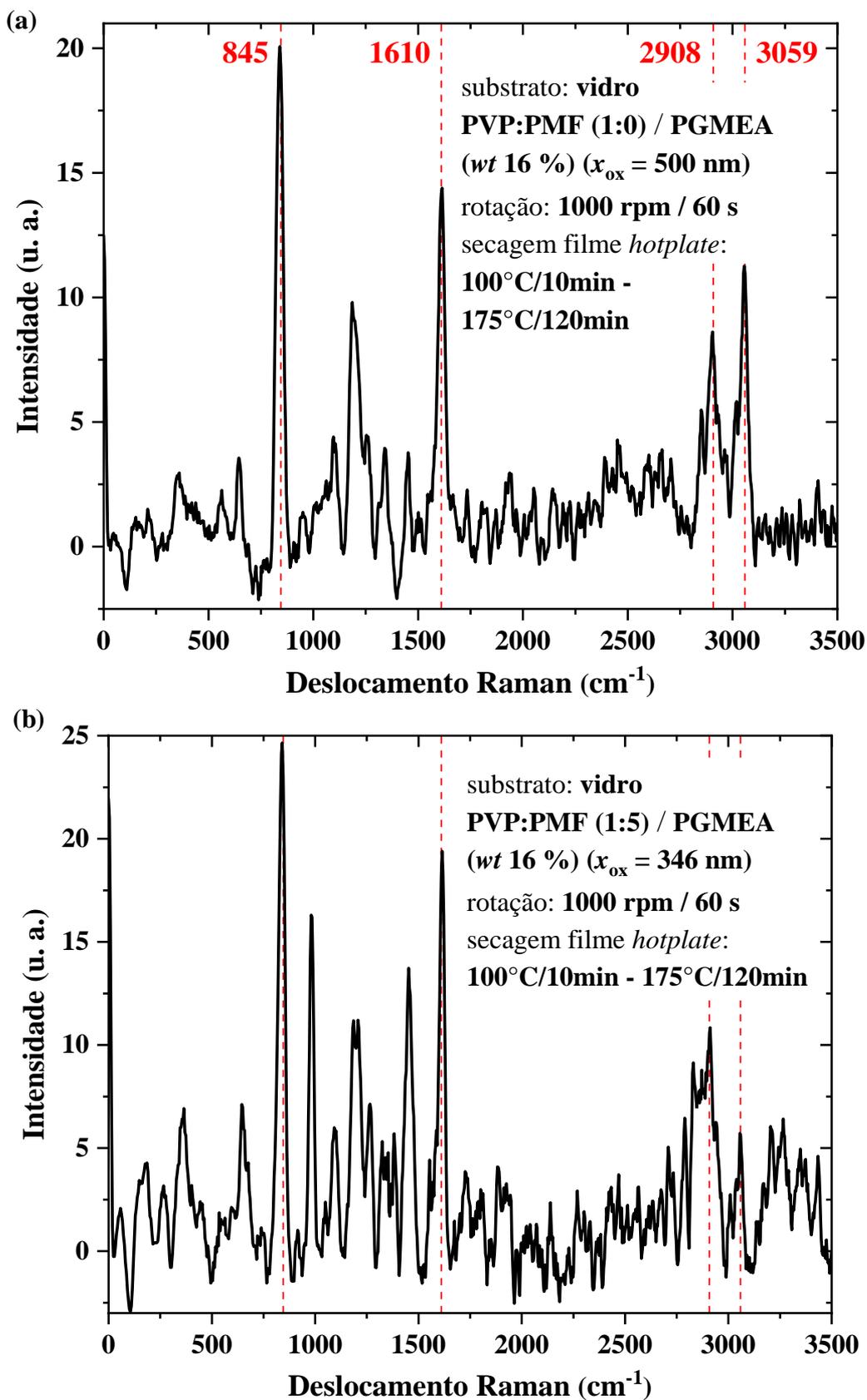


Figura 4.7 – Gráfico da intensidade vs. o deslocamento Raman de filmes de PVP misturado com o agente reticulante PMF na proporção (a) 1:0 e (b) 1:5 obtidos a partir de soluções em PGMEA e depositados sobre substratos de vidro.

Com o intuito de estudar e entender a interação das ligações simples e duplas do carbono, apresenta-se um espectro Raman do filme de PBTTT-C14 na Figura 4.8. Os picos que apareceram no filme estão em concordância com a literatura consultada [58]. O pico em 1489 cm^{-1} é atribuído às vibrações por estiramento (*stretching vibrations*) nas ligações C=C e em 1394 cm^{-1} nas C–C, ambas nos anéis de tiofeno (*thiophene ring*) [58]. Já o pico em 1411 cm^{-1} é provocado pelo estiramento da ligação C=C no anel de tienotiofeno (*thienothiophene ring*) [76]. Discrepâncias no formato da curva e na intensidade dos picos entre o artigo citado e este trabalho se devem a diferenças no processo de fabricação dos filmes.

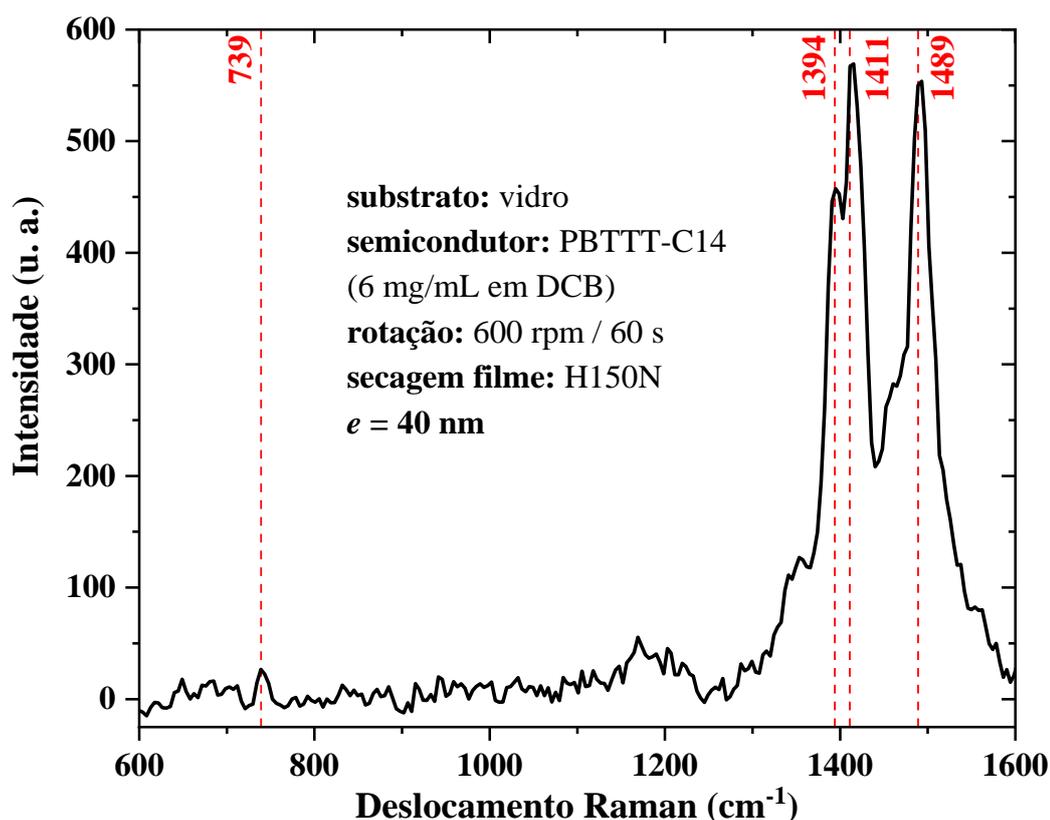
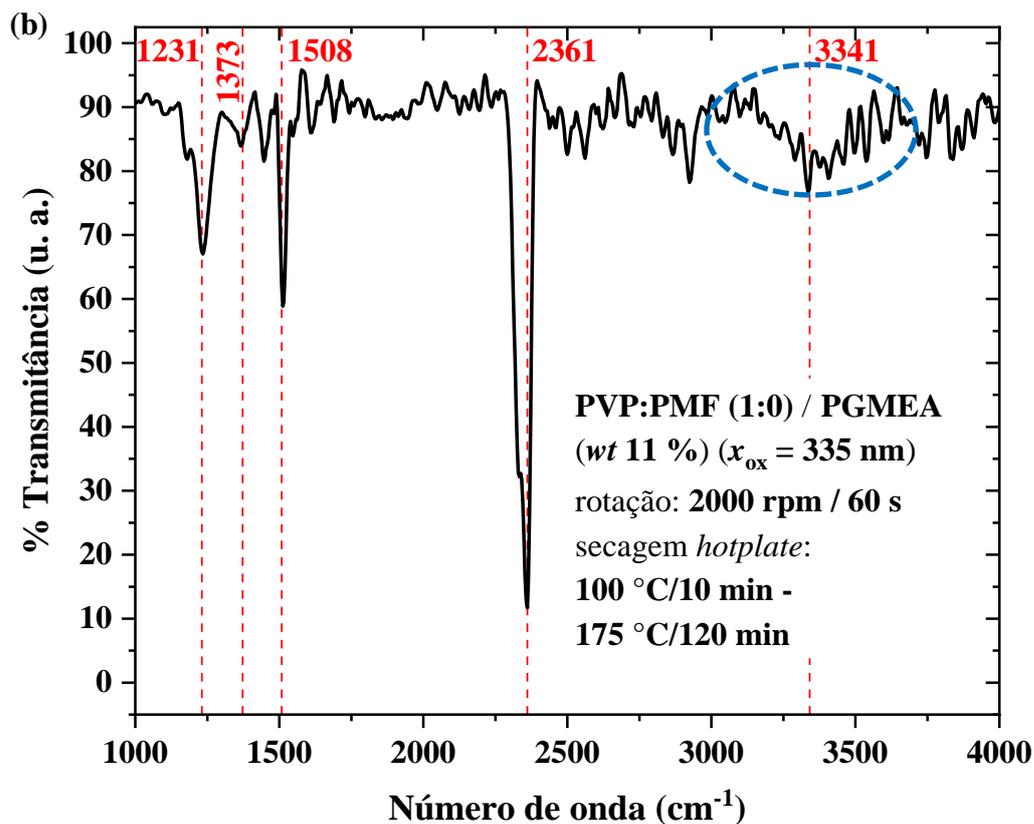
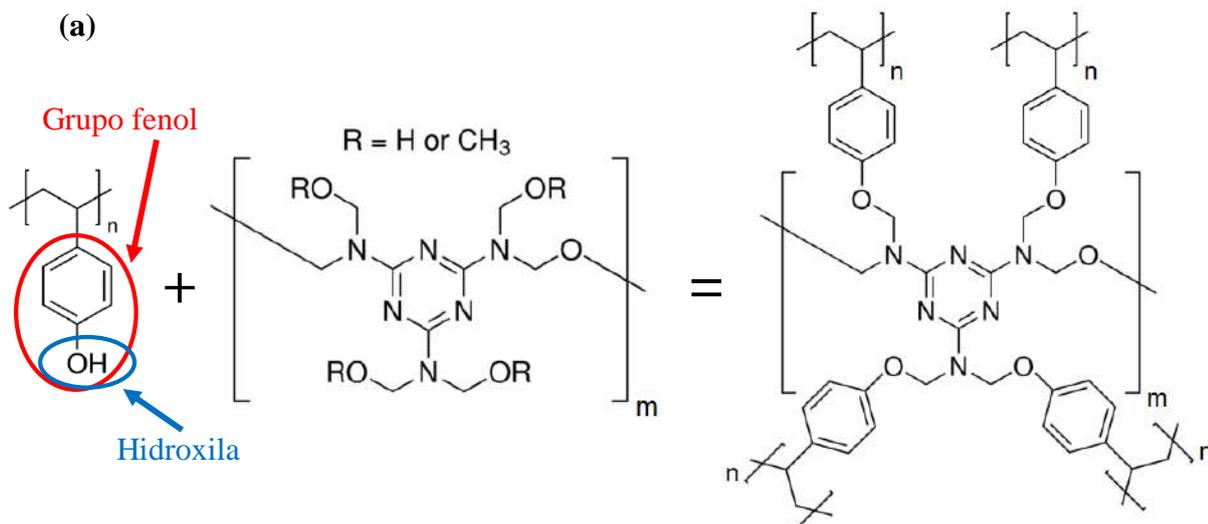


Figura 4.8 – Gráfico da intensidade vs. o deslocamento Raman de filmes de PBTTT-C14 obtido a partir de solução em DCB e depositados sobre substratos de vidro.

4.1.3. Apresentação e análise dos resultados do estudo óptico de espectroscopia FTIR

Com o objetivo de comprovar a ocorrência da reticulação do dielétrico orgânico PVP foi obtido espectro FTIR dos filmes puro e reticulado. O processo de reticulação acontece quando a cadeia do PMF se liga ao grupo fenol do PVP (ver a Figura 4.9 (a)), diminuindo, assim, os grupos hidroxila no PVP reticulado [159]. Na Figura 4.9 (b) para o PVP puro, há o aparecimento de uma banda larga (linha oval azul tracejada) com centro aproximadamente em

3341 cm^{-1} . Esta é uma característica decorrente de grupos hidroxila do PVP [159]. Já no caso de PVP:PMF 1:5, esta banda é mais estreita (linha redonda azul tracejada) com um pico em 3410 cm^{-1} , atribuído a ligações OCH₃ entre PVP e PMF. Na Figura 4.9 (b), apresenta-se o espectro FTIR do dielétrico orgânico PVP:PMF nas proporções 1:0 e 1:5, ou seja, puro e reticulado, respectivamente.



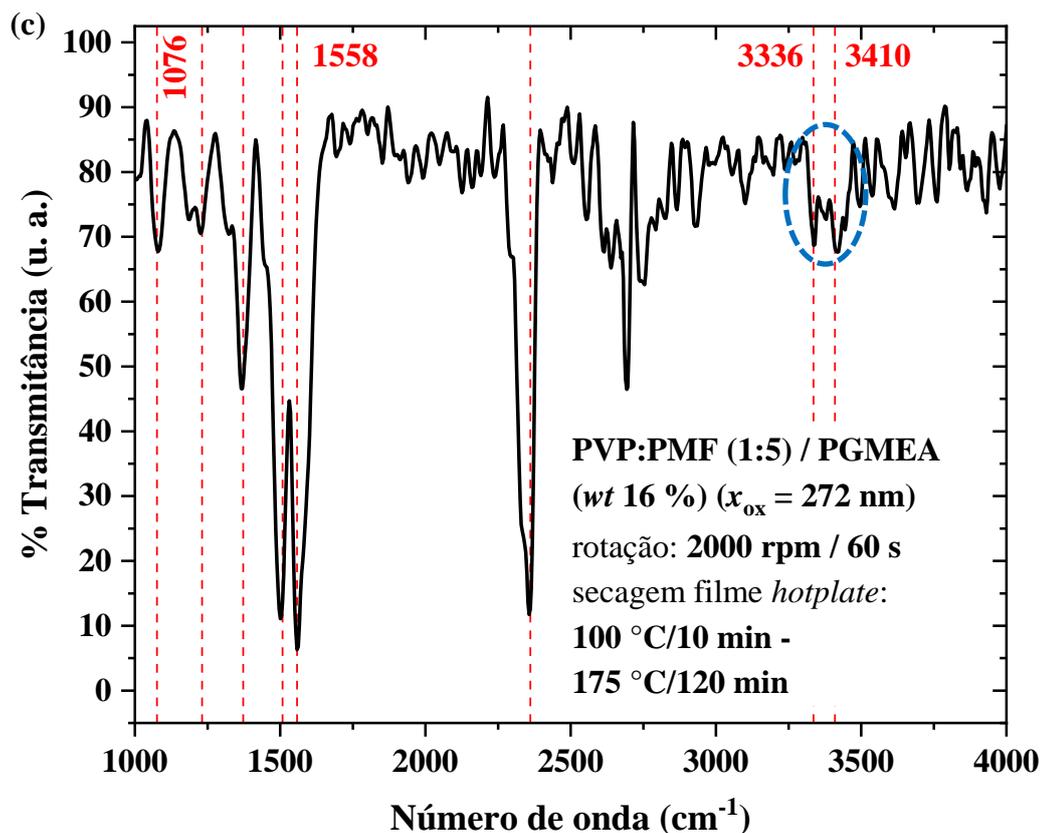


Figura 4.9 – (a) Estruturas químicas do PVP e PMF mostrando os grupos funcionais que interagem durante o processo de reticulação. Gráfico da transmitância vs. o número de onda de filmes de PVP misturado com o agente reticulante PMF na proporção (b) 1:0 e (c) 1:5 obtidos a partir de soluções em PGMEA e depositados sobre substratos de silício.

Houve o surgimento de picos na curva do PVP reticulado nas frequências de 1508 e 1558 cm^{-1} , atribuídos a deformação do CH_3 e ligações C-N presentes no anel de triazina [160]. Houve um aumento na intensidade da banda em 1373 cm^{-1} , atribuído à presença de grupos C-N [160]. A banda que aparece em 1076 cm^{-1} no PVP reticulado é oriundo do estiramento fora de fase (*out-of-phase stretching modes* na literatura em inglês) das ligações C-O-C [160]. A presença das bandas citadas comprova a ocorrência de reticulação no filme de PVP. O pico em 2361 cm^{-1} pode ter origem na presença de dióxido de carbono (CO_2) dentro do ambiente do espectrômetro durante a medição [161].

Na Figura 4.10, apresenta-se um gráfico obtido a partir de espectroscopia FTIR do filme PBTTC-14. Detectam-se vibrações por estiramento (*stretching*) de ligações C-S no anel de tiofeno em uma frequência de 795 cm^{-1} [95]. Em 1342 cm^{-1} , apareceu um pico oriundo do estiramento da ligação C-C do anel de tiofeno [95]. Já o pico em 1466 cm^{-1} foi causado por vibrações de estiramento simétricas (*symmetric stretching vibration*) da ligação C=C no anel de tiofeno [162]. Os picos que aparecem em 2847 e 2916 cm^{-1} estão associados a vibrações de

estiramento de ligações C–H do anel de tiofeno [95]. O pico em 2916 cm^{-1} é representativo de um filme bem arranjado [163].

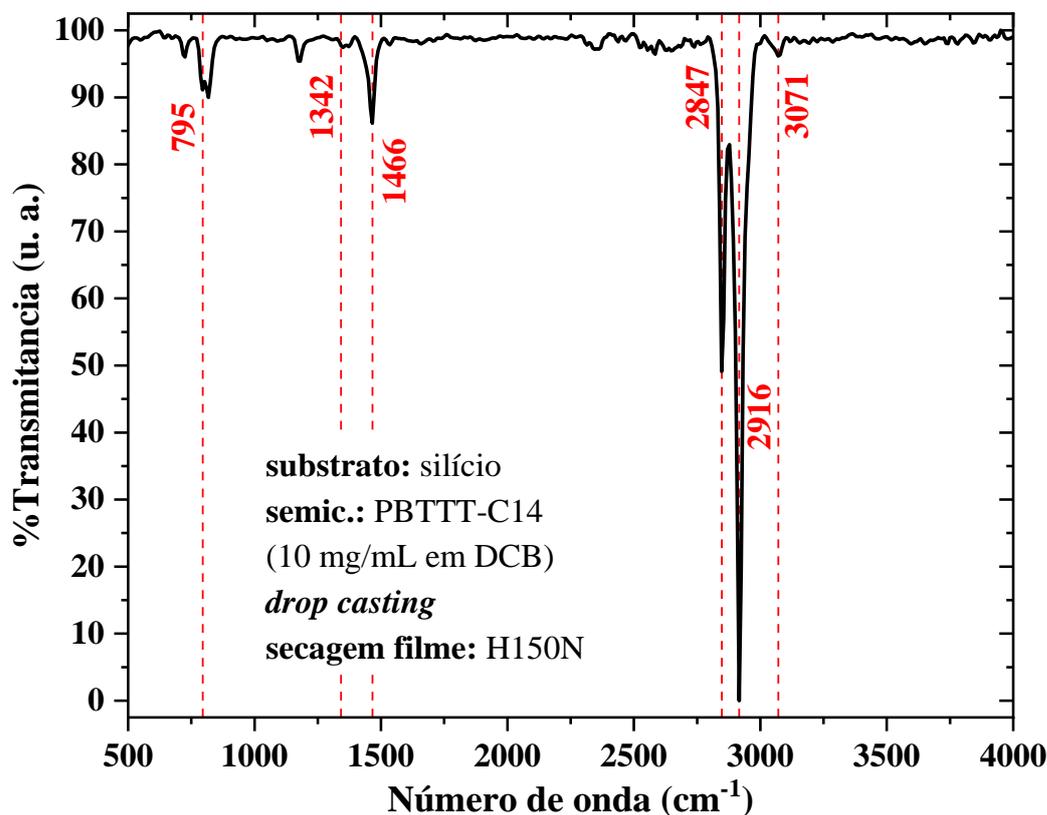


Figura 4.10 – Gráfico da transmittância vs. o número de onda de filme de PBTTT-C14 obtidos a partir de soluções em DCB e depositados sobre substratos de silício.

Demonstrou-se um adequado processo de fabricação dos filmes orgânicos, tanto de dielétrico quanto de semicondutor, através dos estudos de espectroscopia FTIR e Raman. O aquecimento da solução e o tratamento térmico do filme não degradaram quimicamente os materiais e praticou-se um eficaz processo de reticulação evidenciado pelo pico em 3410 cm^{-1} no espectro FTIR do PVP:PMF.

4.1.4. Apresentação e análise dos resultados do estudo morfológico de MFA

Uma imagem do filme úmido, logo após processo de deposição, é apresentada na Figura 4.11 (a) e já seco após tratamento térmico na Figura 4.11 (b). A morfologia de filmes depositados a partir de soluções com e sem aquecimento apresentaram diferenças entre si. Na Figura 4.11 (c) e (d), são apresentadas duas imagens obtidas com o microscópio óptico acoplado ao equipamento para MFA. Pode-se perceber nitidamente que o aquecimento da solução

implica em um filme contínuo na Figura 4.11 (c). No caso de ausência de aquecimento observam-se aglomerados de polímeros separados por espaços vazios tal como se apresenta na Figura 4.11 (d). Esta questão tem sido abordada na literatura, onde se comprovou que o polímero orgânico PBTTT-C14 possui uma solubilidade muito baixa em temperatura ambiente em solventes tais como Clorofórmio (CF), Clorobenzeno (CB), DCB [70].

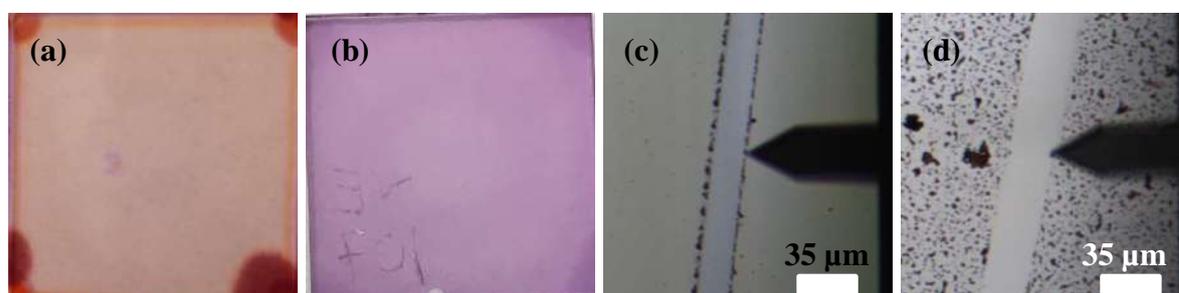


Figura 4.11 – Fotografias de um filme (a) úmido, logo após a deposição, e (b) seco, depois do tratamento térmico a 150 °C durante 20 minutos sobre chapa quente. Micrografias, geradas com o sistema óptico do MFA, de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de soluções em DCB (c) com e (d) sem aquecimento depositadas por centrifugação. Largura do ponta de MFA ~35 μm.

4.1.4.1. Efeito dos processos de secagem na morfologia dos filmes orgânicos

Na Figura 4.12, são apresentadas imagens de MFA dos filmes do dielétrico orgânico. O objetivo foi encontrar a influência dos processos de secagem na morfologia dos filmes e na formação de terraços no semicondutor orgânico. O filme da Figura 4.12 (a) é de PVP puro (PVP:PMF (1:0)) depositado a partir de uma solução em PGMEA (6,3 wt %) via centrifugação a 1000 rpm sobre vidro. A espessura e a rugosidade calculadas foram de $x_{ox} = 381$ nm e $Rq = 0,3$ nm, respectivamente. O filme da Figura 4.12 (b) de PVP:PMF (1:5) em PGMEA (16 wt %) obtido a 600 rpm apresentou valores de $x_{ox} = 459$ nm e $Rq = 0,38$ nm. A rugosidade teve uma variação desprezível com a adição do agente reticulante. Por sua vez, a espessura para a mesma massa de PVP, mas com um aumento de ~60 % na wt em PGMEA, teve um aumento de apenas ~17 % no filme reticulado. Os valores de x_{ox} para filmes de PVP:PMF 1:5 estão próximos aos encontrados na literatura consultada para uso em OTFTs (590 – 1150 nm) [164]. Por sua vez, os valores de Rq são menores que os relatados em filmes mais finos [165]. Estes valores baixos de rugosidade são desejáveis, uma vez que valores em torno de 0,8 nm podem diminuir o tamanho dos terraços presentes no filme semicondutor e assim afetar o transporte dos portadores de carga [155].

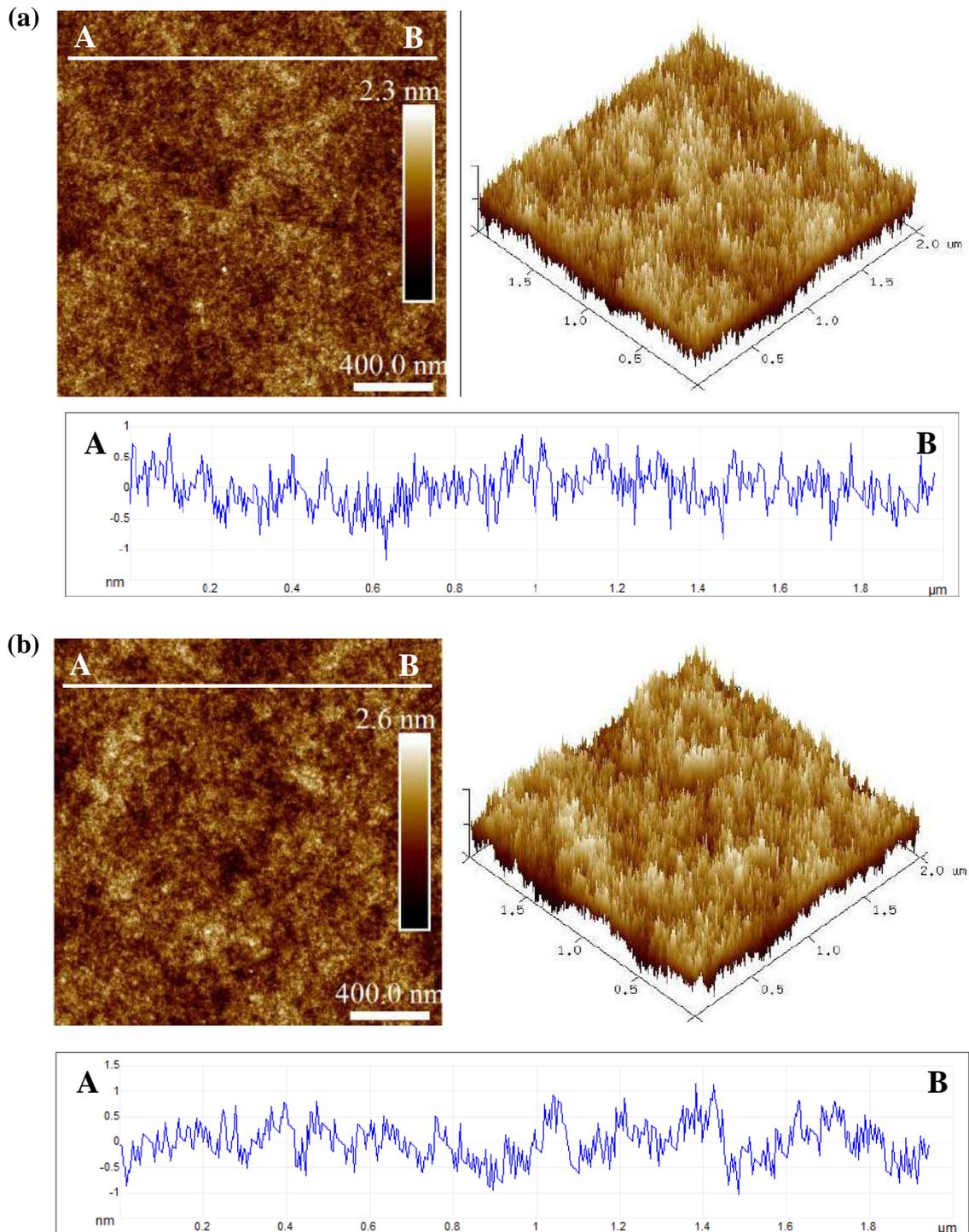


Figura 4.12 – Imagens de MFA, usando *tapping mode*, da superfície de filmes de PVP:PMF com proporção (a) 1:0 e (b) 1:5 obtidos a partir de uma solução em PGMEA depositada por centrifugação sobre substrato de vidro. Em ambos os filmes foi feito um processo de secagem de 100 °C / 10 min seguido de 175 °C / 120 min sobre chapa quente.

Na Figura 4.13, são apresentadas micrografias de MFA por *tapping mode* da superfície dos filmes do semiconductor orgânico PBTTT-C14 obtidos a partir de diferentes processos de secagem. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro via centrifugação. Geraram-se micrografias numa área de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ para apresentar a superfície em mais detalhes e de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ para o cálculo de Rq em cada filme.

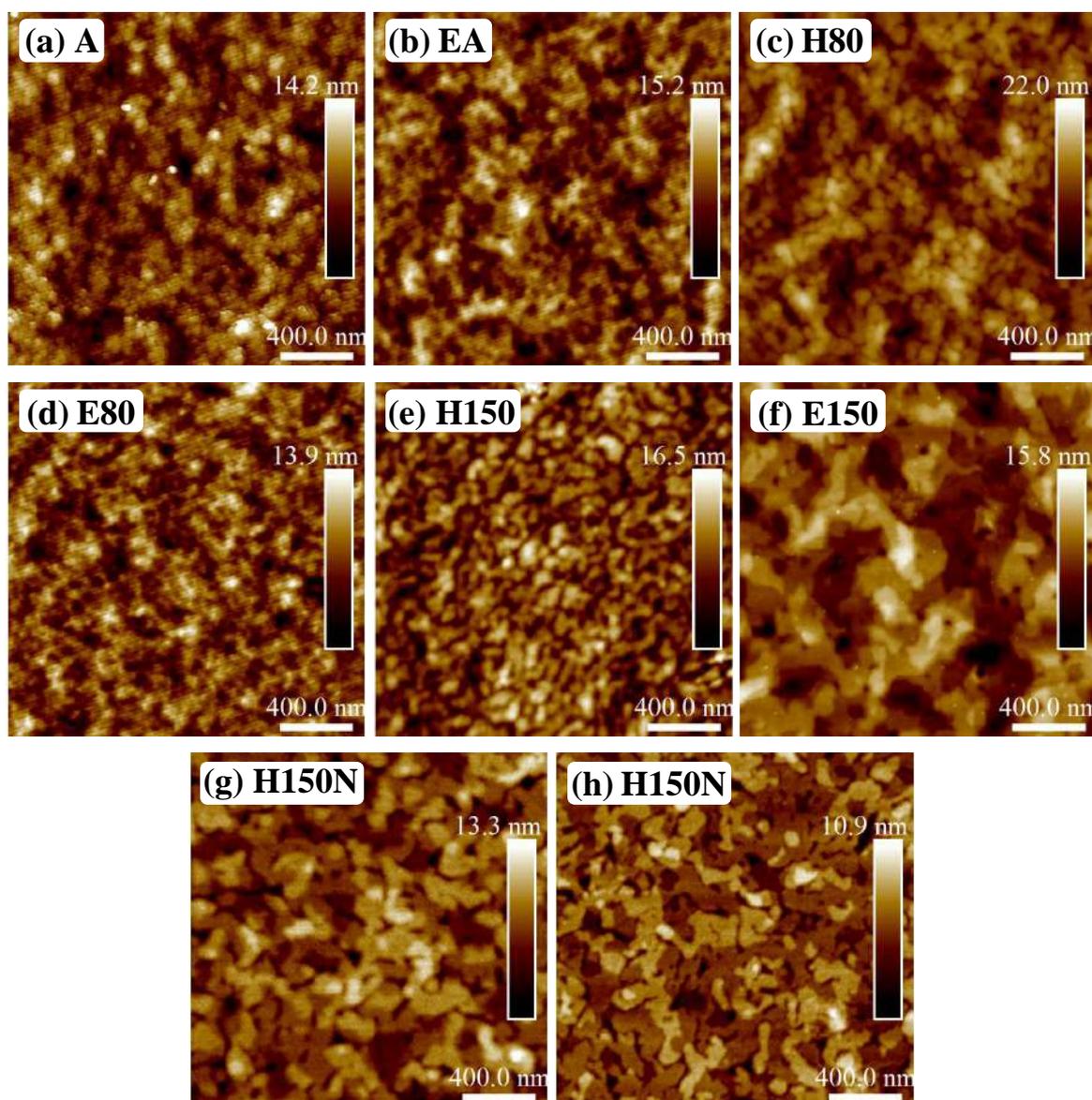


Figura 4.13 – Micrografias de MFA por *tapping mode* da superfície de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de uma solução em DCB depositada por centrifugação a 600 rpm/60s sobre substrato de vidro e com os seguintes procedimentos de secagem: (a) A, (b) EA, (c) H80, (d) E80, (e) H150, (f) E150 e (g) H150N a uma concentração de 6 mg/mL; (h) H150N a 8 mg/mL. As imagens têm dimensões de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Na Figura 4.13 e com base na literatura, a superfície de filmes tratados através dos procedimentos A, EA e E80 correspondem aos de uma estrutura amorfa, ou seja, a de um arranjo

molecular desorganizado [156]. No caso de filmes obtidos a partir do tratamento térmico H150, mesmo com temperatura elevada, a presença de O₂ e umidade prejudica a formação dos terraços. Os filmes obtidos a partir de 6 e 8 mg/mL mostram que um ambiente com níveis de O₂ e umidade abaixo de 10 ppm é mais importante na formação destas estruturas que mudanças na concentração das solução.

A secagem H80 produziu um filme com estruturas conhecidas como nódulos (*nodules*) [156]. Finalmente, o tratamento térmico E150 produziu estruturas conhecidas como terraços (*terraces*), as quais são características de filmes muito bem arrançados [166]. Isto reforça a afirmação de que esse filme foi o mais cristalino com $\lambda_{CP} = 552$ nm, tal como apresentado na Figura 4.3 da seção 4.1.1.1 e encontrado na literatura consultada [48]. O tratamento H150N, feito dentro da câmara de luvas, também gera terraços tanto para a concentração de 6 quanto para a de 8 mg/mL. Os valores de espessura e rugosidade calculados para cada um dos filmes foram resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resumo dos valores de e e Rq dos filmes obtidos, a partir de soluções de PBTTT-C14 / DCB, para cada um dos processos de secagem praticadas após a deposição por centrifugação a 600 rpm.

Secagem	c mg/mL	T °C	e nm	Rq nm
A	6	25	33 ±3	1,58 ±0,14
EA	6	25	27 ±2	2,16 ±0,20
H80	6	80	28 ±1	2,65 ±0,12
E80	6	80	29 ±3	2,02 ±0,20
H150N	6	150	25 ±5	1,90 ±0,20
H150N	8	150	48 ± 2	1,45 ± 0,12
H150	6	150	30 ±2	2,44 ±0,03
E150	6	150	41 ±3	3,18 ±0,09

Mostrou-se que tanto a temperatura quanto níveis adequados de O₂ e umidade influenciam a formação de terraços nos filmes de PBTTT-C14. Estas estruturas (terraços) apareceram só nos filmes fabricados em ambiente controlado: estufa (0,2 bar) e câmara de luvas (O₂ e umidade ≤ 10 ppm). Constatou-se que a filtragem da solução antes da deposição não influencia significativamente na espessura dos filmes quando comparados com aqueles obtidos das soluções não filtradas, indicativo de que obteve-se uma ótima solubilidade nas concentrações preparadas. Obtiveram-se filmes com valores de espessura e rugosidade desejáveis para aplicação tanto em OTFTs como em sensores, a partir da solução de 6 mg/mL. A rugosidade é uma característica importante na utilização destes filmes como sensores em

narizes eletrônicos, já que filmes mais rugosos possuem uma maior área de contato com o analito a ser medido o que pode facilitar a sua detecção.

4.1.4.2. Efeito da concentração das soluções sobre a espessura e rugosidade dos filmes orgânicos

Na Figura 4.14, apresenta-se o gráfico de espessura do dielétrico vs. a concentração da solução. O intuito é encontrar a dependência da espessura dos filmes em relação à concentração das soluções para se chegar numa expressão que relacione ambos parâmetros. Os ajustes não-lineares obedecem a seguinte equação: $x_{ox} = A \times c^B$. Os valores de A [nm / wt %] e B, nos filmes de PVP:PMF e PVP puro foram, respectivamente: 7,65 – 1,91; e 2,22 – 1,86.

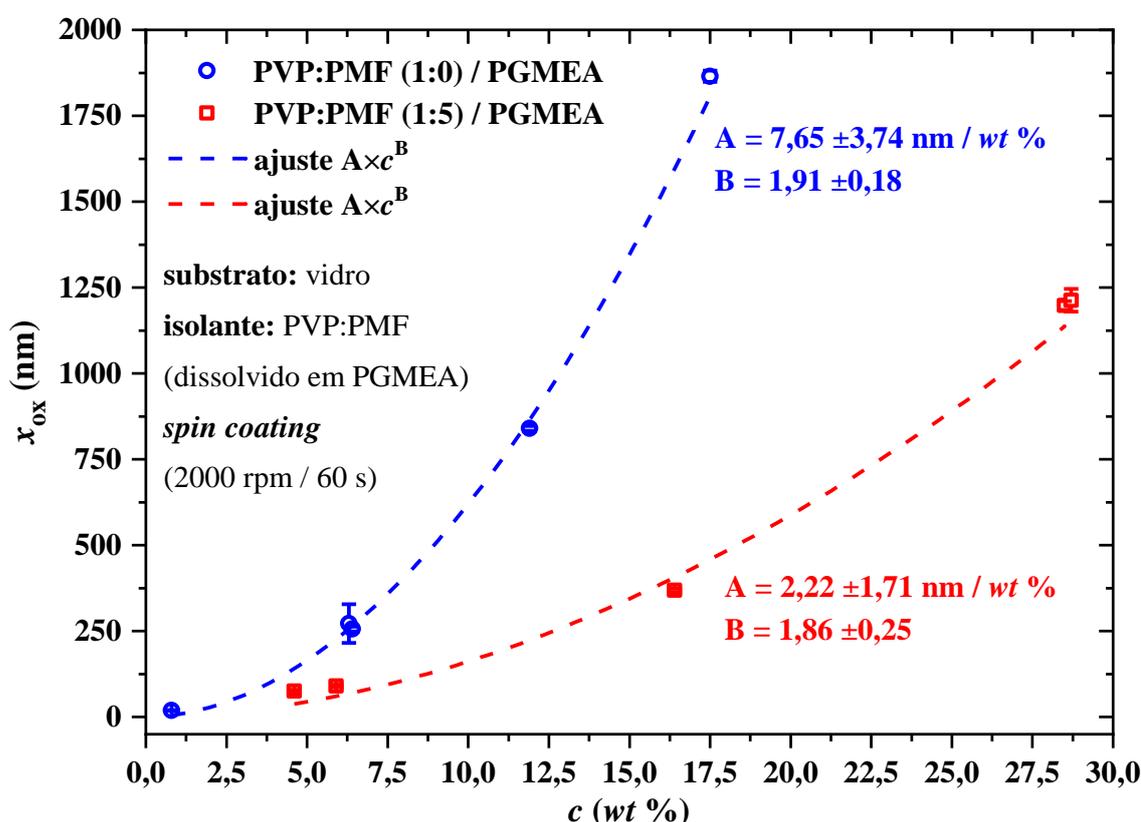


Figura 4.14 – Gráfico do comportamento da espessura dos filmes vs. a concentração das soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

Observa-se que os filmes de PVP puro ficaram mais grossos que os de PVP:PMF para a mesma concentração da solução. Isto acontece devido ao fato de que a reticulação deixa o filme mais compacto porque o PMF ligado ao PVP diminui a distância de empilhamento [160, 167]. Também existe uma dependência não linear entre esses dois parâmetros. Com ajuda de

um ajuste polinomial, podemos calcular, com baixa margem de erro, o valor da espessura partindo de uma concentração conhecida.

Características físicas como a espessura e a rugosidade podem ser muito relativas, dependendo da aplicação à qual o dispositivo será destinado. No GEM, tem-se como experiência que filmes de polianilina (PANI/PSS – *polyaniline and sulfonated polystyrene*) mais espessos ($e = 25 - 98$ nm) e rugosos ($Rq = 10 - 30$ nm) apresentam um desempenho ótimo como sensores para líquidos [10]. Por outro lado, filmes de P3HT mais finos ($e = 30 - 79$ nm) e menos rugosos ($Rq = 1 - 3$ nm) são melhores para transistores atuando como sensores de gás [19]. Baseando-se nestes precedentes, foram feitas algumas comparações com os resultados obtidos a partir de dispositivos desta tese. Na Figura 4.15, são apresentados gráficos de e e Rq do polímero semiconductor vs. a concentração da solução.

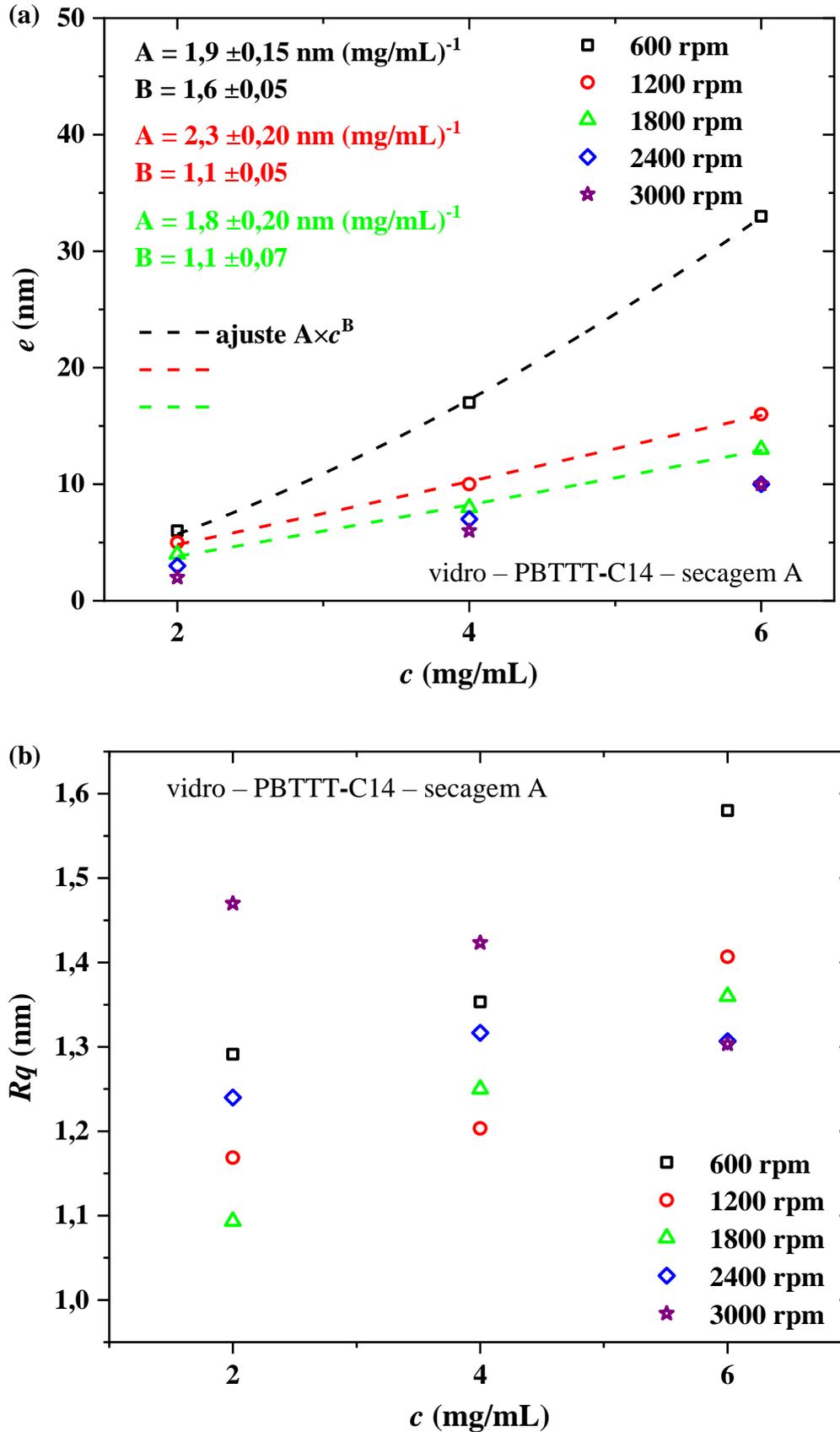


Figura 4.15 – Gráfico do comportamento (a) da espessura e (b) da rugosidade dos filmes vs. a concentração da solução do polímero orgânico PBTTT-C14 em DCB. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

Na Figura 4.15, observa-se um aumento na espessura dos filmes com o aumento da concentração da solução. Calculou-se, através de um ajuste não linear, uma expressão que comporta a dependência da espessura *vs.* a concentração. A equação que caracteriza a dependência é: $e = A \times c^B$. Os valores de A [nm (mg/mL)⁻¹] e B para rotações de 600, 1200 e 1800 rpm foram, respectivamente: 1,9 e 1,6; 2,3 e 1,1; e 1,8 e 1,1. A espessura dos filmes obtidos para a concentração de 2 mg/mL quase não varia em função da frequência de rotação. Nas demais concentrações, obtém-se um intervalo de valores mais diversos para a espessura. Tal fenômeno é ainda mais acentuado para 6 mg/mL, onde conseguiram-se filmes com espessuras de aproximadamente 33, 16 e 10 nm a 600, 1200 e 3000 rpm, respectivamente.

Analisando-se a rugosidade para filmes obtidos a partir de concentrações de 2 e 4 mg/mL, não se obteve maior rugosidade com um aumento da espessura. Tal relação se observou somente para 6 mg/mL. Neste último caso, existe uma coerência com os resultados obtidos anteriormente no GEM [19]. Os valores de rugosidade destes filmes encontram-se no intervalo dos obtidos por outros membros do grupo de pesquisa em trabalhos anteriores [19]. Isto poderia ser um aspecto interessante para fabricação de OTFTs a partir desses filmes em trabalhos futuros. Os valores de espessura e rugosidade destes filmes orgânicos serão abordados com maior detalhe na seção 4.1.2.3 deste documento.

4.1.4.3. Efeito da rotação de deposição das soluções sobre a espessura e rugosidade dos filmes orgânicos

Na Figura 4.16, apresenta-se a curva de espessura dos filmes do dielétrico *vs* a rotação da deposição. O objetivo foi encontrar a dependência da espessura dos filmes em relação à rotação de deposição das soluções para se chegar numa expressão que relacione ambos os parâmetros. Após feito o ajuste, chegou-se até a expressão: $x_{ox} = A \times f^B$; A = (929 ± 78) × 10³ [nm rpm]; B = -0,64 ± 0,01. Neste caso, igualmente ao semicondutor, a equação está em total concordância com resultados encontrados na literatura [168].

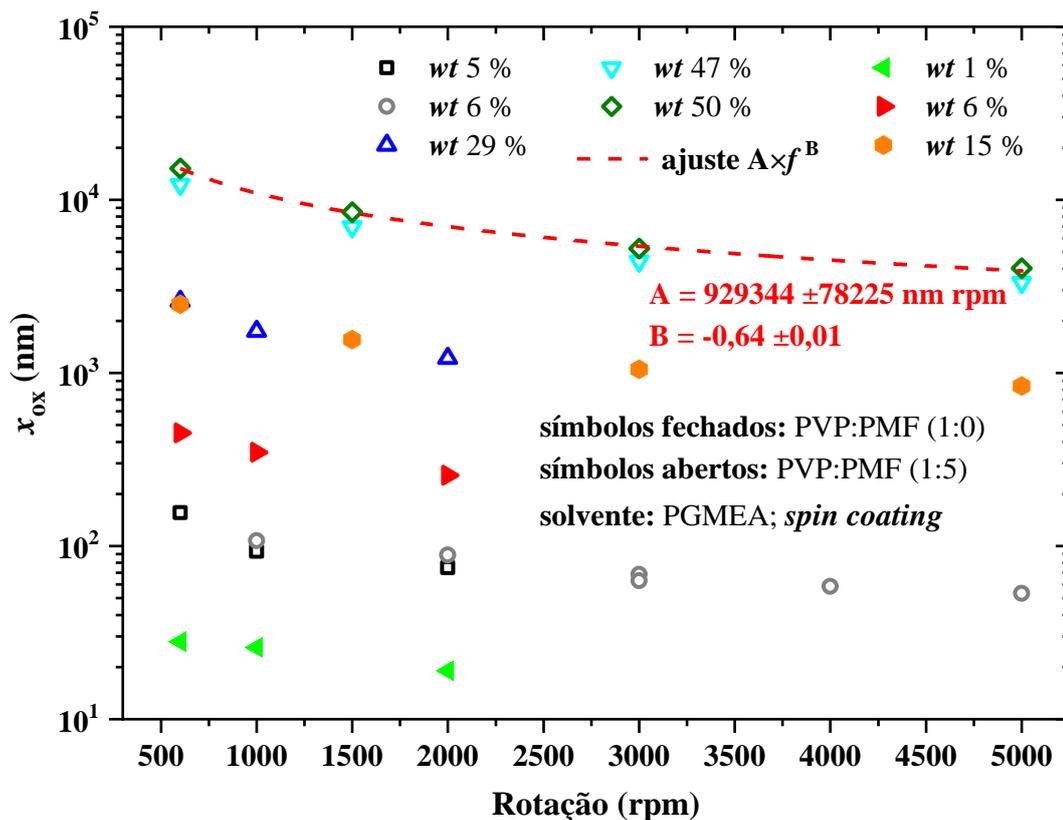


Figura 4.16 – Gráfico do comportamento da espessura dos filmes vs a rotação de deposição das soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA depositadas sobre substrato de vidro. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

Na Figura 4.17, apresentam-se os gráficos de espessura (a) e rugosidade (b) vs. a rotação da deposição dos filmes fabricados. Um aspecto interessante que se observa nestes gráficos é que os valores de rugosidade ficam no intervalo $1 \leq Rq \leq 2,75$ nm, com uma tendência a ficarem menos rugosos com o aumento da velocidade de rotação. Já no caso da espessura, esta diminui com o aumento da rotação. Após um ajuste não linear feito no *software* Origin[®] 2019, encontrou-se uma expressão que relaciona estas duas variáveis: $e = A \times f^B$; $A = 2709 \pm 917$ [nm rpm]; $B = -0,7 \pm 0,05$. Esta expressão foi apontada em trabalhos anteriores [168] como uma aproximação razoável deste processo de deposição. Analisando-se a Figura 4.17 (a), observa-se que a partir de 2400 rpm a espessura do filme tem uma mudança desprezível.

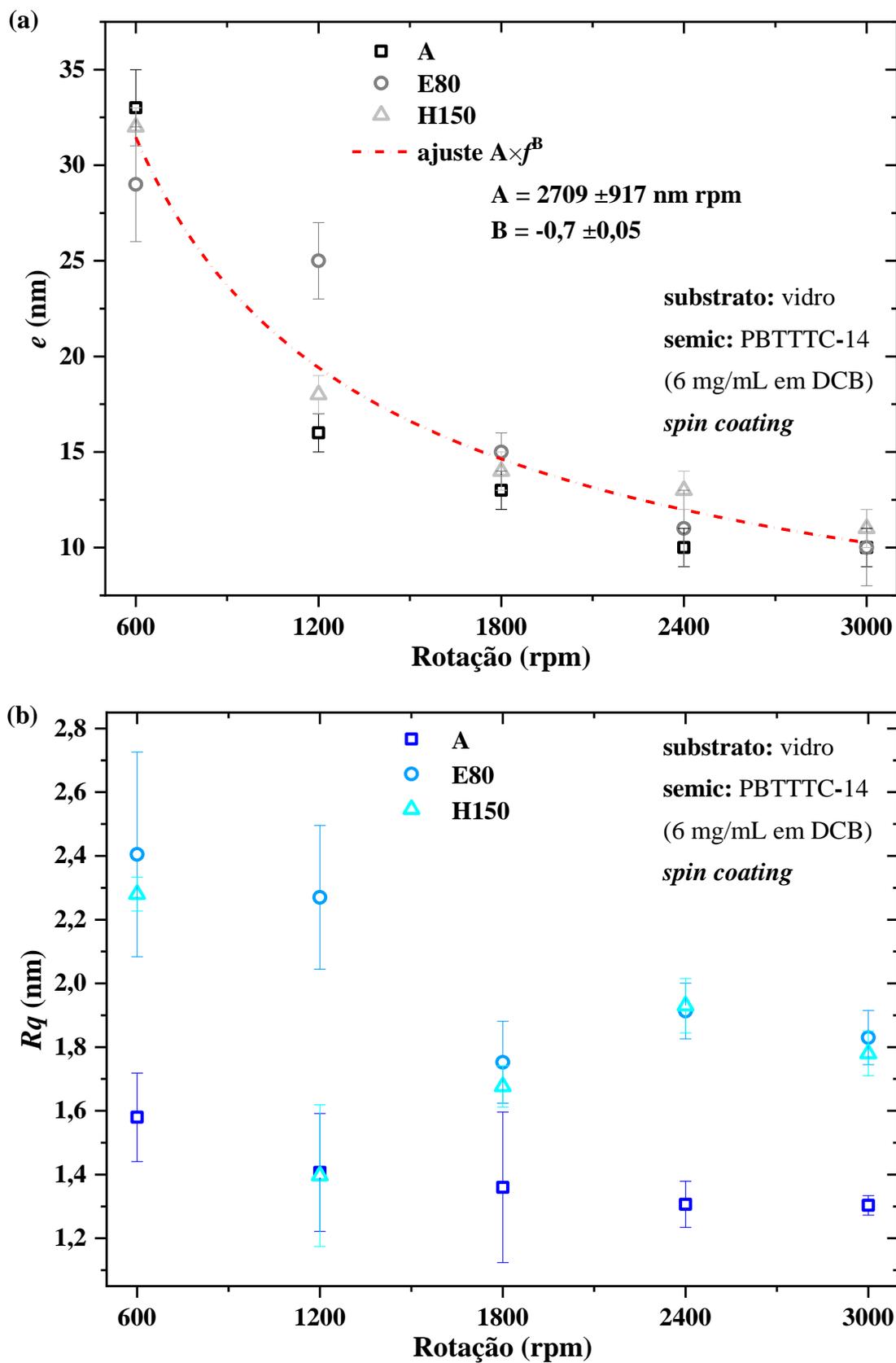


Figura 4.17 – Gráfico do comportamento da (a) espessura e da (b) rugosidade dos filmes obtidos a partir de diferentes processos de secagem vs. a rotação de deposição da solução do semiconductor orgânico PBTTC-14 em DCB. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

4.1.4.4. Efeito do tempo de tratamento por plasma de O₂ na espessura dos filmes de PVP:PMF

Este estudo foi feito com o objetivo de encontrar a dependência da espessura em função do tempo que o filme dielétrico fica no tratamento com plasma de O₂, sendo esta questão importante e necessária para o processo de fabricação dos transistores. No caso de um possível tratamento de superfície do dielétrico, começa-se com uma etapa de tratamento com o plasma para deixar o filme mais reativo. Certamente o plasma vai corroê-lo, questão que não se pode evitar. Porém, sabendo-se a taxa de corrosão, é possível fabricar o filme com uma espessura maior que a desejada e, após o tempo de tratamento com plasma, este ficaria com a espessura definitiva.

Na Figura 4.18, é apresentado o gráfico da variação da espessura do dielétrico em função do tempo de tratamento com plasma. Há uma relação inversa entre estas duas variáveis, ou seja, a primeira diminui com o aumento da segunda a uma taxa de 105 ± 2 nm / min para o PVP reticulado (PVP:PMF (1:5)) e 109 ± 2 nm / min no caso do puro (PVP:PMF (1:0)). Este resultado demonstra que o processo de corrosão por plasma não depende nem da espessura do filme nem da relação da mistura do dielétrico com o agente reticulante. Além disso, existe uma relação linear entre a espessura do dielétrico e o tempo de duração do processo de tratamento com o plasma.

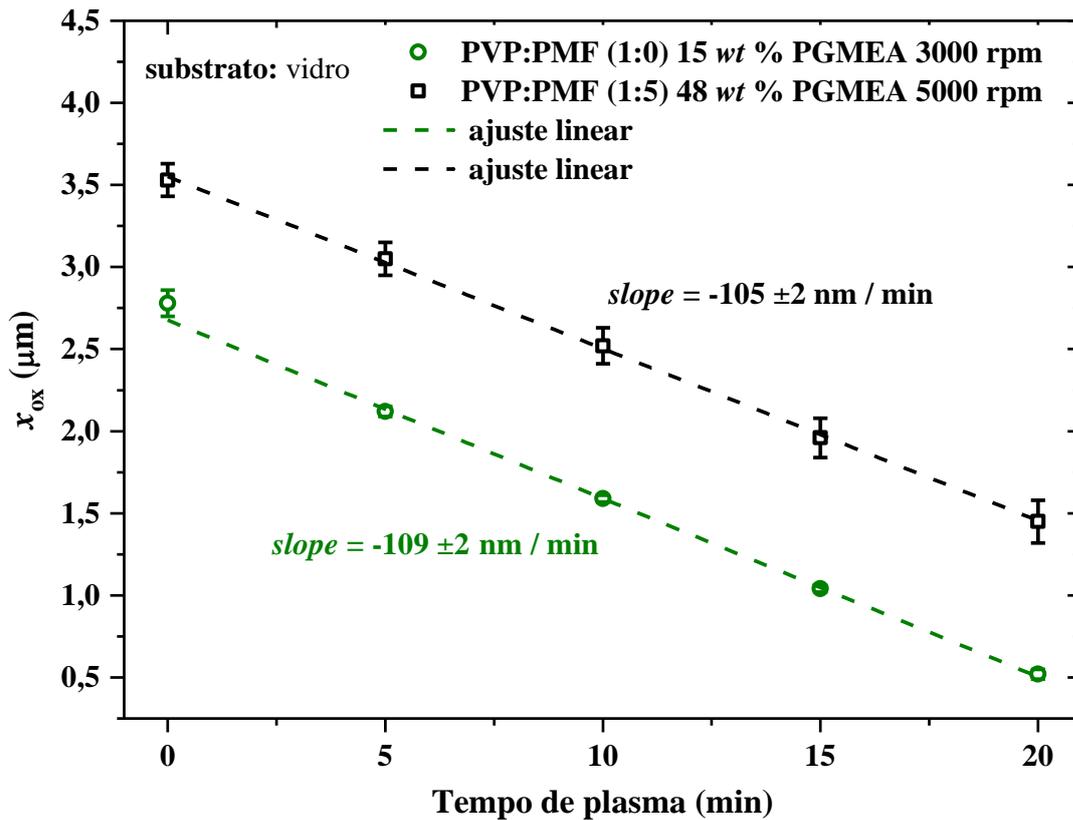


Figura 4.18 – Gráfico do comportamento da espessura vs. o tempo de tratamento com plasma do filme obtido a partir de soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

4.1.4.5. Efeito do contato com solventes na espessura dos filmes de PVP:PMF

Na Figura 4.19 (a), são apresentados gráficos que mostram as mudanças na espessura dos filmes de PVP e PVP:PMF provocadas pela exposição a solventes. O intuito foi encontrar qual destes solventes se mostrou menos agressivo ao dielétrico e, assim, usá-lo na diluição do semicondutor que será depositado em etapas de fabricação posteriores. Os filmes, tanto puro quanto reticulado, aumentaram a espessura (incharam) após serem mergulhados em TOL. Na presença de CB e DCB o comportamento foi parecido, havendo uma diminuição na espessura (decapagem) do filme de PVP puro e um aumento (inchaço) na de PVP:PMF. As variações da espessura foram menos acentuadas para o DCB, indicando uma tendência a ser menos agressivo para este dielétrico orgânico.

As variações nas espessuras após o processo de centrifugação com solventes aquecidos são mostradas na Figura 4.19 (b). O PVP puro tende a ficar mais fino para CB e TOL, ficando mais espesso (inchado) para DCB. No caso do PVP:PMF acontece o efeito contrário,

ou seja, o filme fica mais grosso após o contato com TOL ou CB e levemente mais fino em DCB, mostrando-se este, novamente, menos agressivo ao interagir com os filmes.

Demonstrou-se que esses filmes são afetados pela deposição do semicondutor em dispositivos com estruturas *bottom gate*, aspecto importante para ser levado em conta durante a fabricação dos transistores, para garantir um dielétrico com a espessura desejada. Percebe-se que o solvente DCB, usado neste trabalho para preparar as soluções do semicondutor orgânico, é o que causa menor variação na espessura dos filmes de PVP.

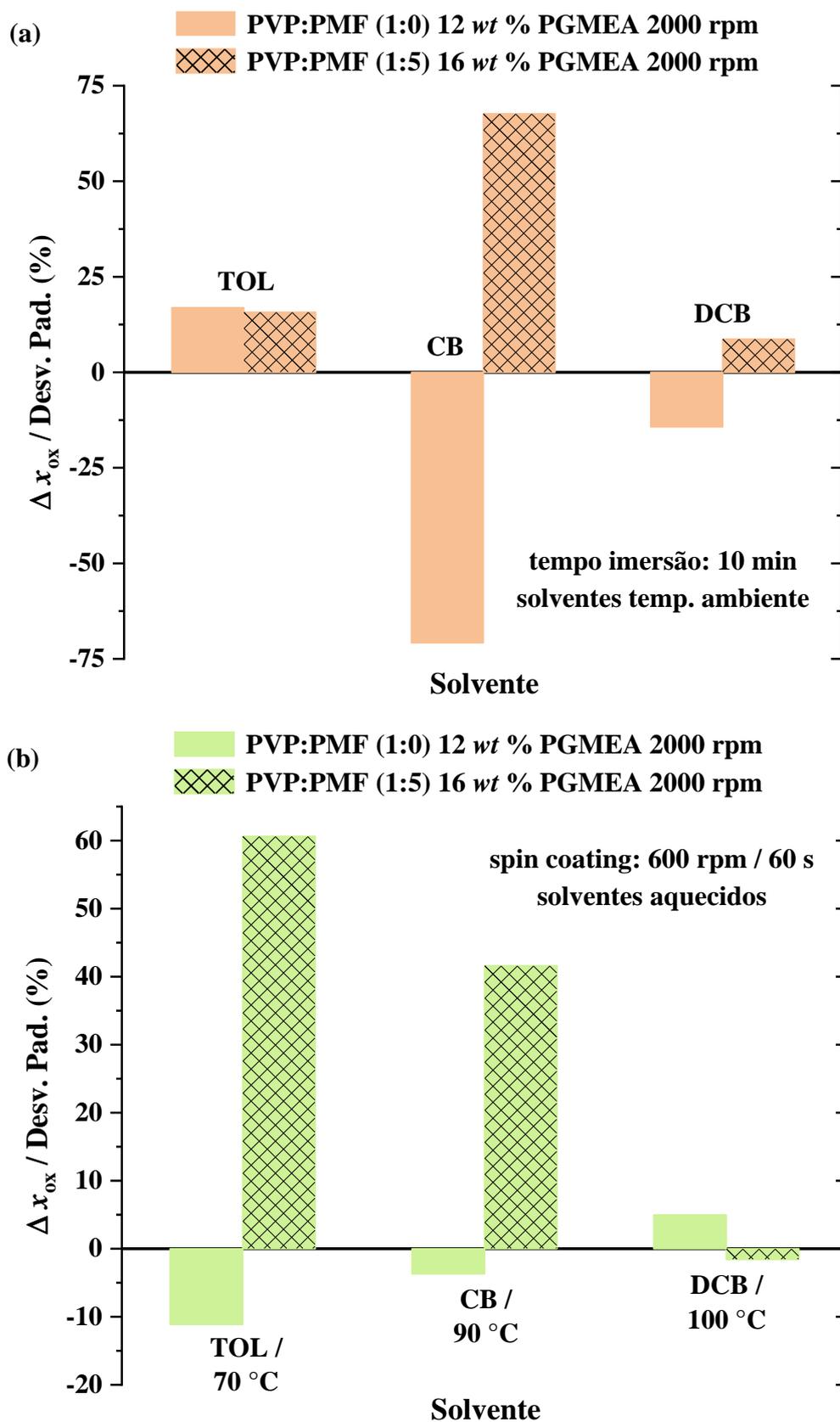


Figura 4.19 – Gráficos do comportamento da espessura (valor inicial subtraído do valor final) do filme obtido a partir de soluções do dielétrico orgânico puro (PVP:PMF 1:0) e reticulado (PVP:PMF 1:5) em PGMEA após exposição a solvente, (a) por imersão em temperatura ambiente e (b) por centrifugação com aquecimento.

4.1.4.6. Efeito dos processos de secagem na espessura e rugosidade dos filmes do semiconductor

Na Figura 4.20, apresentam-se os gráficos da espessura (a) e rugosidade (b) vs. os processos de secagem, que foram sete no total, feitos nos filmes do semiconductor orgânico PBTTT-C14. O objetivo foi estudar como a espessura e a rugosidade do filme semiconductor foram afetadas pela formação de estruturas, como são terraços. Também foram relacionados e analisados os processos de secagem dos filmes com a absorbância, espessura e rugosidade obtidas para cada um deles.

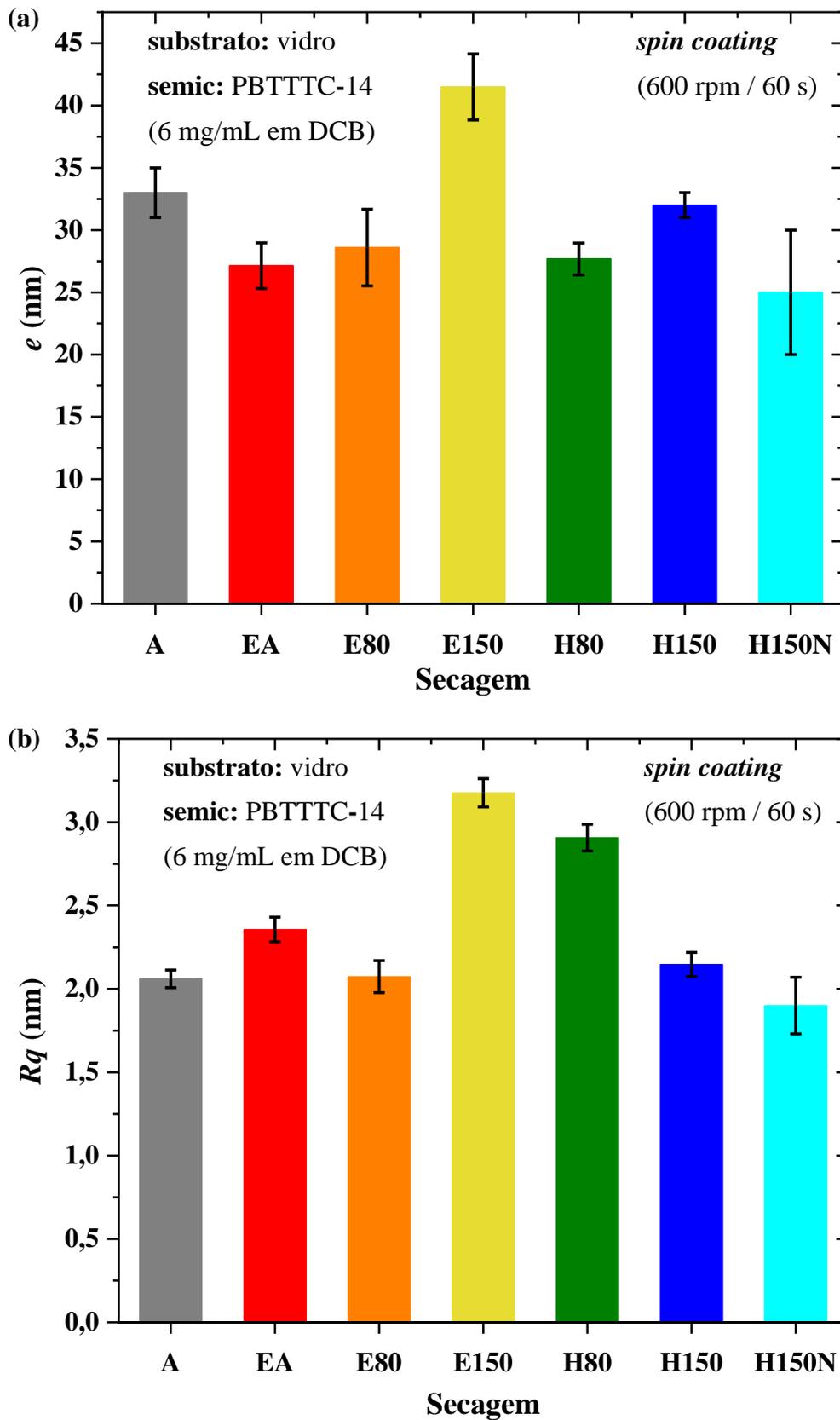


Figura 4.20 – Gráficos do comportamento (a) da espessura e (b) da rugosidade vs. a secagem praticada nos filmes obtidos a partir de soluções do polímero orgânico PBTTC-14 em DCB.

Na Figura 4.20, observa-se que a secagem que produziu o filme mais espesso foi a E150. Com a secagem A, obteve-se um filme mais espesso que com a E80. Os valores de espessura obtidos estão próximos aos valores utilizados na fabricação de OTFTs no GEM em trabalhos anteriores. Já a rugosidade apresentou valores um pouco diferentes dos utilizados na fabricação de OTFTs e mais próximos dos usados em sensores químicos. Essa questão poderia ser uma vantagem na aplicação dos OTFTs fabricados com estes filmes como sensores.

Os valores de espessura para a solução de 6 mg/mL depositada a 600 rpm foram desde 25 até 33 nm, aproximadamente. Somente no caso da secagem E150 que o filme teve uma espessura maior de 44 nm. Isto aconteceu com a secagem dentro da estufa devido ao fato de que o filme começa a secar de fora para dentro e de que podem haver espaços preenchidos com ar, ocasionando um inchaço do filme e, assim, uma espessura maior. O aumento da espessura devido ao tratamento térmico feito nos filmes poderia ser explicado pelo arranjo da estrutura molecular do polímero [51]. O filme formado será mais espesso se os monômeros ficarem com as cadeias laterais inferiores em contacto com o substrato (*edge on*) depois do solvente evaporar, favorecendo o arranjo molecular na direção lamelar, do que se os monômeros ficassem com as cadeias principais tocando o substrato (*face on*) [51].

Na Figura 4.20, observa-se que a rugosidade dos filmes obtidos a partir da solução de 600 rpm varia entre ~2 e 3,2 nm. Na Tabela 4.2, apresenta-se um resumo dos principais parâmetros analisados na Figura 4.3 e Figura 4.20.

Tabela 4.2 – Resumo da tendência de variação, nos filmes de PBTTC-C14, da $Abs_{\text{máx}}$, λ_{CP} , espessura média e rugosidade RMS em relação ao tipo de secagem realizada para filmes depositados por centrifugação a 600 rpm/60 s a partir de uma solução de concentração de 6 mg/mL em DCB.

Condições	Secagem	$Abs_{\text{máx}}$ u.a.	λ_{CP} nm	e_{media} nm	Rq_{media} nm	Estruturas Formadas
$T_{\text{amb.}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	A→EA	↑	↓ (<i>blue shift</i>)	↓	↑	--
Estufa	EA→E80	↓	↑ (<i>red shift</i>)	↑	↓	--
Estufa	E80→E150	↑	↓ (<i>blue shift</i>)	↑	↑	Terraços
Chapa quente	H80→H150	↓	↑ (<i>red shift</i>)	↑	↓	Terraços
Chapa quente	H150→H150N	↑	↑ (<i>red shift</i>)	↓	↓	Terraços

Na Tabela 4.2, apresenta-se um resumo do comportamento das quatro características morfológicas dos filmes obtidos. Quando comparou-se a secagem feita em temperatura ambiente, obteve-se um filme com um λ_{CP} mais próximo da cor azul (*blue shift*) tanto fora quanto dentro da estufa. Já na temperatura de 80 °C, os filmes obtidos dentro da estufa apresentaram um deslocamento em direção à cor vermelha (*red shift*) em relação aos da

temperatura ambiente. Por fim, os tratados em 150 °C mostraram-se com uma leve tendência ao *blue shift*, porém, obtiveram-se terraços. Por outro lado, nos processos de secagem em cima da chapa quente em 80 °C não apareceram terraços, como no caso da estufa à mesma temperatura. Novamente, para 150 °C, os filmes se mostraram com tendência ao *red shift* e obtiveram-se terraços, tanto dentro quanto fora da câmara de luvas.

4.1.5. Apresentação e análise dos resultados do estudo estrutural de espectroscopia XRD

Com o objetivo de investigar a cristalinidade e o empilhamento das camadas que formam o filme de PBTTT-C14 com estruturas em forma de terraços, foram apresentados os resultados do estudo XRD na Figura 4.21.

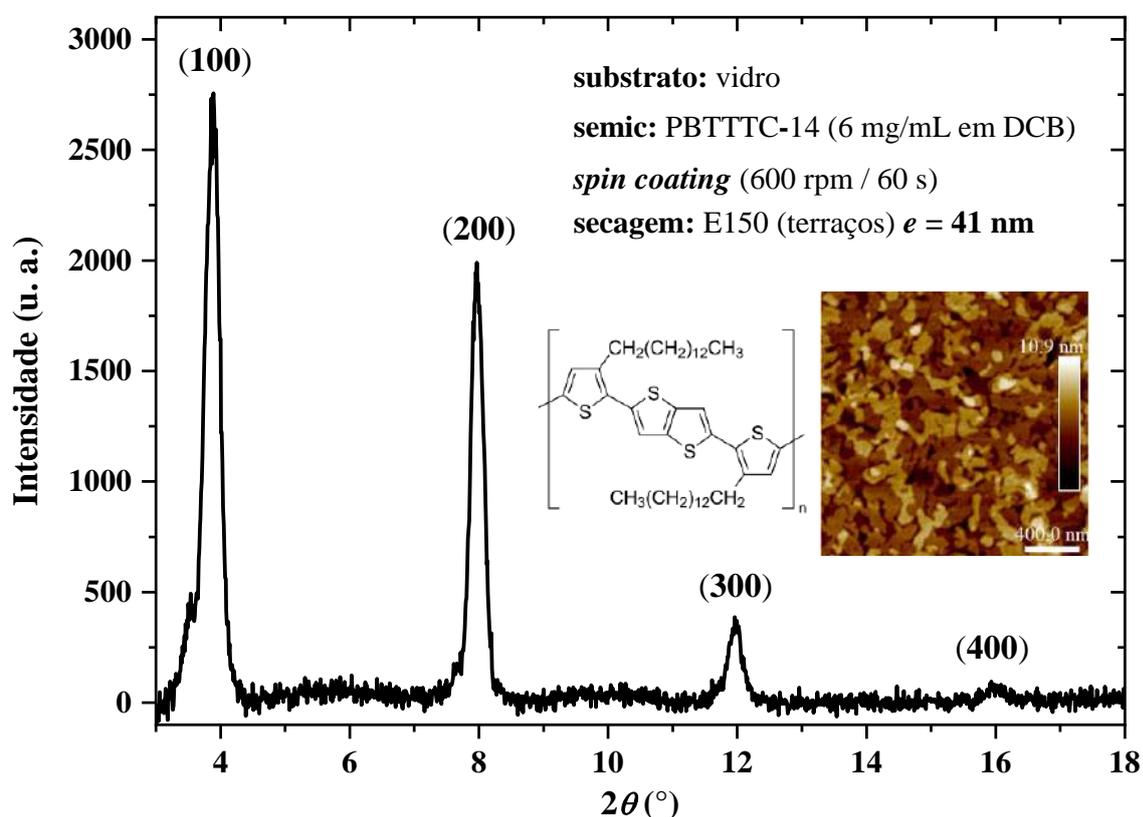


Figura 4.21 – Espectro XRD, intensidade vs. o ângulo de incidência do feixe sobre o filme de semiconductor orgânico PBTTT-C14 obtido a partir de solução em DCB e depositados sobre substrato de vidro.

O espaçamento “*d*” ao longo da direção do empilhamento dos grupos *alkyl* (*d-spacing alkyl stacking direction*) no PBTTT-C14 é de aproximadamente 21 Å (2,1 nm), representado pelo pico em $2\theta = 4^\circ$ [58]. Essa magnitude, também chamada de *lamellar spacing*, é a distância que existe entre as cadeias principais conjugadas (*conjugated backbone*) de dois

monômeros consecutivos, posicionados um acima do outro [51]. Este espaçamento “ d ” pode diminuir em função do tratamento térmico depois da deposição por centrifugação, já que a interdigitação das cadeias laterais aumenta devido ao rearranjo destas durante a recristalização [58]. O valor calculado neste estudo foi de $22,2 \text{ \AA}$ (2,22 nm) para estruturas tipo terraços. Esse resultado está de acordo com o obtido na literatura consultada e indica que os monômeros estão arranjados numa estrutura *edge-on* perpendicular ao substrato [96].

Demonstrou-se com o estudo XRD que o valor do *lamellar spacing* é $d = 2,22 \text{ nm}$ na direção do empilhamento das camadas no filme. Isto indica cristalinidade e a formação de terraços, estrutura bem conhecida na literatura para este tipo de polímero. Também este valor de d é indicativo da contribuição do tratamento térmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a um empilhamento dos monômeros numa estrutura perpendicular ao substrato.

4.2. Caracterização elétrica dos dispositivos fabricados

4.2.1. Cálculo da constante dielétrica e da corrente de fuga no dielétrico orgânico

Na Figura 4.22, são apresentadas as curvas C - V dos capacitores MIS (metal/isolante/semicondutor) e MIM (metal/isolante/metal), fabricados com o dielétrico orgânico PVP reticulado com PMF com proporção 1:5 e dissolvidos em PGMEA com *wt* 19 %. Este estudo teve como objetivo comprovar a variação da C num capacitor MIS e o comportamento constante num MIM em função da V_{GS} , ambos mediante as suas respectivas curvas $C \times V$. Na Figura 4.22 (a), apresenta-se a curva da capacitância (C) do capacitor MIS vs. a tensão nos terminais de porta e fonte (V_{GS}). Na Figura 4.22 (b), apresenta-se a curva da capacitância de um capacitor de placas paralelas tradicional MIM vs. a tensão V_{GS} . O valor de C não varia com a tensão como o esperado, já que não há presença de semicondutor, que seria o responsável pela variação da capacitância como explicado no parágrafo anterior.

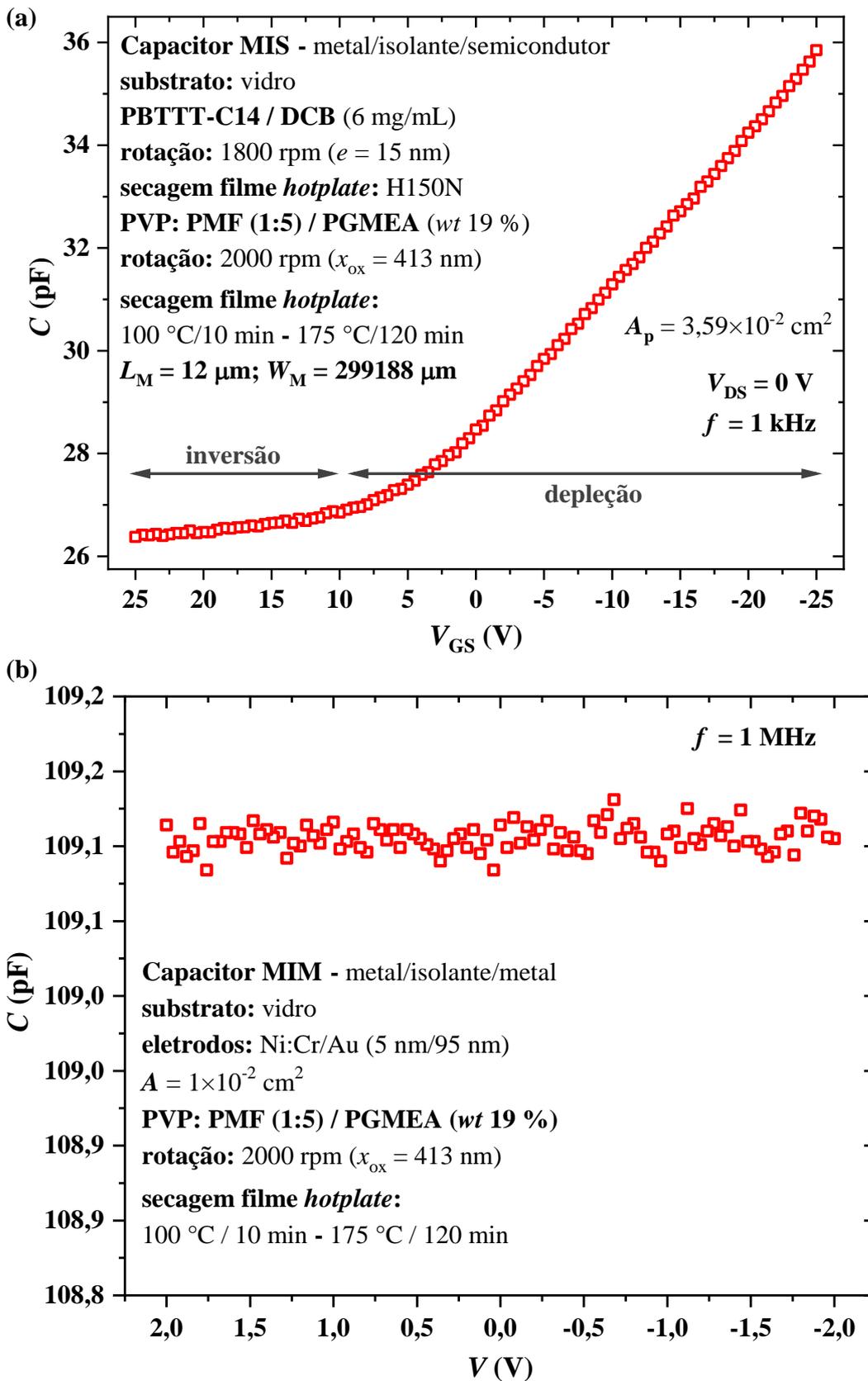


Figura 4.22 – Curva da capacitância vs. tensão do capacitor (a) MIS e (b) MIM fabricado com dielétrico orgânico PVP:PMF num transistor BGBC com semicondutor tipo “p” PBTTT-C14.

Na Figura 4.23, é apresentada a curva da densidade de corrente de fuga vs. o campo elétrico na porta do transistor. Este estudo teve o intuito de calcular a corrente de fuga pelo dielétrico em função do campo elétrico na porta do transistor (V_{GS}/x_{ox}) mediante a curva de densidade de corrente de fuga (J_{fuga}) vs. V_{GS}/x_{ox} . Os valores de V_{GS} foram de -10 até 10 V, mantendo V_{DS} constante em 0 V. Neste caso, o valor máximo de corrente de fuga seria de ~0,92 nA. Esta questão foi mais crítica quando o transistor estava trabalhando na região de corte, já que os valores de I_D e I_{GS} são da mesma ordem de grandeza. No caso deste trabalho, os dispositivos foram usados como sensores químicos e trabalharam na região de triodo, onde I_D é três ordens maior (~ μA) que I_{GS} . Considerou-se, assim, que o dielétrico possui um comportamento adequado e apresenta uma corrente de fuga que permite o uso do OTFT como sensor de gás num nariz eletrônico.

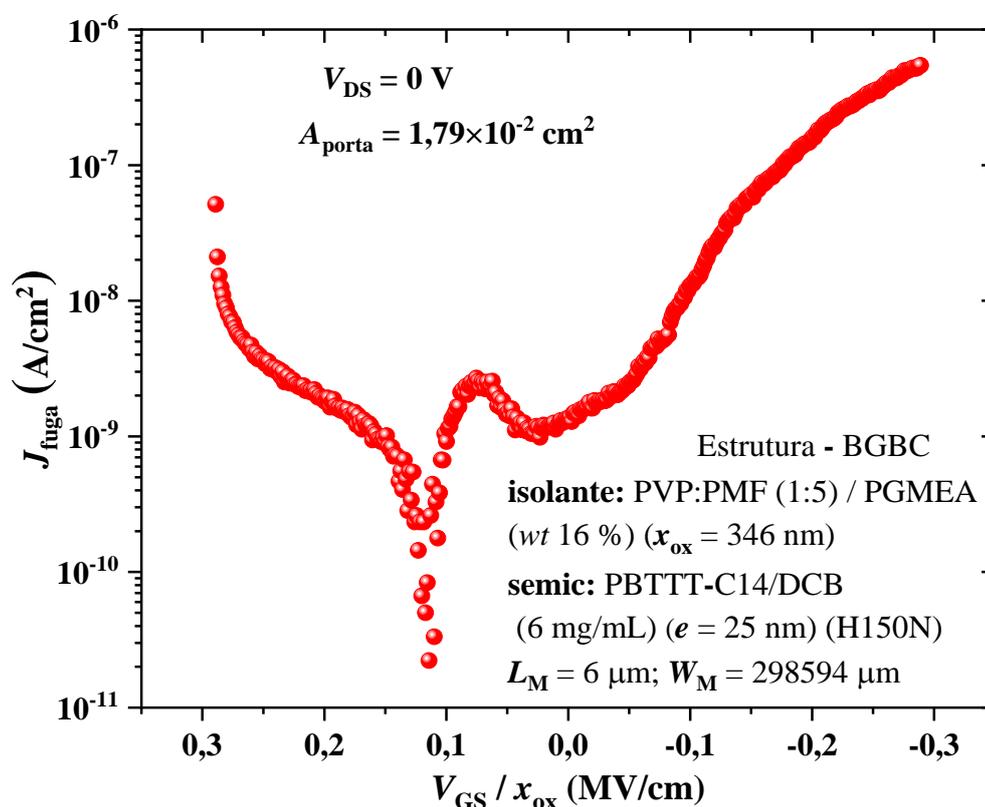


Figura 4.23 – Curva da densidade de corrente de fuga vs. o campo elétrico na porta do transistor BGBC, semicondutor tipo “p”, sobre vidro.

Na Figura 4.24, é mostrada o gráfico do módulo da impedância e a fase vs. frequência (Diagrama de Bode) de um capacitor de placas paralelas MIM, fabricado com o dielétrico PVP:PMF. Esta medida elétrica foi feita como o objetivo de calcular a constante dielétrica do PVP reticulado (PVP:PMF). A curva foi obtida no equipamento Autolab®

PGSTAT302N, com o módulo de impedância FRA32M, estimulando o dispositivo com um sinal sinusoidal de $0,5 V_{pp}$, $0,5/\sqrt{2} V_{rms}$. Pode-se apreciar que o valor do módulo e a fase permanecem constantes em $\sim 10 M\Omega$ e 0° , respectivamente, para valores de f entre 0,1 e 10 Hz. Ambos os comportamentos são característicos de resistores. Existe uma faixa de transição para valores de f entre 10 e 1k Hz, onde a estrutura apresenta comportamento tanto de elemento resistivo quanto de reativo. Finalmente, para f entre 1k e 1M Hz, predomina um comportamento capacitivo, com valores de $\sim 1 k\Omega$ e 90° para módulo e fase, respectivamente. Assim, a estrutura se comporta como um circuito RC paralelo, onde para sinais com baixa frequência (corrente contínua ou DC) o capacitor se comporta como um circuito aberto e predomina o resistor, e para altas frequências (corrente alternada ou AC), quem predomina é o capacitor.

Da curva do módulo de Z na Figura 4.24, pode-se calcular a constante dielétrica do PVP:PMF. Partindo-se da equação (34) para um capacitor puro:

$$|Z| = \frac{1}{2 * \pi * f * C} \quad (34)$$

Isolando-se a capacitância, obtém-se a expressão (35):

$$C = \frac{1}{2 * \pi * f * |Z|} \quad (35)$$

Foram calculadas as capacitâncias para 4 valores diferentes de f , 1k, 10k, 100k e 1M Hz. Após o cálculo de C , utilizou-se a expressão (36) para calcular a constante dielétrica:

$$C = \frac{k * \epsilon_0 * A}{d} \quad (36)$$

Isolando-se a constante dielétrica, tem-se a expressão (37):

$$k = \frac{C * d}{\epsilon_0 * A} \quad (37)$$

Utilizando-se os valores de C calculados previamente, chegou-se a 4 valores de k , cada um relacionado às mesmas frequências já mencionadas. Isto proporciona um valor médio de $k = 5,29 \pm 0,15$.

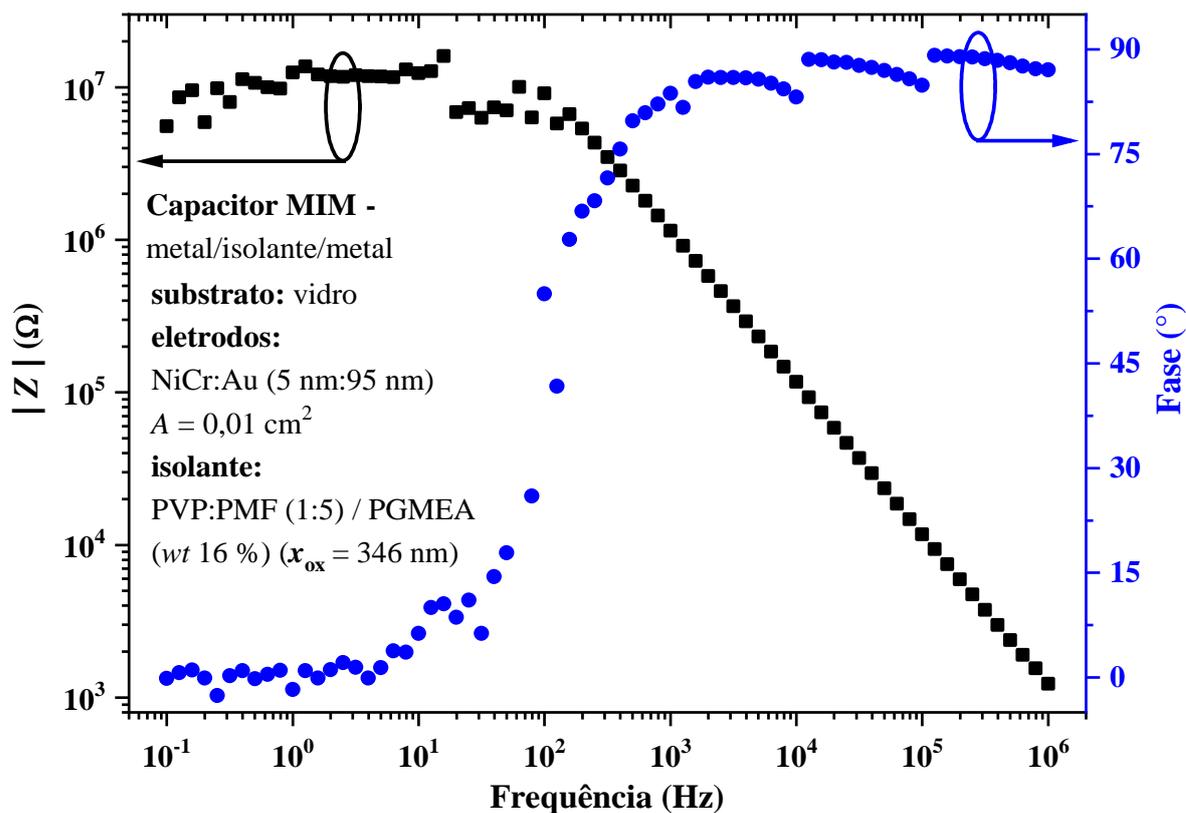
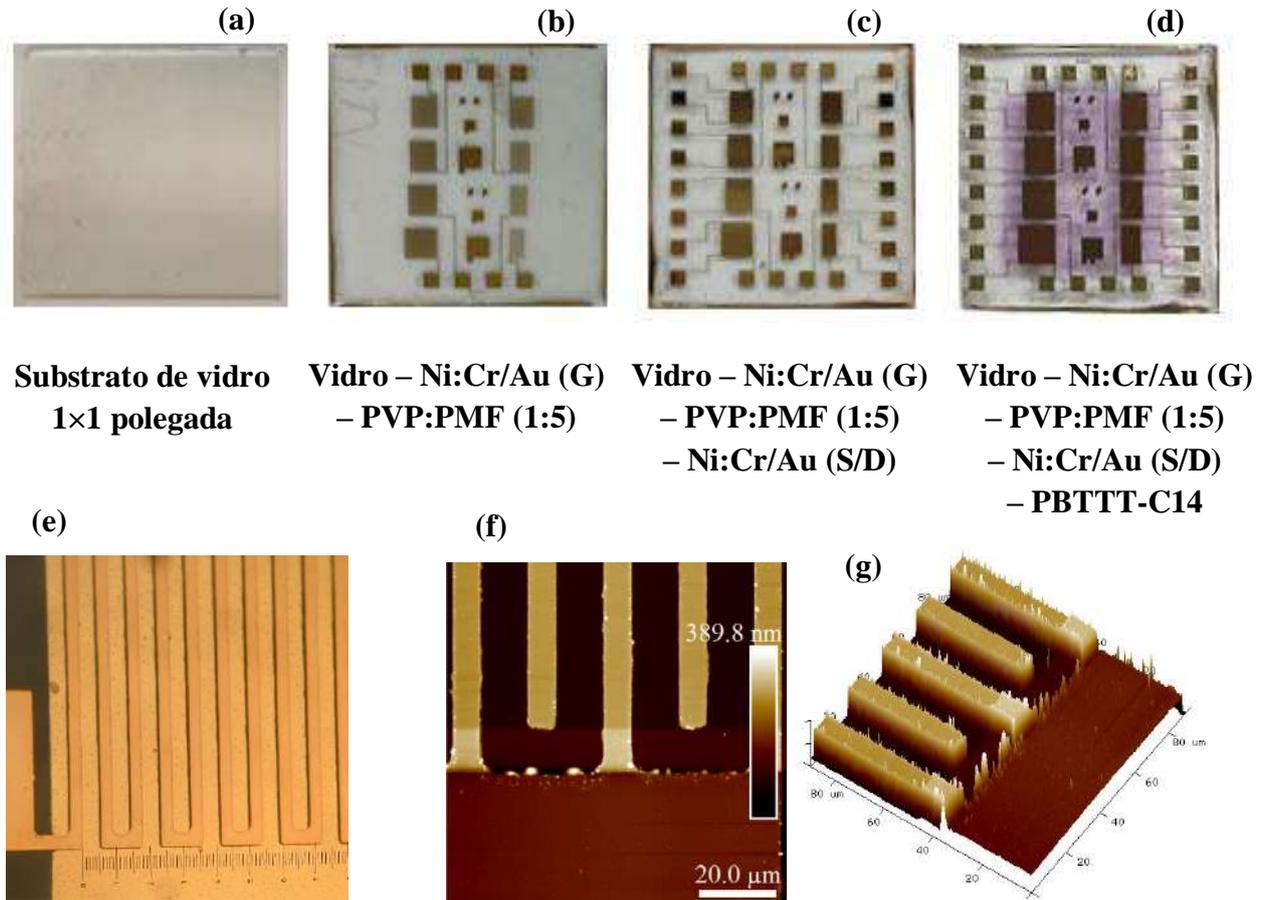


Figura 4.24 – Curva do módulo da impedância e da fase vs. frequência do capacitor MIM de PVP:PMF.

Demonstrou-se que o dielétrico PVP:PMF 1:5 possui uma $k = 5,29$ e apresenta uma performance que possibilita o uso dos OTFTs fabricados com ele como sensores químicos de gás. Este dielétrico apresenta uma corrente de fuga I_{GS} de $\sim 1 \text{ nA}$, a qual representa 3 ordens de grandeza menores que a corrente I_D de funcionamento dos dispositivos na aplicação mencionada.

4.2.2. Cálculo dos parâmetros elétricos dos OTFTs fabricados

Na Figura 4.25, são apresentadas imagens com as diferentes etapas de fabricação dos transistores: substrato de vidro limpo e identificado (a), eletrodos de porta (G) dos 8 transistores após metalização, fotolitografia e corrosão (MFeC) e deposição do PVP:PMF (b), eletrodos de fonte e dreno (S/D) em cima do PVP:PMF após processos MFeC (c) e filme de PBTTT-C14 em cima dos eletrodos de S/D após processo de deposição por centrifugação (d). Nesta última etapa, o dispositivo está pronto para começar a caracterização elétrica.



Substrato de vidro
1×1 polegada

Vidro – Ni:Cr/Au (G)
– PVP:PMF (1:5)

Vidro – Ni:Cr/Au (G)
– PVP:PMF (1:5)
– Ni:Cr/Au (S/D)

Vidro – Ni:Cr/Au (G)
– PVP:PMF (1:5)
– Ni:Cr/Au (S/D)
– PBTTC-14

Figura 4.25 – Imagens dos OTFTs fabricados, (a) substrato de vidro, (b) eletrodos de porta e dielétrico orgânico (transparente), (c) eletrodos de fonte e dreno em cima do dielétrico e (d) semicondutor orgânico PBTTC-14 (roxo translúcido). Imagens de microscópio óptico (e) dos eletrodos de porta, fonte e dreno antes da deposição do semicondutor. Micrografias de MFA (100×100 μm) das estruturas interdigitadas utilizadas nos eletrodos de fonte/dreno (f) 2D e (g) 3D.

A seguir, serão apresentadas as curvas características de saída I_{DS} vs. V_{DS} e de transferência I_{DS} vs. V_{GS} , obtidas durante a caracterização dos OTFTs. O objetivo desta etapa foi extrair e/ou calcular os parâmetros elétricos dos OTFTs através da curva de transferência I_{DS} vs. V_{GS} . O valor de V_{GS} variou de -10 até 10 V com uma variação de 100 mV na curva de transferência. Já o V_{DS} ficou entre 0 e -10 V, com a mesma variação na de saída. Ambas as curvas foram obtidas em condições ambientes de pressão e temperatura.

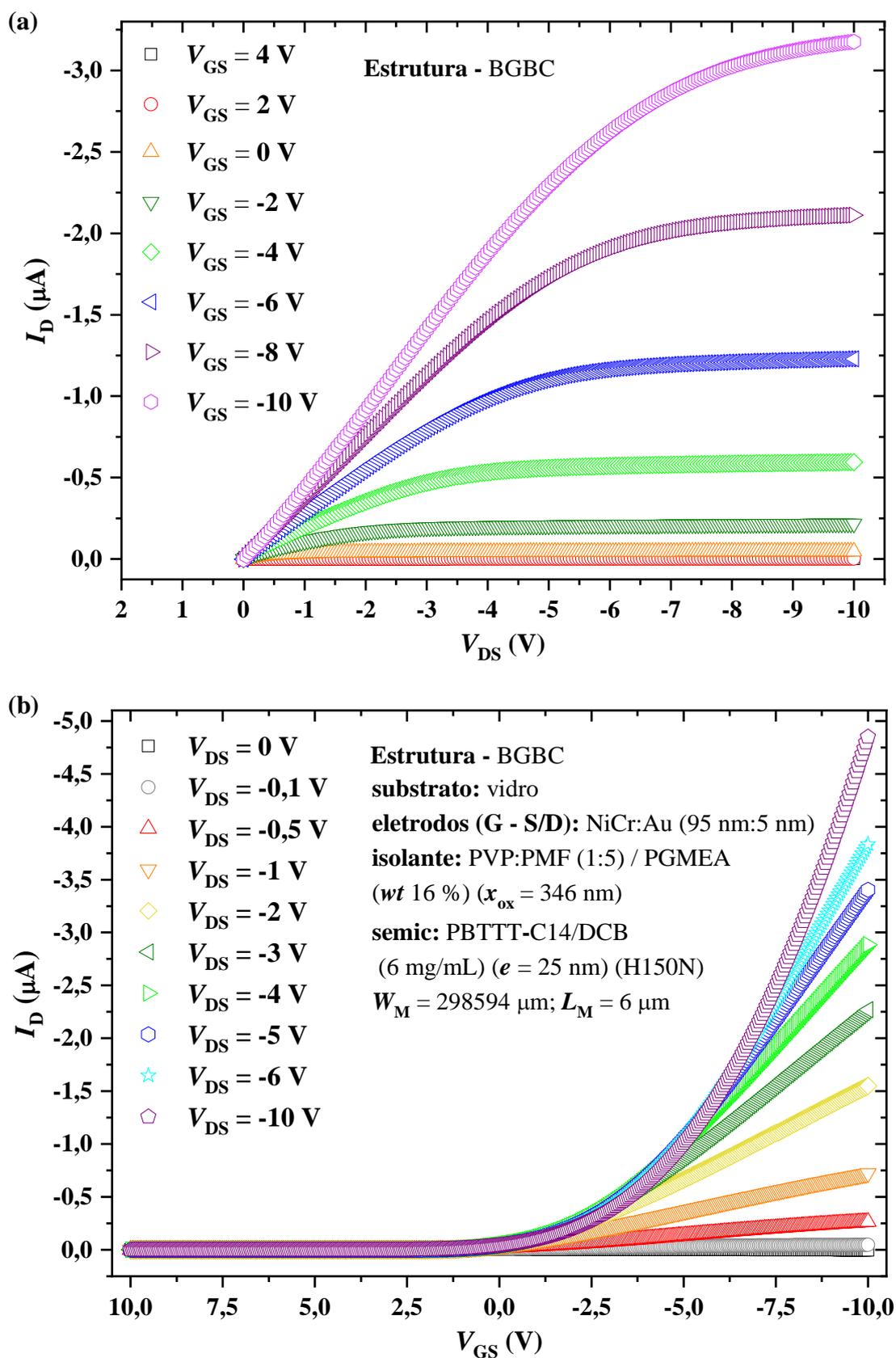


Figura 4.26 – Curva (a) I_{DS} vs. V_{DS} para valores constantes de V_{GS} e (b) I_{DS} vs. V_{GS} para valores constantes de V_{DS} . OTFT com configuração BGBC sobre substrato de vidro, eletrodos de porta, fonte e dreno fabricados com Ni:Cr/Au e PBTTT-C14 como semicondutor orgânico.

Utilizando-se a curva I_{DS} vs. V_{GS} para diferentes V_{DS} constantes, foram calculados $\mu_{p,tri}$, $\mu_{p,sat}$, V_T , $I_{ON/OFF}$ e SS , parâmetros que caracterizam eletricamente os OTFTs fabricados. A forma de se obter cada um destes parâmetros foi explicada na seção 3.5.3. Foram fabricadas um total de 47 amostras sobre substrato de vidro e 10 sobre silício. Cada uma possuía 8 transistores com eletrodos de fonte/dreno interdigitados e a porta fotolitografada (vidro) ou formada pelo próprio substrato (silício). Para medir a constante dielétrica do dielétrico também existiam 8 capacitores de placas paralelas, ficando uma placa na máscara da porta e a outra na de fonte/dreno. Na Tabela 4.3, apresenta-se um resumo dos parâmetros calculados nos transistores testados. Alguns dispositivos não funcionaram enquanto outros forneceram curvas onde a região de corte não era visível, o que impossibilitou calcular o V_T . Os valores calculados no interior da câmara de luvas estão ressaltados na cor vermelha e os obtidos no exterior estão apresentados em negrito também na cor vermelha. Em ambos os casos foram escolhidos os OTFTs fabricados sobre substrato de vidro, por serem o foco principal do trabalho.

Tabela 4.3 – Resumo dos parâmetros elétricos calculados nos transistores fabricados tanto em substrato de vidro quanto de silício.

OTFT	Dielétrico	Semicond.	$\mu_{p,tri}$	$\mu_{p,sat}$	V_T	$I_{ON/OFF}$	SS
	x_{ox} (nm)	e (nm)	cm^2/Vs	cm^2/Vs	V	A/A	V/dec
VT06[†]	PVP:PMF (1:5) ~ 346	PBTTT-C14 ~ 25 ($L=6 \mu m$)	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-4}$	0,80	29573	-0,80
VT13	PVP:PMF (1:5) ~ 413	PBTTT-C14 ~ 30 ($L=8 \mu m$)	$5,98 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$	1,24	14	--
VT14	PVP:PMF (1:5) ~ 413	PBTTT-C14 ~ 15 ($L=8 \mu m$)	$1,55 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-5}$	1,50	6	--
VT47	PVP:PMF (1:5) ~ 830	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=6 \mu m$)	$4,75 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-9}$	19,80	33	--
	PVP:PMF (1:5) ~ 830	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=12 \mu m$)	$8,20 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-5}$	17,25	564	-6,15
	PVP:PMF (1:5) ~ 830	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=16 \mu m$)	$7,92 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-5}$	17,25	396	-7,01
	PVP:PMF (1:5) ~ 830	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=20 \mu m$)	$9,64 \times 10^{-4}$	$4,29 \times 10^{-6}$	14,25	103	--
ST04	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=14 \mu m$)	$1,50 \times 10^{-3}$	$8,59 \times 10^{-4}$	24,30	4053	-5,28
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=20 \mu m$)	$1,70 \times 10^{-3}$	$5,92 \times 10^{-4}$	27,40	14385	-4,79
ST05	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=4 \mu m$)	$1,29 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-4}$	19,20	4417	-4,99
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=6 \mu m$)	$1,45 \times 10^{-3}$	$4,86 \times 10^{-4}$	20,00	5704	-4,93
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=8 \mu m$)	$1,45 \times 10^{-3}$	$5,01 \times 10^{-4}$	18,40	4063	-4,69
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=10 \mu m$)	$1,37 \times 10^{-3}$	$5,20 \times 10^{-4}$	20,80	5300	-4,93
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=12 \mu m$)	$1,53 \times 10^{-3}$	$7,27 \times 10^{-4}$	20,00	15500	-5,15
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=20 \mu m$)	$1,88 \times 10^{-3}$	$4,36 \times 10^{-4}$	24,00	6900	-4,54
ST08	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=14 \mu m$)	$7,32 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	38,40	1013	-4,80
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=16 \mu m$)	$7,10 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$	39,20	1730	-5,04
ST09	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=20 \mu m$)	$4,99 \times 10^{-4}$	$3,27 \times 10^{-4}$	20,20	3410	-10,80
ST10	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~ 65 ($L=16 \mu m$)	$2,25 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-5}$	32,80	300	-11,24

[†] – OTFT caracterizado dentro da câmara de luvas. Todos os transistores têm configuração BGBC.

A resistência série também foi calculada em dois tipos de amostras, uma de vidro e outra de silício. Uma condição importante para o cálculo da R_S é que na amostra tenham funcionado três ou mais transistores com diferentes comprimentos de canal L , já que é necessária uma curva da R_{Tot} calculada no canal em função de L , Figura 4.27. Por este motivo, somente com dois transistores funcionando numa mesma amostra não seria possível calcular R_S . Foram apresentados apenas os resultados para silício, pois os resultados obtidos para vidro não foram conclusivos com este método. Isto pode ter acontecido devido à grande densidade de armadilhas e à pouca uniformidade nos parâmetros elétricos dos OTFTs de PVP:PMF, quando comparados com os de SiO_2 .

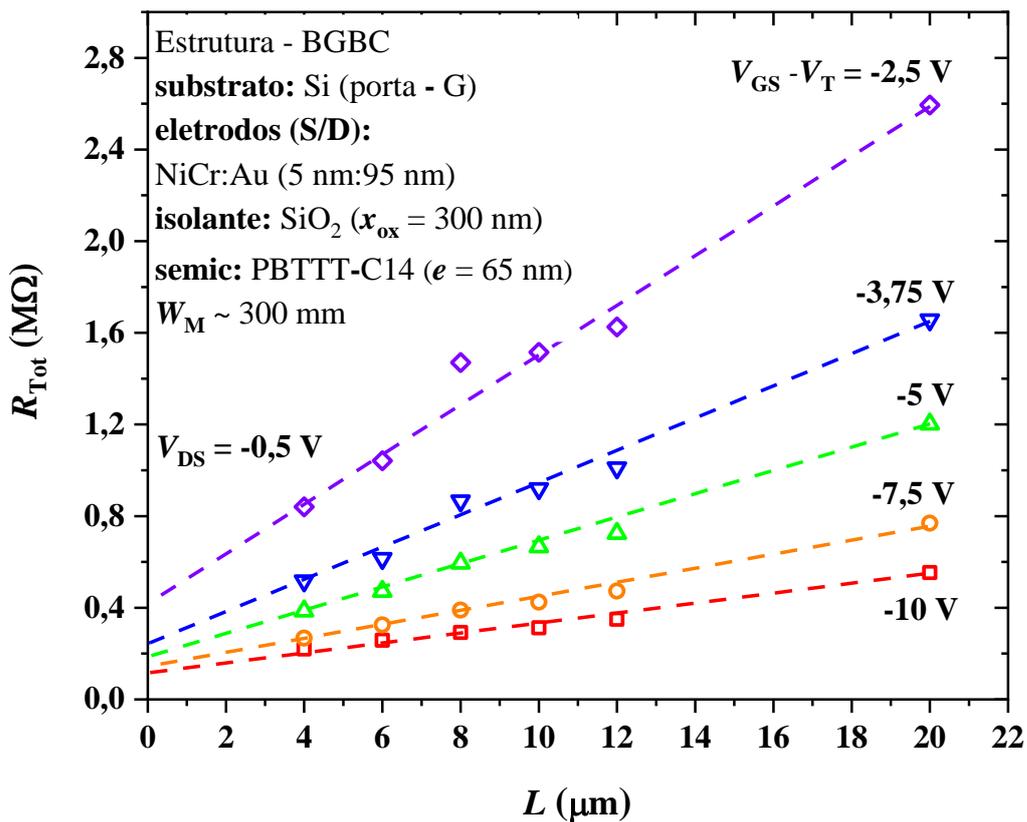


Figura 4.27 – Curvas da R_{Tot} vs. L para OTFTs BGBC fabricados sobre substratos de Si/ SiO_2 , para diferentes valores de $V_G - V_T$. As linhas tracejadas representam o ajuste feito nos dados obtidos.

Em $V_{GS} - V_T = -10$ V e $V_{DS} = -0,5$ V (curva vermelha), a resistência série (R_S) aumentou de 100 k Ω , no Si, até quase 400 k Ω , no vidro, apresentando mobilidades efetivas semelhantes na ordem de $\sim 10^{-3}$ cm²/Vs. Estes resultados são comparáveis com trabalhos prévios encontrados na literatura [169], para transistores BGBC sem tratamento de superfície, com dielétricos espessos. As diferenças entre os valores das R_S do vidro e do silício indicam

desordem na interface do semiconductor com os eletrodos de Au. Uma estratégia seria tratar a superfície dos mesmos com *fluorinated alkyl-thiols* [169], o que deveria reduzir a desordem estrutural no filme fino semiconductor devido à reatividade do anel de tiofeno com o ouro dos eletrodos [169]. Por outro lado, eliminar a camada de Ni:Cr não seria adequado devido à baixa aderência do Au no SiO₂ e no vidro.

Encontrou-se uma aumento de $V_T \sim 155 \%$, uma diminuição da $I_{ON/OFF}$ de ~ 50 vezes, devido à degradação do dielétrico com a umidade. A atmosfera dopa o semiconductor e a $\mu_{p,tri}$ e $\mu_{p,sat}$ aumentam $\sim 700 \%$ e $\sim 170 \%$, respectivamente. Os parâmetros elétricos dos transistores fabricados apresentam valores de $\mu_{p,tri} = 9,64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($L = 20 \text{ }\mu\text{m}$), $\mu_{p,sat} = 3,00 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($L = 8 \text{ }\mu\text{m}$), $V_T = 1,24 \text{ V}$ ($L = 8 \text{ }\mu\text{m}$), $I_{ON/OFF} = 564$ ($L = 12 \text{ }\mu\text{m}$) e $SS = -6,15 \text{ V/dec}$ ($L = 12 \text{ }\mu\text{m}$) em OTFTs fabricados sobre vidro e caracterizados fora da câmara de luvas. Em dispositivos caracterizados eletricamente em atmosfera de N₂, também sobre substrato de vidro, os resultados foram: $\mu_{p,tri} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{p,sat} = 1,78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 0,80 \text{ V}$, $I_{ON/OFF} = 29573$ e $SS = -0,80 \text{ V/dec}$ ($L = 6 \text{ }\mu\text{m}$).

4.2.3. Cálculo dos parâmetros elétricos nos OTFTs após o efeito do estresse de polarização

O estudo do estresse de polarização foi praticado em dois transistores somente, um sobre substrato de vidro e outro sobre silício. O intuito deste estudo foi encontrar o efeito da polarização nas curvas e parâmetros dos transistores. Foram feitos diversos estudos para obter informação sobre o efeito do BS nos parâmetros elétricos dos dispositivos. Na Figura 4.28, são apresentadas as curvas de transferência antes e depois do BS, que foram obtidas após polarizações negativas ($V_{GS} = -5 \text{ V}$) e positivas ($V_{GS} = 5 \text{ V}$) na porta, com $V_{DS} = -0,5 \text{ V}$, durante 300 s.

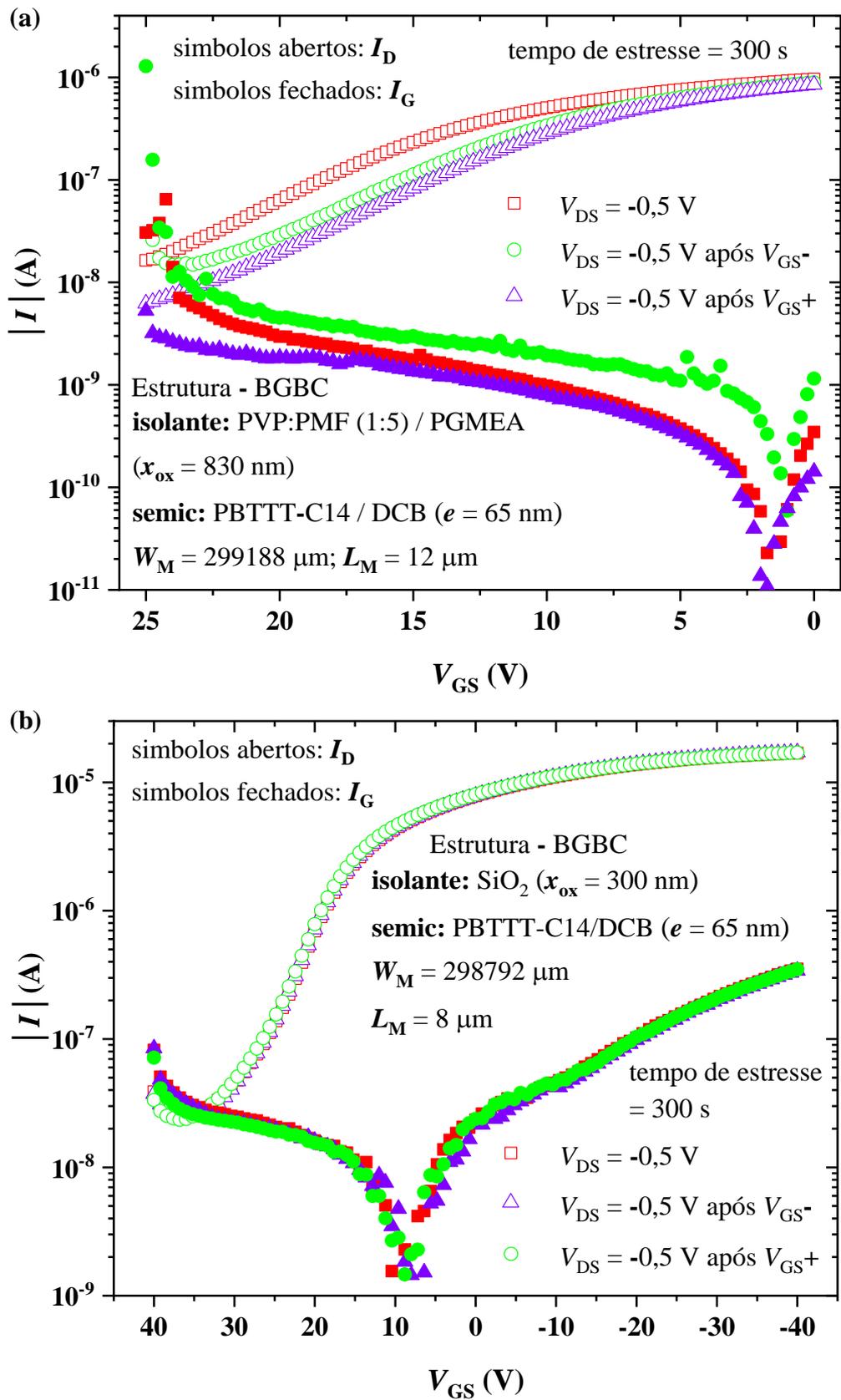


Figura 4.28 – Características transferenciais antes e depois do estresse de polarização dos OTFTs sobre (a) vidro e (b) silício.

Na Tabela 4.4, apresenta-se um resumo dos parâmetros elétricos calculados antes e depois do estresse. Pode-se apreciar, em ambos os transistores, um deslocamento do V_T à direita após um estresse negativo, de acordo com o esperado, pois o $-V_{GS}$ incrementou a quantidade de portadores no canal e o OTFT começa a conduzir num V_T menor. No vidro, este mesmo parâmetro diminuiu de 18 para 15,3 V e no silício, de 14,8 para 11,3 V. Já para o $+V_{GS}$ de igual valor em módulo ao negativo, esperava-se que o dispositivo voltasse ao valor inicial sem estresse. No caso do silício, houve um aumento do V_T para 12,3 V, evidenciando-se uma tendência ao *reset* deste dispositivo. Para o transistor sobre vidro, notou-se uma diminuição do V_T em 14,3 V o que indica que esse valor de polarização não é o correto para resetar o dispositivo. Uma alternativa para silício seria aplicar um $V_{GS} = -5$ V e, em seguida, um valor positivo ligeiramente maior, por exemplo $V_{GS} = 7,5$ V (50 % maior), com o intuito de fazê-lo retomar o V_T antes do estresse de 14,8 V. A estratégia para o vidro seria mais drástica, por exemplo, aplicar um $V_{GS} = 15$ V (200 % maior) para se tentar conseguir um *reset* mais próximo do valor inicial de 18 V.

Tabela 4.4 – Resumo dos parâmetros elétricos calculados nos OTFTs antes e depois do estresse de polarização.

OTFT	Dielétrico x_{ox} (nm)	Semicond. e (nm)	Bias Stress	$\mu_{p,tri}$ cm ² /Vs	V_T V	$I_{ON/OFF}$ A/A	SS V/dec
VT47	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTT-C14 ~65 ($L=12 \mu\text{m}$)	Sem	$4,25 \times 10^{-4}$	18,0	115	-7,7
	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTT-C14 ~65 ($L=12 \mu\text{m}$)	-	$4,56 \times 10^{-4}$	15,3	132	-8,2
	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTT-C14 ~65 ($L=12 \mu\text{m}$)	+	$4,56 \times 10^{-4}$	14,3	180	-8,2
ST05	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~65 ($L=8 \mu\text{m}$)	Sem	$4,02 \times 10^{-3}$	14,8	199	-6,4
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~65 ($L=8 \mu\text{m}$)	-	$4,05 \times 10^{-3}$	11,3	242	-7,4
	SiO ₂ 300	PBTTT-C14 ~65 ($L=8 \mu\text{m}$)	+	$4,14 \times 10^{-3}$	12,3	219	-7,4

O comportamento do V_T , no caso do silício, relacionou-se à movimentação das lacunas e, por consequência, ao preenchimento ou não das armadilhas na interface dielétrico/semicondutor durante a polarização constante na porta [4]. As lacunas induzidas no canal após polarizações negativas prolongadas na porta ficaram retidas na interface do semicondutor com o SiO₂ [170]. Esses portadores presos produziram um deslocamento negativo do V_T , visível na característica de transferência obtida após o estresse negativo. Além disso, houve uma redução na corrente de fuga (I_G), devido à redução de estados defeituosos, a

qual resultou no decréscimo de I_{OFF} . O aumento de $I_{ON/OFF}$ em 20 % para um aumento só de 0,7 % da mobilidade está em total concordância com a literatura.

No dispositivo sobre vidro, o estresse de polarização positivo não foi capaz de deslocar o V_T para valores mais positivos. OTFTs fabricados com PBTTT-C14 e PVP:PMF reticulado em atmosfera de N_2 apresentaram $V_T \sim 0$ V, $I_{ON/OFF}$ 10 vezes maiores e SS de somente -0,8 V/dec [167]. A mudança de SS para -7,70 V/dec no ar, exposto a O_2 e H_2O , correspondeu ao decremento na densidade de armadilhas (N_{it}) de $4,2 \times 10^{-10}$ para $4,2 \times 10^{-12}$ $eV^{-1} cm^{-2}$. Como comparação, no SiO_2 tratado com OTS, a $N_{it} \sim 7,8 \times 10^{-12}$ $eV^{-1} cm^{-2}$, parecendo que a interface com PVP estava sofrendo com armadilhas profundas em altas energias e constantes de tempo de liberação mais longas [171]. Estes resultados são comparáveis com trabalhos anteriores usando transistores baseados em PVP sem tratamento de superfície [151].

As diferenças na performance do dispositivo após o estresse podem estar relacionadas às armadilhas nos grupos hidroxila do PVP [153]. Novas armadilhas podem ser criadas devido à absorção de moléculas de água pelo filme semicondutor [172]. Espaços vagos nas extremidades da cadeia principal e uma estrutura química desordenada do filme semicondutor favorecem a difusão e retenção das moléculas na interface dielétrico/semicondutor [119]. Já que o PVP é um polímero higroscópico [173], este fenômeno fica mais acentuado no ar.

Apesar de apresentar correntes de fuga parecidas com as de OTFTs fabricados sobre SiO_2 (~ 5 nA a 0,25 MV/cm), esperam-se valores menores para PVP:PMF com eletrodo de porta fotografado. Como consequência, a densidade de corrente de fuga incrementou-se de 64, no silício, para 140 nA/cm², no vidro. Além disso, o estresse de polarização provocou maiores mudanças in I_G através do filme de PVP:PMF. Isto mostra a necessidade de tratar a superfície do dielétrico antes de depositar o semicondutor para diminuir a fuga, melhorando também o armadilhamento mais profundo. Uma monocamada hidrofóbica automontada (SAM – *Self Assembled Monolayer*) deve ser capaz de passivar os grupos –OH e, ao mesmo tempo, diminuir a difusão do vapor de água através do filme fino de PVP:PMF [165].

A corrente no transistor não permanece constante depois que o dispositivo é polarizado. Nos dados experimentais do OTFT sobre silício da Figura 4.29, foi utilizado um modelo exponencial. Os parâmetros do ajuste estão resumidos na Tabela 4.5. Obteve-se um decréscimo, em módulo, de I_D após estresse de polarização negativo [174]. Houve um decréscimo em τ e β para valores altos de V_{GS} , mantendo V_{DS} constante.

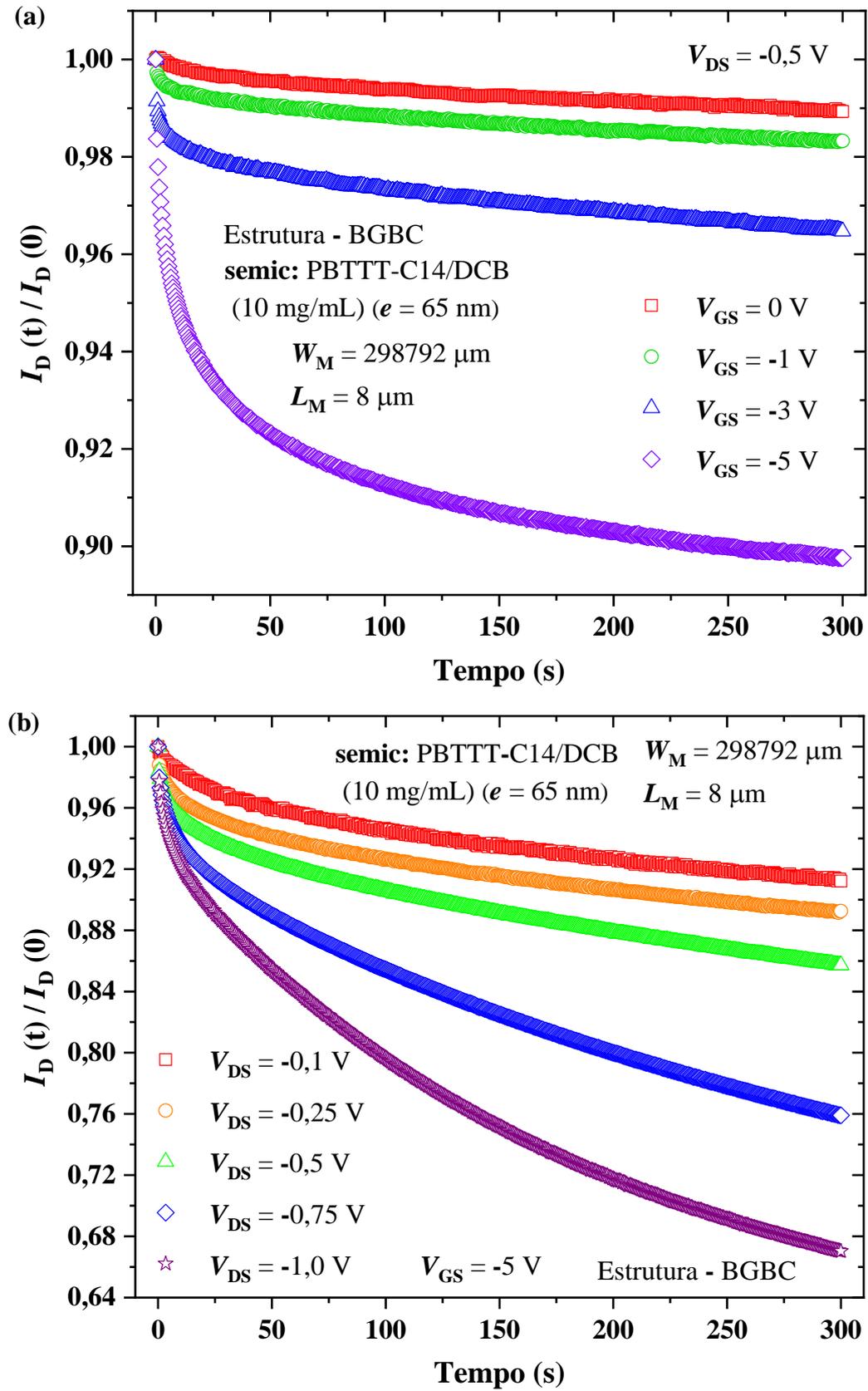


Figura 4.29 – Corrente de dreno normalizada vs. tempo para OTFT sobre silício durante estudo de estresse de polarização, (a) V_{GS} de 0 a -5 V para $V_{DS} = -0,5 \text{ V}$ e (b) V_{DS} de -0,1 a -1 V para $V_{GS} = -5,0 \text{ V}$.

Um comportamento similar foi observado para τ para V_{DS} mais negativos e o mesmo V_{GS} . Em média, τ foi $10^7 - 10^9$ s para $V_{GS} < -3$ V e $10^3 - 10^4$ s para $V_{GS} > -5$ V com $\beta \sim 0,2 - 0,5$, o que está em concordância com trabalhos prévios de OTFTs sobre silício [175]. Em valores baixos de V_{GS} , estes resultados são comparáveis com silício amorfo (a-Si: $\tau = 2 \times 10^6$ s e $\beta = 0,39$) [175]. As mudanças na I_D devido ao estresse de polarização na porta de OTFTs com SiO_2 como dielétrico foram anteriormente relacionadas a armadilhas profundas (*deep trap*) com constantes de tempo de relaxamento muito longas [176]. Algumas destas armadilhas são originadas por ligações incompletas e grupos hidroxilos na interface. Neste caso, muitas destas ligações foram passivadas com tratamento de octadeciltriclorosilano (OTS – *Octadecyltrichlorosilane*). Impurezas como oxigênio e vapor de água absorvidas pelo SiO_2 podem capturar as lacunas no canal [176]. Além disso, há uma maior difusão de moléculas de água e oxigênio em estruturas policristalinas, como no filme fino de PBTTT-C14, devido ao espaçamento dos defeitos e desconexões nos limites dos grãos [101].

Tabela 4.5 – Resumo dos parâmetros do ajuste exponencial da corrente de dreno de OTFTs sobre substratos de silício em função do estresse de polarização durante 300 s.

V_{GS}	V_{DS}	τ	β
V	V	s	
0	-0,5	$3,0 \times 10^4$	0,49
-1		$2,0 \times 10^4$	0,31
-3		$1,2 \times 10^4$	0,22
-5		$2,3 \times 10^4$	0,20
-5	-0,1	$6,5 \times 10^4$	0,45
	-0,25	$9,8 \times 10^4$	0,37
	-0,5	$2,4 \times 10^4$	0,42
	-0,75	$4,1 \times 10^4$	0,49
	-1	$2,5 \times 10^4$	0,45

Na Figura 4.30, é dada a variação da corrente de dreno em função da polarização de OTFTs fabricados sobre vidro. As curvas são apresentadas em degraus porque se estivessem normalizadas, as variações seriam quase imperceptíveis. Os dispositivos fabricados com PVP:PMF apresentaram um incremento em módulo na I_D com constantes de tempo comparáveis ($\sim 10^4$ s), porém com expoentes maiores ($\sim 0,7 - 0,9$) quando comparados aos OTFTs sobre silício. Baseando-se em trabalhos anteriores, esperava-se que τ e β decrescessem

tanto para valores de V_{DS} [177] quanto de V_{GS} [153] mais negativos. A observação destas tendências foi comprometida pelo ruído nas medições.

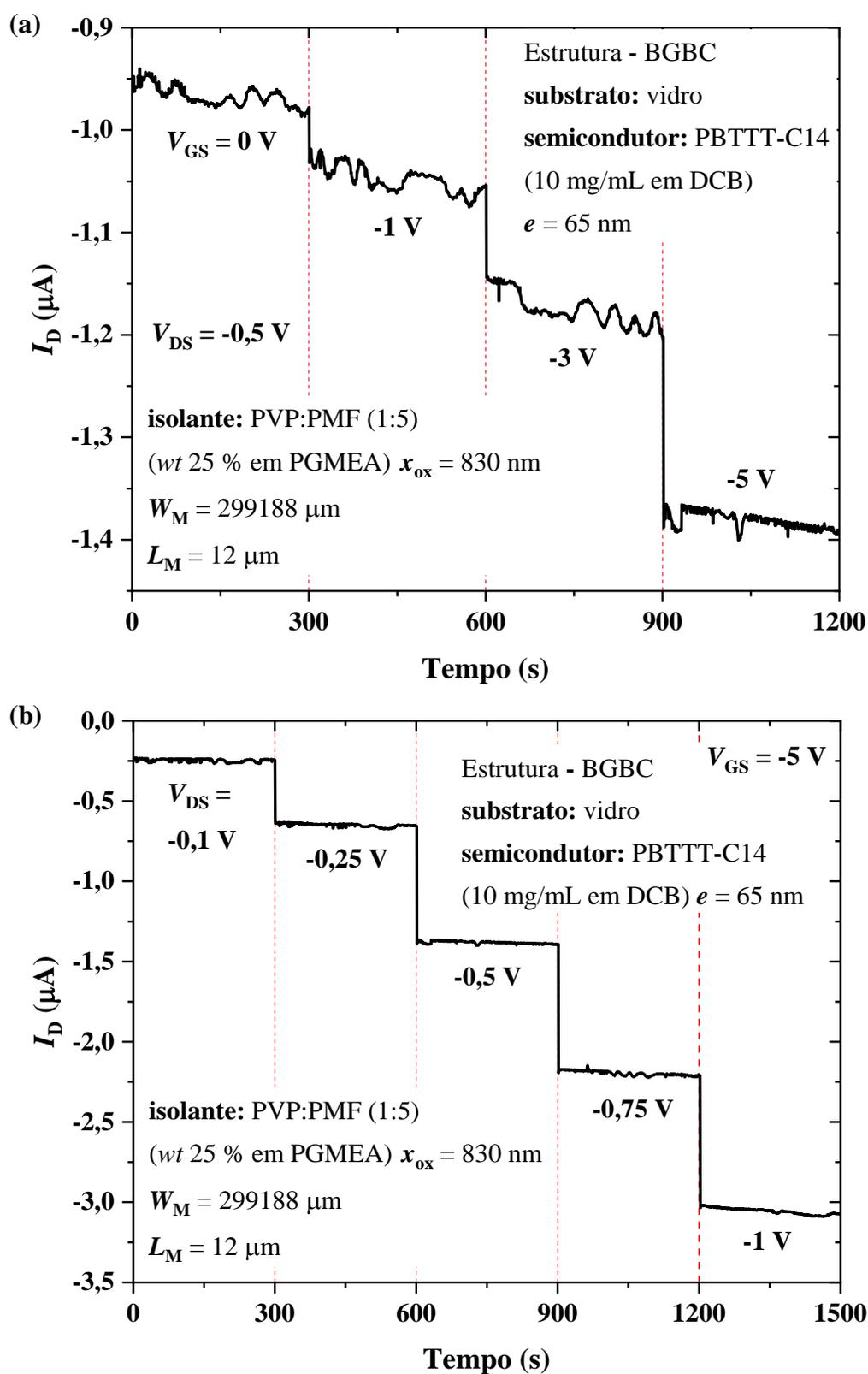


Figura 4.30 – Corrente de dreno vs. tempo para OTFT sobre vidro durante estudo de estresse de polarização, (a) V_{GS} de 0 a -5 V para $V_{DS} = -0,5\text{ V}$ e (b) V_{DS} de -0,1 a -1 V para $V_{GS} = -5,0\text{ V}$.

Elétrons aprisionados dentro do dielétrico com elevados campos elétricos (~ 30 V/487 nm $\cong 0,61$ MV/cm) podem alterar o comportamento de I_D sob estresse, incrementando seu valor ao longo do tempo [153]. Este fenômeno foi atribuído à emissão induzida por campo de elétrons de armadilhas iônicas na interface dielétrico/semicondutor. Por outro lado, dependendo da duração do estresse, mudanças na resistência de contato podem ser responsáveis pela mudança do sinal de ΔV_T [178], o que pode ter acontecido neste caso, já que os sensores de gás foram caracterizados sob campos baixos (< 5 V/830 nm $\cong 0,06$ MV/cm). Os dispositivos com baixos valores de beta na literatura têm contatos evaporados com máscara mecânica [175], tratamentos de superfície [175] ou são polarizados em vácuo [153]. Exceto por dopagem por exposição à atmosfera [4], a performance inicial é recuperada após 24 horas sem estresse. Não somente o tratamento de superfície do PVP:PMF [179], mas também o de Au [180] podem diminuir a densidade de armadilhas profundas e, conseqüentemente, trazer τ maiores e β menores. Um resumo dos parâmetros de ajuste é apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resumo dos parâmetros do ajuste exponencial da corrente de dreno de OTFTs sobre substratos de vidro em função do estresse de polarização durante 300 s.

V_{GS}	V_{DS}	τ	β
V	V	s	
0	-0,5	$7,0 \times 10^4$	0,68
-1		$3,3 \times 10^4$	0,71
-3		$1,4 \times 10^4$	0,87
-5		$7,5 \times 10^4$	0,71
-5	-0,1	$1,1 \times 10^4$	0,98
	-0,25	$2,7 \times 10^4$	0,73
	-0,5	$5,2 \times 10^4$	0,77
	-0,75	$5,0 \times 10^4$	0,78
	-1	$3,3 \times 10^4$	0,84

Descobriu-se que o estresse de polarização teve um efeito de diminuição do V_T ~ 15 % após aplicado um valor de V_{GS} negativo e ~ 21 % (diminuição) após um V_{GS} positivo, e conseqüentemente, um decréscimo da I_D nos OTFTs fabricados com PVP:PMF sobre substrato de vidro. A relação $I_{ON/OFF}$ aumentou para ~ 15 % após um valor de V_{GS} negativo e para ~ 57 % com um V_{GS} positivo, ressaltando-se que I_{OFF} aumentou em maior medida do que I_{ON} diminuiu. Na $\mu_{p,tri}$ apareceu uma variação de ~ 7 % depois de aplicados ambos os estresses. Nos

dispositivos fabricados sobre silício, este efeito foi desprezível, já que o estresse elétrico praticamente não modificou os parâmetros elétricos dos transistores.

4.2.4. Cálculo das variações dos parâmetros elétricos nos OTFTs como sensores de gás

Na Figura 4.31, apresenta-se a estrutura do dispositivo usado nas medições como sensor químico e da interação do semicondutor com o analito gasoso. O objetivo deste estudo foi o cálculo das variações dos parâmetros elétricos dos OTFTs usados como sensores de gás em resposta à umidade relativa e na presença dos analitos com diversas concentrações. Esta interação deve provocar mudanças no canal do transistor que podem ser detectadas e quantificadas usando-se os parâmetros elétricos do dispositivo. Variações na $\mu_{p,tri}$, no V_T ou na I_{ON} podem ser usadas para mostrar a presença e/ou quantidade de algum analito de interesse num meio gasoso. O analito vai se difundir através do filme semicondutor e isto afetará a condutividade do canal. Assim, durante a caracterização elétrica do dispositivo, as mudanças irão aparecer nas curvas obtidas. Na sequência, serão calculados os parâmetros elétricos usando as curvas.

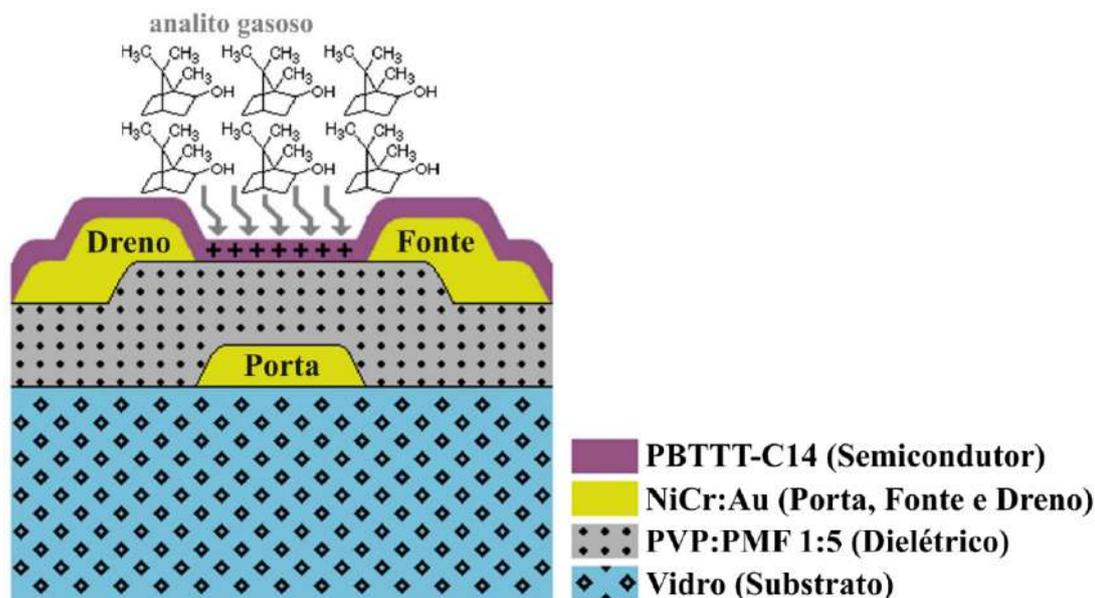


Figura 4.31 – Estrutura do OTFT sobre substrato de vidro e com dielétrico PVP:PMF, utilizado como sensor químico nas medições em meio gasoso.

Na Figura 4.32, aparece a característica de transferência do transistor com valores de tensão os mais baixos possíveis para minimizar a ocorrência de reações eletrocatalisadas. As curvas foram medidas durante o contato do analito com a amostra que continha o OTFT. Além disso, nota-se na Figura 4.32 uma certa dificuldade para resetar o sensor, evidenciada na

primeira curva na cor preta (símbolos “+”), que deveria ficar mais perto da curva laranja (símbolos redondos). Este comportamento impossibilitou que o sensor voltasse ao valor inicial de I_D que tinha no começo do experimento. Então, cada nova medida teve um valor inicial diferente, razão pela qual foi calculada a variação para cada parâmetro elétrico, garantindo-se a comparação entre os diversos analitos testados.

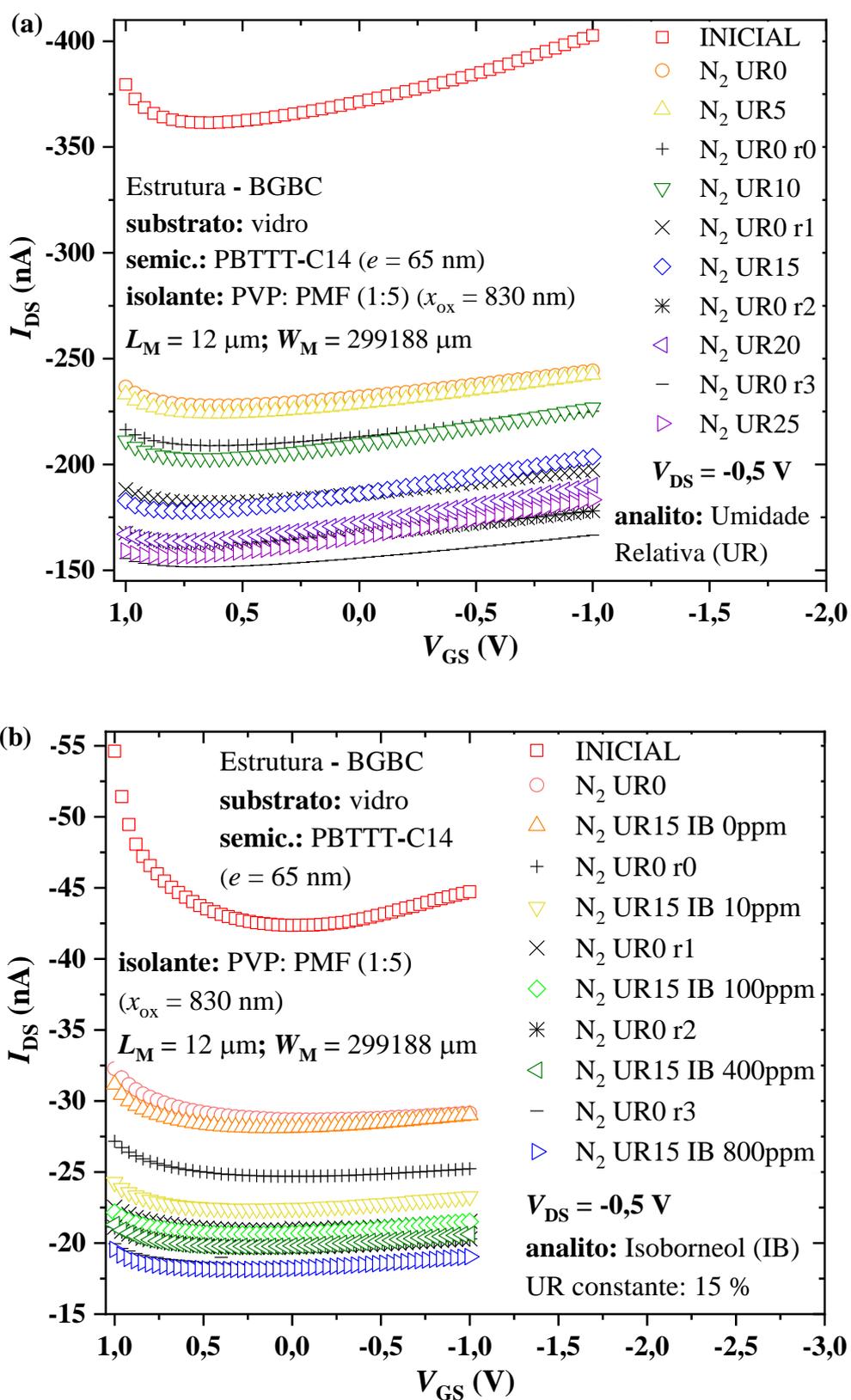


Figura 4.32 – Curva de transferência do OTFT obtida para a medida de N_2 + analito (símbolos coloridos) e do *reset* N_2 puro (símbolos em preto), ambos em fluxo contínuo, (a) UR e (b) Isoborneol.

Na Figura 4.32 (a), a medida chamada “INICIAL” foi a primeira medida do dia, antes da passagem de qualquer gás pelo dispositivo. As medidas classificadas como UR0, UR5, UR10, UR15, UR20 e UR25 foram feitas com níveis de umidade relativa (UR) de 0, 5, 10, 15, 20 e 25 %, respectivamente. Finalmente, as UR0 r0, UR0 r1, UR0 r2 e UR0 r3, foram realizadas a 0% de UR com o objetivo de resetar os sensores, daí o nome “r0” *reset* após a medida da primeira UR diferente de 0 %, “r1” *reset* após a medida da segunda UR diferente de 0 % e assim por diante. Na Figura 4.32 (b), as curvas chamadas UR15 IB 0ppm, UR15 IB 10ppm, UR15 IB 100ppm, UR15 IB 400ppm e UR15 IB 800ppm indicam que os valores foram obtidos para uma concentração de 0, 10, 100, 400 e 800 ppm do analito de interesse, respectivamente, neste caso Isoborneol, com nível de UR de 15 %.

Na Tabela 4.7, encontram-se resumidos os parâmetros elétricos calculados nos dispositivos. No caso, foi calculada a variação destes como explicado na seção 3.6.3. Pode-se destacar no dispositivo sobre vidro um aumento da mobilidade e uma diminuição para ΔV_T e ΔI_{ON} , com a UR. Já para o OTFT sobre silício, todos os parâmetros elétricos diminuíram seu valor quando expostos à umidade. Somente no caso do ΔV_T houve um aumento para UR maior que 15 %. Numa possível aplicação como sensor de umidade, a mobilidade seria uma boa candidata para monitorar e quantificar estas concentrações.

Tabela 4.7 – Resumo dos parâmetros elétricos calculados nos transistores utilizados como sensores químicos. Todos têm configuração BGBC.

OTFT	Analito	Magnitude %	Dielétrico x_{ox} (nm)	Semicond. e (nm)	$\Delta \mu_{p,tri}$ %	ΔV_T %	ΔI_{ON} %
VT47	UR	5	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTC-C14 ~65 ($L=12 \mu m$)	11,50	-11,50	-1,42
VT47	UR	10	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTC-C14 ~65 ($L=12 \mu m$)	41,59	-36,07	-9,55
VT47	UR	15	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTC-C14 ~65 ($L=12 \mu m$)	46,02	-44,80	-19,71
VT47	UR	20	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTC-C14 ~65 ($L=12 \mu m$)	47,79	-49,54	-25,60
VT47	UR	25	PVP:PMF (1:5) ~830	PBTTC-C14 ~65 ($L=12 \mu m$)	48,67	-42,30	-28,57
ST05	UR	5	SiO ₂ 300	PBTTC-C14 ~65 ($L=8 \mu m$)	-7,87	-8,08	-15,31
ST05	UR	10	SiO ₂ 300	PBTTC-C14 ~65 ($L=8 \mu m$)	-11,99	-1,91	-13,67
ST05	UR	15	SiO ₂ 300	PBTTC-C14 ~65 ($L=8 \mu m$)	-15,36	3,23	-12,62
ST05	UR	20	SiO ₂ 300	PBTTC-C14 ~65 ($L=8 \mu m$)	-15,73	9,43	-7,78
ST05	UR	25	SiO ₂ 300	PBTTC-C14 ~65 ($L=8 \mu m$)	-18,35	8,43	-11,47

Na Figura 4.33, são mostradas as respostas dos transistores à UR. Após a variação da UR de 0 até 25 %, com intervalos de 5 %, apreciou-se uma diminuição na I_{ON} de 30 % e no V_T de 50 % e um aumento na mobilidade de 50 % no OTFT sobre vidro. Já para o dispositivo sobre silício, todos estes parâmetros diminuíram, 20 % I_{ON} e mobilidade, V_T em 10 %; sendo que o V_T apresentou um aumento após 15 % de UR, concluindo-se que I_{ON} apresentou um comportamento similar em ambos OTFTs. Por outro lado, V_T e mobilidade tiveram tendências opostas para cada um dos dispositivos. Outra questão importante foi a magnitude da variação destes parâmetros, que no transistor de vidro foi ~4 vezes maior que no de silício. Também se apreciou uma tendência à saturação após se ultrapassar os 15 % de UR em todos os parâmetros para ambos dispositivos.

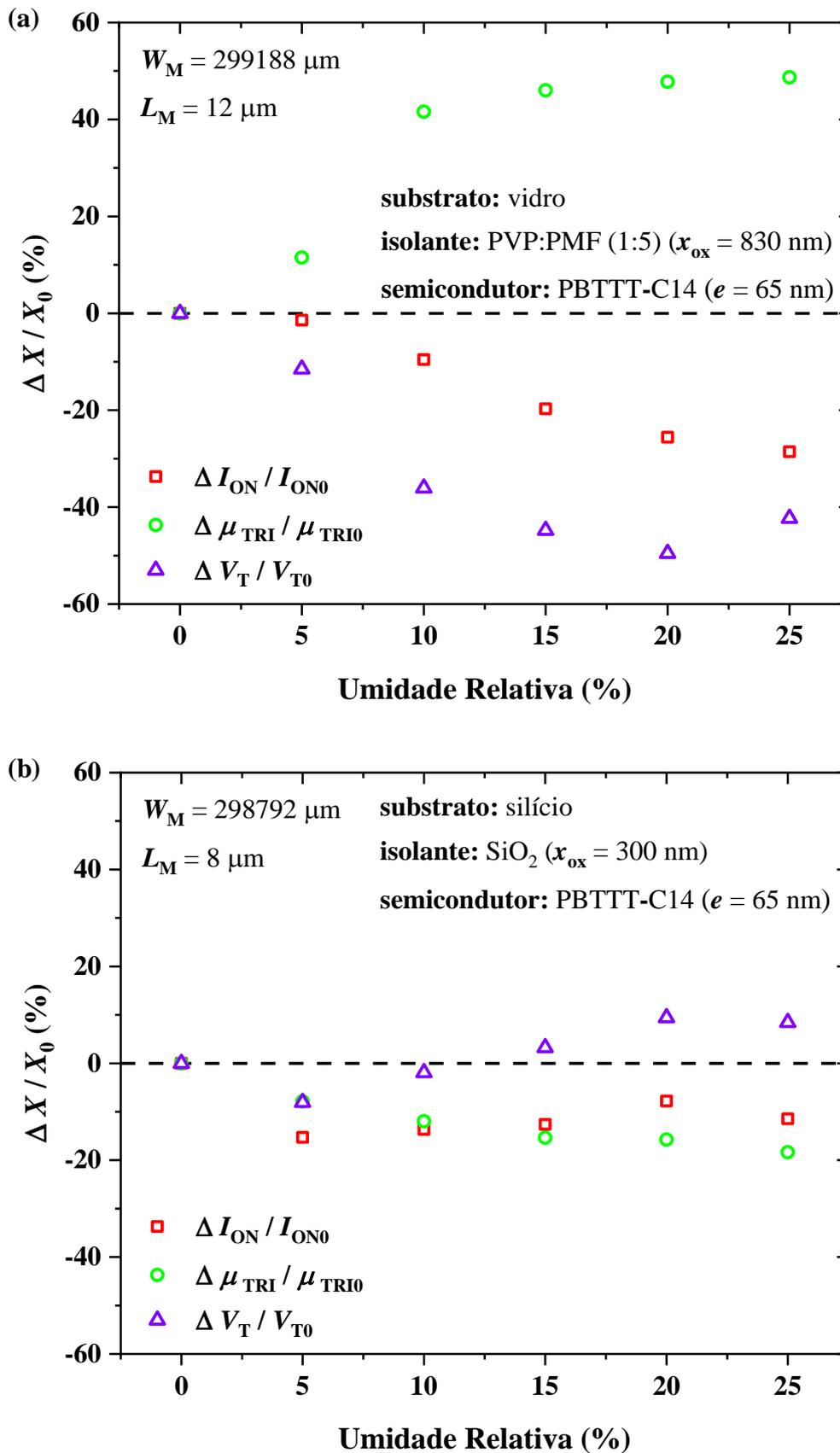


Figura 4.33 – Resposta dos OTFTs como sensores à UR em ambos substratos, (a) vidro e (b) silício.

Considerando-se que a estrutura dos dispositivos é a mesma, as diferenças no comportamento elétrico podem vir do tratamento com OTS do SiO₂. As moléculas à base de silanos substituem os grupos –OH na superfície com longas cadeias alquílicas. A redução da concentração destes grupos na interface dielétrico/semicondutor proporciona maior estabilidade no ar [181]. O PVP é altamente higroscópico [173], e, conseqüentemente, mais sensível a mudanças na UR. Além disso, um filme com maior quantidade de defeitos na interface com os eletrodos provê mais armadilhas para interagir com as moléculas de água no ar. Em trabalhos anteriores, foram reportados os efeitos da UR em transistores fabricados com PBTTT-C14, apontando a diminuição da I_{ON} com o aumento da UR [102]. A absorção de vapor de moléculas polares pode alterar a função trabalho dos metais [182]. A presença de água pode afetar a injeção de portadores entre os eletrodos e o semicondutor orgânico. Em estudo recentes, tem-se observado os efeitos da umidade em sensores de amônia [183], com ligeiros aumentos de I_{ON} com UR, em dispositivos expostos a valores altos (>50 %). Além disso, os dispositivos possuem interfaces completamente diferentes: o SiO₂ tem uma camada de *Cytop* em cima e os eletrodos de Au são depositados com máscara mecânica.

Baseando-se na saturação observada na mobilidade e V_T nos OTFTs de vidro, os experimentos posteriores foram feitos com 15 % de UR. Para valores menores de UR, houve pouca variação nos parâmetros e, para valores maiores, acelerou-se o processo de degradação química do filme [181]. Com um incremento de 5 % na UR, foi produzido um deslocamento do V_T para -0,6 V no silício, o dobro do valor devido ao estresse para $V_{GS} = -5$ V e $V_{DS} = -0.5$ V durante 300 s. Esta diferença foi ainda maior no PVP:PMF com ΔV_T , para BS e UR, de -0,7 e -3,0 V, respectivamente. Analisando-se estes resultados, nos estudos em meio gasoso, foi reduzido o estresse de polarização, encurtado o tempo de medida e alongados os intervalos entre as medidas.

Na Figura 4.34, é apresentada a resposta do transistor como sensor químico aos analitos com álcoois em fase gasosa. Pode-se observar que houve uma diminuição da I_D e do V_T para todos os analitos. Já no caso da mobilidade, o comportamento mudou e para IPA e ETA, a mobilidade diminuiu, porém, para MET e IB-MET, aumentou. É importante destacar que o IB foi dissolvido em MET para facilitar a posterior diluição em água, já que o IB é praticamente insolúvel em água. Então, para uma concentração de 10 ppm de IB, por exemplo, houve ~56 ppm de MET, e para uma de 100 ppm de IB, houve ~560 ppm de MET e assim por diante. Isto demonstra que o sensor estava realmente detectando o IB, pois já haveria MET suficiente na solução para dominar a resposta do sensor. Concluiu-se, assim, que a resposta ao IB foi mais semelhante à das moléculas menos polares, como IPA e ETA, do que ao MET. Este

resultado é promissor na possível detecção de moléculas que possuam fórmula química muito semelhante ao IB, como por exemplo, MIB (*2-Methylisoborneol*), que é um dos subprodutos da decomposição das algas em reservatórios de água represada e que aporta um sabor e odor desagradáveis [7].

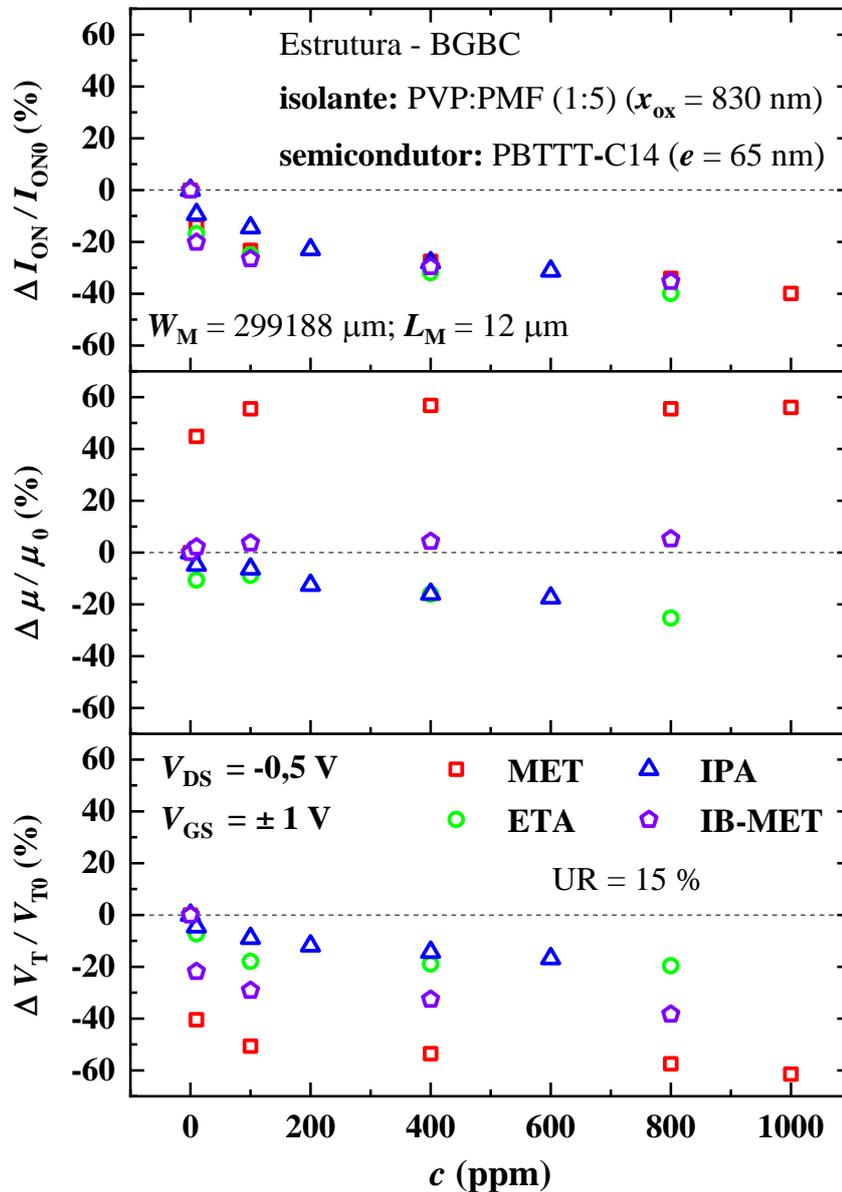


Figura 4.34 – Resposta aos analitos gasosos do OTFT usado como sensor de gás, com PVP:PMF sobre substrato de vidro.

Em trabalhos anteriores, OTFTs usados como sensores também apresentaram uma diminuição na I_D ao contato com álcoois [102]. Observou-se na literatura consultada um decréscimo de corrente de ~ 6 % na presença de 39 ppm de butanol ($V_{GS} = -80$ V) para PBTTT-C14 sobre substrato de silício com máscara de sombra e configuração *top contact* [184].

Autores concordam que altas concentrações afetam a morfologia dos filmes e, por consequência, o desempenho do sensor. A variação da I_D foi de -20 e -25 % para concentrações de 391 e 5725 ppm de n-butanol e etanol, respectivamente [182]. Os analitos com momentos de dipolos maiores apresentaram maiores respostas. Os resultados obtidos mostraram uma diminuição entre 7 – 21 % na $\Delta I_D/I_{D0}$ para uma concentração de 10 ppm de álcool e -0,5 V. Comparando-se com OTFTs fabricados com P3HT [19] utilizados como sensores, estes resultados representaram um decréscimo do 50 % na tensão de operação, sem que isto afetasse o desempenho. Na Figura 4.35, é apresentada a sensibilidade do sensor. O trabalho de Singh A. K. e colaboradores [102] foi um dos poucos exemplos na literatura que mostrou sensibilidade a álcool, apesar de seu foco ter sido a detecção de amônia.

Finalmente, para 10 ppm de MET, ETA, IPA e IB-MET o ΔV_T obtido foi de -25,6; -2,2; -0,5 e -9,4 V respectivamente. Na Figura 4.35, é notável que a $\Delta\mu$ teve um comportamento inverso para ETA e IPA em relação ao do MET e IB-MET. Para estes dois últimos analitos, a mobilidade diminuiu de ~4,5 % / ppm em MET para ~0,25 % / ppm em IB-MET. Visto que 10 ppm de IB-MET contém 56 ppm de MET, pode-se assegurar que a variação em $\Delta\mu$ foi devida à presença de IB. Também é interessante destacar que este parâmetro e a ΔR , no sensor químico, tendem a aumentar seus valores em presença de MET. Nos sensores químicos, a ΔR diminuiu na presença de IPA, ETA e IB-MET. Esse resultado vem confirmar que o sensor, neste caso o filme fino semicondutor, detecta o IB independentemente da diferença de concentração das soluções de MET e de IB-MET, pois se essa diferença fosse relevante, o valor da sensibilidade de μ na solução de IB-MET seria maior do que a de MET ~4,5 %/ppm e poderia se afirmar que o sensor estaria respondendo ao MET e não ao IB.

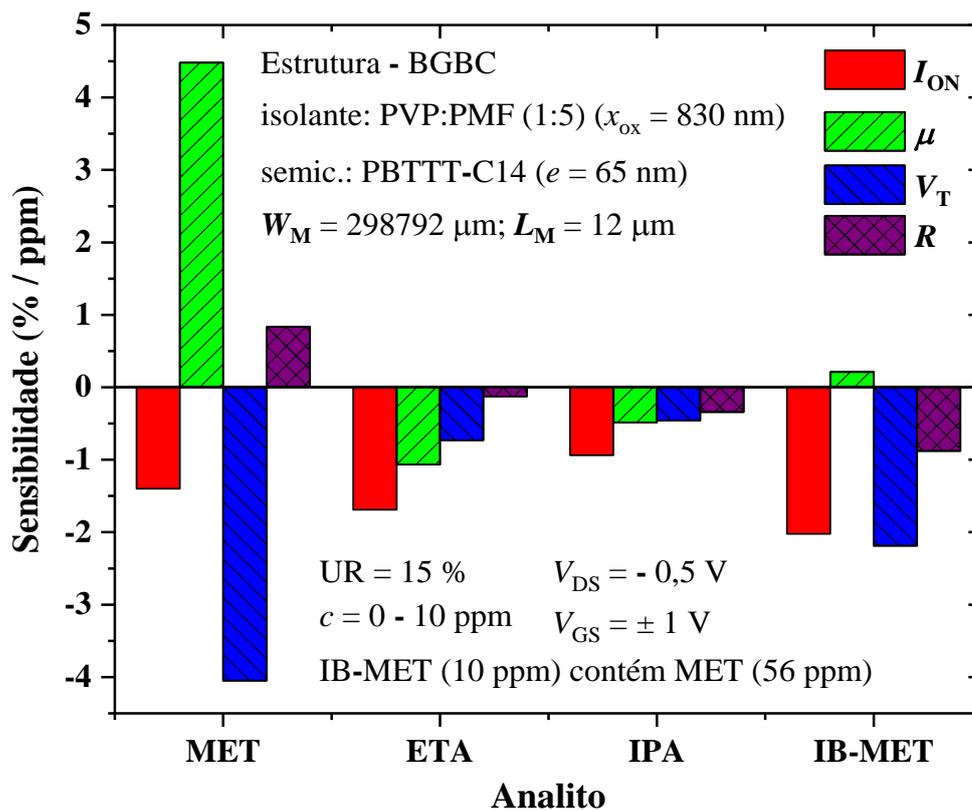


Figura 4.35 – Sensibilidade aproximada a 10 ppm para álcoois e analitos dissolvidos em álcoois.

4.2.5. Cálculo das variações dos parâmetros elétricos nos sensores de gás

Na Figura 4.36, são apresentadas imagens de sensores químicos fabricados sobre substrato de vidro, como o semicondutor orgânico PBTTC-C14. O objetivo deste estudo foi o cálculo das variações dos parâmetros elétricos dos sensores de gás em resposta à umidade relativa e na presença dos analitos com diversas concentrações. Uma vez presente o analito gasoso de interesse, eles foram polarizados e a capacitância e a resistência do filme fino orgânico foram medidas. No caso de PBTTC-C14 em particular, a resistência teve uma variação maior do que a capacitância. Isto coincide com trabalhos anteriores realizados no GEM, nos quais também foi monitorada a resistência ao invés da capacitância em sensores fabricados com o semicondutor orgânico P3HT [19].

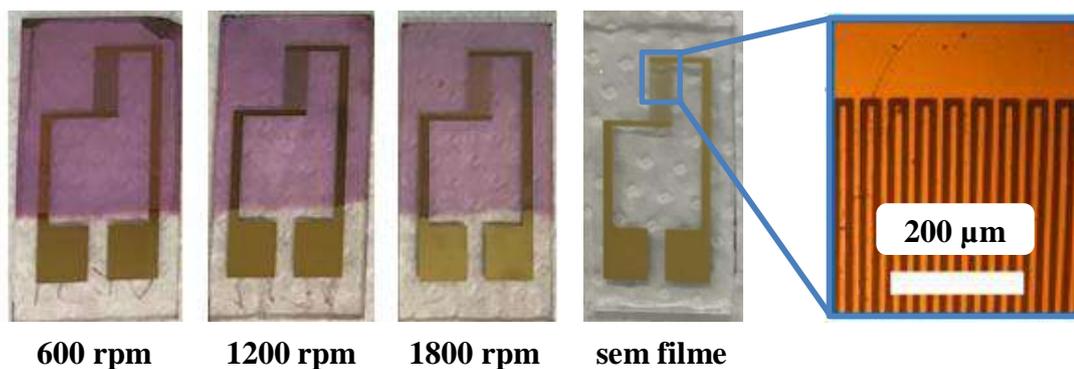


Figura 4.36 – Imagens dos sensores químicos utilizados neste trabalho. O *zoom* no último sensor é uma imagem de microscópio óptico com os detalhes dos eletrodos interdigitados.

No caso dos sensores químicos, foi monitorada somente a resistência porque a capacitância apresentou uma variação desprezível para uma frequência de 1 kHz. Na maioria da literatura encontrada para sensores químicos de gases, esta foi a variável elétrica mais amplamente usada. No caso específico do PBTTT-C14, este não foi utilizado na fabricação de sensor químico em trabalhos anteriores, apenas como sensor num transistor.

Na Figura 4.37, mostra-se a resposta dos sensores químicos à umidade. Até 5 % de UR não houve variações significativas na R . A partir de 10 %, apareceu uma variação aproximadamente linear da R com a UR %. Nota-se que o filme mais fino (1800 rpm) apresentou uma variação maior que o mais espesso (600 rpm), $\sim 2x$ para cada valor de UR.

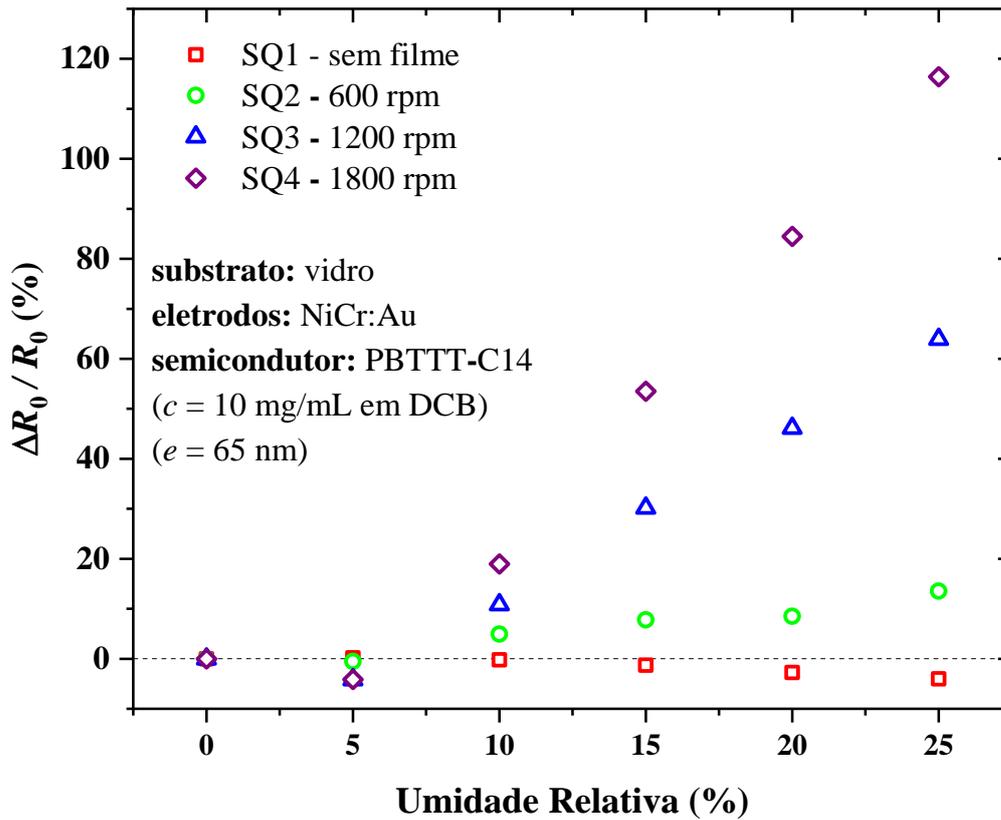


Figura 4.37 – Resposta à umidade relativa dos sensores químicos fabricados sobre substrato de vidro.

Na Figura 4.38, encontra-se a variação da R dos sensores químicos com as diferentes concentrações dos analitos gasosos. No caso dos analitos ETA e IPA, ΔR variou no máximo $\sim 8\%$. Já no caso de MET, para o filme mais fino (1800 rpm), houve um aumento na R ligeiramente maior que 16% . Um comportamento oposto foi encontrado para IB-MET, onde R diminuiu $\sim 16\%$. O IB, assim como nos OTFTs, trouxe a resposta do sensor no sentido oposto do MET, deixando evidente que a presença de MET na solução não mascara o analito de interesse. O filme mais espesso (600 rpm) manteve a tendência do mais fino, só que com valores menores de variação. Neste trabalho, os sensores químicos foram utilizados fundamentalmente para ajudar na medição dos OTFTs, já que permitiram saber quando o sistema estava estável e, assim, qual seria o momento correto para disparar uma medida $I-V$ nos transistores, para entrar com a purga do sistema ou com o analito de interesse.

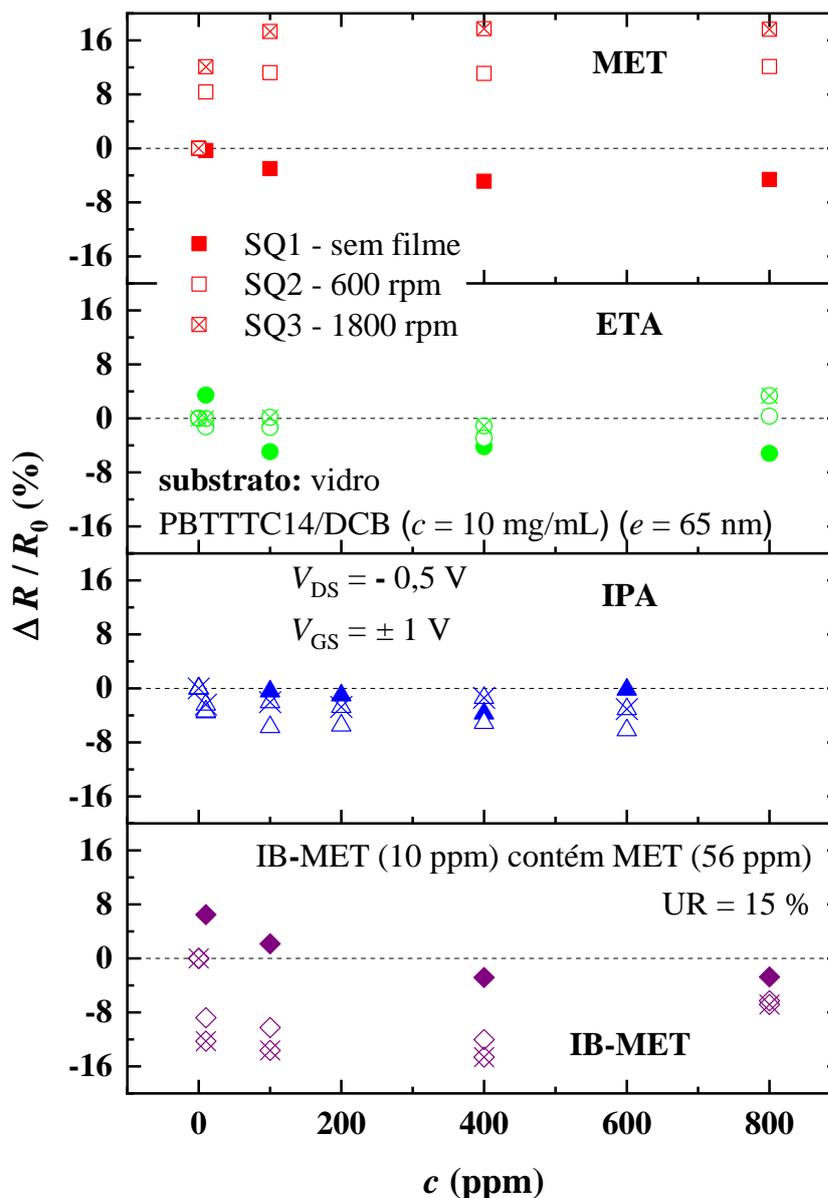


Figura 4.38 – Resposta aos analitos gasosos dos sensores químicos sobre substrato de vidro.

Observou-se que o *reset* dos sensores após uma medição em presença de analito não levou a resposta ao valor inicial da medição. Este aspecto é importante para calcular as variações dos parâmetros elétricos na presença dos analitos. Uma possível solução para se obter o *reset* seria aumentar mais o tempo entre uma medida e outra, porém, o processo de medição e exposição dos sensores seria muito mais longo.

Encontrou-se que o valor de UR igual a 15 % foi o adequado para medir os analitos em fase gasosa. Valores maiores de UR podem degradar o polímero e não aportar mudanças significativas nos parâmetros elétricos. Valores menores provocaram variações muito pequenas, ao redor de 5 %, nas respostas.

Comprovou-se que os parâmetros elétricos no OTFT sobre substrato de vidro sofreram mais variação que os do dispositivo sobre silício. No caso da umidade relativa, a ΔI_{ON} foi ~20 % maior, $\Delta\mu_{p,tri}$ ~60 % maior, ΔV_T ~60 % menor no vidro que no silício, respectivamente.

4.2.6. Apresentação e análise dos gráficos PCA obtidos no nariz eletrônico

Na Figura 4.39, é apresentada uma imagem do OTFT utilizado como sensor de gás após 1 mês de medições. O objetivo nesta etapa do trabalho foi combinar os parâmetros elétricos obtidos nos OTFTs usados como sensores de gás com a técnica de PCA buscando a discriminação dos diferentes analitos pelo sistema. Comparando-se o filme do semicondutor orgânico PBTTT-C14 com o de outros transistores que não foram utilizados como sensores, percebeu-se uma mudança na cor característica do mesmo, alterando-se de roxo para um lilás quase transparente. Isto indica perda de material devido ao seu contato com o gás de arraste contendo o analito a ser medido. A degradação do filme de PBTTT-C14 após as medições no sistema de gás foi fisicamente visível a olho nu. As etapas de limpeza e *reset* do sensor, assim com a medida do analito em si, contribuíram para a deterioração das camadas orgânicas.

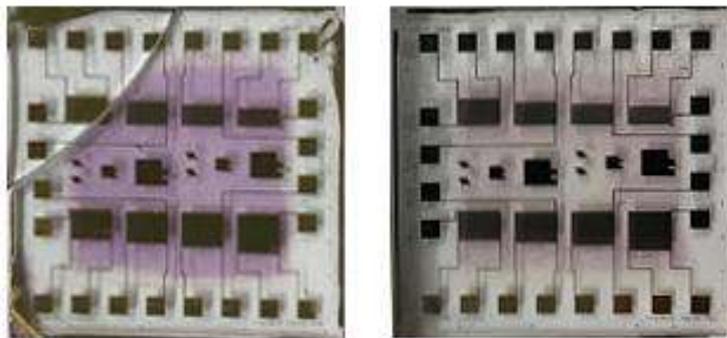


Figura 4.39 – Imagem do OTFT sobre vidro usado como sensor de gás (foto da direita) após um mês de medidas, ressaltando-se uma mudança na cor do filme semicondutor, produto da exposição aos analitos gasosos.

Na Figura 4.40, são apresentados gráficos de análise PCA, gerados no *software* MATLAB[®] R2016b e processados no Origin[®] 2019. Os parâmetros elétricos utilizados para a geração deste gráfico são a $\Delta\mu_{p,tri}$, a ΔV_T e a ΔI_{ON} . Os analitos medidos são MET, IPA e IB-MET, organizados nessa ordem de acordo com o tamanho da molécula: do menor para o maior. Como explicado na seção 4.2.5, o IB foi dissolvido em MET. Todos os analitos tinham 15 % de UR.

Baseando-se na Figura 4.40 (a), aprecia-se que este conjunto de dados apresentou uma tendência semelhante em resposta ao aumento da concentração dos analitos em ppm e que foi possível separar os dois álcoois e o IB. Houve uma resposta diferente para o MET e o IPA, localizando-se em lados opostos do *biplot*. No caso do IB, a resposta do sensor foi bem clara, pois, mesmo sendo dissolvido em MET, o qual representa uma concentração ~5 vezes maior (na solução de IB-MET, 1 ppm de IB equivale ~5 ppm de MET), o sensor conseguiu distinguir o IB dos álcoois. Analisando-se a Figura 4.40 (b), verifica-se que a presença dos três parâmetros elétricos foi importantíssima na separação dos analitos, pois a ausência de um deles poderia comprometer a discriminação do sistema. Isto se deve ao fato de que os parâmetros estavam em quadrantes diferentes e cada um deles contribuiu de forma específica com os diversos analitos.

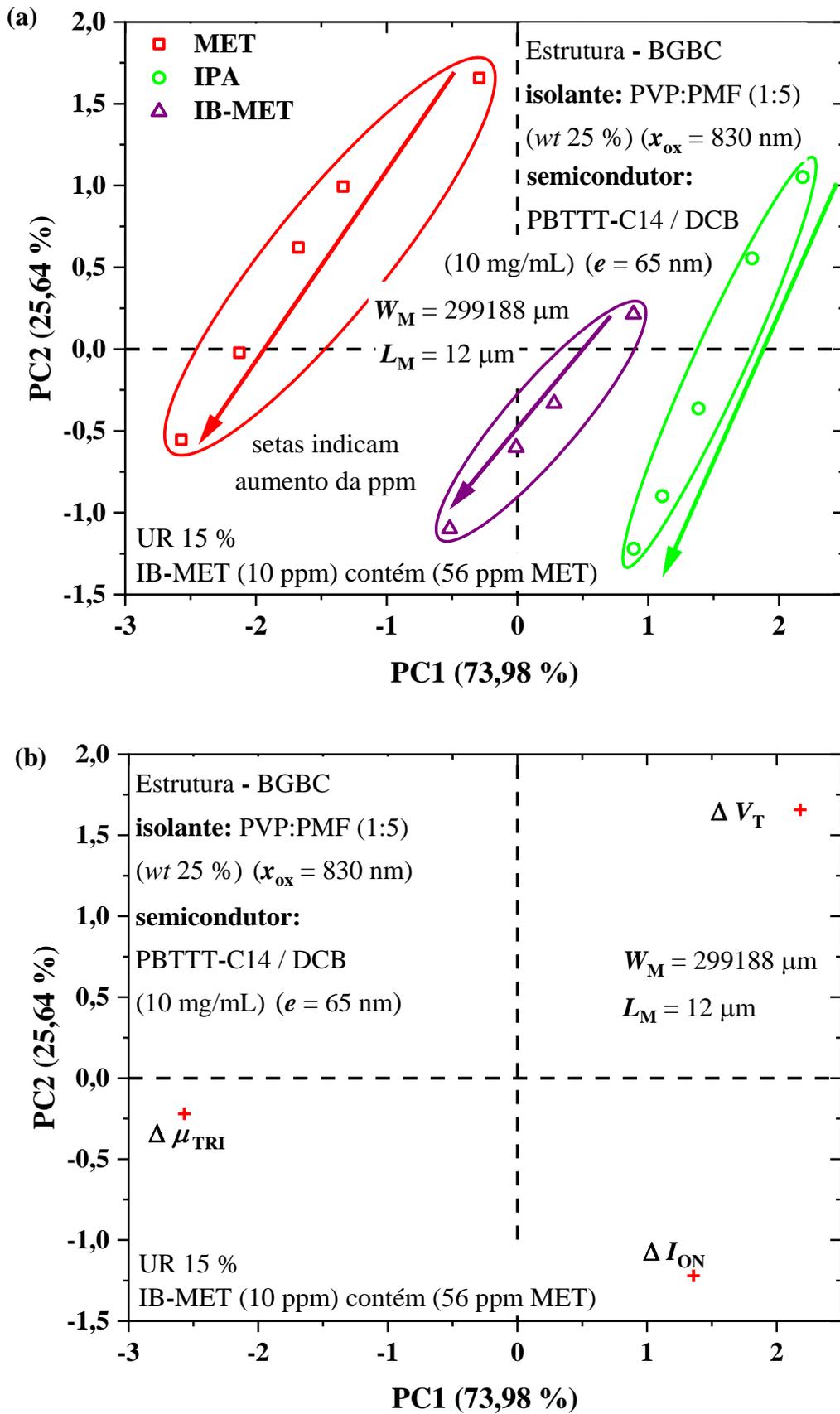


Figura 4.40 – Gráfico PCA *biplot*, (a) *scores* e (b) *loadings*, obtido a partir dos parâmetros elétricos do OTFT usado como sensor de gás.

Na Figura 4.41 são apresentados os *biplots* da análise PCA obtidos com os três parâmetros elétricos calculados nos OTFTs, acrescentando-se a ΔR do sensor químico, o qual possui um filme fabricado nas mesmas condições que o utilizado no transistor. Analisando-se a Figura 4.41 (a), aprecia-se que a inclusão do sensor químico não favoreceu a separação dos analitos. Os conjuntos de dados de IPA e IB-MET ficaram muito próximos, comprometendo a separação destes no PCA. A resposta dos sensores químicos a estes analitos não foi satisfatória, razão pela qual não foi apresentada a análise PCA destes.

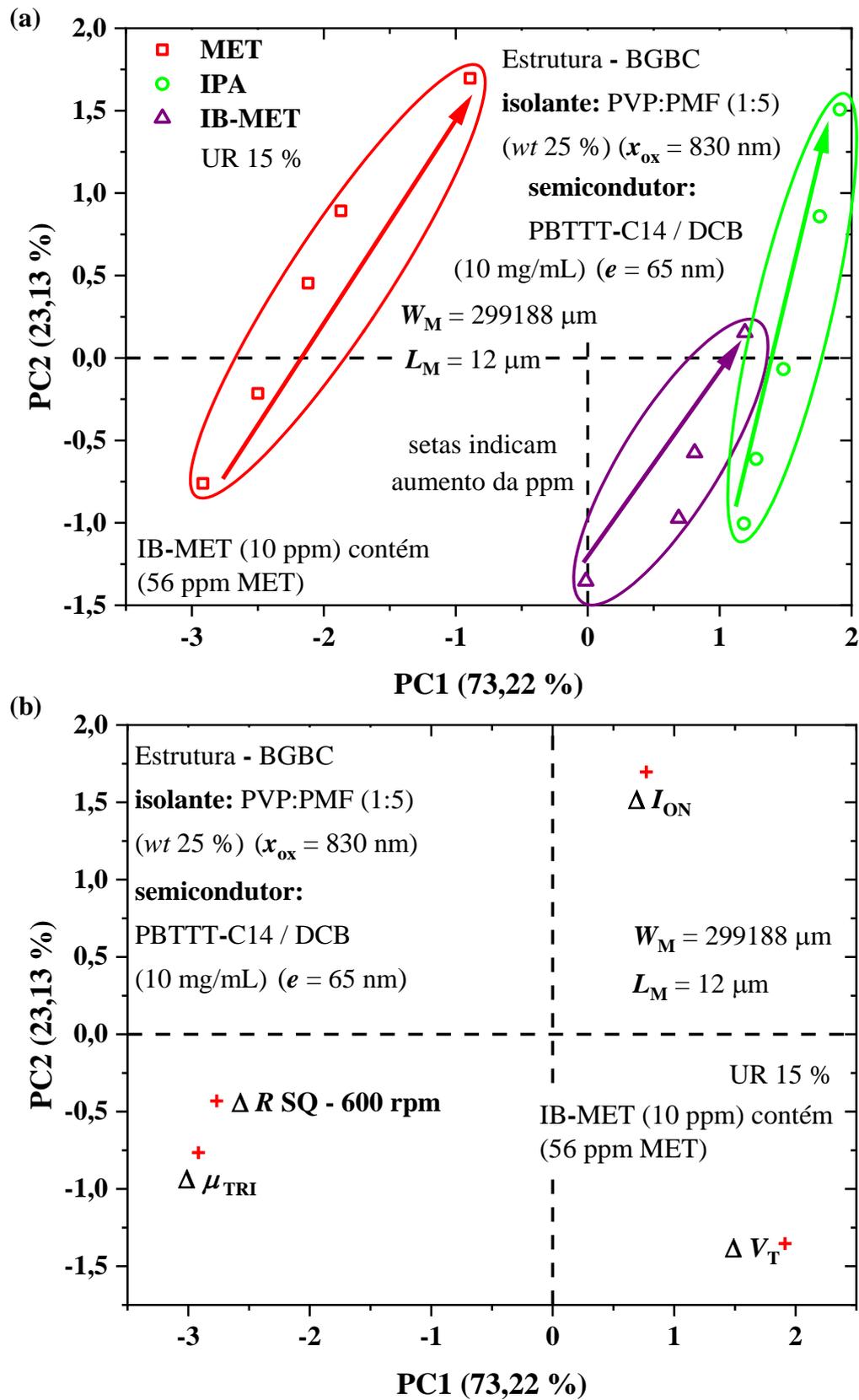


Figura 4.41 – Gráfico PCA *biplot*, (a) *scores* e (b) *loadings*, obtido a partir dos parâmetros elétricos do OTFT e da variação da R do sensor químico SQ (obtenção do filme fino de PBTTT-C14 idêntico ao do OTFT).

Analisando-se agora a Figura 4.41 (b), verifica-se que a ΔR do sensor químico ficou no mesmo quadrante que a $\Delta\mu_{p,tri}$ do OTFT, evidenciando-se, assim, a relação que existe entre estes parâmetros. Um outro aspecto interessante é que a ΔI_{ON} e o ΔV_T intercambiaram os quadrantes em que estavam no PCA somente com o OTFT. Consequentemente, a tendência do aumento das concentrações seguiu a posição no PCA de ΔI_{ON} . Isto é, quando ΔI_{ON} estava no quadrante inferior direito (Figura 4.41 (b)) as setas no PCA, que indicam aumento da ppm, apontavam nesta direção e, juntando a resposta do sensor químico, as setas apontavam novamente na direção da corrente, mas, desta vez, no quadrante superior direito (Figura 4.41 (b)).

Mostrou-se com o gráfico de PCA a separação dos analitos MET, IPA e IB-MET, utilizando-se parâmetros elétricos do transistor. Apesar da baixa solubilidade de IB em água, a sua dissolução em MET não atrapalhou a sua detecção deste pelo sensor. Isto demonstra um grande potencial deste tipo de sensor na identificação do IB e em possíveis aplicações de monitoramento da água, detectando moléculas similares como o MIB.

5. CONCLUSÕES

Nesta tese, comprovou-se que o tratamento térmico dos filmes após a deposição por centrifugação é fundamental no arranjo da estrutura química do PBTTT-C14 em terraços. Dentre os arranjos microcristalinos possíveis, o terraço é o mais compacto e, ao mesmo tempo, de maior grão com microrregiões muito bem arranjadas. Evidência disto são o valor de comprimento de onda do pico central em 552 nm e um segundo pico à direita deste em 585 nm, observados nos espectros de UV-vis. Estes picos ocorreram somente em processos de secagem a 150 °C e em ambientes controlados: estufa (pressão reduzida de 0,2 bar) e câmara de luvas (atmosfera de N₂, concentrações de O₂ e umidade ≤ 10 ppm). Resultados obtidos por XRD apontaram para um valor de espaçamento de lamelas de 2,22 nm na direção do empilhamento das camadas no filme de PBTTT-C14, corroborando, portanto, uma maior cristalinidade associada à formação de terraços para as condições de processamento citadas.

Demonstrou-se, através das espectroscopias FTIR e Raman, que os filmes de PBTTT-C14 apresentam picos em 1415 cm⁻¹, característicos das interações C=C no anel de tienotiofeno na cadeia principal do monômero. Em 1342 cm⁻¹, há um pico oriundo do estiramento da ligação C-C do anel de tiofeno. Também comprovou-se em filmes de PVP:PMF a ocorrência do processo de reticulação através do estreitamento da banda em 3341 cm⁻¹ e do surgimento de um pico em 3410 cm⁻¹, associados a ligações OCH₃ entre PVP e PMF. Deve-se destacar, ainda, que o monitoramento destes picos permitiu demonstrar que os parâmetros de processamento empregados para formação de filmes (*e.g.* agitação e aquecimento da solução, tratamento térmico pós-deposição) não acarretaram na degradação química destes compostos orgânicos.

A reticulação foi também verificada a partir da fabricação de capacitores de PVP:PMF 1:5 ($x_{ox} = 830$ nm). Estes apresentaram elevado valor de constante dielétrica, 5,29, sendo que o PVP puro possui um valor de ~ 3. Isto é desejável para incorporação em OTFTs e, conseqüentemente, em sensores químicos de gás. Notou-se que a corrente de fuga pela porta foi de aproximadamente 1 nA, ou seja, três ordens de grandeza inferior que a corrente de drenofonte do canal.

Estudos de MFA de filmes de PBTTT-C14 obtidos a partir de uma solução com concentração de 6 mg/mL depositada a 600 rpm apontaram para valores de espessura entre 27 e 41 nm e de rugosidade entre 2 e 3 nm. Os melhores filmes para uso em sensores foram obtidos com uma solução de concentração 10 mg/mL, depositada a 600 rpm e com tratamento térmico H150N (150 °C na chapa quente em ambiente de N₂), apresentando valores de espessura de 65

nm e rugosidade RMS de 2 nm. Tais características são importantes na utilização destes filmes como camada ativa em sensores de gás em narizes eletrônicos. Percebeu-se que a filtragem da solução de PBTTT-C14 em DCB não é necessária quando esta é aquecida a 100 °C durante pelo menos 1 hora antes da deposição. Em nenhuma das concentrações utilizadas apareceram aglomerados de polímeros quando preparadas nessas condições. Com o objetivo de simplificar o processo de fabricação dos transistores, foi eliminada a etapa de filtragem. As curvas de ambos os filmes (com e sem filtragem) no estudo de UV-vis apresentaram formatos quase idênticos, com variações nos valores de $Abs_{\text{máx}}$ e λ_{CP} abaixo de 3 e 1 %, respectivamente, em filmes obtidos a partir de uma solução de 6 mg/mL, depositada via centrifugação a 600 rpm.

Empregando-se os parâmetros de fabricação citados, foi possível obter transistores de PBTTT-C14 sobre vidro e caracterizados em atmosfera de N_2 de $\mu_{\text{p,tri}} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\text{p,sat}} = 1,78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $V_T = 0,80 \text{ V}$, $I_{\text{ON/OFF}} = 29573$ e $SS = -0,80 \text{ V / dec}$ ($L = 6 \text{ }\mu\text{m}$). Os parâmetros de desempenho se alteram ao se medir o OTFT fora da câmara de luvas para $\mu_{\text{p,tri}} = 9,64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($L = 20 \text{ }\mu\text{m}$), $\mu_{\text{p,sat}} = 3,00 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($L = 8 \text{ }\mu\text{m}$), $V_T = 1,24 \text{ V}$ ($L = 8 \text{ }\mu\text{m}$), $I_{\text{ON/OFF}} = 564$ ($L = 12 \text{ }\mu\text{m}$) e $SS = -6,15 \text{ V / dec}$ ($L = 12 \text{ }\mu\text{m}$). A presença de O_2 e umidade degrada o dielétrico, aumentando o $V_T \sim 155 \%$, diminuindo a I_D e, conseqüentemente, a $I_{\text{ON/OFF}}$ em ~ 50 vezes. No caso do semiconductor, a atmosfera de dopa e a $\mu_{\text{p,tri}}$ e $\mu_{\text{p,sat}}$ aumentam $\sim 700 \%$ e $\sim 170 \%$, respectivamente. Obtiveram-se valores de τ na ordem de 10^4 s e β de 0,68 a 0,98 produto do incremento do $|I_D|$ devido ao estresse de polarização.

Estes resultados são proveitosos, uma vez que o parâmetro de maior variação nos OTFTs empregados como sensores de gás foi a mobilidade. No caso das medições de umidade relativa, o OTFT (PBTTT-C14/DCB; $c = 10 \text{ mg/mL}$; centrifugação a 600 rpm / 60 s ($e = 65 \text{ nm}$); H150N; $L = 12 \text{ }\mu\text{m}$; $W \sim 300 \text{ mm}$) apresentou variações na $\mu_{\text{p,tri}}$ de 50 % (aumentou), na I_{ON} de -30 % (diminuiu) e no V_T de -50 % (diminuiu). Na presença de analitos em fase gasosa, a $\mu_{\text{p,tri}}$ foi o parâmetro que maior variação teve, apresentando um aumento de $\sim 60 \%$ para o MET e $\sim 5 \%$ para IB-MET. No caso de I_{ON} e V_T , ambos diminuíram na presença dos mesmos analitos, apresentando o V_T uma variação maior de $\sim -60 \%$. A sensibilidade da $\mu_{\text{p,tri}}$ dos OTFTs aumentou até 4,5 % / ppm na presença de MET e até 0,2 % / ppm para o IB-MET, sendo que a I_{ON} e o V_T diminuíram para ambos os analitos. No caso dos sensores químicos testados, a sensibilidade aumentou até $\sim 0,8 \%$ / ppm para MET e diminuiu até $-0,9 \%$ / ppm em IB-MET. Este resultados apontam o OTFT através do parâmetro $\mu_{\text{p,tri}}$ como um candidato potencial na detecção de IB-MET, já que foi a única característica elétrica que aumentou a sensibilidade na presença de IB.

Por fim, os OTFTs utilizados como sensores de gás junto à técnica de análise PCA foram capazes de discriminar entre amostras de água contaminadas com álcoois (MET e IPA) e IB (dissolvido em MET). Analisando o PCA (Figura 4.40 (a)) relacionado às amostras (*scores*), a resposta a cada um dos álcoois ficou em regiões opostas do gráfico, com o IB entre eles. Isto é indicativo de que a presença de IB está sendo detectada pelo sistema, mesmo ele estando diluído em MET, que é um dos analitos que está sendo testado. No PCA (Figura 4.40 (a)) relacionado com as variáveis medidas (*loadings*), percebeu-se uma resposta diferenciada entre a $\mu_{p,tri}$ e o V_T ou a I_{ON} , aparecendo a primeira afastada na direção contrária (terceiro quadrante do gráfico) das outras duas. Esta diferença foi mais acentuada quando se analisou os dados através do eixo da PC1 onde estava concentrada ~74 % de toda a informação.

Integrando sensores químicos ao sistema e analisando as amostras medidas (*scores*), há uma piora na discriminação dos analitos. Aparece uma superposição nas respostas ao IPA e IB-MET, a qual compromete a eficácia do sistema. No caso das variáveis (*loadings*), vale destacar que a posição da $\mu_{p,tri}$ no gráfico não teve mudanças significativas, ficando no mesmo quadrante e próxima da R dos sensores químicos, mostrando, assim, uma correlação destas duas variáveis. Já V_T e I_{ON} ficaram na mesma área, porém, em lados opostos. A utilização de sensores químicos junto a transistores não melhoraram a discriminação do sistema.

Devido à baixa solubilidade de IB em água, tê-lo dissolvido em MET não interferiu em sua detecção. O dispositivo estudado apresenta, assim, um grande potencial na identificação de IB e muito provavelmente de moléculas similares, como o MIB, para monitoramento da qualidade da água. Devido às dificuldades encontradas ao longo desta pesquisa, outros semicondutores poderiam ser utilizados em conjunto com o PBTTT-C14 para aumentar o poder de discriminação deste sistema. Também é importante destacar que os OTFTs possuem três parâmetros elétricos ($\mu_{p,tri}$, I_{ON} e V_T) que podem ser utilizados para detectar e quantificar os analitos, enquanto os sensores químicos só apresentam um (ΔZ). Isto faz dos transistores dispositivos com um grande potencial para uso como sensores de gás em sistemas de medidas, como pode ser um nariz eletrônico.

6. TRABALHOS FUTUROS

Deve-se estudar a superfície do dielétrico orgânico através de MFA, após a deposição por centrifugação da solução do semiconductor. O cálculo da rugosidade RMS, antes e depois da deposição, poderia explicar a razão pela qual aparecem OTFTs defeituosos após esse processo.

Devem-se repetir as medições dos OTFTs como sensores de gás, ampliando a gama de analitos analisados e obtendo mais dados do que os já conhecidos. Isto permitiria encontrar o limite de sensibilidade do sistema e possibilitaria um estudo de degradação mais completo. Este acréscimo de dados poderia gerar novos gráficos PCA com um número maior de analitos, aproveitando todo o potencial desta técnica, além de testar a reprodutibilidade dos resultados do sistema.

Outra abordagem interessante e necessária seria realizar tratamentos de superfície tanto nos eletrodos metálicos quanto na interface dielétrico/semiconductor, a fim de otimizar as características elétricas dos dispositivos. A diminuição da resistência série e dos defeitos e armadilhas na interface mencionada deve possibilitar o aumento dos valores de parâmetros como $\mu_{p,tri}$ e I_{ON} , $I_{ON/OFF}$ e a diminuição de outros, como V_T , SS e histerese.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS À TESE:

1 CAVALLARI, M. R.; MORA PASTRANA, L.; FLECHA SOSA, C. D.; RODRIGUEZ MARQUINA, A. M.; EIREZ IZQUIERDO, J. E.; FONSECA, F. J.; AMORIM, C. A.; GIORDANO PATERNO, L. and KYMISSIS, I. Organic thin-film transistors as gas sensors: A review. **Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Applications**, v. 14, n. 1, p. 36, 2020.

2 EIREZ IZQUIERDO, J. E.; DA SILVA OLIVEIRA, J. D.; MACHADO NOGUEIRA, V. A.; CABRERA GARCÍA, D.; CAVALLARI, M. R.; KYMISSIS, I. and FONSECA, F. J. Bias Stress in Organic Thin-Film Transistors Towards Low-Cost Flexible Sensors. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. x, n. x, p. x, 2020. (Submetido, em fase de revisão).

3 GARCÍA, D. C.; EIREZ IZQUIERDO, J. E.; MACHADO NOGUEIRA, V. A.; DA SILVA OLIVEIRA, J. D.; CAVALLARI, M. R.; QUIVY, A. A. and FONSECA, F. J. Organic Dielectric Films for Flexible Transistors as Gas Sensors. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. 15, n. 2, p. 1-7, 2020.

4 CAVALLARI, M. R.; EIREZ IZQUIERDO, J. E.; GARCÍA, D. C.; MACHADO NOGUEIRA, V. A.; DA SILVA OLIVEIRA, J. D.; MORA PASTRANA, L.; KYMISSIS, I. and FONSECA, F. J. Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors. **The 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices 2019** of Sociedade Brasileira de Microeletrônica - SBMicro. São Paulo, SP, Brasil. 2019

5 EIREZ IZQUIERDO, J. E.; CAVALLARI, M. R.; CABRERA GARCÍA, D.; MACHADO NOGUEIRA, V. A.; DA SILVA OLIVEIRA, J. D.; MORA PASTRANA, L.; KYMISSIS, I. and FONSECA, F. J. Bottom gate polymer field effect transistor for water quality assessment. **18th edition of the meeting of Brazil – Materials Research Society (B-MRS)**. Balneário Camboriú, SC, Brasil, 2019.

6 EIREZ IZQUIERDO, J. E.; CAVALLARI, M. R.; PEREIRA DA SILVA, M. A. and FONSECA, F. J. Morphological and superficial study of thin films based on conjugated semiconductor polymer PBTTT-C14. **15th edition of the meeting of Brazil - Materials Research Society (B-MRS)**. Campinas, São Paulo, SP, Brasil. 2016.

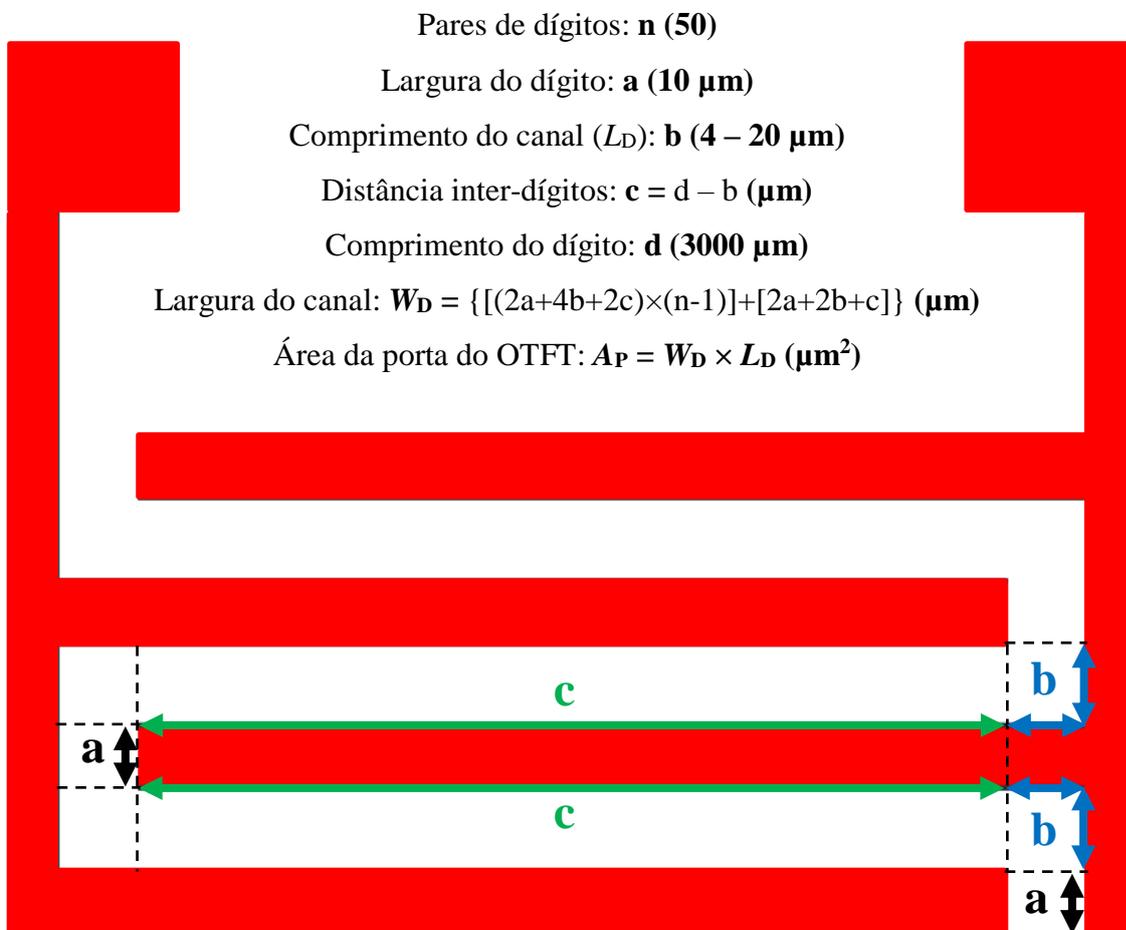
7 EIREZ IZQUIERDO, J. E.; CAVALLARI, M. R.; CABRERA GARCÍA, D.; MORA PASTRANA, L.; GONÇALVES HONNICKE, M. and FONSECA, F. J. Transistor de filme fino orgânico *bottom gate – bottom contact* para análise de qualidade da água, in **Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica 2**, E. Atena, Editor. 2021: Brasil. p. 135-147.

8 EIREZ IZQUIERDO, J. E.; CAVALLARI, M. R. and FONSECA, F. J. Estudo de superfície e morfológico de filmes finos baseados no polímero semiconductor conjugado PBTTT-C14, in **Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais**, E. Artemis, Editor. 2020: Brasil.

APÊNDICES

A seguir serão apresentados documentos complementares que ajudarão a compreender melhor o desenvolvimento deste trabalho. No APÊNDICE A, é mostrado um desenho de uma seção dos eletrodos de fonte/dreno do OTFT. Neste caso, são dois pares de dígitos para simplificar o entendimento dos cálculos. A largura do canal (W_D) é calculada levando-se em conta as dimensões dos dígitos, a quantidade destes e o comprimento do canal (L_D). A área da porta (A_P) é obtida multiplicando-se a largura pelo comprimento do canal ($W_D \times L_D$) e é utilizada no cálculo da capacitância por unidade de área.

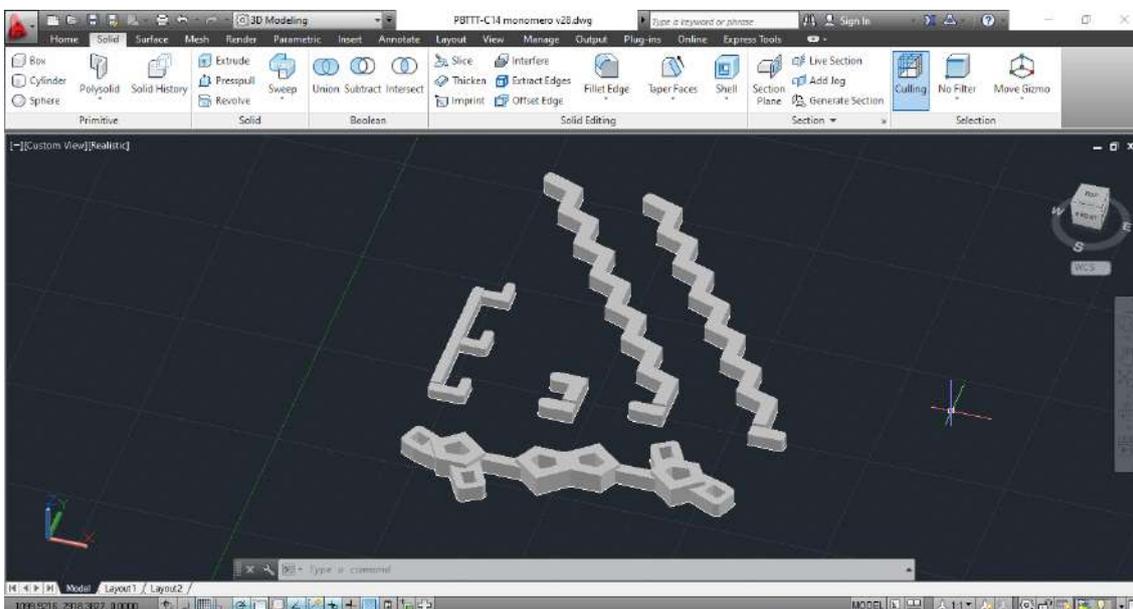
APÊNDICE A – Cálculo da largura do canal (W_D) e área da porta (A_P) dos transistores com eletrodos de S/D interdigitados.



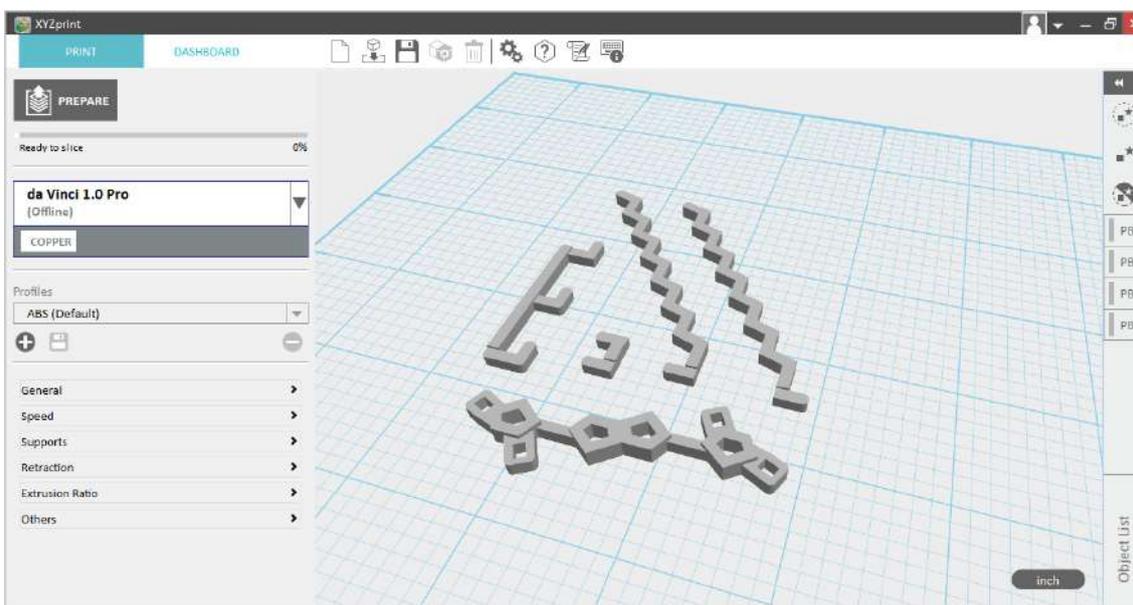
APÊNDICE B – Desenho e fabricação da molécula de PBTTT-C14

Desenho e fabricação em plástico do monômero do semiconductor orgânico PBTTT-C14 em impressora 3D do fabricante XYZ Print em escala macroscópica, para fins didáticos.

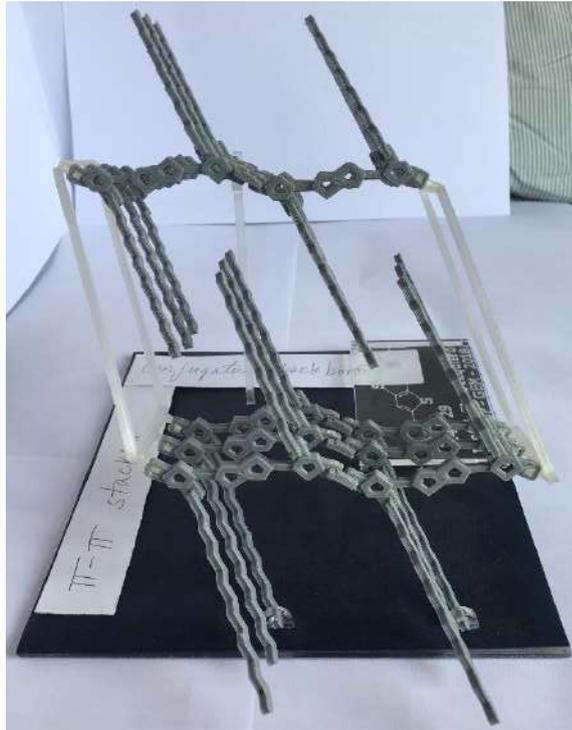
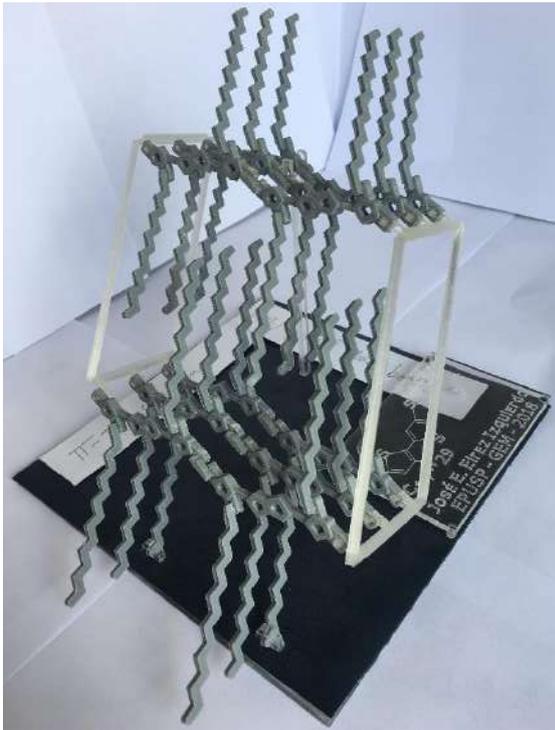
- Desenho no *software* AutoCAD



- Configuração do *software* XYZprint da impressora 3D da Vinci 1.0 Pro



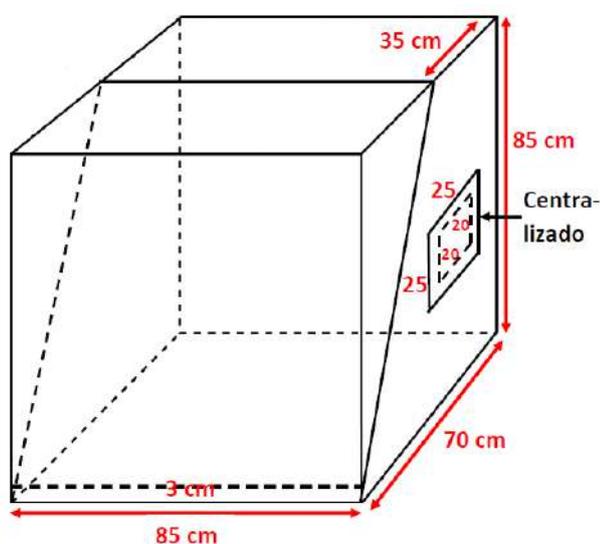
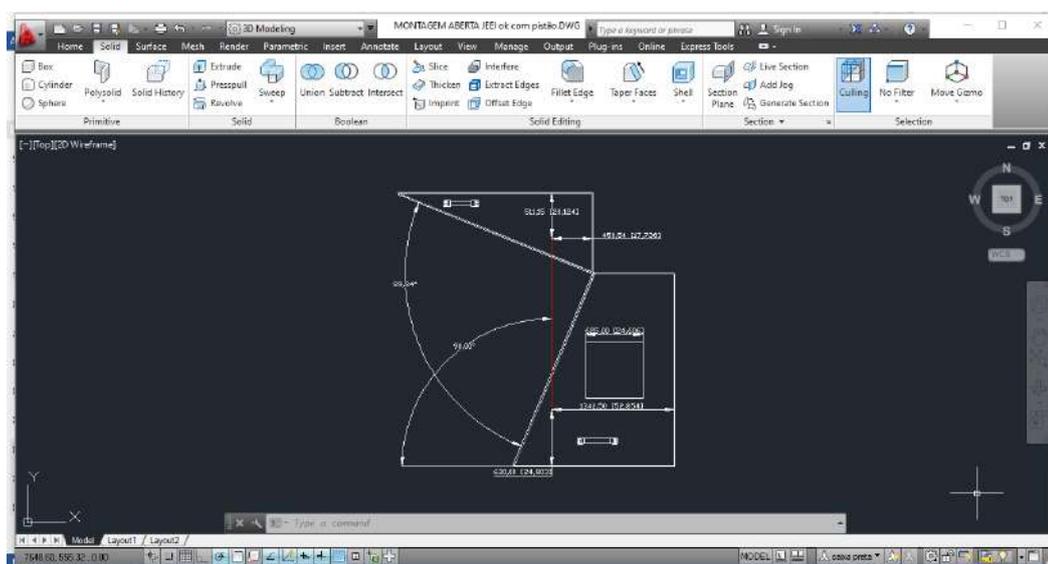
- Peça já fabricada

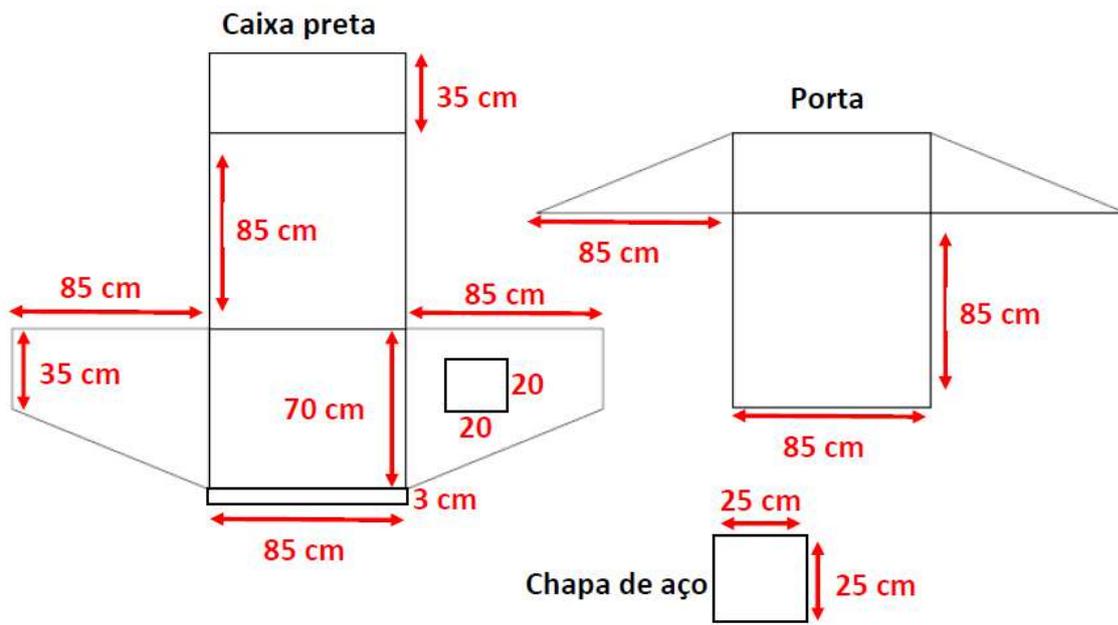


APÊNDICE C – Desenho e fabricação de caixa preta para sistema de caracterização de transistores (SCT)

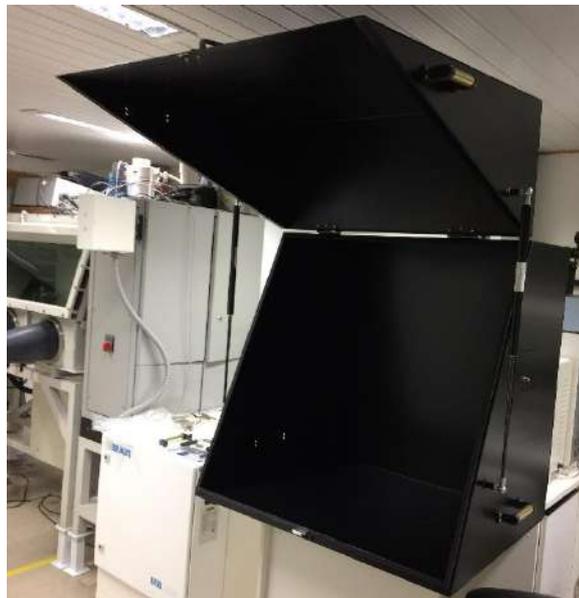
Desenho e fabricação de caixa preta em aço carbono para o sistema de caracterização dos OTFTs. A caixa foi desenhada no GEM e fabricada pela empresa PREUMEC (Carapicuíba, SP – Brasil), poupando-se, assim, mais de R\$ 20.000,00 em comparação com as opções disponíveis no mercado.

- Desenho no *software* AutoCAD





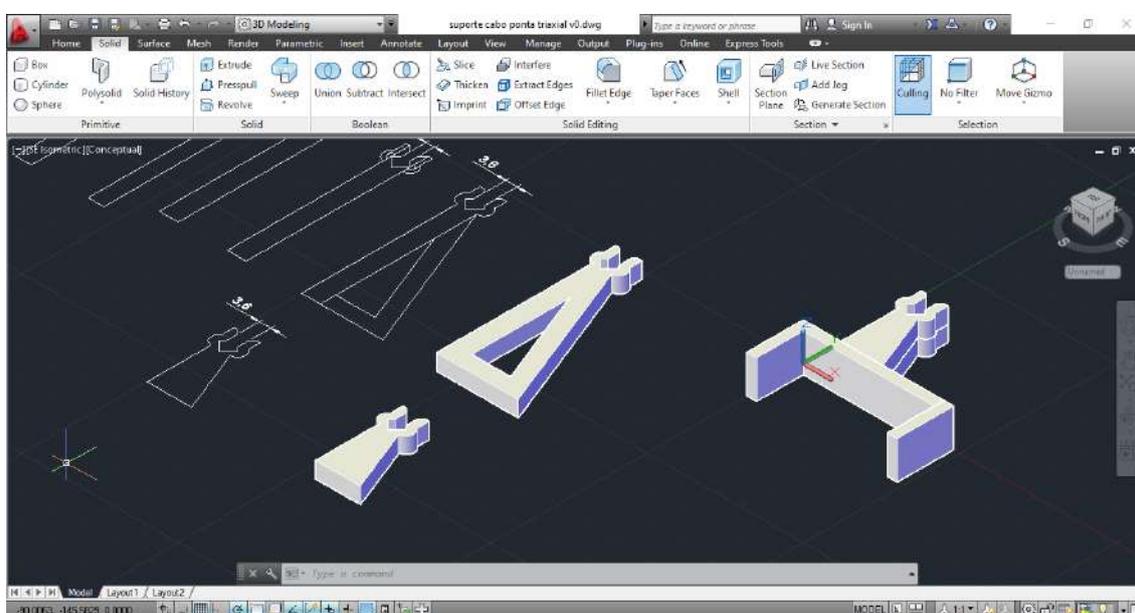
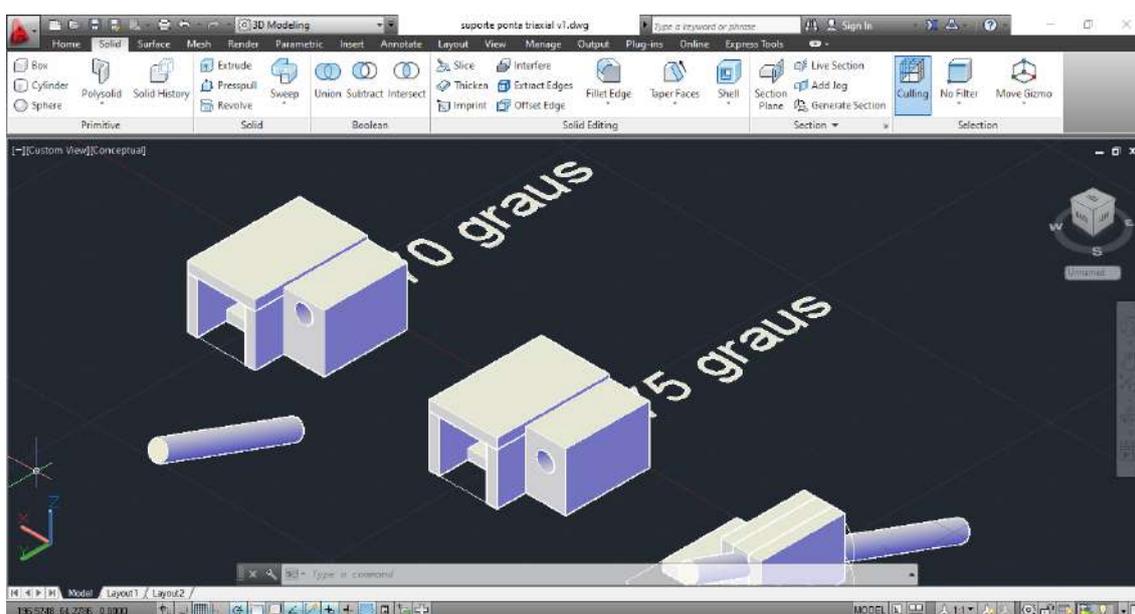
- Caixa já fabricada



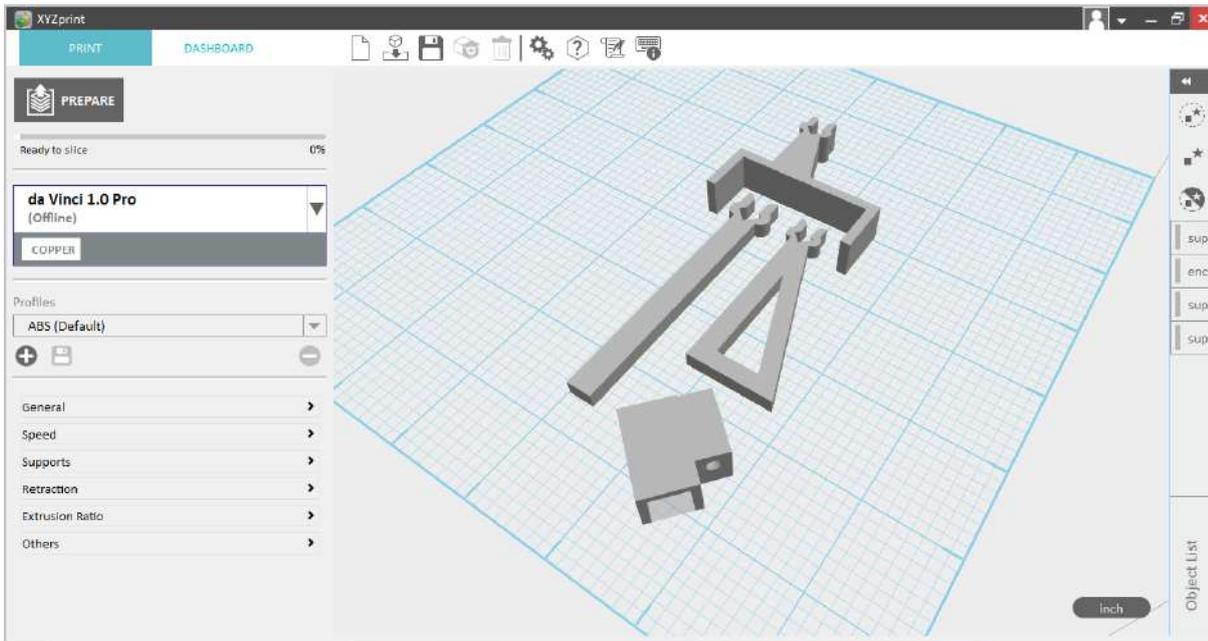
APÊNDICE D – Desenho e fabricação de suporte para pontas triaxiais de SCT

Desenho e fabricação em plástico de suporte para uso de pontas triaxiais, adquiridas da empresa CASCADE (Elmsford, NY – USA), em microposicionadores do fabricante WENTWORTH. Utilizou-se uma impressora 3D do fabricante XYZ Print. Foram poupados, aproximadamente, R\$ 35.000,00 em comparação a produtos semelhantes da própria CASCADE.

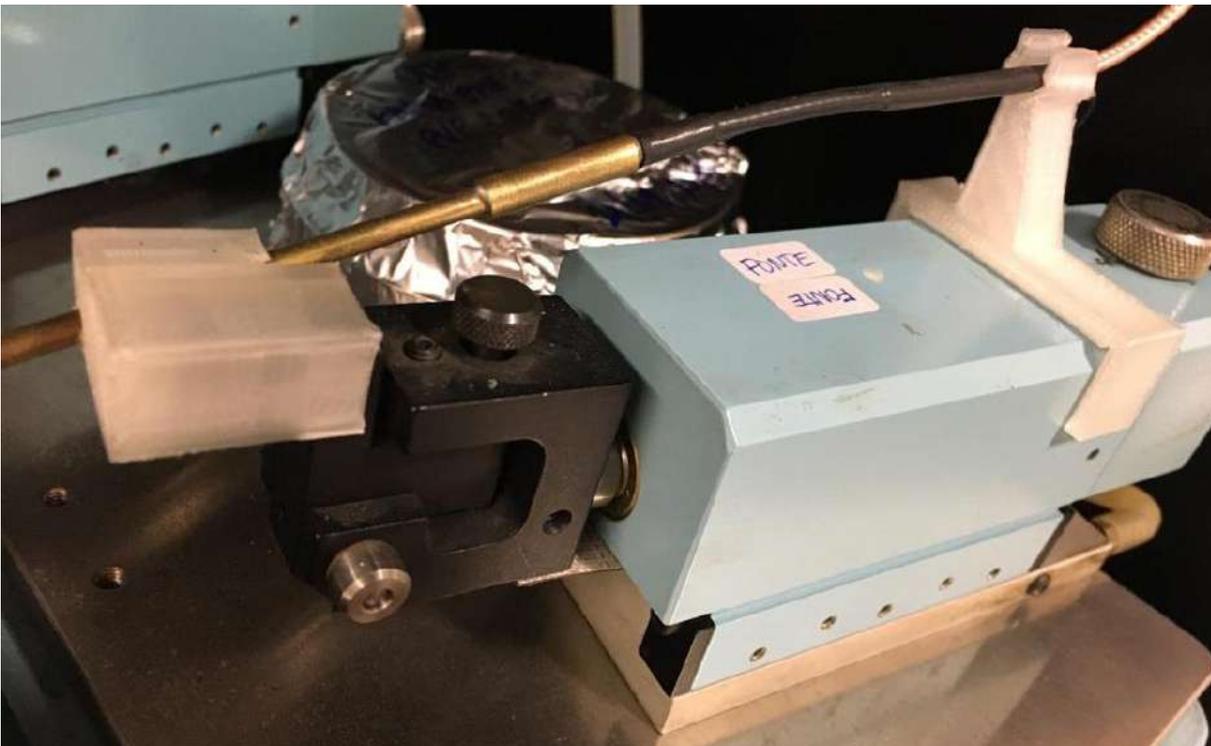
- Desenho no *software* AutoCAD



- Configuração do *software* XYZprint da impressora 3D daVinci 1.0 Pro



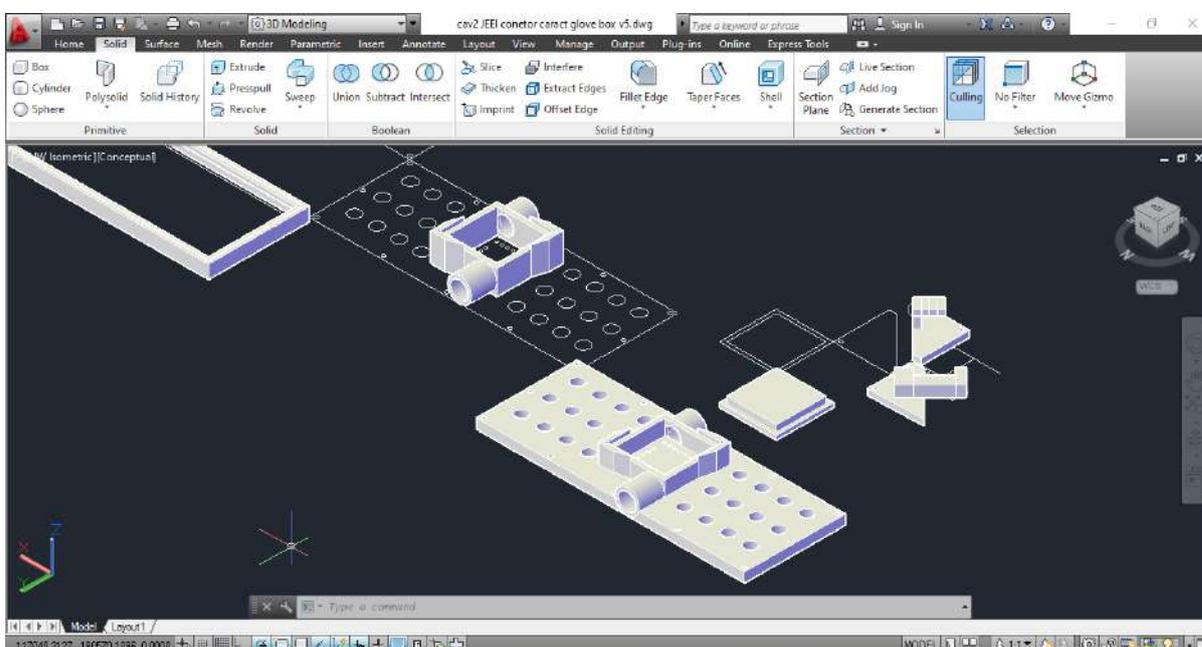
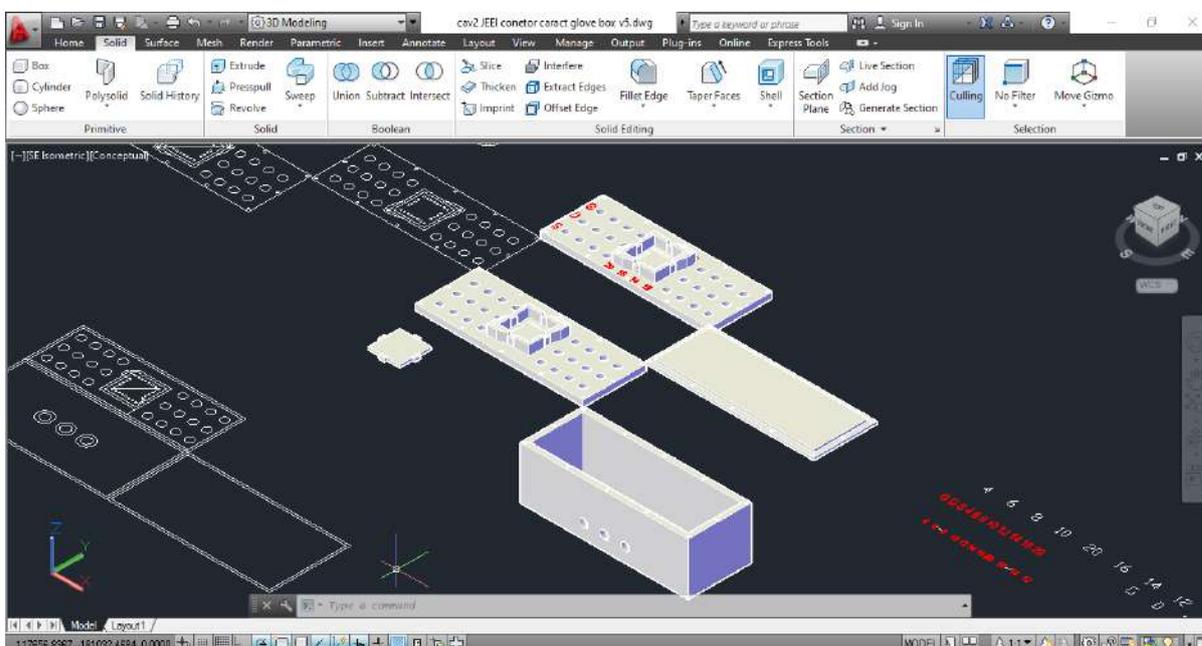
- Peça já fabricada



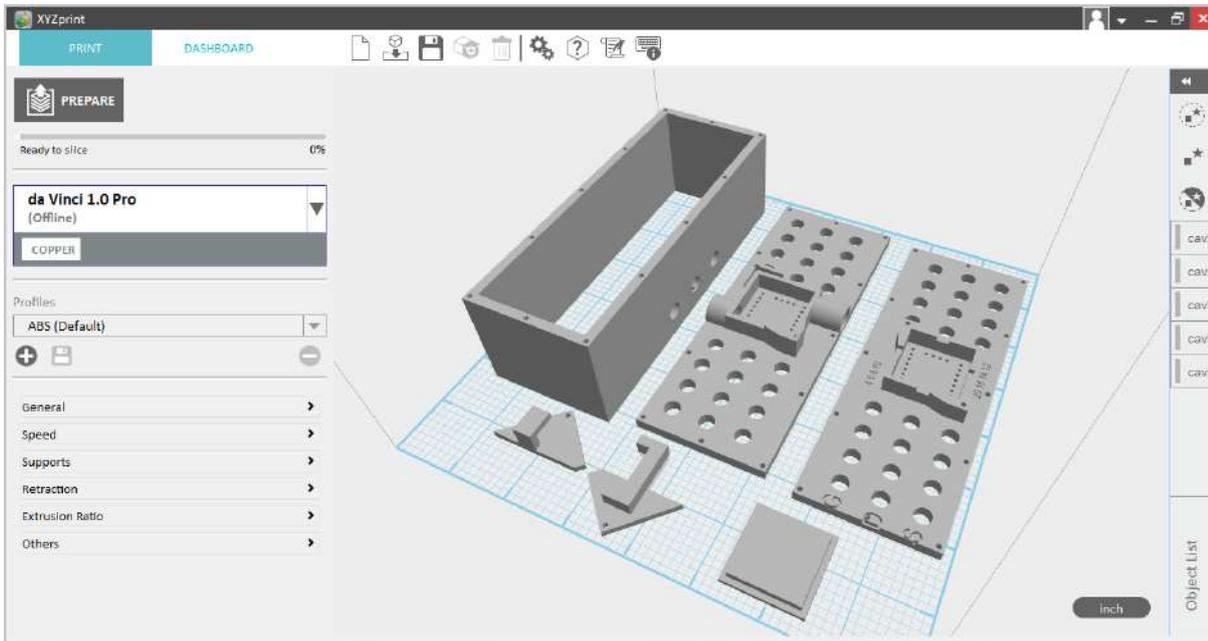
APÊNDICE E – Desenho e fabricação de caixa para caracterização de OTFTs.

Desenho e fabricação de caixa de plástico para caracterização de OTFTs dentro da câmara de luvas e no sistema de sensores de gases do GEM. Utilizou-se uma impressora 3D do fabricante XYZ Print.

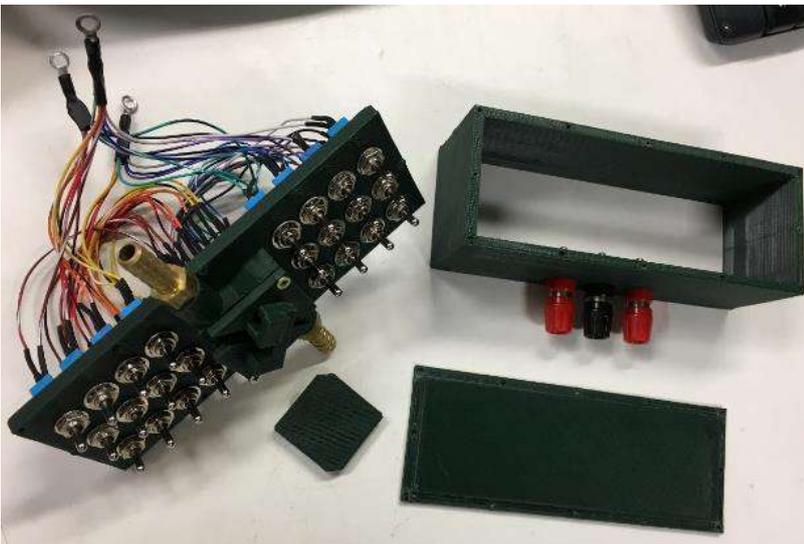
- Desenho no *software* AutoCAD



- Configuração do *software* XYZ Print da impressora 3D da Vinci 1.0 Pro



- Peça já fabricada



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Onmori, R.K., et al. Study of a POMA based solar cell. **Synthetic Metals**, v. 121, n. 1–3, p. 1577–1578, 2001.
- 2 dos Santos, G., M.R. Cavallari, and F. Josepetti Fonseca. A comparative study on the optimization of a ternary P3HT:PCBM:Pentacene active layer in bulk heterojunction organic solar cells. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 137, n. 4, p. 044502–044502, 2015.
- 3 Bianchi, R.F., R.K. Onmori, and R.M. Faria. Device model for poly(o-methoxyaniline) field-effect transistor. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 1, p. 74–78, 2005.
- 4 Cavallari, M.R., et al. On the performance degradation of poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability**, v. 5, n. 3, p. 342–351, 2015.
- 5 Cavallari, M.R., et al. PECVD silicon oxynitride as insulator for MDMO-PPV thin-film transistors. **Journal Integrated Circuits and Systems**, v. 5, n. 2, p. 116–124, 2010.
- 6 Brugnollo, E.D., et al. Fabrication and characterization of chemical sensors made from nanostructured films of poly(o-ethoxyaniline) prepared with different doping acids. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 10, p. 3274–3281, 2008.
- 7 de Souza Braga, G., L. Giordano Paterno, and F. Josepetti Fonseca. Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171–172, n. –, p. 181–189, 2012.
- 8 Ozaki, S.T.R., et al. Classification of fuels using multilayer perceptron neural networks, in *AIP Conference Proceedings*. 2009. p. 524–526.
- 9 Gross, M.A., et al. Reduced graphene oxide multilayers for gas and liquid phases chemical sensing. **RSC Advanced**, v. 4, n. 34, p. 17917–17924, 2014.
- 10 de Souza Braga, G., et al. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, n. 4, p. 555–562, 2008.

11 Riul Jr., A., et al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, n. 11, p. 1365–1369, 2003.

12 Riul Jr., A., et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 98, n. 1, p. 77–82, 2004.

13 dos Santos, G., et al. Electro-optical measurements, stability, and physical charge behavior of rare-earth based organic light emitting diode. in **Photonic Devices+ Applications**. 2007. International Society for Optics and Photonics.

14 dos Santos, G., et al. Organic light emitting diodes with Europium (III) emissive layers based on β -diketonate complexes: The influence of the central ligand. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 19–25, p. 2897–2900, 2008.

15 Santos, J.C.B., et al. Influence of polyaniline and phthalocyanine hole-transport layers on the electrical performance of light-emitting diodes using MEH-PPV as emissive material. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 10, p. 3184-3188, 2008.

16 dos Santos, G., et al. Development and characterization of light-emitting diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays. **Physica Status Solidi (a)**, v. 205, n. 8, p. 2057–2060, 2008.

17 Mizoguchi, S.K., et al. Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with fac-[ClRe(CO)₃(bpy)]. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 17–18, p. 1972–1975, 2011.

18 Martín Rodríguez, E., et al. Basic tastes classification using thin-film transistors based on poly (3-hexylthiophene). in **Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)**. 2013. IEEE.

19 Cavallari, M.R., et al. Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring. **Sensors**, v. 15, n. 4, p. 9592–9609, 2015.

20 de Souza Braga, G., L. Giordano Paterno, and F. Josepetti Fonseca. Use of an electronic tongue system and fuzzy logic to analyze water samples, in *AIP Conference Proceedings*. 2009. p. 503–506.

- 21 Berlt, M.M.G. DEGRADAÇÃO DE 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. - Mestre, **Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC**: Santa Cruz do Sul. p. 86, 2018.
- 22 de Souza Braga, G. Sistema automatizado baseado em língua eletrônica para monitoração de água para abastecimento urbano. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) - Doutorado, **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)**: Brasil. p. 122, 2011.
- 23 Bali, C., et al. Fully inkjet-printed flexible temperature sensors based on Carbon and PEDOT:PSS1. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 3, p. 739–745, 2016.
- 24 Alberga, D., et al. Morphological and charge transport properties of amorphous and crystalline P3HT and PBTTT: insights from theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 28, p. 18742–18750, 2015.
- 25 Pan, H., et al. Low-temperature, solution-processed, high-mobility polymer semiconductors for thin-film transistors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 14, p. 4112–4113, 2007.
- 26 Kang, I., et al. Record high hole mobility in polymer semiconductors via side-chain engineering. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 40, p. 14896–14899, 2013.
- 27 Tsao, H.N., et al. Ultrahigh mobility in polymer field-effect transistors by design. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 8, p. 2605–2612, 2011.
- 28 Kang, I., et al. Synthesis and characterization of a new π -conjugated polymer with cyanoacrylate side chain for organic thin film transistors. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 4, p. 450–455, 2013.
- 29 Afsharimani, N. and B. Nysten. Electronic properties of dioctylterthiophene-based organic thin-film transistors: A Kelvin probe force microscopy study. **Thin Solid Films**, v. 536, n. —, p. 295–301, 2013.
- 30 Deen, M.J. and M.H. Kazemeini. Photosensitive polymer thin-film FETs based on poly(3-octylthiophene). **Proceedings of the IEEE**, v. 93, n. 7, p. 1312–1320, 2005.

- 31 Guo, X., et al. Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymer semiconductors: Toward high-performance, air-stable organic thin-film transistors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 34, p. 13685–13697, 2011.
- 32 Liang, Z., et al. n-Type organic semiconductors based on π -deficient pentacenequinones: Synthesis, electronic structures, molecular packing, and thin film transistors. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 23, p. 6438–6443, 2010.
- 33 Cortizo-Lacalle, D., et al. Bisthiadiazole-Fused Tetraazapentacenequinone: An Air-Stable Solution-Processable n-Type Organic Semiconductor. **Organic Letters**, v. 17, n. 23, p. 5902–5905, 2015.
- 34 Choi, J.Y., et al. High performance of low band gap polymer-based ambipolar transistor using single-layer graphene electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 10, p. 6002–6012, 2015.
- 35 Hong, W., et al. A conjugated polyazine containing diketopyrrolopyrrole for ambipolar organic thin film transistors. **Chemical Communications**, v. 48, n. 67, p. 8413–8415, 2012.
- 36 Yuan, Y., et al. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. **Nature Communications**, v. 5, n. –, p. 1–9, 2014.
- 37 Li, X., et al. Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, n. –, p. 1191–1196, 2013.
- 38 Hong, Y., et al. Injection-limited contact in bottom-contact pentacene organic thin-film transistors. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 7–8, p. 4032–4035, 2007.
- 39 Zhou, J. and R. Chen. A low voltage and small hysteresis C–60 thin film transistor. **Journal of Semiconductors**, v. 32, n. 2, p. 1–5, 2011.
- 40 Lee, H.W., et al. Soluble n-type organic thin-film transistors with enhanced electrical characteristics. **Electronic Materials Letters**, v. 9, n. 6, p. 865–869, 2013.
- 41 Dey, A., A. Kalita, and P. Krishnan Iyer. High-performance n-channel organic thin-film transistor based on naphthalene diimide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12295–12301, 2014.

- 42 Ting, H.W., et al. A solution-processed air-stable perylene diimide derivative for n-type organic thin film transistors. **CHEMPHYSICHEM**, v. 12, n. 4, p. 871–877, 2011.
- 43 Li, Y., et al. High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 6, p. 1684–1710, 2013.
- 44 Niazi, M.R., et al. Contact-induced nucleation in high-performance bottom-contact organic thin film transistors manufactured by large-area compatible solution processing. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 14, p. 2371–2378, 2016.
- 45 Malenfant, P.R.L., et al. n-Type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 14, p. 2517–2519, 2002.
- 46 Yue, W., et al. Cyanated isoindigos for n-type and ambipolar organic thin film transistors. **Chemical Communications**, v. 50, n. 5, p. 545–547, 2014.
- 47 Farinhas, J., et al. Enhanced efficiency of PTB7 : PC61BM Organic Solar Cells by adding a Low Efficient Polymer Donor. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, p. 4501758, 2017.
- 48 Lee, M.J., et al. Anisotropy of charge transport in a uniaxially aligned and chain-extended, high-mobility, conjugated polymer semiconductor. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 5, p. 932–940, 2011.
- 49 Ghosh, R., C.M. Pochas, and F.C. Spano. Polaron delocalization in conjugated polymer films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 21, p. 11394–11406, 2016.
- 50 Salleo, A. Charge transport in polymeric transistors. **Materials Today**, v. 10, n. 3, p. 38-45, 2007.
- 51 Cho, E., et al. Three-dimensional packing structure and electronic properties of biaxially oriented poly(2,5-bis(3-alkylthiophene-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 14, p. 6177–6190, 2012.
- 52 Cochran, J.E., et al. Molecular interactions and ordering in electrically doped polymers: Blends of PBTTT and F4TCNQ. **Macromolecules**, v. 47, n. 19, p. 6836–6846, 2014.

- 53 Kline, R.J., et al. Critical role of side-chain attachment density on the order and device performance of polythiophenes. **Macromolecules**, v. 40, n. 22, p. 7960–7965, 2007.
- 54 Perkampus, H.-H. UV-vis spectroscopy and its applications. 2013: Springer Science & Business Media.
- 55 Szymanski, H.A. Raman spectroscopy: theory and practice. 2012: Springer Science & Business Media.
- 56 Smith, B.C. Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy. Second Edition ed. 2011. 1-183.
- 57 Salvadori, M.C. Aula no. 4: Microscopia de força atômica, PGF 5205-6 Microscopia de Força Atômica e Tunelamento. 2016. p. 1-18.
- 58 Pandey, M., et al. Rapid formation and macroscopic self-assembly of liquid-crystalline, high-mobility, semiconducting thienothiophene. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 6, p. 1700875, 2018.
- 59 Lin, P. and F. Yan. Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing. **Advanced Materials**, v. 24, n. 1, p. 34–51, 2012.
- 60 Chen, X., et al. A label-free biosensor based on organic transistors by using the interaction of mercapto DNA and gold electrodes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 35, n. –, p. 127–131, 2015.
- 61 dos Santos, G., F. Josepetti Fonseca, and A.M. Andrade. The dependence of OLED external efficiency on the mass concentration of Europium(III) dispersed in PVK. **ECS Transactions**, v. 39, n. 1, p. 475–480, 2011.
- 62 Fiore, V., et al. An integrated 13.56-MHz RFID tag in a printed organic complementary TFT technology on flexible substrate. **IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers**, v. 62, n. 6, p. 1668–1677, 2015.
- 63 Kim, S.K., et al. Organic thin film transistor RC oscillator. in **Symposium Proceedings Series, Materials Research Society**. 2007.

- 64 Han, S.H., et al. Ring oscillator made of organic thin-film transistors produced by self-organized process on plastic substrate. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 9, p. 1–3, 2006.
- 65 Kim, J.S. and C.K. Song. AMOLED panel driven by OTFTs on polyethylene fabric substrate. **Organic Electronics**, v. 30, n. –, p. 45–51, 2016.
- 66 Zang, Y., et al. Flexible suspended gate organic thin-film transistors for ultra-sensitive pressure detection. **Nature Communications**, v. 6, n. –, p. 1–9, 2015.
- 67 Chi, H.-Y., et al. Nonvolatile organic field-effect transistors memory devices using supramolecular block copolymer/functional small molecule nanocomposite electret. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 10, p. 5663–5673, 2015.
- 68 Alberga, D., et al. Effects of annealing and residual solvents on amorphous P3HT and PBTTT films. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 16, p. 8641–8655, 2014.
- 69 Cavallari, M.R. Filmes de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) para transistores de filmes finos orgânicos utilizados como sensores. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) - Doutorado, **Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP)**: São Paulo. p. 288, 2014.
- 70 Gaikwad, A.M., et al. Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors. **Organic Electronics**, v. 30, n. –, p. 18–29, 2016.
- 71 Scarpa, G., et al. Organic ISFET based on poly (3-hexylthiophene). **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2262–2273, 2010.
- 72 Kumar, B., et al. Single and dual gate OTFT based robust organic digital design. **Microelectronics Reliability**, v. 54, n. 1, p. 100–109, 2014.
- 73 Lee, S.H., et al. High-performance thin-film transistor with 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene by inkjet printing. **Organic Electronics**, v. 9, n. 5, p. 721–726, 2008.
- 74 Toss, H., et al. On the mode of operation in electrolyte-gated thin film transistors based on different substituted polythiophenes. **Organic Electronics**, v. 15, n. 10, p. 2420–2427, 2014.

75 Zirkl, M., et al. Fully printed, flexible, large area organic optothermal sensors for human-machine-interfaces, in *Procedia Engineering*. 2010. p. 725–729.

76 Furukawa, Y., et al. Raman spectra of carriers in ionic-liquid-gated transistors fabricated with poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene). **Vibrational Spectroscopy**, v. 85, n. –, p. 29–34, 2016.

77 Park, C.B., et al. Commercially applicable, solution-processed organic TFT and its backplane application in electrophoretic displays. **Solid-State Electronics**, v. 111, n. –, p. 227–233, 2015.

78 Lee, Y., et al. PEDOT gate electrodes with PVP/Al₂O₃ dielectrics for stable high-performance organic TFTs. **Electronic Materials Letters**, v. 9, n. 6, p. 741–746, 2013.

79 Jang, Y., et al. Oxidation effects of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) electrodes on high-performance organic thin-film transistors. **Applied Physics Express**, v. 8, n. 6, p. 1–3, 2015.

80 Abdur, R., et al. Mechanical and electrical stability of PEDOT:PTS and Au source/drain electrodes for bottom contact OTFTs on plastic films under bending conditions. **Organic Electronics**, v. 26, n. –, p. 8–14, 2015.

81 Sung, S., et al. Low-voltage flexible organic electronics based on high-performance sol-gel titanium dioxide dielectric. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 14, p. 7456–7461, 2015.

82 Diallo, A.K., et al. Top gate copper phthalocyanine thin film transistors with laser-printed dielectric. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 9–10, p. 888–893, 2011.

83 Gomes, H.L., et al. All-inkjet printed organic transistors: Dielectric surface passivation techniques for improved operational stability and lifetime. **Microelectronics Reliability**, v. 55, n. 8, p. 1192–1195, 2015.

84 Mao, L.-K., et al. Pentacene organic thin-film transistors with solution-based gelatin dielectric. **Organic Electronics**, v. 14, n. 4, p. 1170–1176, 2013.

85 Cho, J.H., et al. Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. **Nature materials**, v. 7, n. 11, p. 900–906, 2008.

86 Zhao, X.R., S.M. Wang, and K.K. Ma. Fabrication and performance of pentacene thin-film transistors with SiO₂/PMMA bilayer dielectric. in **11th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology**. 2012. New York: IEEE.

87 Cvetkovic, N.V., et al. Three-level stencil alignment fabrication of a high-k gate stack organic thin film transistor. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 8, p. 2496–2499, 2011.

88 Kim, S.J., et al. Instantaneous pulsed-light cross-linking of a polymer gate dielectric for flexible Organic Thin-Film Transistors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 13, p. 11721-11731, 2017.

89 Farrar, S.R., et al. Pulsed laser deposition of small molecules for organic electroluminescence. **Applied Surface Science**, v. 186, n. 1–4, p. 435–440, 2002.

90 Smith, J., et al. Solution-Processed Small Molecule-Polymer Blend Organic Thin-Film Transistors with Hole Mobility Greater than 5 cm²/Vs. **Advanced Materials**, v. 24, n. 18, p. 2441–2446, 2012.

91 Tai, H., et al. The enhanced formaldehyde-sensing properties of P3HT-ZnO hybrid thin film OTFT sensor and further insight into its stability. **Sensors**, v. 15, n. 1, p. 2086–2103, 2015.

92 dos Santos, G., et al. Enhancement of light emission from an Europium(III) complex based-OLED by using layer-by-layer assembled hole-transport films. **ECS Transactions**, v. 39, n. 1, p. 307–313, 2011.

93 Søndergaard, R.R., M. Hösel, and F.C. Krebs. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 1, p. 16–34, 2013.

94 Singh, M.K., A. Kumar, and R. Prakash. Self-assembly of regioregular poly [2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene], pBTTT-C14 in solvent-mixture and study of its junction behaviour. **Organic Electronics**, v. 50, p. 138-146, 2017.

95 Singh, A.K., A. Pandey, and P. Chakrabarti. Fabrication, modelling and characterization of green light photosensitive p-channel -Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene] organic semiconductor based phototransistors. **Organic Electronics**, v. 75, p. 105424, 2019.

- 96 Pandey, M., et al. Solvent driven performance in thin floating-films of PBTTT for organic field effect transistor: Role of macroscopic orientation. **Organic Electronics**, v. 43, p. 240-246, 2017.
- 97 Xue, X., et al. Oriented liquid crystalline polymer semiconductor films with large ordered domains. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 48, p. 26726–26734, 2015.
- 98 Chabinyk, M.L., et al. X-ray scattering study of thin films of poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene). **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 11, p. 3226–3237, 2007.
- 99 Collins, B.A., et al. Polarized X-ray scattering reveals non-crystalline orientational ordering in organic films. **Nature materials**, v. 11, n. 6, p. 536–543, 2012.
- 100 Kang, K., et al. 2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion. **Nature materials**, v. 15, p. 896, 2016.
- 101 Schuettfort, T., et al. Microstructure of polycrystalline PBTTT films: Domain mapping and structure formation. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1849–1864, 2012.
- 102 Singh, A.K., A. Pandey, and P. Chakrabarti. Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl) thieno [3,2-b] thiophene] organic polymer based-interdigitated channel enabled thin film transistor for detection of selective low ppm Ammonia sensing at 25°C. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 8, p. 4047-4055, 2020.
- 103 Yan, H., et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. **Nature**, v. 457, n. –, p. 679–686, 2009.
- 104 Hamadani, B.H., et al. Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 24, p. 1–3, 2007.
- 105 Zhong, H., et al. Air-stable and high-mobility n-channel organic transistors based on small-molecule/polymer semiconducting blends. **Advanced Materials**, v. 24, n. 24, p. 3205–3211, 2012.
- 106 Liao, F.J. Polythiophene transistors as gas sensors for Electronic Nose applications. Electrical Engineering and Computer Sciences - Doctor of Philosophy, **University of California at Berkeley**: 136, 2009.

- 107 Ritjareonwattu, S., et al. Enhanced sensitivity of an organic field-effect transistor pH sensor using a fatty acid Langmuir–Blodgett film. **Organic Electronics**, v. 11, n. 11, p. 1792–1795, 2010.
- 108 Martín Rodríguez, E., et al. Basic tastes classification using thin-film transistors based on poly (3-hexylthiophene). in **Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)**. 2013.
- 109 Liu, J., M. Agarwal, and K. Varahramyan. Glucose sensor based on organic thin film transistor using glucose oxidase and conducting polymer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 1, p. 195–199, 2008.
- 110 Bernards, D.A., et al. Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors. **Journal of materials chemistry**, v. 18, n. 1, p. 116–120, 2008.
- 111 Jung, S., T. Ji, and V.K. Varadan. Point-of-care temperature and respiration monitoring sensors for smart fabric applications. **Smart materials and structures**, v. 15, n. 6, p. 1872–1876, 2006.
- 112 Barbaro, M., et al. Active devices based on organic semiconductors for wearable applications. **IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine**, v. 14, n. 3, p. 758–766, 2010.
- 113 Chen, Y., et al. Thin film transistors based on Poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl-ester hetero-junction for ammonia detection. **Chemical Physics Letters**, v. 638, n. 1, p. 87–93, 2015.
- 114 Cavallari, M.R., et al. Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring. **Sensors**, v. 15, n. 4, p. 9592–9609, 2015.
- 115 Xie, T., et al. Thin film transistors gas sensors based on reduced graphene oxide poly(3-hexylthiophene) bilayer film for nitrogen dioxide detection. **Chemical Physics Letters**, v. 614, n. –, p. 275–281, 2014.

116 Dragoneas, A., L. Hague, and M. Grell. An electrical characterisation system for the real-time acquisition of multiple independent sensing parameters from organic thin film transistors. **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 4, n. 1, p. 169–177, 2015.

117 Hunter, G.W., et al. Editors' choice—critical review—a critical review of solid state gas sensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 3, p. 037570, 2020.

118 Li, B., et al. Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 2, p. 651-660, 2007.

119 Choi, H.H., W.H. Lee, and K. Cho. Bias-Stress-Induced Charge Trapping at Polymer Chain Ends of Polymer Gate-Dielectrics in Organic Transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 22, p. 4833-4839, 2012.

120 Wei, S., et al. Helical nanofibrils of block copolymer for high-performance ammonia sensors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 26, p. 22504-22512, 2018.

121 Paterson, A.F., et al. Recent progress in high-mobility organic transistors: a reality check. **Advanced Materials**, v. 30, n. 36, p. 1801079, 2018.

122 Peris, M. and L. Escuder-Gilabert. A 21st century technique for food control: Electronic noses. **Analytica Chimica Acta**, v. 638, n. 1, p. 1–15, 2009.

123 Ampuero, S. and J.O. Bosset. The electronic nose applied to dairy products: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 94, n. 1, p. 1–12, 2003.

124 Yang, S., et al. A novel method for rapid discrimination of bulbous of *Fritillaria* by using electronic nose and electronic tongue technology. **Analytical Methods**, v. 7, n. 3, p. 943–952, 2015.

125 Ciosek, P., et al. Towards flow-through/flow injection electronic tongue for the analysis of pharmaceuticals. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, n. S. I. Part B, p. 1087–1094, 2015.

126 Vlasov, Y., A. Legin, and A. Rudnitskaya. Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 44, n. 1–3, p. 532–537, 1997.

- 127 Baldwin, E.A., et al. Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries. **Sensors**, v. 11, n. 5, p. 4744–4766, 2011.
- 128 Cetó, X., et al. Voltammetric Electronic Tongue for the Qualitative Analysis of Beers. **Electroanalysis**, v. 25, n. 7, p. 1635 – 1644, 2013.
- 129 Cetó, X., et al. Instrumental measurement of wine sensory descriptors using a voltammetric electronic tongue. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, n. S. I. Part B, p. 1053–1059, 2015.
- 130 Ha, D., et al. Recent achievements in electronic tongue and bioelectronic tongue as taste sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, n. S. I. Part B, p. 1136–1146, 2015.
- 131 Park, S.Y., et al. Chemoresistive materials for electronic nose: Progress, perspectives, and challenges. **InfoMat**, v. 1, n. 3, p. 289-316, 2019.
- 132 Ruiz-Rico, M., et al. Use of the voltammetric tongue in fresh cod (*Gadus morhua*) quality assessment. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 256–263, p. 8, 2013.
- 133 Gregorut, C., et al. Application of electronic tongue in identification of soybeans, in *AIP Conference Proceedings*. 2009. p. 532–534.
- 134 Wei, Z., J. Wang, and W. Zhang. Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods. **Food Chemistry**, v. 177, p. 89-96, 2015.
- 135 Kutyla-Olesiuk, A., et al. Electrochemical sensor arrays for the analysis of wine production, in *Procedia Engineering*. 2014. p. 580–583.
- 136 Yaroshenko, I., et al. On the application of simple matrix methods for electronic tongue data processing: Case study with black tea samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 191, n. –, p. 67–74, 2014.
- 137 Bleibaum, R.N., et al. Comparison of sensory and consumer results with electronic nose and tongue sensors for apple juices. **Food Quality and Preference**, v. 13, p. 409–422, 2002.
- 138 Winquist, F., et al. Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry. **Meas. Sci. Technol.**, v. 9, p. 1937 – 1946, 1998.

139 Várvölgyi, E., et al. Application of sensory assessment, electronic tongue and GC–MS to characterize coffee samples. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 40, n. 1, p. 125–133, 2015.

140 Haddi, Z., et al. Discrimination and identification of geographical origin virgin olive oil by an e-nose based on MOS sensors and pattern recognition techniques. **Procedia Engineering**, v. 25, p. 1137-1140, 2011.

141 Wiziack, N.K.L., et al. A sensor array based on mass and capacitance transducers for the detection of adulterated gasolines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, n. 2, p. 508–513, 2009.

142 Montuschi, P., et al. Diagnostic performance of an Electronic Nose, fractional exhaled nitric oxide, and lung function testing in asthma. **Chest**, v. 137, n. 4, p. 790-796, 2010.

143 Zhang, L., et al. Classification of multiple indoor air contaminants by an electronic nose and a hybrid support vector machine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 174, p. 114-125, 2012.

144 Romain, A.C. and J. Nicolas. Long term stability of metal oxide-based gas sensors for e-nose environmental applications: An overview. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 146, n. 2, p. 502-506, 2010.

145 Apetrei, I.M. and C. Apetrei. Voltammetric e-tongue for the quantification of total polyphenol content in olive oils. **Food Research International**, v. 54, p. 2075–2082, 2013.

146 Parra, V., et al. E-tongue based on a hybrid array of voltammetric sensors based on phthalocyanines, perylene derivatives and conducting polymers: Discrimination capability towards red wines elaborated with different varieties of grapes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 54–61, 2006.

147 Khatoon, Z., et al. Feasibility study of doped SnO₂ nanomaterial for electronic nose towards sensing biomarkers of lung cancer. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 18, p. 15751-15763, 2020.

- 148 Buratti, S., et al. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and an amperometric electronic tongue. **Analytica Chimica Acta**, v. 525, n. 1, p. 133-139, 2004.
- 149 Kim, T.H., et al. “Bioelectronic super-taster” device based on taste receptor-carbon nanotube hybrid structures. **Lab on a Chip**, v. 11, n. 13, p. 2262–2267, 2011.
- 150 Schweicher, G., et al. Molecular Semiconductors for Logic Operations: Dead-End or Bright Future? **Advanced Materials**, v. 32, n. 10, p. 67, 2020.
- 151 Huang, W., et al. Polymer dielectric layer functionality in organic field-effect transistor based ammonia gas sensor. **Organic Electronics**, v. 14, n. 12, p. 3453-3459, 2013.
- 152 Zhao, Y., et al. Improved photostability of organic thin film transistors with tantalum oxide/poly (4-vinylphenol) double gate insulators. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 25, p. 252110, 2007.
- 153 Singh, S. and Y.N. Mohapatra. Bias stress effect in solution-processed organic thin-film transistors: Evidence of field-induced emission from interfacial ions. **Organic Electronics**, v. 51, p. 128-136, 2017.
- 154 Chen, T.C., et al. Investigation of the gate-bias induced instability for InGaZnO TFTs under dark and light illumination. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 5, p. 1422-1426, 2011.
- 155 Jung, Y., et al. The effect of interfacial roughness on the thin film morphology and charge transport of high-performance polythiophenes. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 5, p. 742–750, 2008.
- 156 Wang, S., et al. Solvent effects and multiple aggregate states in high-mobility organic field-effect transistors based on poly(bithiophene-alt-thienothiophene). **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 16, p. 1–3, 2008.
- 157 Zhang, Q., et al. Effects of structural order in the pristine state on the thermoelectric power-factor of doped PBTTT films. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 9–10, p. 788–793, 2012.
- 158 Dong, J. and Y. Ozaki. FTIR and FT-Raman studies of partially miscible Poly(methyl methacrylate)/Poly(4-vinylphenol) blends in solid states. **Macromolecules**, v. 30, n. 2, p. 286-292, 1997.

- 159 Tozlu, C. and A. Mutlu. Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated effect on the interface states of metal/polymer/p-Si Schottky barrier diode. **Synthetic Metals**, v. 211, p. 99-106, 2016.
- 160 García, D.C., et al. Organic Dielectric Films for Flexible Transistors as Gas Sensors. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. 15, n. 2, p. 1-7, 2020.
- 161 Ma, H.A., et al. High-pressure pyrolysis study of C₃N₆H₆: a route to preparing bulk C₃N₄. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, v. 14, n. 44, p. 11269-11273, 2002.
- 162 Nikhil, et al. Fast grown self-assembled polythiophene/graphene oxide nanocomposite thin films at air-liquid interface with high mobility used in polymer thin film transistors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 37, p. 9981-9989, 2018.
- 163 DeLongchamp, D.M., et al. Molecular characterization of organic electronic films. **Advanced Materials**, v. 23, n. 3, p. 319-337, 2011.
- 164 Xing, Z., et al. Highly flexible printed carbon nanotube thin film transistors using cross-linked poly(4-vinylphenol) as the gate dielectric and application for photosensitive light-emitting diode circuit. **Carbon**, v. 133, p. 390-397, 2018.
- 165 Kang, D.-H., et al. Poly-4-vinylphenol (PVP) and Poly(melamine-co-formaldehyde) (PMF)-based atomic switching device and its application to logic gate circuits with low operating voltage. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 32, p. 27073-27082, 2017.
- 166 DeLongchamp, D.M., et al. Controlling the orientation of terraced nanoscale “Ribbons” of a poly(thiophene) semiconductor. **ACS Nano**, v. 3, n. 4, p. 780-787, 2009.
- 167 Cavallari, M.R., et al. Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors. in **2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)**. 2019. IEEE.
- 168 Hempel Lima, J.P. Um nariz eletrônico baseado em polímeros condutivos. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI) - doutorado, **Universidade de São Paulo**: 131, 2010.

169 Noh, Y.-Y., et al. Controlling contact resistance in top-gate polythiophene-based field-effect transistors by molecular engineering. **Semiconductor Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 1–8, 2011.

170 Liu, Y., et al. Bias-stress-induced instability of polymer thin-film transistor based on poly(3-Hexylthiophene). **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability**, v. 12, n. 1, p. 58-62, 2011.

171 Knipp, D., et al. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 93, n. 1, p. 347-355, 2003.

172 Choi, H.H., et al. Decoupling the Bias-Stress-Induced Charge Trapping in Semiconductors and Gate-Dielectrics of Organic Transistors Using a Double Stretched-Exponential Formula. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 6, p. 690-696, 2013.

173 Sandberg, H.G., et al. High-Performance All-Polymer Transistor Utilizing a Hygroscopic Insulator. **Advanced Materials**, v. 16, n. 13, p. 1112-1115, 2004.

174 Zan, H.-W. and S.-C. Kao. The effects of drain-bias on the threshold voltage instability in organic TFTs. **IEEE Electron Device Letters**, v. 29, n. 2, p. 155-157, 2008.

175 Bulgarevich, K., et al. Operational Stability Enhancement of Polymeric Organic Field-Effect Transistors by Amorphous Perfluoropolymers Chemically Anchored to Gate Dielectric Surfaces. **Advanced Electronic Materials**, v. 6, n. 7, p. 2–10, 2020.

176 Suemori, K., M. Taniguchi, and T. Kamata. Effect of silicon dioxide surface on bias stress effect for organic field-effect transistors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 4S, p. 04C170, 2009.

177 Zschieschang, U., et al. Bias stress effect in low-voltage organic thin-film transistors. **Applied Physics A**, v. 95, n. 1, p. 139-145, 2009.

178 Street, R. Bias-induced change in effective mobility observed in polymer transistors. **Physical Review B**, v. 77, n. 16, p. 165311, 2008.

179 Knipp, D., et al. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 93, n. 1, p. 347-355, 2003.

180 Dong, H., L. Jiang, and W. Hu. Interface engineering for high-performance organic field-effect transistors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 41, p. 14165-14180, 2012.

181 Lee, S., et al. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 162109, 2006.

182 Manoli, K., et al. A comparative study of the gas sensing behavior in P3HT- and PBTTT-based OTFTs: the influence of film morphology and contact electrode position. **Sensors**, v. 14, n. 9, p. 16869-16880, 2014.

183 Sahu, P.K., et al. Air-stable vapor phase sensing of ammonia in sub-threshold regime of poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl)thieno(3,2-b)thiophene) based polymer thin-film transistor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 246, p. 243-251, 2017.

184 Dumitru, L.M., et al. Low-voltage solid electrolyte-gated OFETs for gas sensing applications. **Microelectronics Journal**, v. 45, n. 12, p. 1679-1683, 2014.