

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 15/10/2020.

MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA

ESTUDO DE DESEMPENHO E MECANISMOS DE OPERAÇÃO EM
TRANSISTORS DE INTERFACE ELETROLÍTICA BASEADOS EM ÓXIDO DE
TUNGSTÊNIO

Tese apresentada ao Instituto de Química
como requisito para a obtenção do título
de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

B238e Barbosa, Martin Schwellberger
Estudo de desempenho e mecanismos de operação em
transistors de interface eletrolítica baseados em óxido de
tungstênio / Martin Schwellberger Barbosa. –
Araraquara : [s.n.], 2019
152 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

1. Transistores. 2. Óxidos metálicos. 3. Eletroquímica.
4. Detectores químicos. 5. Dispositivos de filme fino. I. Título.

BARBOSA, M. S. **Estudo de desempenho e mecanismos de operação em transistors de interface eletrolítica baseados em óxido de tungstênio**. 2019. 152 f. Tese (Dotorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2019.

Página	Linhas	Onde se lê	Leia-se
7	7-8	À FAPESP, pela concessão da bolsa doutorado (2014/27079-9) e bolsa de estágio no exterior (2016/09033-7).	À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado, FAPESP/CAPES processo nº 2014/27079-9, e bolsa de estágio no exterior, processo nº 2016/09033-7.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Estudo de desempenho e mecanismos de operação em transistors de interface eletrolítica baseados em óxido de tungstênio"

AUTOR: MARTIN SCHWELLBERGER BARBOSA

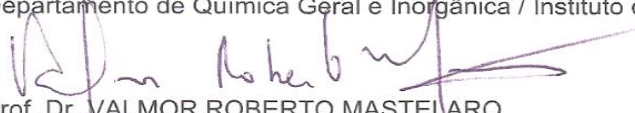
ORIENTADOR: MARCELO ORNAGHI ORLANDI

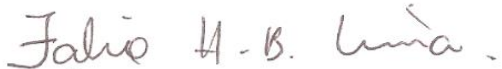
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª REGINA CÉLIA GALVÃO FREM
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP - São Carlos


Prof. Dr. FÁBIO HENRIQUE BARROS DE LIMA
Departamento de Físico-Química / Instituto Química - USP - São Carlos

Araraquara, 15 de abril de 2019

DADOS CURRÍCULARES

IDENTIFICAÇÃO:

Nome: Martin Schwellberger Barbosa

Nome em citações bibliográficas: BARBOSA, M. S.; BARBOSA, M.; Martin Barbosa; Martin S. Barbosa

Endereço profissional:

Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", instituto de química.
Instituto de Química, Rua Prof. Francisco Degni 55, Unesp - Campus de Araraquara
Jardim Quitandinha
14800900 - Araraquara, SP - Brasil

Formação acadêmica/Titulação

2015-2019 Doutorado em Química:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Instituto de Química de Araraquara (IQ), Brasil.

Com período sanduíche na École Polytechnique de Montreal, Canada. (Orientadora: Clara Santato).

Título: ESTUDO DE DESEMPENHO E MECANISMOS DE OPERAÇÃO EM TRANSISTORS DE INTERFACE ELETROLÍTICA BASEADOS EM ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Bolsista da Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP

2013-2015 Mestrado em Química:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Instituto de Química de Araraquara (IQ), Brasil.

Com período sanduíche na École Polytechnique de Montreal, Canada. (Orientadora: Clara Santato).

Título: CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ESTANHO MODIFICADO COMO SENSORES DE GASES

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Bolsista da Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP

2009-2012 Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Instituto de Química de Araraquara (IQ), Brasil.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1 BARBOSA, M. S. et al. Gas sensor properties of Ag- and Pd-decorated SnO micro-disks to NO₂, H₂ and CO: Catalyst enhanced sensor response and selectivity. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 239, p. 253–261, 2017.

2 BARBOSA, M.; MENG, X.; SOAVI, F.; SANTATO, C.; ORLANDI, M. O. Tungsten oxide ion gel-gated transistors: how structural and electrochemical properties affect the doping mechanism. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, p. 1980–1987, 2018.

3 MENG, X. et al. Electrolyte-Gated WO₃ Transistors: Electrochemistry, Structure, and Device Performance. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 37, p. 21732–21738, 2015.

*Dedico este trabalho aos meus
pais, Ariela e Ricardo e ao meu irmão
Eric.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais e irmão, pelo carinho e apoio ao acreditarem e investirem nos meus sonhos.

Ao orientador professor Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pelas oportunidades proporcionadas, assim como a orientação, discussões, amizade e ajuda inclusive nos momentos mais críticos das conduções dos trabalhos.

A co-orientadora Clara Santato do grupo de Materiais Eletroativos Avançados da Escola Politécnica de Montreal cuja orientação foi fundamental em todas as etapas desde o início do projeto e pela oportunidade de ter realizado várias etapas deste trabalho no seu grupo.

Dra. Nina Balke e Dra. Wan-Yu Tsai do *Center for Nanophase Materials Science* do Laboratório Nacional de Oak Ridge, pelo auxílio nos experimentos de microscopia de força atômica e interpretação dos resultados.

Aos meus colegas do grupo LIEC, na UNESP Araraquara: Dr. Ranilson Ângelo da Silva pela amizade e ajuda crítica na elaboração de alguns experimentos de medidas elétricas; Dr. Fernando Modesto Borges de Oliveira pela amizade e ajuda na deposição dos filmes finos, MSc. Mateus Masteghin pela amizade e ajuda com experimentos diversos.

Aos colegas Dr. Pedro Henrique Suman, Dr. Anderson Felix, Dr. Diego Tita, e demais colegas e funcionários do grupo LIEC, pelo companheirismo, aprendizado e discussões valiosas.

Aos meus colegas do grupo de Materiais Eletroativos Avançados da Escola Politécnica de Montreal: Dra. Xiang Meng, MSc. Tian Lan, Dra. Irina Valitova, Dr. Eduardo Di Mauro, MSc. Xuri, MSc Arunprabakaran Subramanian e MSc. Gabriel Vinicius Silva por terem possibilitado que o meu período lá fosse o mais produtivo possível e colaborado após o fim deste período com diversas contribuições experimentais e discussões. Ao prof. Fábio Cicoira e demais membros do grupo por terem me recebido com tanto entusiasmo.

Ao Dr. Stanislav Moschkalev e MSc. Daniel Lara do Centro de Componente Semicondutores (CCS UNICAMP) e Ricardo Cotrim Teixeira (CTI Renato Archer) pelo auxílio com as etapas de microfabricação.

A Dra. Marta Natile (Universidade de Padova) pelo auxílio com experimentos de BET; Dr. Ludvik Martinu e Dr. Bill Baloukas (Politécnica de Montreal) pelo auxílio

com deposição por sputtering; Dr. Martin Chicoine (Universidade de Montreal) pelo auxílio com caracterização RBS; Dra. Juliana Pimenta pelo aprendizado com síntese hidrotermal e Dr. Valmor Mastelaro (USP) Pelo auxílio com os experimentos de XPS.

À Noelle, pelo carinho e parceria.

As instituições DOE, Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) e CMC Microsystems pelo auxílio por meio de projetos.

À FAPESP, pela concessão da bolsa doutorado (2014/27079-9) e bolsa de estágio no exterior (2016/09033-7).

À UNESP, em especial o programa de pós-graduação em Química (IQ-CAr) e a CAPES por proporcionarem a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se sistemas de materiais derivados de trióxido de tungstênio (WO_3) com diferentes eletrólitos para aplicações em transistores de filme fino com interface eletrolítica (EG-TFTs). Os materiais apresentaram diversas fases cristalinas (hexagonal, monoclínica, amorfa) e diferentes morfologias (granular, nanofibras, nanoplacas, nanopartículas e filmes lisos). Os principais eletrólitos utilizados foram líquidos iônicos e géis iônicos, contendo o cátion imidazolium. A motivação deste trabalho foi contribuir para o desenvolvimento do campo da iontrônica, ou seja, dispositivos em que a propriedade de um semicondutor é controlada por meio de fenômenos eletroquímicos. O uso de diferentes morfologias foi uma estratégia para controlar o desempenho dos dispositivos por meio das suas propriedades intrínsecas. Os materiais foram sintetizados por rotas químicas úmidas (sol-gel e hidrotermal) e de evaporação (RF sputtering). Caracterizações incluíram microscopia eletrônica, difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons, espectrometria de retroespalhamento Rutherford e área superficial (BET). Um estudo sistemático de operação de dispositivos transistors foi realizado utilizando os materiais granulares, nanofibras e nanoplacas com dois géis iônicos ([EMIM][TFSI]SOS e [EMIM][TFSI]SMS). Resultados de voltametria cíclica indicaram mecanismos eletroquímicos de dopagem com redução das espécies de W^{6+} com intercalação de prótons gerados a partir de resquícios de água. Além disso foi atribuído um mecanismo de dopagem química direta, com evolução eletroquímica de H_2 . Esses processos tiveram influência na modulação da condutividade do canal durante a operação dos dispositivos observando-se correlação entre os potenciais em que ocorriam aumentos de condutividade e os potenciais dos picos associados à redução. As diferentes morfologias apresentaram diferentes padrões de oxido-redução eletroquímica, que foram atribuídos ao arranjo iônico, e diferentes níveis de modulação, correspondentes à diferença na condução elétrica entre as partículas. Materiais com morfologia de nanoplacas tiveram maior desempenho de modulação de corrente e mobilidade de portadores, atingindo valores típicos de dispositivos de arquitetura de contato eletrolítico de alta eficiência. Os transistors foram também caracterizados em atmosferas com composição variável contendo H_2 , O_2 e N_2 . Os objetivos foram elucidar os mecanismos de dopagem química e propor uma aplicação desses sistemas como sensores de gases. Observou-se que,

principalmente com eletrodos de Pt, ocorreu uma dopagem irreversível dos filmes de WO_3 com H_2 por intermédio da interface eletrolítica, resultando na modulação da condutividade do semiconductor. A reversibilidade dessa dopagem ocorreu na presença de O_2 . Por fim, os mecanismos eletrostáticos dos transistors foram estudados por meio de perfis força-distância por microscopia de força atômica *in-operando* em EG-TFTs utilizando o líquido iônico [EMIM][TFSI]. Esses resultados indicaram que a camada iônica era altamente organizada mesmo que a superfície do WO_3 fosse composta por nanopartículas. A espessura da primeira camada correspondeu a aproximadamente a dimensão de um cátion [EMIM]⁺. Além disso, essa camada foi deslocada para uma região mais próxima da superfície com a aplicação de campo elétrico, principalmente nas regiões centrais dos grãos. Os resultados obtidos neste trabalho reforçam a potencialidade da interface WO_3 com líquidos iônicos para aplicações iontrônicas destacando como os mecanismos de dopagem podem ser usados de maneira estratégica para obter dispositivos com melhor desempenho.

Palavras-chave: Transistor de contato eletrolítico, óxido de tungstênio, eletroquímica, sensor de hidrogênio.

ABSTRACT

This work was focused in tungsten oxide materials interfaced with multiple electrolytes for applications in electrolyte gated thin-film transistors (EG-TFTs). The materials presented different crystalline phases (hexagonal, monoclinic, amorphous) and different morphologies (granular, nanofibers, nanoplates and smooth films). The electrolytes considered included ion gels and ionic liquids using the imidazolium cation. The main motivation for this study was the interest for the developments in the field of iontronics, with devices that control the proprieties of semiconductors through electrochemical phenomena. The approach of using different materials was aimed to improve the devices using the materials intrinsic proprieties. The materials were synthetized using wet-chemical routes (sol-gel, hydrothermal) and evaporation (RF sputtering). Multiple characterizations techniques were used including scanning electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Rutherford backscattering spectrometry and surface area analysis (BET). A systematic study was performed using the granular, nanofiber and nanoplate materials interfaced with [EMIM][TFSI]SOS and [EMIM][TFSI]SMS ion gels. Cyclic voltammetry characterization indicated electrochemical doping mechanisms with the reduction of W^{6+} species with intercalation of protons from water in the electrolyte phase. A secondary direct chemical reduction mechanism intermediated by H_2 electrochemical evolution was also observed. Both phenomena were attributed to the WO_3 conductivity modulation, as increases in the value of the conductivity were correlated with the voltages where reduction peaks were observed. The materials of different morphologies presented different electrochemical peaks patterns that were attributed to the ionic arrangements and different modulation levels that were attributed to the different current conduction between particles. The materials with nanoplate morphology exhibited the best on/off ratio and electronic mobility, with figures-of-merit reaching values typical of efficient electrolyte gated devices. The transistors were characterized under different atmospheric conditions containing H_2 , N_2 and O_2 . This was performed in order to understand the direct chemical reduction mechanism and to test the devices for potential hydrogen sensor applications. It was observed that the films went through irreversible doping processes in the presence of H_2 that were facilitated by the electrochemical bias and Pt electrodes. The reversibility of the doping processes was observed in the presence of O_2 . Lastly, the electrostatic

mechanisms were studied by atomic force microscopy in-operando, using force-distance profiling, in EG-TFT devices using the ionic liquid [EMIM][TFSI]. Results indicated that the ion layering is well organized even on the relatively rough film composed of WO₃ nanoparticles. The thickness of the first ion layer was attributed to the distance of a single [EMIM]⁺ cation. It was observed that this layer could be shifted to a position closer to the surface with electrochemical bias, especially for measurements in the top of the grains. Overall the results in this work reinforce the potential applications of WO₃ materials interfaced with ionic liquids and ion gels for iontronic applications and highlights how doping mechanisms can be used strategically for the optimization of the devices.

Keywords: Electrolyte-gated transistor, tungsten oxide, electrochemistry, hydrogen sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Elementos fundamentais de um transistor de efeito de campo (FET).....	31
Figura 2: Arquitetura básica de (a) Transistor de Efeito de Campo de óxido de Metal (MOSFET). (b) Transistor de filme fino (TFT).....	33
Figura 3: Curvas de caracterização transistor. a) curvas output (varredura linear de V_{ds} com V_{gs} constante em cada curva); (b) curva transfer (V_{ds} constante e varredura linear de V_{gs}) expressa em I_d e $I_d^{0.5}$	34
Figura 4: Estrutura, princípios de operação e regimes de operação de um transistor de filme fino utilizando um canal semiconductor do tipo n e arquitetura <i>bottom-gate</i> (n-TFT). Dispositivo desligado, com $V_{gs} < V_T$: (a) Regime subliminar. Dispositivo ligado, com $V_{gs} > V_T$: (b) Regime linear ($V_{ds} < V_{gs} - V_T$); (c) Ponto de pinçamento ($V_{ds} = V_{gs} - V_T$) e (d) Regime de saturação ($V_{ds} > V_{gs} - V_T$).....	35
Figura 5: Estrutura de dispositivo e princípio de operação de um transistor de filme fino com interface de eletrólito utilizando um semiconductor tipo n como material do canal (n EG-TFT). Arquitetura do dispositivo representado é <i>top-gated</i>	39
Figura 6: Mecanismos de modulação da condutividade do canal de um n EG-TFT: (a) Mecanismo eletrostático (b) mecanismo eletroquímico.....	39
Figura 7: Ilustração esquemática de diferentes tipos de eletrólitos, em ordem de viscosidade e estado de condensação.....	40
Figura 8: Estrutura molecular geral dos cátions imidazolium $[C_nMIM]^+$. R1 é uma cadeia alquil. de comprimento n.	41
Figura 9: Estrutura molecular de copolímeros do tipo tribloco utilizados na fabricação de géis iônicos: (a) SOS (b) SMS. m e n são o tamanho das cadeias e R podem ser grupos separadores.	43
Figura 10: Arranjo octaédrico dos átomos de tungstênio e oxigênio em WO_3 cristalino.	43
Figura 11: Fases cristalinas do WO_3 : (a) fase monoclinica; (b) fase hexagonal.	44
Figura 12: Sensor de gás H_2 baseado em FET, baseado num mecanismo em que o eletrodo <i>gate</i> atua como catalisador.	52
Figura 13: Sistema de caracterização de camadas iônicas de líquidos iônicos ([EMIM][TFSI]) sobre eletrodo de trabalho de Au (WE), <i>in-operando</i> , durante experimentos de voltametria. O sistema utilizado usava eletrodos de referência	

(RE) e contra eletrodo (CE) de Pt e uma ponta de AFM (raio $R = 10\text{ nm}$) de Si isolada eletricamente.	53
Figura 14: Esquema de secção transversal dos dispositivos EG-TFTs utilizados neste trabalho. (a) Arquitetura <i>top-gated</i> , com interface eletrolítica de gel iônico ou líquido iônico puro contido por membrana porosa. (b) Arquitetura <i>side-gated</i> com eletrodo <i>gate</i> de Au e interface eletrolítica de gota de líquido iônico, utilizada em experimentos de AFM in-operando	57
Figura 15: Esquema representativo de substratos contendo eletrodos de Au depositados sobre base de SiO_2 . Substratos utilizados para dispositivos de arquitetura (a) <i>top-gated</i> (b) <i>side-gated</i>	57
Figura 16: Processo de microfabricação dos substratos.	59
Figura 17: Sistema utilizado para as sínteses processo hidrotermal assistido por micro-ondas.	60
Figura 18: Estrutura molecular dos líquidos iônicos considerados neste trabalho: (a) $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$ (b) $[\text{EMIM}][\text{TFSI}]$	63
Figura 19: Sistema de medidas transistor em glovebox de N_2 . (a) Glovebox e analisador de semicondutores (b) Dispositivo conectado a micro-manipuladores.....	68
Figura 20: Fotografias do sistema experimental para medidas transistor em atmosfera variável: (a) vista superior da câmara aberta, com um transistor conectado. (b) Recorte do transistor baseado em filme de WO_3 , conectado ao sistema por meio de um <i>chip-carrier</i> de fibra de vidro e cobre. (c) Vista lateral da câmara fechada, com os contatos externos ligados ao potenciostato.	69
Figura 21: Sistema de caracterização AFM <i>in-operando</i> , com transistor de arquitetura <i>top-gated</i> conectado a um <i>chip-carrier</i> de alumina.	70
Figura 22: Imagens de SEM dos filmes granulares de WO_3 depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.	71
Figura 23: Difratoograma de raios X dos filmes granulares de WO_3	72
Figura 24: Análise de TEM dos filmes granulares de WO_3 . Imagens de (a) Baixa magnificação, (c) Alta magnificação (HRTEM) (b) Difração de elétrons (SAED).	73
Figura 25: Espectros de XPS coletados para as amostras de filmes granulados de WO_3 . Espectros de alta resolução para (a) W, (b) O.....	74

Figura 26: Imagens de SEM dos filmes compostos por nanofibras de WO_3 depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.....	74
Figura 27: Difratoograma de raios X das nanofibras de WO_3	75
Figura 28: Análise de TEM das nanofibras de WO_3 . Imagens de (a) Baixa magnificação, (c) Alta magnificação (HRTEM) (b) Difração de elétrons (SAED).	76
Figura 29: Espectros de XPS coletados para as amostras de filmes compostos por nanofibras de WO_3 . Espectros de alta resolução para (a) W, (b) O.	77
Figura 30: Imagens de SEM dos filmes compostos por nanoplacas de WO_3 depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.....	77
Figura 31: Difratoograma de Raios X das nanoplacas de WO_3	78
Figura 32: Análise de TEM das nanoplacas de WO_3 . Imagens de (a) Baixa magnificação, (c) Alta magnificação (HRTEM) (b) Difração de elétrons (SAED).	79
Figura 33: Espectros de XPS coletados para as amostras de filmes compostos por nanoplacas de WO_3 . Espectros de alta resolução para (a) W, (b) O.	79
Figura 34: Imagens de SEM dos filmes mesoporosos de WO_3 particulado depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.....	80
Figura 35: Difratoograma de Raios X dos filmes mesoporosos de WO_3 particulado depositados sobre substrato de Si.....	80
Figura 36: Difratoograma de Raios X dos filmes de WO_3 depositados por sputtering sobre substrato de SiO_2	82
Figura 37: Imagens de SEM dos filmes amorfos de WO_3 depositados por processo de sputtering em atmosfera com concentração de 30% de O_2 em N_2 (v/v): (a) alta magnificação. (b) borda do filme.	82
Figura 38: Imagens de SEM dos filmes amorfos de WO_3 depositados por processo de sputtering em atmosfera com concentração de 6% de O_2 em N_2 (v/v): (a) alta magnificação. (b) borda do filme	83
Figura 39: Imagens de SEM dos filmes amorfos de WO_3 depositados por processo de sputtering em atmosfera com concentração de 3% de O_2 em N_2 (v/v): (a) alta magnificação. (b) borda do filme.	83
Figura 40: Espectros de XPS coletados para as amostras de filmes amorfos de WO_3 . Espectros de alta resolução para W (coluna esquerda) e O (coluna	

direita). Espectros coletados para amostras sintetizadas por processo de sputtering em atmosfera com concentrações diversas de O₂ em N₂: (a), (b): 3% (v/v); (c), (d): 6% (v/v) e (e), (f): 20% (v/v).85

Figura 41: Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes de óxido de tungstênio, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial usando [EMIM][TFSI]SOS como interface eletrolítica: (a) filme granular hexagonal, (b) filmes de nanofibras hexagonais (c) filme de nanoplaquetas monoclinicas.87

Figura 42: Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes de óxido de tungstênio, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial usando [EMIM][TFSI]SMS como interface eletrolítica: (a) filme granular hexagonal, (b) filmes de nanofibras hexagonais (c) filme de nanoplaquetas monoclinicas.88

Figura 43: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio hexagonal com morfologia granular com interface eletrolítica do íon-gel [EMIM][TFSI]SOS e velocidade de varredura de 5 mV/s. Linha superior: (a) Característica *transfer* cíclica ($V_{ds}=0.5$ V). (b) Característica output ($V_{gs}= 0$ V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V). Linha inferior: recorte dos resultados coletados em V_{gs} inferiores a 0.9V: (c) Característica *transfer* no sentido crescente ($V_{ds}= 0.5$ V no intervalo de $V_{gs}= 0$ V a $V_{gs}=0.9$ V). (d) Característica *output* ($V_{gs}= 0$ V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V).90

Figura 44: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio hexagonal com morfologia de nanofibras com interface eletrolítica do íon-gel [EMIM][TFSI]SOS e velocidade de varredura de 5 mV/s. Linha superior: (a) Característica *transfer* cíclica ($V_{ds}=0.5$ V). (b) Característica output ($V_{gs}= 0$ V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V). Linha inferior: recorte dos resultados coletados em V_{gs} inferiores a 0.9V: (c) Característica *transfer* no sentido crescente ($V_{ds}= 0.5$ V no intervalo de $V_{gs}= 0$ V a $V_{gs}=0.9$ V). (d) Característica *output* ($V_{gs}= 0$ V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V).91

Figura 45: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio monoclinico com morfologia de nanoplaquetas com interface eletrolítica do íon-gel [EMIM][TFSI]SOS e velocidade de varredura de 5 mV/s. Linha superior: (a) Característica *transfer* cíclica ($V_{ds}=0.5$ V). (b) Característica output ($V_{gs}= 0$ V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V). Linha inferior: recorte dos

resultados coletados em V_{gs} inferiores a 0.9V: (c) Característica *transfer* no sentido crescente ($V_{ds}= 0.5V$ no intervalo de $V_{gs}= 0V$ a $V_{gs}=0.9V$). (d) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V$).92

Figura 46: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio hexagonal com morfologia granular com interface eletrolítica do íon-gel [EMIM][TFSI]SMS e velocidade de varredura de 5 mV/s. Linha superior: (a) Característica *transfer* cíclica ($V_{ds}=0.5 V$). (b) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V$). Linha inferior: recorte dos resultados coletados em V_{gs} inferiores a 0.9V: (c) Característica *transfer* no sentido crescente ($V_{ds}= 0.5V$ no intervalo de $V_{gs}= 0V$ a $V_{gs}=0.9V$). (d) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V$).97

Figura 47: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio hexagonal com morfologia de nanofibras com interface eletrolítica do íon-gel [EMIM][TFSI]SMS e velocidade de varredura de 5 mV/s. Linha superior: (a) Característica *transfer* cíclica ($V_{ds}=0.5 V$). (b) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V$). Linha inferior: recorte dos resultados coletados em V_{gs} inferiores a 0.9V: (c) Característica *transfer* no sentido crescente ($V_{ds}= 0.5V$ no intervalo de $V_{gs}= 0V$ a $V_{gs}=0.9V$). (d) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V$).98

Figura 48: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio monoclínico com morfologia de nanoplacas com interface eletrolítica do íon-gel [EMIM][TFSI]SMS e velocidade de varredura de 5 mV/s. Linha superior: (a) Característica *transfer* cíclica ($V_{ds}=0.5 V$). (b) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V$). Linha inferior: recorte dos resultados coletados em V_{gs} inferiores a 0.9V: (c) Característica *transfer* no sentido crescente ($V_{ds}= 0.5V$ no intervalo de $V_{gs}= 0V$ a $V_{gs}=0.9V$). (d) Característica *output* ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.7V, 0.8 V, 0.9 V$).99

Figura 49: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio de morfologia de nanoplacas, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica.104

Figura 50: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia de nanoplacas, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica e velocidade de varredura de 5 mV/s. (a)

caracterização transfer ($V_{ds}= 0.5V$) (b) caracterização output ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V$).105

Figura 51: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica.105

Figura 52: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica e velocidade de varredura de 5 mV/s. (a) caracterização transfer ($V_{ds}= 0.5V$) (b) caracterização output ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V$).106

Figura 53: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio amorfo, em configuração de transistor, velocidades de varredura de potencial igual a 10mV/s, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica. Resultados coletados para materiais sintetizados por RF sputtering utilizando composição de atmosfera de síntese de O_2 em Ar de 6% (v/v)107

Figura 54: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio amorfo, em configuração de transistor, velocidades de varredura de potencial igual a 10mV/s, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica. Resultados coletados para materiais sintetizados por RF sputtering utilizando composição de atmosfera de síntese de O_2 em Ar de 20% (v/v).108

Figura 55: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio amorfo, em configuração de transistor, velocidades de varredura de potencial igual a 10mV/s, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica. Resultados coletados para materiais sintetizados por RF sputtering utilizando composição de atmosfera de síntese de O_2 em Ar de 3% (v/v).108

Figura 56: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio amorfo, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica e velocidade de varredura de 5 mV/s. (a) caracterização transfer ($V_{ds}= 0.5V$) (b) caracterização output ($V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2V, 1.3V, 1.4V$ e $1.5V$). Resultados coletados para materiais sintetizados por RF sputtering utilizando composição de atmosfera de síntese de O_2 em Ar de 6% (v/v).109

Figura 57: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, usando H_2SO_4 1M (aq.) contido por poço de PDMS como interface eletrolítica e velocidade de varredura de 5 mV/s. (a) caracterização output ($V_{gs}= 0 \text{ V}, 0.6 \text{ V}, 0.8 \text{ V}, 0.9 \text{ V}, 1.0 \text{ V}, 1.1\text{V}, 1.2 \text{ V}$) (b) caracterização transfer no sentido direto ($V_{ds}= 0.5\text{V}$).	111
Figura 58: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio de morfologia de granular, velocidade de varredura de potencial igual a 5mV/s, usando o gel iônico LiClO_4SOS como interface eletrolítica como interface eletrolítica.	112
Figura 59: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, usando o gel iônico LiClO_4SOS como interface eletrolítica e velocidade de varredura de 5 mV/s. (a) caracterização transfer ($V_{ds}= 0.5\text{V}$) (b) caracterização output ($V_{gs}= 0 \text{ V}, 0.6 \text{ V}, 0.8 \text{ V}, 0.9 \text{ V}, 1.0 \text{ V}, 1.1\text{V}, 1.2 \text{ V}$).	112
Figura 60: Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$, utilizando carbono ativado como eletrodo gate. Velocidade de varredura de 10 mV/s, para medidas realizadas em diversas composições atmosféricas de concentrações de H_2 em N_2	114
Figura 61: Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$, utilizando fio de Pt como eletrodo gate. Velocidade de varredura de 10 mV/s, para medidas realizadas em diversas composições atmosféricas de concentrações de H_2 em N_2	115
Figura 62: Representação esquemática do processo de dopagem química direta de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquidos iônicos (L.I.) em atmosfera de H_2 por processo de dupla injeção de prótons e elétrons.	116
Figura 63: Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$, utilizando fio de Pt como eletrodo gate. Velocidade de varredura de 10 mV/s, para medidas realizadas em diversas composições atmosféricas de concentrações de O_2 em N_2	116
Figura 64: Característica transfer de transistores de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico $[\text{HMIM}][\text{PF}_6]$. $V_{ds}=1\text{V}$, velocidade de 20 mV/s. Corrente <i>drain</i> (coluna esquerda) e Corrente <i>gate</i> (coluna direita) em função de	

V_{gs} em diferentes composições atmosféricas (v/v) de: (a), (b) H_2 em N_2 (c)(d) O_2 em N_2118

Figura 65: Característica transistor transiente de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico [HMIM][PF₆] (exposição a H_2 e N_2) em configuração de duas pontas (sem *gate*) e transistor. Um potencial de $V_{ds}=1V$ foi mantido constante nas duas configurações. (a) (linha preta) Resposta da corrente *drain* e (linha vermelha) corrente *gate* para a configuração transistor operando com $V_{gs}=2V$. (linha azul) Corrente *drain* para a configuração de duas pontas. (b) Composição atmosférica em função do tempo durante os experimentos.120

Figura 66: Caracterização transiente de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico [HMIM][PF₆] (exposição a H_2 e N_2) em configuração de transistor. Um potencial de $V_{ds}=1V$ foi mantido constante. (a) (linha preta) Resposta da corrente *drain* e (linha vermelha) corrente *gate* para a configuração transistor operando com $V_{gs}=2V$. (b) Composição atmosférica em função do tempo durante os experimentos.122

Figura 67: (a) Imagem de microscopia óptica de um EG-TFT de WO_3 monoclinico de morfologia de partículas com interface iônica de gota de [EMIM][TFSI], em meio líquido, posicionado no microscópio de força atômica. A ponta está posicionada no canal do transistor. (b) Imagem de AFM (modo contato) do filme, coletada no canal do transistor indicado na imagem (a).124

Figura 68: (a) Imagem de AFM (modo contato) de um grão do filme, sob gota de [EMIM][TFSI]. (b) Perfil Força-distância coletado no ponto indicado pelo círculo na figura (a): (curva vermelha) aproximação e (curva azul) retratação.125

Figura 69: (a) Histograma bidimensional de 50 perfis de força-distância coletados na interface WO_3 /[EMIM][TFSI]. (b) Histograma de separação gerado a partir da figura (a) por meio da contagem de frequência na escala logarítmica. ...126

Figura 70: Mapa linear de histogramas, coletados em 3 grãos de WO_3 com interface de [EMIM][TFSI]: (a) Imagem de AFM (modo contato) indicando as posições aonde os perfis de força-distância foram coletados. (b) Mapa formado a partir dos perfis de força-distância coletados nos pontos 1 a 20 na figura (a). Linhas verticais foram adicionadas para visualização da correspondência espacial entre as duas imagens.128

Figura 71: Imagem de AFM (modo contato) da interface WO_3 / [EMIM][TFSI]. O círculo vermelho indica a posição em que foram coletados os perfis de força-

distância da análise transistor “in-operando” discutidas nesta seção. A posição escolhida foi na borda de um grão, próxima a um poro.	130
Figura 72: Caracterização transistor transiente durante as medidas de AFM in-operando, com $V_{ds} = 0.2$ constante, e programa de V_{gs} em degraus. Valores em função do tempo: (a) Corrente <i>drain</i> (b) Corrente <i>gate</i> , (c) potencial V_{gs}	131
Figura 73: (Linha superior) Histogramas bidimensionais coletados com o transistor operando em: (a) $V_{gs}=0V$ e (b) $V_{gs}= 1.25V$. (Linha inferior) histogramas de separação em diferentes potenciais <i>gate</i> : (c) Histogramas coletados em cada degrau de potencial. (d) Histogramas coletados em $V_g= 0V$ antes e após o programa de potencial e histograma coletado no maior potencial estudado ($V_{gs}= 1.2V$). Algumas curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. Resultados coletados na borda de um grão, próximo a poros.	132
Figura 74: Exemplos de histogramas de separação, juntamente com picos de ajuste gaussiano, para os resultados coletados em (a) $V_{gs}= 0V$ e (b) $V_{gs}= 1.25V$. Resultados coletados na borda de um grão, próximo a poros.	133
Figura 75: Distância de separação das camadas iônicas calculados a partir de ajustes gaussianos dos histogramas de separação e corrente-dreno em função do potencial V_{gs} aplicado (último ponto é novamente $V_{gs}=0$). (a) primeira e segunda camadas (b) terceira e quarta camadas. Resultados coletados na borda de um grão, próximo a poros.	134
Figura 76: Imagem de AFM (modo contato) da interface $WO_3/[EMIM][TFSI]$. O círculo vermelho indica a posição em que foram coletados os perfis de força-distância da análise transistor “in-operando” discutidas nesta seção. A posição escolhida foi na região central do grão.	135
Figura 77: Caracterização transistor transiente durante as medidas de AFM in-operando, com $V_{ds} = 0.2$ constante, e programa de V_{gs} em degraus. Valores em função do tempo: (a) Corrente <i>drain</i> (b) Corrente <i>gate</i> , (c) potencial V_{gs}	135
Figura 78: Histogramas de separação em diferentes potenciais <i>gate</i> : (a) Histogramas coletados em cada degrau de potencial. (b) Histogramas coletados sem potencial <i>gate</i> antes e após o programa de potencial e histograma coletado no maior potencial estudado ($V_{gs}= 1.2V$). Algumas curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. Resultados coletados no centro de um grão.	136

Figura 79: Exemplos de histogramas de separação, juntamente com picos de ajuste gaussiano, para os resultados coletados em (a) $V_{gs} = 0V$ e (b) $V_{gs} = 1.25V$. Resultados coletados no centro de um grão.....137

Figura 80: Distância de separação das camadas iônicas calculados a partir de ajustes gaussianos dos histogramas de separação e corrente-dreno em função do potencial V_{gs} aplicado. (a) primeira e segunda camadas (b) terceira e quarta camadas. Resultados coletados no centro de um grão.....138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e eletroquímicas de alguns dos líquidos iônicos. Fonte: extraído de ⁽⁴⁹⁾	42
Tabela 2: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes granulares de WO ₃	72
Tabela 3: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes compostos por nanofibras de WO ₃	75
Tabela 4: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes compostos por nanoplacas de WO ₃	78
Tabela 5: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes mesoporosos particulados de WO ₃	81
Tabela 6: Análise XPS dos materiais sintetizados por RF sputtering reativo, em diversas composições de atmosfera de síntese. Quantificação das razões atômicas entre as espécies W ⁶⁺ /W ⁵⁺ e O/W _{total}	84
Tabela 7: Espessura dos filmes (t) determinada por FIB, volume específico determinado por BET (u), densidade mássica determinada por RBS (ρ) e área superficial disponível para a dopagem de cada material (S).	86
Tabela 8: Figuras de mérito obtidas a partir das caracterizações transistor dos materiais com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI]SOS. Valores calculados considerando tanto a área superficial total obtida por BET (S) e a área geométrica (S _{geo}). Valores obtidos para limite de integração em V _{gs} = 0.9 V (regime eletroquímico).	95
Tabela 9: Figuras de mérito obtidas a partir das caracterizações transistor dos materiais com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI]SOS. Valores calculados considerando tanto a área superficial total obtida por BET (S) e a área geométrica (S _{geo}). Valores obtidos para limite de integração em V _{gs} = 1.2V (varredura total).	95
Tabela 10: Figuras de mérito obtidas a partir das caracterizações transistor dos materiais com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI]SMS. Valores calculados considerando tanto a área superficial total obtida por BET (S) e a área	

geométrica (S_{geo}). Valores obtidos para limite de integração em $V_{gs} = 0.9 \text{ V}$ (regime eletroquímico).	100
Tabela 11: Figuras de mérito obtidas a partir das caracterizações transistor dos materiais com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI]SMS. Valores calculados considerando tanto a área superficial total obtida por BET (S) e a área geométrica (S_{geo}). Valores obtidos para limite de integração em $V_{gs} = 1.2 \text{ V}$ (varredura total).	
	101
Tabela 12: Características do filme, interface eletrolítica, figuras-de-mérito e mecanismo de operação proposto pelos autores em trabalhos recentes sobre o tópico de transistores de eletrólito de WO_3	
	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	<i>Dispositivos eletroquímicos e aplicações de sustentabilidade</i>	30
2.2	Transistors de Filme Fino (TFT)	30
2.2.1	<i>Curvas características e regimes de operação dos TFTs</i>	33
2.2.2	<i>Figuras de mérito associadas aos TFTs</i>	36
2.2.3	<i>TFTs baseados em óxidos semicondutores de metais (MOS) nanoestruturados</i>	37
2.3	Transistors de filme fino com interface eletrolítica (EG-TFT)	38
2.3.1	<i>Líquidos iônicos e gel iônicos baseados no cátion imidzolium para aplicações em EG-TFTs</i>	41
2.4	Óxidos de Tungstênio e suas aplicações em dispositivos eletroquímicos	43
2.4.1	<i>Métodos de síntese e engenharia de materiais nanoestruturados baseados em WO₃.</i>	46
2.4.2	<i>Histórico de aplicações de WO₃ para EG-TFTs e considerações de mecanismo.</i>	48
2.5	Sensores químicos e sensores de gases	50
2.5.1	<i>Sensores de gases MOS baseados em WO₃</i>	50
2.5.2	<i>Sensores de gases amperométricos baseados em líquidos iônicos.</i>	51
2.5.3	<i>Sensores de gases baseados em FETs e EG-TFTs.</i>	51
2.6	Caracterização <i>in-operando</i> de dispositivos eletroquímicos	52
2.6.1	<i>Estudo de interface de líquidos iônicos por microscopia de força atômica.</i>	53
3	OBJETIVOS DA TESE	55
4	METODOLOGIA	56
4.1	Visão geral dos dispositivos	56
4.2	Microfabricação dos substratos	57
4.3	Síntese dos materiais de WO₃ e deposição dos filmes no canal dos dispositivos.	59
4.3.1	<i>Síntese de materiais de WO₃ hexagonal de morfologia granular por processo sol-gel</i>	59

4.3.2	<i>Síntese de materiais de WO₃ monoclinico de morfologia de nanopartículas por processo sol-gel</i>	60
4.3.3	<i>Síntese de materiais de WO₃ hexagonal de morfologia de nanofibras por processo hidrotermal assistido por micro-ondas.</i>	60
4.3.4	<i>Síntese de materiais de WO₃ monoclinico de morfologia de nanoplacas por processo hidrotermal assistido por micro-ondas.</i>	61
4.3.5	<i>Síntese de materiais de WO₃ amorfo por processo de RF-sputtering.</i>	62
4.4	Fabricação das interfaces eletrolíticas e eletrodos gate.	62
4.4.1	<i>Líquidos iônicos puros</i>	62
4.4.2	<i>Gel iônico [EMIM][TFSI] SOS</i>	63
4.4.3	<i>Gel iônico [EMIM][TFSI] SMS</i>	63
4.4.4	<i>Solução aquosa de H₂SO₄</i>	63
4.4.5	<i>Gel iônico de LiClO₄SOS</i>	63
4.4.6	<i>Eletrodos gate de carbono ativado</i>	64
4.5	Caracterização dos materiais.	64
4.5.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</i>	64
4.5.2	<i>Feixe de íons focalizados e Microscopia eletrônica de feixe-duplo (FIB/SEM)</i>	65
4.5.3	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	65
4.5.4	<i>Difratometria de raios X (XRD)</i>	65
4.5.5	<i>Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)</i>	66
4.5.6	<i>Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)</i>	66
4.5.7	<i>Análise de Área Superficial por Isotermas de Absorção.</i>	67
4.6	Caracterização Eletroquímica e caracterização de dispositivos	67
4.6.1	<i>Voltametria cíclica em configuração de dispositivo</i>	67
4.6.2	<i>Caracterização transistor</i>	68
4.6.3	<i>Caracterização eletroquímica e de dispositivo em ambiente com atmosfera controlada variável</i>	68
4.7	Microscopia de Força Atômica (AFM) em fase líquida <i>in-operando</i>.	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	Caracterização morfológica e estrutural dos materiais estudados	71
5.1.1	<i>Filmes de WO₃ hexagonal de morfologia Granular sintetizado por processamento de solução de PPTA.</i>	71

5.1.2	<i>Filmes de WO₃ hexagonal de morfologia de nanofibras sintetizadas por método hidrotermal assistido por micro-ondas.</i>	74
5.1.3	<i>Filmes de WO₃ monoclinico de morfologia de nanoplacas sintetizadas por método hidrotermal assistido por micro-ondas.</i>	77
5.1.4	<i>Filmes de WO₃ monoclinico de morfologia de nanopartículas sintetizadas por método sol-gel.</i>	80
5.1.5	<i>Filmes amorfos de óxido de tungstênio depositados por métodos físicos de sputtering em atmosferas oxidantes diversas.</i>	81
5.2	Caracterização eletroquímica e performance de dispositivos EG-TFTs baseados em filmes cristalinos multi-morfologia de WO₃ com interfaces eletrolíticas de géis iônicos	85
5.2.1	<i>Caracterização por voltametria realizada em configuração de dispositivo.</i>	86
5.2.2	<i>Desempenho do dispositivo de filmes de WO₃ com interface com o gel iônico [EMIM][TFSI] SOS.</i>	89
5.2.3	<i>Performance de dispositivo de filmes de WO₃ com interface com o gel iônico [EMIM][TFSI]-SMS.</i>	96
5.3	Caracterização de outros dispositivos EG-TFTs baseados em filmes de WO₃ com diferentes interfaces eletrolíticas	103
5.3.1	<i>Dispositivos baseados em Filmes de WO₃ cristalino com interface eletrolítica de líquido iônico [EMIM][TFSI]</i>	103
5.3.2	<i>Dispositivos baseados em Filmes de WO₃ amorfo; com interface eletrolítica de líquido iônico [EMIM][TFSI].</i>	106
5.3.3	<i>Dispositivos baseados em Filmes de WO₃ policristalino com interfaces eletrolítica contendo íons de raio iônico reduzido (H⁺, Li⁺).</i>	110
5.4	EG-TFTs em diferentes atmosferas: Aplicação de transistors baseados em filmes de WO₃ com interface eletrolítica para detecção de gases.	113
5.4.1	<i>Caracterização dos efeitos de dopagem do canal de WO₃ em atmosfera de H₂ por voltametria cíclica e medidas transistor.</i>	113
5.4.2	<i>Caracterização transiente dos efeitos de dopagem em atmosfera de H₂ com e sem a aplicação de potencial gate.</i>	118
5.4.3	<i>Caracterização transiente dos efeitos de dopagem e reversibilidade em atmosferas de H₂ e O₂.</i>	121
5.5	Estudo <i>in-operando</i> da organização das camadas iônicas em EG-TFTs baseado em filmes de WO₃ por microscopia de força atômica.	123

5.5.1	<i>Propriedades da interface WO₃/[EMIM][TFSI] caracterizadas por perfil força-distância.</i>	124
5.5.2	<i>Caracterização in-operando da interface WO₃/[EMIM][TFSI] em um EG-TFT por perfil força-distância: Região próxima aos poros</i>	129
5.5.3	<i>Caracterização in-operando da interface WO₃/[EMIM][TFSI] em um EG-TFT por perfil força-distância: Região central do grão.</i>	134
6	CONCLUSÃO	140
7	BIBLIOGRAFIA	142

1 INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos são parte integral da vida de milhões de pessoas, estando presentes em diversos aspectos delas. Desde smartphones, computadores, até diagnósticos de doenças, a era da informação é praticamente conduzida e intermediada por meio da tecnologia de semicondutores aplicada a sistemas funcionais. Dispositivos eletroquímicos, por sua vez, estão presentes nos componentes que fornecem energia, possibilitando a miniaturização das tecnologias, com baterias e supercapacitores.

O transistor de efeito de campo (FET) é a base de grande parte do processamento digital. Seu princípio de operação é o uso de um campo elétrico para controlar a condutividade de um semicondutor, de modo que a corrente elétrica pode ser usada como sinal de informação. Apesar do silício ser largamente dominante em termos do semicondutor utilizado, existe uma busca por arquiteturas que permitam o uso de outros materiais. Isso foi acentuado com o advento da nanotecnologia, que trouxe consigo várias novas possibilidades com materiais nanoestruturados, com propriedades desejadas para expandir as aplicações tradicionais desses dispositivos.

Uma estratégia emergente para viabilizar o uso de diferentes semicondutores para aplicação em transistors, é o campo da iontrônica, que estuda o uso de abordagens eletroquímicas para operar dispositivos baseados em semicondutores. O transistor de filme fino com interface eletrolítica (EG-TFT) é o dispositivo iontrônico central. Ele opera utilizando a formação de uma dupla camada elétrica e reações eletroquímicas como mecanismos para a modulação da condutividade de um semicondutor. O uso de interfaces eletrolíticas é particularmente promissor para aplicações de baixo consumo de energia (dispositivos mais sustentáveis) e para integração de multi-funções, tais como sensores, transistores fotosensitivos, interfaces biológicas, telas, entre outras.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de EG-TFTs baseados em trióxido de tungstênio (WO_3). Esse material apresenta potencial de apresentar transformações eletroquímicas reversíveis e passar por transição metal-semicondutor, sendo um candidato muito promissor para essas aplicações. Para isso, utilizou-se uma diversidade de filmes de óxido de tungstênio com propriedades específicas (morfologia, fase, composição química) e diferentes eletrólitos (soluções

eletrolíticas, líquidos iônicos e géis iônicos). Os materiais foram caracterizados detalhadamente e buscou-se associar o desempenho dos dispositivos com mecanismos que explicassem a correlação com a estrutura dos materiais.

A estrutura deste trabalho seguiu a seguinte ordem:

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos principais temas abordados. Transistores de efeito de campo, arquitetura de transistores de filme fino e sua operação, a abordagem de interfaces eletrolíticas para transistores iontrônicos. Considerações sobre trióxido de tungstênio, sua obtenção e aplicações em dispositivos eletroquímicos. Sensores químicos e sensores de gases baseados em dispositivos eletrônicos, eletroquímicos e iontrônicos; medidas in-operando de interfaces eletrolíticas com foco em caracterização de camadas iônicas por microscopia de força atômica.

O capítulo 3 apresenta os objetivos que motivaram o trabalho.

O capítulo 4 apresenta a metodologia experimental, com breves resumos das técnicas empregadas.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos. Primeiramente a caracterização estrutural morfológica e elementar dos materiais derivados do WO_3 sintetizados e um estudo sistemático a partir de desses materiais em EG-TFTs com interface de géis iônicos e líquidos iônicos discutindo o efeito dessas propriedades no desempenho dos dispositivos. Em seguida estudos de operação de EG-TFTs realizados em atmosferas variáveis (composta por diferentes quantidades de H_2 , O_2 e N_2) com experimentos transientes propondo futuras aplicações de novos sensores de gases para essas espécies usando a arquitetura EG-TFT. Por fim a caracterização da estrutura da dupla camada elétrica por meio de microscopia de força atômica durante a operação do dispositivo junto com a discussão da correlação entre morfologia das estruturas, potencial aplicado e posição e forma da dupla camada elétrica.

O capítulo 6 apresenta as principais conclusões derivadas dos trabalhos.

6 CONCLUSÃO

Foram sintetizados filmes de óxido de tungstênio (WO_3) com diversas características estruturais, morfológicas e composicionais. Os resultados de diferentes técnicas de caracterização demonstraram que eles eram compostos por materiais hexagonais de morfologia granular e de nanofibras, materiais monoclinicos com morfologia de nanoplacas e nanopartículas e materiais amorfos de morfologia de filmes de baixa rugosidade.

Os dispositivos de arquitetura EG-TFT utilizando os materiais granulares, nanofibras e nanoplacas com interface eletrolítica dos géis iônicos [EMIM][TFSI]SOS e [EMIM][TFSI]SMS apresentaram figuras de méritos próprias de dispositivos dessa natureza, tanto para densidade de carga, mobilidade iônica e modulação on/off. O sistema estudado que atingiu melhor desempenho, composto pelos materiais de morfologia de nanoplacas e gel [EMIM]TFSI]SOS, apresentou modulação na casa de 10^4 e mobilidade no regime linear de cerca de $1.2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ mesmo operando em potenciais inferiores a 1.2V, o que indicou o potencial desse sistema para aplicações de dispositivos de baixo consumo energético. Estudos de voltametria em configuração de dispositivo, juntamente com os resultados de transistor mostraram que esses dispositivos operaram em dois regimes: um dominado por dopagem eletroquímica intermediada por injeção de prótons, e outro com uma dopagem química direta a partir de espécies de H_2 geradas eletroquimicamente. A comparação entre os dispositivos de morfologias distintas permitiu a conclusão que apesar dos regimes eletroquímicos serem semelhantes, a modulação total foi influenciada pela morfologia dos materiais devido a facilidade no transporte de corrente elétrica no estado solido entre os eletrodos *source* e *drain*.

O estudo de EG-TFTs baseados na interface do material de morfologia granular e o liquido iônico [HIMIM][PF_6] na presença dos gases H_2 e O_2 permitiu o melhor entendimento dos efeitos de dopagem química direta. Particularmente, se observou que a dopagem por conta de H_2 foi possível e altamente favorecida se eletrodos que catalisam a oxidação dessa espécie (Pt, por exemplo) fossem utilizados. Apesar do O_2 não ter interferido diretamente nas correntes eletroquímicas, ele atuou revertendo a dopagem química direta com H_2 . A resposta na modulação transiente da corrente no canal do semicondutor na presença de H_2 foi de até quatro

ordens de grandeza, indicando que essa abordagem pode ser futuramente estudada para aplicações em sensores desta espécie.

Um estudo in-operando de EG-TFTs baseados na interface do material de morfologia de nanopartículas e do líquido iônico [EMIM][TFSI] indicou que os íons de líquidos iônicos formam um arranjo de camadas na superfície do WO_3 . Mesmo sem aplicar potencial eletroquímico, foi observado que a primeira camada correspondeu a aproximadamente a dimensão de um cátion. Observou-se que essa estrutura era regular mesmo ao longo da distribuição rugosa entre diferentes grãos de WO_3 . Durante a operação do dispositivo, observou-se que a aplicação de potencial pôde levar ao deslocamento das camadas para uma posição mais próxima superfície, mas esse fenômeno foi observado mais em regiões no topo de grãos ao invés das bordas próximas a poros.

7 BIBLIOGRAFIA

1. SPANGENBERG, J. H. Sustainability science: A review, an analysis and some empirical lessons. **Environmental Conservation**, v. 38, n. 3, p. 275–287, 2011.
2. KATES, R. W. ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT: Sustainability Science. **Science**, v. 292, n. 5517, p. 641–642, 2001.
3. GONZÁLEZ, A.;GOIKOLEA, E.;BARRENA, J. A.;MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 58, p. 1189–1206, 2016.
4. BISRI, S. Z.;SHIMIZU, S.;NAKANO, M.;IWASA, Y. Endeavor of Iontronics: From Fundamentals to Applications of Ion-Controlled Electronics. **Advanced Materials**, v. 29, n. 25, p. 1–48, 2017.
5. JANSON, P.;GABRIELSSON, E. O.;LEE, K. J.;BERGGREN, M.;SIMON, D. T. An Ionic Capacitor for Integrated Iontronic Circuits. **Advanced Materials Technologies**, v. 1800494, p. 1–6, 2019.
6. DASGUPTA, S. et al. Printed and electrochemically gated, high-mobility, inorganic oxide nanoparticle FETs and their suitability for high-frequency applications. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 23, p. 4909–4919, 2012.
7. CHUN, H.;CHUNG, T. D. Iontronics. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 441–462, 2015.
8. PANZER, M. J.;FRISBIE, C. D. Exploiting ionic coupling in electronic devices: Electrolyte-gated organic field-effect transistors. **Advanced Materials**, v. 20, n. 16, p. 3176–3180, 2008.
9. CICOIRA, F.;SANTATO, C. **Organic Electronics: Emerging Concepts and Technologies. Organic Electronics** New York: Wiley, 2013. 321p.
10. TARABELLA, G. et al. New opportunities for organic electronics and bioelectronics: ions in action. **Chemical Science**, v. 4, n. 4, p. 1395, 2013.
11. ORTIZ-CONDE, A. et al. A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods. **Microelectronics Reliability**, v. 42, n. 4–5, p. 583–596, 2002.
12. YIN, H.;YAO, J. Advanced Transistor Process Technology from 22- to 14-nm Node. *in* YEAP K. H. **Complementary Metal Oxide Semiconductor** 1.ed. London: IntechOpen, 2018 p. 11-26
13. ARNOLD, M. S.;AVOURIS, P.;PAN, Z. W.;WANG, Z. L. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 659–663, 2003.
14. RAMGIR, N. S.;YANG, Y.;ZACHARIAS, M. Nanowire-based sensors. **Small**, v. 6, n. 16, p. 1705–1722, 2010.
15. FORTUNATO, E.;BARQUINHA, P.;MARTINS, R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. **Adv. Mater.**, v. 24, n. 22, p. 2945–2986, 2012.
16. TAUR, Y. et al. CMOS scaling into the nanometer regime. **Proceedings of the IEEE**, v. 85, n. 4, p. 486–503, 1997.
17. INTEL. **Transistors to Transformations From Sand to Circuits—How Intel Makes Chips**. p. 20, Disponível em: <<https://www.intel.com/content/dam/www/public/us/en/documents/corporate-information/museum-transistors-to-transformations-brochure.pdf>>. Acesso em

- 16/03/2019.
18. WALLACE, R. M.;MCINTYRE, P. C.;KIM, J.;NISHI, Y. Atomic layer deposition of dielectrics on ge and III-V materials for ultrahigh performance transistors. **MRS Bulletin**, v. 34, n. 7, p. 493–503, 2009.
 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. TIXIER-MITA, A. et al. Review on thin-film transistor technology, its applications, and possible new applications to biological cells. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 4S, p. 1–9, 2016.
 21. WEIMER, P. K. The TFT A New Thin-Film Transistor. **PROCEEDINGS OF THE IRE**, v. 50, p. 1462–1469, 1962.
 22. HUANG, H. et al. Metal oxide nanowire transistors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 27, p. 13428–13445, 2012.
 23. PATERSON, A. F.;ANTHOPOULOS, T. D. Enabling thin-film transistor technologies and the device metrics that matter. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–4, 2018.
 24. CORREIA, ANA PAULA PINTO, C. B.;PEDRO MIGUEL, G.;PALMA, J. C. DA. Thin-Film Transistors. in *A Second-Order $\Sigma\Delta$ ADC Using Sputtered IGZO TFTs* p. 5–16, (Springer International Publishing), 2016.
 25. NASR, B. **Electrochemical Gating of Oxide Nanowire Transistors at Low Operating Voltage**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia)- Technische Universität Darmstadt. Darmstadt. 2013.
 26. ZAUMSEIL, J.;SIRRINGHAUS, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 1296–1323, 2007.
 27. POKROPIVNY, V. V.;SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, n. 5–8, p. 990–993, 2007.
 28. SHAO, Y.;XIAO, X.;WANG, L.;LIU, Y.;ZHANG, S. Anodized ITO thin-film transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 26, p. 4170–4175, 2014.
 29. KIM, Y.-H. et al. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol–gel films. **Nature**, v. 489, n. 7414, p. 128–132, 2012.
 30. KOO, S. M.;LI, Q.;EDELSTEIN, M. D.;RICHTER, C. A.;VOGEL, E. M. Enhanced channel modulation in dual-gated silicon nanowire transistors. **Nano Letters**, v. 5, n. 12, p. 2519–2523, 2005.
 31. KEEM, K. et al. Fabrication and device characterization of omega-shaped-gate ZnO nanowire field-effect transistors. **Nano letters**, v. 6, n. 7, p. 1454–8, 2006.
 32. LIU, X. et al. Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p. 1919–1924, 2004.
 33. HERLOGSSON, L. **Electrolyte-Gated Organic Thin-Film Transistors**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). *Linköping University*. Norrköping 2011.
 34. FUJIMOTO, T.;AWAGA, K. Electric-double-layer field-effect transistors with ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 8983, 2013.
 35. CICOIRA, F.;SANTATO, C. Organic light emitting field effect transistors:

- Advances and perspectives. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 17, p. 3421–3434, 2007.
36. LEIGHTON, C. Electrolyte-based ionic control of functional oxides. **Nature Materials**, v. 18, n. 1, p. 13–18, 2019.
 37. NASR, B. et al. High-Speed, low-voltage, and environmentally stable operation of electrochemically gated zinc oxide nanowire field-effect transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 14, p. 1750–1758, 2013.
 38. SUN, J.;HUANG, W.;QIAN, C.;YANG, J.;GAO, Y. Mobility enhancement of SnO₂ nanowire transistors gated with a nanogranular SiO₂ solid electrolyte. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 3, p. 1084–1088, 2014.
 39. VALITOVA, I. et al. Photolithographically Patterned TiO₂ Films for Electrolyte-Gated Transistors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 23, p. 14855–14862, 2016.
 40. NATH, R.;RAYCHAUDHURI, A. K. Control of co-existing phases and charge transport in a nanostructured manganite film by field effects with an electric double layer as the gate dielectric. **RSC Adv.**, v. 5, n. 71, p. 57875–57882, 2015.
 41. XIE, W.;ZHANG, X.;LEIGHTON, C.;FRISBIE, C. D. 2D Insulator-Metal Transition in Aerosol-Jet-Printed Electrolyte-Gated Indium Oxide Thin Film Transistors. **Advanced Electronic Materials**, v. 3, n. 3, p. 1600369-1600373, 2017.
 42. ALTENDORF, S. G. et al. Facet-Independent Electric-Field-Induced Volume Metallization of Tungsten Trioxide Films. **Advanced Materials**, v. 28, n. 26, p. 5284–5292, 2016.
 43. SUN, J.;LIU, H.;JIANG, J.;LU, A.;WAN, Q. Low-voltage transparent SnO₂ nanowire transistors gated by microporous SiO₂ solid-electrolyte with improved polarization response. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 37, p. 8010–8015, 2010.
 44. KATASE, T.;ONOZATO, T.;HIRONO, M.;MIZUNO, T.;OHTA, H. A transparent electrochromic metal-insulator switching device with three-terminal transistor geometry. **Scientific Reports**, v. 6, 1–9, 2016.
 45. MOONEN, P. F.;YAKIMETS, I.;HUSKENS, J. Fabrication of transistors on flexible substrates: From mass-printing to high-resolution alternative lithography strategies. **Advanced Materials**, v. 24, n. 41, p. 5526–5541, 2012.
 46. ZONG, X.;ZHU, R. ZnO nanorod-based FET biosensor for continuous glucose monitoring. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 2448–2453, 2018.
 47. SINGH, M. et al. Bio-sorbable, liquid electrolyte gated thin-film transistor based on a solution-processed zinc oxide layer. **Faraday Discussions**, v. 174, p. 383–398, 2014.
 48. DU, H.;LIN, X.;XU, Z.;CHU, D. Electric double-layer transistors: a review of recent progress. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 17, p. 5641–5673, 2015.
 49. ZHENG, D.;DONG, L.;HUANG, W.;WU, X.;NIE, N. A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 47–68, 2014.
 50. SAYAGO, J. Advances and Towards Electrolyte-Gated Organic Light-Emitting Transistors: Advances and Challenges. *in* **Organic Electronics** ed.1. New York.: Willey, 2013. Cap 9. p. 215-232.
 51. ZARE BIDOKY, F.;HYUN, W. J.;SONG, D.;FRISBIE, C. D. Printed, 1 V

- electrolyte-gated transistors based on poly(3-hexylthiophene) operating at >10 kHz on plastic. **Applied Physics Letters**, v. 113, n. 5, p. 1–4, 2018.
52. LE BIDEAU, J.;VIAU, L.;VIOUX, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 907–925, 2011.
 53. LEE, J. et al. Ion gel-gated polymer thin-film transistors: Operating mechanism and characterization of gate dielectric capacitance, switching speed, and stability. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8972–8981, 2009.
 54. CHO, J. H. et al. High-capacitance ion gel gate dielectrics with faster polarization response times for organic thin film transistors. **Advanced Materials**, v. 20, n. 4, p. 686–690, 2008.
 55. YANG, H. M. et al. Physically Cross-Linked Homopolymer Ion Gels for High Performance Electrolyte-Gated Transistors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 10, p. 8813–8818, 2017.
 56. ZHENG, H. et al. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 12, p. 2175–2196, 2011.
 57. RAMANA, C. V.;UTSUNOMIYA, S.;EWING, R. C.;JULIEN, C. M.;BECKER, U. Structural stability and phase transitions in WO₃ thin films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 21, p. 10430–10435, 2006.
 58. CONG, S.;GENG, F.;ZHAO, Z. Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications. **Advanced Materials**, v. 28, p. 10518–10528, 2016.
 59. CHEN, H. et al. Gasochromic effect and relative mechanism of WO₃ nanowire films. **Nanotechnology**, v. 18, n. 20, p. 1–6, 2007.
 60. GUÉRY, C.;CHOQUET, C.;DUJEANCOURT, F.;TARASCON, J. M.;LASSÈGUES, J. C. Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, n. 3, p. 199–207, 1997.
 61. BALAJI, S.;DJAOUED, Y.;ALBERT, A. S.;FERGUSON, R. Z.;BRÜNING, R. Hexagonal tungsten oxide based electrochromic devices: Spectroscopic evidence for the Li ion occupancy of four-coordinated square windows. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1381–1389, 2009.
 62. URRETAVIZCAYA, G.;TONUS, F.;GAUDIN, E.;BOBET, J.;CASTRO, F. J. Formation of tetragonal hydrogen tungsten bronze by reactive mechanical alloying. v. 180, p. 2785–2789, 2007.
 63. SUN, W. et al. High Surface Area Tunnels in Hexagonal WO₃. **Nano Letters**, v. 15, n. 7, p. 4834–4838, 2015.
 64. ADHIKARI, S.;SARKAR, D. High efficient electrochromic WO₃ nanofibers. **Electrochimica Acta**, v. 138, p. 115–123, 2014.
 65. OI, J.;KISHIMOTO, A.;KUDO, T.;HIRATANI, M. Hexagonal tungsten trioxide obtained from peroxo-polytungstate and reversible lithium electro-intercalation into its framework. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 96, n. 1, p. 13–19, 1992.
 66. NIKLASSON, G. A.;BERGGREN, L.;LARSSON, A. Electrochromic tungsten oxide: the role of defects. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 84, p. 315–328, 2004.
 67. ZHANG, J.;TU, J.;XIA, X.;WANG, X.;GU, C. Hydrothermally synthesized WO₃ nanowire arrays with highly improved electrochromic performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 14, p. 5492–5498, 2011.
 68. GU, Z. et al. Controllable Assembly of WO₃ Nanorods / Nanowires into Hierarchical Nanostructures. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 23829–23836,

- 2006.
69. YANG, J.;LI, W.;LI, J.;SUN, D.;CHEN, Q. Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical properties of vertically aligned tungsten trioxide (hydrate) plate-like arrays fabricated directly on FTO substrates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17744–17752, 2012.
 70. YANG, B.;ZHANG, Y.;DRABAREK, E.;BARNES, P. R. F.;LUCA, V. Enhanced photoelectrochemical activity of sol-gel tungsten trioxide films through textural control. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5664–5672, 2007.
 71. ZHAO, Z. G.;MIYAUCHI, M. Shape modulation of Tungstic acid and tungsten oxide hollow structures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6539–6546, 2009.
 72. ZHENG, F.;MAN, W.;GUO, M.;ZHANG, M.;ZHEN, Q. Effects of morphology, size and crystallinity on the electrochromic properties of nanostructured WO₃ films. **CrystEngComm**, v. 17, n. 29, p. 5440–5450, 2015.
 73. WANG, J.;WANG, Z.;LIU, C.-J. Enhanced Activity for CO Oxidation over WO₃ Nanolamella Supported Pt Catalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 15, p. 12860–12867, 2014.
 74. MIRTAHERI, B.;SHOKOUHIMEHR, M.;BEITOLLAHI, A. Synthesis of mesoporous tungsten oxide by template-assisted sol-gel method and its photocatalytic degradation activity. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 82, n. 1, p. 148–156, 2017.
 75. PHURUANGRAT, A.;HAM, D. J.;HONG, S. J.;THONGTEM, S.;LEE, J. S. Synthesis of hexagonal WO₃ nanowires by microwave-assisted hydrothermal method and their electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 9, p. 1683–1690, 2010.
 76. ZHANG, J. et al. Vertically aligned tungsten oxide nanorod film with enhanced performance in photoluminescence humidity sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 202, p. 708–713, 2014.
 77. DARMAWI, S. et al. Correlation of electrochromic properties and oxidation states in nanocrystalline tungsten trioxide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 24, p. 15903–15911, 2015.
 78. SALMAOUI, S.;SEDIRI, F.;GHARBI, N.;PERRUCHOT, C.;JOUINI, M. Hexagonal hydrated tungsten oxide nanomaterials: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 634–643, 2013.
 79. LIU, B. et al. Proton exchange growth to mesoporous WO₃·0.33H₂O structure with highly photochromic sensitivity. **Materials Letters**, v. 91, p. 334–337, 2013.
 80. DE TORRESI, S. I. C.;GORENSTEIN, A.;TORRESI, R. M.;VÁZQUEZ, M. V. Electrochromism of WO₃ in acid solutions. An electrochemical, optical and electrogravimetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 318, n. 1–2, p. 131–144, 1991.
 81. WHITTINGHAM, M. S. Hydrogen motion in oxides: from insulators to bronzes. **Solid State Ionics**, v. 168, p. 255–263, 2004.
 82. MENG, X. et al. Electrolyte-Gated WO₃ Transistors: Electrochemistry, Structure, and Device Performance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 37, p. 21732–21738, 2015.
 83. GRANQVIST, C. G. Electrochromic tungsten oxide: Review of progress 1993–1998. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 60, p. 201–262, 2000.
 84. SANTATO, C.;ODZIEMKOWSKI, M.;ULMANN, M.;AUGUSTYNSKI, J.

- Crystallographically oriented mesoporous WO₃ films: Synthesis, characterization, and applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 43, p. 10639–10649, 2001.
85. PECQUENARD, B. et al. Structure of Hydrated Tungsten Peroxides [WO₂ (O₂)H₂O]·nH₂O. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 7, p. 1882–1888, 1998.
 86. OKAMOTO, H.; ISHIKAWA, A.; KUDO, T. Amorphous and Crystalline Peroxopolytungstic Acid Formed from Tungsten and Hydrogen Peroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* v. 62, p. 2723–2724, 1989.
 87. GE, C. et al. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO₃ thin films: Effect of crystallinity. **Thin Solid Films**, v. 653, n. November 2017, p. 119–125, 2018.
 88. SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. Review: Hydrothermal technology for smart materials. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, n. 6, p. 354–376, 2016.
 89. HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. *Microwavew in Nanoparticle Synthesis*. (Wiley, 2013).
 90. SU, X. et al. Synthesis of uniform WO₃ square nanoplates via an organic acid-assisted hydrothermal process. **Materials Letters**, v. 64, n. 10, p. 1232–1234, 2010.
 91. NAVARRO, J. R. G. et al. WO₃ nanorods created by self-assembly of highly crystalline nanowires under hydrothermal conditions. **Langmuir**, v. 30, n. 34, p. 10487–10492, 2014.
 92. SALMAOUI, S.; SEDIRI, F.; GHARBI, N. Characterization of h-WO₃ nanorods synthesized by hydrothermal process. **Polyhedron**, v. 29, n. 7, p. 1771–1775, 2010.
 93. PIMENTA, J. DE O. **Influência Do Tratamento Térmico Assistido Por Pressão Nas Propriedades Óptica E Elétrica Do Trióxido De Tungstênio**. 2015. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2015.
 94. JAYACHANDRAN, M.; VIJAYALAKSHMI, R.; RAVINDRAN, V.; SANJEEVIRAJA, C. Review on WO₃ Thin Films : Materials Properties , Preparation Techniques and Electrochromic Devices. **Transactions of the SAEST**, v. 40, p. 42–61, 2005.
 95. BUCH, V. R.; CHAWLA, A. K.; RAWAL, S. K. Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques. **Materials Today: Proceedings** v. 3, n. 6, p. 1429–1437, 2016.
 96. PISARKIEWICZ, T.; MAZIARZ, W.; RYDOSZ, A.; JANKOWSKI, H.; SOKULSKI, J. Deposition of nanocrystalline WO₃ thin film using magnetron sputtered multilayer structure in view of gas sensor applications. **The 14th International Meeting on Chemical Sensors**, p. 1305–1307, 2012.
 97. CHOU, J. C.; CHIANG, J. L. Ion sensitive field effect transistor with amorphous tungsten trioxide gate for pH sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 62, n. 2, p. 81–87, 2000.
 98. WU, P. M. et al. Synthesis and ionic liquid gating of hexagonal WO₃ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 4, p. 5–9, 2015.
 99. BARQUINHA, P. et al. Flexible and Transparent WO₃ Transistor with Electrical and Optical Modulation. **Advanced Electronic Materials**, v. 1, n. 5, p. 1–7, 2015.
 100. VIOLBARBOSA, C. et al. Transparent conducting oxide induced by liquid electrolyte gating. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 40, p. 11148–11151, 2016.

101. KALHORI, H. et al. Oxygen Vacancy in WO₃ Film-based FET with Ionic Liquid Gating. **Scientific Reports**, v. 7, n. 12253, p. 1–7, 2017.
102. LENG, X. et al. Insulator to metal transition in WO₃ induced by electrolyte gating. **npj Quantum Materials**, v. 2, n. 35, p. 1–7, 2017.
103. WANG, M. et al. Electric-Field-Controlled Phase Transformation in WO₃ Thin Films through Hydrogen Evolution. **Advanced Materials**, v. 1703628, p. 1–7, 2017.
104. JAYAVEL, R. et al. Neuromorphic transistor achieved by redox reaction of WO₃ thin film. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 4S, p. 04FK01, 2018.
105. PAOLESSE, R.;NARDIS, S.;MONTI, D.;STEFANELLI, M.;DI NATALE, C. Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 4, p. 2517–2583, 2017.
106. REHMAN, A.;ZENG, X. Methods and approaches of utilizing ionic liquids as gas sensing materials. **RSC Advances**, v. 5, n. 72, p. 58371–58392, 2015.
107. ENGEL, J.;BISHOP, S. R.;VAYSSIERES, L.;TULLER, H. L. In situ electrical characterization of Anatase TiO₂ quantum dots. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 31, p. 4952–4958, 2014.
108. MOSELEY, P. T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: a review. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 082001, p. 1–15, 2017.
109. HÜBNER, M.;SIMION, C. E.;HAENSCH, A.;BARSAN, N.;WEIMAR, U. CO sensing mechanism with WO₃ based gas sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 151, n. 1, p. 103–106, 2010.
110. KUKKOLA, J. et al. Room temperature hydrogen sensors based on metal decorated WO₃ nanowires. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 90–95, 2013.
111. XIA, H. et al. Au-doped WO₃-based sensor for NO₂ detection at low operating temperature. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 134, n. 1, p. 133–139, 2008.
112. HUANG, K.;ZHANG, Q.;YANG, F.;HE, D. Ultraviolet photoconductance of a single hexagonal WO₃ nanowire. **Nano Research**, p. 1–7, 2010.
113. AGUIR, K.;LEMIRE, C.;LOLLMAN, D. B. B. Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 84, n. 1, p. 1–5, 2002.
114. CHAN, C. C.;HSU, W. C.;CHANG, C. C.;HSU, C. S. Hydrogen incorporation in gasochromic coloration of sol-gel WO₃ thin films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 504–509, 2011.
115. STETTER, J. R.;LI, J. Amperometric gas sensors - A review. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 2, p. 352–366, 2008.
116. KIM, I. D.;ROTHSCHILD, A.;TULLER, H. L. Advances and new directions in gas-sensing devices. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 974–1000, 2013.
117. KOROTCENKOV, G. **Handbook of Gas Sensor Materials v1: Conventional Approaches**. 1 ed. New York: Springer Science, 2014. 454p.
118. SINGH, V. V. et al. Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors and Biosensors. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2012, p. 1–19, 2012.
119. WANG, R.;OKAJIMA, T.;KITAMURA, F.;OHSAKA, T. A Novel Amperometric O₂ Gas Sensor Based on Supported Room-Temperature Ionic Liquid Porous Polyethylene Membrane-Coated Electrodes. **Electroanalysis**, v. 16, n. 12, p.

- 66–72, 2004.
120. JI, X. et al. Electrochemical ammonia gas sensing in nonaqueous systems: A comparison of propylene carbonate with room temperature ionic liquids. **Electroanalysis**, v. 19, n. 21, p. 2194–2201, 2007.
 121. TONIOLO, R.;DOSSI, N.;PIZZARIELLO, A.;DOHERTY, A. P.;BONTEMPELLI, G. A Membrane Free Amperometric Gas Sensor Based on Room Temperature Ionic Liquids for the Selective Monitoring of NO x. **Electroanalysis**, v. 24, n. 4, p. 865–871, 2012.
 122. GĘBICKI, J.;KLOSKOWSKI, A.;CHRZANOWSKI, W. Prototype of electrochemical sensor for measurements of volatile organic compounds in gases. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 177, p. 1173–1179, 2013.
 123. SILVESTER, D. S.;ALDOUS, L.;HARDACRE, C.;COMPTON, R. G. An electrochemical study of the oxidation of hydrogen at platinum electrodes in several room temperature ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 18, p. 5000–5007, 2007.
 124. SHARMA, B.;SHARMA, A.;KIM, J. S. Recent advances on H₂sensor technologies based on MOX and FET devices: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 262, p. 758–770, 2018.
 125. LIAO, L. et al. Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors. **Nanotechnology**, v. 20, n. 8, p. 1–6, 2009.
 126. TSAI, F.;WANG, S.;TU, Y.;LIN, T.;LIN, J. Preparation and characteristic of relative humidity sensors based on laterally grown ZnO nanowires using hydrothermal method. **Japanese Journal of Applied Physics** v. 242, n. 2005, p. 1–5, 2010.
 127. CRAMER, T. et al. Water-gated organic field effect transistors – opportunities for biochemical sensing and extracellular signal transduction. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 31, p. 3728–3741, 2013.
 128. BERTO, M. et al. Label free detection of plant viruses with organic transistor biosensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 281, n. June 2018, p. 150–156, 2019.
 129. BIAN, L. et al. Machine-Learning Identification of the Sensing Descriptors Relevant in Molecular Interactions with Metal Nanoparticle-Decorated Nanotube Field-Effect Transistors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, p. 1219–1227, 2018.
 130. BERTO, M. et al. Label free urea biosensor based on organic electrochemical transistors. **Flexible and Printed Electronics**, v. 3, n. 2, p. 1–7, 2018.
 131. DUMITRU, L. M.;MANOLI, K.;MAGLIULO, M.;PALAZZO, G.;TORSI, L. Low-voltage solid electrolyte-gated OFETs for gas sensing applications. **Microelectronics Journal**, v. 45, n. 12, p. 1679–1683, 2014.
 132. SCHORR, N. B.;GOSSAGE, Z. T.;RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. Prospects for single-site interrogation using in situ multimodal electrochemical scanning probe techniques. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 8, p. 89–95, 2018.
 133. BUENO, P. R. Nanoscale origins of super-capacitance phenomena. **Journal of Power Sources**, v. 414, p. 420–434, 2019.
 134. O'CONNELL, M. A.;WAIN, A. J. Combined electrochemical-topographical imaging: A critical review. **Analytical Methods** v. 7, n. 17, p. 6983–6999, 2015.
 135. POLCARI, D.;DAUPHIN-DUCHARME, P.;MAUZEROLL, J. Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 22, p. 13234–13278, 2016.

136. ZHU, L.;CLAUDE-MONTIGNY, B.;GATTRELL, M. Insulating method using cataphoretic paint for tungsten tips for electrochemical scanning tunnelling microscopy (ECSTM). v. 252, p. 1833–1845, 2005.
137. MAGONOV, S.;ALEXANDER, J. Single-pass Kelvin force microscopy and d C /d Z measurements in the intermittent contact: applications to polymer materials . **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, p. 15–27, 2011.
138. VIDU, R.;QUINLAN, F. T.;STROEVE, P. Use of in situ electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM) to monitor cathode surface reaction in organic electrolyte. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 25, p. 6546–6554, 2002.
139. CHENG, H. W. et al. Characterizing the Influence of Water on Charging and Layering at Electrified Ionic-Liquid/Solid Interfaces. **Advanced Materials Interfaces**, v. 2, n. 12, p. 1–9, 2015.
140. BLACK, J. M. et al. Topological defects in electric double layers of ionic liquids at carbon interfaces. **Nano Energy**, v. 15, p. 737–745, 2015.
141. LABUDA, A.;GRÜTTER, P. Atomic force microscopy in viscous ionic liquids. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 28, n. 12, p. 5319–22, 2012.
142. ATKIN, R. et al. AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP] TFSA and [EMIm] TFSA Ionic Liquids with Au (111). **Society**, v. 2, n. 111, p. 13266–13272, 2009.
143. LI, M. G. et al. The electrochemical interface of Ag(111) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid-A combined in-situ scanning probe microscopy and impedance study. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 282–289, 2015.
144. BLACK, J. M. et al. Bias-dependent molecular-level structure of electrical double layer in ionic liquid on graphite. **Nano Letters**, v. 13, n. 12, p. 5954–5960, 2013.
145. BLACK, J. M. et al. Fundamental aspects of electric double layer force-distance measurements at liquid-solid interfaces using atomic force microscopy. **Scientific reports**, n. April, p. 1–12, 2016.
146. JURADO, L. A.;ESPINOSA-MARZAL, R. M. Insight into the Electrical Double Layer of an Ionic Liquid on Graphene. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2017.
147. BLACK, J. M. et al. Role of Electrical Double Layer Structure in Ionic Liquid Gated Devices. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 46, p. 40949–40958, 2017.
148. GEISLER, M.;XIA, Y. Patterning: Principles and some new developments. **Advanced Materials**, v. 16, n. 15, p. 1249–1269, 2004.
149. JIAO, Z.;SUN, X. W.;WANG, J.;KE, L.;DEMIR, H. V. Hydrothermally Grown nanostructured WO₃ Films and Their Electrochromic Characteristics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 28, p. 1–6, 2010.
150. SILVA, R. A. **Estudo Morfológico E De Transporte Eletrônico Em Nanoestruturas De Zno Para Aplicações Em Sensor**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) 2016. Faculdade de Ciências- Câmpus de Bauru. Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2016.
151. WANG, X.;ZHANG, H.;LIU, L.;LI, W.;CAO, P. Controlled morphologies and growth direction of WO₃ nanostructures hydrothermally synthesized with citric acid. **Materials Letters**, v. 130, p. 248–251, 2014.
152. LEE, K. H.;ZHANG, S.;LODGE, T. P.;FRISBIE, C. D. Electrical impedance of

- spin-coatable ion gel films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 13, p. 3315–3321, 2011.
153. WU, F. et al. Protein-crystal interface mediates cell adhesion and proangiogenic secretion. **Biomaterials**, v. 116, n. November, p. 174–185, 2017.
 154. CHEN, J.;FRISBIE, C. D.;BATES, F. B. Lithium perchlorate-doped poly(styrene-b-ethylene oxide-b-styrene) lamellae-forming triblock copolymer as high capacitance, smooth, thin film dielectric. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 10, p. 3903–3908, 2009.
 155. SAYAGO, J.;SOAVI, F.;SIVALINGAM, Y.;CICOIRA, F.;SANTATO, C. Low voltage electrolyte-gated organic transistors making use of high surface area activated carbon gate electrodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 28, p. 5690–5694, 2014.
 156. TANG, H. et al. Conducting polymer transistors making use of activated carbon gate electrodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 969–973, 2015.
 157. EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy**. 1 ed. New York: Springer Science. 2005. 200p.
 158. DÖTSCH, U.;WIECK, A. D. Nanodevices produced with focussed ion beams. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 139, n. 1–4, p. 12–19, 1998.
 159. CAZES, J.; EWING, G. W. **Ewing's Analytical Instrumentation**. 3 ed. New York: Marcel Dekker. 2005. 1325p.
 160. POWELL, C. J.;SEAH, M. P. Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 8, n. 2, p. 735–763, 2002.
 161. PIERRIÉRE, J. Rutherford backscattering spectrometry. **Vacuum**, v. 37, n. 5, p. 429–432, 1987.
 162. GELB, L. D.;GUBBINS, K. E. Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer–Emmett–Teller Analysis Method. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 2097–2111, 2002.
 163. BENTLEY, C. L.;BOND, A. M.;ZHANG, J. Voltammetric Perspectives on the Acidity Scale and H^+ / H_2 Process in Ionic Liquid Media. **Annu. Rev. Anal. Chem.**, v. 11, p. 1–23, 2018.
 164. LI, J. et al. A full-sunlight-driven photocatalyst with super long-persistent energy storage ability. **Scientific reports**, v. 3, n. 2409, p. 1–6, 2013.
 165. LI, H.;SHI, G.;WANG, H.;ZHANG, Q.;LI, Y. Self-seeded growth of nest-like hydrated tungsten trioxide film directly on FTO substrate for highly enhanced electrochromic performance. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 29, p. 11305–11310, 2014.
 166. MA, D.;WANG, H.;ZHANG, Q.;LI, Y. Self-weaving WO₃ nanoflake films with greatly enhanced electrochromic performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 16633–16639, 2012.
 167. KALANUR, S. S.;HWANG, Y. J.;CHAE, S. Y.;JOO, O. S. Facile growth of aligned WO₃ nanorods on FTO substrate for enhanced photoanodic water oxidation activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 10, p. 3479–3488, 2013.
 168. TANISAKI, S. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 15, n. 4, p. 573–

- 581, 1960.
169. VALITOVA, I.;NATILE, M. M.;SOAVI, F.;SANTATO, C.;CICOIRA, F. Tin Dioxide Electrolyte-Gated Transistors Working in Depletion and Enhancement Modes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 42, p. 37013–37021, 2017.
 170. TANG, B.;WHITE, S. P.;FRISBIE, C. D.;LODGE, T. P. Synergistic Increase in Ionic Conductivity and Modulus of Triblock Copolymer Ion Gels. **Macromolecules**, v. 48, n. 14, p. 4942–4950, 2015.
 171. CHEN, B. et al. Stretchable and transparent hydrogels as soft conductors for dielectric elastomer actuators. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 16, p. 1055–1060, 2014.
 172. SHAO, F.;WAN, X.;YANG, Y.;DU, P.;FENG, P. Optimization of chitosan gated electric double layer transistors by combining nanoparticle incorporation and acid doping. **RSC Adv.**, v. 6, n. 111, p. 109803–109808, 2016.
 173. KADAM, P. M. et al. From beads-to-wires-to-fibers of tungsten oxide: Electrochromic response. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 97, n. 2, p. 323–330, 2009.
 174. LEI, Z.;DAI, C.;CHEN, B. Gas solubility in ionic liquids. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1289–1326, 2014.
 175. PERKIN, S. et al. Self-assembly in the electrical double layer of ionic liquids. **Chemical Communications**, v. 47, n. 23, p. 6572–6574, 2011.
 176. JOLLY BOSE, R. et al. Hydrogen sensors based on Pt-loaded WO₃ sensing layers. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 114, n. 6, p. 66002-66007, 2016.
 177. CASTILLERO, P. et al. Formation of Subsurface W⁵⁺ Species in Gasochromic Pt/WO₃ Thin Films Exposed to Hydrogen. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 29, p. 15719–15727, 2017.
 178. SILLARS, F. B.;FLETCHER, S. I.;MIRZAEIAN, M.;HALL, P. J. Variation of electrochemical capacitor performance with room temperature ionic liquid electrolyte viscosity and ion size. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 17, p. 6094–6100, 2012.
 179. ATKIN, R. et al. An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, n. 15, p. 6849–6857, 2011.
 180. SINGH, M. P.;SINGH, R. K.;CHANDRA, S. Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. **Progress in Materials Science**, v. 64, p. 73–120, 2014.