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

Barbosa, Martin Schwellberger
B238e 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.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

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.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara

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

Profª. Drª. MARIA VALNICE BOLDRIN
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Profª. Drª. 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 Arunprabaharan 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 semicondutor. 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 liquido 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 WO_3 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 WO_3 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 semicondutor do tipo n e arquitetura *bottom-gate* (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 semicondutor tipo n como material do canal (n EG-TFT). Arquitetura do dispositivo representado é *top-gated*. 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 [CnMIM]+. 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 monoclínica; (b) fase hexagonal. 44
Figura 12: Sensor de gás H_2 baseado em FET, baseado num mecanismo em que o eletrodo *gate* atua como catalisador. 52
Figura 13: Sistema de caracterização de camadas iônicas de líquidos iônicos ([EMIM][TFSI]) sobre eletrodo de trabalho de Au (WE), *in-operando*, 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 nm) de Si isolada eletricamente. 53
Figura 14: Esquema de secção transversal dos dispositivos EG-TFTs utilizados neste trabalho. (a) Arquitetura *top-gated*, com interface eletrolítica de gel iônico ou líquido iônico puro contido por membrana porosa. (b) Arquitetura side-*gated* com eletrodo *gate* 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) *top-gated* (b) *side-gated*.....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) [HMIM][PF_6] (b) [EMIM][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 *chip-carrier* 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 *in-operando*, com transistor de arquitetura *top-gated* conectado a um *chip-carrier* 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: Difratograma 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: Difratograma 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: Difratograma 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: Difratograma de Raios X dos filmes mesoporosos de WO_3 particulado depositados sobre substrato de Si.....80
Figura 36: Difratograma 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 O_2 em N_2: (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 nanoplacas monoclínicas. 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 nanoplacas monoclínicas. 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}= 0.5V 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). 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}= 0.5V 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). 91
Figura 45: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio monoclínico com morfologia de nanoplacas 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 V, 0.6 V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V) (b) caracterização transfer no sentido direto (V_{ds}= 0.5V). 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 $LiClO_4$SOS como interface eletrolítica como interface eletrolítica. 112
Figura 59: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, usando o gel iônico $LiClO_4$SOS 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). 112
Figura 60: Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico [HMIM][PF6], 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 [HMIM][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 [HMIM][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 [HMIM][PF_6]. V_{ds}=1V, velocidade de 20 mV/s. Corrente *drain* (coluna esquerda) e Corrente *gate* (coluna direita) em função de

V_{gs} em diferente composições atmosféricas (v/v) de: (a), (b) H_2 em N_2 (c)(d) O_2 em N_2. 118
Figura 65: Característica transitor transiente de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico [HMIM][PF_6] (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 as 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][PF_6] (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 as 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 monoclínico 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 *drain* (b) Corrente *gate*, (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 *gate*: (c) Histogramas coletados em cada degrau de potencial. (d) Histogramas coletados em Vg= 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 *drain* (b) Corrente *gate*, (c) potencial V_{gs}. 135
Figura 78: Histogramas de separação em diferentes potenciais *gate*: (a) Histogramas coletados em cada degrau de potencial. (b) Histogramas coletados sem potencial *gate* 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 (υ), 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 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}= 1.2V (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 Dispositivos eletroquímicos e aplicações de sustentabilidade 30

2.2 Transistors de Filme Fino (TFT) 30

2.2.1 *Curvas características e regimes de operação dos TFTs* 33

2.2.2 *Figuras de mérito associadas aos TFTs* 36

2.2.3 *TFTs baseados em óxidos semicondutores de metais (MOS) nanoestruturados* 37

2.3 Transistors de filme fino com interface eletrolítica (EG-TFT) 38

2.3.1 *Líquidos iônicos e gel iônicos baseados no cátion imidzolium para aplicações em EG-TFTs* 41

2.4 Óxidos de Tungstênio e suas aplicações em dispositivos eletroquímicos 43

2.4.1 *Métodos de síntese e engenharia de materiais nanoestruturados baseados em WO_3.* 46

2.4.2 *Histórico de aplicações de WO_3 para EG-TFTs e considerações de mecanismo.* 48

2.5 Sensores químicos e sensores de gases 50

2.5.1 *Sensores de gáses MOS baseados em WO_3* 50

2.5.2 *Sensores de gases amperométricos baseados em líquidos iônicos.* 51

2.5.3 *Sensores de gases baseados em FETs e EG-TFTs.* 51

2.6 Caracterização *in-operando* de dispositivos eletroquímicos 52

2.6.1 *Estudo de interface de líquidos iônicos por microscopia de força atômica.* 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 WO_3 e deposição dos filmes no canal dos dispositivos. 59

4.3.1 *Síntese de materiais de WO_3 hexagonal de morfologia granular por processo sol-gel* 59

4.3.2 *Síntese de materiais de WO_3 monoclínico de morfologia de nanopartículas por processo sol-gel* 60
4.3.3 *Síntese de materiais de WO_3 hexagonal de morfologia de nanofibras por processo hidrotermal assistido por micro-ondas*. 60
4.3.4 *Síntese de materiais de WO_3 monoclínico de morfologia de nanoplacas por processo hidrotermal assistido por micro-ondas.* 61
4.3.5 *Síntese de materiais de WO_3 amorfo por processo de RF-sputtering.* 62
4.4 Fabricação das interfaces eletrolíticas e eletrodos *gate*. 62
4.4.1 *Líquidos iônicos puros* 62
4.4.2 *Gel iônico [EMIM][TFSI] SOS* 63
4.4.3 *Gel iônico [EMIM][TFSI] SMS* 63
4.4.4 *Solução aquosa de H_2SO_4* 63
4.4.5 *Gel iônico de $LiClO_4$SOS* 63
4.4.6 *Eletrodos gate de carbono ativado* 64
4.5 Caracterização dos materiais. 64
4.5.1 *Microscopia eletrônica de varredura (SEM)* 64
4.5.2 *Feixe de íons focalizados e Microscopia eletrônica de feixe-duplo (FIB/SEM)* 65
4.5.3 *Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)* 65
4.5.4 *Difratometria de raios X (XRD)* 65
4.5.5 *Espectroscopia de Fotoelérons (XPS)* 66
4.5.6 *Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)* 66
4.5.7 *Análise de Área Superficial por Isotermas de Absorção.* 67
4.6 Caracterização Eletroquímica e caracterização de dispositivos 67
4.6.1 *Voltametria cíclica em configuração de dispositivo* 67
4.6.2 *Caracterização transistor* 68
4.6.3 *Caracterização eletroquímica e de dispositivo em ambiente com atmosfera controlada variável* 68
4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM) em fase líquida *in-operando*. 69
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 71
5.1 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais estudados 71
5.1.1 *Filmes de WO_3 hexagonal de morfologia Granular sintetizado por processamento de solução de PPTA.* 71

5.1.2 *Filmes de WO_3 hexagonal de morfologia de nanofibras sintetizadas por método hidrotermal assistido por micro-ondas.* 74
5.1.3 *Filmes de WO_3 monoclínico de morfologia de nanoplacas sintetizadas por método hidrotermal assistido por micro-ondas.* 77
5.1.4 *Filmes de WO_3 monoclínico de morfologia de nanopartículas sintetizadas por método sol-gel.* 80
5.1.5 *Filmes amorfos de óxido de tungstênio depositados por métodos físicos de sputtering em atmosferas oxidantes diversas.* 81
5.2 Caracterização eletroquímica e performance de dispositivos EG-TFTs baseados em filmes cristalinos multi-morfologia de WO_3 com interfaces eletrolíticas de géis iônicos 85
5.2.1 *Caracterização por voltametria realizada em configuração de dispositivo.* 86
5.2.2 *Desempenho do dispositivo de filmes de WO_3 com interface com o gel iônico [EMIM][TFSI] SOS.* 89
5.2.3 *Performance de dispositivo de filmes de WO_3 com interface com o gel iônico [EMIM][TFSI]-SMS.* 96
5.3 Caracterização de outros dispositivos EG-TFTs baseados em filmes de WO_3 com diferentes interfaces eletrolíticas 103
5.3.1 *Dispositivos baseados em Filmes de WO_3 cristalino com interface eletrolítica de líquido iônico [EMIM][TFSI]* 103
5.3.2 *Dispositivos baseados em Filmes de WO_3 amorfo; com interface eletrolítica de líquido iônico [EMIM][TFSI].* 106
5.3.3 *Dispositivos baseados em Filmes de WO_3 policristalino com interfaces eletrolítica contendo íons de raio iônico reduzido (H^+, Li^+).* 110
5.4 EG-TFTs em diferentes atmosferas: Aplicação de transistors baseados em filmes de WO_3 com interface eletrolítica para detecção de gases. 113
5.4.1 *Caracterização dos efeitos de dopagem do canal de WO_3 em atmosfera de H_2 por voltametria cíclica e medidas transistor.* 113
5.4.2 *Caracterização transiente dos efeitos de dopagem em atmosfera de H_2 com e sem a aplicação de potencial gate.* 118
5.4.3 Caracterização transiente dos efeitos de dopagem e reversibilidade em atmosferas de H_2 e O_2. 121
5.5 Estudo *in-operando* da organização das camadas iônicas em EG-TFTs baseado em filmes de WO_3 por microscopia de força atômica. 123

5.5.1 *Propriedades da interface WO_3/[EMIM][TFSI] caracterizadas por perfil força-distância.* 124
5.5.2 *Caracterização in-operando da interface WO_3/[EMIM][TFSI] em um EG-TFT por perfil força-distância: Região próxima aos poros* 129
5.5.3 *Caracterização in-operando da interface WO_3/[EMIM][TFSI] em um EG-TFT por perfil força-distância: Região central do grão.* 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 capitulo 6 apresenta as principais conclusões derivadas dos trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dispositivos eletroquímicos e aplicações de sustentabilidade

Sustentabilidade é um conceito de desenvolvimento global que tem por prioridade o equilíbrio entre a satisfação humana e os limites ambientais do planeta[1]. Dentre os ramos da ciência da sustentabilidade, existe o ramo tecnológico, que está focado no planejamento de dispositivos e sistemas capazes de contribuir para bem-estar social com o mínimo de danos ambientais[2]. Dispositivos eletroquímicos podem ser definidos em termos genéricos como sistemas que utilizam eletrodos e interfaces de íons moveis (eletrólitos). Eles estão entre as engrenagens fundamentais de muitos sistemas presentes no cotidiano moderno, inclusive para aplicações de armazenamento de energia em baterias, capacitores, etc[3].

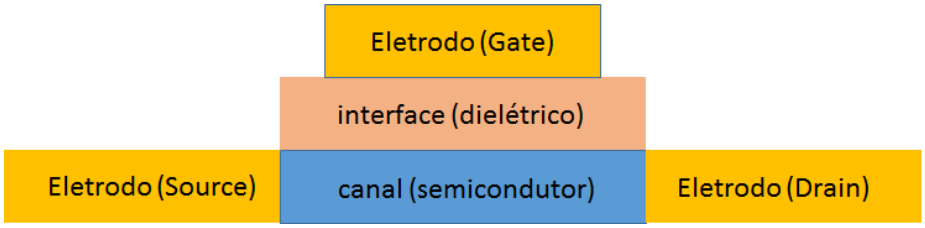
Dentro da pesquisa de tecnologias de sustentabilidade, um ramo emergente é a iontrônica (em inglês, *iontronics*) trata das estratégias eletroquímicas para operar dispositivos baseados em semicondutores[4,5]. Esse tipo de estratégia é promissora do ponto de vista de tecnologia sustentável porque por meio da eletroquímica, é possível ter menor consumo de energia nos dispositivos *(low-power* eletronics)[6], integrar multi-funções[7] em sistemas, utilizar materiais orgânicos como semicondutores[8], e até mesmo estender aplicações dos semicondutores para a detecção de poluentes[9]. O dispositivo central do campo da iontrônica são os transistors de interface eletrolítica, principalmente baseados em semicondutores de filme fino[10].

2.2 Transistors de Filme Fino (TFT)

Transistors são dispositivos eletrônicos capazes de regular, modular, amplificar e controlar sinais elétricos, incluindo corrente elétrica[11]. Transistors são os dispositivos centrais de processadores e memórias computacionais voláteis, sendo o parâmetro de contagem de transistors muito determinante na potência de processadores modernos[12]. Uma importante classe desses dispositivos são os transistores de efeito de campo (do inglês *field effect transistors* ou FETs), que têm por princípio de operação um contato entre um canal semicondutor em interface com um material dielétrico[13]. A arquitetura básica de um FET pode ser resumida como um sistema de 3 eletrodos, comumente referidos como *source* (abreviado por S. na literatura em português também é referido como fonte), *drain* (abreviado por D, dreno em português) e *gate* (abreviado por G, porta em português) (Figura 1). Os

eletrodos *source* e *drain* são posicionados diretamente em contato com o canal, enquanto o eletrodo *gate* é separado do canal pela interface dielétrica. Um potencial elétrico aplicado no contato dielétrico por meio do eletrodo *gate* promove a sua polarização e o campo resultante promove o enriquecimento ou depleção de portadores de carga no semicondutor, mudando a sua condutividade. Já um potencial aplicado entre os eletrodos *Source e Drain* gerará uma corrente elétrica no canal do semicondutor, transportada pelos portadores de carga. Nos FETs, esses dois são utilizados em conjunto, para que a corrente do canal seja modulada em diversas ordens de grandeza por meio da aplicação de um potencial no eletrodo *gate*. As conexões especificas para esses potenciais dependem da natureza do semicondutor e serão discutidas nas seções subsequentes[14].

Figura 1: Elementos fundamentais de um transistor de efeito de campo (FET).



Fonte: Elaborado pelo autor.

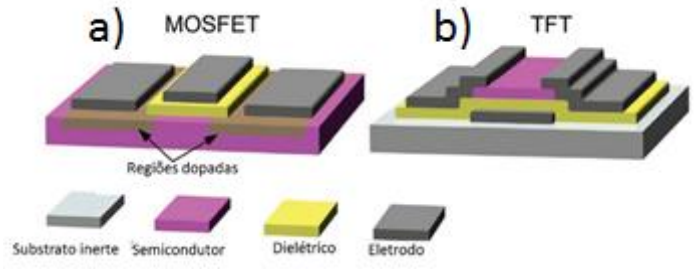
Os FETs podem ter arquiteturas diversas, que resultam em subclassificações de acordo com a posição dos eletrodos em relação ao canal, o tipo de portadores de carga do semicondutor, o uso de substratos inertes, a natureza do dielétrico, a presença de eletrodos auxiliares, etc. Duas classes de destaque do ponto de vista tecnológico são os transistores de efeito de campo de óxido semicondutor (do inglês metal oxide semiconductor field effect transistor ou MOSFET) e os transistores de filme fino (do inglês, thin filme transisor (TFT).

Os MOSFETs são a classe de transistores mais utilizadas no mercado de eletrônica. Sua arquitetura básica não inclui uma base inerte, ao invés disso o próprio substrato também é o canal semicondutor, formado por Si levemente dopado. Logo abaixo dos eletrodos S e D, é feita uma dopagem com portadores de carga inversos dos substratos, essas espécies formam o canal do transistor (Figura 2a). Um n-MOSFET é construído num substrato de Si levemente dopado tipo p, no qual o canal é fabricado com portadores tipo n implantados, e um p-MOSFET é o inverso. O dielétrico mais comum para MOSFETs é o SiO_2[15]. A arquitetura MOSFET

traz consigo a vantagem comercial de utilizar como base Si, um elemento muito abundante na superfície terrestre e o fato de que o dielétrico pode ser obtido por meio da oxidação do substrato de maneira extremamente controlada[16]. Esses fatores, dentre outros, permitiram a otimização desses dispositivos por miniaturização, mantendo ainda preço acessível para o mercado de eletrônicos domésticos. Para ilustrar o grau de sofisticação da engenharia de MOSFETs, podemos verificar que um processador da marca Intel de terceira geração, do ano de 2012 utilizava MOSFETs de eletrodos de silício policristalino, com canal de 22 nm de largura e contagem de transistores da casa de bilhões de transistors por chip[17].

Os Transistors de filme fino (TFTs) tem na sua arquitetura básica uma base inerte, na qual o canal semicondutor é depositado por cima[15]. Geralmente, esse canal é muito mais fino que a base (Figura 2b). Diferentemente dos MOSFETs que estão restritos a semicondutores dopados (Si, e em raros casos outros semimetais) os TFTs podem utilizar qualquer tipo de semicondutor como material do canal, incluindo outros óxidos metálicos, semicondutores III-V[18] e até mesmo materiais orgânicos tais como P3HT e PEDOT:PSS[19]. Essa versatilidade do material do canal, juntamente com diversas interfaces, substratos e estruturas dos eletrodos permitiu a exploração dos transistors para aplicações diferentes de apenas processamento de dados, incluindo displays, dispositivos transparentes e sensores eletrônicos[20]. Apesar dos primeiros resultados explorando o conceito de TFTs datarem a década do ano de 1960[21], o advento da nanotecnologia[22] e dos eletrônicos orgânicos[9] despertou um novo interesse na exploração do conceito, uma vez que novos materiais com propriedades controladas para as aplicações desejadas podem ser desenvolvidos[23].

Figura 2: Arquitetura básica de (a) Transistor de Efeito de Campo de óxido de Metal (MOSFET). (b) Transistor de filme fino (TFT).



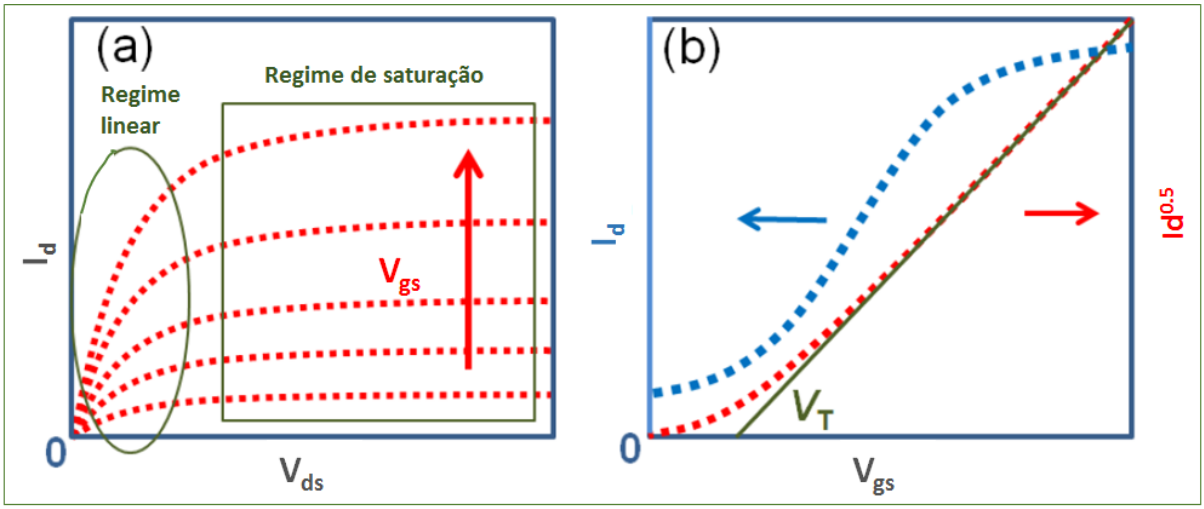
Fonte: Adaptado de Fortunato et al.[15].

Assim como os MOSFETs, os TFTs também costumam ser classificados de acordo com os portadores de carga. No caso dos TFTs, porém, o fator mais determinante é o tipo do semicondutor do canal. Um n-TFT, por exemplo, é construído utilizando um material tipo n, e opera com potenciais *drain-source* (V_{ds}) e *gate-source* (V_{gs}) ambos positivos. Os TFTs também permitem uma gama maior de desenhos, e são usualmente classificados de acordo com a posição do eletrodo *gate* em relação ao canal (separado pela interface dielétrica: A arquitetura *bottom-gated* posiciona o eletrodo e a interface abaixo do canal, a arquitetura *top-gated* posiciona acima e a arquitetura *side-gated* posiciona no mesmo plano do canal[24].

2.2.1 *Curvas características e regimes de operação dos TFTs*

As curvas mais significativas para descrever a operação de um TFT, do tipo n-TFT, estão representadas na (Figura 3). Análise *output* (ou curvas de saída, Figura 3a) são uma série de curvas que demonstram a corrente *drain* (I_d), que corre no canal do semicondutor) em função do potencial *drain-source* (V_{ds}) para valores fixos de potencial *gate-source* (V_{gs}). As curvas *output* são uteis para a identificação dos diferentes regimes de operação, assim como verificar o escopo da modulação total da corrente, entre os estados desligado e ligado. Análise *transfer* (ou transferência, Figura 3b) consistem em medidas com valores fixos de V_{ds}, com uma varredura do potencial V_{gs} (linear ou cíclica). Nessas medidas é possível extrair informações importantes monitorando-se tanto I_d (corrente relativa ao canal) quanto I_g (a corrente que atravessa a interface entre o canal e o eletrodo *gate*). Um parâmetro que pode ser extraído da caracterização transfer é o potencial limiar (V_T), no qual o transistor é considerado ligado, logo após a modulação súbita da corrente.

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 $I_d^{0.5}$.



Fonte: adaptado de Nasr B.[25].

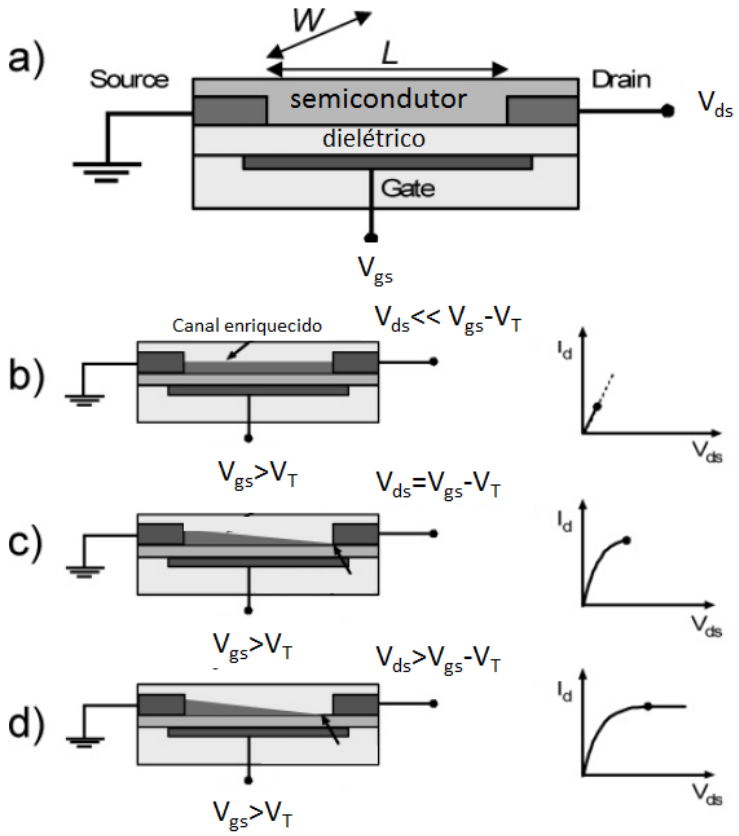
Dependendo dos potenciais aplicados, e dos fenômenos físicos responsáveis pela condução da corrente e processos de modulação, diferentes regimes de operação podem ser identificados no transistor. A Figura 4 exibe uma representação de um n-TFT de arquitetura *bottom-gated*, com seus diversos regimes de operação, assim como curvas output que podem ser observadas durante o respectivo regime. O regime sub-limiar ($V_{gs}<V_T$) (Figura 4a), em que o potencial V_{gs} é menor que o potencial limiar é caracterizado pela ausência de enriquecimento do canal, portanto o canal não é condutivo, mesmo para valores altos de V_{ds} (sem característica output representada para esse regime). Se um potencial V_{gs} maior que V_T é aplicado, mas um potencial muito baixo é aplicado em V_{ds} ($V_{ds}<<V_{gs}-V_T$), o transistor é caracterizado pelo regime linear (Figura 4b). Nesse regime o canal está enriquecido com portadores de cargas e aumentos em V_{ds} refletem diretamente em aumentos em I_{ds}, por meio de uma relação linear nas curvas output. Nessa região, o valor da corrente I_d é uma função das dimensões do canal do semicondutor (comprimento L, largura W), a capacitância específica do dielétrico C, a mobilidade dos portadores de carga μ (discutido subsequentemente) e os diferentes potenciais, por meio da equação 1:

$$I_d = \frac{W\mu C}{L}(V_{gs}-V_T)V_{ds} \quad (1)$$

Porém, conforme V_{ds} aumenta (ainda com o dispositivo ligado, ou seja, V_{gs}> V_T) a região em volta do eletrodo *drain* começa a ficar deplecionada de cargas, até atingir o ponto de pinçamento (pich-off point Figura 4c) em que o canal enriquecido é rompido pela zona de depleção. A partir desse ponto, o transistor opera no regime de saturação, em que aumentos no valor de V_{ds} apenas ampliam a zona de depleção, de forma que I_d não aumenta mais (Figura 4d). O valor de I_d no regime de saturação, em função dos mesmos parâmetros pode ser expresso pela equação 2. Observa-se que esse valor é independente do potencial V_{ds}:

$$I_d = \frac{W\mu C}{2L}\left(V_{gs} - V_T\right)^2 \quad (2)$$

Figura 4: Estrutura, princípios de operação e regimes de operação de um transistor de filme fino utilizando um canal semicondutor do tipo n e arquitetura *bottom-gate* (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)



Fonte: Adaptado de Zaumseil et al.[26]

2.2.2 *Figuras de mérito associadas aos TFTs*

Alguns parâmetros podem ser utilizados para a avaliação dos transistores, geralmente correlacionando os potenciais aplicados com o escopo da modulação obtida.

O potencial limiar (V_T), foi discutido previamente, é o valor potencial que deve ser aplicado no terminal *gate* para que a transição no valor da condutividade do canal ocorra. Existem diferentes métodos para a extração desse valor, que foram revisados por Ortiz-Conde et al[11]. Dentre eles podemos mencionar a extrapolação da região reta das curvas transfer em regime linear até a interceptação com o eixo I_d=0 e a mesma extrapolação com os valores de $I_{ds}^{0.5}$ para as curvas no regime de saturação (um exemplo da aplicação desse método também está ilustrado na Figura 3b).

A razão on/off (em português, razão ligado/desligado) pode ser definida como a razão entre o valor da corrente I_d com o dispositivo ligado (V_{gs}>V_T) e desligado (V_{gs}=0):

$$\frac{On}{off} = \frac{I_{d\,Vgs>VT}}{I_{d\,Vgs=0}} \quad (3)$$

A densidade de portadores de carga (n) pode ser definida como um valor médio de portadores de cargas acumulados no canal por conta dos efeitos de modulação, por unidade de área (cm^{-2}) ou volume (cm^{-3}). Para um n-TFT operando em regime linear, n pode ser calculada a partir da carga acumulada no canal (Q), a carga elementar (e) e a área do canal do transistor (A). Q, por sua vez pode ser obtida a partir da integração da corrente I_g em curvas transfer, conhecendo-se a velocidade de varredura (r_v) do potencial V_{gs}.

$$n = \frac{Q}{eA} = \frac{\int I_g\, dV_g}{r_v eA} \quad (4)$$

A mobilidade dos portadores de carga no regime linear ou no regime de saturação (μ_{lin} e μ_{sat}) são medidas da velocidade de deslocamento dos portadores de carga por unidade de campo elétrico. Esses dois valores são específicos do dispositivo e regime de operação, não devendo ser confundidos com a mobilidade natural do semicondutor, um valor tipicamente determinado por medidas de efeito Hall. μ_{lin} pode ser encontrada a partir dos valores de densidade de carga (n), as

dimensões do canal (W,L) e a corrente I_d em um potencial V_{ds} (curva transfer em regime linear) por meio da expressão:

$$\mu_{lin} = \frac{L\, I_{ds}}{e\, Wn\, V_{ds}} \quad (5)$$

Já μ_{sat} pode ser obtida a partir da derivação da curva transfer em regime de saturação, expressa como $Id^{0.5}$ por meio da expressão:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC} \left(\frac{d{I_{ds}}^{0.5}}{dV_{gs}} \right)^2 \quad (6)$$

2.2.3 *TFTs baseados em óxidos semicondutores de metais (MOS) nanoestruturados*

Conforme mencionado, o advento da nanotecnologia trouxe um interesse maior pelos dispositivos TFT, principalmente devido a criação de materiais nanoestrurados, ou seja, materiais que possuem pelo menos uma dimensão na ordem de dezenas de nanômetros. Como muitos mecanismos ligados aos fenômenos de condução elétrica estão diretamente relacionado a energia de bandas no nível quântico, esses materiais são particularmente promissores para aplicações nessa área. Semicondutores baseados em óxidos de metais (do inglês *metal oxide semiconductors*, ou MOS) ou seja, materiais formados por um ou mais elemento de metal de transição juntamente com íons oxigênio, são uma família de materiais cujo desenvolvimento de estruturas com morfologia e, por consequência, propriedades elétricas mais se desenvolveu nos últimos anos. Métodos diversos de síntese estão disponíveis para a ciência de materiais, para se obter as propriedades que se deseja a partir dessas ferramentas.

Materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com a quantidade de dimensões reduzidas[27]. Os materiais chamados 0D (zero dimensionais) tem todas as dimensões reduzidas (nanopartículas, nanoesferas, quantum dots), materiais 1D tem duas dimensões reduzidas (nanofios, nanofitas, nanobastões), materiais 2D tem uma dimensão reduzida (nanofilmes, folhas atômicas) e materiais 3D não tem nenhuma dimensão reduzida.

Materiais 0D possuem alta área superficial e efeitos de confinamento quântico. TFTs baseados em filmes de partículas de óxidos semicondutores exibiram boas

características de dispositivo, como exemplos pode-se mencionar filmes de Indio-Zinco[28] e filmes de In_2O_3[29].

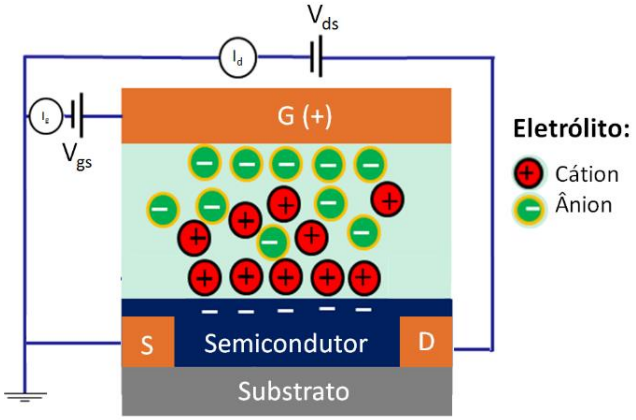
Materiais 1D podem ser construídos para aproveitar o transporte de carga facilitado pela dimensão do material juntamente com confinamento eletrostático e barreiras Schotky, obtendo propriedades elétricas especificas. Existem exemplos de TFTs utilizando nanofitas de SiO_2[30], ZnO[31] e In_2O_3[32], que obtiveram excelentes figuras de mérito de dispositivo.

2.3 Transistors de filme fino com interface eletrolítica (EG-TFT)

Das equações da seção anterior, verifica-se que além das propriedades do material semicondutor, outros fatores do desenho do dispositivo também alteram o desempenho. Um deles é as dimensões do canal, que levam a esforços de miniaturização por desenvolvimento de técnicas de microfabricação[22]. Outro fator que aparece nas equações de corrente dreno (equações 1 e 2) é a capacitância associada ao dielétrico (C). Aumentos no valor da capacitância refletem em um maior efeito de campo por potencial aplicado.

Uma estratégia alternativa que mostrou resultados promissores para TFTs usando semicondutores orgânicos e MOS é a interface eletrolítica. Eletrólitos são substancias eletricamente condutoras que possuem íons móveis[33]. Em transistores de filmes finos de interface eletrolítica (do *inglês elecrolyte gated thin film transistors*, ou EG-TFT), portanto, o contato entre o eletrodo *gate* e o material semicondutor do canal é feito por um eletrólito ao invés de um dielétrico. Quando potencial é aplicado no eletrodo *gate*, são formadas duplas camadas elétricas[34] nas interfaces eletrólito/canal e eletrólito/*gate*. No caso da interface eletrólito/canal, consistindo em dipolos formados entre os íons do eletrólito e portadores de carga acumulados na superfície do semicondutor (Figura 5).

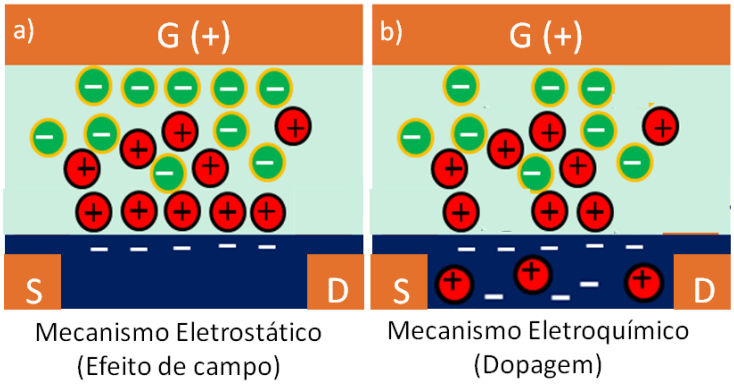
Figura 5: Estrutura de dispositivo e princípio de operação de um transistor de filme fino com interface de eletrólito utilizando um semicondutor tipo n como material do canal (n EG-TFT). Arquitetura do dispositivo representado é *top-gated*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A modulação da condutividade do canal ocorre por dois mecanismos principais. No mecanismo eletrostático (ou mecanismo de efeito por campo), a interface eletrolítica simplesmente “transmite” o potencial elétrico aplicado no eletrodo *gate*. Os íons presentes na dupla camada elétrica concentram os portadores de carga, promovendo o enriquecimento do canal (Figura 6a). Esse mecanismo é análogo a operação dos TFTs tradicionais que utilizam uma interface de dielétrico sólido, que foram discutidos na seção anterior. O mecanismo eletroquímico (ou dopagem) ocorre com transformações eletroquímicas do canal, com processos como óxido-redução ou difusão dos íons do eletrólito para a estrutura do canal (Figura 6b)[10].

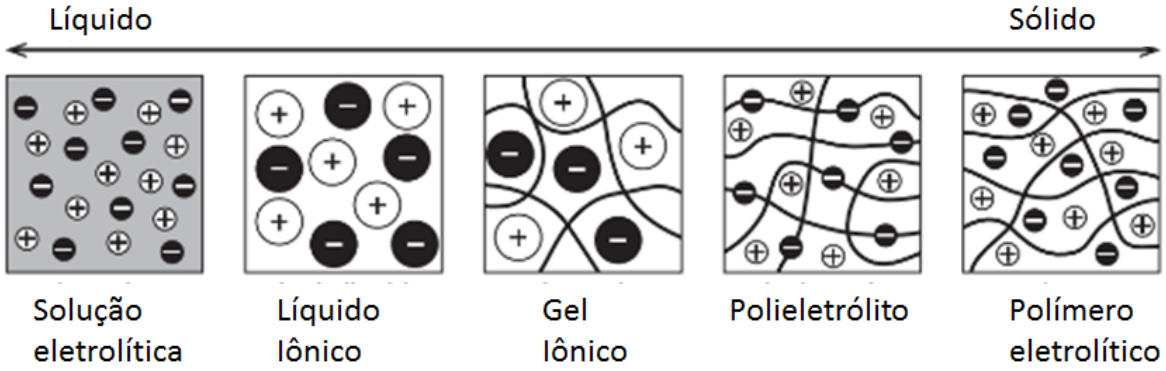
Figura 6: Mecanismos de modulação da condutividade do canal de um n EG-TFT: (a) Mecanismo eletrostático (b) mecanismo eletroquímico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha do eletrólito é muito relevante, uma vez que as características da interface vão influenciar diretamente no desempenho do dispositivo em ambos os mecanismos de modulação. Existem muitos tipos de eletrólito disponíveis, com diferentes estados físicos e uma alta gama de condutividade, viscosidade e outras propriedades físico-químicas. A Figura 7 mostra eletrólitos tipicamente utilizados em aplicações de EG-TFTs. Soluções eletrolíticas consistem em íons ou substancias ionizáveis dissolvidas em um solvente neutro. Líquidos iônicos são sais (substâncias formadas por cátions e ânions) que são líquidos em condições ambientes. Géis iônicos são líquidos iônicos imobilizados macroscopicamente em matrizes poliméricas, polieletrólitos são polímeros com portadores de carga na unidade recorrente e polímeros eletrolíticos são sais dissolvidos em polímeros[33].

Figura 7: Ilustração esquemática de diferentes tipos de eletrólitos, em ordem de viscosidade e estado de condensação.



Fonte: adaptado de Herlogsson L.[33].

A estratégia de interface eletrolítica possui muitas vantagens quando comparada ao contato sólido convencional. Uma vez que a dupla camada elétrica possui uma capacitância alta, cargas podem ser acumuladas com pequenos potencias *gate*, permitindo que o dispositivo opere com grande modulação em potencias menores que os permitidos pelos dielétricos. Isso é devido a alta capacitância especifica (tão alta quanto duas ou três ordens de grandeza maiores que em TFTs convencionais; $\mu F/cm^2$ vs nF/cm^2). Além disso, materiais que possuem atividade eletroquímica podem apresentar transições de fase para outros estados de oxidação, com efeitos dramáticos no nível da modulação e potencial limiar. Isso se reflete na possibilidade do desenvolvimento de dispositivos de baixo consumo energético, com grande interesse tecnológico[7].

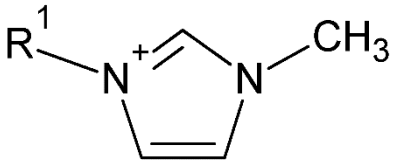
Apesar da abordagem de interface eletrolítica ter sido explorado de forma mais ampla em transistores de semicondutores orgânicos (necessidade de operar em potenciais menores que os permitidos com dielétricos convencionais)[35], vários dispositivos TFTs de óxidos metálicos usando essa abordagem estão descritos na literatura[36]. De uma forma geral esses dispositivos apresentam excelentes propriedades, com vários desses explorando equilíbrios de óxido/redução como mecanismos eletroquímicos secundários[4]. Dentre esses exemplos, incluem-se Nanofios de ZnO[37], filmes granulares de SnO_2[38], TiO_2[39], manganites[40], ITO (óxido de índio e zinco) [41] e VO_2[42].

Outra vantagem significativa da abordagem iontrônica por meio do uso de eletrólitos é a possibilidade de operar mecanismos eletroquímicos. Isso possibilita dispositivos que integram mais de uma função juntamente com o transistor, tais como sistemas transparentes[43], displays eletrônicos[44], componentes flexíveis[45], sensores[46] e bioeletrônicos[47].

2.3.1 *Líquidos iônicos e gel iônicos baseados no cátion imidzolium para aplicações em EG-TFTs*

Líquidos iônicos baseados em estruturas derivadas da molécula imidazol estão entre os tipos de eletrólitos mais explorados para EG-TFTs[48]. Dentre eles destacam-se líquidos iônicos contendo os cátions da família 1-alquil-3-metil imidazolium $[CnMIM]^+$ onde Cn é o tamanho da cadeia carbônica ligado ao nitrogênio 1 da estrutura molecular (Figura 8).

Figura 8: Estrutura molecular geral dos cátions imidazolium [CnMIM]+. R1 é uma cadeia alquil. de comprimento n.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses cátions podem ser pareados com aníons orgânicos ou inorgânicos. Exemplos incluem os compostos 1-etil-3-metilimidazolium bistrifluorometanosulfonyl ([EMIM] [TFSI]) e 1-Hexil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato ([HMIM][PF_6]). Parte

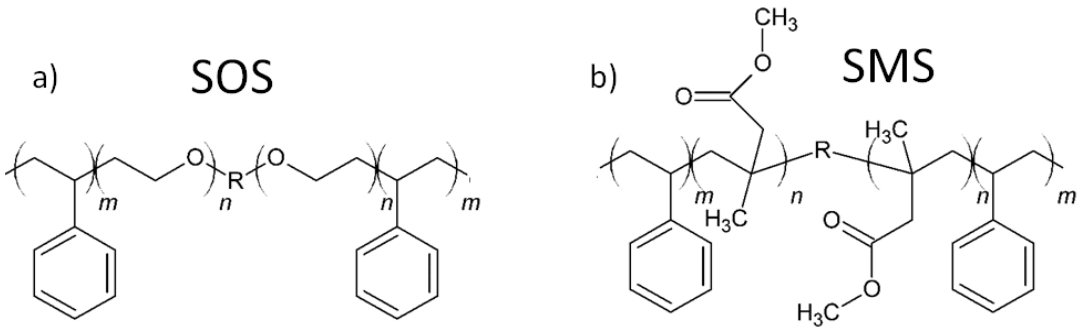
do sucesso desses compostos é devida a alta mobilidade iônica, alta janela de estabilidade eletroquímica e baixa pressão de vapor[49]. A Tabela 1 exibe as propriedades físico-químicas e eletroquímicas de alguns dos líquidos iônicos comumente empregados em EG-TFTs, incluindo três exemplos de L.I.s derivados do íon imidazolium[50].

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e eletroquímicas de alguns dos líquidos iônicos. Fonte: extraído de ([50])

	[EMIM][TFSI]	[PMPip][TFSI]	[BMIm][TFSI]	[BMIM][PF_6]	[BMPyrr][TFSI]
Condutividade (mS/cm)	6.63 (20 ^oC)	2.124 (30 ^oC)	3.41(20 ^oC)	1.37 (20 ^oC)	2.12 (20 ^oC)
Ponto de fusão (oC)	-3	8	-4	-8	-18
Densidade (g/cm^3)	1.52 (20 ^oC)	1.413 (23 ^oC)	1.44(19 ^oC)	1.37 (25 ^oC)	1.40 (23 ^oC)
Viscosidade (mPs)	39.4 (20 ^oC)	175.5 (25 ^oC)	49 (25 ^oC)	310 (25 ^oC)	94 (20 ^oC)
Janela de estabilidade eletroquímica (V) vs Ag/AgCl	2.6;-2.1	2.7;-3.2	2.5;-2.1	2.2;-1.8	2.8;-2.5

Apesar dos líquidos iônicos apresentarem muitas das propriedades desejadas para aplicações em EG-TFTs, uma interface de maior viscosidade pode ser necessária para que os dispositivos tenham maior aplicabilidade[51]. Esse desafio pode ser atingido usando-se os líquidos iônicos em combinação com polímeros de propriedades especificas para formar géis iônicos baseados nesses mesmos líquidos iônicos[52]. Esses géis resultantes têm a vantagem de serem uma fase viscosa e mecanicamente estável, mas ainda mantendo as características de estabilidade e boa condutividade dos líquidos iônicos que deram origem a eles[53]. Exemplos incluem a combinação do líquido iônico [EMIM][TFSI] com os copolímeros do tipo tribloco poly (styrene-b-ethylene oxide-b-styrene, SOS) e poly(styrene-b-methyl methacrylate-b-styrene, SMS) (Figura 9). Dispositivos com bom desempenho já foram reportados com esses eletrólitos, usando canais de semicondutor orgânico[54,55].

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.



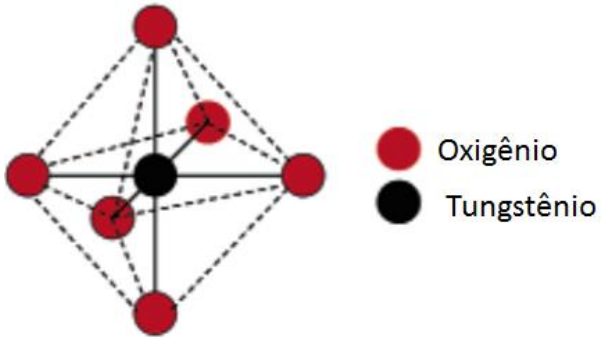
Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4 Óxidos de Tungstênio e suas aplicações em dispositivos eletroquímicos

O trióxido de tungstênio (formula básica WO_3) é um óxido semicondutor tipo-n, com bandgap típico de 2.6 eV a temperatura ambiente[56]. Esse material pode apresentar com uma enorme gama de estruturas cristalinas (propriedades estruturais) diferentes propriedades morfológicas. Além disso, a própria composição química pode ser muito diversa devido a fenômenos de substequiometria (WO_{3-x}), hidratação dos cristais ($WO_{3-x}.nH_2O$) e inserção de pequenos cátions na matriz do material (M_xWO_3). Esse amplo conjunto de características ajustáveis fez do óxido de tungstênio um dos materiais promissores para vários campos para aplicações de semicondutores e eletroquímica.

Do ponto de vista estrutural, as fases do WO_3 cristalino podem ser entendidas como derivadas de estruturas de octaedros com um átomo de W no centro e 6 átomos de O nos vértices (estequiometria WO_3)[57] (Figura 10):

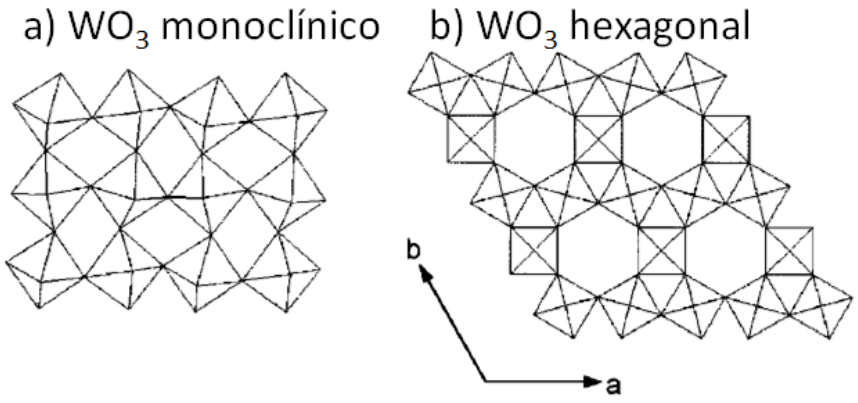
Figura 10: Arranjo octaédrico dos átomos de tungstênio e oxigênio em WO_3 cristalino.



Adaptado de Ramana et al. [57]

A forma do empilhamento das unidades de octaedros é determinante para definir a cela unitária do material e, portanto, a fase atribuída. O alinhamento ideal dos octaedros é feito por meio de compartilhamento de vértices, e os ângulos entre essas estruturas resultam em diversas fases que incluem WO_3 monoclínico (Figura 11a), triclínico, ortorrômbico e tetragonal[58]. Essas são altamente intercambiáveis por processos de tratamento térmico[57] e inserção reversível de íons[59]. Materiais podem apresentar polimorfismo, com mais de uma dessas fases presentes[60]. Diferentemente dos polimórficos mencionados anteriormente, WO_3 hexagonal é formado por folhas de octaedros compartilhando arestas (plano ab, Figura 11b) empilhadas por posições de vértices[61]. Apesar de transformações de WO_3 hexagonal para outras fases terem sido observadas, a reversibilidade completa dessa transição ainda é questão de debate no meio cientifico[62] assim como questões de meta-estabilidade[60]. A fase hexagonal tem sido destaque nos últimos anos devido a presença de cavidades hexagonais no centro formarem canais de aproximadamente 3.8 nm de diâmetro que são capazes de abrigar íons pequenos (H^+, Li^+, etc.)[63], o que é altamente promissor para aplicações de eletrocromismo (controle da coloração reversível de materiais por meios eletroquímicos)[64] e baterias de Li[65]. WO_3 amorfo também foi reportado como também formado por unidades octaédricas, mas estrutura desordenada sem regularidades a médio ou longo alcance[66].

Figura 11: Fases cristalinas do WO_3: (a) fase monoclínica; (b) fase hexagonal.



Fonte: Adaptado de Guery et al.[60]

Do ponto de vista morfológico, a ciência dos materiais tem oferecido ferramentas de síntese que permitiram a obtenção de materiais derivados do WO_3

com as mais diversas características morfológicas, incluindo materiais nanoestruturados. Exemplos de materiais 1D incluem nanobastões[67], nanofitas[68], e nanofibras[69]. Já materiais 0D incluem uma ampla gama de nanopartículas de diferentes tamanhos (diâmetro de escala nanométrica) e formas[70], [71]. O efeito da morfologia para aplicações práticas já foi demonstrado para estudos de eletrocromismo[72], oxidação de CO[73], fotodegradação[74], evolução de hidrogênio[75], etc. Esses estudos tem em comum a discussão de que propriedades eletrônicas como mecanismos de condução e níveis energéticos dependem da morfologia, assim como diversos processos eletroquímicos, principalmente os limitados por superfície.

Em relação a diversidade de composição química dos materiais derivados do WO_3, podemos destacar os aspectos de substequiometria, hidratação e intercalação dos cristais com íons. Os óxidos de tungstênio são tipicamente representados pela estequiometria de oxidação total (WO_3), em que o estado de oxidação do tungstênio é W^{6+}. Porém, uma representação mais apropriada seria (WO_{3-x}) uma vez que o material pode apresentar vacâncias de oxigênio que são compensadas por regiões da rede cristalina em que o estado de oxidação do tungstênio é W^{5+} ou até W^{4+} [56]. Esse fenômeno é conhecido como substequiometria e pode inclusive ser explorado para aplicações práticas, por modificar propriedades dos filmes como condutividade elétrica e cor[56]. Mudanças na substequiometria podem ser obtidas tanto em procedimentos de síntese[76] quanto por reações redox controladas por eletroquímica[77]. A hidratação de cristais de WO_3 é um fenômeno estudado há muito tempo, e deriva da facilidade que cristais de WO_3 tem de coordenar moléculas de água em diversos sítios dos cristais de várias fases cristalinas[60]. Apesar dos hidratos serem tipicamente usados como percursores de fases de WO_3 puras, eles também são estudados para aplicações geralmente atribuídas ao WO_3, atingindo desempenho superior em casos específicos[78], [79]. A inserção de íons pequenos nos canais de WO_3, juntamente com dinâmicas de defeitos de oxigênio e fases substequiométricas pode levar a criação de materiais derivados do WO_3 conhecidos como bronzes. Essas estruturas assumem forma geral A_xWO_y onde A é um cátion pequeno monovalente (H^+, Li^+, Na^+...) e os valores de x e y podem variar com a dinâmica do sistema. A formação dos bronzes pode ser promovida reversivelmente por processos eletroquímicos, aplicando-se potencial em interfaces de WO_3 com eletrólitos contendo esses cátions. Isso leva ao processo de dopagem/dedopagem

em que W^{6+} é reduzido a W^{5+} por meio do processo de dupla injeção de um cátion e um elétron[80]:

$$WO_3(s) + x\,A^+(aq.) + x\,e^- \rightleftharpoons A_xWO_3(s) \quad (6)$$

Como as fases de bronze costumam ser várias ordens de grandeza mais condutoras que o material matriz[81], isso pode ser explorado como uma estratégia de dopagem química em EG-TFTS[82]. Bronzes podem, também, serem preparados quimicamente e aplicados diretamente em vários campos que foram mencionados acima[83].

2.4.1 *Métodos de síntese e engenharia de materiais nanoestruturados baseados em WO_3.*

As diversas características dos materiais derivados de óxido de tungstênio podem ser atingidas por meio de procedimentos de síntese desenhados para a obtenção de fases, morfologias e composições químicas específicas. O objetivo central deste trabalho não foi no sentido de desenvolver novos métodos de síntese e novos materiais, mas sim utilizar e adaptar as ferramentas vastamente disponíveis na literatura para aplicação em EG-TFTs. Portanto, essa subseção vai revisar somente os três principais métodos utilizados: sol-gel, hidrotermal e RF sputtering.

A síntese sol-gel consiste no uso de uma solução percursora de partículas nucleadoras (“sol”) evoluindo em função do tempo para uma estrutura de gel. Durante esse processo de transformação, reações químicas (como hidratação ou condensação) acontecem. O sol pode ser gotejado ou espalhado por *spin-coating* em um substrato, permitindo que a reação promova uma deposição “in-situ” no substrato. A principal vantagem do método sol-gel é a simplicidade do sistema, que permite sínteses fáceis e baratas mantendo a qualidade dos materiais. Para a síntese de filmes de WO_3 por esse método, é comum o uso de sols derivados do ácido tungistico[71] (H_2WO_4). Santato et al[84]., por exemplo, sintetizaram filmes nanoparticulados de 100 nm de diâmetro por um método de gotejamento a partir de um sol de H_2WO_4 estabilizado por polímero. Outro precursor muito utilizado é o ácido poliperoxotungistico (PTA), gerado a partir da interação do ácido tunguístico ou tungstênio metálico com peróxido de hidrogênio (fórmula geral $WO_3.xH_2O_2.yH_2O$)[85], [86]. Esse precursor é particularmente utilizado na síntese de

materiais de fase hexagonal, devido a possibilidade de desidratarem[74,87] ou se decomporem[65] nessa fase.

A síntese hidrotermal consiste em reações heterogêneas na presença de solventes aquosos que mineralizam e altas temperaturas e pressão de vapor. Elas trazem consigo a vantagem de serem fáceis e com bom custo eficiência[88]. A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas utiliza um sistema de micro-ondas para promover o aquecimento do sistema, ao invés de um forno comum como na síntese convencional. Esse sistema de aquecimento introduz mecanismos adicionais de transferência de energia como o aumento súbito de pressão, a polarização das espécies e condução iônica[89]. O método hidrotermal convencional é um dos mais bem sucedidos para a síntese de nanoestruturas de WO_3 a partir de sais percursores contendo o íon W^{6+}, principalmente devido ao uso de aditivos nos meios de reação capazes de induzir o crescimento de fases e estruturas especificas. Como exemplo podemos mencionar o uso de ácido cítrico para orientar estruturas na forma de nanoplacas[90], ácido oxálico para direcionar o crescimento de nanobastões[91], íons sulfato para direcionar o crescimento de materiais 1D[67]. A síntese hidrotermal convencional pode ser ajustada para a obtenção de fases de WO_3 hexagonais, por meio da desidratação de precursores hidratos[92]. Pimenta J. [93] estudou detalhadamente o uso do método hidrotermal assistido por micro-ondas para a obtenção de materiais derivados do WO_3 com propriedades controladas.

RF sputtering (radio-frequency sputtering) é uma técnica baseada no bombardeamento de um alvo com íons acelerados (plasma). Se oxigênio ou outra espécie reativa estiver presente, uma reação química pode ocorrer entre os compostos evaporados do alvo e o plasma, promovendo a deposição do material de interesse[94]. Em comparação aos dois métodos descritos baseados em processamento químico de soluções, o RF sputtering tem a vantagem de trabalhar sem contra-íons ou solventes e permitir a deposição de filmes com espessura controlada mais precisamente[95]. Os parâmetros da atmosfera da síntese também podem ser utilizados para a obtenção de filmes de caráter substequiometrico de forma controlada[96].

2.4.2 *Histórico de aplicações de WO_3 para EG-TFTs e considerações de mecanismo.*

Dispositivos iontrônicos baseados em WO_3 datam desde 2000, com trabalhos que utilizaram esse material como eletrodo em transistors sensíveis a íons[97]. Diversos trabalhos foram apresentados com sistemas EG-TFT utilizando WO_3 como semicondutor do canal durante os anos de execução deste trabalho. Esses trabalhos apresentam dispositivos com diferentes eficiências, e propondo diferentes mecanismos para os fenômenos observados, a partir de caracterizações inéditas.

Em 2015, três trabalhos foram publicados aproximadamente simultaneamente demonstrando o uso de canais de WO_3 em dispositivos de arquitetura EG-TFTs. Wu et al[98] apresentaram dispositivos utilizando interface de líquidos iônicos derivados do imidazol, atingindo modulação (on/off) de até 10^4 em V_{gs} =2V. Os autores atribuíram o termo *transição isolante-metal* devido à grande modulação que ocorre mesmo em baixos potenciais. O mecanismo proposto foi atribuído a um movimento de metais alcalinos residuais dos procedimentos de síntese. Meng et al.[82] também utilizaram L.I.s derivados do imidazol, em filmes de WO_3 monoclínico nanoparticulados. Os autores observaram modulação on/off de até 10^3 em V_{gs}=1.2V. Além disso, observaram mudanças na fase do filme (típicas de experimentos com dopagem em meio ácido, por exemplo) antes da operação e após, por meio de difratometria de raios X ex-situ. O mecanismo da transição foi atribuído a dopagem eletroquímica com prótons residuais (dupla injeção) mas também a um mecanismo de dopagem eletroquímica não-convencional, no qual o contrabalanceamento da redução do W^{6+} era feito localmente pela aproximação de cátions $[EMIM]^+$. Barquinha et al[99] apresentaram um EG-TFT utilizando um eletrólito de gel iônico contendo íons Li^+ livres, que apresentou modulação alta (10^4 em V_{gs}=4V) e efeitos eletrocrômicos simultaneamente, demonstrando o potencial do sistema para dispositivos multifuncionais. Um outro sistema eletrocrômico, com eletrólito ácido, foi apresentado por Katase et al. em seguida[44].

Em 2016 foram apresentados dois trabalhos discutindo o papel de eletrodinâmica de oxigênio no mecanismo de modulação dos dispositivos com interface de líquido iônico, pelo grupo de pesquisa chefiado por S. P. Parkin (IBM-Max Planck institute). Esses estudos foram realizados por meio de espectroscopia de fotoelétrons[100] e difratometria de raios X[42] durante a operação dos dispositivos, em filmes de altíssima qualidade e ultra alto vácuo. O conjunto desses resultados

indicou um mecanismo de eletromigração com potencial aplicado em interfaces de líquido iônico, no qual oxigênio do interstício do cristal podem ser deslocados para a região intersticial, gerando vacâncias e bandas de condução responsáveis pela condução metálica. Um terceiro trabalho discutindo dinâmicas de oxigênio foi publicado por Kalhori et al.[101], no ano seguinte. O estudo realizado em vácuo e oxigênio demonstrou que a reversibilidade dos fenômenos de modulação é dependente da concentração de oxigênio na atmosfera.

O papel de compostos de hidrogênio e prótons como intermediadores principais no mecanismo dos dispositivos com interface de líquidos iônicos se tornou centro das atenções novamente em 2017 por meio de dois estudos. Leng et al.[102] compararam resultados in-situ de caracterização de difratometria de raios X em dispositivos de filmes de WO_3 com interface de líquidos iônicos ([DEME][TFSI]) e gel iônico (PEG Na-F) com difratogramas obtidos de filmes (sem dispositivos) tratados em O_2 e H_2 em alta temperatura. Eles observaram que as transformações podiam ser correlacionadas muito mais facilmente com os filmes expostos a H_2, propondo que dopagem com H^+ proveniente de resquícios de H_2O nos eletrólitos do que de transformações por conta da eletromigração de oxigênio. Wang et al.[103] realizaram uma série de medidas de espectroscopia de íons secundários (TOF-SIMS) em dispositivos. Essa técnica tem por princípio a remoção de espécies da superfície da amostras com um feixe de íons, com subsequente análise do material removido por espectroscopia de massas, levando a caracterização do peso atômico em função da profundidade com precisão nanométrica. Os autores adicionaram quantidades de marcadores isotópicos ^2H_2O ao eletrólito e $^{18}O_2$ na atmosfera da medida. Observou-se que o isótopo marcador do oxigênio não era encontrado no filme mesmo após vários ciclos, ao passo que o isótopo de hidrogênio era encontrado mesmo em grandes profundidades do filme. Os autores propuseram que H_2 pode ser formado nas condições eletroquímicas de dopar o filme quimicamente, por meio de um mecanismo direto[103]. A exploração desse mecanismo para novas aplicações foi explorada por Tsuchiya et al[104], que aplicaram o caráter de reversibilidade lenta da dopagem com H^+ para construir transistores com comportamento neuromórfico (capaz de imitar a propriedade de neurônios).

2.5 Sensores químicos e sensores de gases

Sensores químicos são dispositivos capazes de traduzir informação química (como a presença e concentração de uma espécie) em sinal analítico[105]. A maioria dos sensores químicos são baseados em pelo menos dois elementos fundamentais: o componente sensor e um transdutor. O componente sensor (material, fase, eletrodo, etc.) interage com o analíto passando por alguma transformação numa propriedade mensurável (resistividade elétrica, capacitância, transmissão de luz ou massa, por exemplo), que é chamada de transdução. A propriedade do componente sensor é medida e traduzida em sinal analítico, possivelmente com o auxílio de ferramentas computacionais[106]. Sensores de gases são sensores químicos projetados para detectar a presença de espécies gasosas. Eles são foco de muita atenção devido a questões de sustentabilidade, incluindo preocupações ambientais e de segurança no trabalho. Para aplicações práticas, muitos dos gases de interesse devem ser detectados com quantidades de nível de parte por milhão (ppm) com resposta rápida e alta seletividade, incluindo gases inflamáveis (H_2, CH_4, EtOH,) e tóxicos (NO_2, CO, etc.) [107].

2.5.1 *Sensores de gáses MOS baseados em WO_3*

A classe mais explorada de sensores de gás são os sensores baseados em óxidos semicondutores (MOS), que operam por meio do monitoramento da condutividade elétrica do material (chemoresistividade)[108]. Óxido de tungstênio é estudado extensivamente para aplicações em sensores MOS. Por ser um semicondutor tipo n, sua condutividade aumenta quando exposto a gases redutores como CO[109], H_2[110] e acetona pois o material é enriquecido com portadores de carga. De forma similar, a exposição a gases oxidantes como NO_2[111], O_2[112] e O_3[113] resultam na diminuição da condutividade do material por depleção de cargas. Sensores de WO_3 para a detecção de H_2 possuem bastante destaque devido a interação que pode ocorrer por um mecanismo de dupla injeção (próton e elétron) levando a formação de bronzes de tungstênio e hidrogênio[114]. Esse processo é descrito como reversível na presença de O_2 e é bastante análogo ao processo eletrocrômico em eletrólito ácido descrito na seção 2.4.

2.5.2 *Sensores de gases amperométricos baseados em líquidos iônicos.*

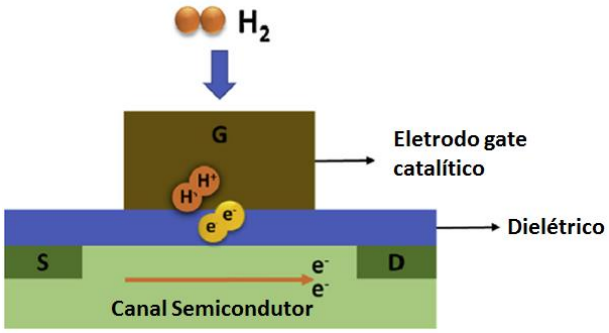
Outra classe importante de sensores de gases são os sensores eletroquímicos, que utilizam um sistema de eletrodos e interface eletrolítica como elemento sensor. Nesses dispositivos, a presença do gás analito é acusada por mudanças nas propriedades eletroquímicas como corrente faradaica (corrente de óxido-redução, sensores amperometricos)[115] ou potencial resultante (sensor potenciométrico) [116].

Líquidos iônicos vem ganhando notoriedade em aplicações de sensores de gás devido a suas características únicas como eletrólitos, incluindo ampla janela de estabilidade, baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica[117]. Além disso, L.Is. podem ser ajustados quimicamente com a seleção do cátion e do ânion para ter solubilidade para certos gases, o que é muito útil para considerações de seletividade[118]. Esses dispositivos costumam ser compostos por eletrodos (Pt, Au, C.) interfaceados com líquido iônico, conectados a uma unidade de medias eletroquímicas como um potenciostato. O líquido iônico assume os papeis de eletrólito e elemento sensor simultaneamente, que seriam mais de um componente num sensor eletroquímico tradicional[106]. Exemplos são muitos na literatura , incluindo a aplicação de $[C_2MIM][BF_4]$ para a detecção de O_2[119], $[C_nMIM][TFSI]$ para NH_3[120], $[BMIM][NTF_2]$ para NO_2[121] em uma matriz complexa, $[C_2MIM][TFSI]$ para orgânicos voláteis[122] e $[C_nMIM][TFSI]$ para a detecção de H_2[123].

2.5.3 *Sensores de gases baseados em FETs e EG-TFTs.*

A arquitetura de transistors de efeito de campo (interface de dielétrico) pode ser explorada para aplicações de sensor de gás, utilizando o semicondutor do canal como componente sensor e a leitura de propriedades dos transistores como transdutor. Quando comparado aos dispositivos chemoresistivos tradicionais (medidas elétricas de 2 pontas), essa abordagem apresenta diversas vantagens como o aumento na sensibilidade devido ao efeito de campo ou o uso do eletrodo *gate* como um catalisador para a interação gás-fase sólida (Figura 12)[124].

Figura 12: Sensor de gás H_2 baseado em FET, baseado num mecanismo em que o eletrodo *gate* atua como catalisador.



Fonte: adaptado de Sharma et al. [124].

Alguns exemplos de TFTs aplicados para sensores de gases incluem In_2O_3 para detecção de NO_2[32], CuO aplicado para detecção de CO[125] e ZnO para a detecção de humidade[126].

A arquitetura de EG-TFTs é amplamente explorada para sensores químicos em fase líquida[127]. Alguns dos analitos que são alvo desses estudos são proteínas[127], marcadores de vírus[128], cafeína[129] e uréase[130]. Analitos na fase gasosa ainda não estão muito explorados por essa abordagem. Dumitru et al. [131] descreveram um sensor de hidrocarbonetos, utilizando um semicondutor orgânico e interface de eletrólito de íon-gel.

2.6 Caracterização *in-operando* de dispositivos eletroquímicos

Algumas das ferramentas mais desenvolvidas para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos avançados são caracterizações *in-operando*, ou seja, caracterizações de mudanças de propriedades dos materiais e componentes durante a operação do dispositivo[132]. Com frequência essas ferramentas precisam de resolução espacial nanométrica, pois muitos desses materiais são nanoestruturados ou operam fenômenos de alcance nessa escala espacial (transferência de carga, formação de dupla camada elétrica, difusão)[133].

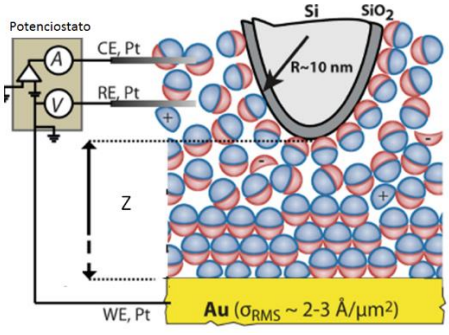
Microscopia de varredura com sonda (do inglês, *scanning probe microscopy* ou SPM) é uma família de técnicas que tem em comum o uso de uma ponta física para a medição de propriedades com excelente resolução espacial. Com algumas exceções, essas técnicas também podem ser aplicadas em meio líquido, de forma que a análise in-operando de uma interface solido/eletrólito de um dispositivo passa a ser possível[134]. Para o caso de dispositivos eletroquímicos, destacam se a

microscopia de varredura eletroquímica[135] (*scanning eletctrochemical microscopy*, SECM) que coleta dados de corrente faradaica a partir de um micro eletrodo de trabalho; a microscopia de tunelamento em meio eletroquímico[136] (*electrochemical scanning tuneling microscopy*, ECSTM) baseada na corrente de tunelamento entre uma ponta condutora e a amostra em meio líquido; microscopia de sonda Kelvin (*Kelvin probe microscopy*, KPFM) baseada no potencial de superfície e a microscopia de força atômica em meio eletroquímico[137] (*electrochemical atomic force microscopy*, EC-AFM ou simplesmente AFM) baseada na medida das forças de interação entre a ponta e a amostra durante as transformações eletroquímicas[138].

2.6.1 *Estudo de interface de líquidos iônicos por microscopia de força atômica.*

Para o caso particular da interface líquidos iônicos/sólidos, a técnica de microscopia de força atômica demonstrou-se bastante apropriada, por meio de uma análise derivada de medidas de força-distância. Nesse tipo de medida, é escolhido um ponto fixo na amostra e a força entre a ponta e a superfície (já imersa no líquido iônico) é registrada em função da aproximação da ponta (eixo Z) (Figura 13). Esse perfil é coletado desde uma distância correspondente ao bulk até a ponta tocar a superfície da amostra. A presença das camadas de íons é acusada por aumentos na força; consequente da força necessária para romper a camada de íons que se encontra naquela posição. A amostra pode ser um dispositivo eletroquímico operando, mas a ponta do AFM em si é isolada eletricamente e não participa dos processos eletroquímicos[139].

Figura 13: Sistema de caracterização de camadas iônicas de líquidos iônicos ([EMIM][TFSI]) sobre eletrodo de trabalho de Au (WE), *in-operando*, 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 nm) de Si isolada eletricamente.



Adaptado de Cheng et al.[139]

Protocolos de análise utilizando como base perfis de força-distância coletados por meio de AFM estão estabelecidos na literatura como um método muito eficiente para o estudo da organização de líquidos iônicos em interfaces com sólidos. Esses métodos também estão estabelecidos para medidas dessa natureza em interfaces de eletrodos eletrificados. Exemplo de materiais estudados incluem folhas de carbono[140], monocristais de Au[141,142], Ag[143], grafite[144] e mica[145]. De uma forma geral, esses estudos indicam que mesmo em interfaces neutras, as interações eletrostáticas entre os íons do L.I. e o excesso de cargas no sólido e as forças de van der Waals organizam os íons próximo a interface em forma de camadas. Quando potencial é aplicado a essas interfaces, diversas transformações detectáveis por força-distância podem ocorrer, incluindo acumulação de Contra-íons, a compressão das primeiras camadas e a mudança na orientação dos íons moleculares[145],[146]. Black et al.[147] utilizaram esses procedimentos para o estudo in-operando de um EG-TFT baseado em óxido de índio zinco e gálio (IGZO) e conseguiram observar transformações na dupla camada elétrica conforme o potencial V_{gs} aumentava. A separação da primeira camada e a superfície, por exemplo, diminuiu de 0.75nm para 0.3nm com consequências no mecanismo de operação do dispositivo.

3 OBJETIVOS DA TESE

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um estudo no campo de dispositivos iontrônicos baseados na interface de materiais derivados do trióxido de tungstênio (WO_3) com diferentes eletrólitos. Os objetivos específicos deste trabalho são:

1) Sintetizar amostras de trióxido de tungstênio com diferentes propriedades estruturais, morfológicas e composicionais. Utilizar esses materiais como canais semicondutores em dispositivos de transistores de filmes finos com interface eletrolítica (EG-TFTs).
2) Caracterizar os EG-TFTs construídos com diferentes eletrólitos, incluindo líquidos iônicos baseados no cátion imidazolium e géis iônicos derivados deles. Correlacionar o desempenho dos dispositivos com as características dos materiais e eletrólitos.
3) Sugerir mecanismos que expliquem os fenômenos observados na operação dos EG-TFTs, tanto em âmbito de fenômenos de efeito de campo quanto de transformações eletroquímicas.
4) Estudar os mecanismos de dopagem química por meio de medidas do transistor em atmosfera controlada, contendo diferentes gases incluindo O_2, H_2 e N_2.
5) Estudar a estrutura da dupla camada elétrica dos dispositivos por meio de medidas de microscopia de força atômica durante a operação dos EG-TFTs (*in-operando*).

4 METODOLOGIA

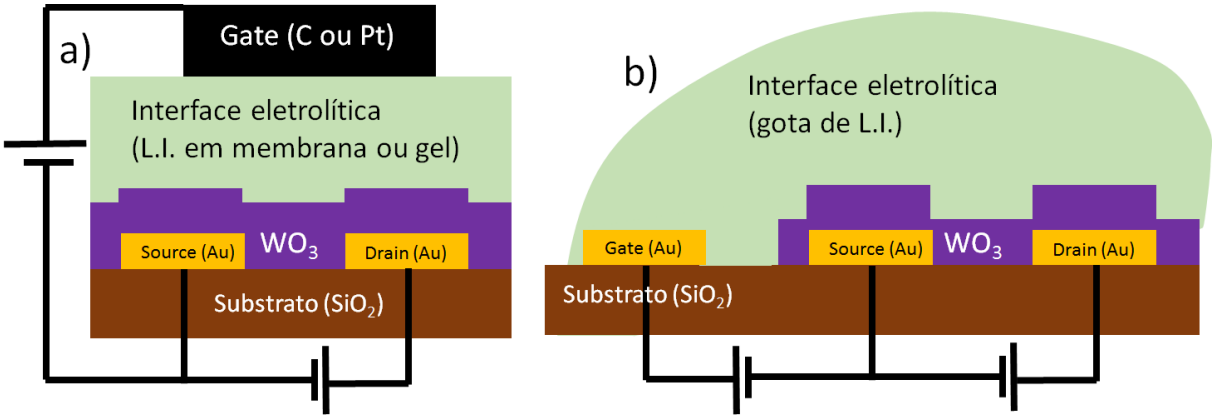
4.1 Visão geral dos dispositivos

O principal foco deste trabalho foi investigar dispositivos do tipo transistores de filme fino com interface eletrolítica (EG-TFTs). Os dispositivos tiveram em comum o uso de uma base inativa e não-condutora de SiO_2 com eletrodos *source e drain* de Au. Esse conjunto de elementos é chamado de substrato. Sobre esse substratos foram depositados filmes de óxido de tungstênio (semicondutor do canal, ou simplesmente canal). Sobre esses materiais, foram depositadas interfaces eletrolíticas e os eletrodos *gate* eram colocados em contato com essa interface.

Foram utilizadas duas arquiteturas principais: nos dispositivos *top-gated* (Figura 14a), o eletrodo *gate* era colocado em contato com interface eletrolítica em uma posição acima do canal. Essa configuração foi utilizada para todos os experimentos de caracterização, exceto para os testes de AFM *in-operando* (seção 5.5). Já os dispositivos *side-gated* (Figura 14b) utilizados para os testes de AFM *in-operando*, o eletrodo *gate* era colocado numa posição lateral em relação ao canal. Em todos os dispositivos, a distância entre os eletrodos (comprimento do canal L) era de 10 μm, e a largura do canal (W) era de 0.4 cm.

As etapas detalhadas de fabricação dos substratos, semicondutor do canal e interface eletrolíticas estão descritas nas seções 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente. A conexão dos eletrodos seguia o padrão para transistores do tipo n, com o eletrodo *source* aterrado, conectado ao potencial negativo e os eletrodos *source* e *drain* conectados a potenciais positivos.

Figura 14: Esquema de secção transversal dos dispositivos EG-TFTs utilizados neste trabalho. (a) Arquitetura *top-gated*, com interface eletrolítica de gel iônico ou líquido iônico puro contido por membrana porosa. (b) Arquitetura side-*gated* com eletrodo *gate* de Au e interface eletrolítica de gota de líquido iônico, utilizada em experimentos de AFM in-operando

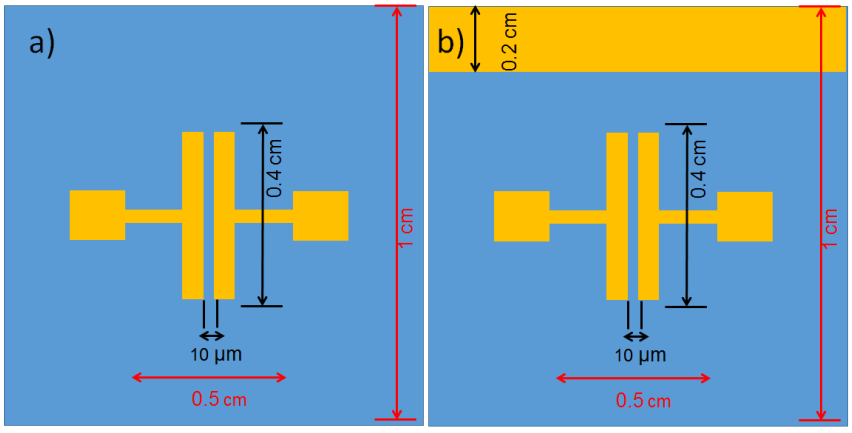


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Microfabricação dos substratos

Os substratos com eletrodos *Source e Drain* de Au depositados sobre uma base de SiO_2, estão esquematizados na Figura 15. No caso da arquitetura *side-gated*, um terceiro eletrodo *gate* também era depositado durante a fabricação do substrato. As dimensões dos substratos também estão indicadas na Figura 15, sendo as dimensões críticas do canal comprimento de 10 µm e largura de 0.4cm.

Figura 15: Esquema representativo de substratos contendo eletrodos de Au depositados sobre base de SiO_2. Substratos utilizados para dispositivos de arquitetura (a) *top-gated* (b) *side-gated*.



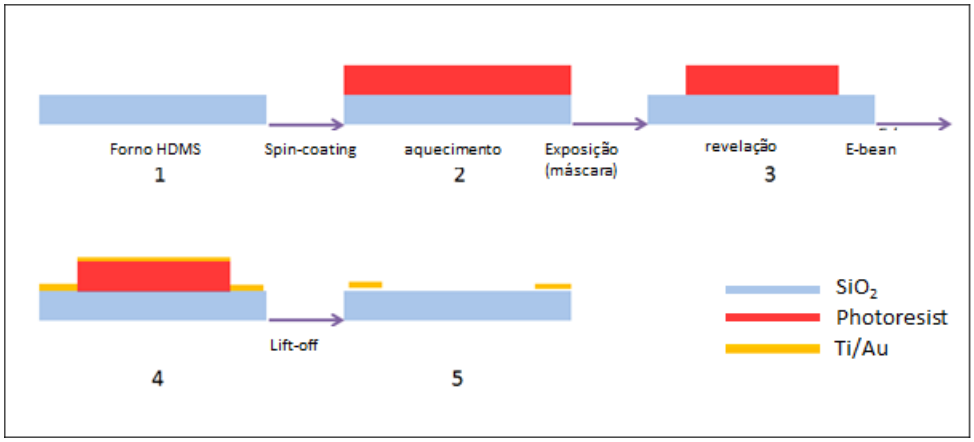
Fonte: Elaborado pelo autor.

Fotolitografia é um processo que baseia-se em uma substancia foto-resistente (*photoresist*) depositada sobre a superfície de um material para permitir deposições com desenhos específicos[148]. Esse material é protegido com uma máscara contendo o desenho. Em seguida é feita uma exposição à radiação e remoção química, de forma que partes especificas ficam protegidas para processos de deposição. Dessa forma, é possível depositar eletrodos com desenhos com resolução de centenas de nanômetros de resolução.

Os processos de microfabricação foram realizados nas instalações de sala-limpa do grupo da profa. Dra. Clara Santato (Montreal Polytechnique) e no laboratório de componentes semicondutores, com o auxílio do Dr. Stanislav Moshkalev (CCS, Unicamp). Os substratos foram fabricados por um processo fotolitográfico, em ambiente de sala-limpa, seguindo um procedimento padrão (Figura 16). Primeiramente a base composta por wafers de SiO_2 sobre Si (150 mm de raio) foi tratada em forno de HDMS (hexamethyldisilazane) (Yield Engineering systems, YES-310A) por 20 minutos, pra promover boa aderência do metal sobre a base. Em seguida, um photoresist negativo (AZ5214) foi espalhado na superfície da base por *spin-coating* e chapa de aquecimento (Laurell, WS-400A-6NPP-LITE). O Waffer foi exposto a radiação UV de 365 nm por meio de uma máscara e fotoalinhadora (Karl-Suss, MA-6) e desenvolvida durante 1 minuto utilizando o revelador AZ 726.

Os eletrodos eram compostos por uma camada de adesão de Ti (5 nm) e uma camada eletroativa de Au (40 nm). No caso especifico dos substratos de arquitetura *side-gate*, foram utilizadas dimensões de Ti (50 nm) e Au (250 nm). Esses eletrodos foram depositados por evaporação e-beam (Raith e-line), uma técnica que usa um feixe de elétrons focalizados em um alvo metálico para promover a evaporação. A etapa final era formação do formato dos eletrodos por procedimento de *lift-off* usando o removedor 1165 em temperatura ambiente por 3h.

Figura 16: Processo de microfabricação dos substratos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Síntese dos materiais de WO_3 e deposição dos filmes no canal dos dispositivos.

O uso de diferentes materiais derivados do WO_3 estava entre um dos objetivos principais desse trabalho. Dessa forma foram obtidos diferentes materiais, por processos distintos, detalhados nesta seção.

Exceto pelo material de morfologia de nanoplacas, todos os materiais foram sintetizados diretamente na forma de filmes (*in-situ*) nos substratos (transistor ou substrato para alguma caracterização especifica). Para os materiais na forma de nanoplacas, uma etapa posterior de deposição do filme foi adotada amostras em forma de pó. Antes da deposição dos filmes, os substratos foram limpos utilizando banhos de ultrassom em acetona (15 minutos, 2 ciclos), isopropanol (15 minutos, 2 ciclos), e tratamento de UV/ozônio por 20 minutos.

4.3.1 *Síntese de materiais de WO_3 hexagonal de morfologia granular por processo sol-gel*

Esse procedimento foi adaptado de Jiao Z. et al[149]. Um precursor de ácido poliperoxotungistico (PTA) foi preparado dissolvendo-se 1g de Na_2WO_4 em 15 mL de H_2O e adicionando-se lentamente 4 mL de HCl (concentrado) sob agitação vigorosa. Após essa adição, um precipitado amarelo foi formado, que foi atribuído a formação de ácido tunguístico. O ácido tunguístico foi lavado e centrifugado (1500 rpm) com agua deionizada por 3 ciclos. O gel final extraído foi dissolvido em H_2O_2 (10% v/v) em temperatura de 80 ^oC e agitação, dando origem a solução percursora (SP) de PTA. Essa SP foi mantida selada em recipientes de plástico.

Para a deposição do filme, a SP foi espalhada nos substratos limpos utilizando um spin-coater (LAURELL WS-400-6NPPB) a 400 rpm por 30s. Após o espalhamento, os substratos molhados eram colocados deitados horizontalmente em barquinhas de alumina e levados a fornos EDG 3PS e tratados a 400 ^{o}C por 40 minutos, com rampas de aquecimento de 2 ^{o}C por minuto.

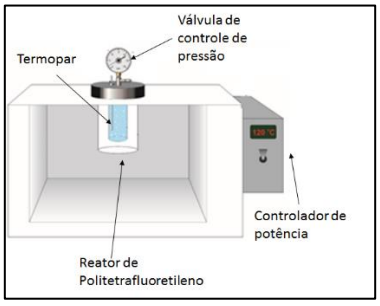
4.3.2 *Síntese de materiais de WO_3 monoclínico de morfologia de nanopartículas por processo sol-gel*

Procedimentos para depositar esses materiais foram descritos por Santato C.[84] et al. O sol de ácido tunguístico era preparado passando-se uma solução de Na_2WO_4 (1 mol L^{-1}) por uma coluna de troca iônica de prótons e coletando o H_2WO_4 resultante em etanol. Após isso, a solução alcoólica resultante foi evaporada até uma concentração aproximada de 0.5 mol L^{-1}. Um agente estabilizante (polietilenoglicol 300) foi adicionado (0.005 mL). Para a deposição dos filmes, esse percursor era gotejado em substratos limpos e tratados em 550^{o}C em um forno tipo tubo (EDG), com fluxo de oxigênio de 20 sccm.

4.3.3 *Síntese de materiais de WO_3 hexagonal de morfologia de nanofibras por processo hidrotermal assistido por micro-ondas*.

O Sistema de síntese por processo hidrotermal assistido por micro-ondas (MAH) utilizado no processo de formação dos materiais de nanofitas e nanoplacas (seção 4.3.4) está esquematizado na Figura 17. Esse sistema permitia o uso de altas temperaturas e pressões sem que houvesse a evaporação do solvente aquoso.

Figura 17: Sistema utilizado para as sínteses processo hidrotermal assistido por micro-ondas.



Fonte: adaptado de Silva R. A.[150].

Os procedimentos para a deposição dos materiais na forma de nanofibras foram adaptados de trabalhos de Zhang et al[67], utilizando o sistema assistido por micro-ondas ao invés de hidrotermal convencional. 3.3 gramas de Na_2WO_4 foram dissolvidos em 76 mL de H_2O. Aproximadamente 4 mL de HCl (aq., 3 mol/L) foram adicionados até que o pH da solução estivesse ajustado em 2 (monitorado usando pHmetro metrohm). Após isso, 2.65g de $(NH_4)_2SO_4$ foram adicionados para a solução, que era mantida sob agitação constante por 1h. Essa solução (aparência cristalina) era colocada em um reator de politetrafluoretileno e colocado no sistema micro-ondas de 840W de potência. Juntamente com a solução, filmes de morfologia granular eram posicionados na posição vertical, imergidos nela. Esses filmes eram usados como camada semente para a formação das nanofibras. O sistema era tratado a 180 ^oC por 2h e deixado para esfriar. Os filmes extraídos eram lavados com agua deionizada em secados em estufa.

4.3.4 *Síntese de materiais de WO_3 monoclínico de morfologia de nanoplacas por processo hidrotermal assistido por micro-ondas.*

Os procedimentos para o preparo desse material foram adaptados a partir de procedimentos descritos por Pimental J. et al[93]. A síntese por processo hidrotermal assistida por micro-ondas era feita preparando uma solução de 0.3g de Na_2WO_4, 0.3g de ácido cítrico e 2.3 mL de HCl (conc.) em 80 mL de H_2O sob agitação vigorosa. Neste ponto a solução se tornava verde-translucida, indicando a formação de ácido tunguístico. Essa solução era colocada no reator de politetrafluoretileno e aquecida no sistema de micro-ondas de 840 W por 140 ^oC por 20 minutos. Após resfriamento, observava-se a precipitação de um pó amarelo claro. Esse pó era submetido a um tratamento térmico em 500°C por 2h para promover a desidratação total das estruturas. O ácido cítrico foi adicionado como orientador do crescimento das estruturas para uma morfologia específica de nanoplacas[151].

Para a deposição de filmes a partir desse pó, 0.012g eram misturados com 0.028 g de polyvinyl butirl (PVB) e dispersados por ponta ultrassónica em 1.5 mL de uma mistura de tolueno e metanol 72/28 (v/v). Adicionava-se 0.345 mL de 1-pentanol para ajustar a viscosidade. A dispersão final era aquecida a 110^oC para evaporar o tolueno, e espalhada nos substratos por spin coating (1000 RPM). Os substratos molhados eram colocados em barquinhas de alumina e passaram por

tratamento térmico a 400 ^{o}C por um período de 2h, para remover todos os compostos orgânicos.

4.3.5 *Síntese de materiais de WO_3 amorfo por processo de RF-sputtering.*

Os filmes de WO_3 amorfo com diferentes composições substequiometricas foram obtidas usando um sistema DC magnetic sputtering (Kurt Lesker SMS-18). Esses processos foram realizados com colaboração do prof. Dr. Ludvik Martinu da instituição Montreal Polytechnique. Foi utilizado um alvo de W metálico com atmosfera de síntese controlada usando diferentes composições de oxigênio e argônio, indo de 3% a 30% (v/v) de O_2 em Ar.

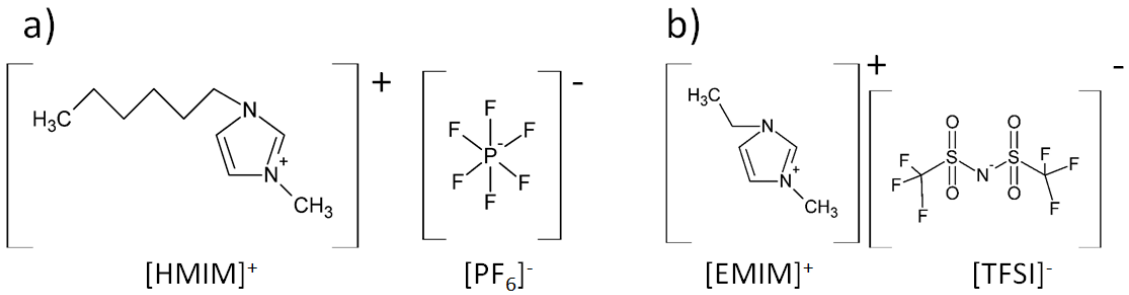
4.4 Fabricação das interfaces eletrolíticas e eletrodos *gate*.

Durante a execução desse trabalho foram considerados diferentes tipos de eletrólitos, incluindo líquidos iônicos puros, géis iônicos preparados a partir de líquidos iônicos e sais sólidos, e soluções aquosas. As subseções seguintes descrevem tanto as etapas de preparação das interfaces quanto as etapas de deposição sobre o dispositivo (filme de WO_3). Todos os líquidos iônicos foram tratados em vácuo (10^{-6} Pa) antes do uso.

4.4.1 *Líquidos iônicos puros*

Para os dispositivos de arquitetura *top-gated*, os líquidos iônicos puros ([EMIM][TFSI] e [HMIM][$PF_{6,}$] adquiridos da empresa Iolitec Eletronics, Figura 18) eram embebidos em uma membrana separadora de GVHP (Durapore) e colocados sobre os filmes. Para os dispositivos de arquitetura *side-gated*, os líquidos iônicos foram gotejados diretamente sem procedimentos adicionais.

Figura 18: Estrutura molecular dos líquidos iônicos considerados neste trabalho: (a) [HMIM][PF_6] (b) [EMIM][TFSI].



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.2 *Gel iônico [EMIM][TFSI] SOS*

[EMIM][TFSI]SOS foi preparado seguindo procedimentos descritos por Cho et al.[54]. Dissolveu-se 0.04 g do copolímero poly (styrene-b-ethylene oxide-b-styrene, (Polymer Source Inc. Massas molares ABA 9.5-48.0-9.5 kDa, Figura 9 a), abreviado por SOS, e 300 µL do líquido iônico [EMIM][TFSI] em 300 mL de diclorometano (Sigma aldritch, anidro). O gel era seco em vácuo por um período de 48h. Após o processo de secagem, o gel era espalhado nos transistors mecanicamente.

4.4.3 *Gel iônico [EMIM][TFSI] SMS*

[EMIM][TFSI]SMS foi fabricado seguindo procedimentos descritos por Lee et al[152]. Dissolveu-se 0.05 g do copolímero poly(styrene-b-methyl methacrylate-b-styrene, (Polymer Source Inc, massas molares ABA 17.0-120.0-17.0 kDa, Figura 9 b), SMS, e 100 µL do líquido iônico [EMIM][TFSI] em 200 µL de Acetato de etileno (anidro). Essa solução era espalhada sobre os transistors por *spin-coating* (300 RPM, 30s) seguido por uma etapa de secagem em vácuo por 48 h.

4.4.4 *Solução aquosa de H_2SO_4*

Um poço de polydimethylsiloxano (PDMS)[153] foi utilizado para confinar uma solução de H_2SO_4 (aq, 1M) sobre a superfície do canal.

4.4.5 *Gel iônico de $LiClO_4$SOS*

Procedimentos para a fabricação desse íon-gel foram adaptados de trabalhos por Chen J. et al[154]. Misturou-se 0.02 g do copolímero SOS e 0.003g de $LiClO_4$ em 9

mL de tetrahidrofurano. Essa mistura foi espalhada sobre a superfície do dispositivo por spin coating (100 rpm, 30s) seguido por secagem em vácuo por 48h.

4.4.6 *Eletrodos gate de carbono ativado*

Eletrodos de carbono ativado, com alta área superficial são muito utilizados no estudo de supercapacitores e recentemente também em EG-TFTs[155,156,39]. Sua principal vantagem, quando comparado a eletrodos metálicos tradicionais é a altíssima capacitância que permite os processos de dopagem do canal sem estarem limitados a ela[155]. Os eletrodos de carbono ativado foram preparados recobrindo papel-carbono com uma tinta de carbono alta área superficial (PICACTIF SUPERCAP BP10) misturada com fluoreto de polivinilideno (PVDF, KYNAR HSV900) em solvente de N-metil pirrolidona. Os eletrodos eram secos em vácuo durante 12h, em uma temperatura de 80 ^{o}C.

4.5 Caracterização dos materiais.

4.5.1 *Microscopia eletrônica de varredura (SEM)*

Microscopia eletrônica de varredura, (do inglês *scanning electron microscopy*, ou SEM) é uma técnica que utiliza sinal coletado a partir da varredura de um feixe de elétrons focalizados para produzir imagens. Essa técnica comumente está associada a uma técnica secundária chamada espectroscopia de dispersão em energia de raios X (do inglês, X-ray energy dispersive spectroscopy ou EDS), que utiliza sinais de raios X característicos emitidos pela amostra durante a interação com o feixe de elétrons. Combinadas, essas técnicas permitem imagens de alta resolução (1nm) dos materiais existindo também uma possibilidade de realizar análises elementar e contraste de número atômico[157].

Análises SEM/EDS foram realizadas utilizando um equipamento do tipo emissão por campo (JEOL JSM-7500F), operando com 5 a 20 kV de potencial. Amostras forma de filmes e dispositivos foram analisadas diretamente, enquanto amostras em forma de pó foram dispersas em álcool isopropilico e gotejadas sobre substratos de Si.

4.5.2 *Feixe de íons focalizados e Microscopia eletrônica de feixe-duplo (FIB/SEM)*

Microscopia de feixe duplo (FIB/SEM) é uma técnica que combina o sistema SEM com um sistema de feixe de íons focalizados (do inglês *focused ion beam*, ou FIB). Essa técnica permite uma manipulação da amostra (desbaste ou deposição química) com precisão de dezenas de nanômetros durante a operação de caracterização SEM[158].

Análises de FIB/SEM foram utilizadas na inspeção dos dispositivos e para analisar a espessura das multicamadas. Foi utilizado um sistema HELIOS NanoLAB com feixe de íons Ga^+. Filmes e dispositivos foram analisados sem tratamento prévio.

4.5.3 *Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)*

Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron micoscopy*, ou TEM) é uma técnica baseada na transmissão de um feixe de elétrons por uma amostra fina, para a obtenção de imagens de altíssima resolução (sub 0.3 nm). Essa técnica é comumente associada a difratometria de elétrons em região selecionada (em inglês, selected area eléctron diffraction, ou SAD), no qual padrões de difração dos elétrons são utilizados para o estudo estrutural[157]. TEM foi realizada para a identificação das fases cristalinas dos materiais e para caracterização morfológica mais detalhada, complementar à SEM.

Análises de TEM foram realizadas em um equipamento Philips CM200, operando em 200 kV. Para o preparo de amostras, os filmes foram raspados e dispersados em álcool isopropílico (assim como amostras na forma de pó). Grades de cobre de 300 *mesh* foram imergidas nessas dispersões e secadas em temperatura ambiente.

4.5.4 *Difratometria de raios X (XRD)*

Difratometria de raios X (do inglês, *X-ray diffraction*, ou XRD) é uma técnica baseada no efeito de difração que ocorre em cristais incididos com radiação de comprimento de onda na ordem de grandeza das distâncias interplanares. XRD foi utilizada para o estudo estrutural dos materiais e identificação das fases cristalinas[159].

XRD foi realizada utilizando um equipamento Rigaku RIT 2000, utilizando radiação CuKα (λ=1.5406 Å). Materiais em forma de filmes e pó foram analisados

sem tratamento de amostra. Os dados foram interpretados e indexados a partir dos padrões disponíveis no arquivo JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*).

4.5.5 *Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)*

Espectroscopia de fotoelétrons (do inglês, *X ray photoelectron spectroscopy*, ou XPS) é uma técnica baseada na análise da energia de elétrons emitidos por uma amostra após ser incidida por raios X de alta energia. Essa técnica permite análise de composição elementar da superfície da amostra. Além disso permite a obtenção de informações de estado químico das espécies presentes na superfície da amostra (ligação, estado de oxidação, entre outras)[160].

XPS foi realizado com o auxílio do prof. Valmor Mastelaro (IFSC-USP) utilizando uma fonte de AlK (1486.6 eV) equipamento (ScientaOmicron ESCA+). Amostras na forma de filmes foram analisadas diretamente.

4.5.6 *Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)*

Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (do inglês, *Rutherford backscattering spectrometry*, ou RBS) é uma técnica baseada no espalhamento de partículas alfa que são incididas na superfície dos materiais[161] que pode ser utilizada para a determinação da densidade atômica por área dos materiais (A_d). Esse valor foi utilizado para a determinação da densidade mássica de cada material (ρ), utilizando se os valores de fração atômica de W e O (W% e O%), espessura dos filmes (t), massas molares (M_W e M_O) e a constante de Avogadro (N_A) por meio da expressão:

$$\rho = \%W \ \frac{A_d M_W}{t N_A} + \%O \ \frac{A_d M_O}{t N_A} \quad (7)$$

Análises de RBS foram feitas com o auxílio da equipe do Dr. Martin Chicoine (Canadian Carged Particle Accelerator Consortium, Universite de Montreal, Canada). Foi utilizado um feixe de He de 4 MeV com ângulo de incidência normal e ângulo retroespalhados em 170 ºC.

4.5.7 *Análise de Área Superficial por Isotermas de Absorção.*

Usou-se isotermas de adsorção/dessorção de gases inertes (N_2) para a determinação da área superficial dos materiais por meio do modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller)[162]. As análises foram realizadas com o auxílio da Dr. Marta Natile (universidade de Padova, Itália) usando um instrumento Autochem II 2920 Micrometrics, equipado com detector tipo TCD.

4.6 Caracterização Eletroquímica e caracterização de dispositivos

4.6.1 *Voltametria cíclica em configuração de dispositivo*

Voltametria cíclica é uma caracterização eletroquímica em que a corrente elétrica é medida em função de potencial aplicado ao sistema, por meio de um potenciostato. A configuração mais comum para esse tipo de medida é o sistema de 3 eletrodos, no qual a corrente gerada em um eletrodo de trabalho (feito com os materiais sendo caracterizados ou sítio em que as espécies eletroativas de interesse vão interagir) e um contra eletrodo e o potencial é monitorado em relação a um eletrodo de referência. Para a voltametria cíclica, o potencial é aplicado na forma de onda triangular (sentido direto e reverso, com velocidade de varredura constante) e a corrente gerada é medida[163].

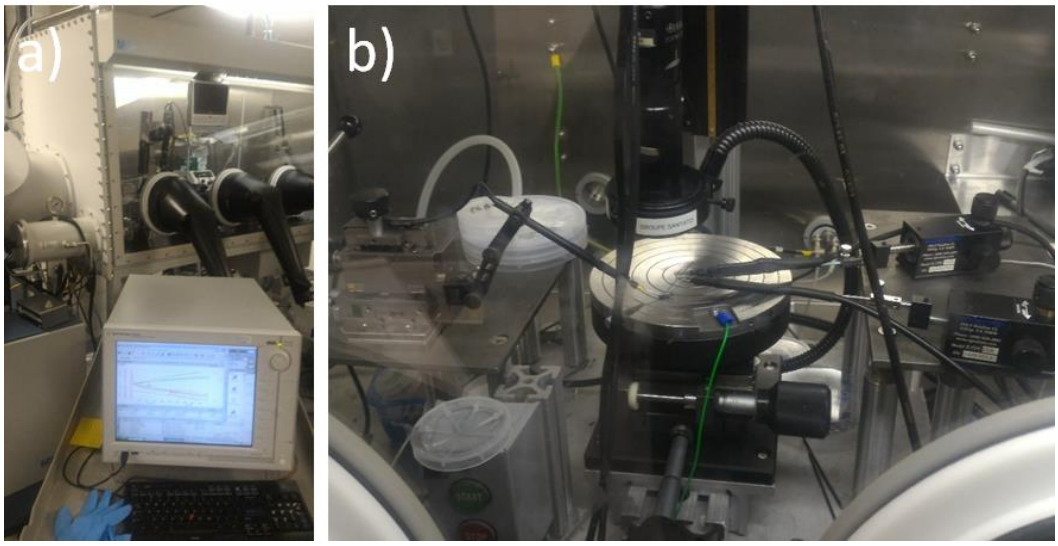
Neste trabalho os voltamogramas foram obtidos em configuração de dispositivo, ou seja, em uma configuração em que ambos eletrodos *source e drain* (com o canal de WO_3 entre eles) eram curto-circuitados e usados como eletrodo de trabalho e os eletrodos *gate* de carbono ativado utilizados como contra-eletrodo e como pseudo-referência. Esse tipo de configuração permitiu o estudo detalhado dos processos na exata condição que os dispositivos operavam, com frequência intercalando medidas com as caracterizações transistor. As propriedades de pseudo-referência do eletrodo de carbono ativado foram discutidas por Sayago et Al,[155] que demonstraram que esses eletrodos mantem potencial constante ao longo da execução do experimento devido a sua alta área superficial.

Medidas de voltametria em configuração de dispositivo foram realizadas usando diferentes potenciostatos multicanal: Princeton Applied Research Parsat2273; Autolab AUT 9384 e BioLogic SP-300.

4.6.2 *Caracterização transistor*

Caracterização transistor consistiu em medidas elétricas feitas no dispositivo com três contatos elétricos (*source, drain* e *gate*). Dois potenciais independentes eram aplicados e as correntes resultantes monitoradas. As caracterizações do transistor (exceto as medidas em atmosfera variante e AFM *in-operando*, discutidas nas seções 4.6.3 e 4.7) foram realizadas em atmosfera de glovebox de N_2 puro (H_2O e O_2 mantidos em quantidades sub 5 ppm). Esse controle foi necessário para evitar a contaminação das amostras com essas espécies que podem ser ativas nos processos eletroquímicos do transistor. Para essas medidas, o dispositivo era conectado por meio de micromanipuladores utilizando um analisador de semicondutores (Agilent B1500A) (Figura 19). Demais montagens experimentais estão descritos nas suas respectivas seções.

Figura 19: Sistema de medidas transistor em glovebox de N_2. (a) Glovebox e analisador de semicondutores (b) Dispositivo conectado a micro-manipuladores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

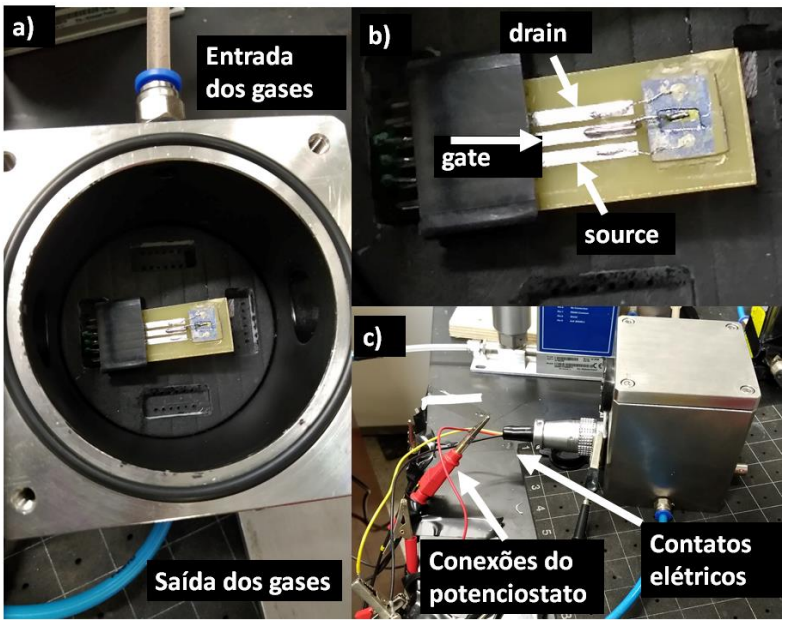
4.6.3 *Caracterização eletroquímica e de dispositivo em ambiente com atmosfera controlada variável*

Uma câmara sensora customizada (Figura 20) foi utilizada para as medidas transistor e voltametria cíclica em configuração de dispositivo com composição atmosférica variável. A composição da atmosfera era controlada usando fluxo contínuo, por meio de três controladores de fluxo MKS (precisão de 0.5 ppm). Nessas medidas o fluxo total era mantido em 100 cc/min, com as diferentes

concentrações de H_2 e O_2 diluídas na linha base de N_2 de acordo com o programa de exposição do experimento.

Para promover o contato elétrico do dispositivo, utilizou-se um *chip carrier* de fibra de vidro, cobre e uma camada protetora de estanho. Ligava-se os dispositivos no chip carrier usando fios de Al e pasta de prata nas conexões *source e drain*. O eletrodo *gate* (carbono ou fio de platina) era conectado por meio de um fio de platina. As medidas elétricas foram realizadas usando dois potenciostatos (Keithley 2501). Tanto o ajuste da atmosfera quanto as medidas elétricas eram controladas com um software customizado a partir da plataforma LabView (National Instruments).

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 *chip-carrier* de fibra de vidro e cobre. (c) Vista lateral da câmara fechada, com os contatos externos ligados ao potenciostato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.7 Microscopia de Força Atômica (AFM) em fase líquida *in-operando*.

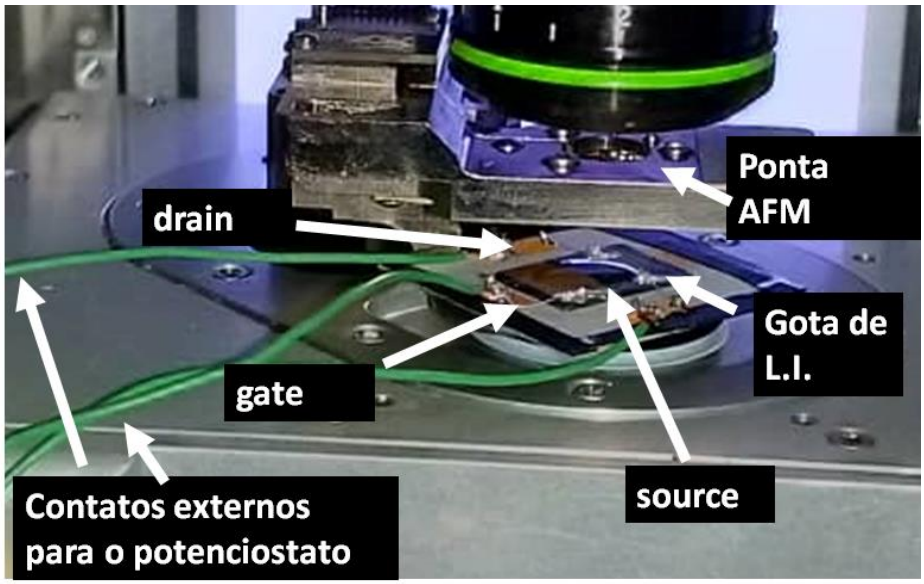
Microscopia de Força atômica (sigla em inglês: AFM) é uma técnica baseada nas medidas de força de interação entre uma sonda de ponta com diâmetro de cerca de 10 nm e a superfície da amostra[141]. Essa técnica pode ser utilizada para a coleta de imagens com resolução nanométrica e informações topográficas. Outra medida que pode ser realizada nesse sistema são perfis de força-distância, na qual

é registrada a força exercida pela sonda conforme ela se aproxima do material no eixo z.

A técnica de AFM foi utilizada na caracterização da estrutura da dupla-camada elétrica da interface WO_3/líquido iônico por meio de curvas de força-distância. Essas medidas foram realizadas em colaboração com a Dra. Nina Balke do laboratório Center for nanophase Materials (CNMS, Oak Ridge National Laboratory, EUA). Para isso, usou-se um sistema Asylum research Cypher adaptados para fase líquida. Essas medidas foram também realizadas em dispositivos durante a operação do transistor (*in-operando*), usando um potenciostato multicanal BioLogic SP300, operando dois canais simultaneamente.

Os dispositivos de arquitetura *top-gated* (interface eletrolítica de gota de líquido iônico) foram conectados com o auxílio de *chip-carriers* comerciais (Evergreen Semiconductors) ou *chip-carriers* de alumina que foram fabricados com o auxílio do grupo do Dr. Ricardo Teixeira do Núcleo de Empacotamento Eletrônico (NEE, Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Brasil). Os eletrodos foram conectados aos *chip carriers* por meio da técnica de *wire bonding*. A Figura 21 exibe uma fotografia de um dispositivo conectado ao sistema AFM, por meio de um chip-carrier de alumina.

Figura 21: Sistema de caracterização AFM *in-operando*, com transistor de arquitetura *top-gated* conectado a um *chip-carrier* de alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização morfológica e estrutural dos materiais estudados

5.1.1 *Filmes de WO_3 hexagonal de morfologia Granular sintetizado por processamento de solução de PPTA.*

Após a deposição sol-gel nos substratos, os filmes coletados eram amarelo-transparente. O mecanismo de crescimento de WO_3 a partir do precursor de ácido poliperoxotunguístico (PPTA) é descrito na literatura[149] e pode ser sumarizado nas equações 7 a 9:

$$Na_2WO_4 + HCl \longrightarrow H_2WO_4 \downarrow + 2NaCl \ (\text{precipitação do ácido tunguístico}) (7)$$

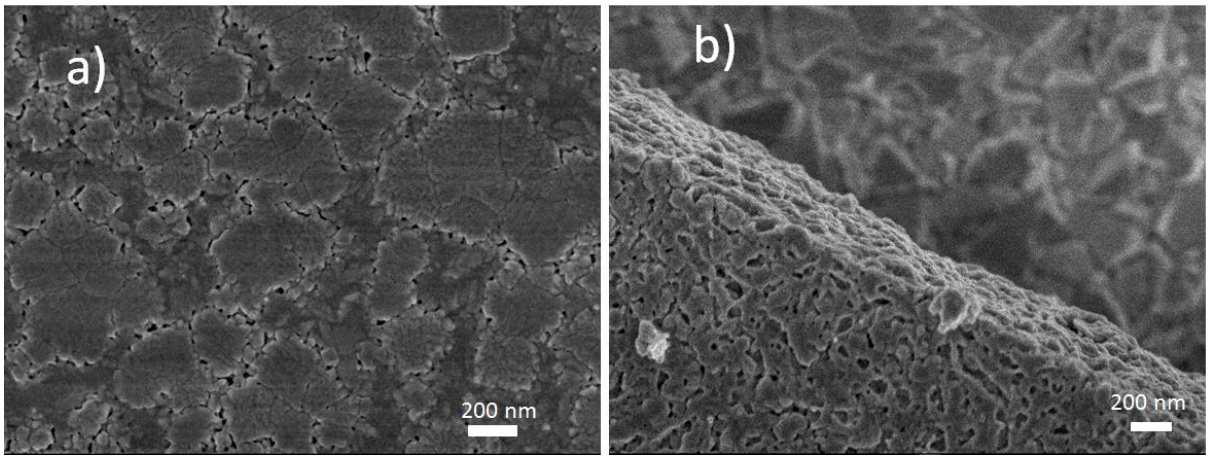
$$H_2WO_4 + xH_2O_2 \longrightarrow WO_3.xH_2O_2.H_2O \ (\text{formação do PPTA}) (8)$$

$$2\,WO_3.xH_2O_2.H_2O \xrightarrow{\Delta} 2\,WO_3 + 2(x+1)H_2O + xO_2 \ (\text{formação do óxido}) (9)$$

As condições de síntese descritas na 1ª etapa (equação 9), incluindo a dispersão do sol sobre os substratos, temperatura de tratamento e taxa de aquecimento foram críticos para a qualidade dos filmes sintetizados.

As propriedades morfológicas e as características dos filmes sintetizados a partir de solução de PPTA foram caracterizados por SEM (Figura 22). É possível observar que o material é formado por regiões compactas (dimensões de centenas de nanômetros) constituídas de partículas de dezenas de nanômetros de raio em contato próximo.

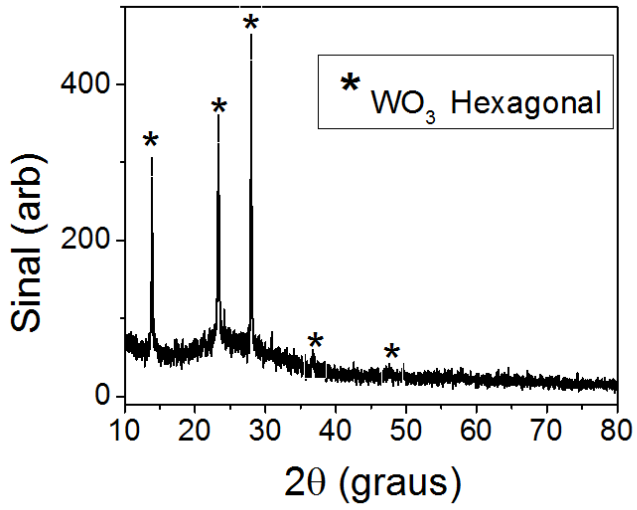
Figura 22: Imagens de SEM dos filmes granulares de WO_3 depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização por DRX do filme depositado (Figura 23) em substrato de vidro permitiu a atribuição da fase de WO_3 hexagonal (JCPDS #85-2459) (Tabela 2). Também foi observada uma banda larga entre 2θ= 15º a 30º, que foi atribuída ao substrato.

Figura 23: Difratograma de raios X dos filmes granulares de WO_3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

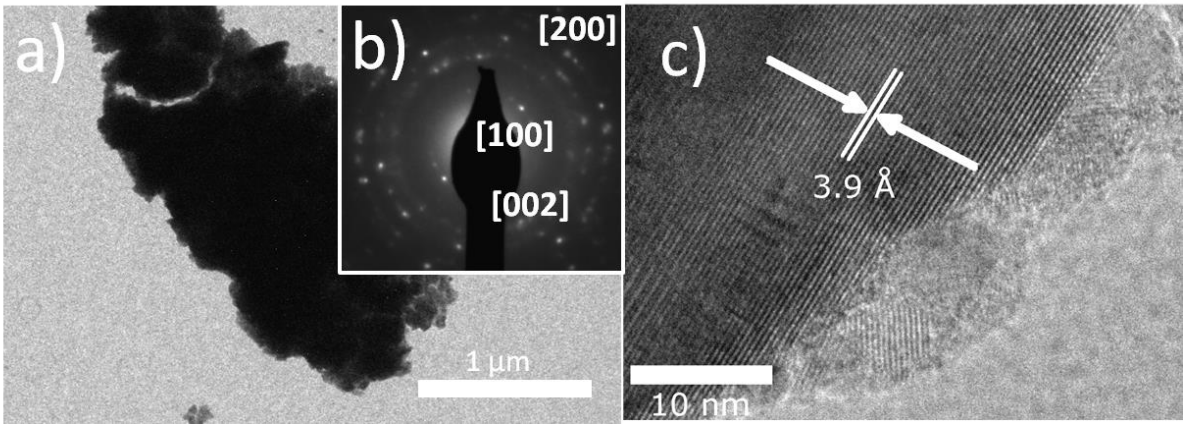
Tabela 2: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes granulares de WO_3.

Óxido de Tungstênio Hexagonal (JCPDS #85-22459)		Filme granular	
2 Θ	**Intensidade relativa**	**2 Θ**	**Intensidade relativa**
13.95	89	13.9	64
23.19	79	23.3	79
24.28	33	24.1	27
28.11	100	28.0	100
49.75	23	36.72	13

Pedaços do filme foram extraídos dos substratos para se realizar caracterização morfológica e estrutural por TEM (Figura 24). É possível observar nas imagens de baixa magnificação (Figura 24a) que o filme é composto por múltiplas partículas compactadas, dificultado a análise de alta resolução no centro dos pedaços (espessura maior que 100 nm). Difratometria de elétrons (Figura 24b) coletada nessa amostra apresentou círculos concêntricos característicos de amostra

policristalina. Os primeiros círculos foram atribuídos aos planos cristalográficos aos planos [100] (6.3±0.1 Å), [002] (3.8 ± 0.1 Å) e [200] (3.2 ±0.1Å). Imagens de alta resolução (Figura 24c) realizadas em uma partícula única na borda do pedaço do filme permitiram a observação da distância interplanar correspondente ao plano (002).

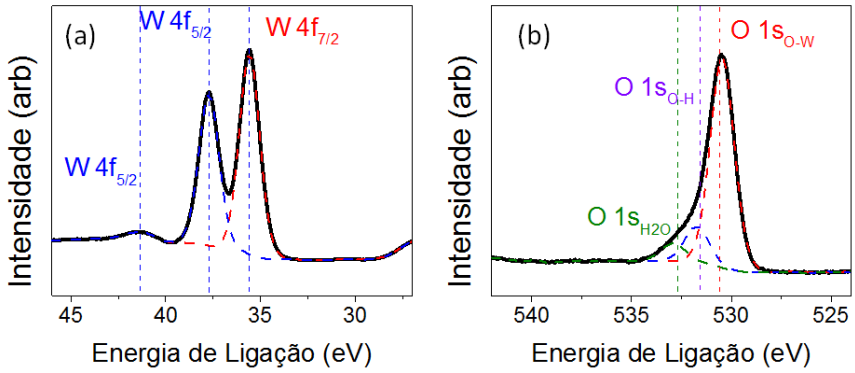
Figura 24: Análise de TEM dos filmes granulares de WO_3. Imagens de (a) Baixa magnificação, (c) Alta magnificação (HRTEM) (b) Difração de elétrons (SAED).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Caracterização elementar por XPS indicou que o material tinha uma composição com razão atômica entre O e W (nO/nW) igual a 3. A deconvolução dos picos correspondentes as bandas de $W4f_{5/2}$ e $W4f_{7/2}$ (localizadas em 3.7 eV e 35.5 eV, respectivamente) (Figura 25a) indicaram que o W está predominantemente no estado W^{6+}.A presença de uma pequena assimetria na base do pico $W4f_{5/2}$ sugere a presença de pequenas quantidades de espécies W^{5+}, que são esperadas em um material capaz de assumir composições substequiométricas[164]. Essas espécies são balanceadas por meio de vacâncias de O. A decomposição dos picos correspondentes as bandas de O1s (Figura 25b) indicaram a presença de espécies O^{2-} provenientes tanto da rede cristalina (linha vermelha, 530 eV) quanto de espécies -OH (linha rosa, 531.5 eV) ligadas a superfície do óxido e pequenas quantidades de H_2O (532.5 eV)[76]. Os grupos –OH são tipicamente encontrados na superfície de óxidos de tungstênio, ao passo que moléculas de H_2O podem ser proveniente do precursor sol-gel ou da exposição a atmosfera durante a manipulação das amostras[164].

Figura 25: Espectros de XPS coletados para as amostras de filmes granulados de WO_3. Espectros de alta resolução para (a) W, (b) O.

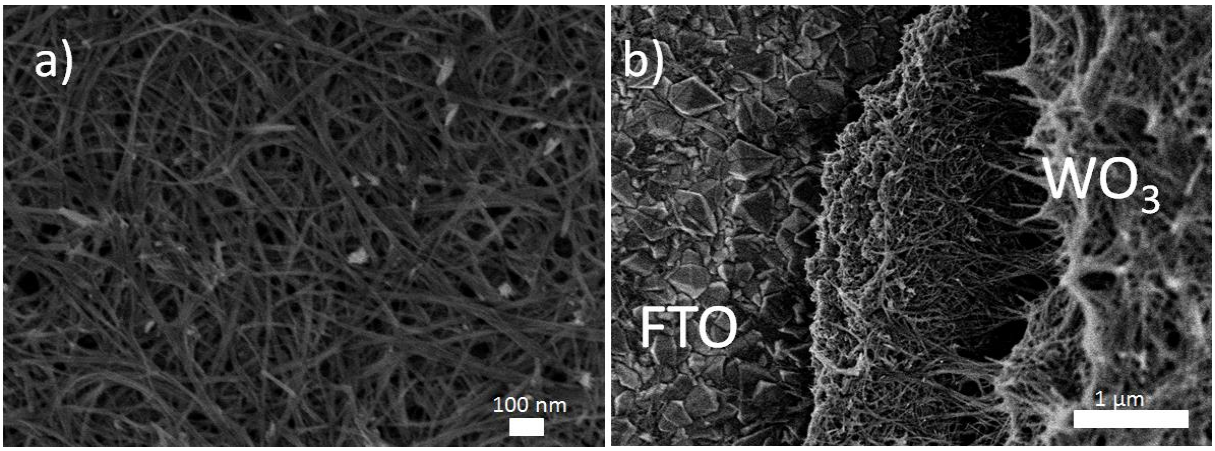


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 *Filmes de WO_3 hexagonal de morfologia de nanofibras sintetizadas por método hidrotermal assistido por micro-ondas.*

Filmes de nanofibras foram preparados utilizando os filmes granulares como camada-semente. Após o tratamento hidrotermal descrito na (seção 4.3.1), os filmes coletados tinham aspecto verde-claro. Imagens de SEM (Figura 26) demonstram que os materiais sintetizados são compostos por estruturas em formas de fibras, com largura menor que 20 nm e comprimento de centenas de nanômetros. As fibras são altamente entrelaçadas em direções aleatórias.

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.

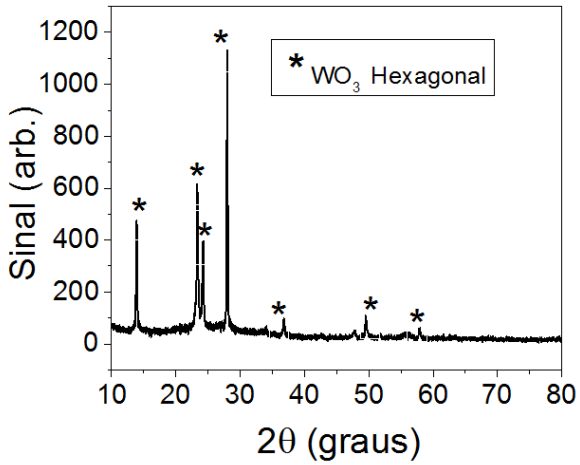


Fonte: Elaborado pelo autor.

As nanofibras foram estudadas por meio de XRD (Figura 27). Assim como no caso do filme granular utilizado como camada semente no processo hidrotermal, a

fase majoritária foi indexada como WO_3 hexagonal (JCPDS #85-2459) (Tabela 3). Esses resultados estão de acordo com resultados reportados para sínteses de materiais nanoestruturados por métodos hidrotermais convencionais utilizando camada-semente[149],[165],[166]. A homogeneidade na fase pode ter sido consequência do uso de um método hidrotermal com o auxílio de micro-ondas, que permite uma rápida cristalização favorecendo a presença de produtos cinéticos[93].

Figura 27: Difratograma de raios X das nanofibras de WO_3.



Fonte: Elaborado pelo autor.

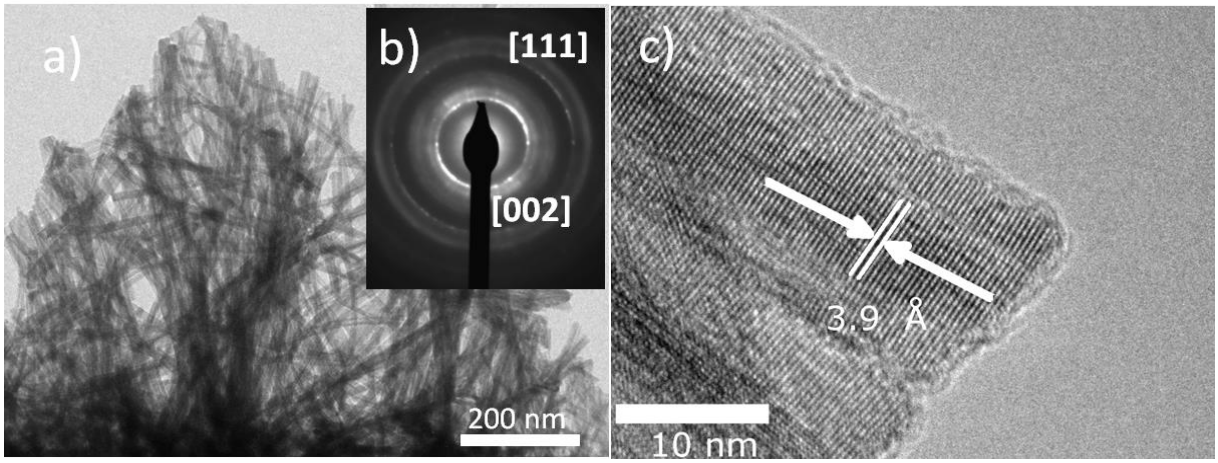
Tabela 3: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes compostos por nanofibras de WO_3.

Óxido de Tungstênio Hexagonal (JCPDS #85-22459)		Filme de nanofibras	
2 Θ (graus)	**Intensidade relativa**	**2 Θ (graus)**	**Intensidade relativa**
13.95	89	13.88	42
23.19	79	23.24	55
24.28	33	24.20	35
28.11	100	27.95	100
49.75	23	36.81	8

Análise por TEM das nanofibras confirmaram que cada fibra tem características de monocristal, porém elas se encontravam altamente entrelaçadas (Figura 28a). Devido as dimensões muito reduzidas, difratometria de elétrons em área selecionada foram realizadas em clusters contendo diversas fibras, resultando em difratograma em forma de círculos concêntricos típico de dispersões de partículas. As distâncias indexadas nesses difratogramas (Figura 28b) foram

atribuídas aos planos cristalográficos [002] (3.8±0.1) Å, [111] (3.3±0.1) Å, [302] (1.8±0.1Å) e [224] (1.3±0.1) Å da fase WO_3 hexagonal (JCPDS #85-2459). Imagens de alta resolução e magnificação (Figura 28c) indicam que as fibras crescem no sentido perpendicular aos planos (002). Esses resultados combinados confirmam o papel fundamental que o aditivo NH_4SO_4 tem no processo do crescimento desse material: o cátion $[NH_4]^+$ é conhecido por ser um promotor da fase hexagonal em processos hidrotermais[75] enquanto o ânion $[SO_4^{2-}]$ tem papel na orientação 1-D[67].

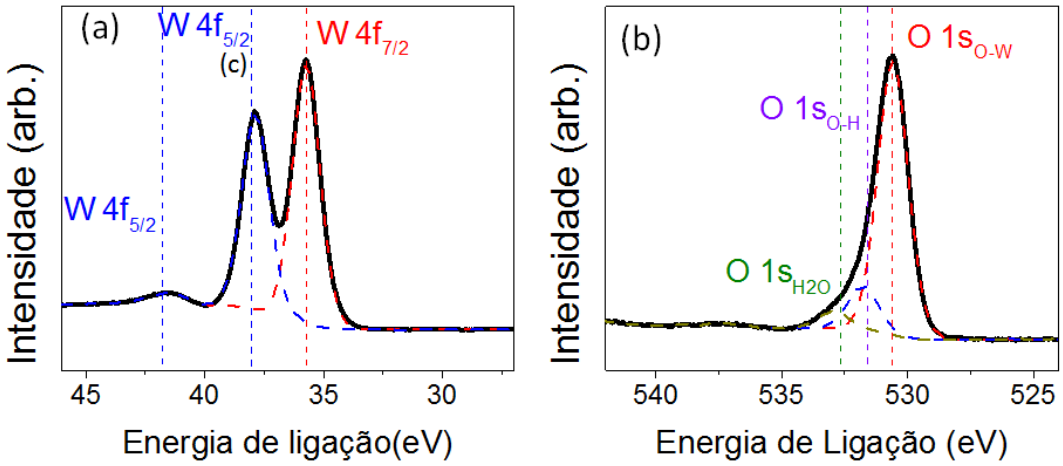
Figura 28: Análise de TEM das nanofibras de WO_3. Imagens de (a) Baixa magnificação, (c) Alta magnificação (HRTEM) (b) Difração de elétrons (SAED).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise elementar por XPS indicou uma composição reduzida, com fração O/W igual a 2.7, indicando que os materiais podem apresentar maior caráter sub-estequiométrico que os filmes granulares. Novamente, os pares de picos correspondentes as energias W4f (Figura 29a) centrados em 37.7 eV e 35.5 eV com uma pequena assimetria na base indicam estado de oxidação W^{6+} com presença de espécies W^{5+}. Assim como no caso dos materiais granulares, o pico de O1s (Figura 29b) foi decomposto em contribuições O-W do reticulo cristalino, assim como regiões reduzidas (O-H) e vestígios de H_2O.

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.

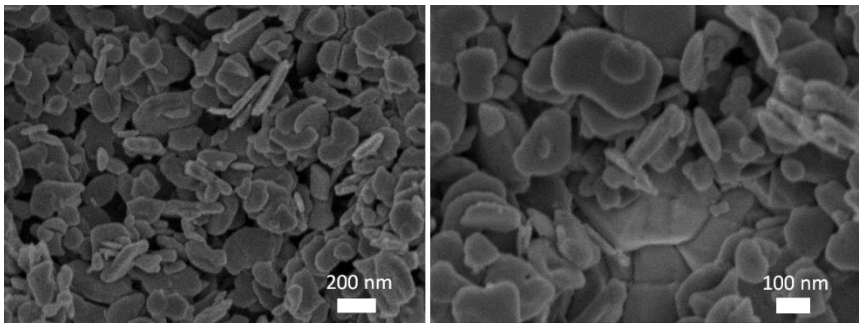


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 *Filmes de WO_3 monoclínico de morfologia de nanoplacas sintetizadas por método hidrotermal assistido por micro-ondas.*

Após a deposição dos filmes a partir da calcinação de uma dispersão contendo os materiais de nanoplacas preparados previamente, os filmes obtidos possuíam aspecto esbranquiçado com pouca transparência. Imagens de SEM (Figura 30) indicam que o filme é composto por estruturas em formas de discos, com distribuição radial na ordem de 100 nm a 300nm e espessura na ordem de dezenas de nanômetros. O ácido cítrico adicionado como orientador teve papel fundamental para obtenção de uma nanoestrutura de morfologia controlada[151].

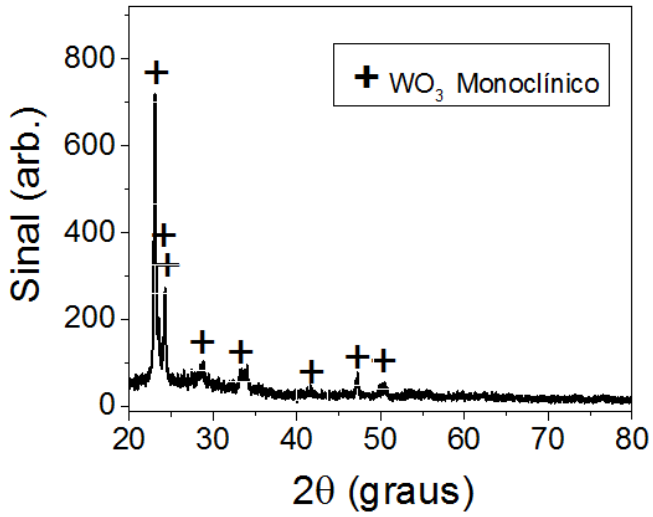
Figura 30: Imagens de SEM dos filmes compostos por nanoplacas de WO_3 depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferentemente das nanofibras também obtidas por processo hidrotermal, difratometria de raios X (Figura 31) identificou que a fase principal indexada a esse material é WO_3 monoclínico (JCPDS#72-677) (Tabela 4).

Figura 31: Difratograma de Raios X das nanoplacas de WO_3.



. Fonte: Elaborado pelo autor.

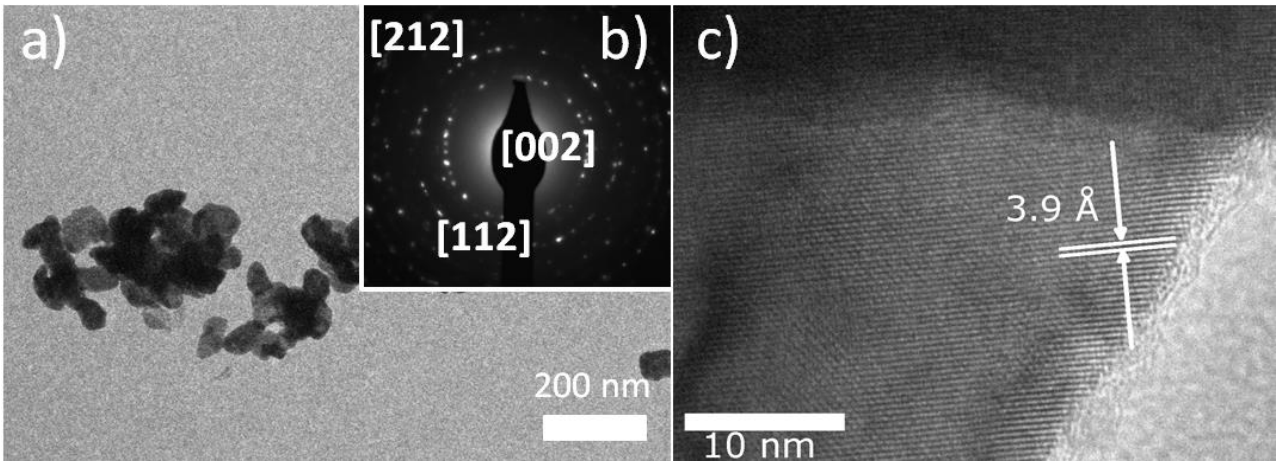
Tabela 4: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes compostos por nanoplacas de WO_3.

Óxido de Tungstênio monoclínico (JCPDS #72-677)		Filme de nanoplacas	
2Θ (graus)	**Intensidade relativa**	**2Θ (graus)**	**Intensidade relativa**
23.11	99	23.05	100
23.58	96	23.52	29
24.35	99	25.28	38
28.61	16	28.43	14
28.87	16	28.84	15
33.23	38	33.23	12
33.55	24	33.55	12
34.15	56	34.08	13
47.23	9	47.22	10
49.89	22	49.84	7

As nanoplacas foram analisadas por TEM (Figura 32). Os resultados em alta resolução (Figura 32c) indicam que cada nanoplaca é um monocristal, permitindo a observação do plano cristalino (002) com distância (3.8±0.1) Å. Difratometria de

elétrons em região selecionada (característica de dispersão de partículas) permitiu a indexação dos planos cristalinos [002] / (020) (3.8±0.1), e (112) (3.1±0.1).

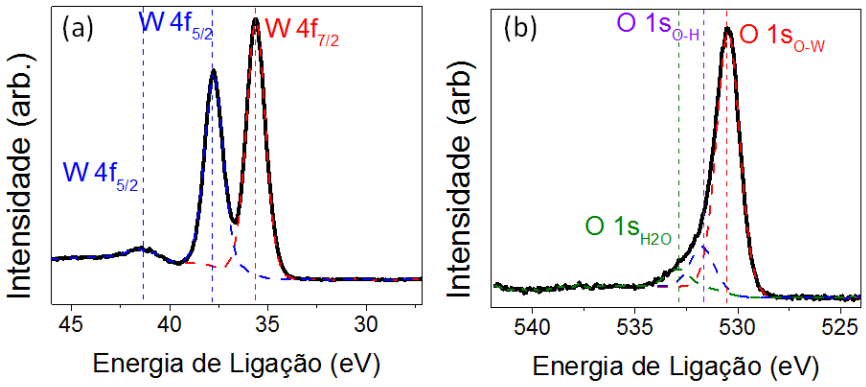
Figura 32: Análise de TEM das nanoplacas de WO_3. Imagens de (a) Baixa magnificação, (c) Alta magnificação (HRTEM) (b) Difração de elétrons (SAED).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise elementar por XPS das nanoplacas também apontaram para um certo grau de composição sub-estequiometrica com fração O/W igual a 2.8. Os pares de picos correspondentes as energias W4f (Figura 33a) possuem seu centro em 37.7 eV e 35.5 eV, atribuindo W^{6+} como o principal estado de oxidação. A decomposição do pico de O1s (Figura 33b) apresentou contribuições O-W do retículo cristalino, assim como regiões reduzidas (O-H) e indícios da presença de H_2O.

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.

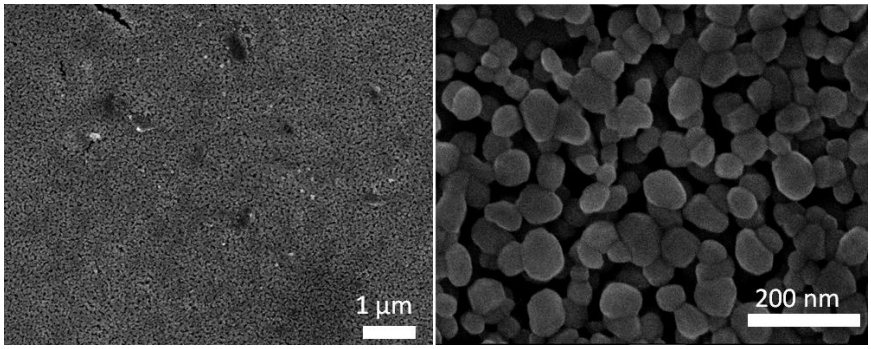


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4 *Filmes de WO_3 monoclínico de morfologia de nanopartículas sintetizadas por método sol-gel.*

Os filmes sintetizados por processo sol-gel utilizando ácido tunguístico estabilizado por PEG tinham coloração amarela transparente. Análise de SEM demonstraram que os filmes são compostos por partículas de diâmetro entre 50 e 150 nm, intercaladas por poros de tamanho intermediário (característica mesoporosa), em acordo com a referência do processo[84]. Apesentaram também poros de superfície com dezenas de nanômetros de diâmetro (Figura 34).

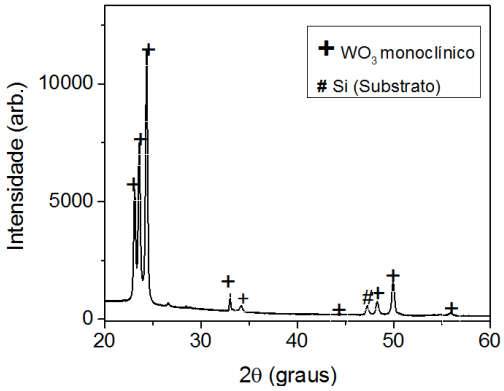
Figura 34: Imagens de SEM dos filmes mesoporosos de WO_3 particulado depositados sobre substrato de FTO: (a) Região central do filme. (b) Borda do filme.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise de XRD indicaram que os filmes puderam ser indexados a fase WO_3 monoclínico (JCPDS#72-677) (Tabela 5).

Figura 35: Difratograma de Raios X dos filmes mesoporosos de WO_3 particulado depositados sobre substrato de Si.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5: Comparação dos dados obtidos e a ficha cristalográfica de referência, para análise de DRX realizada nos filmes mesoporosos particulados de WO_3.

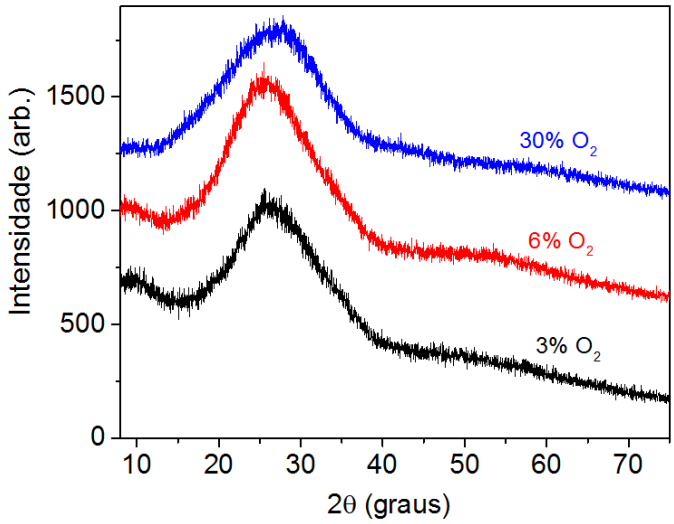
Óxido de Tungstênio monoclínico (JCPDS #72-677)		Filme de nanoplacas	
2Θ (graus)	**Intensidade relativa**	**2Θ (graus)**	**Intensidade relativa**
23.11	99	23.09	47.1
23.58	96	23.57	66.0
24.35	99	24.40	100
28.61	16	28.49	5.3
28.87	16	28.61	5.2
33.23	38	32.93	5.3
33.55	24	33.03	9.3
34.15	56	33.12	6.1
47.23	9	48.32	7.2
49.89	22	49.92	14.0

5.1.5 *Filmes amorfos de óxido de tungstênio depositados por métodos físicos de sputtering em atmosferas oxidantes diversas.*

Filmes de composição substequiometrica (WO_{3-x}) foram sintetizados utilizando a técnica de RF sputtering. O objetivo era obter óxidos com diferentes estados de oxidação (razão O/W) para verificar o efeito dessas propriedades nos dispositivos. A estratégia utilizada para tal, foi variar a composição da atmosfera de síntese entre o gás oxidante (O_2) e o gás inerte durante o processo sputtering reativo, utilizando um alvo de W metálico. Inicialmente, as composições utilizadas na atmosfera de síntese foram 6%, 6.5% e 20% O_2 em Ar (fração volume por volume total, v/v). Caracterização de XPS (não incluídas neste texto), entretanto, não mostrou evidência que esses filmes tem muita diferença de composição. Dessa forma, foram produzidos filmes em atmosferas de composição 3% e 30% O_2 em Ar (v/v).

Análise de DRX dos materiais sintetizados (Figura 36) apresentou apenas uma banda muito larga entre 2θ=15º e 35º, indicando que todos os materiais são amorfos, em conformidade com a literatura disponível[96].

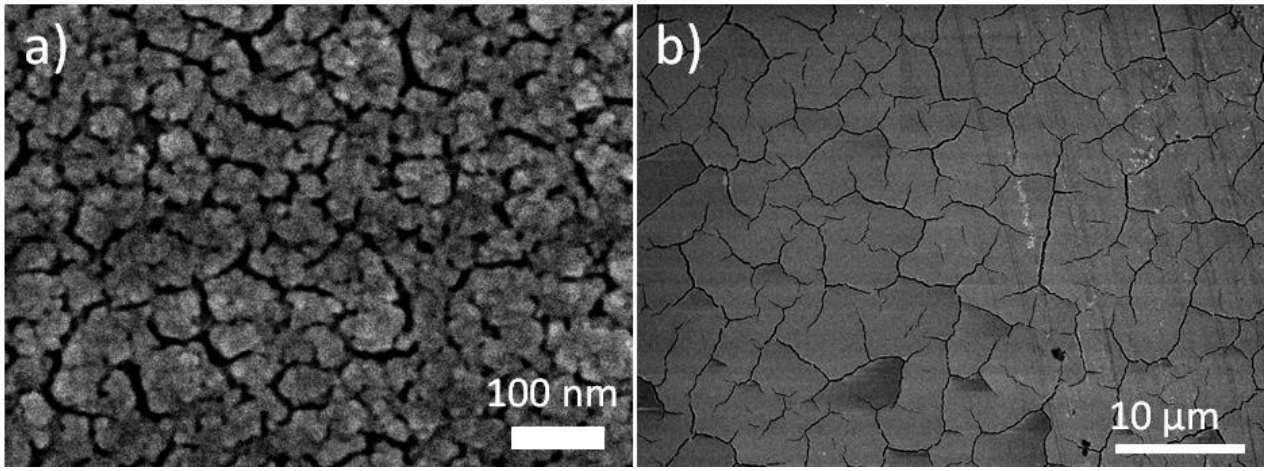
Figura 36: Difratograma de Raios X dos filmes de WO_3 depositados por sputtering sobre substrato de SiO_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

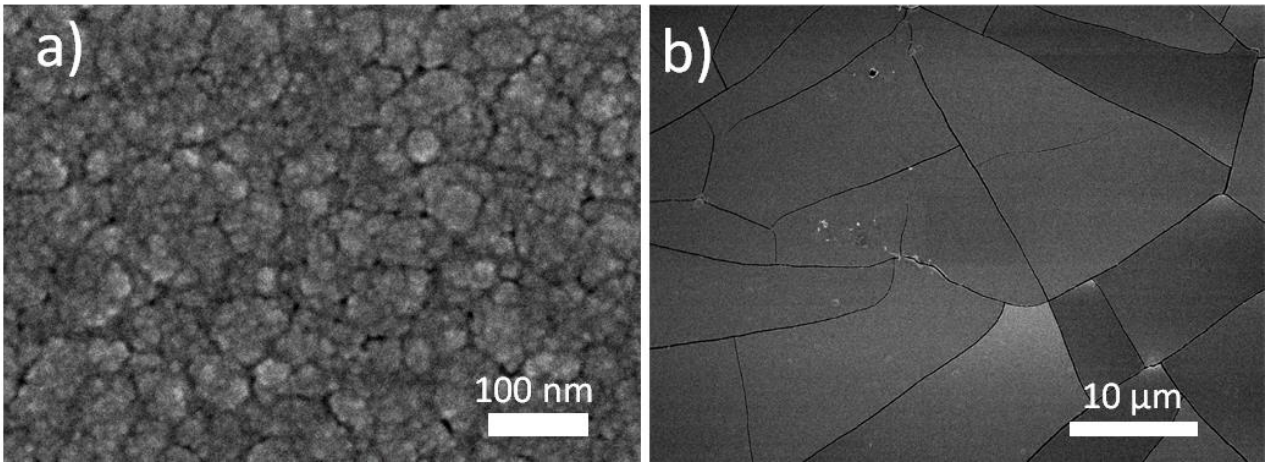
Caracterizações morfológicas por SEM (Figura 37 a Figura 39) indicaram que os filmes eram pouco rugosos e uniformes. É possível detectar rachaduras em imagens de baixa magnificação, fenômeno que é particularmente acentuado no filme sintetizado em condições de 30% O_2 em Ar (v/v) (Figura 37b).

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.



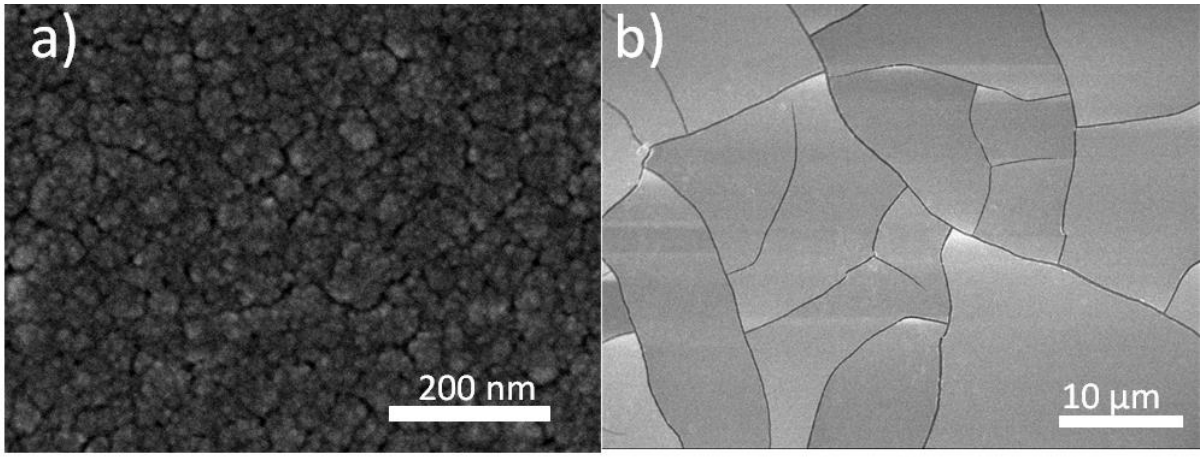
Fonte: Elaborado pelo autor.

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



Fonte: Elaborado pelo autor.

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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As características de substequiometria dos filmes foram estudadas por XPS. Resultados dos picos de espectro de alta resolução correspondentes as energias $W4_{5/2}$ e $W4_{7/2}$ foram decompostos em dois pares de picos, correspondentes a W^{6+} (3.7 eV e 3.5 eV) e W^{5+} (36.1 eV e 34.3 eV) (Figura 40a,c,e). Análise dos picos correspondentes a energia O1s seguiram os mesmos padrões discutidos na seção 5.1.1, com componente (W-O) principal, (W-OH) atribuído a superfície reduzida.

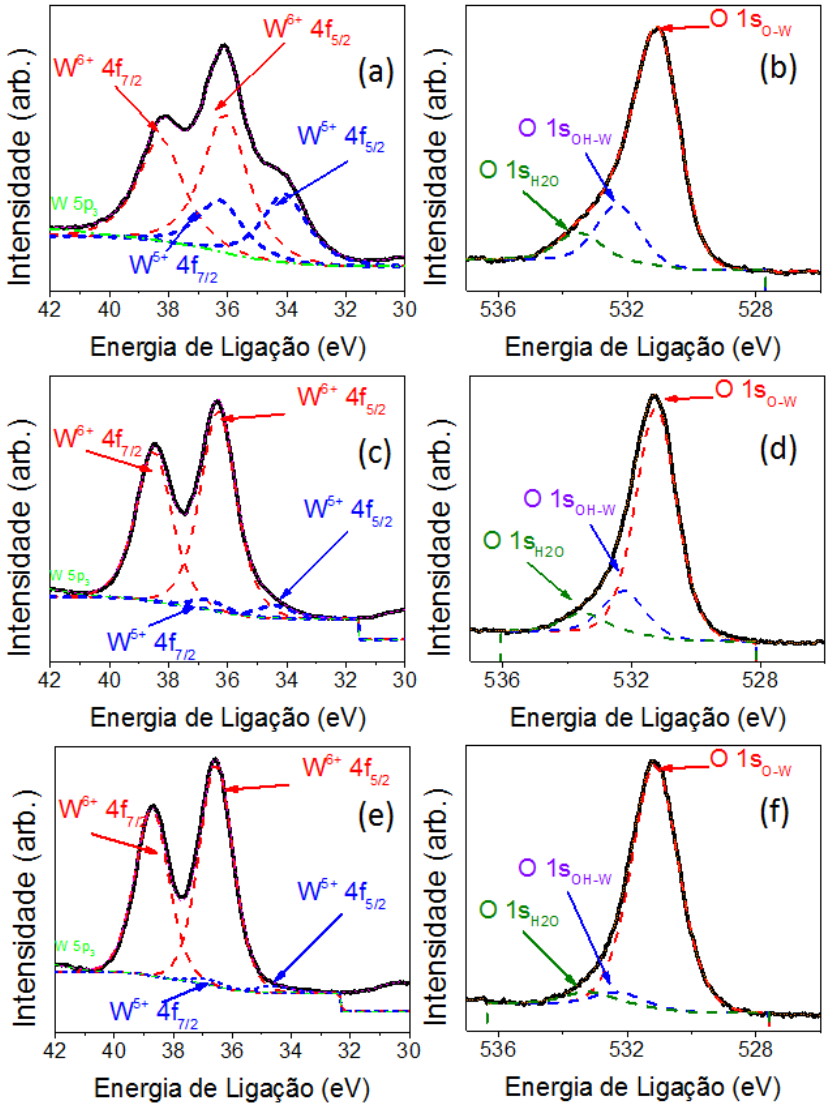
Apesar do método de deposição física não incluir soluções aquosas como precursor, uma componente atribuída a H_2O ainda foi observada, possivelmente adsorvida da humidade do ambiente.

Dois parâmetros extraídos desses resultados foram utilizados para discutir o estado de oxidação dos filmes. O primeiro foi a razão atômica entre as espécies W^{6+} e W^{5+} (W^{6+}/W^{5+}) com uma razão maior significando que o material está mais oxidado. O segundo parâmetro foi a razão atômica entre O e W (O/W_{total}). Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 6. É possível observar que com o aumento de oxigênio na atmosfera de síntese, ambos parâmetros indicaram maior oxidação resultante do material, indicando menor quantidade de vacâncias de oxigênio. Os materiais sintetizados em condições de 6% e 30% O_2 em Ar (v/v) tiveram fração O/W_{total} maior 3, que seria o máximo esperado para materiais de composição substequiometrica do tipo WO_{3-X}, o que é consequência de limitação da quantificação absoluta pelos procedimentos adotados para Análise XPS. Esses resultados são melhores interpretados em relação entre si, por uma abordagem semi-quantitativa.

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}.

Composição da atmosfera de síntese: O_2 em Ar (v/v)	**W^{6+}/W^{5+}**	**O/W_{total}**
3%	2	2.7
6%	16.6	3.2
30%	32.2	3.7

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 O_2 em N_2: (a), (b): 3% (v/v); (c), (d): 6% (v/v) e (e), (f): 20% (v/v).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Caracterização eletroquímica e performance de dispositivos EG-TFTs baseados em filmes cristalinos multi-morfologia de WO_3 com interfaces eletrolíticas de géis iônicos

Durante a execução desse trabalho foram testados vários sistemas de transistor de eletrólito, considerando diferentes filmes de óxido de tungstênio. Os resultados descritos nessa seção se referem a um estudo sistemático feito utilizando os dispositivos que apresentaram características preliminares mais promissoras:

WO_3 hexagonal com morfologia granular, de nanofibras e nanoplacas. Foram escolhidos para esse estudo dois eletrólitos: géis iônicos [EMIM][TFSI]SOS e [EMIM][TFSI]SMS tanto devido aos resultados prévios quanto pelas vantagens que esse tipo de sistema apresenta quando comparado às fases líquidas. Resultados para outros sistemas, incluindo testes realizados com os filmes de WO_3 amorfo e usando líquidos iônicos puros como interface eletrolítica estão apresentados na Seção 5.3.

5.2.1 *Caracterização por voltametria realizada em configuração de dispositivo.*

O primeiro passo para a sistematização dos resultados coletados nos experimentos de voltametria foi a determinação da área superficial total disponível para dopagem eletroquímica (S). Esse valor foi importante para normalizar os valores de corrente em densidade de corrente (J) permitindo a comparação entre os diversos materiais. Para obter o valor de S, utilizou-se o valor da densidade mássica de cada material (ρ) (determinada por RBS), a área específica (determinada por BET) (υ), a espessura de cada filme (t) (determinada por FIB) e a área geométrica do filme coberta pelo eletrólito (A_g) de acordo com a expressão:

$$S = \rho \ \upsilon \ t \ A_g \quad (10)$$

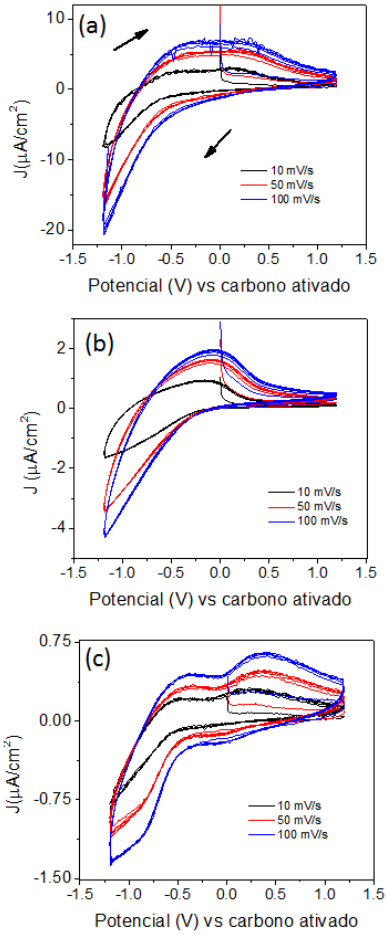
Os resultados de cada parâmetro assim como os valores de S calculados utilizando a equação 10 estão resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: Espessura dos filmes (t) determinada por FIB, volume específico determinado por BET (υ), densidade mássica determinada por RBS (ρ) e área superficial disponível para a dopagem de cada material (S).

Tipo de óxido de tungstênio	Espessura dos filmes (nm)	Volume específico (m^2/g)	Densidade mássica (g/cm^3)	Área superficial disponível para dopagem eletroquímica (m^2)
Granular	50	8	7.1	1.5×10^{-4}
Nanofibras	500	60	7.0	4.3×10^{-4}
Nanoplacas	400	9.8	6.0	1.2×10^{-3}

As propriedades eletroquímicas dos filmes com interface de [EMIM][TFSI]SOS foram caracterizadas por meio de voltametria cíclica em configuração de dispositivo (Figura 41). Observa-se durante a varredura no sentido de potencial negativo um processo de redução iniciado em torno de 0V para ambos os materiais de nanofibras e granular, com esse último apresentando um ombro largo de redução em -1V. As nanoplacas exibiram redução iniciando em 0.5V com picos bem definidos em 0V e -0.9V. Os três materiais apresentaram processo de oxidação entre -0.7V e + 0.6V, com os materiais de nanoplacas apresentando picos bem definidos em -0.5V e 0.5V. Os materiais granulares apresentaram picos mal definidos de oxidação em torno de -0.5V e 0V enquanto as nanofibras não apresentaram picos bem definidos no processo de oxidação.

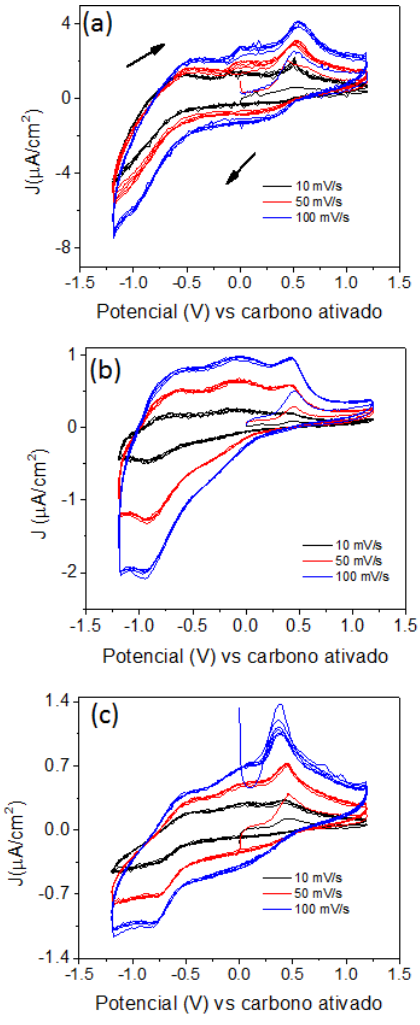
Figura 41: Voltamogramas cíclicos obtidos para filmes de óxido de tungstênio, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial usando [EMIM][TFSI]SOS como interface eletrolítica: (a) filme granular hexagonal, (b) filmes de nanofibras hexagonais (c) filme de nanoplacas monoclínicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de voltametria cíclica realizados nos mesmos materiais utilizando o gel iônico [EMIM][TFSI]SMS (Figura 42) apresentaram características eletroquímicas com melhor resolução quando comparados aos resultados utilizando o íon-gel [EMIM][TFSI]SOS. Os três materiais apresentaram redução iniciando em +0.4V vs carbono. Um pico de redução localizado em torno de -0.9V foi distinguido nos três filmes, assim como um ombro largo de redução foi observado em torno de 0V. O padrão de reoxidação na varredura reversa apresentou 3 picos nos 3 materiais apesar das posições terem sido ligeiramente deslocadas para o filme granular (-0.8V, 0.1V e 0.5V vs carbono), nanofibras (-0.9V, -0.2V e 0.5V) e nanoplacas (-0.8V, 0V e 0.5V).

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 nanoplacas monoclínicas.



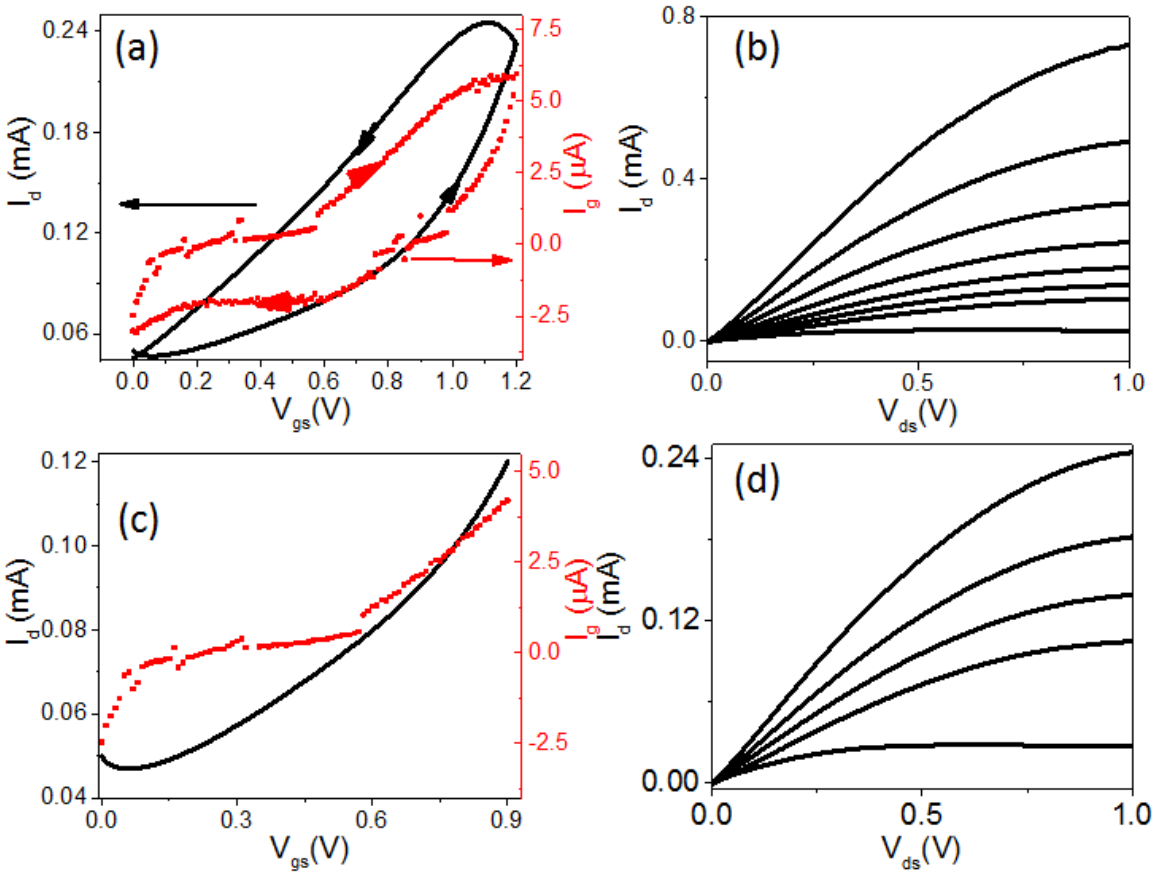
Fonte: Elaborado pelo autor.

Darmawi et al[77]. reportaram que picos de redução observado em voltamogramas cíclicos de filmes cristalinos de WO_3 em H_2SO_4 (aq.) 0.1 M com mesoporos ordenados em três dimensões podem ser atribuídos a transformações no estado de oxidação de W^{6+} para W^{4+}, com uma separação de picos de cerca de 0.25V (nas posições 0V e -0.25V vs Ag/AgCl). Os mesmos autores atribuíram a presença de um terceiro pico observado em torno de -0.55V vs Ag/AgCl a evolução de H_2. Óxido de tungstênio nanoestruturado é bem estabelecido como material que facilita processo de quebra da molécula da água[167]. Como o espaço entre o pico de em -0.9V e o ombro observado mais ao início do processo de redução tem espaçamento de pelo menos 0.6 V, podemos atribuir o ombro a um processo de redução reversível de W^{6+} para W^{5+} e W^{4+}, com a última etapa parcialmente sobreposta a evolução de hidrogênio molecular. A diferença no comportamento observado na resolução dos picos, principalmente a maior resolução observada no sistema [EMIM][TFSI]SMS pode estar relacionada a diferente mobilidade nos géis iônicos para balancear a carga nos óxidos de tungstênios durante o processo redox. Durante a redução, é necessário um balanceamento de cargas à medida que os cátions $[EMIM]^+$ ou prótons H^+ se movem do gel para a camada de óxido, e os ânions $[TFSI]^-$ se afastam em direção ao bulk, de forma que géis com diferentes mobilidades apresentam diferentes assinaturas voltamétricas.

5.2.2 *Desempenho do dispositivo de filmes de WO_3 com interface com o gel iônico [EMIM][TFSI] SOS.*

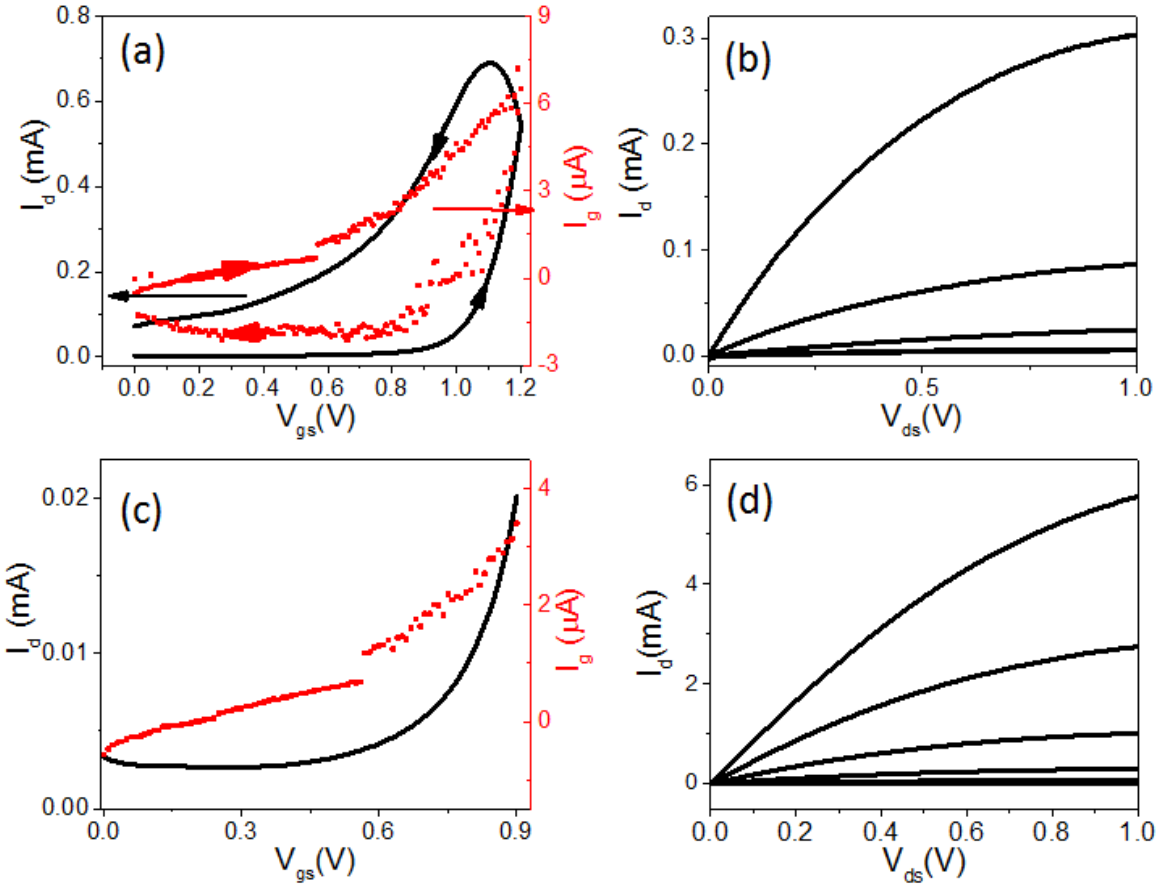
Caracterizações do transistor tipo *output* e *transfer* (regime linear) foram realizadas para os materiais de óxido de tungstênio de morfologia granular, nanofibras e nanoplacas com interface de eletrólito de [EMIM][TFSI]SOS (Figura 43, Figura 44 e Figura 45, respectivamente). Os resultados de voltametria discutidos na seção anterior apontavam que diferentes processos ocorriam para diferentes potenciais V_{gs}. Em V_{gs} < 0.9 V, as evidências sugeriram que os mecanismos predominantes incluem a redução das espécies W^{6+}, enquanto em potenciais mais altos existiram evidências de um processo redutivo direto por intermediação de H_2. Dessa forma, as figuras desta seção foram organizadas de modo a destacar os resultados coletados no regime inferior com potencial V_{gs}=0.9V (linha inferior das Figura 43, Figura 44 e Figura 45 e a varredura completa até V_{gs}=1.25V (linha superior).

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}= 0.5V 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).



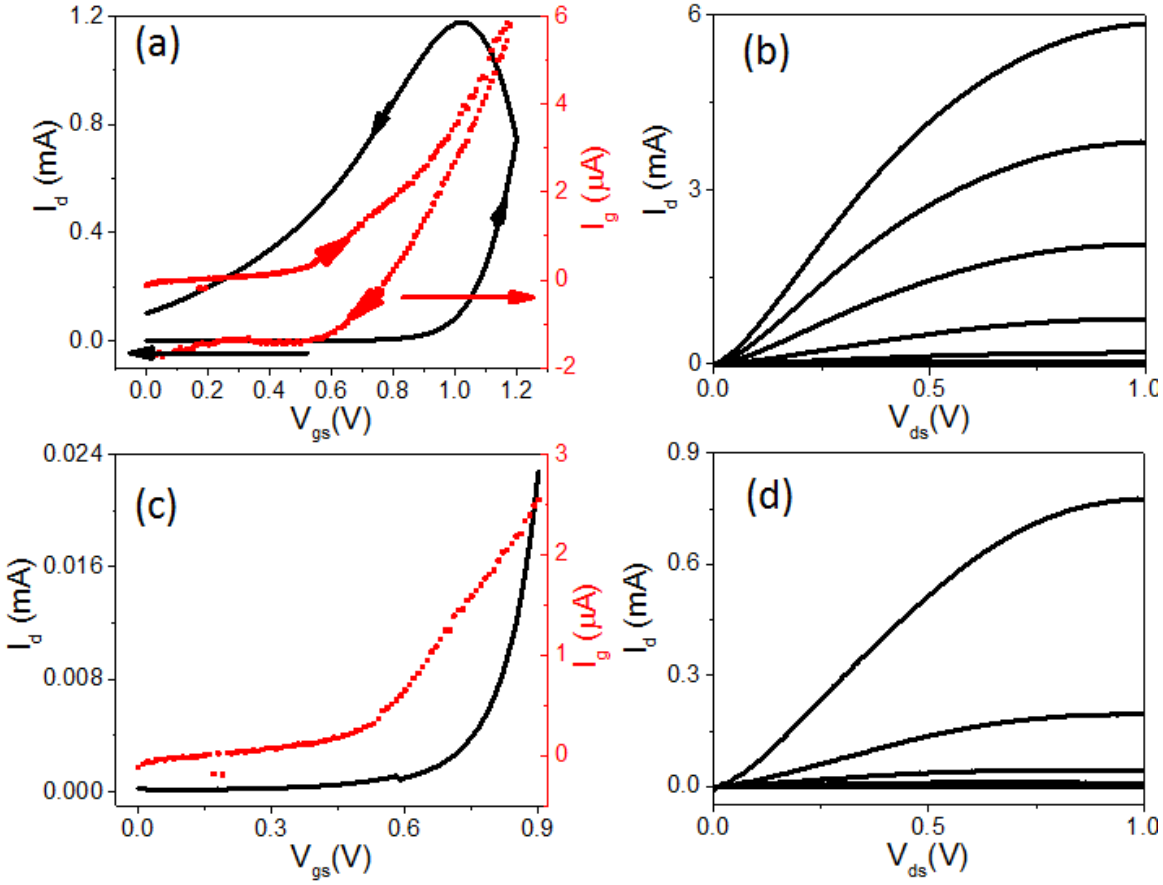
Fonte: Elaborado pelo autor.

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}= 0.5V 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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45: Características de transistor de filmes de óxido de tungstênio monoclínico com morfologia de nanoplacas 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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme esperado, todos os sistemas apresentaram comportamento semicondutor tipo-n. Nos resultados de transfer cíclico foi observado comportamento de histerese entre o sentido direto e reverso, com o valor de I_d não retornando ao valor inicial. Isso pode ocorrer devido a processos eletrostáticos no qual a redistribuição de íons é lenta, mas principalmente por causa de fenômenos eletroquímicos que não são reversíveis na escala de tempo do experimentos[101]. Nas curvas output (Figura 43 a Figura 45 (b)) observa-se que a condição de saturação é atingida por volta de V_{ds}=1.

Com base nesses resultados, é possível propor que as curvas *transfer* resultam de (pelo menos) dois mecanismos de dopagem do canal de WO_3: eletroquímico (iniciando em V_{gs}=0.65V) e químico direto (iniciando em V_{gs}=0.9V). O mecanismo eletroquímico, conforme reportado na literatura[82], por sua vez é composto por dopagem "convencional" e "não-convencional". Na dopagem eletroquímica "convencional" um próton é injetado no canal para contrabalancear a carga da redução das espécies W^{6+} a W^{5+}. Esse próton pode ser originário de resquícios de H_2O presentes no eletrólito, aprisionada no cristal de WO_3 ou aderida a superfície do cristal (ver resultados de XPS na Seção 5.1)[102]. Na dopagem eletroquímica "não-convencional" por meio dos cátion $[EMIM]^+$, a dopagem é limitada na posição da interface uma vez que o cátion possui raio iônico teórico de 3.5 Å[3]. Íons desse tamanho não podem ser inserido nos sítios relativamente pequenos dos cristais de WO_3 tanto hexagonal quanto monoclínico (larguras de 5.36 Å[63] e 4.05 Å[168],respectivamente). Já na dopagem química direta observada em valores maiores que V_{gs}= 0.9V o mecanismo é associado a redução química do óxido de tungstênio promovida por moléculas de H_2 originárias da redução dos prótons. Mesmo que esse segundo mecanismo só ocorre em potenciais V_{gs} mais altos, os três sistemas já se comportam como transistors somente na janela do mecanismo eletroquímico (sub V_{gs}=0.9V). (Figura 43 a Figura 45 (c) e (d)).

A densidade de portadores (n) (normalizada pela área superficial disponível para a dopagem S) foi calculada utilizando a expressão[39]:

$$n = \frac{Q}{eS} = \frac{\int I_g \, dV_g}{r_v e S} \quad (11)$$

Em que (Q) é a carga acumulada no canal, (e) é a carga elementar, S é a área disponível para dopagem, I_g é a corrente *gate* e V_{gs} é o potencial *gate- source* e r_v é a velocidade de varredura de V_{gs}. Os resultados foram extraídos tanto para o regime eletroquímico sub 0.9V, em que o comportamento dos dispositivos foi realmente correspondente a um modelo de transistor, sem a componente de redução química direta. Para os filmes com interface de [EMIM][TFSI]SOS, os valores de densidade de carga obtidos (n) foram $7x10^{14}$ cm^{-2} para os filmes granulares, $1 x10^{14}$ cm^{-2} para as nanofibras e $6 x10^{13}$ cm^{-2} para as nanoplacas.

Mobilidade do regime linear (μ_{lin}) foi calculada a partir dos resultados de densidade de portadores e as curvas transfer (sub 0.9V) a partir da expressão:

$$\mu_{lin} = \frac{L\, I_d}{e\, W n\, V_{ds}} \quad (12)$$

Na qual (L) é o comprimento do canal, (W) é a largura do canal, I_d é a corrente *drain*, E (V_{ds}) é o potencial *drain-source*. Os resultados obtidos foram 5.2 x10^{-3} cm^2/Vs, 5.5 x10^{-3} cm^2/Vs e 1.2x10^{-2} cm^2/Vs para os materiais de morfologia granular, nanofibras e nanoplacas, respectivamente.

Duas razões on/off foram extraídas para cada curva output (Figura 43 a Figura 45 (b) e (d)). Para isso, dividiu-se os valores de Id com V_{ds}=1 V para os dispositivos operando com V_{gs}= 0.9V (dispositivo ligado no limite do regime eletroquímico) e 1.2V (dispositivo ligado no maior potencial medido) pelo valor de I_{ds} para os dispositivos operando em V_{gs}= 0V (dispositivo desligado). Os valores on/off obtidos para os dispositivos operando em V_{gs}= 0.9V foram 8, 3x10^2 e 1x10^3, respectivamente para os materiais de morfologia granular, nanofibras e nanoplacas enquanto esses valores foram 50, 1x10^3 e 4x10^4 para os dispositivos operando em 1.2V.

Os resultados desses cálculos nesse trabalho foram primariamente discutidos em função da normalização dos portadores de carga pela área superficial total disponível para a dopagem. Isso por que no caso dos materiais nanoestruturados a área superficial total costuma ser mais representativa para os fenômenos de dopagem promovida por eletrólito[169]. Porém, grande parte da literatura de transistor de eletrólito ainda normaliza os portadores pela área geométrica do canal (S_{geo}), na qual o canal é tratado como um paralelepípedo de largura W, comprimento L e altura igual a espessura do filme.

A Tabela 8 exibe os valores das figuras de mérito (n, μ_{lin} e razão on/off) extraídas com limite de integração em 0.9V considerando S (valores discutido nos parágrafos anteriores) e S_{geo}. Porém, para os valores obtidos considerando-se S_{geo} deve-se fazer a ressalva que a metodologia subestima muito a área superficial total. A Tabela 9 exibe os valores das mesmas grandezas mas considerando um limite de integração de 1.2V. Esses resultados ajudam a verificar o quanto as propriedades do dispositivo possivelmente aumentam nesse potencial, mas podem ter sido influenciados por dopagem química direta portanto a integração da corrente *gate* pode estar superestimando o acúmulo de cargas devido ao efeito transistor.

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).

Material	**n(cm^{-2}) (Área total)**	**μ_{lin} (cm^2/Vs) (área total)**	**n(cm^{-2}) (Área geom.)**	**µlin (cm^2/Vs) (Área geom.)**	**Razão On/Off**
Granular	$7.2x10^{14}$	$2.2x10^{-3}$	$2.0x10^{15}$	$8x10^{-4}$	10
Nanofibras	$1.1x10^{14}$	$5.5x10^{-3}$	$2.4x10^{16}$	$3x10^{-5}$	$3x10^{2}$
Nanoplacas	$5.7x10^{13}$	$1.2x10^{-2}$	$1.0x10^{15}$	$5x10^{-4}$	$1x10^{3}$

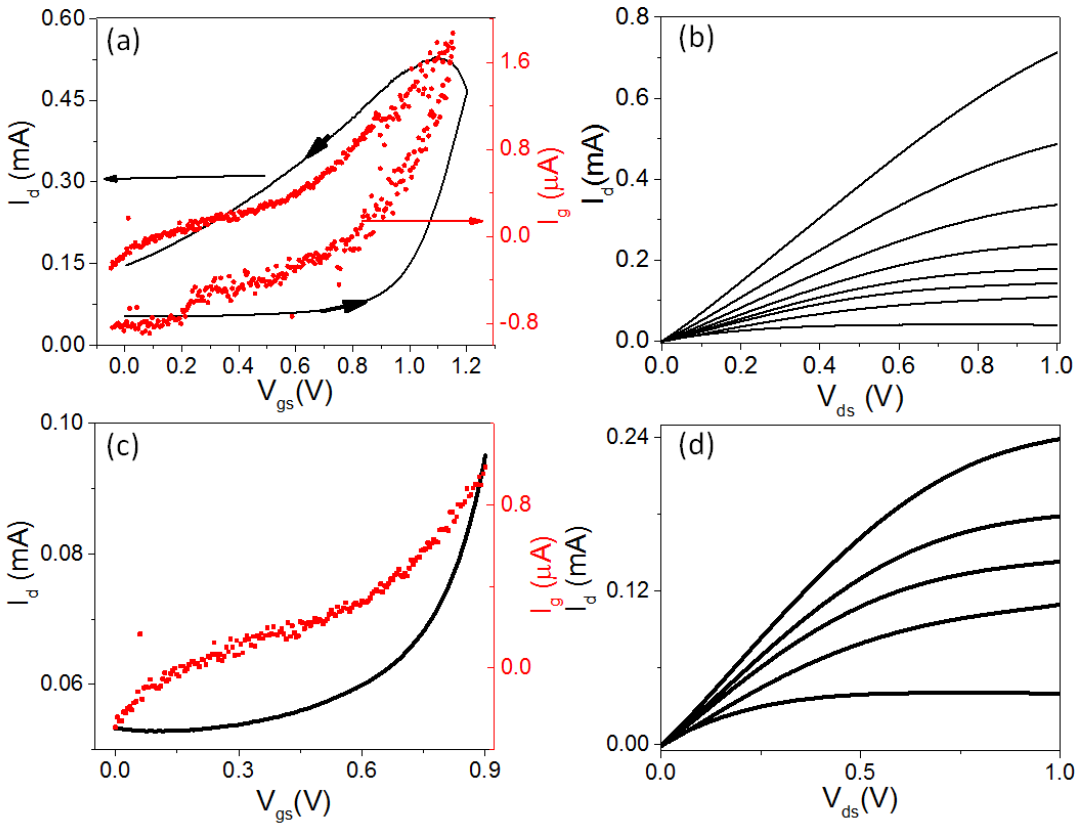
Tabela 9: Figuras de mérito obtidas a partir das caracterizações transistor dos materiais com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI]SOS. Valores calculados considerando tanto a área superficial total obtida por BET (S) e a área geométrica (S_{geo}). Valores obtidos para limite de integração em V_{gs}= 1.2V (varredura total).

Material	**n(cm^{-2}) (Área total)**	**μ_{lin} (cm2/Vs) (área total)**	**Razão On/Off**
Granular	$2.1x10^{15}$	$3.4x10^{-3}$	30
Nanofibras	$3.3x10^{14}$	$5.0x10^{-2}$	1×10^{3}
Nanoplacas	$1.9x10^{14}$	$1.2x10^{-1}$	$5x10^{4}$

5.2.3 *Performance de dispositivo de filmes de WO_3 com interface com o gel iônico [EMIM][TFSI]-SMS.*

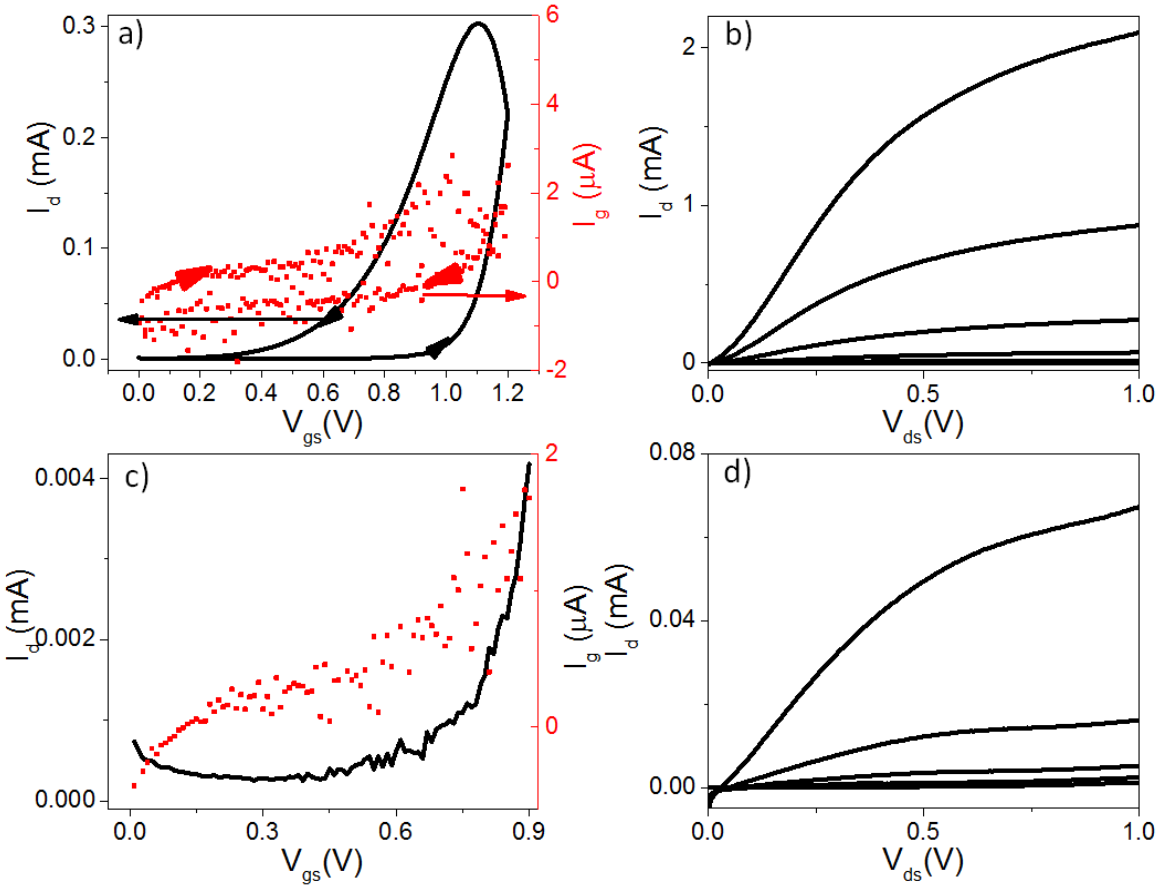
Foram realizadas caracterizações transistor com os dispositivos utilizando os materiais nas três morfologias (granular, nanofibras e nanoplacas) com interface iônica do gel [EMIM][TFSI]SMS (Figura 46, Figura 47 e Figura 48). As mesmas características que indicavam duas regiões distintas de operação foram novamente observadas, antes e após 0.9V. Isso indica que esses resultados seguem a mesma tendência discutida no item 5.2.2, com um mecanismo predominantemente eletroquímico até V_{gs}=0.9V, e um aumento acentuado no valor de Id a partir desse potencial indicando um mecanismo diferente. Como esse valor corresponde ao segundo pico observado nos resultados de voltametria, pode-se propor novamente que o mecanismo que predomina essa segunda região é de natureza redutiva direta com a presença de H_2 gerado a parir dos prótons presentes em espécies na água residual.

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).



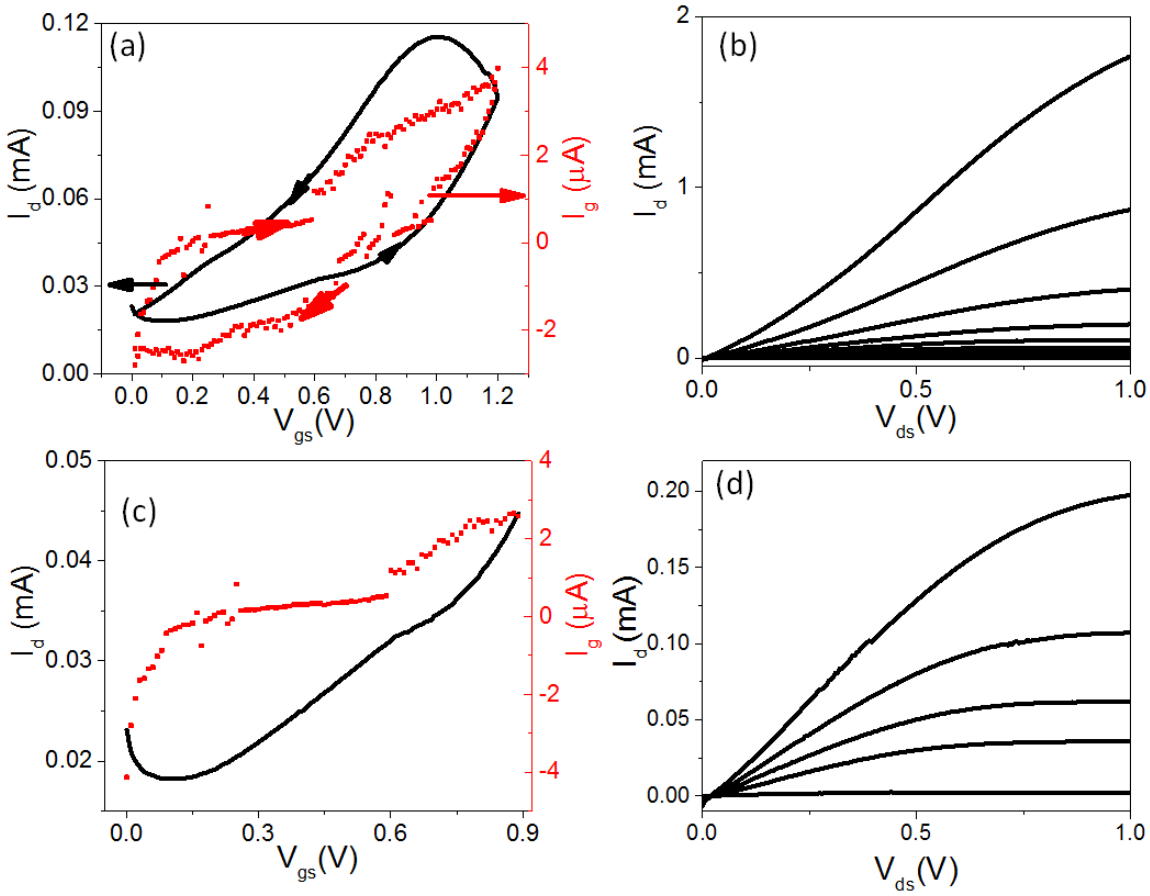
Fonte: Elaborado pelo autor.

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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na caracterização output, os materiais com interface de [EMIM][TFSI]SMS apresentaram saturação próxima a V_{ds}=0.8V (Figura 46d, Figura 47d e Figura 48d). Os dispositivos granulares e nanoplacas apresentaram um certo grau de característica resistiva para V_{gs}=1.2V.

Os resultados de densidade de cargas (n) calculado a partir das curvas transfer com limite de integração de 0.9V (obtidos por meio da equação 11) foram 2.0×10^{14} cm^{-2} para os filmes granulares, 5.3×10^{13} cm^{-2} para as nanofibras e 8.1×10^{13} cm^{-2} para as nanoplacas. Esses resultados foram utilizados para calcular a mobilidade no regime limiar (μ_{lin}) por meio da equação 12. Os resultados foram

$5.3x10^{-3}$ cm^2/Vs, $1.1x10^{-3}$ cm^{-2}/Vs e $1.8\ x10^{-2}$ cm^{-2}/Vs para os mesmos materiais, respectivamente.

Os resultados calculados com limite de integração de V_{gs}= 0.9V estão sumarizados na Tabela 10, para ambos os modelos considerando a área superficial total disponível para dopagem e considerando somente a área geométrica. Os resultados calculados com limite de integração de V_{gs}= 1.2V estão disponíveis na Tabela 11.

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 V (regime eletroquímico).

Material	**n(cm^{-2}) (Área total)**	**μ_{lin} (cm^2/Vs) (área total)**	**n(cm^{-2}) (Área geom.)**	**µlin (cm^2/Vs) (Área geom.)**	**Razão On/Off**
Granular	$2.0x10^{14}$	$5.3x10^{-3}$	$2.4x10^{16}$	$2x10^{-3}$	10
Nanofibras	$5.3x10^{13}$	$1.1x10^{-3}$	$1x10^{16}$	$5x10^{-6}$	60
Nanoplacas	$8.1\ x10^{13}$	$1.8\ x10^{-2}$	$2.0x10^{15}$	$8x10^{-4}$	$1x10^2$

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}= 1.2V (varredura total).

Material	**n(cm^{-2})** **(Área total)**	**μ_{lin}** **(cm^2/Vs)** **(Área total)**	**Razão On/Off**
Granular	5.5×10^{14}	3.5×10^{-3}	80
Nanofibras	1.2×10^{14}	5.9×10^{-2}	2×10^3
Nanoplacas	2.0×10^{14}	1.5×10^{-2}	8×10^2

Observou-se maior densidade de carga obtida usando-se o gel [EMIM][TFSI]SOS que foi explicada devido a maior condutividade iônica quando comparado ao gel [EMIM][TFSI]SMS (por exemplo, Tang et al[170] reportaram valores de condutividade iguais a 3×10^{-3} Scm^{-1} e 2×10^{-3} Scm^{-1} para géis análogos contendo 20% em massa dos polímeros SOS e SMS). Em ambos os casos, o material granular apresentou maior corrente off (e menor razão on/off por consequência), que pode ser atribuída a um melhor transporte da corrente elétrica por meio de contornos de grão ao invés de contato partícula-partícula dos outros dois materiais.

A Tabela 12 resume alguns resultados de estudos de transistors de eletrólito baseado em óxido de tungstênio que foram reportados na literatura durante o desenvolvimento desse trabalho, juntamente com os resultados obtidos com as três morfologias com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI]SOS. Observa-se que os dispositivos estudados nesse trabalho atingiram valores competitivos em relação a figuras de mérito, levando-se em consideração que foram utilizados valores relativamente baixos para V_{gs} (>1.5V, devido ao interesse na aplicação de dispositivos de baixo consumo). A Tabela 12 também resume os principais mecanismos atribuídos pelos autores para os fenômenos observados.

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.

Material do canal e referência	Contato eletrolítico	Densidade de portadores de carga (cm^{-2})	Mobilidade (cm^2/Vs)	Modulação	Mecanismos atribuídos
WO_3 epitaxial [42]	HMIM-TFSI Líquido Iônico	-	-	On/Off 10^6 em V_{gs}=3 V	Eletromigração de oxigênio.
WO_3 hexagonal mesoporoso [98]	DEME-TFSI Líquido Iônico	10^{16}	-	Diminuição de 5 o.g. na resistência elétrica	Eletrostático Eletroquímico
WO_3 amorfo e cristalino [99]	Resina dopada com Li^+	-	-	On/Off 10^6 em V_{gs}=4V	Eletroquímico (Injeção de Li^+)
Filmes lisos de WO_3[102]	DEME-TFSI Líquido Iônico	-	1	Diminuição de 6 o.g. na resistência elétrica V_{gs}=2.2 V	Eletroquímico: (inserção de H^+)
WO_3 monoclínico [101]	EMIM-TFSI Líquido Iônico	-	$6x\ 10^{-1}$	10^3 em 1.5 V	Eletromigração e eletroquímico
Filme epitaxial de WO_3 [100]	HMIM-TFSI Líquido Iônico	-	-	-	Eletromigração de oxigênio.
WO_3 monoclínico [103]	DEME-TFSI Líquido Iônico	10^{16}	-	Diminuição de 4 o.g. na resistência elétrica V_{gs}=4.5 V	Eletroquímico: (inserção de H^+) Químico: (evolução de H_2)
WO_3 hexagonal granular (este trabalho)	[EMIM][TFSI] SOS gel iônico	10^{14} (BET) 10^{15} (geométrico)	2.2×10^{-3} (BET) $8x10^{-4}$ (geométrico)	On/Off: 10 em V_{gs}=0.9V 50 em V_{gs}=1.2V	Eletroquímico: (inserção de H^+) Químico: (evolução de H_2)
WO_3 hexagonal nanofibras (este trabalho)	EMIM][TFSI] SOS gel iônico	10^{14} (BET) 10^{16} (geométrico)	5.5×10^{-3} (BET) 2.6×10^{-5} (geométrico)	On/off: 10^2 em V_{gs}=0.9V 10^3 em V_{gs}=1.2V	Eletroquímico: (inserção de H^+) Químico: (evolução de H_2)
WO_3 monoclínico nanoplacas (este trabalho)	[EMIM][TFSI] SOS gel iônico	10^{14} (BET) 10^{15} (geométrico)	1.2×10^{-2} (BET) 5.0×10^{-4} (geométrico)	On/Off: 10^3em V_{gs}=0.9V 10^4 em V_{gs}=1.2V	Eletroquímico: (inserção de H^+) Químico: (evolução de H_2)

De uma forma geral este estudo demonstrou que a combinação especifica da composição do gel iônico com a estrutura do material pode levar a promoção de mecanismos distintos de transferência de carga tem grande influência sobre performance do dispositivo. No caso especifico do gel iônico derivados dos copolímeros estudados, observamos que fenômenos intermediados por H^+ tem papel central. O mecanismo dopagem eletroquímica contrabalanceada por prótons é o principal fenômeno sub 0.9V. Porém, devido a maior modulação ocorrer em potenciais maiores, foi proposto um mecanismo secundário a partir dos resultados de voltametria cíclica, no qual a geração de H_2 pode levar a redução química direta do material. Esse mecanismo foi reforçado por resultados publicados por Wang et al.[103] que demonstraram a formação dessa espécie em transistores de WO_3 com interface de líquido iônico por meio de experimentos de espectroscopia de massas de íons secundários.

O uso de óxidos de diversas morfologias e fases cristalinas permitiu a universalização dessas conclusões para materiais de características distintas. Permitiu também concluir que o transporte de corrente no estado sólido entre as partículas influencia também a eficiência do dispositivo, apesar dos fenômenos de dopagem eletroquímica não serem alterados em larga escala por conta das estruturas das partículas em si.

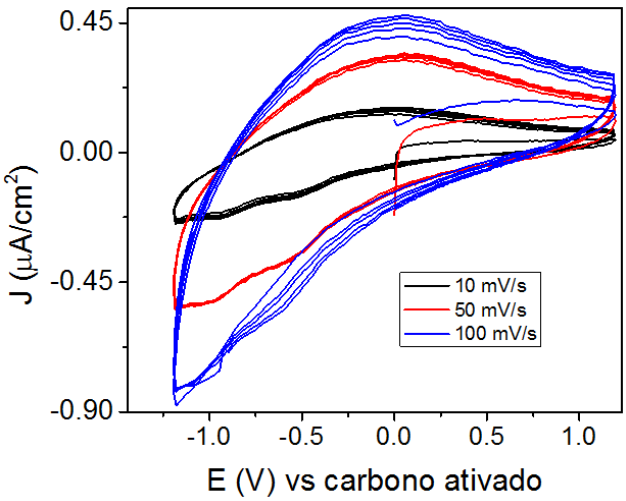
5.3 Caracterização de outros dispositivos EG-TFTs baseados em filmes de WO_3 com diferentes interfaces eletrolíticas

5.3.1 *Dispositivos baseados em Filmes de WO_3 cristalino com interface eletrolítica de líquido iônico [EMIM][TFSI]*

Os materiais cristalinos foram testados para dispositivos utilizando interface eletrolítica de líquidos iônicos puros [EMIM][TFSI], contidos por uma membrana de GVHP. A caracterização de voltametria cíclica em configuração de dispositivo para os materiais de morfologia de nanoplacas (Figura 49) revelou um padrão de redução que começa em torno de 0V vs carbono ativado com ombros de redução próximo a -0.5V vs carbono. Ao contrário das caracterizações dos dispositivos que usavam géis iônicos derivados desse mesmo líquido iônico (seção 5.2), não se observou picos bem distinguíveis em potenciais mais catódicos, indicando que a redução química

direta observada anteriormente é menos favorecida nesse sistema. A exceção foram as medidas realizadas em baixa velocidade de varredura (10 mV/s, curva preta na Figura 49) que apresentou ombros de redução e, 0V e 0.9V. Um dos motivos pelo qual isso pode acontecer, é que a etapa de fabricação do gel iônico pode favorecer a contaminação do sistema com H_2O. Mesmo que todas as etapas de fabricação tenham sido realizadas em ambiente de *glovebox* com umidade controlada (sub 5 ppm), não se pode descartar a possibilidade de que os polímeros percursores podem ter resquícios de H_2O. Isso é mais provável com o sistema SOS que é mais higroscópico que o sistema SMS[170]. No caso dos líquidos iônicos puros essa possibilidade é minimizada, o que justificaria a menor atividade eletroquímica.

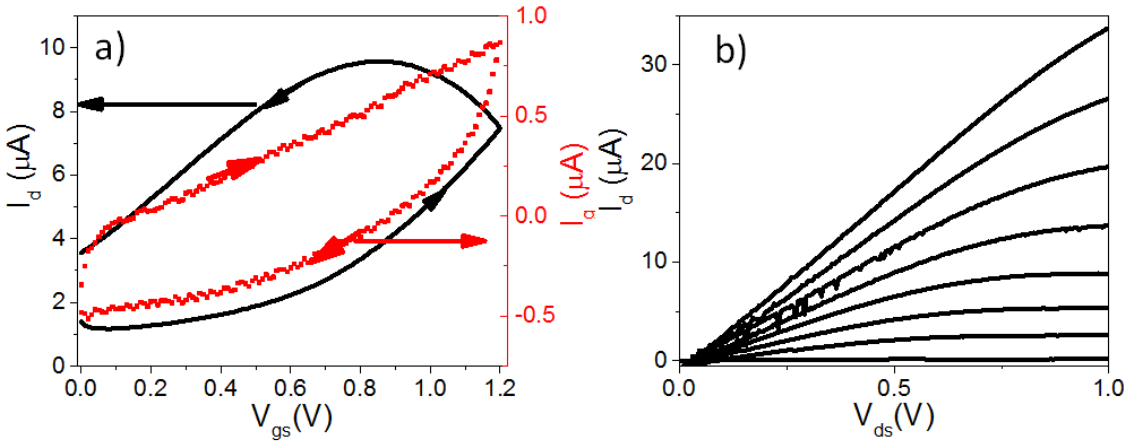
Figura 49: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio de morfologia de nanoplacas, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização transistor desse sistema (Figura 50) resultou em modulação muito fraca, com valores da razão on/off igual a 20. Densidade de portadores de carga foi de 4.7 x 10^{13} cm^{-2} e mobilidade foi igual a 5.0 x 10^{-3} cm^2/Vs. Esses valores baixos de mobilidade e corrente *on* (mesmo considerando integração até 1.2V) sugerem que os géis iônicos discutidos na seção 5.2 foram mais eficientes como interface eletrolítica, permitindo melhor distribuição do efeito de campo pelas estruturas, que é essencial para os mecanismos eletrônicos e eletroquímicos.

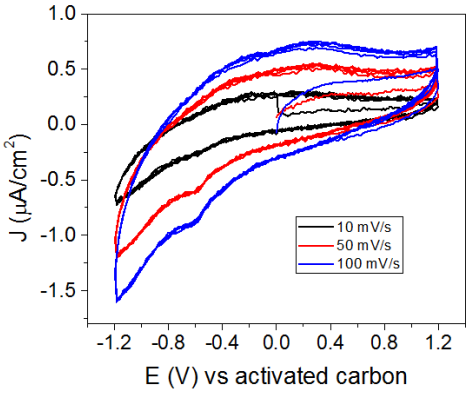
Figura 50**:** Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia de nanoplacas, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica e velocidade de varredura de 5 mV/s. (a) caracterização transfer (V_{ds}= 0.5V) (b) caracterização output (V_{gs}= 0 V, 0.6 V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dispositivos usando os materiais de morfologia granular também foram caracterizados com essa mesma interface eletrolítica de [EMIM][TFSI] embebido em uma membrana. Os resultados de voltametria cíclica em configuração de dispositivo (Figura 51) indicaram um pico de redução em torno de 0V vs carbono que foi atribuído a redução eletroquímica. Novamente, esses resultados se distinguiram dos sistemas de íon gel pela ausência de picos em potenciais maiores que esse valor.

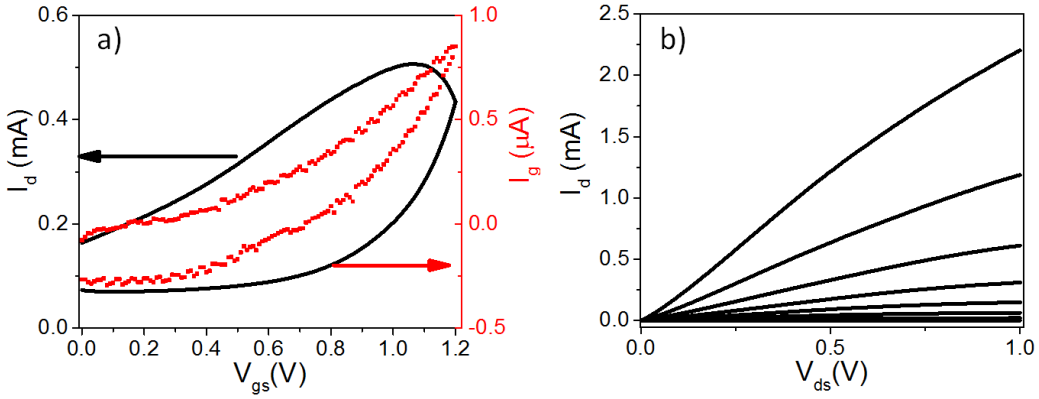
Figura 51: Voltametria cíclica de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, em configuração de transistor, em várias velocidades de varreduras de potencial, usando [EMIM][TFSI] embebido em membrana como interface eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de caracterização transistor (Figura 52) apontaram para um dispositivo com densidade de portadores de carga de 4.7 x 10^{15} cm^{-2}. Mobilidade iônica de 2.7 x 10^{-3} cm^2/s e razão on/off de 80 em V_{gs}= 1.2V. Novamente, observa-se que os materiais granulares apresentaram corrente off muito maior, indicando que essa característica está mais relacionada com o material.

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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

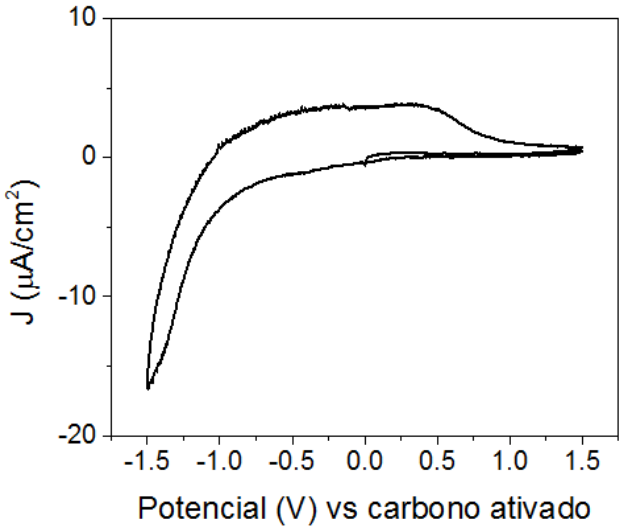
5.3.2 *Dispositivos baseados em Filmes de WO_3 amorfo; com interface eletrolítica de líquido iônico [EMIM][TFSI].*

Filmes de WO_3 amorfos com diferentes estequiometrias de oxidação (WO_{3-x}), baseados em síntese por RF sputtering. A estratégia utilizada para variar o estado de oxidação foi a composição da atmosfera de síntese durante o processo de RF sputtering. Esta seção vai se referir aos materiais por meio da composição dessa atmosfera, expressa em porcentagem do volume total de O_2 em Ar (v/v), mas as medidas de transistor em si foram realizadas em ambiente de glovebox de N_2, com H_2O e O_2 controlados (sub 5 ppm). Uma discussão mais aprofundada da relação entre a atmosfera de síntese e o estado de oxidação dos materiais foi apresentada na seção 5.1.5 deste trabalho.

Caracterização de voltametria em configuração de dispositivo nos materiais sintetizados com 6% de O_2 em Ar (v/v), com interface eletrolítica de [EMIM][TFSI] embebido em uma membrana (Figura 53). Esse resultado foi semelhante aos obtidos

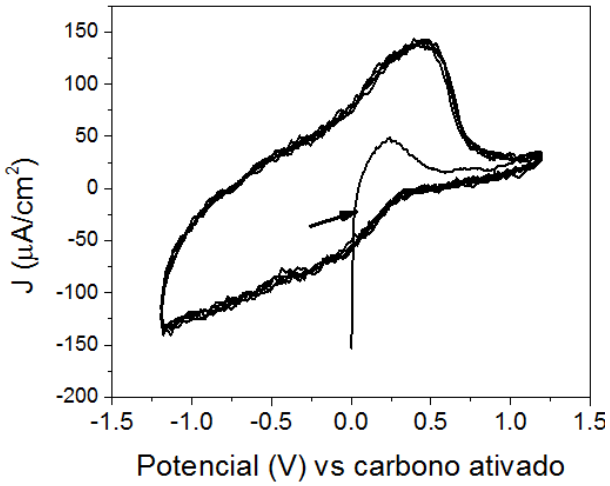
com materiais sintetizados em condições de 6.5% e 7.5% (resultados não mostrados nesse trabalho), indicando que pequenas variações não alteraram a resposta eletroquímica de maneira significativa. Observa-se um pico acentuado próximo a -1V vs carbono, e um pequeno ombro de redução em -0.2V. Um pico de oxidação é observado próximo a +0.5V vs carbono. Os materiais sintetizados em condições de 20% O_2 em Ar (v/v) apresentaram um pico de oxidação único em torno de +0.5V e um ombro de redução próximo a -0.2V (Figura 54). Já os materiais sintetizados em condições de 3% de O_2 em Ar (v/v) (Figura 55) apresentaram um comportamento bem distinto dos outros: estabilidade multi-ciclos ruim, comportamento resistivo e assinatura atípica para óxidos de tungstênio no geral. Apesar disso, um pico de redução ainda pode ser observado próximo a -0.5V vs carbono ativado.

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)



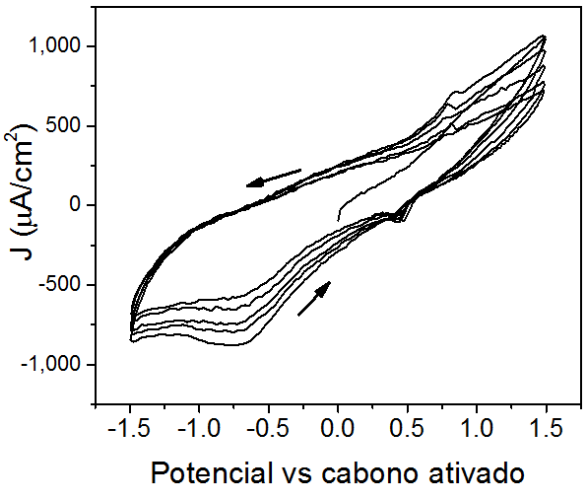
Fonte: Elaborado pelo autor.

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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

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).

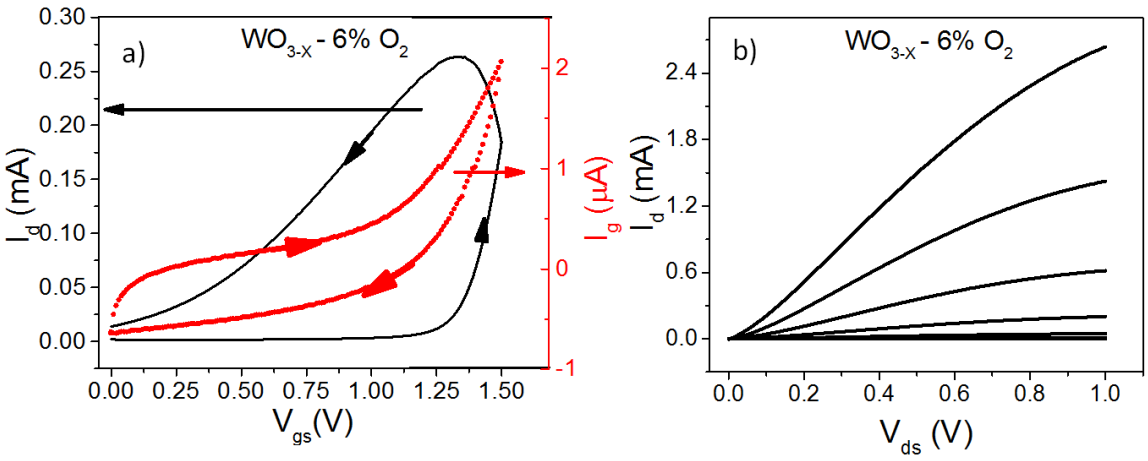


Fonte: Elaborado pelo autor.

A caracterização transistor foi feita com os materiais sintetizados em condições de 6% de O_2 em Ar (v/v) (Figura 56). Os dispositivos apresentaram efeitos de modulação relativamente fracos até V_{gs}= 1.2V mas um grande aumento no valor

de I_d a partir de V_{gs}=1.3V. As características *transfer* apresentam comportamento histerético forte enquanto as características *output* indicam que a saturação não foi atingida completamente em V_{ds}= 1V. Os filmes sintetizados em condições semelhantes mas com pequenas variações na composição de O_2 na atmosfera de síntese apresentaram propriedades muito próximas, indicando que os filmes não são extremamente sensíveis para pequenas variações desse parâmetro.

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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Densidade de carga e mobilidade iônica foram calculadas considerando a área geométrica. Ao contrário dos materiais cristalinos nanoestruturados, a área geométrica é uma aproximação melhor para a área superficial disponível para dopagem dos materiais amorfos. Isso se deve as características uniforme e pouco rugosa desses materiais. Os valores resultantes foram 6 x 10^{15} cm^2 e 1.6 x10^{-4} cm^2/Vs. Comparado aos materiais cristalinos nanoestruturados observou-se que a densidade de portadores é maior ao passo que a mobilidade é menor. A ausência de efeitos eletroquímicos que resultam em modulação em potenciais menores pode ter por origem a alta pureza química desses materiais, que não contem contra-íons,

água ou resquícios de carbono das condições de síntese. Para o potencial de V_{gs}=1.5V os dispositivos apresentaram modulação on/off de 1.0 x 10^4.

Caracterização transistor dos filmes sintetizados com 20% de O_2 não foram bem sucedidas devido à ausência de condução de corrente pelo canal do transistor. O motivo dessa ausência, apesar desse material ser o que mais se aproxima da estequiometria WO_3 pode ser atribuído a grandes quantidades de rachaduras presente no filme (Figura 39). Os filmes sintetizados em condições de 3% O_2 apresentaram condutividade muito alta mesmo em V_{gs}=0V. Esses filmes apresentaram comportamento metálico, com nenhuma modulação a medida que V_{gs} aumentava e uma relação linear entre I_d e V_{ds}, para todos os potenciais aplicados. Isso pode ser um indicativo de que esse material é parcialmente composto por uma fase metálica. Apesar dos resultados de XPS não terem apresentado W^0 como estado de oxidação (Figura 40c), deve-se considerar que XPS é uma técnica muito restrita a caracterização da superfície.

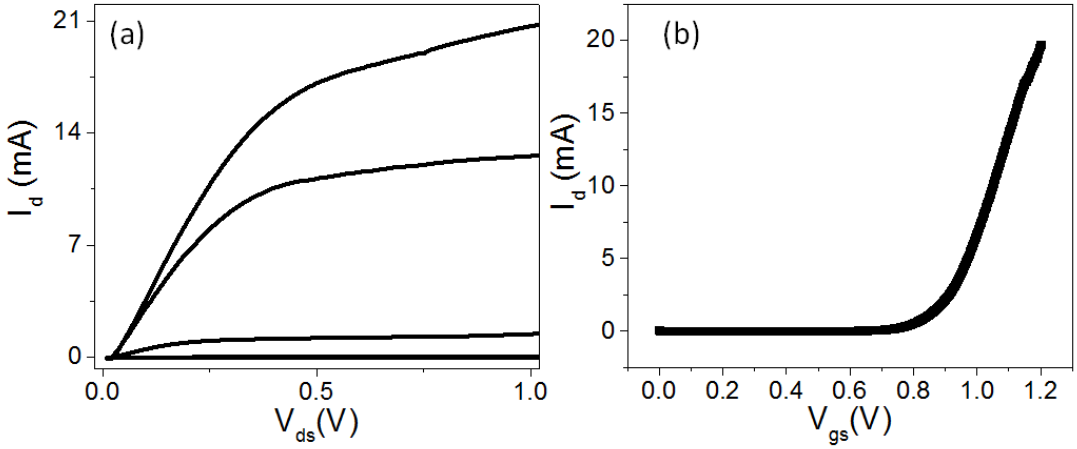
De uma forma geral esses resultados indicaram que as condições de síntese dos filmes amorfos não afetam em muito o desempenho dos dispositivos se forem realizadas pequenas variações de oxigênio na atmosfera de síntese (6% a 7%). Isso é um indicativo que os processos intermediados por prótons (injeção de espécies H^+ e evolução de H_2) podem ser mais significativos que os processos ligados a O, como a eletromigração ou formação de vacâncias. Em condições extremas com muito oxigênio (20%) pode haver danificação do filme ao passo que condições deficientes (3%) pode ocorrer comportamento metálico, comprometendo o desempenho do dispositivo.

5.3.3 *Dispositivos baseados em Filmes de WO_3 policristalino com interfaces eletrolítica contendo íons de raio iônico reduzido (H^+, Li^+).*

A caracterização transistor foi realizada em dispositivos utilizando uma solução aquosa de H_2SO_4 1M como interface eletrolítica (Figura 57). Observou-se modulação acentuada a partir de V_{gs}= 0.9V, em acordo com os potenciais observados anteriormente para processos que foram atribuídos a transferência de H^+. Apesar de não terem sido muito explorados nesse momento, devido à dificuldade experimental de manter esses dispositivos estáveis por longos períodos (solução aquosa), esses resultados indicam que eletrólitos ricos em prótons podem ser promissores para essa aplicação. No futuro pode-se propor o uso de algum

eletrólito com essas características mas com maior estabilidade como hidrogéis[171] ou quitosana[172].

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 V, 0.6 V, 0.8 V, 0.9 V, 1.0 V, 1.1V, 1.2 V) (b) caracterização transfer no sentido direto (V_{ds}= 0.5V).

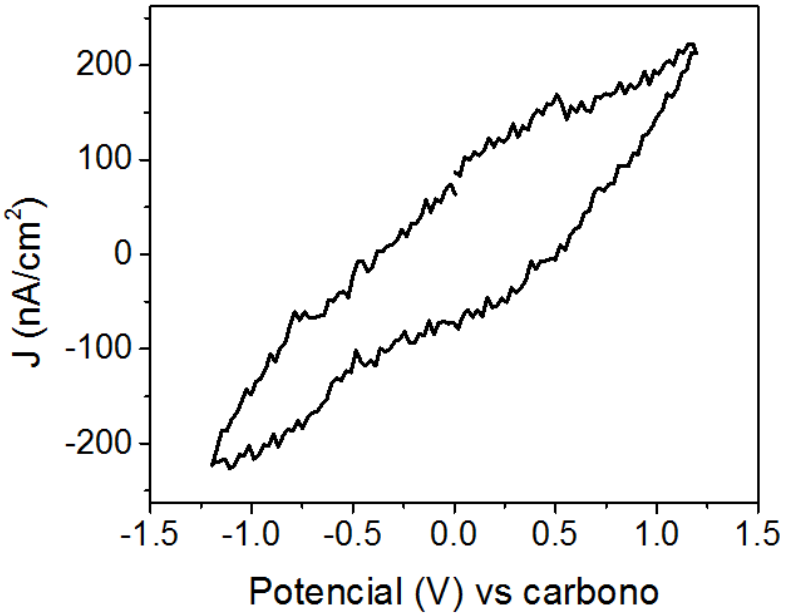


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 58 observamos resultados de voltametria cíclica em configuração de transistor para filmes granulares utilizando o gel $LiClO_4$ SOS como interface iônica. A Figura 59 exibe os resultados da caracterização transistor para esses mesmos dispositivos. Os resultados *output* não apresentam características bem definidas de comportamento semicondutor (regiões linear e de separação não podem ser identificadas com facilidade) e vazamento de corrente foi muito acentuado, indicando que existia isolamento ruim entre *gate* e canal, permitindo condução solida entre eles. Os resultados da voltametria cíclica apresentaram comportamento anormal, com ausência dos picos característicos de WO_3 em sistema contendo íons Li^+.[173] Mesmo assim, foi possível verificar algum processo de dopagem, indicando que dopagem com Li^+ é uma estratégia que pode ser explorada, desde que seja melhorado o processo de transferência de íons entre a interface eletrolítica e a superfície do WO_3. A literatura de eletrólitos de polímero baseados em Li^+ é vasta, e outras estratégias podem ser propostas no futuro tais como a preparação de líquidos iônicos contendo Li^+. Valitova et al[39] publicaram um estudo de EG-FETs de TiO_2, no

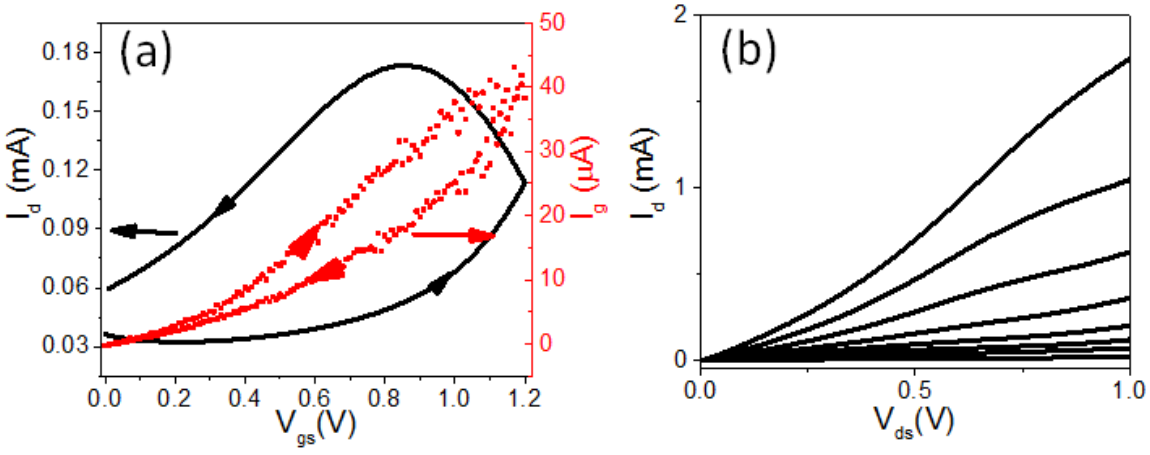
qual líquidos iônicos foram modificados com íons Li^+. Uma estratégia assim pode ser considerada em estudos futuros nessa linha.

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 $LiClO_4$SOS como interface eletrolítica como interface eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59: Caracterização transistor de filme de óxido de tungstênio de morfologia granular, usando o gel iônico $LiClO_4$SOS 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).



Fonte: Elaborado pelo autor.

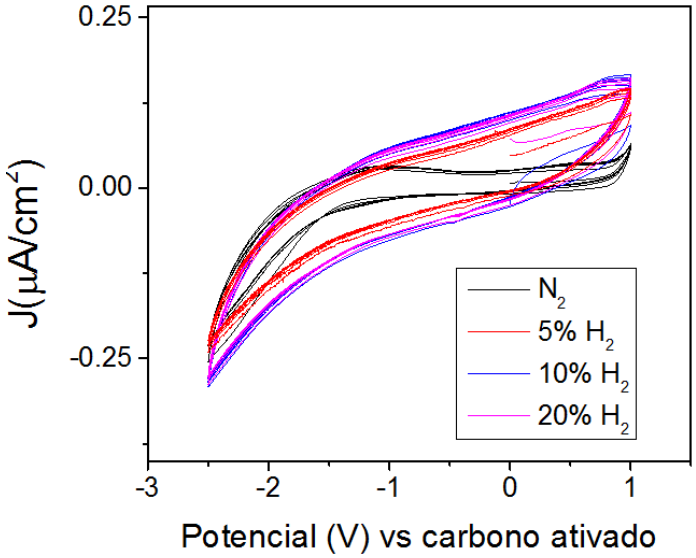
5.4 EG-TFTs em diferentes atmosferas: Aplicação de transistors baseados em filmes de WO_3 com interface eletrolítica para detecção de gases.

Os resultados reportados na seção 5.2 indicaram o papel que espécies de H_2 e possivelmente O_2 tem nos processos de transição isolante-metal em dispositivos iontrônicos de WO_3. Para melhor explorar esses fenômenos, foram experimentos de voltametria cíclica em configuração de dispositivos e caracterizações transistor em diferentes composições atmosféricas contendo essas espécies. Os dispositivos foram testados também para aplicações como sensores de gases, por meio de caracterizações transientes (sinal em função do tempo). O dispositivo escolhido para esses testes foi o sistema composto pelo material WO_3 hexagonal granular, com interface eletrolítica do líquido iônico [HMIM][PF_6]. Optou-se por líquido iônico ao invés de íon-gel para evitar a introdução de prótons por meio de resíduos de água na composição do gel. Este L.I. em particular foi escolhido por seu caráter aprótico e por ser reportado como capaz de dissolver ambos O_2 e H_2 (frações molares de 0.0008 a 0.83 bar e 303.41K e 0.0007 a 7.24 bar e 413 K, respectivamente)[174].

5.4.1 *Caracterização dos efeitos de dopagem do canal de WO_3 em atmosfera de H_2 por voltametria cíclica e medidas transistor.*

Primeiramente, voltametria cíclica foi realizada para verificar a influência da presença de H_2 na eletroquímica dos dispositivos utilizando carbono ativado como eletrodo *gate* (concentrações diversas de 0% a 20% (v/v) em N_2, Figura 60). Resultados iniciais mostraram uma forte corrente catódica abaixo de -1V vs carbono. Foram observadas algumas diferenças nas medidas realizadas em H_2 em relação as medidas em N_2 (linha preta na Figura 60). Com a presença de H_2 em todas as concentrações medidas, a corrente catódica se inicia em potenciais menores (próximo a 0V vs carbono). A ausência de picos bem definidos indicam que mesmo se estivessem ocorrendo efeitos de dopagem eletroquímica química direta a partir do H_2 para o filme de WO_3, essa assinatura estava escondida sob a capacitância do sistema de eletrodo de carbono. Outras dopagens eletroquímicas como o cátion do L.I. não são prováveis devido as características do cátion $[HMIM]^+$, que possui dimensões moleculares maiores (1.43 nm x 0.55 nm x 0.28 nm)[175] que os canais presentes na estrutura cristalina do WO_3 hexagonal.

Figura 60: Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico [HMIM][PF6], 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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar dos eletrodos de carbono apresentarem as vantagens de permitirem um regime não limitado, devido a sua área superficial, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em configuração de dispositivo utilizando um fio de Pt como eletrodo *gate*. Isso foi realizado para explorar os eletrodos como catalisadores do sistema redox H_2/H^+ e para verificar se um contra-eletrodo com menor capacitância facilitaria a visualização de picos característicos na assinatura eletroquímica. Com o aumento da concentração de H_2 (Figura 61a), observou-se um efeito muito mais significativo nas curvas que os efeitos observados com eletrodo de carbono (Figura 60), com uma corrente catódica iniciando em torno de -0.5V durante a presença do H_2.

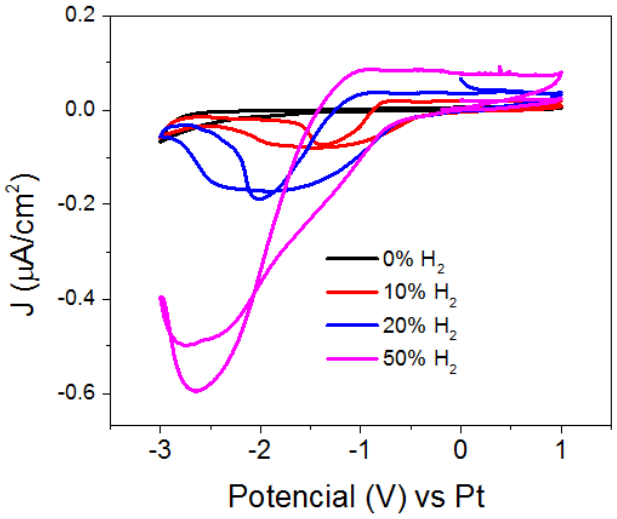
O processo redox H_2/H^+ em eletrodos de platina com interface de líquidos iônicos foi descrito na literatura[163], inclusive para L.I.s formados por [CnMIM][PF_6] [123]. O processo de oxidação pode ser resumido em duas etapas. Na primeira, a Pt se liga ás moléculas de H_2, ativando elas para atividade eletroquímica por meio da dissociação em H atômico[176]. A etapa seguinte está esquematizada na equação 14: H_2 é oxidado, promovendo a protonação do aníon do líquido iônico ($A_{L.I.}^-$), formando o ácido conjugado dessa espécie ($HA_{I.L.}$).

$$H_2 + 2\,A_{IL}^- \rightleftharpoons 2\,HA_{IL} + 2\,e^- \quad (14)$$

Pode-se explicar o forte comportamento redutivo em potencial catódico sob H_2, por meio de um sistema redox no qual a oxidação de H_2 no eletrodo de Pt é contrabalanceada pela redução do canal de WO_3. Nesse modelo (equação 15), cátions H^+ usados para contrabalancear a redução do canal são transportados pelas espécies de ácido conjugado ($HA_{I.L.}$) que são formadas na superfície do eletrodo de Pt após a oxidação de H_2.

$$WO_3 + x\ HA_{IL} + x\ e^- \rightleftharpoons x\ A_{IL}^- + H_xWO_3 \quad (15)$$

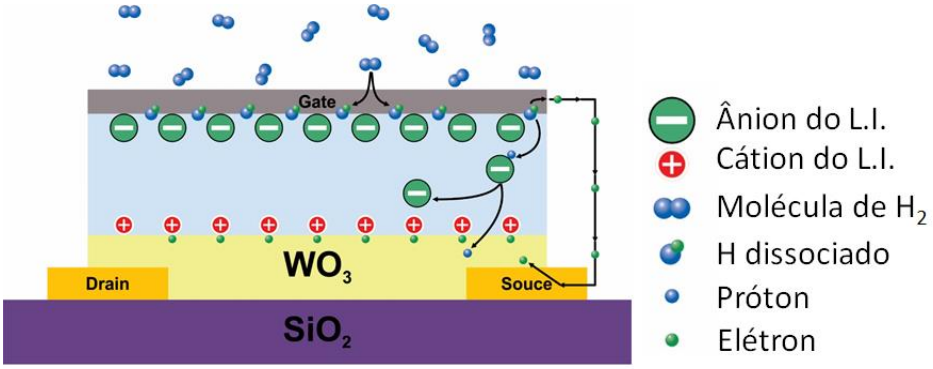
Figura 61: Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico [HMIM][PF_6], utilizando fio de Pt como eletrodo *gate*. Velocidade de varredura de 10 mV/s, para medidas realizadas em diversas composições atmosféricas de concentrações de H_2 em N_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 62 exibe um esquema do mecanismo proposto. Esse mecanismo é análogo a dopagem eletroquímica de WO_3 em meio ácido[80], substituindo o par conjugado H_2O/H_3O^+ pelo sistema ($A_{I.L}^-/HA_{I.L.}$).

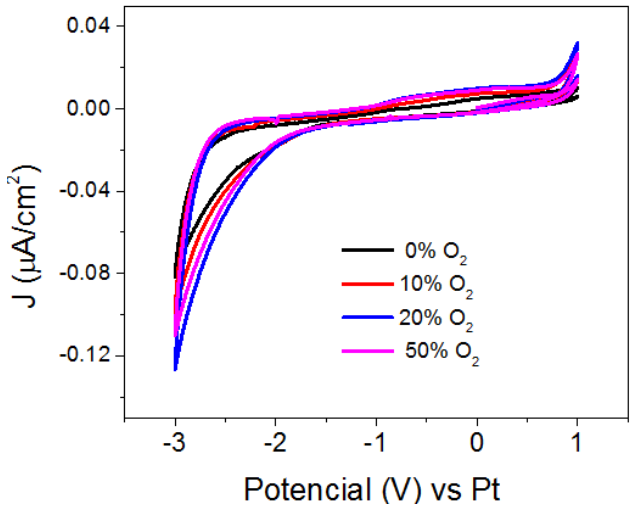
Figura 62: Representação esquemática do processo de dopagem química direta de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquidos iônicos (L.I.) em atmosfera de H_2 por processo de dupla injeção de prótons e elétrons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema com eletrodo *gate* de Pt também foi testado para diferentes concentrações de O_2 em N_2. Não foi observado nenhum efeito significativo em relação a composição atmosférica, com corrente catódica observada somente em potenciais negativos muito altos (sub -2.5V vs Pt).

Figura 63**:** Voltametria cíclica em configuração de dispositivo de transistors de WO_3 de morfologia granular, com interface de líquido iônico [HMIM][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.



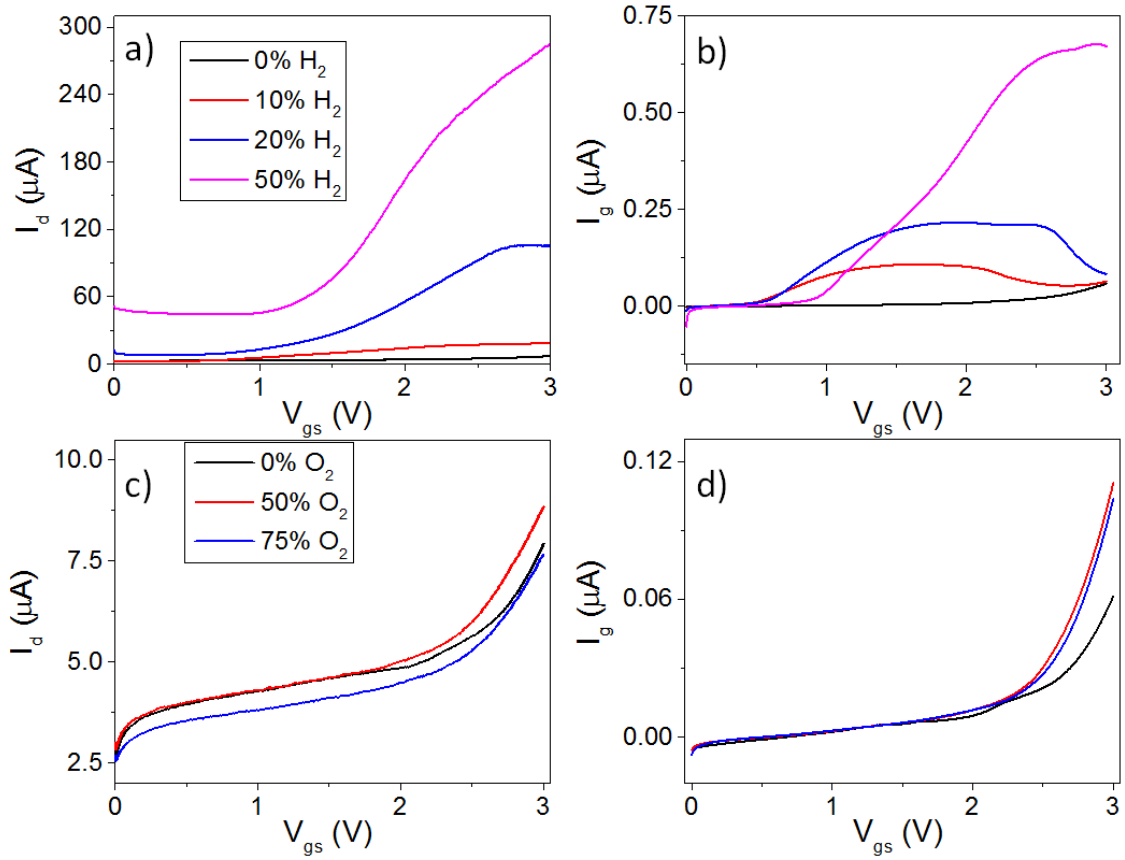
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para se confirmar que os fenômenos observados nas caracterizações de voltametria correspondiam a dopagem do canal, realizou-se caracterizações *transfer*

(Figura 64). Observou-se uma tendência entre as concentrações de H_2 na atmosfera e a corrente *gate* (Figura 64b), na qual I_g aumentou consideravelmente na presença de H_2 para valores de V_{gs}= maiores que 0.5V. Os efeitos da dopagem na modulação da corrente *drain* podem ser observados (Figura 64a): em N_2 puro praticamente não houve modulação mesmo em valores muito altos de V_{gs}, enquanto para valores de 10%, 20% e 50% de H_2 em N_2 (v/v), uma modulação de 30 vezes foi observada para V_{gs}=3V. Também observou-se que o valor de I_d em V_{gs}=0V aumentou constantemente durante a cronologia do experimento, indicando que o processo de dopagem química é parcialmente irreversível dentro da escala de tempo do experimento. A modulação fraca em N_2 puro em comparação aos resultados comparados na seção 5.2 pode ser atribuída ao uso do eletrodo de Pt ao invés dos eletrodos de carbono ativado, que podem significar que o dispositivo está limitado nos processos de dopagem eletrostático e eletroquímico.

Para as medidas realizadas em diferentes concentrações de O_2, observou-se na corrente I_g as mesmas tendências observadas nas caracterizações de voltametria em configuração de dispositivo (Figura 64d): um pequeno aumento somente em valores de V_{gs} muito grandes (V_{gs}>2.5V). A corrente I_d também seguiu essa tendência, com uma modulação de 2 vezes nesses mesmos potenciais (Figura 64c). Uma diferença perceptível entre as medidas realizadas em H_2/N_2 e O_2/N_2 são os valores iniciais de I_d. Enquanto em H_2/N_2 I_d não é restaurada ao valor da linha-base, em O_2/N_2 sempre se observou essa restauração. Isso é um indicativo de que a dopagem química direta por H_2 pode ser revertida pela exposição a O_2.

Figura 64: Característica transfer de transistores de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico [HMIM][PF_6]. V_{ds}=1V, velocidade de 20 mV/s. Corrente *drain* (coluna esquerda) e Corrente *gate* (coluna direita) em função de V_{gs} em diferente composições atmosféricas (v/v) de: (a), (b) H_2 em N_2 (c)(d) O_2 em N_2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.2 *Caracterização transiente dos efeitos de dopagem em atmosfera de H_2 com e sem a aplicação de potencial gate.*

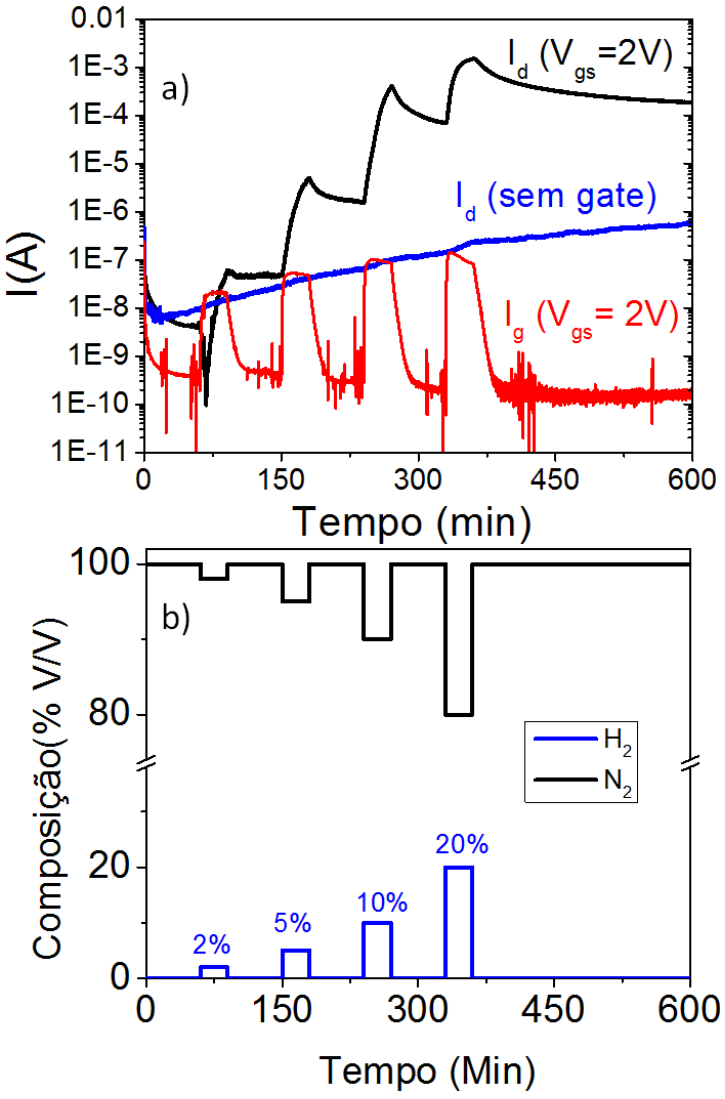
Para estudar-se as mudanças dependentes do tempo produzidas no canal no momento da exposição ao gás H_2, I_d e I_g foram medidos em experimentos transientes. Essas caracterizações foram realizadas com potencial *drain-source* constante (V_{ds}=1V) e potencial *gate-source* constante (V_{gs}=2V), de forma que apenas a atmosfera era modificada durante os experimentos. O programa de exposição consistia em ciclos alternados de N_2 puro (60 minutos) e concentrações crescentes de H_2 em N_2 (2%, 5%, 10% e 20% (v/v)) por 20 minutos (Figura 65b). Observa-se que ambas Ig (Figura 65a, linha vermelha) e Id (Figura 65a, linha preta) respondem rapidamente para injeção de H_2 na atmosfera.

Poucos segundos após a exposição, a corrente *gate* (I_g) aumentou de um valor base (cerca de 10^{-9} A) para um valor relacionado a concentração do gás (máximo cerca de 10^{-4} A em 20% H_2 em N_2 (v/v)). Com a remoção do H_2, I_g rapidamente era restaurado para o valor linha-base. Essa correlação direta entre a presença de H_2 e I_g indica que essa corrente é de natureza faradaica, diretamente relacionado aos processos de oxidação do H_2 na superfície do eletrodo *gate* e a dupla injeção de elétrons e H^+ no canal de WO_3.

A corrente *drain* (I_d) também aumentou após a exposição a H_2, atingindo valores até 4 ordens de grandeza maior que o valor base (10^{-8} A valor base, 10^{-4} A em 20% H_2 em N_2 (v/v)). Esse valor, porém, não foi restaurado ao valor base no fim de cada ciclo de exposição, mas apresentou apenas uma pequena queda ao longo do tempo. Esses resultados indicam que apesar da dopagem faradaica do canal ser rápida e é interrompida quando o fluxo de H_2 era encerrado, o processo reverso de desdopagem é lento em presença de N_2 puro.

Para verificar se o potencial *gate* é um fator determinante nesse processo de dopagem química direta foi realizado um segundo experimento utilizando o mesmo programa de exposição, mas sem aplicar potencial *gate* (Figura 65a,linha azul). Observou-se que a I_d aumentou apenas uma ordem de grandeza durante o ciclo inteiro do experimento, com nenhuma correlação entre o momento de introdução do H_2 com esse valor. Esse aumento é consistente com a literatura de sensores de H_2 baseados em WO_3, que demonstra que essa interação é possível mas não favorável na temperatura ambiente[177]. Como na presença de V_{gs} o valor aumentou consideravelmente, e podemos verificar o papel dele na operação do dispositivo.

Figura 65: Característica transitor transiente de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico [HMIM][PF_6] (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 as 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.

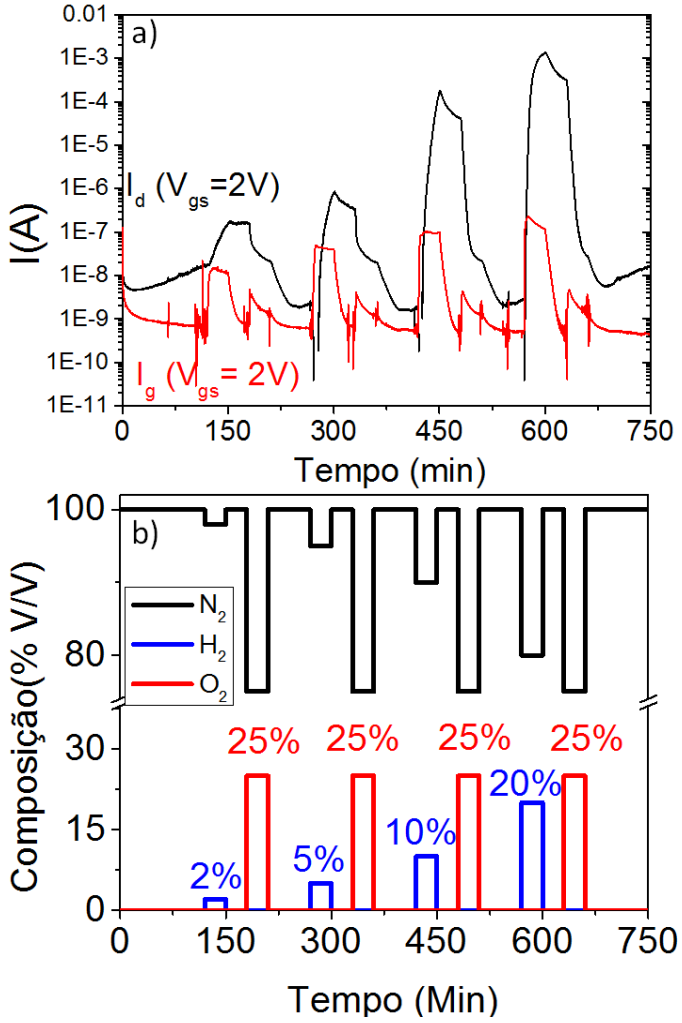


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4.3 Caracterização transiente dos efeitos de dopagem e reversibilidade em atmosferas de H_2 e O_2.

Em outro experimento transiente, com a presença de potencial *gate*, foi utilizado um programa de exposição que alternava N_2 (100%, 60 min), H_2 em N_2 (diversas concentrações, 30 min), N_2 novamente (100%, 30 min) e O_2 em N_2 (20% (v/v), 30 min.) (Figura 66b). O propósito desse experimento era testar O_2 como agente de desdopagem. Quando o dispositivo foi exposto a H_2, foi possível observar os mesmos efeitos discutidos na Figura 65: aumento rápido nos valores de I_d (Figura 66a, linha preta) e Ig (Figura 66a, linha vermelha). Novamente, após a remoção do H_2 (mantendo a atmosfera com N_2 puro), I_g caiu rapidamente enquanto Id decaiu de forma lenta e não restaurou ao valor da linha base. Após a introdução de O_2 (20%), porém, I_d era restaurada ao valor base em cada ciclo. Esses resultados estão de acordo com o trabalho publicado por Kalhori et al.[101], que reportaram que medidas de transfer cíclica em filmes de WO_3 com interface de líquidos iônico tinha muito menor histerese em atmosferas ricas em O_2. Observou-se também pequenos picos em I_g nos momentos em que O_2 era introduzido, que provavelmente está relacionado com o rearranjo na distribuição das espécies no início do processo de oxidação.

Figura 66: Caracterização transiente de filmes de WO_3 com interface eletrolítica de líquido iônico [HMIM][PF_6] (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 as configuração transistor operando com V_{gs}=2V. (b) Composição atmosférica em função do tempo durante os experimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De uma forma geral os experimentos transistor em atmosfera controlada mostraram que o mecanismo de dopagem direta com H_2 pode levar aos efeitos de transição metal-semicondutor em filmes de WO_3 com interface de líquidos iônicos. Esse efeito demonstrou-se muito mais forte com um eletrodo *gate* de Pt, devido as propriedades catalíticas na oxidação do H_2 introduzindo espécies $HA_{I.L.}$. Da mesma forma, O_2 não se mostrou um fator importante no processo de dopagem em si, mas foi capaz de inibir e reverter a dopagem via H_2. Esses resultados são interessantes de um ponto de vista de aplicação para sensores: mudanças rápidas na condutividade em 3 ou 4 ordens de grandeza foram monitoradas nos filmes com

potencial *gate*, mesmo sem o uso de compósitos catalizadores ou altas temperaturas de operação.

5.5 Estudo *in-operando* da organização das camadas iônicas em EG-TFTs baseado em filmes de WO_3 por microscopia de força atômica.

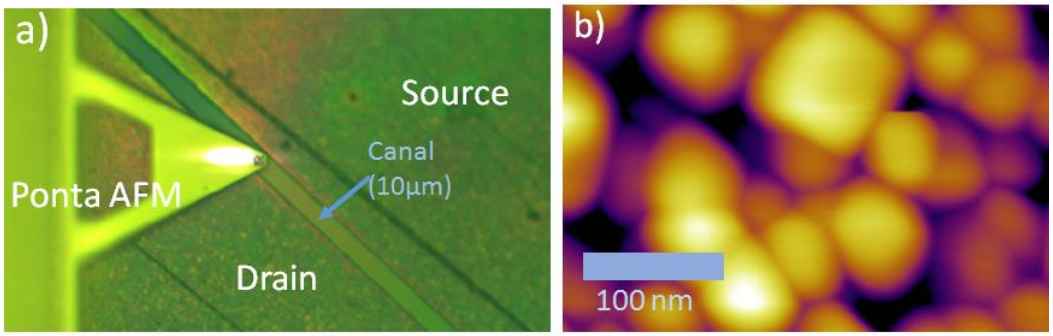
As medidas transistor em atmosfera variável apresentados na seção 5.4 ajudaram na compreensão dos mecanismos eletroquímicos e químicos intermediados por H_2. Para complementar esse estudo, buscou-se uma técnica que investigasse mais a fundo o mecanismo eletrostático, ou seja, que pudesse melhorar a compreensão da estrutura da dupla camada elétrica (DCE) e possíveis mudanças que ocorrem durante a operação dos dispositivos. Para esse fim, foi realizado um estudo de AFM por meio de perfis de força-distância (método introduzido na seção 2.6.1) em parceria com a Dra. Nina Balke (CNMS, Oak Ridge National Laboratory, USA). As medidas foram realizadas tanto na interface de filmes de WO_3/L.I. quanto em EG-TFTs baseados nessa interface in-operando.

O dispositivo escolhido para essa análise foram filmes mesoporos de WO_3 nano particulado, com interface eletrolítica de uma gota do L.I. [EMIM][TFSI]. EG-TFTs baseados nesse sistema específico foram caracterizados por Meng et al[82], em um trabalho em colaboração. Esse eletrólito foi escolhido devido a facilidade de utilizar o instrumento do AFM em fase líquida (que não seria possível em eletrólitos de gel iônico). Além disso, o eletrólito em forma de gota permitiu uma arquitetura *side-gated* uma vez que a arquitetura *top-gated* não permitiria a aproximação da ponta do AFM. A escolha do material derivou de testes preliminares (resultados não mostrados aqui) em que se verificou que os filmes nanoparticulados apresentavam maior estabilidade nas diversas séries de medidas. Os filmes feitos com os materiais de morfologia de nanofitas ou nanoplacas eram muito rugosos para uma análise otimizada. Já o material hexagonal de morfologia granular apresentou muita instabilidade nas medidas preliminares, possivelmente devido aos contornos de grãos muito pequenos (diâmetro inferior a ponta do AFM). O material nanoparticulado, portanto, apresentava pouca rugosidade relativa e partículas com diâmetro entre 70 nm e 150 nm mostrando-se muito apropriado para a análise planejada. Todas as medidas foram realizadas em grãos no canal dos transistores.

5.5.1 *Propriedades da interface WO_3/[EMIM][TFSI] caracterizadas por perfil força-distância.*

As primeiras caracterizações da interface WO_3 monoclínico de morfologia nanoparticulada (filmes mesoporosos) com o líquido iônico [EMIM][TFSI] foram realizadas sem que os dispositivos estivessem operando (sem aplicar potenciais V_{ds} e V_{gs}). A Figura 67) exibe uma imagem de microscopia óptica coletada no AFM (já imerso no L.I.), com a ponta posicionada no canal do dispositivo, assim como uma imagem de AFM dos grãos presentes nesta posição.

Figura 67: (a) Imagem de microscopia óptica de um EG-TFT de WO_3 monoclínico 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).

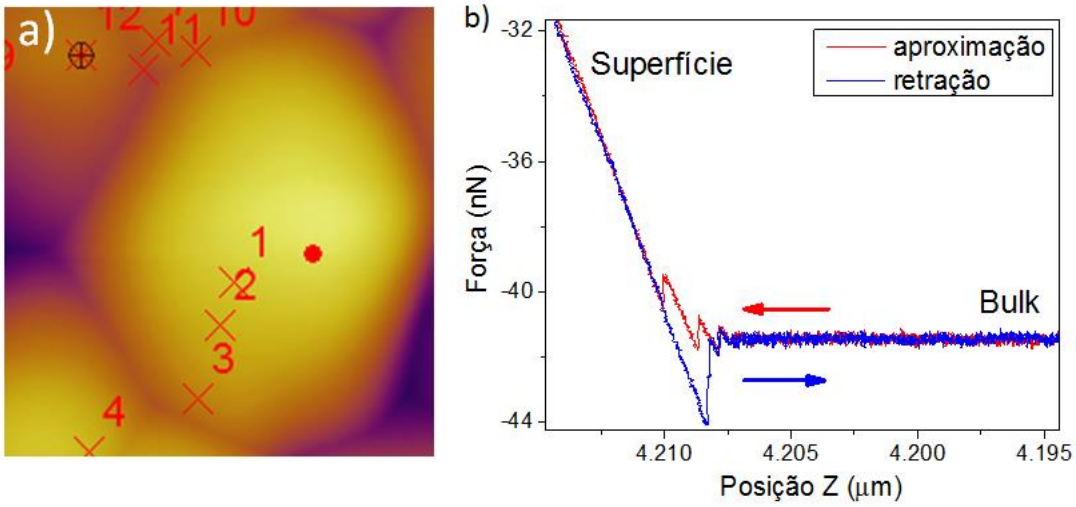


Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema permitia um posicionamento bem preciso da ponta de AFM, permitindo a coleta dos perfis de força-distância em locais específicos mesmo dentro de um grão único. A Figura 68 (a) exibe uma imagem de AFM de um grão em que as medidas foram realizadas, com um ponto vermelho indicando a posição da ponta durante essas medidas. A Figura 68 (b) exibe uma curva de perfil-força distância plotada com a posição Z crescente a medida que a ponta se aproxima da superfície. Essa curva possui características típicas de camadas iônicas, com “degraus” observáveis na curva de aproximação (curva vermelha) que correspondem as camadas de íons. A camada mais próxima à superfície pode ser observada em Z= 4.2100 µm e as subsequentes em Z= 4.2086 µm e Z=4.2077 µm. Conforme a ponta se aproxima mais da superfície (aproximada mente em Z=4.2150 µm), inicia-se uma

interação direta entre as duas com deformação constante. Na retração (curva azul) observa-se um efeito de histerese entre Z=4.2100 µm e Z=4.2082 µm devido a forças atrativas segurarem a ponta até um ponto em que ela é liberada repentinamente. Nesta curva, apenas a terceira camada em Z=4.2150 µm foi observada na retração.

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.

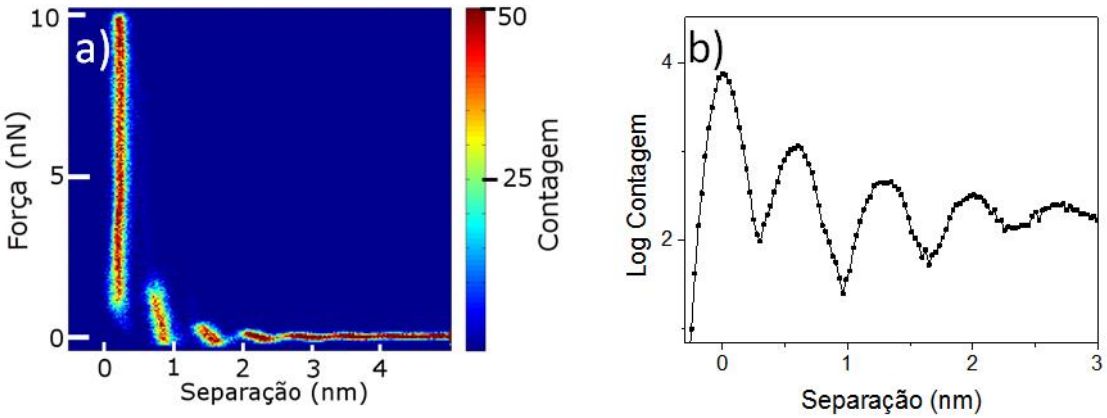


Fonte: Elaborado pelo autor.

Curvas iguais a Figura 68b (considerando apenas os resultados da e aproximação) foram analisadas com o auxílio de software LabMat, para estimar a posição da superfície e transformar os valores de Z em valores separação em relação a ela. Mesmo com os valores da separação ajustados, curvas como a Figura 68b não foram interpretadas isoladamente, devido a existência de uma certa variância nos resultados, mesmo para medidas coletadas em um mesmo ponto[145]. Isso pode ser causado por instabilidade térmica, movimentação indesejada do eletrólito ou até o rearranjo dos íons na perturbação. Ao invés disso, foi utilizada uma abordagem estatística na qual 50 curvas de força-distância eram coletadas em cada medida, e os resultados analisados na forma de histogramas. Na Figura 69a observa-se um histograma bidimensional de força-distância, com resultados de 50 medidas, no qual a cor representa a probabilidade (contagem em unidades arbitrárias) de que aquela combinação específica de força e distância fosse

encontrada na série de 50 medidas. É possível observar nesse tipo de figura regiões bem distintas, que podem ser atribuídas a superfície (separação 0) e as diferentes camadas iônicas. Na Figura 69b observa-se um histograma de separação derivado da figura (a), no qual a frequência dos pontos serem atribuídos a uma das regiões observadas no histograma bidimensional é representado em função da distância para a superfície. Os picos obtidos com esse tipo de representação podem ser correlacionados com a estrutura da camada iônica com um grau elevado de significância, considerando que eles são derivados de um grande número de medidas. A posição máxima do primeiro pico (superfície) foi atribuída a superfície (separação zero), e os máximos dos picos subsequentes indicam que a primeira camada iônica está a 0.54 nm, a segunda a 1.32 nm, a terceira a 1.98 e a quarta a 2.72 nm de distância dela. É possível observar uma tendência de que as camadas mais próximas a superfície precisam de uma força maior para o rompimento pela ponta (Figura 69a) e apresentam maior contagem quando representados na forma de histograma de contagem. Isso deve-se ao fato que as camadas próximas a superfície serem mais densas e mais ordenadas[140].

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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

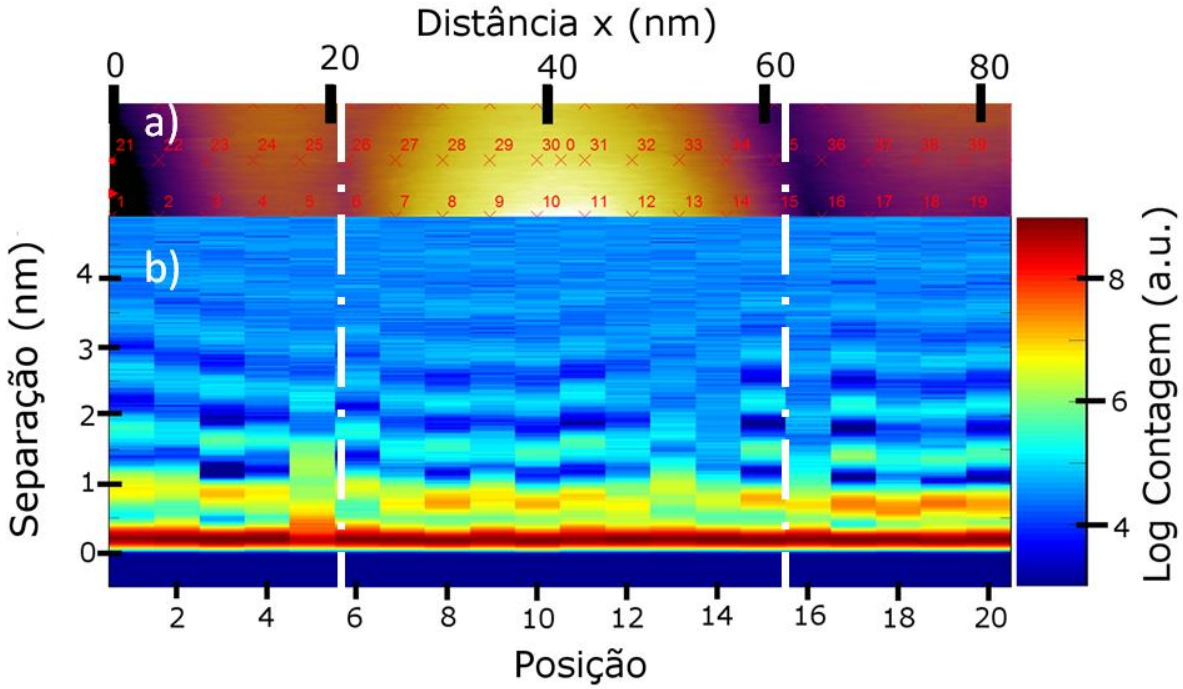
A espessura das camadas pode ser deduzida como a distância entre as camadas (no caso especial da primeira camada, a distância para a superfície). Para a primeira camada, observamos a distância de 0.54 nm que corresponde

precisamente a largura do cátion $[EMIM]^+$, enquanto para as camadas 2ª ,3ª e 4ª, porém, observam-se distâncias de 0.78 nm, 0.70 nm e 0,74 nm, respectivamente. As dimensões moleculares do cátion $[EMIM]^+$ reportadas por Sillars F. B. et al[178] são (comprimento 0.948 nm x largura 0.676 nm x profundidade 0.537 nm) enquanto as dimensões do ânion $[TFSI]^-$ reportadas pelos mesmos autores valores que são (comprimento 1.132 nm x largura 0.838 nm x profundidade 0.553 nm). Logo observa-se que a largura da primeira camada pode ser atribuída a uma monocamada de íons $[EMIM]^+$, conforme o esperado para uma dupla camada elétrica formada entre um semicondutor tipo n e cátions. As outras camadas, porém, apresentaram larguras entre 0.70nm e 0.78 nm, valores que não podem ser atribuídos a uma dimensão molecular especifica de nenhuma das espécies. Essas camadas portanto são de característica difusa, misturando cátions e aníons de maneira intercalada[146]. Para distâncias maiores que a correspondente a 4ª camada (2.72 nm), não foi possível distinguir picos bem separados, indicando que o efeito de ordenamento dos íons provocados pela interação com a superfície já se tornam fracos, e a camada eletrolítica passa a ter características de *bulk*.

Apesar dos procedimentos de AFM por força distância com abordagem de histogramas estatísticos estarem bem estabelecidos para esse tipo de análise, praticamente a totalidade dos estudos na literatura haviam sido realizados em superfícies muito lisas, como monocristais metálicos[179], folhas de carbono[144] ou mica polida[145]. Portanto foi necessário um estudo da característica do ordenamento iônico em função da posição medida em um grão ou conjunto de grãos. Isso foi realizado a partir de mapas lineares de histogramas, no qual vários histogramas bidimensionais (50 medidas de força-distância em cada) eram coletados em vários pontos ao longo de uma linha. A Figura 70 exibe um mapa linear coletado em uma linha de aproximadamente 80 nm de comprimento, passando por 3 grãos. Na Figura 70a observamos uma imagem de AFM da região analisada, com os pontos nos quais foram coletados os histogramas numerados de 1 a 20 (extremidade inferior da imagem). Dentro da linha existiu uma diferença de altura muito pequena, apenas 6 nm entre o poro no ponto 1 e o topo do grão no ponto 10. O mapa gerado a partir das medidas nessa linha está representado na Figura 70b. A estrutura iônica pode ser visualizada no mapa em cada ponto analisado (eixo x da Figura 70b), em função da separação Z até superfície (eixo Y da Figura 70b) por meio da densidade de cor, que representa a contagem de pontos que foram atribuídos a presença na camada

iônica ou superfície nessa posição. A linha da superfície pode ser facilmente visualizada pela cor vermelha intensa, seguida por um relaxamento na contagem até cerca de Z= 0.6 nm, aonde na maioria dos pontos é possível visualizar novamente a intensificação da contagem atribuída a primeira camada iônica e assim sucessivamente.

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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar no mapa alguns pontos (5 e 16, por exemplo) em que a estabilidade das medidas foi prejudicada, praticamente impossibilitando uma distinção das camadas. Esses pontos com frequência coincidiram com regiões de fronteiras entre dois grãos sugerindo que nessas partes a camada iônica é mais desorganizada, o que pode ser atribuído ao fato de mais de um grão estar exercendo forças moleculares sobre os íons naquele ponto, e de haver maior distância efetiva entre a ponta e a superfície do material. Esse fenômeno é coerente com um estudo publicado por Black et al.[140] que mostraram que essa confusão

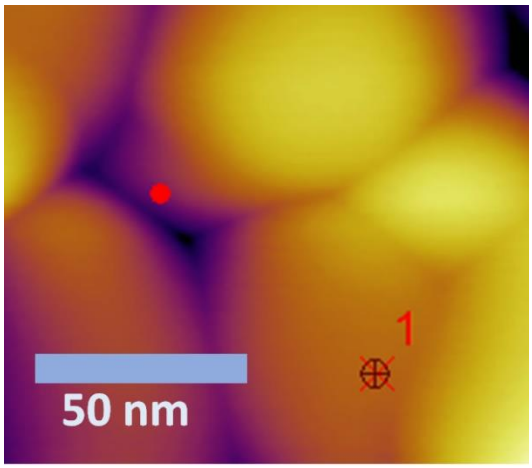
também acontece em falhas de folhas de grafite. Apesar disso, em longas regiões (pontos 6 a 15; 1 a 4 e 17 a 20) a estrutura iônica não se apresentou muito sensível a variações na posição x, tanto no topo dos grãos quanto na lateral (ponto 10) próxima a regiões próxima a poros mais profundos (ponto 4). A análise de mapas permitiu concluir que esses dois últimos tipos de posição seriam melhores para a análise transistor, enquanto contato entre dois grãos deveriam ser evitados devido à instabilidade natural que havia nas medidas da estrutura iônica. Ainda na Figura 70b observou-se que principalmente as camadas iônicas mais distantes da superfície tiveram uma característica curva, correlacionável com posições mais inclinadas dos grãos. Porém, deve-se interpretar que devido ao software de tratamento, a superfície de todos os pontos foi normalizada numa mesma posição em 0 nm (as superfície do mapa é totalmente plana). Isso teve por consequência o deslocamento da separação dos dados dos pontos que estavam mais distantes da separação média. Portanto a interpretação é inversa: mesmo na superfície curva dos grãos, a camada iônica parece plana. Isso revela que mesmo que o ordenamento é constante, a camada iônica não assume necessariamente a simetria dos grãos, principalmente a longa distâncias.

5.5.2 *Caracterização in-operando da interface WO_3/[EMIM][TFSI] em um EG-TFT por perfil força-distância: Região próxima aos poros*

Após os resultados de mapeamento da camada de íons em grãos terem indicado que a camada possuía uma estrutura estável nas regiões centrais dos grãos ou na região lateral próxima a poros, foram realizadas análises de perfil força distância nesses dois pontos durante a operação dos transistors. Essa seção descreve os resultados obtidos na região lateral próxima dos poros, enquanto a seção 5.5.3 descreve os resultados coletados em uma região central.

A Figura 71 consiste em uma imagem topográfica de AFM com a posição (ponto vermelho) em que foram coletados os dados durante a análise in-operando numa região próxima a um poro.

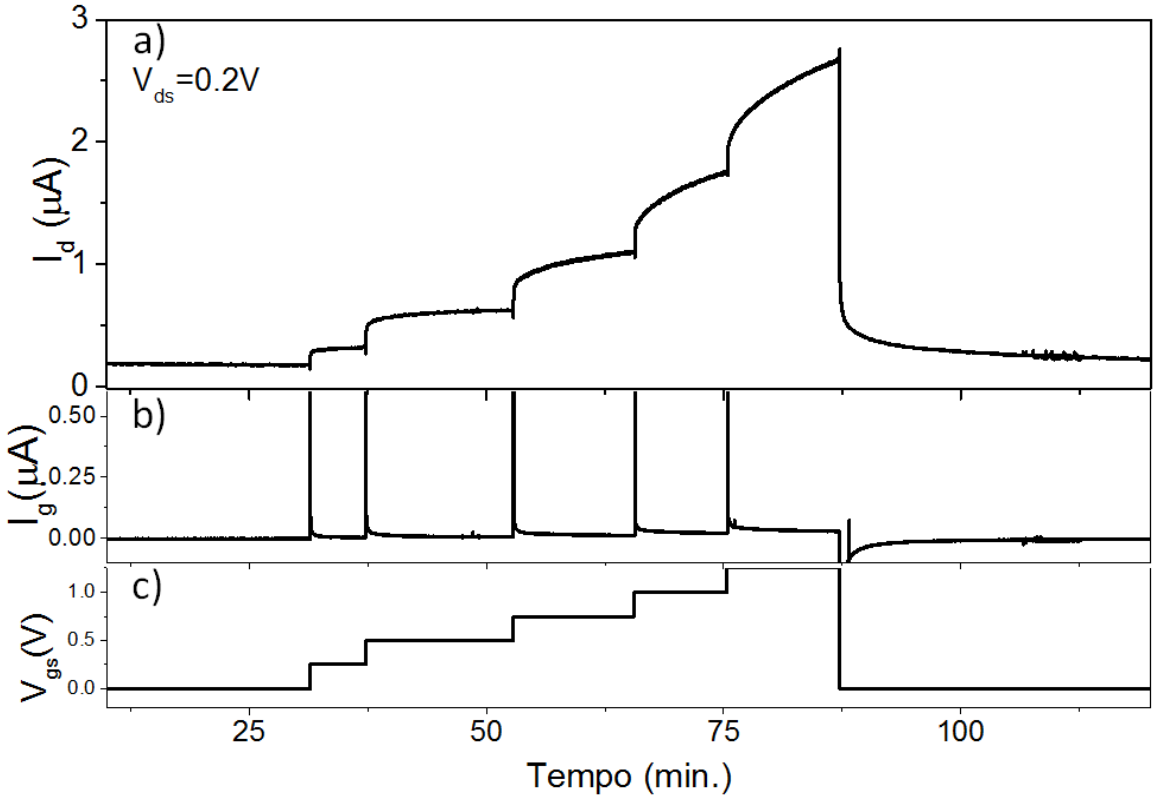
Figura 71: Imagem de AFM (modo contato) da interface WO_3/ [EMIM][TFSI]. O círculo vermelho indica a posição em que foram coletados os perfis de força-distância da análise transistor “in-operando” discutidas nesta seção. A posição escolhida foi na borda de um grão, próxima a um poro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 72 apresenta os resultados de medidas transistor coletados durante a análise. O procedimento adotado foi de potencial *drain-source* constante (V_{ds}=0.2V) e potencial V_{gs} também constante em “degraus” de 0.25V, com uma medida com V_{gs}= 0V repetida ao final programa ($V_{gs=}$ 0V, 0.25... 1.25V, 0V), (V_{gs} em função do tempo representado na Figura 72c). Observa-se nos resultados de I_d em função do tempo que, conforme o esperado, o valor de Ids aumenta em cada degrau (Figura 72a), até um máximo em V_{gs}=1.25 com modulação on/off de aproximadamente 20. Na etapa final de V_{gs}=0, a corrente retornou aos valores iniciais, demonstrando histerese bastante reduzida. Esse valor baixo de modulação on/off relativo aos resultados reportados para o mesmo material/eletrólito, porém usando eletrodos *gate* de carbono ativado[82], foi atribuído a menor eficiência do eletrodo metálico utilizado[156]. Os valores de I_g em função do tempo (Figura 72b) também indicaram uma boa estabilidade para o dispositivo, com picos de corrente no momento da mudança do potencial no início de cada degrau (corrente capacitiva) mas um valor absoluto de corrente muito reduzido durante os períodos de potencial constante.

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 *drain* (b) Corrente *gate*, (c) potencial V_{gs}.

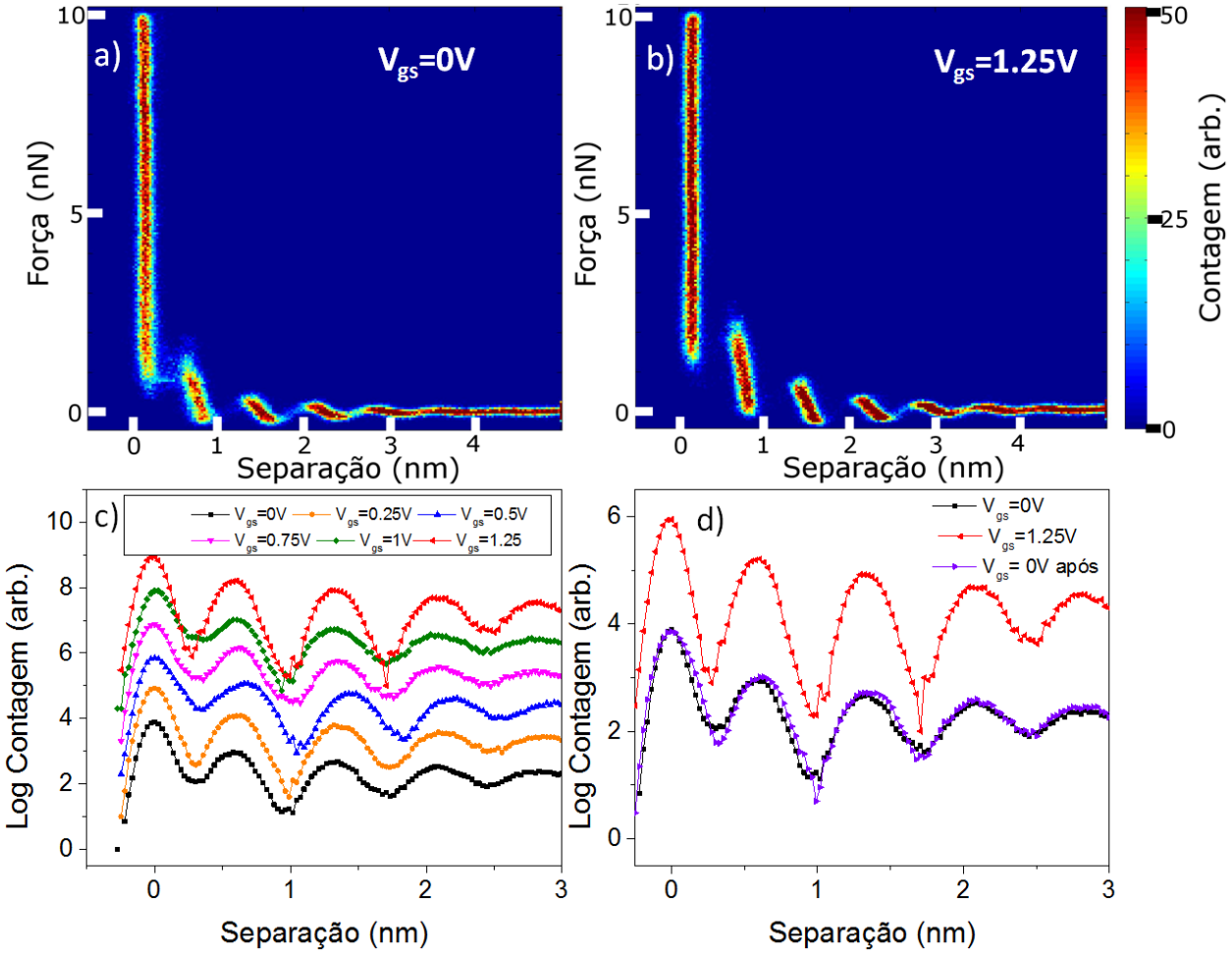


Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todos os degraus de potencial, os histogramas bidimensionais obtidos a partir de 50 curvas de perfil força-distância apresentaram boa separação das camadas, incluindo na ausência de potencial *gate* (V_{gs}=0V, Figura 73a) e no potencial *gate* máximo medido (V_{gs}=1.25 V, Figura 73b).

Os histogramas de separação derivado desses resultados estão apresentados na Figura 73c. Observa-se que esses resultados coletados na borda do grão aparentemente apresentaram pouca variação com um aumento de potencial (Figura 73c), tanto na forma quanto no deslocamento dos picos. Os resultados coletados em V_{gs}=0V tanto antes quanto após o ciclo de medidas apresentaram praticamente perfeita superposição, indicando que se houveram transformações na dupla camada elétrica, isso foi revertido quando o potencial V_{gs} foi relaxado (Figura 73d).

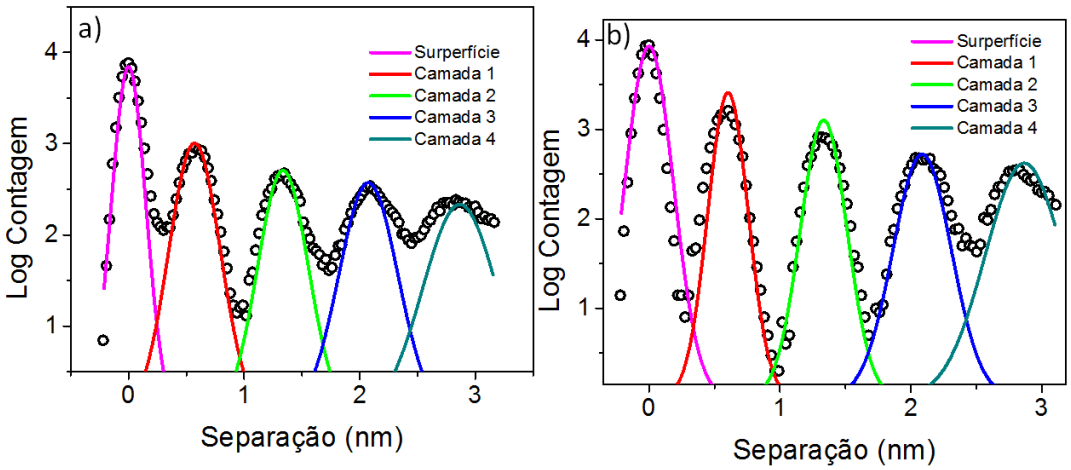
Figura 73: (Linha superior) Histogramas bidimensionais coletados com o transistor operando em: (a) V_{gs}=0V e (b) V_{gs}= 1.25V. (Linha inferior) histogramas de separação em diferentes potenciais *gate*: (c) Histogramas coletados em cada degrau de potencial. (d) Histogramas coletados em Vg= 0V antes 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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para facilitar a interpretação desses resultados, foi realizado um procedimento de ajuste de curvas nos histogramas de separação (Figura 74), no qual cada pico foi ajustada para uma curva gaussiana[147]. Esse procedimento permitiu uma visualização mais precisa da posição (máximo das gaussianas) de cada pico correspondentes a superfície (primeiro pico) e as 4 primeiras camadas iônicas.

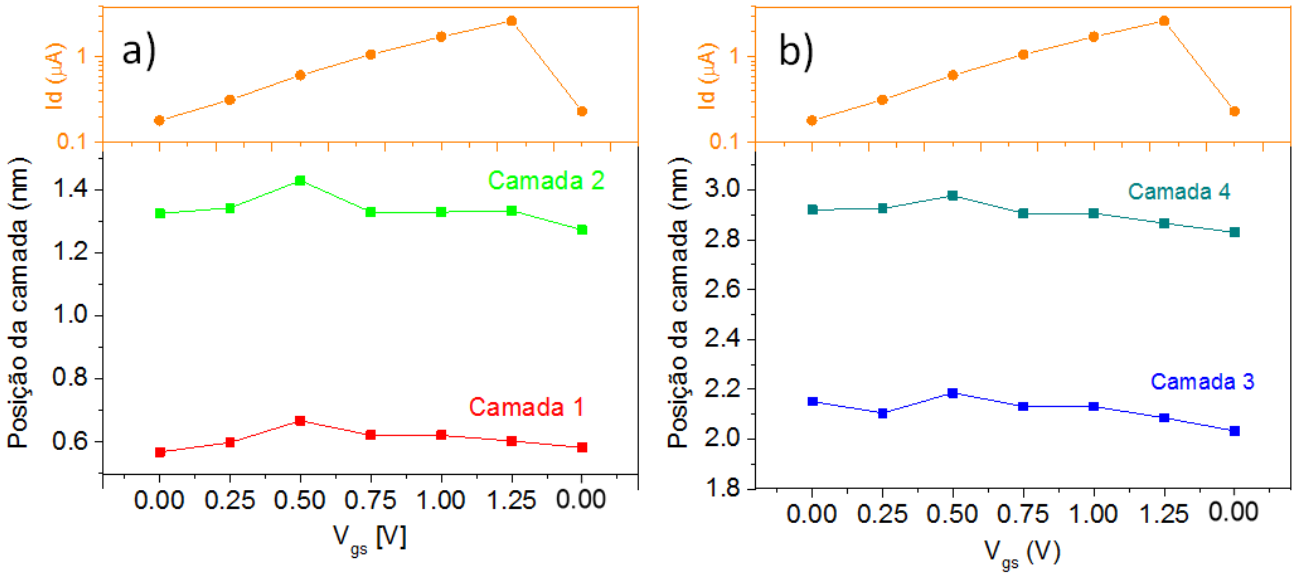
Figura 74: Exemplos de histogramas de separação, juntamente com picos de ajuste gaussiano, para os resultados coletados em (a) V_{gs}= 0V e (b) V_{gs}= 1.25V. Resultados coletados na borda de um grão, próximo a poros.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da distância das camadas para a superfície em função para as camadas 1 e 2 (Figura 75a); 3 e 4 (Figura 75b) indicaram que nessa posição não foi possível observar uma tendência de deslocamento significativa da separação das camadas em função de V_{gs}, apesar da corrente I_{ds} estar sendo modulada normalmente com a operação do dispositivo. Esses resultados contrastaram com estudos similares realizados em transistores de IGZO com interface de [HMIM][TFSI][147] e eletrodos de grafite com interface de [EMIM][TFSI][144], em que ambos apresentaram deslocamentos de aproximadamente 20 nm da primeira camada quando potencial era aplicado. Esses resultados indicaram que para a região dos poros a camada iônica não sofre muitas transformações em relação a posição dos íons com o aumento de V_{gs}.

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.

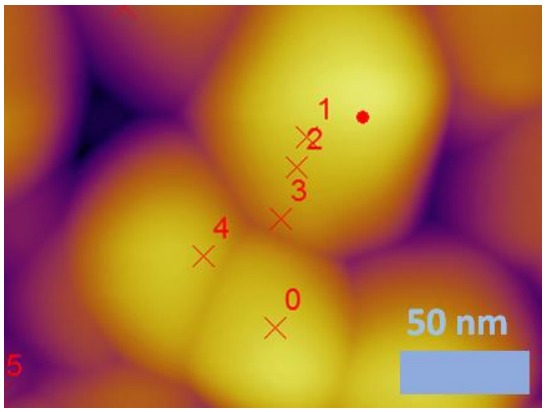


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5.3 *Caracterização in-operando da interface WO_3/[EMIM][TFSI] em um EG-TFT por perfil força-distância: Região central do grão.*

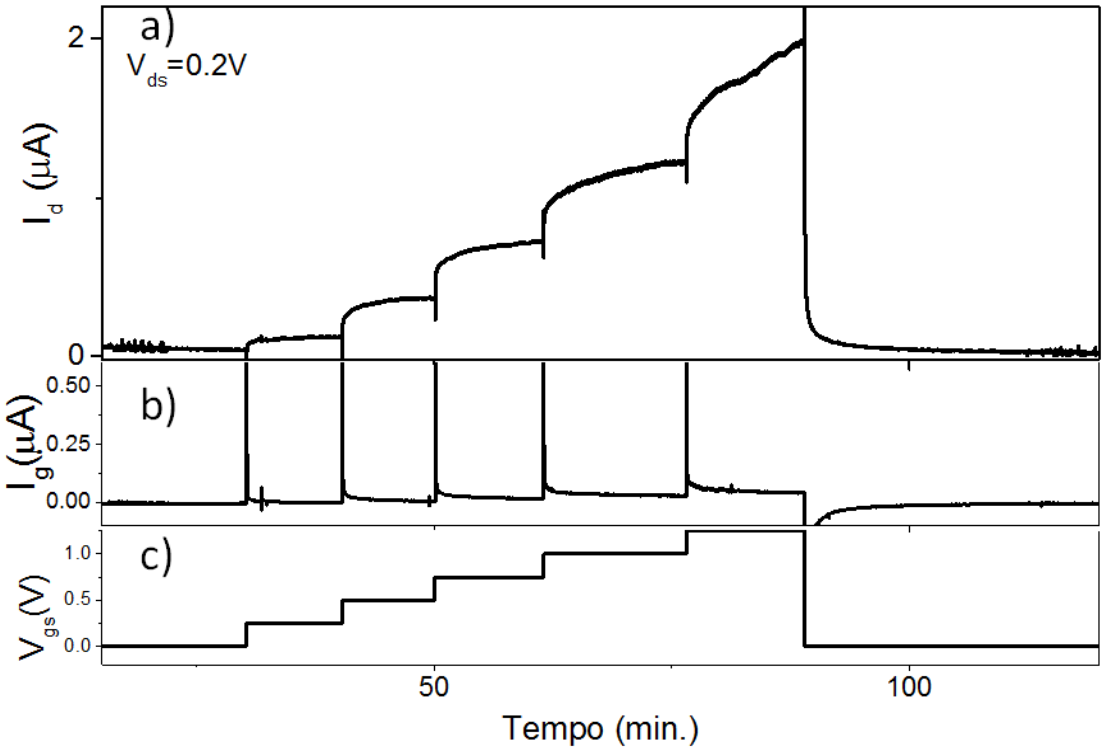
Procedimentos *in-operando* iguais aos descritos na seção 5.5.2 foram realizados posicionando a ponta do AFM no centro de um grão (ponto vermelho na imagem de AFM reproduzida na Figura 76). Os resultados das medidas elétricas reproduziram o ciclo observado anteriormente, com o dispositivo modulação on/off máxima de 30 (V_{gs}=1.25V), e todos os patamares de I_d estáveis (Figura 77a). Novamente, o dispositivo apresentou comportamento da corrente I_g compatível com efeitos puramente capacitivos (Figura 77b). A corrente I_d foi restaurada para o valor base após o programa de potenciais em forma de degraus de potencial V_{gs} (Figura 77c).

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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

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 *drain* (b) Corrente *gate*, (c) potencial V_{gs}.

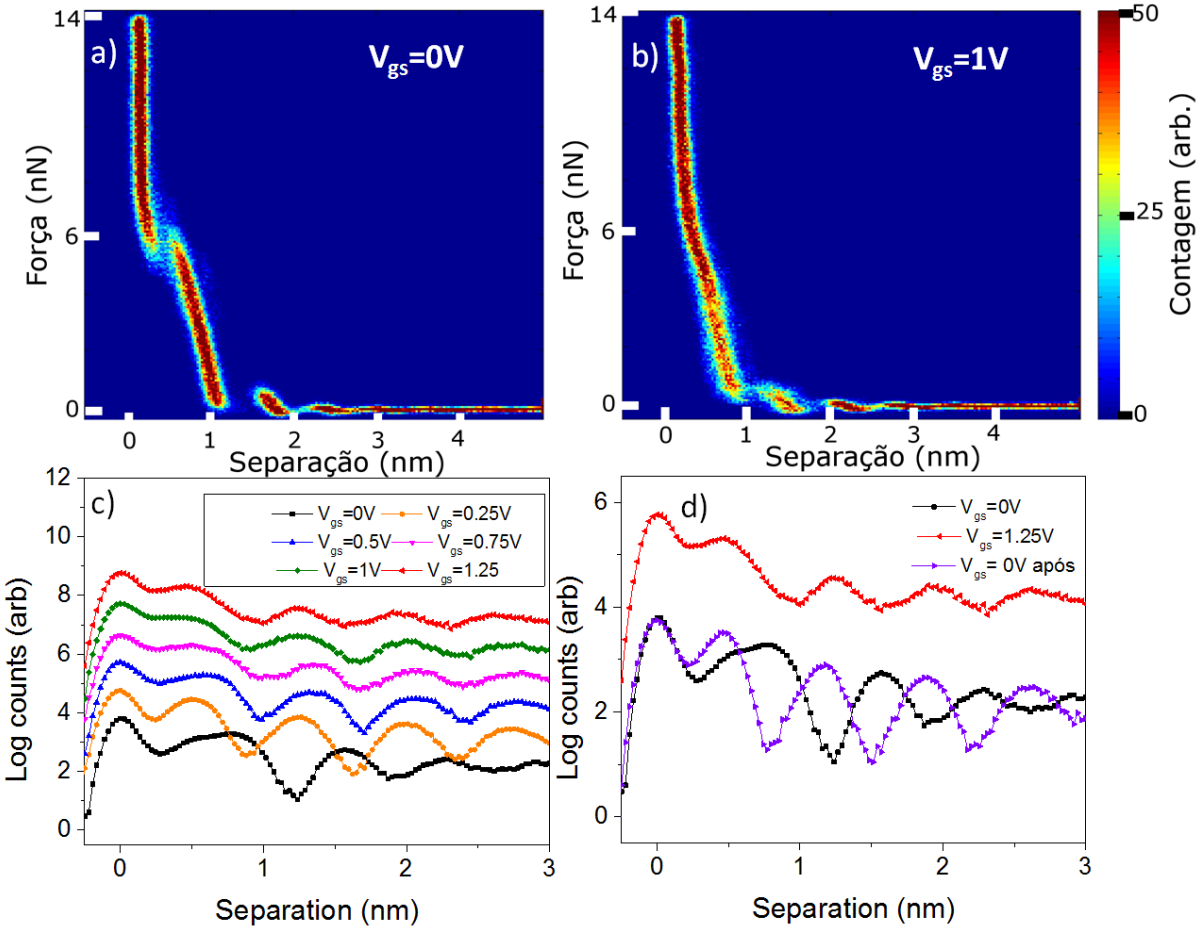


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observou-se que os histogramas bidimensionais apresentaram comportamentos distintos dos resultados obtidos próximos a regiões de poros,

principalmente em relação a primeira camada. A primeira camada observada não apresentou separação da superfície muito bem distinguível e essa tendência foi mais acentuada em potenciais V_{gs} altos (Figura 78b) como 1V do que em potenciais V_{gs} baixos, como 0V (Figura 78a). Essas características se refletiram nos histogramas de separação derivados desses resultados (Figura 78c) de forma que os primeiros (superfície) e segundos (primeira camada) picos apresentaram sobreposição. Curiosamente, os dois resultados coletados em V_{gs}= 0V (pré e pós programa de potenciais) não apresentaram superposição completa (Figura 78d), indicando que a transformação observada não foi totalmente revertida nos momentos logo após a liberação do potencial V_{gs}.

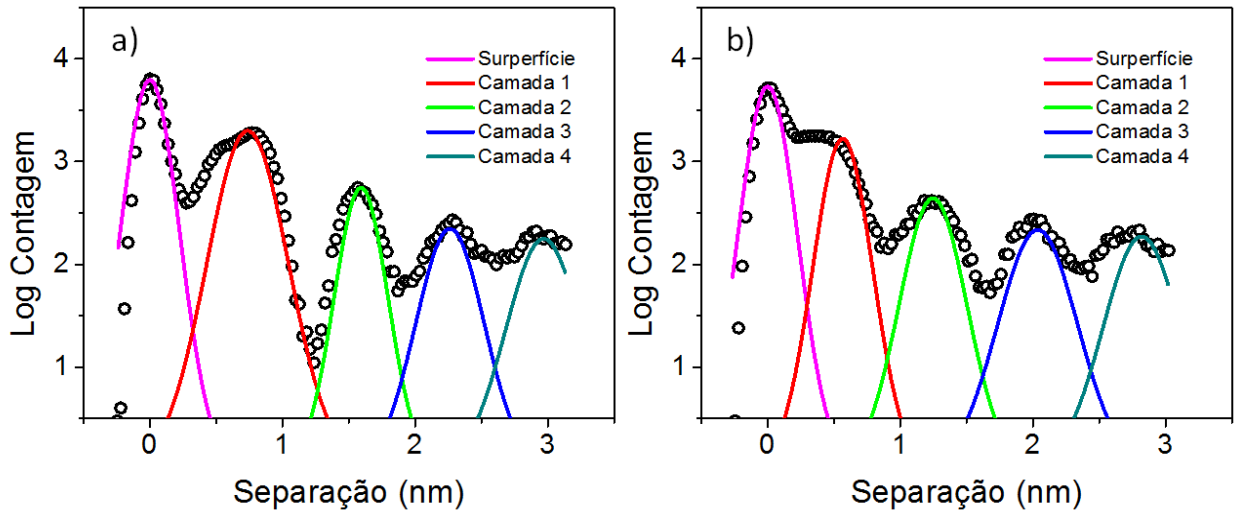
Figura 78**:** Histogramas de separação em diferentes potenciais *gate*: (a) Histogramas coletados em cada degrau de potencial. (b) Histogramas coletados sem potencial *gate* antes e após o programa de potencial e histograma coletado no maior potencial estudado (V_{gs}= 1.2V). Algumas curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. Resultados coletados no centro de um grão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise de ajuste gaussiano novamente foi realizada para determinar a posição das camadas. Devido à presença de muito sinal entre os dois primeiros picos, o ajuste foi dificultado, portanto prioridade foi dada para que as caudas não intersecionais desses dois picos (cauda esquerda do pico relativo a superfície e cauda direita do pico relativo a primeira camada) tivessem ajuste melhor. (Figura 79).

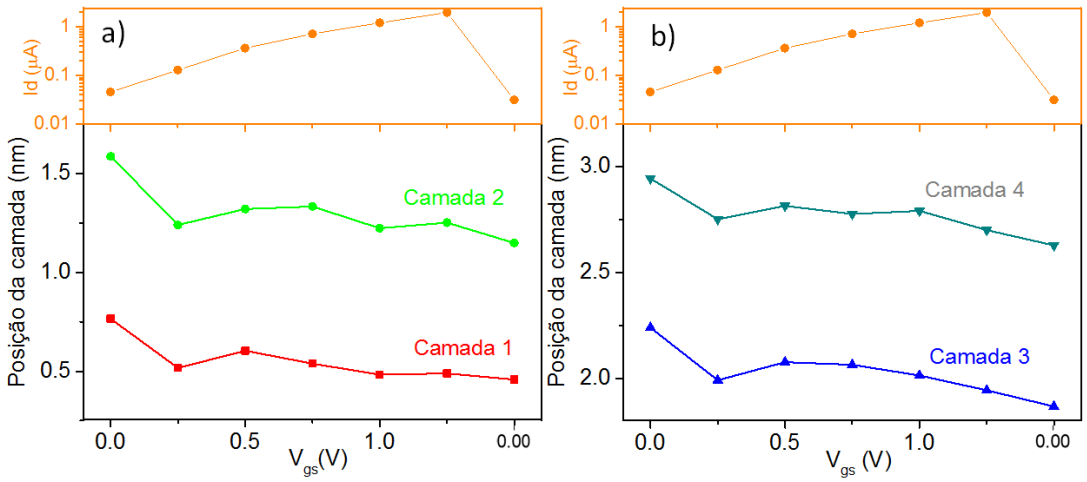
Figura 79: Exemplos de histogramas de separação, juntamente com picos de ajuste gaussiano, para os resultados coletados em (a) V_{gs}= 0V e (b) V_{gs}= 1.25V. Resultados coletados no centro de um grão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de posição em função de V_{gs} apresentaram uma tendência em que a as quatro camadas se aproximaram da superfície com o aumento do potencial. Para a primeira camada, por exemplo, observou-se um achatamento de 0.75 nm para 0.5 nm. O valor de 0.75 nm não corresponde a nenhuma das dimensões moleculares ao íons do eletrólito[178] (0.948 x 0.676 x 0.537 nm do cátion; e 1.132 0.838 x 0.553 nm do ânion) enquanto 0.5 nm pode ser atribuído as dimensões de uma camada formada majoritariamente por cátions (conforme previsto para um semicondutor tipo n com potencial positivo aplicado no eletrodo *gate*). Portanto esses resultados sugerem que após a aplicação do potencial *gate*, existe uma transformação de ordenar os cátions na superfície do grão, produzindo o mecanismo eletrostático do transistor[147].

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.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Podemos sugerir diferentes hipóteses para explicar o comportamento distinto entre as medidas realizadas no centro dos grãos e próximo a região de poros. A região central dos grãos possui geometria aproximadamente plana, portanto o campo elétrico resultante do potencial V_{gs} é orientado praticamente de maneira uniforme e perpendicular à superfície. Já em uma região próxima dos poros, o campo é possivelmente deformado tanto pelo declive da superfície quanto pela influência da existência de outros grãos próximos. Um certo grau do fenômeno de que a superfície não exerce tanta influência no ordenamento dos íons na região dos poros também foi observado no mapa apresentado na Figura 70, em que observou-se que a camada não se deformava para acompanhar o formato dos grãos. Além disso, podemos levar em consideração os resultados teóricos de simulação do comportamento de líquidos iônicos em nanoporos compilados por Sing M. et al[180]. Nesses trabalhos os resultados sugerem que a mobilidade dos íons é restrita dentro dos nanoporos, o que pode ter como consequência a ausência de transformações rápidas na estrutura da dupla camada.

De uma forma geral os resultados de AFM in operando indicaram que a estrutura do L.I. [EMIM][TFSI] é consistentemente ordenada na interface com nanopartículas de WO_3. Mesmo com rugosidade dos grão e a presença de muitos poros com diâmetros na ordem de dezenas de nanômetros, é possível mapear

regiões que o ordenamento de íons é uniforme. Durante a operação de um EG-TFT baseado nessa interface, percebeu-se apenas mudanças sutis no ordenamento, com um achatamento na primeira camada na região do topo dos grãos e praticamente nenhuma tendência na região dos poros. Esses resultados possivelmente ajudam na compreensão no desempenho dos dispositivos muti-morfologia com interface de géis iônicos derivados do [EMIM][TFSI] apresentados na seção 5.2. Os materiais de nanofibras praticamente não apresentaram modulação significativa nos potenciais V_{gs} inferiores as regiões de reações eletroquímicas (menores que 0.8V, por exemplo) (Figura 44, Figura 47), enquanto os materiais granulares (Figura 43, Figura 46) apresentaram maior corrente I_d desligados, e maior modulação nesses potenciais. Considerando-se que os materiais de nanofibras são muito mais porosos, praticamente não apresentando superfícies uniformes, podemos sugerir que os efeitos eletrostáticos são muito reduzidos nestes materiais

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 monoclínicos 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 10^{-1} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 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 liquido 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 ΣΔ 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 Universitat 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 SnO 2 nanowire transistors gated with a nanogranular SiO 2 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 WO 3 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 WO $_3$. **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 WO 3 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 WO 3 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 WO 3 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 [$WO_2(O_2)H_2O]\cdot n\,H_2O$. **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-WO3nanorods 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, Universiade 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 WO 3 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 WO 3 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. GEISSLER, 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. **Vaccum**, 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 WO_3 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.