

**Universidade Estadual Paulista (Unesp)**

**Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

ROGÉRIO MIRANDA MORAIS

**DESENVOLVIMENTO DE TRANSÍSTORES PARA A  
ELETRÔNICA IMPRESSA**

**Presidente Prudente – SP**

**2020**

Rogério Miranda Morais

**DESENVOLVIMENTO DE TRANSÍSTORES PARA A  
ELETRÔNICA IMPRESSA**

Defesa de Doutorado apresentada como  
requisito à obtenção do título de Doutor  
à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia  
de Materiais, área de concentração em  
Ciências Exatas e da Terra, sob a orientação  
do Prof. Dr. Neri Alves.

**Presidente Prudente - SP**

**2020**

Morais, Rogério Miranda.

Desenvolvimento de Transístores para a  
Eletrônica Impressa / Rogério Miranda Moraes,  
2020

110f.: 47il.

Orientador: Neri Alves  
Dissertação (Doutorado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia,  
Presidente Prudente, 2020

1. Transístor impressos 2. Transístor  
Eletroquímico 3. Transístor de dupla camada  
elétrica  
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Ciências e Tecnologia. II. Título.


*Dedicado à minha família e*

*à minha Amada Esposa*

*Franciane de Morais Silva.*

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ROGÉRIO MIRANDA MORAIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 18 dias do mês de fevereiro do ano de 2020, às 09:00 horas, no(a) FUNDCTE - FCT/PRESIDENTE PRUDENTE, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / UNESP/ Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. EDSON LAURETO do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Dr. RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA do(a) Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires / Université de Strasbourg, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ROGÉRIO MIRANDA MORAIS, intitulada **Desenvolvimento de transistores híbridos para eletrônica impressa**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NERI ALVES *p. video conferência*  
Prof. Dr. EDSON LAURETO *Edson laureto*  
Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA   
Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI *Clarissa Olivati*  
Dr. RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA *p. video conferência*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Neri Alves da Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, pela orientação e todo apoio desde o início do meu mestrado até a conclusão do meu Doutorado.

Ao Dr. Rodrigo Ferrão de Paiva Martins, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Nova Universidade de Lisboa, por supervisionar meu Doutorado-Sanduíche possibilitando a ampliação do meu aprendizado científico e conhecimento sobre a cultura portuguesa.

Ao Prof. Luís Miguel Nunes Pereira da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, pelas sugestões dadas a este trabalho e pelas orientações durante o período de 1 ano e 6 meses em Portugal.

Aos demais Professores e colegas da Universidade Estadual Paulista (UNESP) e da Universidade Nova de Lisboa (UNL-FCT) que de alguma maneira contribuíram com a realização dos meus trabalhos.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, pelo suporte acadêmico.

Ao Programa Be Mundus (ERASMUS) por conceder-me suporte financeiro durante 6 meses de estágio no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT) da Universidade Nova de Lisboa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88881.133423/2016-

MORAIS, R. M. **Desenvolvimento de Transístores para a Eletrônica Impressa** 2020. 172f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Presidente Prudente, 2020.

## RESUMO

Nesta tese de doutorado são apresentados resultados a respeito da fabricação e caracterização de dois tipos de transístores com eletrólito no gate (EGTs, do inglês *Electrolyte Gated Transistors*): Transístores eletroquímicos orgânicos (OECTs, do inglês *Organic Electrochemical Transistors*) e transístores de dupla camada elétrica (EDLTs, do inglês *Electric Double Layer Transistor*). Os dispositivos foram produzidos utilizando *inkjet printing* e *screen printing* para imprimir soluções à base de polímeros como o *poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate* (PEDOT:PSS), precursores de óxido de zinco e de nanopartículas de óxido zinco. Como eletrólito de gate foram utilizadas faixas auto sustentáveis de íon gel à base de celulose. Esse último foi desenvolvido por pesquisadores do CEMOP/CENIMAT e combina a alta mobilidade iônica dos eletrólitos líquidos com a plasticidade dos eletrólitos sólidos. Sua estrutura em gel possibilita que o material seja moldado ou cortado de acordo com a aplicação. Os ECTs foram fabricados em arquitetura planar sobre substrato de vidro ou de papel, onde foram impressos: PEDOT:PSS como semicondutor e carbono como eletrodos. Os resultados mostram uma forte dependência de parâmetros como: corrente no estado ligado ( $I_{on}$ ), no estado desligado ( $I_{off}$ ), transcondutância, razão  $I_{on}/I_{off}$ , morfologia da superfície do substrato e a rugosidade. Os EDLTs foram fabricados usando síntese de auto combustão e foto-ativação química para produzir dispositivos com baixa temperatura de processamento de modo que pudesse ser utilizado substratos flexíveis, plásticos ou de papel. Estes dispositivos são baseados em nanopartículas de óxido de zinco como canal semicondutor, totalmente impressos e com tratamento térmico menores que 200 °C. Os resultados mostram que a combinações das técnicas contribuíram para a formação dos filmes e para degradação dos resíduos orgânicos. A fabricação de EDLTs em arquitetura planar à 150 °C sob irradiação UV por 30 min possibilitou excelentes características elétricas tais como: razão  $I_{on}/I_{off}$ , mobilidade de saturação média de 7,0 cm<sup>2</sup>/V, tensão limiar de 0,81V e tensão sublimiar de 0,42 V.dec-1. Foram impressos EDLTs planares a base de ZnONPs/Eletrólito em um curto tempo de processamento próximo de 45 minutos, sendo compatíveis com aplicações eletrônicas flexíveis.

**Palavras-chave:** Transístores; OECTs; EDLTs; Eletrônica impressa.

MORAIS, R. M. **Desenvolvimento de Transístores para a Eletrônica Impressa** 2020. 172f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Presidente Prudente, 2020.

## **ABSTRACT**

On this doctoral thesis is presented results of the manufacture and characterization of two types of Electrolyte-gated Transistors (EGTs): Organic Electrochemical Transistors (OECTs) and electric double-layer transistors (EDLTs). Devices were manufactured using inkjet printing and screen printing to print solutions based on polymers such as poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS), zinc oxide precursors and zinc oxide nanoparticles. Self-sustainable bands of cellulose-based ion gel were used as gate electrolyte. The last was developed by researchers from CEMOP/CENIMAT and combines the high ion mobility of liquid electrolytes with the plasticity of solid electrolytes. This gel structure allows this material to be shaped or cut according to the application. The ECTs were manufactured in planar architecture over glass or paper substrates, where they were printed: PEDOT: PSS as semiconductor and carbon as electrodes. The results presents a strong dependence on parameters such as: on-state current ( $I_{on}$ ), off-state current ( $I_{off}$ ), transconductance,  $I_{on}/I_{off}$  ratio, surface morphology of the substrate and roughness. The EDLTs were manufactured using auto-combustion synthesis and chemical photo-activation process to produce devices with low processing temperatures in a way to be used in flexible, plastic or paper substrates. These devices are based on nanoparticles of zinc oxide as a semiconductor channel, fully printed and with heat treatment below 200 °C. The results presents that the combinations of different techniques contributed to the formation of films and organic residue degradation. The manufacture of EDLTs in planar architecture at 150 ° C under UV irradiation for 30 min enabled excellent electrical characteristics such as:  $I_{on}/I_{off}$  ratio, average saturation mobility of 7.0  $cm^2/V$ , threshold voltage of 0.81 V and subthreshold voltage 0.42 V.dec<sup>-1</sup>. Planar EDLTs were printed based on ZnONPs/Electrolyte in a short processing time close to 45 minutes, being compatible with flexible electronic applications.

**Key-words:** Transistors; OECTs; EDLTs; Printing electronics

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – A) Curva de saída de um TFTs a-GIZO; B) Fotografia dos dispositivos em substrato transparentes e flexível (adaptado de [42]).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 9  |
| Figura 2 – A) Massa em função da temperatura durante a decomposição de um precursor pelo método convencional (sol-gel) e usando reação de combustão adaptado de [97]); B) Fotografia de um dispositivo flexível à base de $\text{In}_2\text{O}_3$ impresso via IJP e processado por reação de combustão; C) curva de saída e de D) transferência para o dispositivo mostrado no item B (adaptadas de [89]). .....                                    | 12 |
| Figura 3 – A) Esquemas mostrando o mecanismo de condensação de precursores de óxido metálicos por irradiação UV. B) Porcentagem de composição atômica em filmes de IGZO em função do tempo de irradiação UV. C) Espectros de fotoelétrons de raios-X (pico O (1s)) de filmes IGZO recozidos, foto-recozidos e recozidos termicamente. D) Curvas de transferência para dispositivos foto-recozidos usando o óxido de alumínio como isolante [98]..... | 14 |
| Figura 4 – EGT planar a base de nanopartículas de $\text{In}_2\text{O}_3$ . A) Imagem ótica do canal preenchido com uma gota de tinta de $\text{In}_2\text{O}_3$ ; B) Imagem ótica do mesmo dispositivo após imprimir o eletrólito; C) Uma apresentação esquemática do EGT planar; e curvas de D) transferência e E) saída do dispositivo obtidas. (adaptado de [112]). .....                                                                        | 17 |
| Figura 5 – Ilustração esquemática da estrutura e funcionamento de um TFT tipo n. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 18 |
| Figura 6 - Ilustrações da distribuição de carga no canal e curvas de $I_{DS}$ em função de $V_{DS}$ nos diferentes regimes operacionais dos transistores de efeito de campo: (a) o regime linear; (b) o início da saturação (pinch-off); (c) o regime de saturação. ....                                                                                                                                                                             | 21 |
| Figura 7 – Esboço ilustrando curvas características de A) saída e de B) transferência para transístores de filme fino. A inserção em B) apresenta a extrapolação da curva $(I_{DS})^{1/2}$ de onde se obtém o valor da tensão limiar ( $V_T$ ). .....                                                                                                                                                                                                | 23 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 8 - Diagramas de banda de energia de um capacitor formado por eletrodo de <i>gate</i> -isolante-semicondutor tipo n para diferentes condições de polarização: (A) equilíbrio ( $V_G = 0V$ ); (B) depleção ( $V_G < 0V$ ); (C) acumulação ( $V_G > 0V$ ). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 27 |
| Figure 9 - Ilustração esquemática de um transistor com eletrólito no <i>gate</i> , operando no (A) efeito de dupla camada elétrica, EDLT e (B) no modo eletroquímico, OEETs.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 29 |
| Figure 10 - Esquemático de um transistor com semicondutor impermeável à íons e ilustrações das distribuições da tensão (V) e campo elétrico (E) em um isolante e num eletrolítico quando uma tensão negativa é aplicada ao <i>gate</i> e uma tensão positiva aplicada ao dreno.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 30 |
| Figure 11 - Estrutura molecular do PEDOT: PSS. A linha tracejada entre o PEDOT e o PSS representa uma ligação iônica que deixa um radical cátion na cadeia PEDOT. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 33 |
| Figura 12 – A) Ilustração dos eletrodos interdigitados de ITO ( $W/L = 600$ ) sobre o vidro; B)Diagram ilustrando o processo de limpeza dos substratos de vidro com eletrodos interdigitados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 36 |
| Figura 13 – A) Impressora comercial Canon® IP4850; B)Bandeja de impressão adaptada para fixação dos substratos; C) Cartuchos de tinta preparados para receber as tintas; D) Cabeçote de impressão; E) fotografia dos bicos de impressão com aumento de 200X.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 39 |
| Figura 14 - A) Tela de impressão, contendo o layout da tela de impressão, e B) Eletrodo de carbono impresso via screen printing. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 39 |
| Figura 15A - Valores de tensão medidos em função da corrente elétrica em filmes de PEDOT:PSS impressos por inkjet printing, com diferentes números de camadas (NC) sobre vidro, em escala di-log. B – Valores de resistência de folha em função do número de impressão (NC). Os inserts na Figura B ilustra o método de quatro pontas utilizado para obter os valores de tensão em função da corrente aplicada horizontalmente e a equação para os valores de resistência de folha ( $R_f$ ). Obs: A linha tracejada apenas ilustra a tendência linearização na escala logarítmica. .... | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16A - Ilustração do setup experimental para obtenção das medidas de transmitância em um filme de PEDOT:PSS contendo NC = 8; B - Valores do percentual de transmitância em função do tempo a cada ciclo de voltagem.....                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 43 |
| Figura 17 - Processo de impressão, via screen printing, dos eletrodos de pasta de carbono sobre o papel sulfite; B - Eletrodos de carbono com valores de W/L = 2 e 4; C – Impressora comercial Canon utilizada para a deposição de filmes de PEDOT:PSS; D – Fotografia de um Transistor Eletroquímico Organico (OECT) impresso sobre o papel. E – Ilustração apresentando o OECTs e a posição dos eletrodos, o material ativo (PEDOT:PSS) e o eletrólito atuando como “ponte” ligando o <i>gate</i> e o canal. .... | 45 |
| Figura 18A) Curvas de transferência e de transcondutância para OECTs de PEDOT:PSS impressos sobre vidro (NC=10) e razão W/L = 2 - B) Curva de saída para o mesmo OECTs com passo na voltagem de <i>gate</i> igual à - 0,5 V e taxa de varredura de 3,3 mV.s <sup>-1</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                    | 46 |
| Figura 19A – Curvas de transferência e transcondutância para OECTs com W/L = 4 e W/L = 2. B) curvas de saída para os OECTs com diferentes canais. As curvas em linha cheia foram obtidas para dispositivos contendo razão W/L igual à 2 enquanto as curvas em linha tracejada foram obtidas para dispositivos com W/L igual à 4. ....                                                                                                                                                                               | 48 |
| Figura 20A – Curvas de transferência para OECTs impressos sobre diferentes tipos de substrato: papel sulfite (PS), papel vegetal (PV), Lumi Silk (LS) e vidro (GS) seda realizadas com taxa de varredura (SR) igual à 33,3 mV/s. B) variação dos valores de Transcondutância ( $g_m$ ) para cada substrato em função da taxa de varredura do ciclo de medida. ....                                                                                                                                                  | 49 |
| Figura 21 – Curvas de transferência para OECTs impressos em papel obtidas em diferentes taxas de varredura. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 51 |
| Figura 22 – MEV de filmes impressos (NC = 10) sobre o Papel Vegetal (A) e sobre o Lumi Silk (B). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 52 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 24 – Diagrama ilustrando a sequência das etapas de produção dos EDLTs impressos sobre os eletrodos interdigitados de ITO. Em cada slide há cinco dispositivos.....                                                                                                                                             | 53 |
| Figure 24 - Fotografia de um EDLTs a base de IGZO depositado via pulverização catódica em vidro com eletrodo de ITO interdigitado; B - Ilustração da arquitetura do dispositivo, com as devidas polarizações, onde gel eletrólito (CHE) é depositado entre a camada semicondutora e o eletrodo de <i>gate</i> . ..... | 54 |
| Figure 26 – Curvas de transferência para A) EDLTs a base de IGZO depositado via pulverização catódica, denominado dispositivo A, e B) um dispositivo teste sem a camada semicondutora, denominado dispositivo B.....                                                                                                  | 55 |
| Figura 26A Curvas de transferência e B) saída para os EDLTs impressos a base de ZnO. As curvas em preto foram obtidas para ciclos de medidas com taxa de varredura igual à 1000 mV/s enquanto as curvas em preto com taxas de varredura igual à 500 mV/s. ....                                                        | 58 |
| Figura 27 – (A) Fotografia do dispositivo e ampliações com 20X (B), 50X (C) e 100X (D) para a região recoberta com filme de ZnOPrec-Ink_C2H6O impresso via inkjet printing.....                                                                                                                                       | 59 |
| Figura 29A - Variações da corrente elétrica em função da exposição à radiação UV; B - Magnitude da variação em função do número de impressão (A linha tracejada em vermelho não um ajuste, mas sim para reforçar a visualização da linearidade).Falta acento na palavra número no gráfico.....                        | 61 |
| Figura 30 - Imagens de MEV para filmes a base de nanopartículas de ZnO. A) e B) imagens para filmes com baixa densidade de nanopartículas impressas; C) e D) Imagens para filmes com alta densidade de nanopartículas impressas.....                                                                                  | 62 |
| Figura 31 – Curvas de A) transferência e B) saída em para EDLTs a base de nanopartículas em função do número de impressão. Taxa de varredura utilizada: 500 mV.s <sup>-1</sup> .....                                                                                                                                  | 63 |
| Figura 32 - Curvas de transferência (A) e saída (B) para EGT_S <sub>1</sub> (Preto) e EGT_S <sub>2</sub> (Vermelho) respectivamente. ....                                                                                                                                                                             | 65 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 33A - Imagem de microscopia ótica da superfície do filme semicondutor a base de nanopartícula de ZnO dispersas em água e etanol (Solução S <sub>1</sub> ). B - Imagem de microscopia ótica da superfície do filme semicondutor a base de nanopartícula de ZnO dispersas em precursor de óxido de zinco (Solução S <sub>2</sub> )..... | 66 |
| Figure 34 – Ilustrações dos filmes formados a partir da dispersão das nanopartículas dispersas em A) etanol e B) precursor de ZnO. ....                                                                                                                                                                                                      | 67 |
| Figura 35 - Curvas de transferência e para estes dispositivos A) sem tratamento de foto-recozimento e B) tratados com foto-recozimento.....                                                                                                                                                                                                  | 69 |
| Figura 36 – Absorbância UV-Vis para a solução precursora de ZnO (ZnOPrec-Ink). O valor de $\lambda = 254 \text{ nm}$ indica o valor do comprimento de onda emitindo pela lâmpada UV utilizada no processo de foto-recozimento.....                                                                                                           | 71 |
| Figura 37 - Espectros Raman de filmes impressos à base de ZnO-Prec recozidos à 150 °C (linha preta) e foto-recozidos à 150 °C (linha vermelha).....                                                                                                                                                                                          | 72 |
| Figura 38 - Espectros Raman de filmes impressos recozidos à 350 °C (linha preta) e foto-recozidos à 350 °C (linha vermelha). Os números de onda em preto são as localizações dos picos caraterísticas da estrutura do ZnO. Os números em onda em azul são as localizações características dos picos vibracionais do nitrogênio.....          | 73 |
| Figure 39 – Ilustração do processo de produção dos IPGTs impressos utilizando carbono como eletrodos .....                                                                                                                                                                                                                                   | 76 |
| Figura 40A e B - Curvas de transferência e saída para um IPGT impressos sobre vidro utilizando carbono como eletrodos.....                                                                                                                                                                                                                   | 76 |
| Figura 41A - Curvas de transferência para um IPGT impressos com diferentes razões de aspecto. B - Curvas de transferência para um IPGT impressos com razão de aspecto (W/L) = 5 .....                                                                                                                                                        | 77 |

Figura 42A - Curvas de transferência para EDLTs impressos,  $W/L = 5$ , com campo elétrico aplicando verticalmente (OPGTs) e lateralmente (IPGTs). B – Curvas de saída para os dispositivos OPGTs e IPGTs.....78

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – propriedade dos papeis utilizados como substrato.....                                                                        | 35 |
| Tabela 2 - Valores dos parâmetros obtidos para OECTs impressos sobre diferentes substratos<br>.....                                     | 50 |
| Tabela 3 - Parâmetros obtidos para os EDLTs transparentes a base de IGZO depositado via<br>pulverização catódica. ....                  | 57 |
| Tabela 4 - Parâmetros obtidos para os EDLTs impressos a base de ZnO e tendo o etanol como<br>solvente.....                              | 58 |
| Tabela 5 - Parâmetros dos EDLTs a base de nanopartículas de ZnO impressas em função do<br>número de camadas .....                       | 64 |
| Tabela 6 - concentrações em peso de nano partículas e nitrato de zinco presentes nas soluções<br>S1 e S2.....                           | 64 |
| Tabela 7 - Parâmetros para os EDLTs produzidos utilizando as soluções S1 e S2 (EGT_S1N e<br>EGT_S2N).....                               | 68 |
| Tabela 8 - Parâmetros obtidos para EDLTs obtidos com processos de recozimento.....                                                      | 70 |
| Tabela 9 - Relação entre os parâmetros geométricos do canal dos IPGTs impressos com as<br>propriedades elétricas dos dispositivos. .... | 77 |
| Tabela 10 - Comparação entre as propriedades elétricas dos IPGTs e a direção do campo elétrico<br>aplicado.....                         | 78 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ZnO - Óxido de zinco

ITO - Óxido de índio dopado com estanho

$\mu s$  - mobilidade do semicondutor

$\sigma s$  - condutividade do semicondutor

$NA$  - densidade de portadores

$E$  - módulo do campo elétrico

$\epsilon o$  - permissividade dielétrica no vácuo

$V$  - voltagem

$V_G$  - voltagem aplicada no *gate*

$V_T$  - voltagem limiar

$V_{DS}$  - voltagem aplicada entre a fonte e dreno

$I_{DS}$  - corrente entre a fonte e dreno

$I_{GS}$  - corrente entre a fonte e *gate*

$I_{on}$  - corrente elétrica no estado ligado

$I_{off}$  - corrente elétrica no estado desligado

$I$  - corrente elétrica

$C$  - capacitância

TFT - Transistores de filmes finos

FET - Transístor de efeito de campo

EGT - Transístor com eletrólito no *gate*

OEET - Transístor eletroquímico

EDLT - Transístor de dupla camada  
elétrica

IPGT - Transistor com o *gate* planar

$E_f$  - energia do nível de Fermi do  
dielétrico

$\Phi_m$  - função trabalho do metal

$\Phi_B$  - barreira de potencial

$T$  - temperatura

$R$  - resistência elétrica

$R_s$  - Resistividade de superfície

$\rho$  - resistividade elétrica

## SUMÁRIO

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                                             | <b>3</b>  |
| <b>2. REVISÃO GERAL .....</b>                                         | <b>6</b>  |
| <b>Transístores de Filmes Finos a base de Óxido Metálicos</b>         | 7         |
| <b>Transístores Processados por Impressão</b>                         | 9         |
| <b>Transístores com Eletrólito no <i>Gate</i> (EGTs)</b>              | 14        |
| <b>3. ASPECTOS TEÓRICOS .....</b>                                     | <b>18</b> |
| <b>O Transístor de Filme Fino (TFT)</b>                               | 18        |
| <i>Mecanismos de Operação e Propriedades de TFTs.</i>                 | 19        |
| <i>Níveis de Energia em um TFT</i>                                    | 27        |
| <b>O Transístor com Eletrólito no <i>Gate</i> (EGT)</b>               | 28        |
| <i>Mecanismos de Operação e Propriedades de EDLTs</i>                 | 29        |
| <i>Mecanismos de Operação e Propriedades de OECTs</i>                 | 31        |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                   | <b>35</b> |
| <b>Substratos</b>                                                     | 35        |
| <b>Preparo De Soluções Para Produção De Filmes Impressos (Tintas)</b> | 36        |
| <b>Deposição de Filmes por Impressão</b>                              | 38        |
| <i>Impressão Jato de Tinta</i>                                        | 38        |
| <i>Screen Printing (SCP)</i>                                          | 39        |
| <i>Eletrólito Hydrogel-Sticker</i>                                    | 40        |
| <b>Técnicas de Caracterização</b>                                     | 40        |

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
|                                                          | 2         |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                   | <b>42</b> |
| <b>5.1 Filmes à Base de PEDOT:PSS Impressos via IJP.</b> | 42        |
| <b>5.2 Transístores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs)</b> | 44        |
| <b>5.3 Transístores de Dupla Camada Elétrica (EDLTs)</b> | 52        |
| <b>5.4 Transístores Planares Impressos (IPGTs)</b>       | 75        |
| <b>6. CONCLUSÃO.....</b>                                 | <b>80</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS.....</b>                               | <b>82</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais utilizamos sistemas eletrônicos que nos fornece informações sobre os dados de produtos, sistemas e comportamento de tudo que nos rodeia. Tal fato faz com que haja um crescente interesse pelos produtos e sistemas eletrônicos de baixo custo, leves e fáceis de transportar. Inclusive surge a demanda pelos circuitos eletrônicos conformáveis, que possam ser adaptados à diversos designs e também pelos circuitos flexíveis. Para atender a estas demandas busca-se o desenvolvimento de produtos eletrônicos que não incluam o silício e as tecnologias associadas. Pois, embora o silício seja o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, o seu processamento requer uma grande quantidade de energia e sistemas sofisticados como salas limpas e processamento à vácuo. Além do mais não possui a elasticidade e nem é processável a baixas temperaturas e, portanto, não podem ser produzidos diretamente sobre substratos flexíveis como o plástico ou o papel. Para contornar esta rota, a estratégia passa tanto pela busca de novos materiais, que sejam também abundantes, quanto pela exploração das suas funcionalidades e da possibilidade de controlar o seu comportamento eletrônico. Neste contexto, surge os materiais semicondutores orgânicos que têm recentemente atraído grande atenção por demonstrarem aplicabilidade em dispositivos optoeletrônicas e eletrônicos os quais podem ser fabricados a temperatura ambiente sobre substratos flexíveis e de grande área. Também destaca-se o fato de que produzem baixo impacto ambiental, são de fácil descarte e permitem produzir dispositivos com diversas características, incluindo, por exemplo, os que são chamados “amigos do verde” e os transparentes[2–4]. Em síntese, o desenvolvimento dos materiais semicondutores orgânicos, associado aos estudos de novas técnicas de fabricação, fez surgir novas formas de eletrônica, alternativa ao silício, denominadas de eletrônica orgânica, eletrônica flexível, eletrônica do papel, eletrônica impressa, eletrônica de grande área, eletrônica amiga do verde e outras. Atualmente, todas estas formas vêm se desenvolvendo intensamente e cada qual é aplicável a um nicho específico.

O principal nicho em que se prevê para as novas formas de eletrônica, de uma forma geral, é a produção de dispositivos processados por solução, usando técnicas de impressão, visando obter circuitos em grandes áreas, em estruturas flexíveis e processados em baixas temperaturas. Exemplos de aplicações desta tecnologia e a produção de displays flexíveis impressos [4 – 6], impressão de circuitos incluindo sensores diretamente em embalagens de produtos [7, 8] e dispositivos impressos diretamente nas vestimentas (*wearables*) [9, 10]. No entanto, a viabilização da produção comercial de circuitos como estes ainda depende fundamentalmente do desenvolvimento de transistores que possam ser fabricados pela mesma tecnologia, isto é, por impressão e que sejam estáveis, fiáveis e que possuam desempenho eletrônico apropriado. Ressalta-se que já existem produtos comerciais que usam técnicas de impressão em alguma fase de sua produção, como monitores de tela plana para TV, os displays de equipamentos portáteis (tablets e celulares) e os identificadores de rádio frequência (RIFDs) [5 –10]. No entanto, para a produção de circuitos eletrônicos completamente impresso em substrato flexível muito estudo ainda se faz necessário, especialmente no desenvolvimento de transistores impressos.

O interesse pelos transístores de filme fino (TFT) se expandiu após Koezuka et al [17] apresentar o primeiro TFT orgânico (OTFT) [6-8]. Infelizmente, tensões na ordem de dezenas de volts normalmente são necessárias para polarização dos OTFTs o que limitam a sua aplicabilidade. Devido às limitações dos dispositivos orgânicos, óxidos metálicos obtidos por precursor orgânicos ou óxidos metálicos na forma de nanoestruturas ganham destaque para uso em TFT e em muitas aplicações é interessante o uso de TFTs híbridos. Denomina-se híbrido aquele dispositivo que contem, camadas distintas de materiais orgânico e inorgânicos, formando junções destes, ou mesmo a mistura deles em uma mesma camada. Normalmente se busca dispositivos híbridos para maximizar o desempenho ou melhorar a estabilidade [9, 10].

Para a produção de TFTs são utilizados três tipos de materiais, podendo ser orgânicos ou inorgânicos: condutor, semicondutor e isolante. O material condutor é aplicado aos eletrodos (fonte, dreno e *gate*), o semicondutor é aplicado na produção do canal e o isolante é aplicado no isolamento entre o eletrodo de *gate* e o semicondutor. Dentre os semicondutores inorgânicos, o óxido de zinco (ZnO) é um dos mais usados na produção de transístores por apresentar estabilidade e transparência para a luz visível [17 - 20]. Outra vantagem deste material é a possibilidade de ser obtido por deposição de soluções precursoras, tornando o compatível com a eletrônica impressa.

A utilização de soluções precursoras de óxidos metálicos para a formação de filmes semicondutores requer tratamento térmicos acima de 300 °C durante tempos da ordem de 30 minutos. Esta característica não é compatível com a produção de dispositivos sobre substratos plásticos. Uma forma de contornar esta limitação, é utilizar componentes inorgânicos de tamanhos nanométricos, como nanopartículas [17 - 19], nanobastões [20 – 23] ou nanofios [11, 12] dispersos em solventes ou em soluções poliméricas. A utilização de soluções a partir de nanoestruturas permite associar o alto desempenho elétrico dos materiais inorgânicos com a processabilidade por solução necessária para a deposição, em baixa temperatura, de filmes por impressão em substratos flexíveis de plástico ou de papel.

## 2. REVISÃO GERAL

Em meados de 1965, Gordon E. Moore previu que no futuro o número de transístores nos circuitos integrados de processadores teria um aumento de 100%, pelo mesmo custo, a cada período de 18 meses. Essa profecia tornou-se hoje uma realidade devido ao desenvolvimento de novas tecnologias e ganhou o nome de Lei de Moore. A comprovação experimental desta previsão mostra a necessidade de se buscar novos materiais e novas tecnologias para o desenvolvimento de transistores. Também há o fato relacionado às novas formas e aplicações da eletrônica, como a eletrônica impressa, que demandam por novos tipos de transistores.

Como discutido anteriormente, os óxidos semicondutores (OS) representam uma alternativa para a substituição do silício e possibilitam novas aplicações [12, 13]. Quando visa-se a eletrônica impressa o foco principal dos estudos com óxidos é a obtenção de filmes em baixa temperatura de processamento para a manufatura de dispositivos, como os transistores, que apresentem bom desempenho [37]. Os primeiros trabalhos utilizando SnO<sub>2</sub> [40] e ZnO [41] como camadas semicondutoras em TFTs foram relatados na década de 60. Porém, somente quarenta anos mais tarde, houve um significativo interesse na academia e na indústria pelo estudo e emprego de OS em produtos [19 – 21]. A demonstração de protótipos por várias empresas (*Toppan Printing, Samsung Electronics, LG Electronics, AU Optronics*, entre outros) foi realizada a partir de 2005, e a Samsung lançou no final de 2010 uma TV com display a base de TFTs de OS. Esta TV, com definição ultra HD em display de 70”, com uma resolução de 3840×2160, que é equivalente a 8 MP e foi apresentada como o melhor equipamento da categoria na época.

## Transístores de Filmes Finos a base de Óxido Metálicos

As primeiras patentes conceituais sobre o funcionamento de TFTs foram registradas no ano de 1930 por J.E. Lilienfeld [41, 42]. Essas patentes apresentavam a ideia de controlar o fluxo de corrente em um material pela influência de um campo elétrico transversal. Lilienfeld descreveu o princípio do que hoje conhecemos por transístor de efeito de campo de metal-semicondutor (MESFET) e três anos depois apresentou o conceito de um dispositivo onde um material isolante (óxido de alumínio) é introduzido entre o semicondutor e o eletrodo de *gate* que é denominado como transístor de efeito de campo metal-isolante-semicondutor (MISFET) [47]. Um fato interessante na patente do MISFET é a espessura especificada para a camada isolante ser da ordem de 100 nm que é espessura típica usada nos TFTs até hoje [48].

Em 1962, trinta anos após as concepções de Lilienfeld e Heil, o primeiro TFT foi produzido por Weimer [46]. Ele utilizou técnicas de vácuo e máscaras de sombra para depositar e definir os padrões dos eletrodos de ouro e do semicondutor tipo n, o sulfeto de cádmio policristalino (CdS). Estes dispositivos passaram a apresentar melhor performance quando ele colocou um material isolante, monóxido de silício, entre o *gate* e o material semicondutor dando grande projeção mundial ao seu artigo, “*The TFT — A New Thin-Film Transístor*” [50]. Na sequência Boesen e Jacobs [41], em 1968, relataram a produção de TFTs usando um monocristal de ZnO dopado com lítio e dois anos mais tarde, 1970, Aoki e Sasakura [51] apresentaram o relato do emprego do SnO<sub>2</sub>. Ambos dispositivos apresentaram uma pobre performance, ou seja, baixa modulação da corrente elétrica entre os eletrodos de fonte e dreno além de não apresentar um regime de saturação desta corrente.

TFTs baseados em óxidos metálicos, em especial no ZnO, com desempenho suficiente para aplicações práticas e totalmente transparentes começaram a surgir em 2003 [11, 12, 28]. Estes TFTs apresentavam desempenho comparável com os típicos a-Si:H e OFETs da época, no entanto as temperaturas de processamento em torno de 600 °C limitavam a produção e

aplicação. Carcia et al demonstraram a produção de filmes de ZnO, depositados via *magnetron sputtering*, com propriedades elétricas semelhantes ao a-Si:H, porém produzidos em temperatura ambiente. Na sequência, trabalhos sobre melhorias no desempenho e sobre formas de diminuir as temperaturas de processamento dos TFTs baseados em ZnO tornou-se um tópico emergente na literatura a partir de 2004 [29, 30]. Assim, surgem vários estudos que demonstraram o processamentos em pressão atmosférica (sem vácuo) [56], abordaram os métodos de extração da mobilidade [43], mostraram a viabilidade de produzir TFTs transparentes [57] e desenvolveram aplicações como fotodetectores de UV [33, 34]. Ressalta se também houve muitas as publicações que tratam do uso de ZnO na forma de nanofios [11, 12, 37].

Nomura et al. relatou em 2003 o uso do complexo monocristalino  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ , conhecido como GIZO, em TFTs e demonstrou que este material apresenta um elevado desempenho exibindo mobilidade eletrônica próxima de  $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^6$  [61]. Embora tenha utilizado temperaturas muito elevadas,  $\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , este trabalho abriu portas para a aplicação de óxidos ternários amorfos em TFTs. Em 2004, estes autores apresentaram um TFT transparente, usando GIZO amorfo (a-GIZO) depositado por laser pulsado (PLD) sobre um substrato flexível, com temperaturas de processamento próximas da temperatura ambiente, o qual apresentou performance similar à do GIZO monocristalino [42]. A Figura 1 mostra as (A) curvas de saída destes transístores e (B) uma fotografia dos mesmos. As publicações de Nomura et al. impulsionaram o estudo neste ramo e várias combinações de cátions na produção de camadas semicondutoras começaram a ser relatadas, sendo ZTO [39, 42], IZO [43, 46] e GIZO [18, 47 –51] os mais amplamente explorados. A utilização destes óxidos complexos permitiu produzir TFTs em temperatura baixa que apresentam desempenho consideravelmente superior ao a-Si:H [75], como mobilidades acima de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  superior a  $10^7$ .

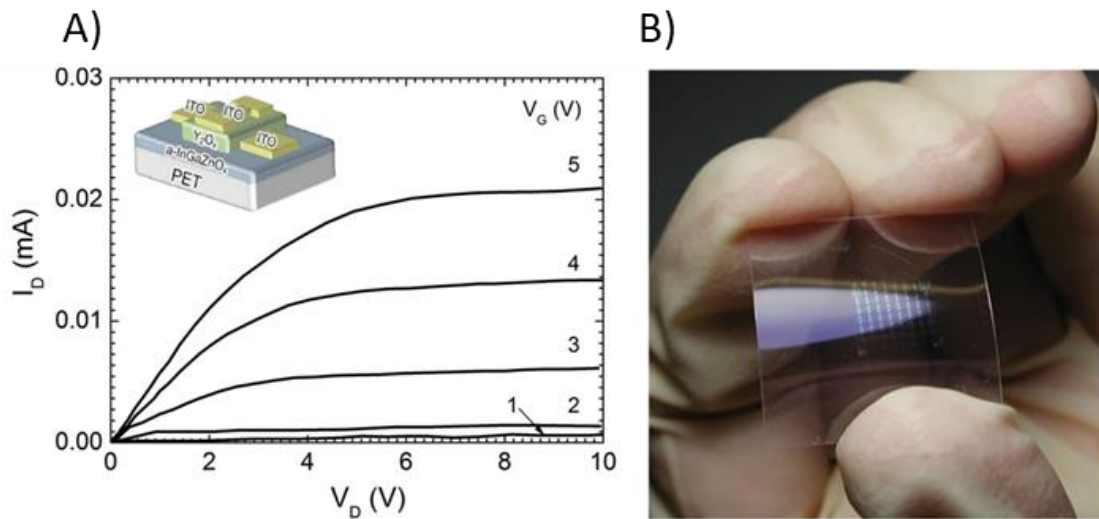


Figure 1 – A) Curva de saída de um TFTs e; B) Fotografia dos TFTs de a-GIZO em substrato transparentes e flexível (adaptado de [42])

### Transístores Processados por Impressão

Os métodos atuais para a produção de dispositivos eletrônicos inorgânicos são baseados na deposição sequencial, padronização e corrosão de materiais semicondutores, condutores e isolantes. Esses processos geralmente envolvem múltiplas etapas de fotolitografia e deposição a vácuo, que contribuem para os altos custos de fabricação. O uso de técnicas de impressão permite depositar filmes finos de materiais com as propriedades eletrônicas desejadas em padrões específicos, usando processos aditivos diretos (os materiais são aplicados somente onde é desejado) e sem fotolitografia. Assim, as tecnologias de impressão têm se apresentado como uma boa alternativa para simplificar os processos de manufatura e reduzir os custos na produção de dispositivos eletrônicos. “Eletrônica impressa” é o termo com o qual se refere a esta nova área de eletrônica, que pode ser também orgânica, flexível, transparente, em papel, amiga do verde entre outros adjetivos.

A eletrônica impressa é hoje uma tecnologia emergente que fez um progresso impressionante nos últimos 20 anos. Por exemplo, é possível produzir TFTs orgânicos impressos com mobilidade eletrônica próxima dos TFTs de silício amorfo ( $\sim 1$  cm<sup>2</sup>/Vs) [53, 54],

*organic light-emitting diodes* (OLEDs) com desempenho superior a tubos fluorescentes [78] e células solares orgânicas impressas com níveis de eficiência entre 5-8% [79]. Semicondutores orgânicos solúveis têm sido explorados na eletrônica impressa, mas a baixa mobilidade, baixa densidade de corrente e instabilidades químicas e térmicas, destes materiais inviabilizam sua utilização em muitas aplicações como, por exemplo, em TFTs para matriz ativa de *displays*. Como mencionado anteriormente, a alternativa adotada é a impressão de solução de precursores orgânicos a partir dos quais se obtém os materiais desejados ou a impressão destes materiais na forma de nano partículas em dispersão.

O estudo e produção de dispositivos impressos utilizando materiais inorgânicos são relativamente novos em comparação ao uso de materiais orgânicos. Devido à dificuldade de preparar precursores compatíveis com as técnicas de impressão [80], poucos materiais inorgânicos foram impressos até hoje tornando um desafio a produção de dispositivos impressos, especialmente dos TFTs. A técnica de impressão *inkjet printing* é a mais utilizadas para o desenvolvimento de protótipos por ser um processo aditivo, com o qual deposita-se padrões sem a necessidade de máscaras.

Os primeiros esforços para imprimir um dispositivo eletrônico iniciaram por volta de 1967, quando Sihvonen et al. [81] demonstraram a possibilidade de fazer um transistor de efeito de campo totalmente impresso, via *screen printing*. Eles usaram como semicondutores o CdS e o CdSe; como dielétricos silicatos e, como eletrodos, pasta de uma mistura de Hg e In. Embora o desempenho elétrico obtido foi baixo, esse trabalho pode ser considerado como um marco na história da eletrônica impressa. Somente em 2001 Ohya et al relatou o uso de semicondutores inorgânicos depositados solução na produção TFTs com alto desempenho [82]. Esses TFTs apresentaram mobilidade eletrônica de  $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e uma razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^7$ , porém a temperatura de recozimento era da ordem de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já em 2009, Adamopoulos et al. apresentaram um TFT, usando spray pirólise em temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  para depositar ZnO

dopado com lítio, o qual apresentou mobilidade superior a  $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Esse resultado demonstrou a possibilidade de se produzir dispositivos com desempenho suficiente para aplicações em circuitos práticos e comerciais por técnicas de impressão. Mas, a temperatura de processamento continuava a ser um fator limitante para o tipo de substrato a ser utilizado.

Visando a produção de transístores com baixa temperatura de processamento, muitos estudos foram relatados na literatura passando pelo emprego de materiais nanoestruturados [60, 83–85] bem como pelo uso de rotas químicas envolvendo reações exotérmicas [86–90] e fotoquímicas [91–94]. Yang et al. [60, 61] reportaram em 2009 o uso de nanopartículas de GIZO na fabricação de TFTs. Uma solução de nanopartículas foi depositada por *spin coating* e recozida a  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  resultando em dispositivos com mobilidades de  $7,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  e razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^7$ . Filmes semicondutores de óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), a-Zn-Sn-O, a-In-Zn-O e ITO produzidos por processos de combustão química foram relatados por Kim et al. [89] em 2011. Essa técnica consiste em uma autocombustão do precursor, devido à natureza exotérmica das reações químicas envolvidas. A energia térmica liberada durante a síntese atua como uma fonte localizada de calor que contribui tanto para a degradação dos componentes orgânicos quanto para a formação do óxido. Para compreender este processo, mostra-se na Figura 2A o esboço de um gráfico da massa em função da temperatura, para uma amostra de óxido metálico ( $\text{MO}_x$ ) durante o tratamento térmico pela técnica convencional (sol-gel) e pela autocombustão. Observa-se que na curva com a autocombustão a variação na massa devido a degradação do precursor ocorre em temperaturas mais baixas. Nas Figuras 2B, C e D apresentam-se respectivamente, uma fotografia de um dispositivo impresso, as curvas de saída e de transferência obtidas por Kim et al. para um transístor flexível à base de  $\text{In}_2\text{O}_3$  produzido a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando a autocombustão [89]. Nota-se bons resultados que se conseguiu neste dispositivo flexível com mobilidade da ordem  $0,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$   $10^6$ . Enfatiza-se que está é uma

rota muito interessante para uso na obtenção de dispositivos à base de óxido metálico por impressão em substratos flexíveis.

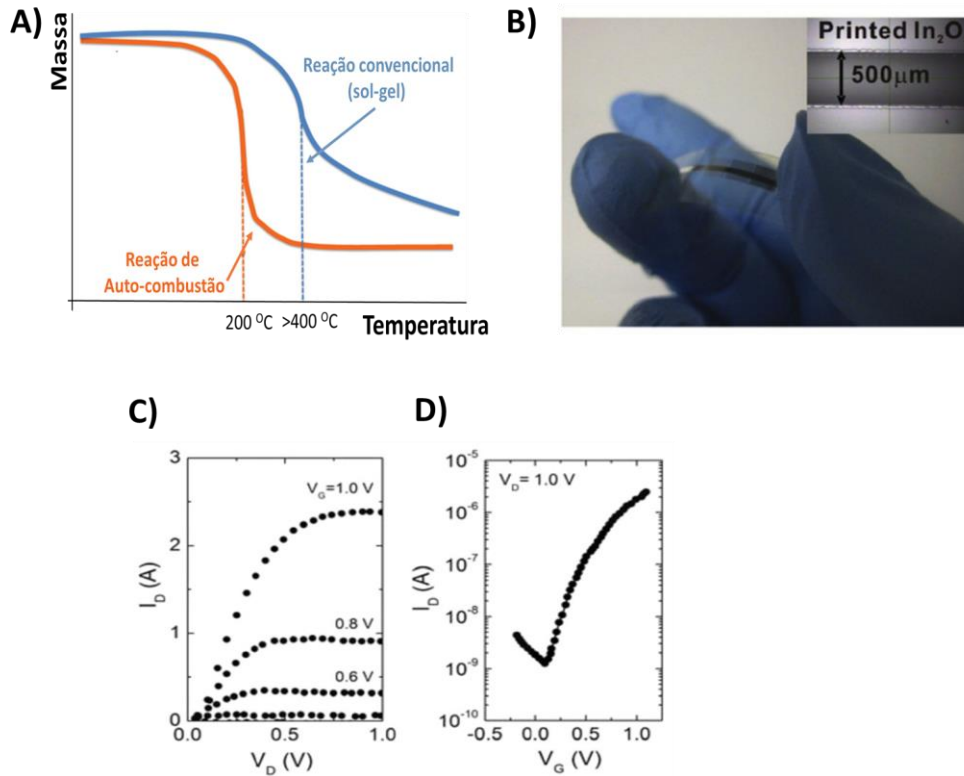


Figura 2 – A) Massa em função da temperatura durante a decomposição de um precursor pelo método convencional (sol-gel) e usando reação de combustão adaptado de [97]); B) Fotografia de um dispositivo flexível à base de  $\text{In}_2\text{O}_3$  impresso via IJP e processado por reação de combustão; C) curva de saída e de D) transferência para o dispositivo mostrado no item B (adaptadas de [89]).

Filmes finos de óxidos metálicos amorfos processados por solução em baixas temperaturas apresentam quantidades residuais significativas de componentes orgânicos. Tratamentos térmicos assistidos com radiação ultravioleta (UV) são usados como alternativa para a decomposição destes componentes, além de aprimorar a condensação e densificação dos filmes [98]. A incidência de fótons de alta energia da radiação UV, simultaneamente com o tratamento térmico, promove a quebra das cadeias poliméricas em fragmentos menores e facilitam a formação da rede metal-óxido-metal (M-O-M) [84 – 89].

A eficiência desta técnica pode ser comprovada por Kim et al. [98], que em 2012 desenvolveram um método de foto-recozimento para a produção de TFTs o qual foi aplicado na produção de vários transistores de alto desempenho. Usando como isolante o óxido de

alumínio depositado por ALD, eles conseguiram mobilidades de 4,4, 8,8 e 11,3  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , para transístores a base de óxido de zinco-índio (IZO), óxido de zinco-índio-gálio (IGZO) e óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), respectivamente, depositados sobre substratos flexíveis produzidos a temperatura de 200 °C. Os filmes semicondutores foram produzidos a partir de precursores óxidos a base de nitrato de índio, nitrato de gálio e acetato de zinco dissolvidos.

Fótons de radiação UV induzem uma clivagem fotoquímica de grupos nos precursores e ativa átomos de metal e oxigênio facilitando a formação da rede M-O-M, como ilustra a **etapa 1** da Figura 3A. As reações de clivagem e condensação são indicadas pela diminuição do conteúdo de oxigênio e carbono durante os 30 primeiros minutos, como mostra a Figura 3B. A irradiação adicional induz uma remoção gradual de oxigênio e carbono promovendo uma condensação quase completa e a densificação do filme, como ilustra a **etapa 2** da Figura 3A. Os estados de ligação atômica, como ligações M-O, nos filmes foto-recozidos são similares aos que são termicamente recozidos, como mostra os espectros de raios-X da Figura 3C. Na Figura 3D mostra-se as curvas de transferências obtidas com os dispositivos foto-recozidos onde nota-se uma razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  próxima de  $10^{10}$  ordens de grandeza, e mobilidades de efeito de campo de 8,7  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  para IGZO, 4,4  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  para IZO e 11.3  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  para o  $\text{In}_2\text{O}_3$  [98].

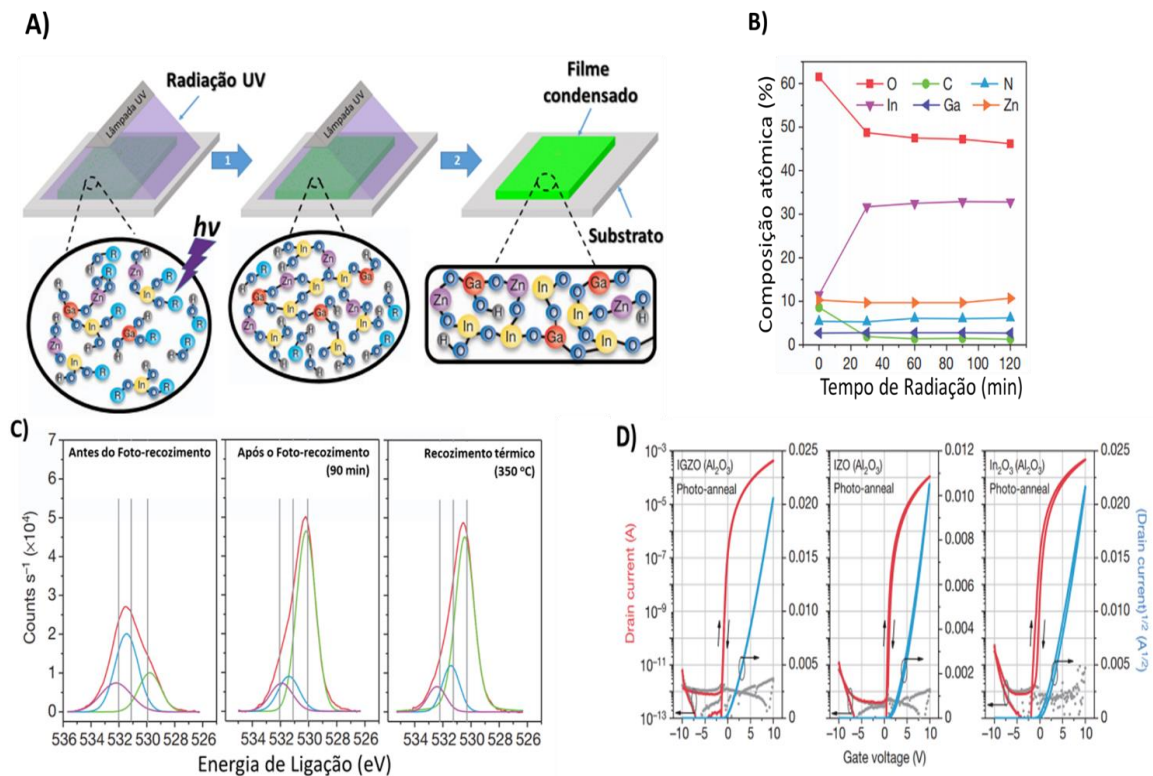


Figura 3 – A) Esquemas mostrando o mecanismo de condensação de precursores de óxido metálicos por irradiação UV. B) Porcentagem de composição atômica em filmes de IGZO em função do tempo de irradiação UV. C) Espectros de fotoelétrons de raios-X (pico O (1s)) de filmes IGZO recozidos, foto-recozidos e recozidos termicamente. D) Curvas de transferência para dispositivos foto-recozidos usando o óxido de alumínio como isolante [98].

### Transistores com Eletrólito no *Gate* (EGTs)

Os transistores com eletrólito no *gate*, os EGTs, têm recebido uma atenção especial na última década devido às suas vantagens como voltagens de operação inferiores à 5,0V, processabilidade por solução [103], baixa resistência de contato [104], possibilidade de produzir dispositivos com novas arquiteturas [105] e alta corrente de condução. Esta classe de dispositivo apresenta muito interesse em termos científicos e tecnológico principalmente por ser uma alternativa viável para a obtenção de transistores impressos e flexíveis sobre materiais rugosos, fibras e tecidos. Os EGTs são divididos em dois grupos principais: Transistores de dupla camada elétrica (EDLTs) [106] e transistores eletroquímicos (ECTs). Uma variedade de nomes são usados para estes dispositivos, incluindo transistores eletroquímicos orgânicos

(OEETs) [95, 96], transístores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs) [109] e transístores de isolantes higroscópicos de efeito de campo (HIFETs) [110].

O uso de eletrólitos como dielétricos de *gate* possibilita obter alta capacitância devido ao efeito de dupla camada (EDL). No EGT uma camada de cargas positivas se forma separada de  $\sim 100 \text{ \AA}$  de espessura de outra camada de cargas negativa, ou seja, se forma uma EDL, nas interfaces do eletrodo de *gate* com o eletrólito e do eletrólito com o semiconductor. A capacitância da EDL é da ordem de  $1\text{-}10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , e em consequência os EGTs apresentam baixas tensões de operação ( $< 2\text{V}$ ) [103]. Em ECTs o funcionamento baseia-se na dopagem e desdopagem do canal semiconductor o que pode ser realizada através de processos reversíveis de oxidação e redução. Um aspecto importante é que o canal se torna tridimensional permitindo a passagem de altas corrente elétricas. Contudo, o chaveamento ON-OFF envolve a transferência de íons para dentro e para fora do semiconductor resultando em baixa velocidade de chaveamento e grande histerese [111]. ECTs no qual o semiconductor apresenta propriedades electrocrômicas são particularmente interessantes por combinarem efeitos elétricos e electrocrômicos apresentando modulações de corrente elétrica e cores [6].

Grande progresso na produção de EGTs ocorreu nos últimos anos [93, 94]. Em 1955 Brattain et al. empregou eletrólitos para ajustar potenciais de superfícies em semicondutores [114]. Posteriormente, em 1987, Wrighton et al. fabricaram transístores empregados para amplificar pequenos sinais químicos explorando a oxidação eletroquímica reversível de polímeros semicondutores [115]. EGTs, que empregam eletrólitos à base de sal de lítio disperso em matrizes poliméricas e semicondutores à base de monocristais orgânicos, nano tubos de carbono ou filmes finos poliméricos são encontrados na literatura [100 –102]. Esses dispositivos exibem alta condutividade no estado ON ( $\sim 1\text{mA}$ ), baixas tensões de operação ( $< 3\text{V}$ ), e mobilidade elevada em comparação com demais OFETs ( $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).

Em 2007, Berggren et al. empregaram um eletrólito próton-condutor, *poly(vinylphosphonic acid-co-acrylic acid)* (*P(VPA-AA)*), como isolante de *gate* em um EGT. Nesse eletrólito os ânions encontram-se conectados na cadeia polimérica por ligações covalentes impedindo que os mesmos penetrem a camada do semiconductor e cause dopagem eletroquímica no volume. Esta característica permite polarizações mais rápidas, mesmo com tensões tão baixas quanto a 1V, e maior estabilidade do dispositivo [119]. Eletrólitos do tipo íon-gel apresentam alta condutividade iônica, polarizações rápidas e altos valores de capacitância [104, 105]. Estes estudos mostram que para esta classe de transistores o desenvolvimento de eletrólitos adequados é um aspecto muito importante.

EGTs utilizando eletrólitos do tipo íon-gel combinados com o uso de semicondutores inorgânicos oferecem melhorias na mobilidade e aumento na frequência de comutação [106, 107]. Em 2010, Cho et al. relataram EGTs baseados em ZnO com eletrólito de *gate* do tipo ion-gel, que gera capacitâncias da ordem de  $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , e obteve um dispositivo que funcionou com voltagem abaixo de 2V, apresentou mobilidade  $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  e razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^5$  [105]. DasGupta et al. relataram um EGTs com estrutura planar e impresso *via inkjet printing* em substrato plástico a qual exibe uma mobilidade  $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-2}\text{s}^{-1}$ . O dispositivo consiste em um canal composto de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , um eletrólito sólido substituindo o isolante de *gate* e eletrodos de ITO como fonte e dreno [112]. As Figuras 4A, B e C apresentam as imagens de microscopia ótica dos eletrodos com o canal preenchido com as nanopartículas; recoberto com o eletrólito e uma ilustração do EGTs fabricado por DasGupta et al., respectivamente. Apresenta-se ainda, nas Figuras 4D e E as curvas características de transferência e de saída para este dispositivo.

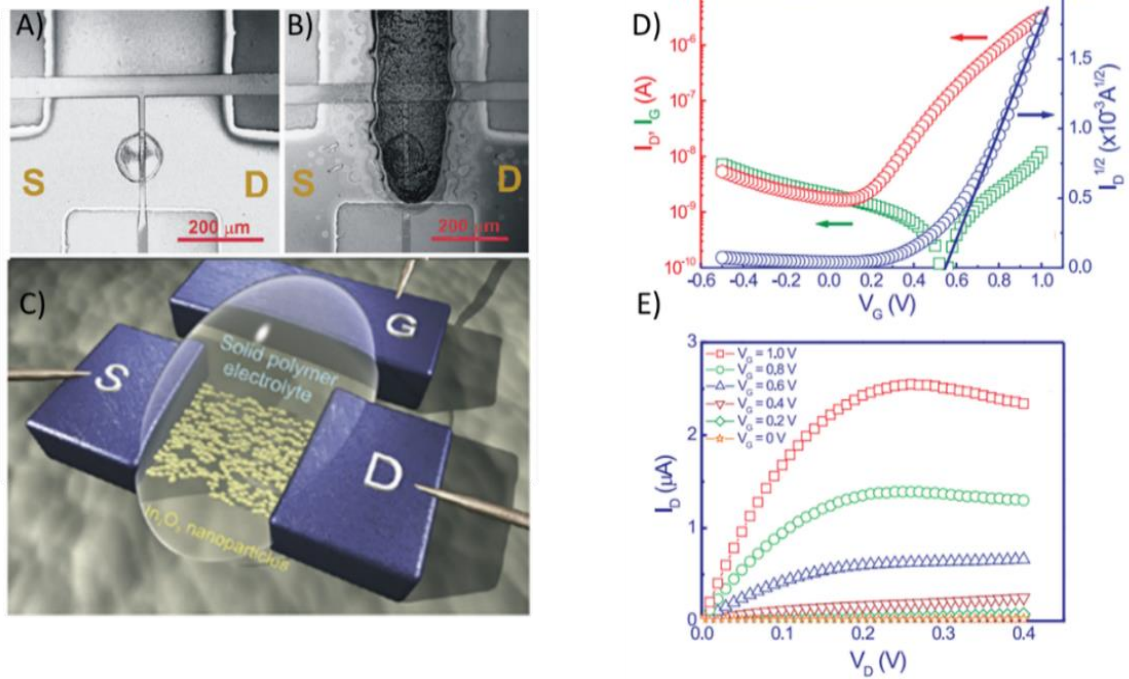


Figura 4 – EGT planar a base de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . A) Imagem ótica do canal preenchido com uma gota de tinta de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; B) Imagem ótica do mesmo dispositivo após imprimir o eletrólito; C) Uma apresentação esquemática do EGT planar; e curvas de D) transferência e E) saída do dispositivo obtidas. (adaptado de [112]).

### 3. ASPECTOS TEÓRICOS

#### O Transistor de Filme Fino (TFT)

Um transistor de filme fino é um dispositivo eletrônico constituído basicamente por três tipos de materiais: isolante, semicondutor e condutor. Uma configuração bastante usual para os TFTs é a denominada *gate no topo e eletrodos na base* (*top gate e bottom contact*), na qual os materiais estão dispostos como ilustra a Figura 5. Os eletrodos de fonte, dreno e *gate* são constituídos por materiais condutores. Os eletrodos de fonte e dreno delimitam a área, denominada canal, que é preenchida pelo material semicondutor, e uma camada de material isolante separa o eletrodo de *gate* da camada semicondutora. A ideia principal deste dispositivo é controlar a corrente entre o dreno e a fonte ( $I_{DS}$ ) variando o potencial entre *gate* e fonte ( $V_{GS}$ ), induzindo o acúmulo de carga na interface do isolante com o semicondutor [124].

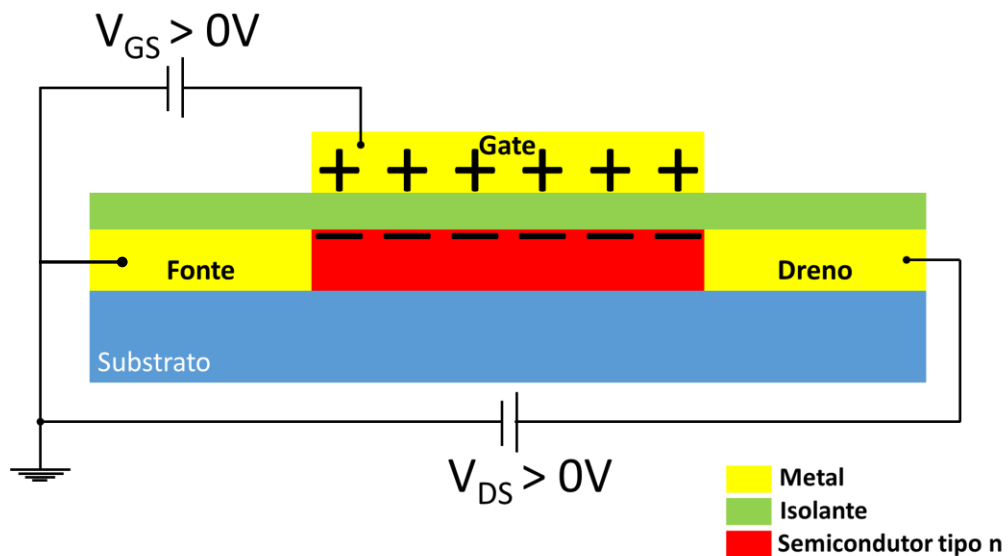


Figura 5 – Ilustração esquemática da estrutura de um TFT com semicondutor tipo n, arquitetura *gate no topo* e eletrodos na base e respectiva polarização.

Considerando um semicondutor tipo n, ao aplicar uma tensão positiva no eletrodo de *gate*,  $V_G$ , produz uma acumulação de portadores de cargas, elétrons, na interface do semicondutor com o isolante. Nesta condição, ao aplicar uma tensão constante entre os eletrodos de fonte e

dreno,  $V_{DS}$ , uma corrente,  $I_{DS}$ , flui entre estes eletrodos. Na Figura 5 mostra-se as polarizações necessárias para circular corrente entre dreno e fonte quando se utiliza um semiconductor tipo n.

*Mecanismos de Operação e Propriedades de TFTs.*

A carga induzida na região do canal (Q) está relacionada com a capacitância (C) e espessura do isolante (d) pela seguinte forma:

$$Q = CV_{GS} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} V_{GS} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são as constantes dielétricas do material isolante e a permissividade elétrica do vácuo, respectivamente. Destaca-se, pela Equação 1, que a tensão de operação,  $V_G$ , será menor para filmes isolantes com espessura muito fina. A corrente que flui entre os eletrodos de dreno e fonte ( $I_{DS}$ ), devida à polarização dos eletrodos, é dada por:

$$I_{DS} = \sigma \frac{W}{L} t V_{DS} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $W/L$  é a razão entre a largura e o comprimento do canal,  $t$  é a espessura do filme e  $\sigma$  é a condutividade elétrica do semiconductor dada por:

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo  $e$  a carga elementar,  $\mu$  a mobilidade eletrônica e  $n$  o número de portadores disponíveis para a condução.

Ao substituir a mobilidade extraída da equação 3 na equação 2 a corrente  $I_{DS}$  é reescrita como,  $I_{DS} = \mu ne \frac{W}{L} t V_{DS}$ . Portanto, para um dado valor de  $V_{DS}$  a corrente  $I_{DS}$  apresenta uma dependência direta com a razão  $W/L$ , com o número de portadores e com a mobilidade. Para obter  $W/L$ , com valores elevados, é necessário a produção de canais com um espaçamento ( $L$ ) muito estreitos entre os eletrodos. O número de portadores pode ser aumentado pela indução de maior quantidade de cargas na região do canal. Esta indução está diretamente relacionada com a capacitância do dispositivo ( $Q = CV$ , onde  $Q = ne$ ). Ressalta-se que as camadas de eletrodo

de *gate*, isolante e eletrodo de fonte, veja a Figura 5, formam um capacitor de placas paralelas onde a distância entre as placas é a espessura do isolante. Portanto, para obter uma indução de maior densidade de portadores (número de portadores por unidade área) e, conseqüentemente maior corrente  $I_{DS}$ , torna-se necessário a produção de filmes isolante muito finos. Sumarizando em um transistor de efeito de campo em que usam semicondutores de baixa mobilidade necessita-se de canais muito estreitos (na ordem micrometros) e isolantes muito finos (na ordem de nanometros).

A corrente elétrica  $I_{DS}$  em função das tensões  $V_{DS}$ ,  $V_G$  e  $V_{Th}$  pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I_{DS} = \frac{WC_I}{L} \mu_{Ef} \left[ (V_{GS} - V_{Th})V_{DS} - \frac{1}{2}V_{DS}^2 \right] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $C_I$  é a capacitância por unidade de área do isolante,  $\mu_{Ef}$  a mobilidade efetiva e  $V_{Th}$  é a voltagem limiar de chaveamento (*threshold voltage*).

Para  $V_{DS} \ll V_{GS} - V_{Th}$ , o termo quadrático pode ser negligenciado resultando numa relação linear entre  $I_{DS}$  e  $V_{DS}$ . Nessa situação, denominada regime linear, cargas são acumuladas e estão distribuídas uniformemente ao longo do canal de comprimento  $L$ , como ilustra a Figura 6A. Quando  $V_{DS} = V_{GS} - V_{Th}$ , a densidade de cargas na camada de acumulação próxima à região do eletrodo de dreno é nula, levando à saturação do  $I_{DS}$ . Esse fenômeno é denominado “*pinch-off*” e está ilustrado na Figura 6B, onde mostra o ponto P na extremidade da distribuição de cargas “tocando” o eletrodo de dreno. Nessa condição,  $I_{DS}$  é descrita por:

$$I_{DS} = \frac{WC_I}{L} \mu_{sat} \frac{(V_{GS} - V_{Th})^2}{2} \quad \text{ou} \quad I_{DS}^{1/2} = \left( \frac{WC_I \mu_{sat}}{2L} \right)^{1/2} (V_{DS}) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $\mu_{sat}$  é a mobilidade de saturação. Ao aumentar  $V_{DS}$ , fazendo  $V_{DS} > V_{GS} - V_{Th}$ , moverá o ponto P, onde por definição tem-se o potencial  $V_{GS} - V_{Th}$ , para mais próximo do eletrodo de fonte, o que leva à formação de uma região de depleção muito fina entre o ponto P e o eletrodo de dreno. O comprimento efetivo do canal do transistor é então dado pela distância entre a fonte

e o ponto P, conseqüentemente, reduzido para  $L'$ , como mostra a Figura 6c. Normalmente, para transistores de canal longo, a redução no comprimento do canal é desprezível. Isso significa que o número de portadores de carga que chegam a P será constante quando a tensão de dreno for aumentada, uma vez que o comprimento do canal  $L'$  e o potencial em P permanecerão inalterados. Assim, a corrente de dreno permanecerá essencialmente constante e saturada ( $I_{DSsat}$ ) quando a tensão do dreno for maior que  $V_{DS} = V_{GS} - V_{Th}$ .

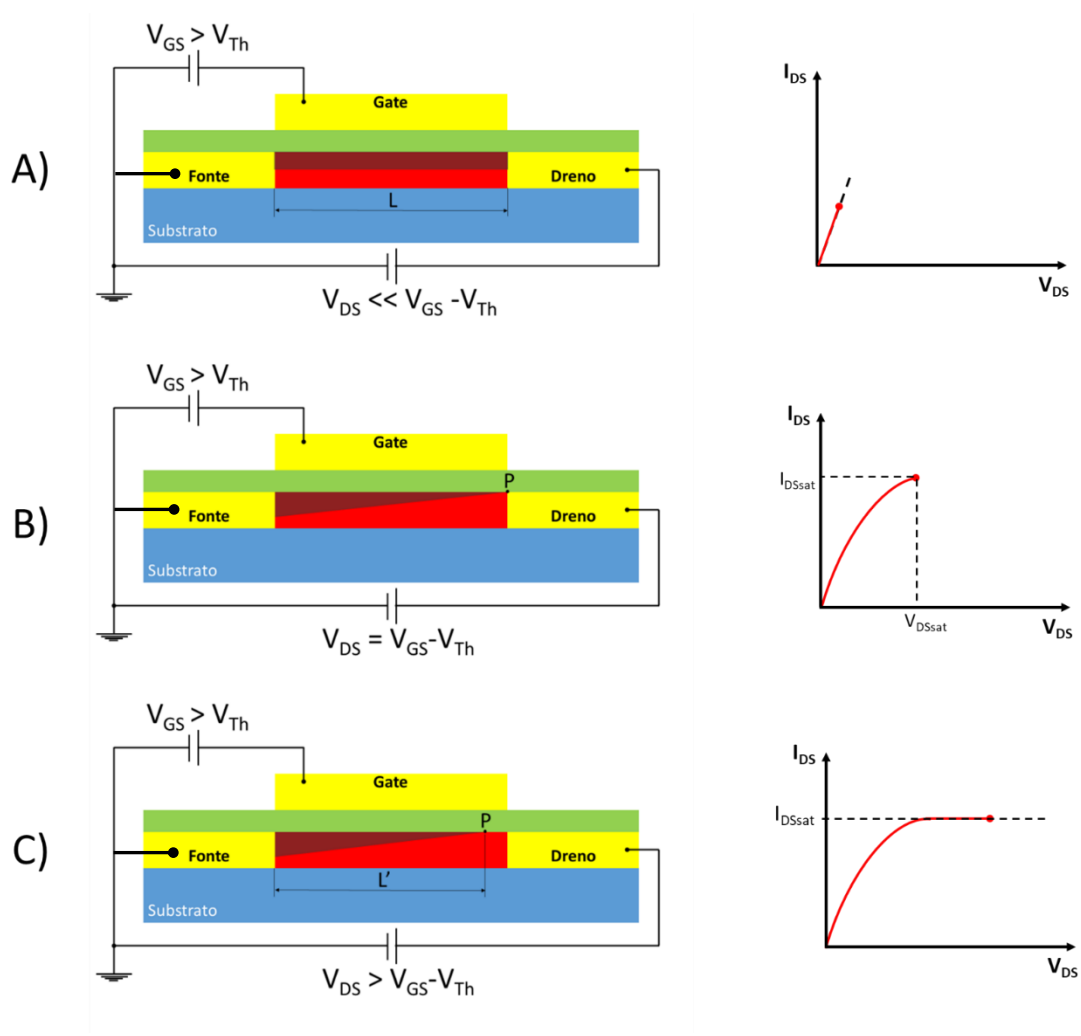


Figura 6 - Ilustrações da distribuição de carga no canal e curvas de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  nos diferentes regimes operacionais dos transistores de efeito de campo: (A) o regime linear; (B) o início da saturação (*pinch-off*); (C) o regime de saturação. Obs.: A região em roxo ilustra a distribuição de cargas na interface do semicondutor com o isolante.

Os TFTs podem ser vistos como uma classe de FETs, onde a ênfase principal está em grandes áreas e processamento a baixa temperatura, enquanto que os transistores de efeito de campo tipo MOS (metal, óxido e semicondutor), denominados MOSFETs (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) são essencialmente focados em alto desempenho, ao custo de temperatura de processamento consideravelmente maior. Nos MOFETs é usada uma pastilha de silício que atua como semicondutor e substrato ao mesmo tempo, os eletrodos de *gate*, fonte e dreno são planares, a polarização gera a indução de cargas no volume do material e quando a mesma é elevada forma-se uma camada de portadores minoritários na interface (inversão). Nos TFTs usa-se um substrato isolante como o vidro, plásticos ou papel onde são depositados os filmes finos e alguns TFTs o substrato é utilizado como o próprio isolante. Ou seja, o substrato é um material com “função elétrica” no dispositivo, como é o caso dos “transístores de papel” [125 – 127]. Os TFTs e os MOSFETs dependem, ambos, do efeito de campo para modular a condutância do semicondutor através da formação de uma camada de cargas próxima a sua interface com o dielétrico. No entanto, os TFTs operam quando os portadores majoritários se acumulam na interface, no regime denominado de acumulação, e os MOSFETs operam quando os portadores minoritários se acumulam na interface, num regime denominado de inversão. Na inversão, uma camada condutora do tipo n é criada em um substrato de silício do tipo p [128]. O regime de inversão não é normalmente observado em semicondutores orgânicos e em alguns óxidos semicondutores a mobilidade dos portadores minoritários é muito baixa, para estes casos os dispositivos são fabricados para funcionar no regime de acumulação usando a configuração de filmes finos (TFT).

As equações que descrevem a operação dos TFTs são deduzidas a partir das que governam os MOSFETs. Baseia-se na suposição de que o campo elétrico transversal na interface do isolante com o semicondutor, induzido pela tensão aplicada no *gate*, é muito maior do que o campo elétrico longitudinal, induzido pela tensão aplicada ao dreno. Essa é a chamada

“aproximação gradual do canal” proposto inicialmente por Shockley [129]. Essa aproximação é válida quando a espessura da camada isolante for muito menor que o comprimento do canal, que é uma condição experimental observada naturalmente nos TFTs. Supõe-se também que a mobilidade seja constante ao longo do canal, que não dependa das concentrações de cargas e nem do campo elétrico. Essa suposição de que a mobilidade seja constante e independente do campo muitas vezes não é verdadeira, particularmente para TFTs de óxido onde deve se considerar a dependência  $\mu_{FE}$  e  $\mu_{Sat}$  com  $V_{GS}$ , pois nestes materiais tem se que  $\mu = \mu(V)$  [63].

Curvas características de um transistor, nomeadamente saída e transferência, são utilizadas para avaliar o desempenho do dispositivo e obtenção de parâmetros característicos. As Figuras 7A e B mostram, a título de ilustração, o esboço de curvas de saída e transferência, respectivamente, para um transistor tipo n e ainda os pontos de interesse como a região de saturação, a região onde se tem regime linear, condição onde  $V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$ , tensão mínima do estado ligado,  $V_{on}$ , e a tensão de limiar,  $V_{Th}$ . Na inserção da Figura 7B, é apresentada a extrapolação linear do gráfico  $I_{DS}^{1/2} - V_{GS}$  utilizada para obter o valor de  $V_T$ .

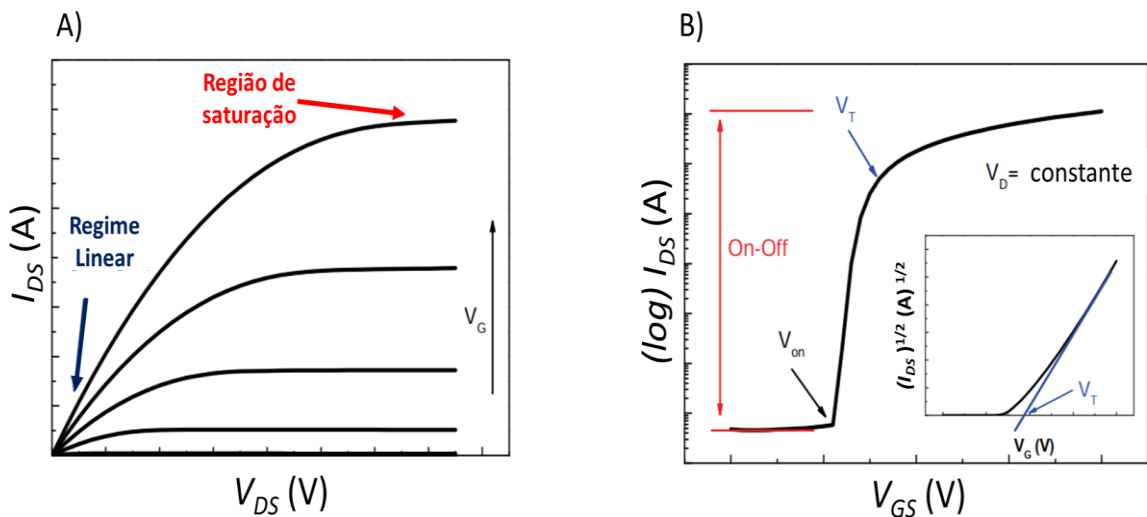


Figura 7 – Esboço ilustrando curvas características de A) saída e de B) transferência para transistores de filme fino. A inserção em B) apresenta a extrapolação da curva  $(I_{DS})^{1/2}$  de onde se obtém o valor da tensão limiar ( $V_T$ ).

A curva de saída é obtida variando-se a tensão  $V_{DS}$  para cada valor de tensão mantida fixa no *gate*,  $V_G$ . Para obter a curva de transferência mantém-se a tensão constante em  $V_{DS}$  e varia-se a tensão aplicada no *gate*. Em ambas as curvas, são mensurados os valores de corrente  $I_{DS}$  para cada tensão aplicada.

Com base nas curvas de saída e de transferência, pode-se obter os principais parâmetros que definem as propriedades dos transístores. São eles:

- **Razão  $I_{on}/I_{off}$**  - é definida como sendo a razão entre os máximos e mínimos dos valores de  $I_{DS}$  ( $I_{DSm\acute{a}x}/I_{DSm\grave{i}n}$ ). Os valores mínimos geralmente são associados a corrente de fuga ( $I_{GS}$ ) que flui do eletrodo de fonte, atravessa o isolante e chega ao eletrodo de *gate* quando o dispositivo se encontra no estado desligado ( $V_{GS} < V_{on}$ ). Já os valores máximos são obtidos quando  $V_{GS} > V_{Th}$  e dependem principalmente das propriedades elétricas do semicondutor, como a mobilidade, e da densidade efetiva de cargas induzidas pelo efeito de campo. [124 – 126].
- **Transcondutância ( $g_m$ )** - é um dos mais fundamentais e representativos parâmetros do transistor. Descreve como a corrente de dreno é efetivamente modulada pela tensão de *gate*.

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad (\text{Equação 6})$$

- **Voltagem limiar ( $V_T$ ) e de turn-on ( $V_{on}$ )** – Para que o canal se torne condutor, a tensão aplicada ao eletrodo de *gate* deve exceder um certo valor. Essa tensão é chamada de tensão limiar  $V_T$ . Em transístores de efeito de campo como os MOSFETs, que são fabricados em semicondutores dopados e funcionam no regime de inversão,  $V_T$  corresponde ao início deste regime. Nos TFTs, por outro lado, que são baseados em semicondutores intrínsecos e, portanto, operam no regime de acumulação,  $V_T$  correspondente a tensão uma quantidade mínima na carga acumulação necessária para iniciar o processo de condução. Esse valor de tensão pode ser atribuído à diferença de

função de trabalho do eletrodo de *gate* e do semicondutor, concentração dos portadores no semicondutor, densidade de carga residente no dielétrico e a densidade de armadilha na interface e dentro do semicondutor [124,130]. Para um TFT do tipo n por exemplo,  $V_T$  pode ser positivo ou negativo em função do que os dispositivos são classificados como “de modo de acumulação” ou “de modo depleção”, respectivamente. Ambos são úteis para a fabricação de circuitos, mas para a função comum dos TFTs como simples interruptores eletrônicos, o “modo de acumulação” é preferível, porque nenhum  $V_G$  é necessário para atingir o estado desligado, tornando mais fácil o projeto do circuito e a minimização da dissipação de energia [133 - 135]. O valor de  $V_T$  pode ser determinado extrapolando, a parte linear da curva gráfico de  $I_{DS}^{1/2}$  versus a  $V_{GS}$  para zero. Isto é,  $V_T$  é obtido quando a parte linear da curva tende a zero,  $I_{DS}^{1/2} = 0$ , como é apresentado na inserção da Figura 7B. O valor de  $V_{on}$  corresponde a tensão aplicada ao eletrodo de *gate* na qual para valores menores que ela o dispositivo encontra-se totalmente desligado ( $V_{GS} < V_{on} \rightarrow$  Estado desligado).

- **Subthreshold Swing (S)** - O *Subthreshold Swing* é definido como sendo o inverso da máxima inclinação da curva de transferência. Os valores de S indicam a tensão que é necessária ser aplicada ao *gate* para que  $I_{DS}$  aumente uma década:

$$S = \left( \frac{d \log(I_{DS})}{dV_{GS}} \Big|_{max} \right)^{-1} \quad (\text{Equação 7})$$

Tipicamente, os valores de S são inferiores a 1, entre 0.1 e 0.3V dec<sup>-1</sup>. Pequenos valores de S representam uma alta velocidade de comutação de  $I_{DS}$  e um baixo consumo de energia.

- **Mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ )** - A mobilidade efetiva é considerada a estimativa mais correta do valor da mobilidade do transistor, pois inclui o efeito da  $V_{GS}$ . Ela é determinada

pela condutância ( $g_D$ ) para baixos valores de  $V_{DS}$  e requer a determinação prévia de  $V_T$ , sendo dada por:

$$\mu_{eff} = \frac{Lg_D}{WC_i(V_{GS}-V_T)} \quad (\text{Equação 8})$$

- **Mobilidade linear ( $\mu_{Lin}$ )** - Um dos métodos mais usados para calcular a mobilidade do TFT, utiliza a curva  $I_{DS}$  x  $V_{GS}$  quando o dispositivo opera em regime linear ( $I_{DS} \propto V_G$ ) e por isso ela é chamada de mobilidade linear. Também pode ser obtida pela derivada da transcondutância ( $g_m$ ), quando os valores de  $V_{DS}$  são muito baixos, próximos de zero.

$$\mu_{Lin} = \frac{Lg_m}{WC_iV_D} \quad (\text{Equação 9})$$

- **Mobilidade de saturação ( $\mu_{sat}$ )** – Um parâmetro muito comum na literatura dos TFTs é a  $\mu_{sat}$ . O gráfico de  $I_{DS}^{1/2}$  versus  $V_{GS}$ , como pode ser observado pela Equação 5, lineariza a curva da corrente e então a partir do coeficiente angular da parte linear desta curva se obtém o valor de  $\mu_{sat}$ . Como a parte linear corresponde a valores de  $V_{DS}$  elevados, a corrente correspondente é menos sensível à resistência ao contato, mas não é fisicamente precisa, pois descreve uma situação onde o canal está em *pinched-off*, ou seja, como explicado anteriormente, o seu comprimento efetivo é menor que  $L$ . Esse fato não foi considerado ao derivar as Equações 4 e 5 e pode se tornar significativo quando se tem isolantes espessos.

O equacionamento básico para análise de um transistor, como apresentado acima, é usualmente adotado para os dispositivos baseados em materiais inorgânicos. No entanto, este mesmo equacionamento pode ser aplicado aos transistores com eletrólitos no *gate*. Mas ressalva-se que é importante estar atento para devidas aproximações ou adaptações.

### Níveis de Energia em um TFT

A operação ideal de um TFT pode ser descrita analisando o diagrama de níveis de energia de um capacitor MIS (Metal Isolante Semicondutor). O capacitor MIS é o elemento básico de operação de FET e na Figura 8 mostra-se seus diagramas de bandas em três regimes: a) sem polarização isto, é quando  $V_G = 0$  e tem se uma configuração de banda planas (*flat-band*); b) no regime de depleção ( $V_G < 0$ ) e; (C) no regime de acumulação ( $V_G > 0$ ). Essa análise assume um caso ideal, considerando um semicondutor do tipo n e que o não existe aprisionamento de cargas na interface do isolante com o semicondutor.

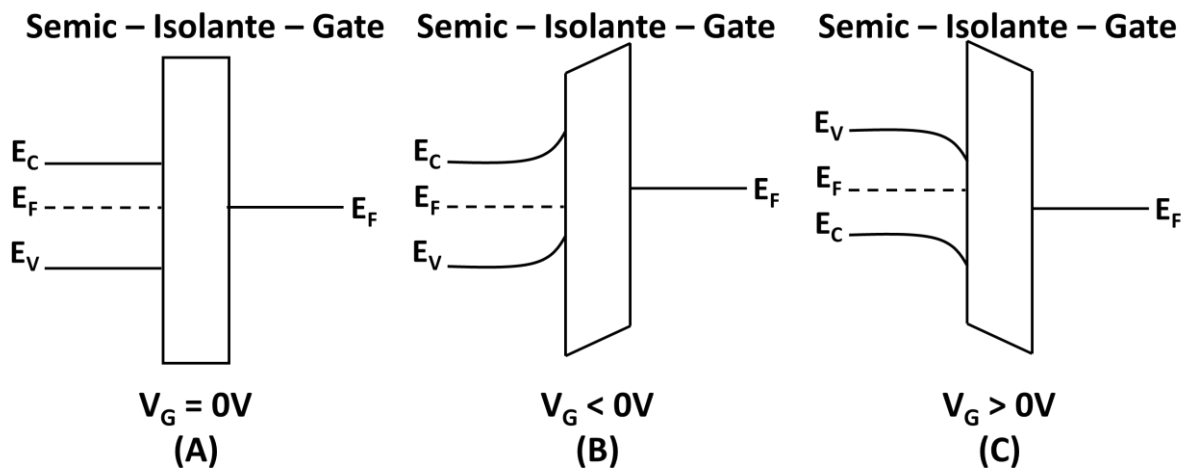


Figure 8 - Diagramas de banda de energia de um capacitor MIS, para diferentes condições de polarização: (A) equilíbrio ( $V_G = 0$ ); (B) depleção ( $V_G < 0$ ); (C) acumulação ( $V_G > 0$ ).

Na condição de equilíbrio,  $V_G = 0$ , a energia do nível de Fermi do semicondutor e do *gate* estão alinhados, situação (A). Quando aplica-se um tensão negativa no *gate*,  $V_G < 0$ , situação (B), provoca-se um deslocamento ascendente do nível de Fermi do *gate*, resultando num deslocamento também ascendente das bandas de condução ( $E_C$ ) e valência ( $E_V$ ) do semicondutor na interface com o isolante, o que é referido como o “entortamento” das bandas. Nessa condição os elétrons são repelidos da interface do isolante com o semicondutor, criando uma camada de depleção nessa região, a qual pode ser estendido por todo o semicondutor quando  $V_G \ll 0$ . Quando se tem essa condição de polarização diz-se que o dispositivo está num

regime de depleção. Quando se trata de um transistor, as de polarização mostradas em (A) e (B) (tensão nula e regime de depleção) uma corrente muito baixa flui entre o dreno e a fonte ( $I_{DS}$ ), mesmo quando se usada uma grande tensão dreno-fonte ( $V_{DS}$ ), pois não há portadores moveis. Esse é estado *Off* do transistor [43]. Por outro lado, quando  $V_G > 0$  V, situação (C) na Figura 8, elétrons são acumulados perto da interface isolante/semicondutor, levando a uma distorção descendente das bandas nessa região, que se torna ainda mais pronunciada para  $V_G \gg 0$  V. A essa condição de polarização dá se o nome de regime de acumulação e uma corrente  $I_{DS}$  considerável flui com a aplicação do  $V_{DS}$ , correspondendo ao estado *On* do transistor [43].

Com base na descrição acima, um canal condutor é prontamente formado com valores de  $V_G$  ligeiramente superior a zero. Porém, em um caso real,  $V_{Th}$  correspondente a quantidade de carga acumulação na interface do isolante com semicondutor que desvia de 0V, como discutido anteriormente.

### **O Transistor com Eletrólito no *Gate* (EGT)**

EGTs são constituídos basicamente pelos mesmos tipos de materiais (isolante, semicondutor e condutor) utilizados na produção de TFTs e também tem como princípio de operação o capacitor MIS, descrito no item anterior. A principal diferença está no emprego de material com mobilidade iônica, nomeadamente eletrólitos, substituindo a camada isolante entre o semicondutor e o eletrodo de *gate*. O mecanismo de operação de um EGT dependerá se a camada semicondutora for permeável ou não a íons provenientes do eletrólito. Em dispositivos com semicondutores impermeáveis, não há processos de dopagem eletroquímica no semicondutor e ocorre uma formação de dupla camada elétrica (EDL) nas interfaces do *gate* com o eletrólito e do eletrólito com o semicondutor. O princípio de operação destes dispositivos se deve ao efeito de campo. Diferentemente, o funcionamento dos dispositivos que utilizam semicondutores permeáveis não é fundamentado no efeito de campo. Nesse caso, o princípio

de operação se deve às reações eletroquímicas que ocorrem no semicondutor. Essas reações se devem ao fato de que íons provenientes do eletrólito penetram a camada semicondutora e reagem eletroquimicamente alterando o número de portadores disponíveis e, em consequência, a condutividade elétrica do material. É importante distinguir claramente esses dois tipos de transístores dependentes de eletrólitos. O primeiro é referido como transistor de dupla camada elétrica (EDLT), e está ilustrado na Figura 9A. O segundo é denominado de transistor eletroquímico orgânico (OECT) e está ilustrado na Figura 9B. A diferença básica entre ambos, como mostra a Figura 9 é simplesmente o fato de que no OECT os íons provenientes do eletrólito penetram no semicondutor. Essa notação será mantida ao longo do texto tese.

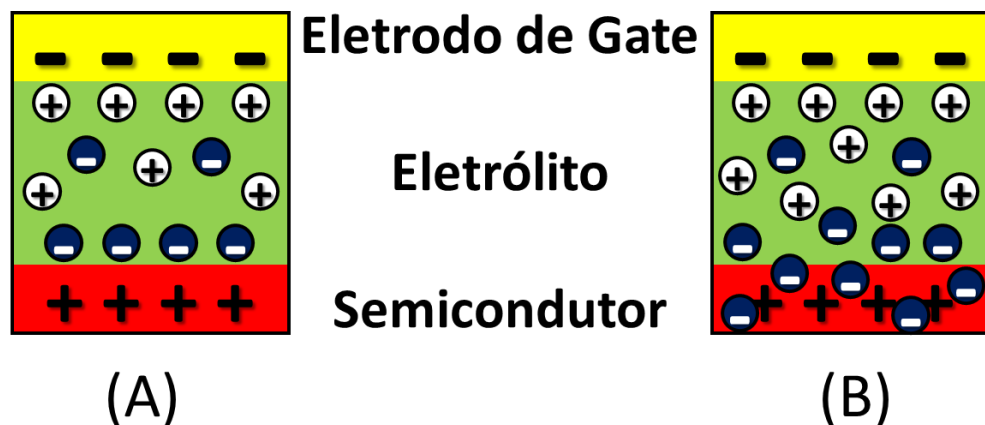


Figure 9 - Ilustração esquemática de um transistor com eletrólito no *gate*, operando no modo: (A) efeito de dupla camada elétrica, EDLT e (B) eletroquímico, OECTs.

#### *Mecanismos de Operação e Propriedades de EDLTs*

Na Figura 10 é apresentado o diagrama de um TFT e em destaque, comparativamente, as ilustrações esquemáticas referentes ao uso de um isolante e um eletrólito no *gate*, quando a camada semicondutora é impermeável aos íons provenientes do eletrólito. Observa-se que no diagrama tem-se a situação de quando é aplicada uma tensão negativa ao eletrodo de *gate* ( $V_{GS} < 0$ ) e uma tensão positiva no eletrodo de dreno ( $V_{DS} > 0$ ). Com estas polarizações o dispositivo

está em acumulação, quando semicondutor é do tipo p, e uma corrente flui entre os eletrodos de fonte e dreno. No caso do isolante, o potencial eletrostático decai linearmente através da camada isoladora e, conseqüentemente, produz um campo elétrico constante e uniforme ( $E = -V/d$ ) em toda a camada, como mostra no destaque do lado superior na Figura 10.

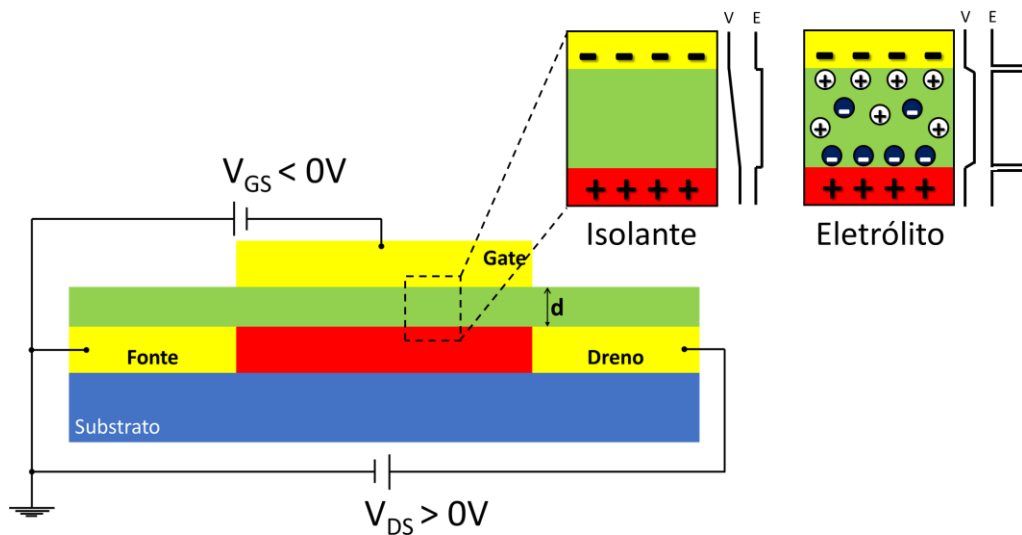


Figure 10 - Esquemático de um transistor com semicondutor impermeável à íons e ilustrações das distribuições da tensão ( $V$ ) e campo elétrico ( $E$ ) em um isolante e num eletrólito quando uma tensão negativa é aplicada ao *gate* e uma tensão positiva aplicada ao dreno.

O mecanismo de polarização da carga estática no transistor com eletrólito no *gate* é essencialmente idêntico ao descrito para os capacitores. A única diferença é que o semicondutor representa um dos eletrodos. Assim, os íons serão redistribuídos para formar EDLs nas interfaces do *gate* com o eletrólito e do eletrólito com o semicondutor, com um eletrólito de carga neutra entre eles. Assim, praticamente toda a tensão aplicada será eliminada nas EDLs. O campo elétrico será, portanto, muito alto nas interfaces, da ordem de  $10^9 \text{ V m}^{-1}$ , e desprezível dentro do volume de eletrólito [136]. Esta condição está mostrada no destaque do lado superior direito da Figura 10.

A capacitância total da camada eletrolítica é determinada pela capacitância das duas EDLs conectados em série. A capacitância é tipicamente da ordem de  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ , o que torna possível induzir uma concentração de portador de carga muito grande ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) no canal do transistor

com aplicação de tensões relativamente baixas no *gate* ( $< 2V$ ) [116, 138] Além disso, a capacitância estática do eletrólito é praticamente independente da sua espessura [139], o que significa que camadas de eletrólito relativamente espessas podem ser usadas para obter operação de baixa voltagem. Essa é uma grande vantagem quando se trata de fabricação usando produção via *screen printing* ou *roll-to-roll*. Em particular, isso torna essa classe de transistores atraente para aplicações eletrônicas impressas. No entanto, o transistor se tornará mais lento à medida que a espessura for aumentada [139, 141]. As equações mostradas anteriormente para os cálculos dos parâmetros do transistor podem ser aplicados para os EDLTs, pois foi demonstrado que um campo elétrico transversal alto suprime efeitos de encurtamento do canal devido ao *Pinch-off* em transistores com polieletrólito com comprimentos de canal menores que micrométrico [137].

#### *Mecanismos de Operação e Propriedades de OECTs*

Em transistores onde a camada semicondutora é permeável à íons, as cargas induzidas no canal são balanceadas pelos íons provenientes camada eletrolítica. Nesse sentido, o semicondutor, geralmente orgânico, pode ser considerado dopado eletroquimicamente [98, 111–119]. No OECT, a dopagem do semicondutor produz um aumento significativo de  $I_{DS}$ , uma vez que o canal se torna tridimensional, o que pode ser vantajoso em algumas aplicações [5, 135]. No entanto, ativar e desativar um OECT envolve o transporte de íons para dentro e para fora do volume dos semicondutores, o que normalmente dá ao OECT uma comutação mais lenta em comparação com um EDLT [119, 141]. Quando uma voltagem é aplicada no eletrodo de *gate*, ele cria um campo elétrico que empurra os íons do eletrólito para o canal semicondutor. O efeito desses íons na condutividade do canal depende das propriedades do semicondutor no canal. Nos semicondutores ou condutores do tipo p, como o PEDOT:PSS, as tensões positivas no *gate* diminuem a condutividade e as tensões negativas aumentam. Por outro lado, as tensões positivas aumentam a condutividade nos semicondutores ou condutores do tipo n, enquanto as

tensões negativas da porta diminuem. Os OECTs também podem ser classificados como transistores que operam no "modo de depleção" ou "modo de acumulação". Os transistores no "modo de depleção" são altamente condutivos quando  $V_{GS} = 0$  e se torna menos condutor quando uma tensão positiva no *gate* é aplicada. Os transistores "no modo de acumulação" se comportam da maneira oposta.

Considere um OECT com PEDOT:PSS preenchendo a região do canal. O PEDOT é um polímero conjugado com propriedades condutoras e forma oxidada estável [142, 143] e o PSS permite que o PEDOT seja disperso na água [144]. Além de dar solubilização ao PEDOT, o PSS também atua como um elemento íon aceitador, formando uma ligação iônica com o PEDOT (PEDOT<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup>), conforme mostrado na Figura 11. Isso fornece portadores eletrônicos com carga positiva, "buracos", ao PEDOT tornando-o condutor do tipo p e com condutividade superior a 800 S/cm em sua forma oxidada [145, 146]. Como o PEDOT:PSS está naturalmente em um estado condutor, os OECTs que usam PEDOT: PSS são classificados como transistores do tipo p, no "modo de depleção", onde cátions atravessam a interface do eletrólito com o PEDOT:PSS e se difundem no volume do polímero, como foi apresentado na Figura 9B. Esses cátions formam ligações iônicas com o PSS, a quais se deslocam do PEDOT (PEDOT<sup>+</sup>). Sem os dopantes de PSS ionicamente ligados, os "buracos" não são mais estáveis na estrutura do PEDOT, portanto o PEDOT<sup>+</sup> é reduzido de seu estado condutor para seu estado neutro isolante, PEDOT<sup>0</sup>. Este processo é reversível quando a tensão no eletrodo de *gate* retorna à zero.

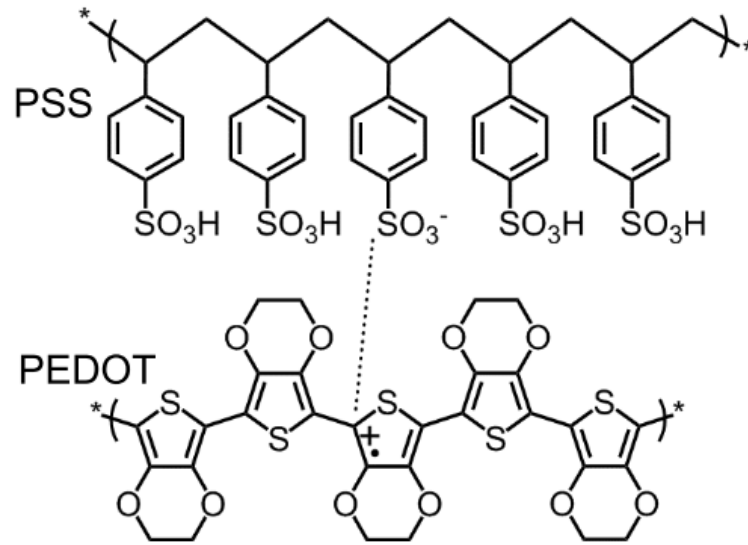


Figure 11 - Estrutura molecular do PEDOT: PSS. A linha tracejada entre o PEDOT e o PSS representa uma ligação iônica que deixa um radical cátion na cadeia PEDOT.

Para caracterizar o desempenho do OECT, recorre-se geralmente a resultados obtidos via curvas típicas de transístores que mostram a dependência da corrente de dreno em função das tensões  $V_{GS}$  e  $V_{DS}$ , como foi apresentado na Figura 7. Para OECTs, esses gráficos são semelhantes às curvas de saída e transferência esperadas para TFTs de canal longo, no “modo de depleção” e tipo p [147]. Embora existam modelagens do comportamento de OECT baseadas nas semelhanças com o MOSFET [148, 149], esta tese terá como foco apenas a avaliação qualitativa dos valores de razão  $I_{on}/I_{off}$  e transcondutância,  $g_m$ . Estes valores podem ser obtidos diretamente das curvas de transferência e da sua derivada, respectivamente, e independem de parâmetros representativos tais como a mobilidade e voltagem limiar de chaveamento.

Conforme discutido no item “transístores de filmes finos (TFTs)” o desempenho elétrico desses dispositivos depende, dentre outros parâmetros, da baixa resistência elétrica do canal e da alta capacitância entre os eletrodos de fonte e *gate*. A resistência do canal está relacionada com os seus parâmetros geométricos do semiconductor enquanto a capacitância está relacionada com a espessura do isolante. De forma aproximada pode se dizer que quanto mais estreito o canal e quanto menor a espessura do isolante melhor será o desempenho do dispositivo. Então,

para a produção de transístores com bom desempenho são necessários canais com comprimento da ordem de micrometros e isolante com espessura da ordem de nanômetros, o que requer, frequentemente, o uso de técnicas sofisticadas de microfabricação.

Em termos de filmes impressos, a produção de canais muito estreitos e filmes muito finos tornam-se um desafio pois a morfologia e defeitos dos filmes dependem das propriedades tanto das tintas, como a tensão superficial, quanto dos substratos, como a rugosidade superficial. Soluções com altas tensões superficiais produzem filmes com irregularidade superficial devido ao baixo espalhamento das gotas sobre o substrato. A rugosidade do substrato faz com que o filme apresente defeitos como furos e/ou regiões não recobertas. Em filmes isolantes, esses defeitos resultam em curto circuito entre os eletrodos de fonte e *gate*, o que impossibilita o funcionamento do dispositivo. Visando a produção de TFTs sem o uso de temperaturas elevadas, que se aplica tanto na produção do semicondutor quanto na do isolante, se busca meios de produção de dielétricos em baixa temperatura de processamento e que sejam compatíveis com técnicas de impressão.

Na produção de EGTs, o filme isolante é substituído por um eletrólito que pode ser sólido, gel ou líquido, onde a espessura do mesmo deixa de ser importante. A capacitância do dispositivo é originada pela formação de uma dupla camada elétrica resultante da migração e acumulação de cargas iônica nas interfaces deste material quando o *gate* é polarizado. Esta capacitância atinge valores elevados, na ordem de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , porque a separação entre as cargas é inferior a nanômetros. O alto valor de capacitância possibilita o funcionamento do dispositivo com tensões de polarização inferiores à 2,0V. Como a produção de canais muito estreitos é um desafio na produção de eletrodos impressos, devido a compatibilidade das tintas com os substratos, o emprego de eletrólitos como dielétrico de *gate* é uma alternativa muito interessante para a produção de transístores impressos.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção descrevem-se os materiais e métodos experimentais utilizados ao longo desta tese. Também se apresentam as adaptações realizadas em uma impressora comercial para a realização das impressões dos filmes produzidos nessa tese bem como o preparo das tintas utilizadas para as deposições via: *InkJet-Printing* (IJP) e *Screen Printing* (SCP). Por fim, são apresentados os equipamentos e são discutidos os fundamentos básicos das técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos filmes e dos transístores.

##### Substratos

Nesta tese foram utilizados diversos tipos de papel e vidro. Os substratos de papel foram empregados sem qualquer limpeza ou tratamento prévio. Os papéis utilizados apresentam as seguintes propriedades descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – propriedade dos papeis utilizados como substrato.

| Tipo de papel | Especificação | Rugosidade de superfície    | Gramatura                   |
|---------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Papel Sulfito | Branco        | ~1,75 $\mu\text{m}$ , [150] | ~90 $\text{g}/\text{m}^2$   |
| Papel vegetal | Translúcido   | ~0,54 $\mu\text{m}$ , [150] | ~180 $\text{g}/\text{m}^2$  |
| Lumi Silk     | Branco        | -                           | ~ 250 $\text{g}/\text{m}^2$ |

Substratos de vidro contendo eletrodos interdigitados de oxido de índio dopado com estanho (ITO) sobre a superfície, com dimensões de 20mm x 15mm; W×L: 30mm × 50 $\mu\text{m}$  e resistência de folha de 20 $\Omega/\text{square}$ , como ilustrado na Figura 11A, foram adquiridos da *OSSILA Enabling Materials Science*. Cada lâmina contém 5 pares de eletrodos, interdigitados possibilitando a produção de 5 dispositivos em cada etapa de deposição de material semiconductor. O processo de limpeza destes substratos foi realizado seguindo procedimento detalhado a seguir:

- imersão das lâminas em solução à base de água e detergente sob agitação em ultrassom por 30 minutos;
- enxague em água corrente em abundância, seguido de imersão em solução contendo água e etanol (1:1 v/v) com novo ciclo de agitação em ultrassom por 30 minutos;

- enxague em etanol e imersão em acetona, e um terceiro ciclo de agitação no ultrassom 30 minutos;
- e para finalizar foram secas em fluxo de nitrogênio.

Na Figura 11B ilustra o processo de limpeza dos substratos de vidro e vidro com eletrodos interdigitados de ITO. Ressalta-se que antes do processo de impressão, as superfícies dos vidros foram tratadas com luz ultra violeta (UV) por 30 minutos ou com plasma por 2 minutos.

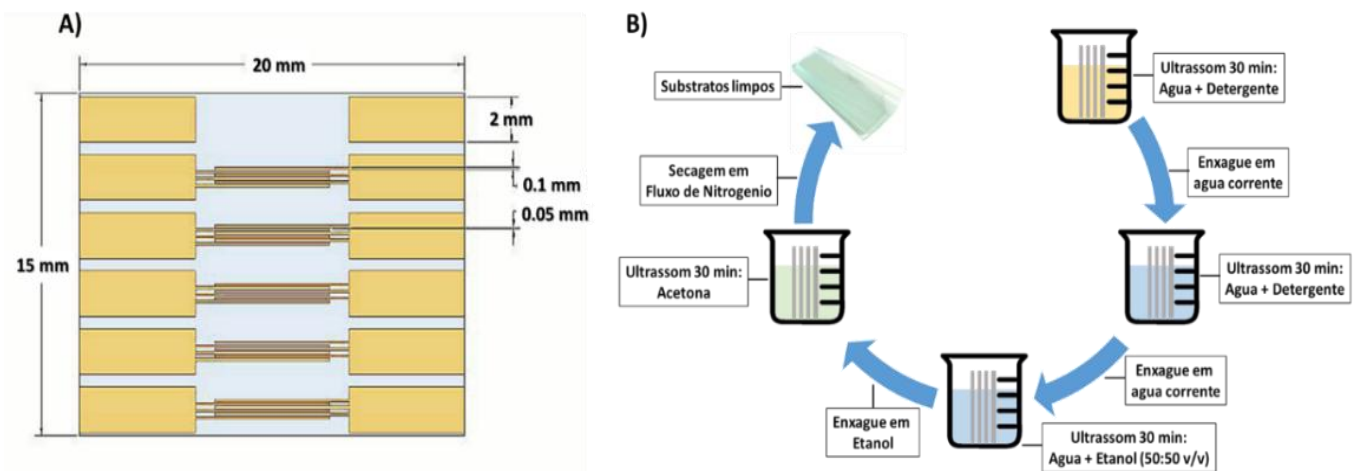


Figura 12 – A) Ilustração dos eletrodos interdigitados de ITO ( $W/L = 600$ ) sobre o vidro; B) Diagrama ilustrando o processo de limpeza dos substratos de vidro com eletrodos interdigitados.

### Preparo De Soluções Para Produção De Filmes Impressos (Tintas)

Todas as soluções, denominadas “tintas”, que foram preparadas para o trabalho experimentem desta tese foram manipuladas em temperatura e atmosfera ambiente. Para evitar entupimentos das cabeças de impressão, foram filtradas, com filtro Millipore  $0.45 \mu\text{m}$ , estocadas em freezer e sempre agitadas ultrassonicamente por 30 minutos antes de serem usadas. A seguir apresenta-se a descrição da forma de preparo de cada tinta.

- **“Pasta” condutora a base de carbono** – Para a produção de eletrodos impressos via SCP, usou-se uma pasta condutora de carbono (CRSN2644), resistência de folha  $< 60\Omega/\text{square}$ , adquirida da SunChemical®. Esta pasta foi usada na forma que foi adquirida, sem nenhum preparo especial.

- **“Tinta” de PEDOT:PSS (PEDOT-Ink).** Para o preparo da tinta PEDOT, usou-se o PEDOT:PSS com 1,3 % p disperso em água - *conductive grade* adquirido da Sigma Aldrich o qual foi diluído numa solução de água ultrapura (Milli-Q®) e etilenoglicol (1:1,5:0,1 v/v), preparada previamente, seguido de agitação por 4h. Com esta formulação foi obtida viscosidade próxima de 2,75 cP que é compatível com o processo de impressão via IJP. As “tintas” de PEDOT para uso no sistema de deposição por spray foram preparadas diluindo PEDOT:PSS em etileno glicol e em álcool isopropílico na proporção de 3:1,5:5 v/v.
- **“Tinta” de precursor de óxido de zinco (ZnOPrec-Ink)** “Foram preparadas “tintas” de precursor do ZnO, denominada neste texto de ZnOPrec-Ink. O precursor orgânico nitrato de zinco hexahidratado,  $(\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , adquirido da Sigma Aldrich (pureza de 98%) e ureia,  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ , adquirido da Fluka, (pureza de 99%), na proporção 1:1,6 (mol) foram dissolvidas em etanol (Aldrich, pureza >98%) obtendo “tintas” com concentrações de 0,50M. As soluções foram hermeticamente fechadas e agitadas por 6h a 60°C para completa solubilização.
- **“Tinta” à base de nanopartículas de óxido de zinco (ZnONPs-Ink).** Nanopartículas de óxido de zinco dispersas em água (50% peso), adquiridas da Sigma Aldrich, foram “redispersas” em uma solução contendo água MilliQ® e etanol (50:50 % peso) obtendo uma nova dispersão contendo 5% em peso de nanopartículas.
- **“Tinta” à base de nanopartículas de óxido de zinco dispersa em precursores (ZnONPs@Prec).** Nanopartículas, apresentadas acima, foram dispersas na solução precursora (ZnOPrec-Ink). A concentração de nanopartículas foi fixada em 5% em peso e a concentração das soluções precursoras foram fixadas em 0,1M.

## Deposição de Filmes por Impressão

Os filmes estudados neste trabalho foram depositados pelas técnicas de impressão jato de tinta (*inkjet printing* - IJP) e impressão sobre tela (*screen printing* - SCP) utilizando as soluções descritas na seção anterior. Após o processo de impressão os filmes foram submetidos à temperatura de recozimento (TR) de 150 °C durante 30 minutos com exceção dos filmes de ZnO que foram recozidos a 350 °C por 30 minutos.

### *Impressão Jato de Tinta*

Uma impressora jato de tinta comercial Canon® IP4850 (Figura 12A) foi utilizada para impressão dos filmes e dispositivos. Os cartuchos de tinta foram abertos (Figura 12B) e realizada uma completa remoção das tintas comerciais seguida de limpeza do cartucho. Após este processo, imediatamente antes da impressão, insere-se no cartucho a tinta adequada para produzir o dispositivo desejado em quantidades bastante pequenas, da ordem de 1cm<sup>3</sup>. Para a fixação de substratos de vidro, um molde foi preparado e fixado na bandeja de impressão (Figura 12C).

Com o uso de *softwares* de edição de imagens, é possível produzir *layouts* para impressão com diferentes formas e dimensões. A Figura 13A ilustra um exemplo de *layout* utilizado para a impressão de PEDOT-Ink. Pode-se imprimir o mesmo *layout* várias vezes de forma sobreposta mantendo o mesmo substrato fixo na bandeja de impressão. Adota-se este procedimento para aumentar a espessura dos filmes, sem a necessidade aumentar a concentração da tinta. Especifica-se a quantidade de impressões sucessivas como o “número de camadas” (NC).

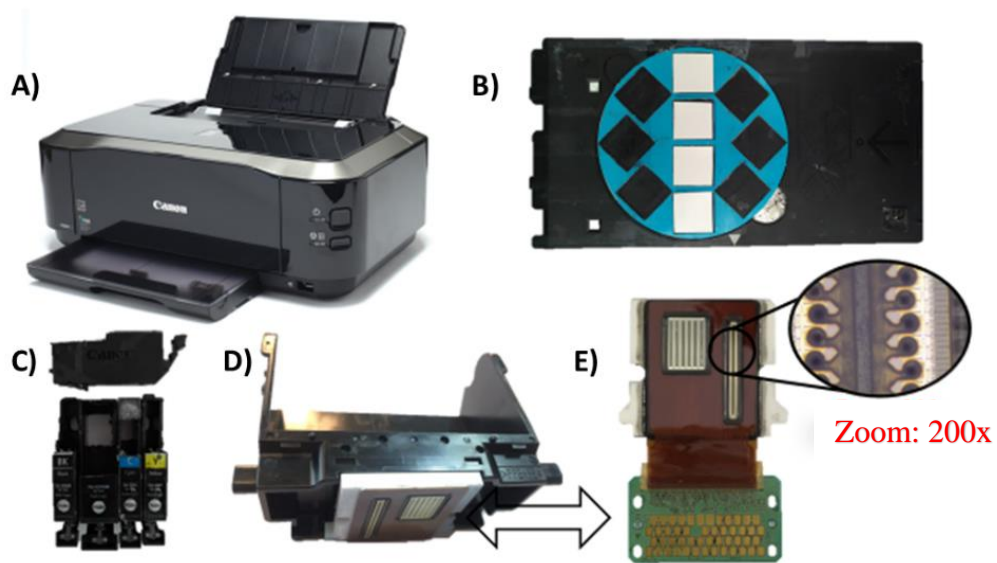


Figura 13 – A) Impressora comercial Canon® IP4850; B)Bandeja de impressão adaptada para fixação dos substratos; C) Cartuchos de tinta preparados para receber as tintas; D) Cabeçote de impressão; E) fotografia dos bicos de impressão com aumento de 200X

### *Screen Printing (SCP)*

Usou-se a técnica de impressão *screen-printing* (SCP) para imprimir eletrodos impressos sobre os substratos, de vidro ou papel, Telas com diferentes aberturas de malha (*mesh*) e diversos *layouts* foram utilizados para a produção dos eletrodos. As deposições foram realizadas manualmente, movimentando a espátula uma única vez, mantendo constante a velocidade e pressão exercida sobre substrato. A Figura 14A apresenta a foto de um de *layout* da tela utilizado para a impressão, e na Figura 14B o respectivo padrão obtido com a impressão de eletrodo de carbono.

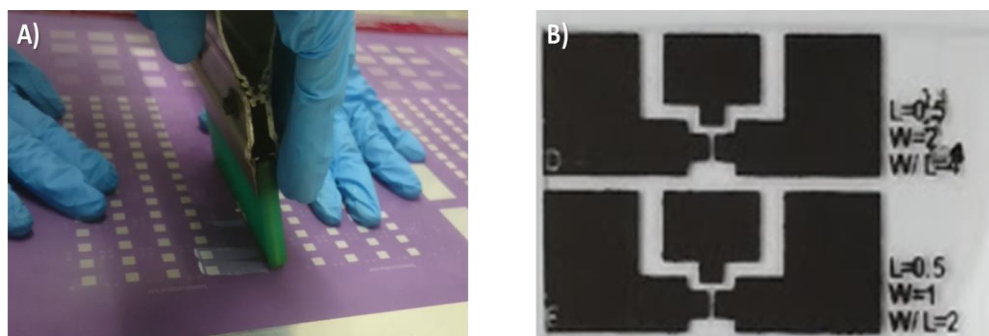


Figura 14 - A) Tela de impressão, contendo o layout da tela de impressão, e B) Eletrodo de carbono impresso via *screen printing*.

### *Eletrólito Hydrogel-Sticker*

Para produzir os OECTs e os EGTs utilizou-se um compósito a base de celulose e lítio como eletrólito (CHE) de consistência gelatinosa que permite ser cortado em faixas e colocado manualmente na posição de interesse, denominado de *Hydrogel-Sticker*. Este material, produzido pela equipe do laboratório de impressão do CEMOP-CENIMAT/i3N, além de ser de fácil manuseio para deposição e ter boa estabilidade química e térmica, apresenta capacitância de dupla camada de  $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  e uma condutividade iônica próxima de  $10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$  [151]. Os CHEs foram produzidos a partir da dissolução da celulose microcristalina em solução aquosa. Uma mistura de LiOH (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ), ureia (Carl Roth,  $\geq 99,5\%$ ) e água deionizada (Millipore), com uma razão de peso de 4,6: 15: 80,4 (4,6 g de LiOH, 15 g de ureia e 80,4 g de água) foi utilizado como solvente.

### **Técnicas de Caracterização**

Neste trabalho usou-se basicamente técnicas de caracterização morfológicas, óticas e espectroscópicas para estudar as características dos filmes impressos e técnicas de caracterização elétricas para estudo dos dispositivos (transístores), as quais estão descritas a seguir:

- **Caracterizações morfológicas.** Imagens óticas dos filmes produzidos neste trabalho foram obtidas usando microscópio ótico (*Olympus BX51*) enquanto imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com um Hitachi TM 3030Plus *Tabletop*.
- **Caracterizações óticas.** Medidas de transmitância e absorbância, na região UV-Vis (200 a 800 nm), foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800.
- **Caracterizações espectroscópicas.** Os experimentos de espalhamento micro Raman foram conduzidos com um espectrógrafo micro Raman Renishaw, modelo in - Via, com laser de

excitação de 633 nm. O sistema é equipado com um microscópio Leica, cuja lente objetiva é de 50x.

- **Caracterizações elétricas.** Os TFTs e sensores UV apresentados nesse trabalho foram caracterizados eletricamente com o uso dos sistemas de caracterização de semicondutores *Keithley SCS 4250 (Keithley Instruments Inc.)* e *Agilent 4155C*

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Filmes à Base de PEDOT:PSS Impressos via IJP.

Visando a produção dos OEECTs, filmes de PEDOT:PSS foram impressos sobre substrato de vidro. A tinta à base de PEDOT:PSS foi preparada e impressa por IJP usando uma impressora térmica comercial, conforme apresentado no item materiais e métodos. Preparou se filmes impressos na forma geométrica de quadrados com dimensões de 20x20 mm e com o número de camadas (NC) variando de 1 até 20, com intervalos de 30 segundos entre cada impressão. Após concluir o processo de impressão de todas as camadas, os filmes foram tratados termicamente a 120 °C por 30 minutos para a evaporação do solvente e secagem dos filmes.

Para avaliar a resistência de folha dos filmes usou-se o método de medidas de quatro pontas. Na Figura 15A apresenta-se os valores de tensão obtidos em função da corrente elétrica aplicada horizontalmente em filmes de PEDOT:PSS impresso sobre vidro. Na Figura 15B apresenta-se um gráfico de resistência de folha *versus* número de camadas em escala logarítmica, onde observa-se uma dependência exponencial. Observa-se que, com o aumento do número de camadas, aumenta-se o a quantidade de material depositado e, conseqüentemente, há uma redução da resistência de folha.

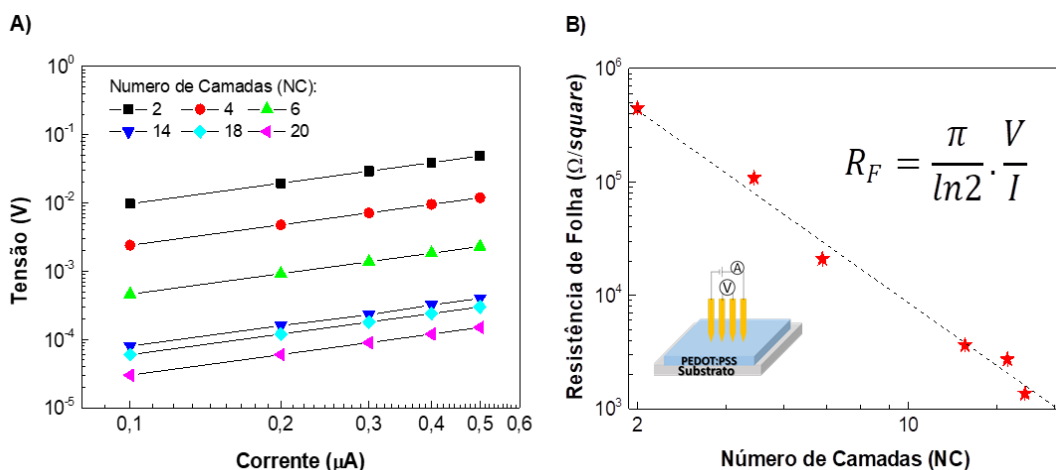


Figura 15A - Valores de tensão medidos em função da corrente elétrica em filmes de PEDOT:PSS impressos por *inkjet printing*, com diferentes números de camadas (NC) sobre vidro, em escala di-log. B – Valores de resistência de folha em função do número de impressão (NC). Os inserts na Figura B ilustra o método de quatro pontas utilizado para obter os valores de tensão em função da corrente aplicada horizontalmente e a equação para os valores de resistência de folha ( $R_F$ ). Obs: A linha tracejada apenas ilustra a tendência de linearização na escala logarítmica.

Ao serem impressos, os filmes de PEDOT: PSS encontram-se no estado oxidado. Nesse estado, os filmes apresentam uma alta transparência e elevada condutividade elétrica próxima a de metais [152]. Quando os filmes sofrem redução apresentam menor transparência e condutividade elétrica próxima a de isolantes. Medidas de transmitância em função do tempo, combinadas a medidas de voltametria são mostradas na Figura 16A. Na Figura 16B apresenta-se o esquema utilizado para realizar a medida. Um filme com  $NC = 8$  foi depositado sobre vidro recoberto com ITO e imerso em um eletrólito líquido à base de lítio disperso e carbonato de propileno (0.5 M -  $LiClO_4:PC$ ). A tensão entre os eletrodos variou ciclicamente entre -2,5V e 2,5V em intervalos de tempo 30s. A Figura 16B mostra o ciclo de tensão aplicado entre eletrodo de vidro recoberto com ITO contendo o filme e outro eletrodo de vidro recoberto com ITO sem filme. A alteração na transparência foi medida simultaneamente à aplicação do potencial com o filme imerso na solução eletrolítica em um sistema de voltametria. Na Figura 16A mostra-se a variação da voltagem (gráfico no topo) e a variação correspondente na transparência (gráfico na base). Observa-se que a transparência acompanha a variação na tensão, com um atraso devido o tempo de oxidação ( $\tau_O$ ) e de redução ( $\tau_R$ ).

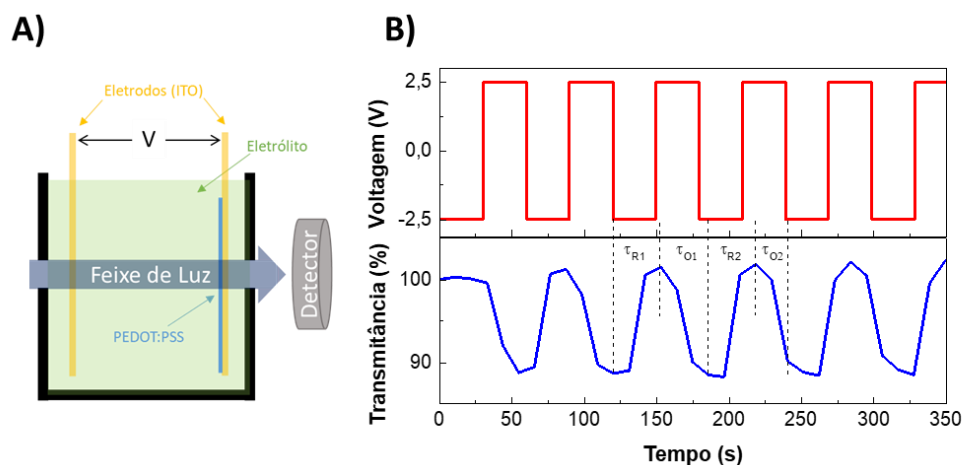


Figura 16A - Ilustração da montagem experimental para obtenção das medidas de transmitância em um filme de PEDOT:PSS contendo  $NC = 8$ ; B - Valores do percentual de transmitância em função do tempo a cada ciclo de voltagem.

Os valores de  $\tau_R$  e  $\tau_O$  se mantiveram próximos de 32s em todos os ciclos. Os valores de  $\tau_R$  e  $\tau_O$  representam o tempo necessário para os íons penetrarem, ou saírem do interior do filme de PEDOT:PSS e reagirem eletroquimicamente. Esse resultado aponta para uma reversibilidade da reação de oxirredução que ocorre na cadeia polimérica do material, além de demonstrarem uma boa estabilidade eletroquímica do PEDOT:PSS dentro do intervalo de -2,5V à 2,5V.

As medidas apresentadas nessa seção comprovam que filmes de PEDOT:PSS depositados via IJP são viáveis para a aplicação em dispositivos como eletrodos ou mesmo como material ativo. O outro aspecto é que a transição entre os estados oxidado e reduzido dos filmes de PEDOT:PSS podem ser exploradas na produção de transístores dispositivos eletrocromáticos e ou eletroquímicos orgânicos como os OECTs.

## **5.2 Transístores Eletroquímicos Orgânicos (OECTs)**

### *5.2.1 OECTs à Base de Filmes de PEDOT:PSS Impresso*

Transístores eletroquímicos à base de PEDOT:PSS foram preparados sobre substratos de vidro e de papel. A Figura 17 ilustra o processo de produção dos OECTs impressos bem como o design dos eletrodos e uma fotografia dos mesmos após concluída a montagem. Primeiro foi impresso os eletrodos com tinta de pasta de carbono via SCP, conforme ilustra a Figura 17B. A seguir imprimiu-se o filme de PEDOT:PSS com 10 camadas entre os eletrodos de fonte e dreno e a aposição de uma faixa autossustentável do eletrólito em gel superpondo o filme de PEDOT:PSS e estendendo-o até o eletrodo de *gate*, como mostra a Figura 17E.

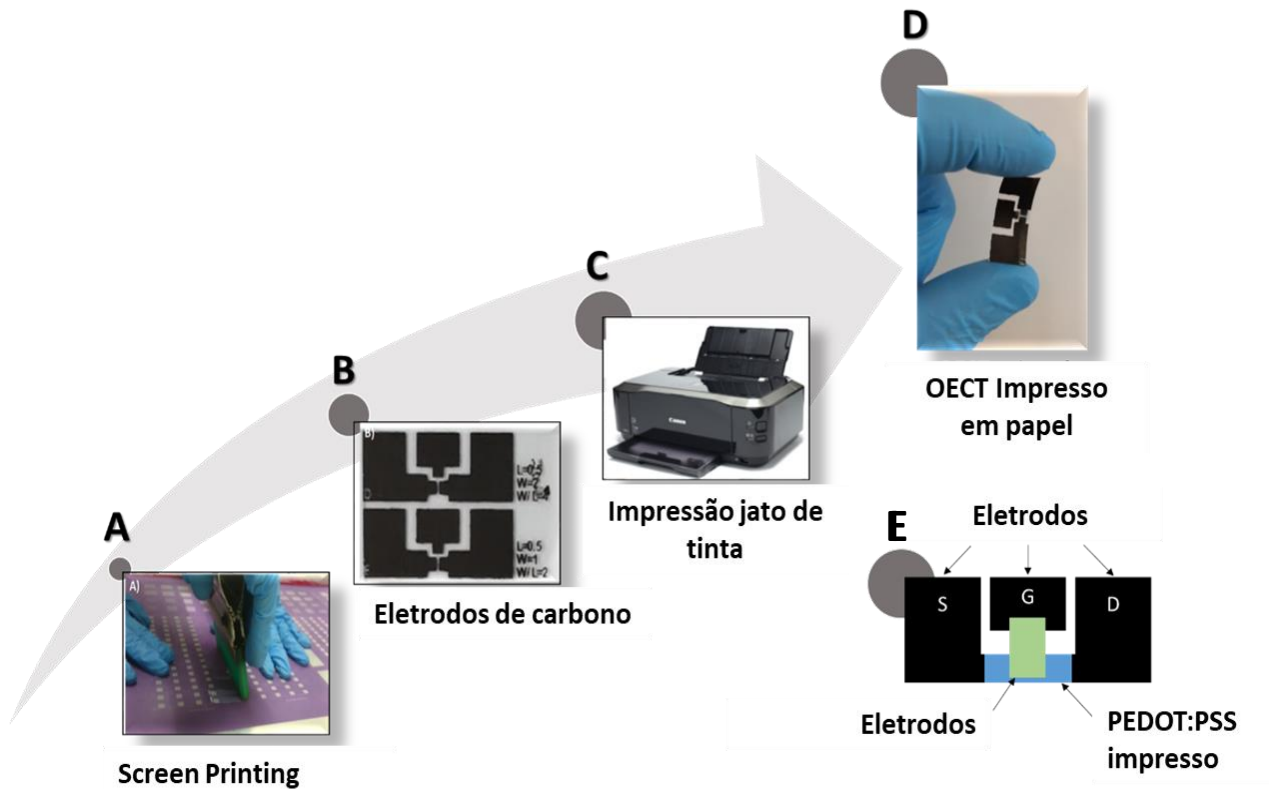
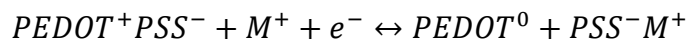


Figura 17 - Processo de impressão, via *screen printing*, dos eletrodos de pasta de carbono sobre o papel sulfite; B - Eletrodos de carbono com valores de  $W/L = 2$  e  $4$ ; C – Impressora comercial Canon utilizada para a deposição de fimes de PEDOT:PSS; D – Fotografia de um Transistor Eletroquímico Organico (OECT) impresso sobre o papel. E – Ilustração apresentando o OECTs e a posição dos eletrodos, o material ativo (PEDOT:PSS) e o eletrólito atuando como “ponte” ligando o *gate* e o canal.

O chaveamento eletroquímico do PEDOT:PSS é governado por:



Onde  $M^+$  é o cátion proveniente do eletrólito,  $PEDOT^+$  representa o estado oxidado e  $PEDOT^0$  o estado reduzido [98, 111, 113, 115].

No estado oxidado, o  $PEDOT^+$  é compensado eletricamente pelo contra íon  $PSS^-$  e, ao aplicar um potencial positivo ao *gate*, cátions ( $M^+$ ) e elétrons migram do eletrólito e eletrodo de dreno, respectivamente, para o interior do filme. Nesta condição, o contra íon  $PSS^-$  passa ser compensado pelos cátions  $M^+$  e elétrons reduzem o polímero ( $PEDOT^0$ ). De modo análogo, ao aplicar um potencial negativo ao *gate*, cátions e elétrons migram do filme polimérico em direção ao eletrólito e ao dreno recombinando a ligação  $PEDOT^+PSS^-$  e fazendo com que o

polímero retorne ao estado oxidado. Esse mecanismo de chaveamento entre os estados oxidado e reduzido pode ser facilmente observado devido a alteração na cor dos filmes impressos, como discutido no início desta seção.

A Figura 18A apresenta as curvas de transferência e transcondutância no OECT de PEDOT:PSS preparados sobre substrato de vidro. Na Figura 18B apresenta as curvas de saída para tensões no *gate* variando de -2V a 2V com passos de 0,5V obtidas com taxa de varredura de  $3\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

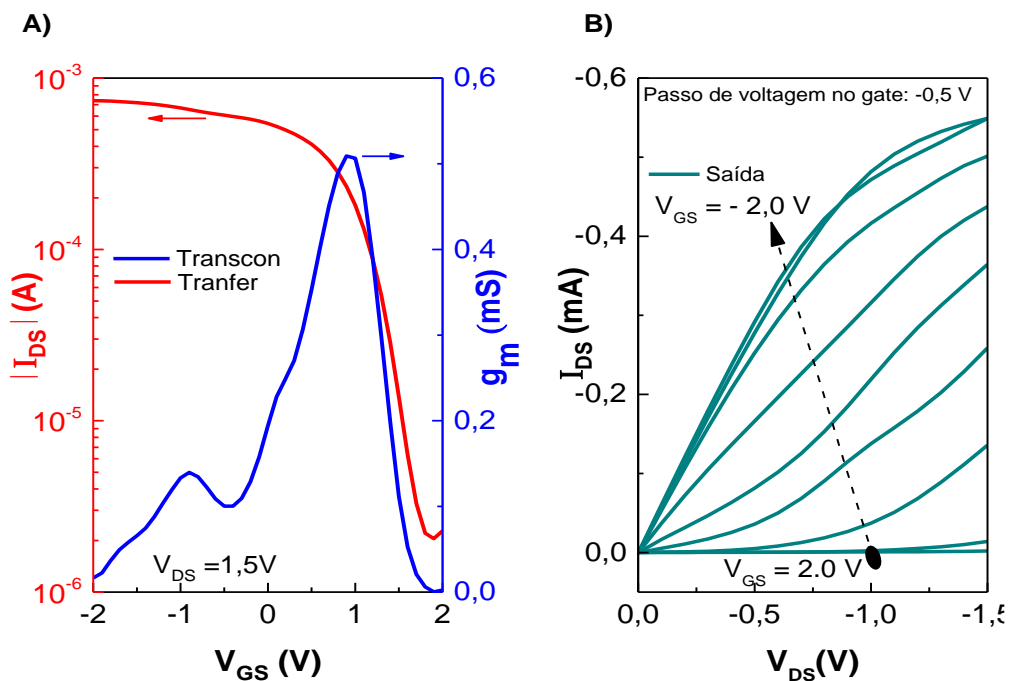


Figura 18A) Curvas de transferência e de transcondutância para OECTs de PEDOT:PSS impressos sobre vidro ( $NC=10$ ) e razão  $W/L = 2$  - B) Curva de saída para o mesmo OECTs com passo na voltagem de *gate* igual à  $-0,5\text{ V}$  e taxa de varredura de  $3,3\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os OECTs operam com tensões inferiores a  $2,0\text{V}$  e apresentam as seguintes propriedades: razão  $I_{\text{On}}/I_{\text{Off}} = 3,6 \times 10^2$ ;  $V_T = 0,82\text{V}$ . As curvas de saída exibem um regime “quase-estacionário”, e com  $I_{\text{DS}}$  próxima de  $1,0\text{ mA}$  para uma polarização no *gate* ( $V_{\text{GS}}$ ) de  $-2,0\text{V}$  e  $V_{\text{DS}}$  de  $-1,5\text{V}$ . A curva de transcondutância, ( $g_m = \frac{\partial I_{\text{DS}}}{\partial V_{\text{GS}}}$ ), apresenta um pico em  $V_{\text{GS}} = 0,9\text{V}$  com

o valor de 0,5 mS, valor superior ao de OECTs utilizando eletrólito gel ou eletrólitos sólidos relatados na literatura [6 - 9].

A transcondutância é um dos principais parâmetros de transístores, e permite avaliar se sua aplicação à amplificação de sinais é viável. Um amplificador de tensão, por exemplo, pode ser construído conectando um resistor, com resistência R, em série ao eletrodo de dreno. Nessa situação, a amplificação de tensão (modulação de tensão no resistor *versus* modulação de tensão no *gate*) será numericamente igual ao produto entre a transcondutância e o valor de resistência ( $g_m \cdot R$ ). O OECT também pode atuar como um amplificador de transcondutância que converte uma modulação de tensão no *gate* em uma modulação da corrente de dreno. Considere o pico da curva na Figura 18A, onde se tem os valores de polarização de  $V_{DS} = 1,5 \text{ V}$  e  $V_{GS} = 0,9 \text{ V}$ . A partir desta condição de polarização um aumento da tensão de entrada,  $V_{GS}$ , de 33,3 mV resulta em acréscimo de 50  $\mu\text{A}$  na corrente de saída ( $I_{DS}$ ). Ao mesmo tempo, a corrente de entrada ( $I_{GS}$ ) permanece abaixo de 125 nA (valor obtido da curva  $I_{GS}$  *versus*  $V_{GS}$  omitido da Figura 18A) aumentando em apenas 3,4 nA. Assim, as potências do sinal de entrada e de saída são dadas por:

$$P = U \times I$$

$$P_E = 33,3\text{mV} \times 3,4\text{nA} = 1,12 \times 10^{-10} \text{ W}$$

$$P_S = 0,9\text{V} \times 50\mu\text{A} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ W}$$

A amplificação de potência para o dispositivo é calculada pela equação [158]:

$$A_P = 10 \log \left( \frac{P_S}{P_E} \right) = 56 \text{ dB}$$

Essa amplificação de potência pode ser aproveitada em aplicações de biossensores que são operados no modo DC. A interface com células e tecidos eletricamente ativos é outra aplicação potencial para os OECTs. O transistor em questão permitiria identificar facilmente sinais celulares, da ordem de 33 mV, e amplificar à uma potência significativa. Outra vantagem

significativa dos OECTs como amplificador é a transdução e amplificação dos sinais de entrada diretamente na interface e, portanto, não é corrompido pelo ruído da fiação e/ou dos circuitos externo. Recentemente, Khodagholy et al. demonstrou que os OECTs podem registrar a atividade cerebral *in vivo* com uma relação sinal/ruído mais alta que os eletrodos convencionais [159].

Para investigar o desempenho do dispositivo em relação às dimensões do canal, foram caracterizados transístores onde a largura ( $W$ ) do canal variou de 1 mm para 2 mm enquanto o comprimento ( $L$ ) manteve-se em 0,5 mm. As curvas obtidas estão apresentadas nas Figura 19A e Figura 19B respectivamente.

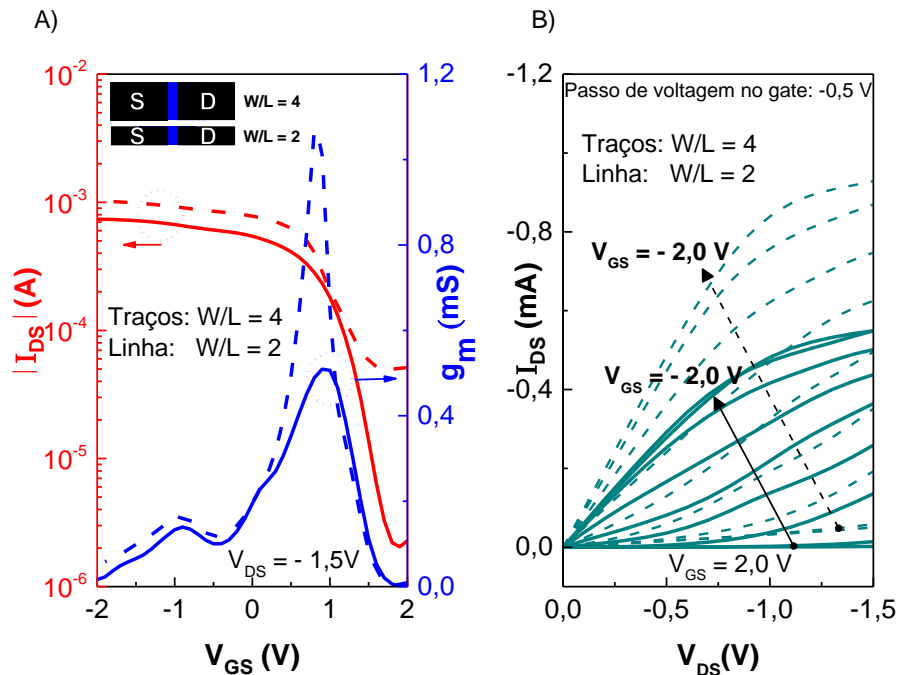


Figura 19A – Curvas de transferência e transcondutância para OECTs com  $W/L = 4$  e  $W/L = 2$ . B) curvas de saída para os OECTs com diferentes canais. As curvas em linha cheia foram obtidas para dispositivos contendo razão  $W/L$  igual à 2 enquanto as curvas em linha tracejada foram obtidas para dispositivos com  $W/L$  igual à 4.

Para  $V_{GS} = -1,5V$ , ao dobrar o valor de  $W$  há um aumento da corrente no estado desligado ( $I_{OFF}$ ) de cerca de 25 vezes enquanto que a corrente no estado ligado ( $I_{ON}$ ) aumenta cerca de 1,35 vezes. Outra consequência direta da variação do valor de  $W$  é que a

transcondutância tem o valor dobrado, ultrapassando valores de 1 mS. Nas curvas de saída, o dispositivo com  $W/L = 4$  apresenta um regime próximo de saturação para  $V_G > -1,0$  V. O valor da amplificação de potência para o dispositivo com razão  $W/L = 4$  é de 48 dB.

### 5.2.2 OECTs à Base de PEDOT:PSS Impressos sobre Papel

OECTs sobre substratos de papel foram produzidos mantendo o número de impressão igual à 10 e a razão  $W/L = 2$ . A Figura 20A apresenta curvas de transferência para  $V_{DS} = 1.5V$  e uma taxa de varredura de 30mV/s para OECTs impressos sobre papel sulfite, papel vegetal e papel Lumi Silk, e para comparação inclui também a curva de transferência para o OECT fabricado sobre vidro. Observa-se que a curva de transferência e a de transcondutância depende do substrato, bem como da taxa de varredura.—Na Figura 20B mostra-se o valor de transcondutância no pico obtido para OECT em papel sulfite, papel vegetal e papel Lumi Silk e em vidro.

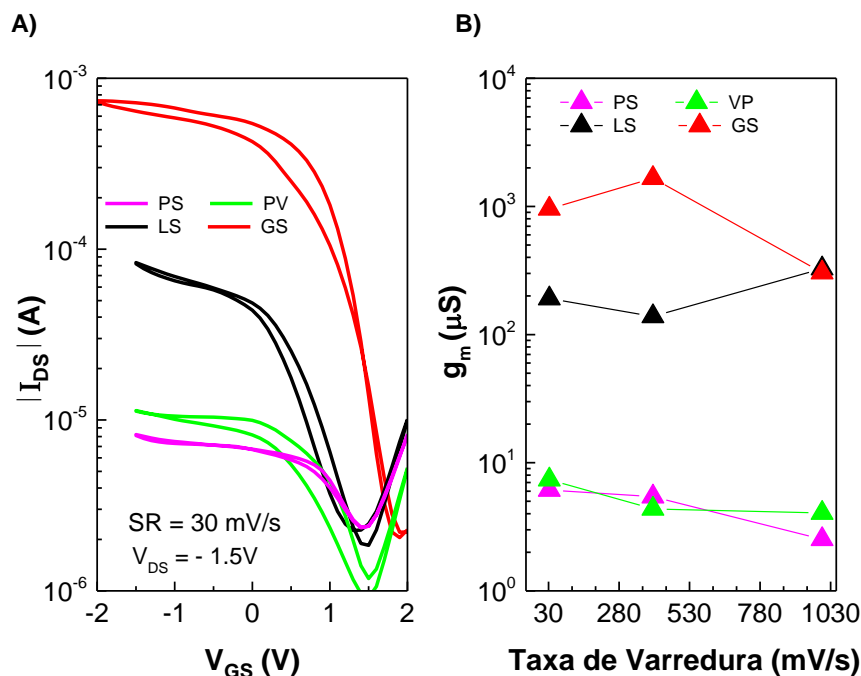


Figura 20A – Curvas de transferência para OECTs impressos sobre diferentes tipos de substrato: papel sulfite (PS), papel vegetal (PV), Lumi Silk (LS) e vidro (GS) realizadas com taxa de varredura (SR) igual à 33,3 mV/s. B) variação dos valores de Transcondutância ( $g_m$ ) para cada substrato em função da taxa de varredura do ciclo de medida.

Como é observado na Figura 20A, todos os dispositivos impressos funcionam com tensões de operação inferiores à  $|2,0V|$ . Como era esperado, devido a rigidez e menor rugosidade, o OECT produzido sobre o vidro foi que demonstrou melhor desempenho atingindo valores de corrente elétrica próximos de  $1,0mA$  quando no estado ligado ( $V_{GS} = 2,0V$ ) além de maior razão entre os estados ligados e desligados ( $I_{ON}/I_{OFF} \sim 10^3$ ) e menor histerese ( $\Delta V_H \sim 0,4V$ ) durante o ciclo de medida. A Tabela 2 apresenta os valores de  $I_{on}$ ;  $I_{off}$ ;  $I_{on}/I_{off}$ ; transcondutância, histerese e amplificação de potência em decibéis com taxa de varredura de  $33,3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  para OECTs impressos em diferentes substratos.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros obtidos para OECTs impressos sobre diferentes substratos

| <b>Substrato</b> | <b><math>I_{ON}</math> (A)</b> | <b><math>I_{OFF}</math> (A)</b> | <b><math>I_{ON}/I_{OFF}</math></b> | <b><math>g_m</math> (<math>\mu S</math>)</b> | <b><math>\Delta V_H</math> (V)</b> | <b><math>A_P</math> (dB)</b> |
|------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| GS               | $1,2 \times 10^{-3}$           | $5,1 \times 10^{-5}$            | $3,6 \times 10^2$                  | -506                                         | 0,4                                | 56                           |
| OP               | $8,2 \times 10^{-6}$           | $2,3 \times 10^{-6}$            | $3,5 \times 10^0$                  | -6,74                                        | 0,8                                | 19,8                         |
| VP               | $1,1 \times 10^{-5}$           | $9,1 \times 10^{-7}$            | $1,2 \times 10^1$                  | -6,85                                        | 0,3                                | 29,1                         |
| LS               | $8,3 \times 10^{-5}$           | $1,8 \times 10^{-6}$            | $4,5 \times 10^1$                  | -52,5                                        | 0,2                                | 43,5                         |

A Figura 21 apresenta curvas de transferência para dispositivos, em diferentes taxas de varredura, para cada OECT impresso sobre os diferentes tipos de papel apresentados anteriormente. Nota-se uma grande redução da histerese nas curvas de transferência para os OECTs impressos quando as medidas são realizadas com baixa taxa de varredura. Dentre os dispositivos produzidos sobre papel, destaca-se o desempenho do OECT impresso sobre o Lumi Silk demonstrando os maiores valores de razão  $I_{on}/I_{off}$ , transcondutância e ampliação de potência, de acordo com a Tabela 2. A alta gramatura e densidade superficial do papel Lumi Silk faz com que uma maior quantidade de tinta fique retida na superfície deste, fazendo com que o processo de chaveamento eletroquímico ocorra de modo mais eficiente pois uma maior quantidade de material irá modificar do estado oxidado para o reduzido. Mostramos em estudos anteriores que a rugosidade e porosidade do papel é um parâmetro muito importante para as

propriedades elétricas dos filmes. Os resultados obtidos apontam para o fato de que quanto mais rugoso e poroso o substrato, maior é a resistência elétrica dos filmes obtidos [160].

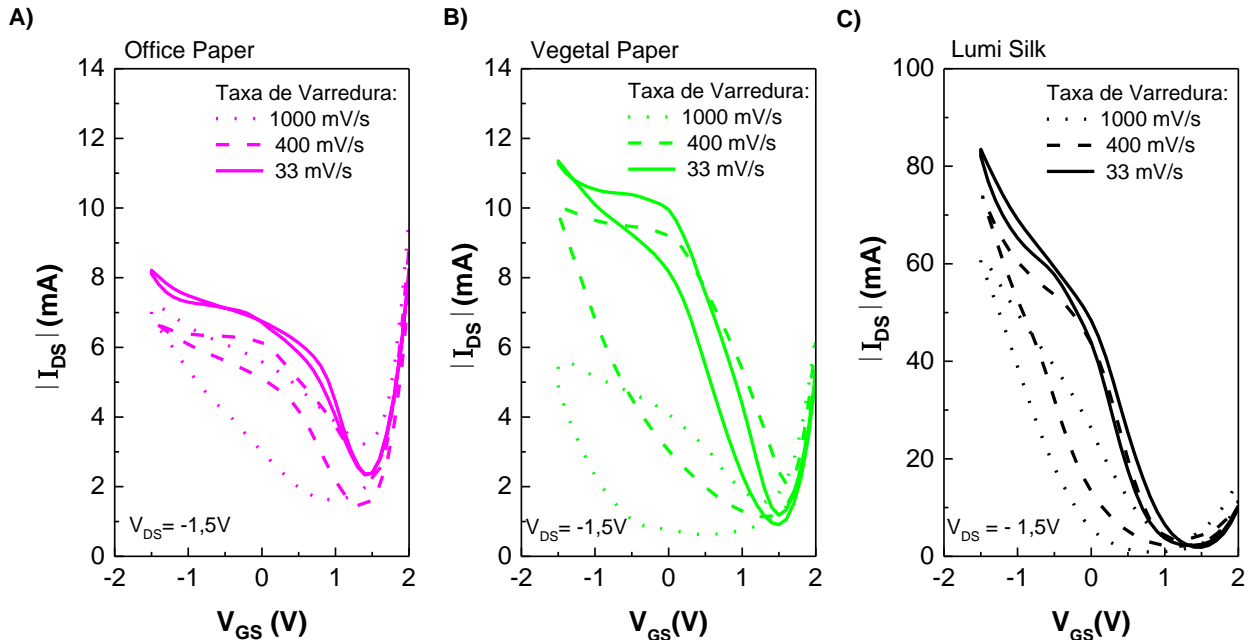


Figura 21 – Curvas de transferência para OECTs impressos em papel obtidas em diferentes taxas de varredura.

A Figura 22 apresenta imagens de SEM obtidas para filmes de PEDOT:PSS depositados sobre o papel vegetal e o Lumi Silk. Nota-se uma maior difusão da tinta para o interior do papel vegetal tornando quase imperceptível a presença da trilha impressa de PEDOT:PSS sobre a superfície. Para o Lumi Silk, observa-se o acúmulo de material sobre a superfície originando um filme mais denso e compacto.

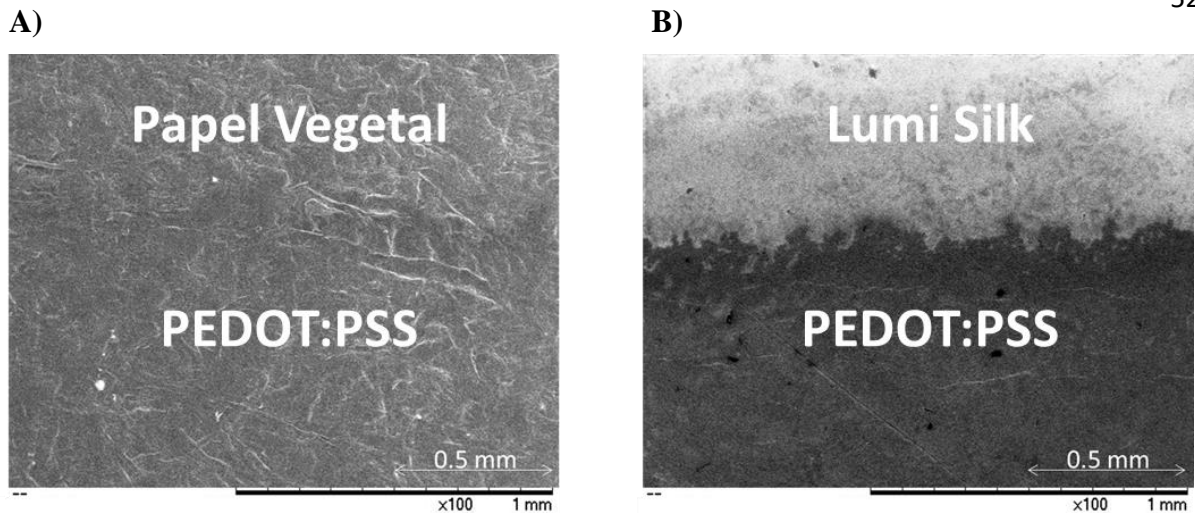


Figura 22 – MEV de filmes impressos (NC = 10) sobre o Papel Vegetal (A) e sobre o Lumi Silk (B).

Em papéis com maior porosidade/rugosidade a tinta se difunde para o interior do substrato dificultando o processo oxirredução resultando em uma redução dos valores dos parâmetros elétricos dos dispositivos, tais como, a razão  $I_{on}/I_{off}$ , e a histereses. Nota-se que em substratos mais rugosos e/ou porosos como o papel sulfite (PS) e o papel vegetal (PV), a transcondutância não sofre grandes alterações em função da taxa de varredura, como mostra a Figura 20B, porém, em medidas com taxa de varredura mais lenta ( $33,3 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) obtém-se um melhor desempenho, como foi mostrado no conjunto de Figura 21 e Tabela 2. Além disso, o fato de os OECTs serem flexíveis possibilita a oportunidades para a aplicação como dispositivos que variam desde bandagens inteligentes até aplicações interfaces biológicas [159], [161]–[163].

### 5.3 Transístores de Dupla Camada Elétrica (EDLTs)

#### 5.3.1 EDLTs a base de Filmes de IGZO depositado por pulverização

Inicialmente, para se ter resultados que sirvam como de referência e para dominar os processos de caracterização dos dispositivos, preparou e caracterizou EDLTs em substrato de vidro usando óxido metálicos depositados por sistemas convencionais como a pulverização catódica. Uma camada de 35 nm de IGZO ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ; 2:1:2 % mol) foi depositado por

pulverização catódica à temperatura ambiente, usando um sistema AJA ORION, sobre os eletrodos interdigitados de ITO. Na sequência o filme foi recozido a 150 °C por 30 minutos e foi depositado manualmente o uma faixa de gel eletrólito (CHE) sobre o semiconductor. Para atuar como *gate*, uma tira de PET recoberto por ITO (resistividade de superfície 100  $\Omega$ /sq Sigma-Aldrich) foi depositada sobre o eletrólito. As propriedades adesivas e gelatinosa do eletrólito permitem um bom contato entre as interfaces do semiconductor com o eletrólito e do eletrólito com o *gate*. Observa-se que em-cada slide há cinco dispositivos. A Figura 23 apresenta uma ilustração do processo de produção dos EDLTs apresentados neste item.

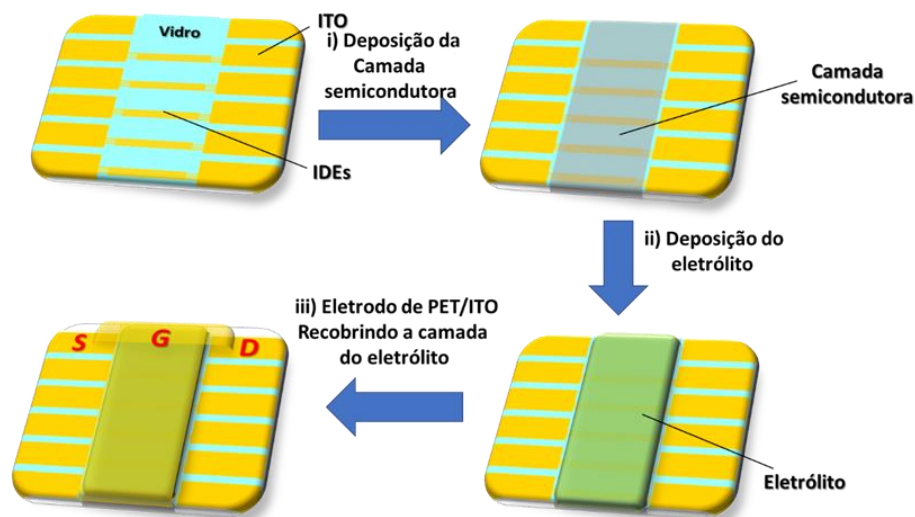


Figure 23 – Diagrama ilustrando a sequência das etapas de produção dos EDLTs impressos sobre os eletrodos interdigitados de ITO. Em cada slide há cinco dispositivos

Os dispositivos apresentam alta transparência para à luz visível, como pode ser observado na Figura 24A, uma vez que o substrato é vidro e os eletrodos é ITO. Na Figura 24B é apresentada uma ilustração da estrutura do dispositivo com as devidas polarizações nos eletrodos de fonte e *gate*.

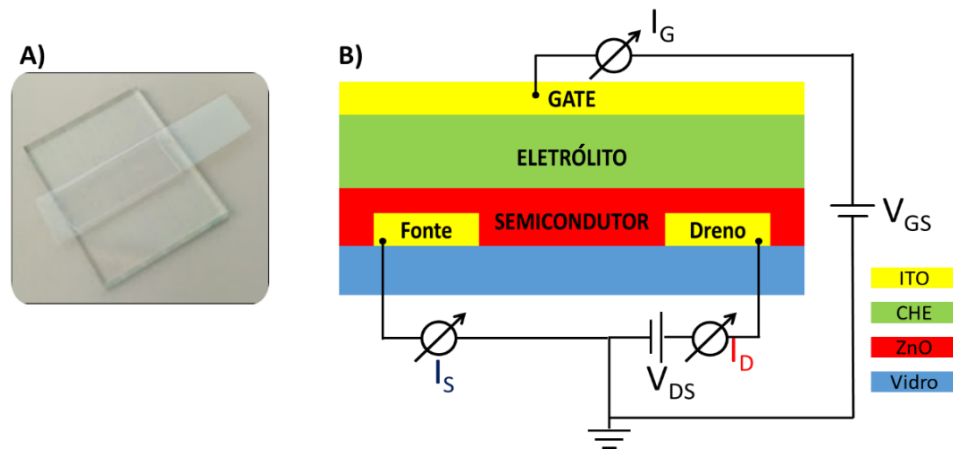


Figure 24 - Fotografia de um EDLTs a base de IGZO depositado via pulverização catódica em vidro com eletrodo de ITO interdigitado; B - Ilustração da arquitetura do dispositivo, com as devidas polarizações, onde gel eletrólito (CHE) é depositado entre a camada semicondutora e o eletrodo de *gate*.

As caracterizações elétricas para os EDLTs foram realizadas à temperatura e atmosfera ambiente. As curvas de transferência e saída foram medidas nos EDLTs (denominados dispositivo A) e também em dispositivo teste (denominado de dispositivo B), que foram construídos sem a deposição da camada semicondutora. O objetivo dos dispositivos testes foi possibilitar a análise de que a formação das curvas realmente se deve aos efeitos esperados de depleção e acumulação, com a consequente modulação da corrente no semicondutor. Na Figura 25 mostra-se as curvas de saída e de transferência no EDLT, cuja arquitetura é ilustrada na inserção. Na Figura 25 B mostra-se as curvas de “transferência” e “saída” no dispositivo teste cuja arquitetura está ilustra na inserção da figura. As medidas foram realizadas na faixa de  $V_{GS}$  variando de -1,0 a 2,0 V, tensão aplicada ao *gate* em relação a fonte, e com tensão de  $V_{DS}= 2,0$  V, tensão aplicada ao dreno em relação a fonte.

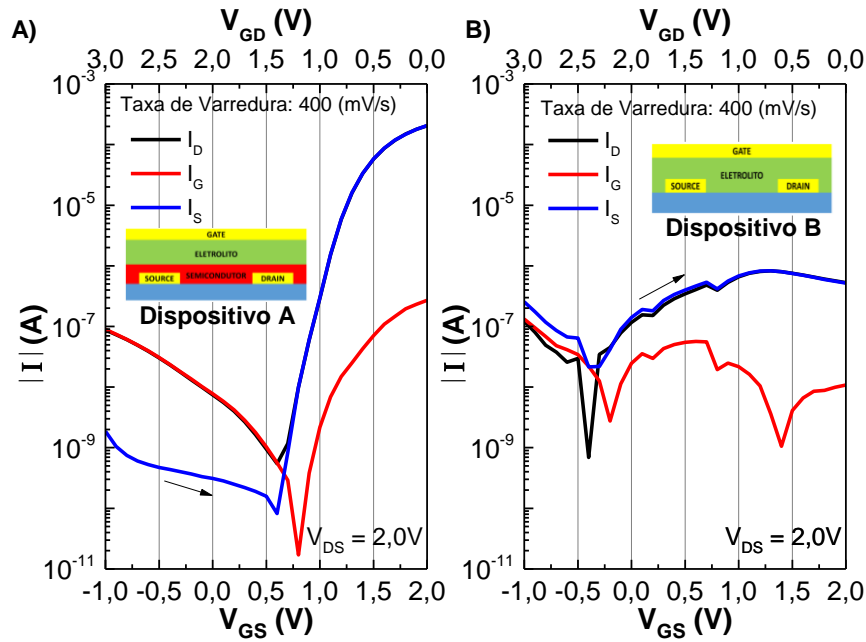


Figure 25 – Curvas de transferência para A) EDLTs a base de IGZO depositado via pulverização catódica, denominado dispositivo A, e B) um dispositivo teste sem a camada semicondutora, denominado dispositivo B.

Embora a tensão do eletrodo *gate*, tenha valores negativos e positivos em relação ao eletrodo de fonte,  $-1 < V_{GS} < 2$ , a variação de tensão do mesmo em relação ao eletrodo de dreno sempre será positiva,  $0 < V_{GD} < 3$ , como mostrado nas escalas superiores dos gráficos nas Figuras 25A e B. Quando  $V_{GS}$  é igual a  $-1V$ ,  $V_{GD}$  está em  $3,0V$  fazendo com que a corrente medida no eletrodo de *gate*,  $I_G$  seja aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a medida no eletrodo de *fonte*,  $I_S$ , e igual a medida no eletrodo dreno,  $I_G = I_D$ . Este comportamento se mantém até a tensão  $V_{GS} = 0,6V$  onde  $I_S$  tem o seu valor mínimo. Ou seja, entre  $-1,0V$  e  $0,6V$  as correntes elétricas que fluem do dreno e do *gate*,  $I_D$  e  $I_G$  predominam entre os três terminais no dispositivo A, enquanto a corrente no eletrodo de fonte  $I_S$  é aproximadamente duas ordens de grandeza menor. Como o semicondutor é do tipo n, estes valores de tensão correspondem ao regime de depleção, e  $I_S$  é menor que  $I_D$  e  $I_G$  porque corresponde à medida entre dois pontos sem aplicação de diferença de potencial. Ressalta-se ainda que neste regime a condução através

do semicondutor é muito menor do que através do isolante. Isto é a corrente intrínseca no semicondutor IGZO depositado por *sputtering*, é menor que a corrente de fuga no eletrólito.

Quando  $V_{GS}$  supera 0,7V ( $V_{GD} = 1,3V$ ) o dispositivo A entra no estado “ligado” no qual passa apresentar a condição  $I_S = I_D$ . Isso ocorre porque, a partir deste ponto, inicia-se um acúmulo de cargas positivas na interface semicondutor/eletrólito e, com o aumento da tensão, cresce a quantidade de carga depositada na dupla camada elétrica. Este regime é denominado de acumulação. Na formação da dupla camada elétrica formada na interface do eletrólito com o semicondutor, íons são acumulados no lado do eletrólito e os portadores majoritários são acumulados no lado do semicondutor. Por se tratar de um semicondutor do tipo n estes portadores são negativos. Como nesta situação, mostrada no gráfico da Figura 25A, a fonte está polarizada com potencial de 2,0V em relação ao dreno, a corrente que flui pelo semicondutor é muito maior que a corrente de fuga no eletrólito,  $I_G$ , e por isso  $I_D$  é aproximadamente igual a  $I_S$ . Na acumulação, a corrente através do canal semicondutor aumenta com  $V_{GS}$  porque o número de portadores disponíveis para condução no canal é proporcional à tensão no *gate*. Este comportamento das correntes  $I_S$  e  $I_D$  não é observado no dispositivo B devido à ausência do canal semicondutor. A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros para este transistor (dispositivo A). No dispositivo da Figura 25B não se identifica os regimes de acumulação e depleção e, conseqüentemente, não foi possível obter os mesmos parâmetros, como de fato era esperado por não se tratar de um transistor.

No dispositivo B, as correntes  $I_D$  e  $I_S$  se mantêm em valores muito próximos em todo o ciclo. A corrente  $I_G$  é menor, variando de uma a duas ordens de grandeza mas neste caso tem-se apenas as correntes seguindo a lei de Kirchhoff tendo em conta que a diferença de potencial nos terminais são:  $V_S$ , que é sempre zero e a tensão aplicada em  $V_D$  que é sempre constante, mas devido a variação de  $V_{GS}$ , a diferença de tensão  $V_{GD}$  varia como mostrado nos eixos horizontais acima dos gráficos (no topo) em cada ciclo de medida.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos para os EDLTs transparentes a base de IGZO depositado via pulverização catódica.

| $I_{ON}$             | $I_{OFF}$             | $I_{ON}/I_{OFF}$  | $I_{GS MAX}$         | $V_T$ | $V_H$ | $g_m$ | $S$                     | $\mu_{sat}$                                        |
|----------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------------------------|----------------------------------------------------|
| (A)                  | (A)                   |                   | (A)                  | (V)   | (V)   | (mS)  | (mV.dec <sup>-1</sup> ) | (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
| $1,9 \times 10^{-4}$ | $5,5 \times 10^{-10}$ | $3,5 \times 10^5$ | $2,7 \times 10^{-7}$ | 1,0   | 0,1   | 0,3   | 0,1                     | 0,2                                                |

Em resumo, foram produzidos EDLTs à base de IGZO por pulverização catódica a temperatura ambiente utilizando um eletrólito como *gate* dielétrico. A alta capacitância do gel eletrólito,  $5,0 \mu\text{F cm}^{-2}$  [151], possibilita baixa tensões de operação do dispositivo. Em tensões inferiores à 0,6V entre fonte e dreno, o dispositivo encontra-se em modo desligado e a corrente existente entre os eletrodos de dreno e *gate* predomina no dispositivo. Ao entrar no modo ligado, inicia-se um acúmulo de cargas positivas na interface do eletrólito com o semicondutor aumentando a corrente  $I_{DS}$ .

Tanto a análise do comportamento das correntes elétricas quanto dos parâmetros obtidos para os EDLTs produzidos nesta seção servirão de referência para os demais dispositivos impressos e apresentados ao longo desta tese.

### 5.3.2 EDLTs à base de precursor orgânico de ZnO impresso

EGTs foram produzidos via IPJ utilizando a “tinta” ZnO Prec-Ink tendo etanol como solvente (ZnOPrec-Ink\_C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) sobre os eletrodos interdigitados de ITO. Foram realizadas 20 impressões sobrepostas (NC = 20) à temperatura ambiente seguido de recozimento à 350° C por 30 minutos. Após o tratamento térmico, o filme semicondutor foi recoberto manualmente com a faixa de gel eletrólito. Para atuar como eletrododo de *gate*, uma tira de PET recoberto por ITO (*surface resistivity 100 Ω/sq Sigma-Aldrich*) foi posicionada, também de forma manual, sobre o eletrólito. Mostra-se na Figura 26.A as curvas de transferência medidas nestes EDLTs pra as taxas de varredura de 500 e 1000 mV/s num ciclo de tensão no *gate* variando

desde -0,5V a 2V e voltando até 0,5V, para  $V_{DS}$ , fixo em 1,0V. E na Figura 26 as curvas de saída para uma tensão  $V_G=2V$ .

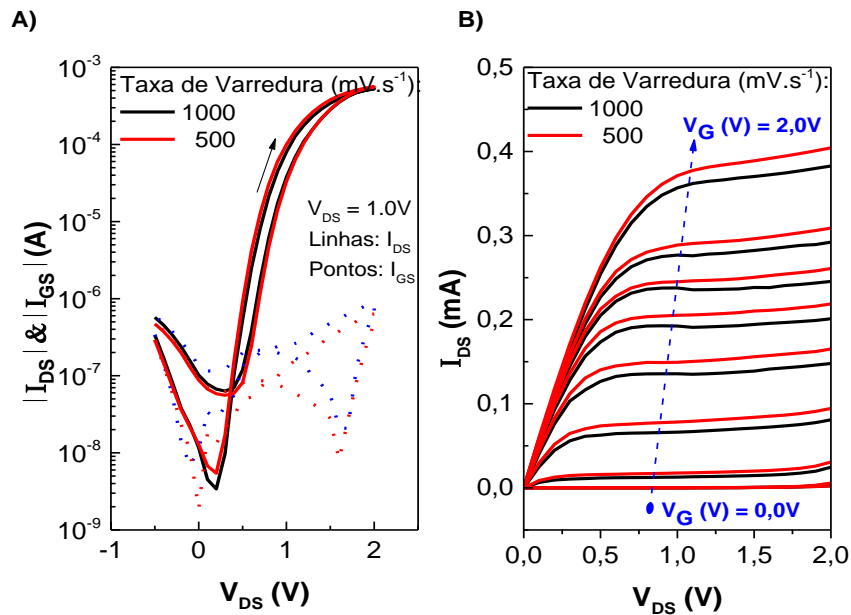


Figura 26A - Curvas de transferência,  $I_{DS}$ , e de corrente de fuga,  $I_{GS}$  e B) curvas de saída para os EDLTs impressos a base de ZnO. As curvas em preto foram obtidas para ciclos de medidas com taxa de varredura igual à 1000 mV/s enquanto as curvas em preto com taxas de varredura igual à 500 mV/s.

O dispositivo opera em baixas tensões, inferiores a 2V, e apresenta pouca variação do desempenho em função da taxa de varredura. O regime de saturação é atingido em tensões próximas a  $V_{DS} = 1,0V$ . Na Figura 26A mostra-se também a corrente de fuga,  $I_{GS}$ , que na depleção é da mesma ordem da corrente  $I_{DS}$ , mas na acumulação é quase três ordens de grandeza menor. Na Tabela 4 sumariza-se os parâmetros obtidos.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos para os EDLTs impressos a base de ZnO e tendo o etanol como solvente.

| TV<br>( $mV \cdot s^{-1}$ ) | $I_{ON}/I_{OFF}$   | $V_T$<br>(V) | $V_H$<br>(V) | $g_m$<br>(mS) | S<br>( $mV \cdot dec^{-1}$ ) | $\mu_{sat}$<br>( $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ ) |
|-----------------------------|--------------------|--------------|--------------|---------------|------------------------------|-----------------------------------------|
| 1000                        | $1,56 \times 10^5$ | 0,70         | 0,20         | 0,55          | 0,115                        | 0,35                                    |
| 400                         | $1,03 \times 10^5$ | 0,73         | 0,10         | 0,60          | 0,115                        | 0,33                                    |

Os EDLTs preparados com a impressão de tinta de precursor de ZnO apresentaram um desempenho superior aos produzido por filmes de IGZO depositados por pulverização catódica apresentados anteriormente. Este fato pode estar relacionado ao processo de recozimento dos

filmes impressos. Os processos de evaporação do solvente e de queima de materiais orgânicos podem gerar vacâncias de oxigênio que melhoram as propriedades elétricas dos filmes de ZnOPrec-Ink\_C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O promovendo elétrons para a banda de condução [165].

O conjunto de imagens na Figura 27 apresenta uma fotografia (A) do dispositivo e ampliações com 20X (B), 50X (C) e 100X (D) da região na da borda do filme de ZnO impresso, tendo o etanol como solvente, e já tratado termicamente.

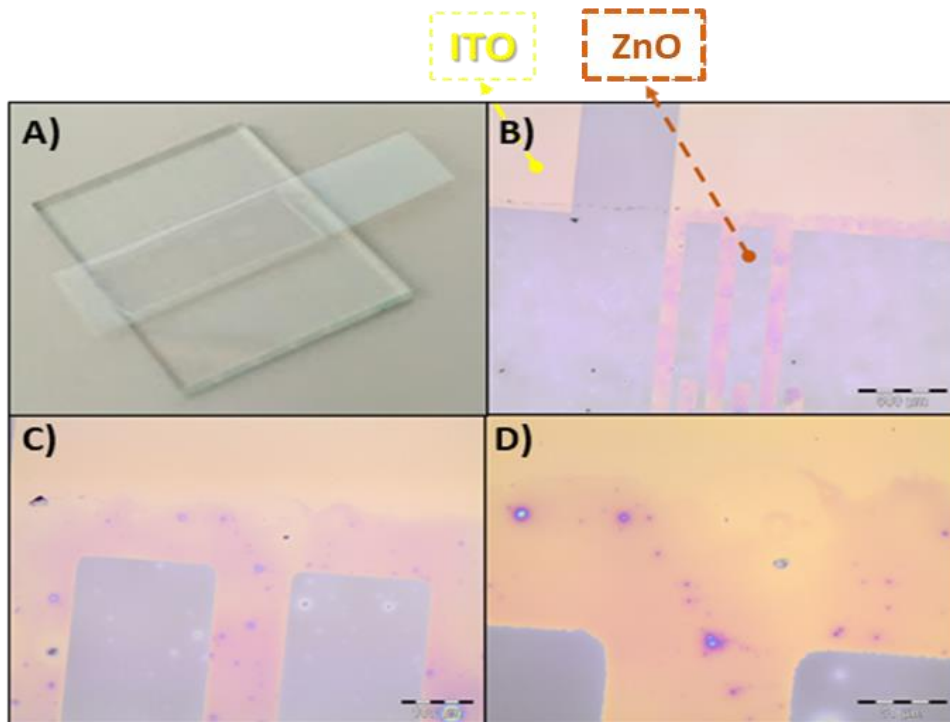


Figura 27 – (A) Fotografia do dispositivo e ampliações com 20X (B), 50X (C) e 100X (D) para a região recoberta com filme de ZnOPrec-Ink\_C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O impresso via *inkjet printing*.

Com base nas imagens ópticas pode-se perceber a existência de um de um filme contínuo, porém com alguns defeitos, recobrando os eletrodos de ITO. Os pontos escuros são resultantes da queima de aglomerados orgânicos presentes na solução precursora e/ou de impurezas presentes no substrato.

### 5.3.3 EDLTs à base de nanopartículas de ZnO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com os dispositivos em que o filme semicondutor de ZnO foi impresso via IJP com tinta à base de nanopartículas. Os filmes foram tratados termicamente à 150 °C por 30 minutos para a evaporação do solvente. Nestes dispositivos usou-se eletrodos à base de pasta de carbono impresso por *screen printing* em substrato de vidro. Para a produção de EDLTs, logo após o tratamento térmico, os filmes foram recobertos com o eletrólito gel e, para atuar como *gate*, uma tira de PET recoberto por ITO (*surface resistivity 100 Ω/sq Sigma-Aldrich*) foi depositada, também de forma manual sobre o eletrólito.

Inicialmente fez-se uma caracterização dos filmes de nanopartículas de ZnO impresso usando a tinta ZnONPs-Ink, via IJP, sobre os eletrodos de carbono. Mediu-se a variação de corrente elétrica em função do tempo, quando aplicado uma diferença de potencial de 5V entre os eletrodos de fonte e dreno ( $V_{DS} = 5V$ ) em filmes com diferentes números de camadas. Foi incidido radiação UV, usando uma lâmpada ultravioleta modelo TK-2028 (intensidade de 8 W e comprimento de onda de 254 nm) por 10 segundos durante as medidas de corrente em função do tempo. A Figura 28A apresenta as variações da corrente elétrica em filmes de nanopartículas ZnO impressos quando iluminado com luz UV para amostras com número de camadas (NC) variando entre 5 e 25. Na Figura 28B mostra-se que há uma variação aproximadamente linear entre a razão de  $I_{max}$  sob radiação e  $I_0$  (corrente antes de incidir luz UV) e o NC. Esta relação confirma que é depositada aproximadamente a mesma quantidade de material a cada impressão. Nota-se que, devido ao aumento do número de impressões, e o conseqüente aumento da quantidade de nanopartículas de ZnO, ocorre uma maior absorção de radiação e, conseqüentemente, um aumento na corrente elétrica quando exposto à radiação UV.

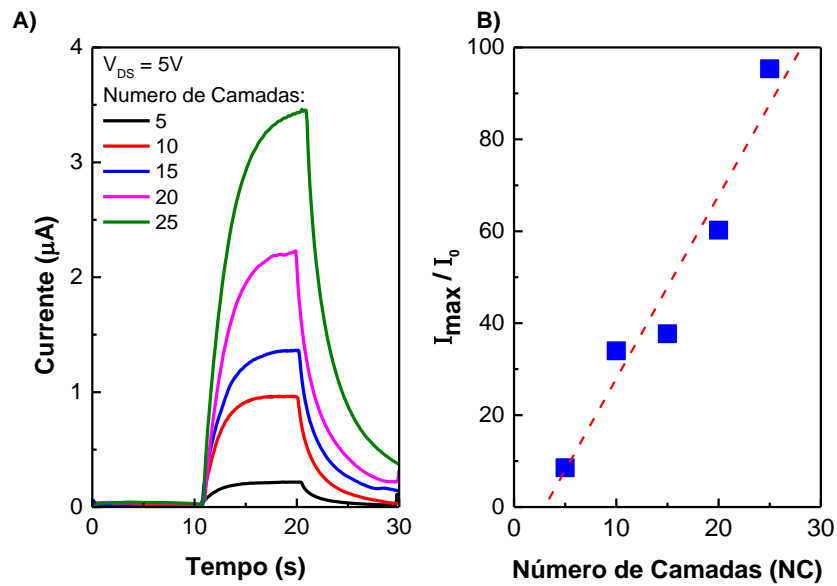
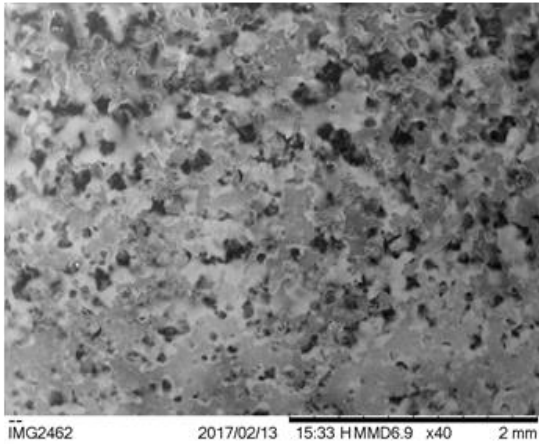


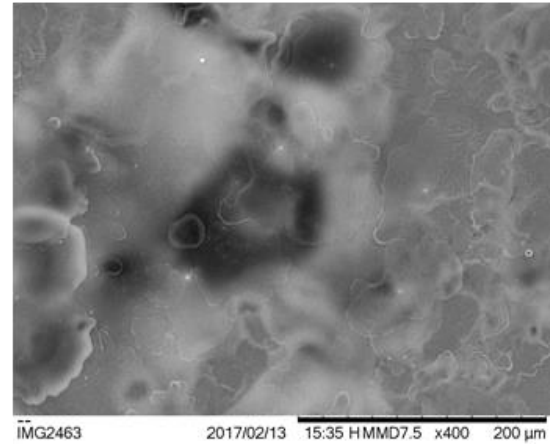
Figura 28A - Variações da corrente elétrica em função da exposição à radiação UV; B - Magnitude da variação em função do número de impressão (A linha tracejada em vermelho não um ajuste, mas sim para reforçar a visualização da linearidade).

Outra consequência do aumento do número de impressão está ligada à uniformidade e compactação dos filmes produzidos. Nas Figuras 29A e B são apresentadas imagens de MEV para filmes com baixa concentração de ZnO-NPs respectivamente, ou seja, filmes com  $NC = 5$ . Nas Figuras 29C e D estão apresentadas imagens de MEV de filmes com alta concentração de nanopartículas, ou seja, filmes com  $NC = 20$ . Na Figura 29 as imagens (A) e (C) foram obtidas com ampliações de 50X enquanto as (B) e (D) foram obtidas com ampliações 200X, respectivamente.

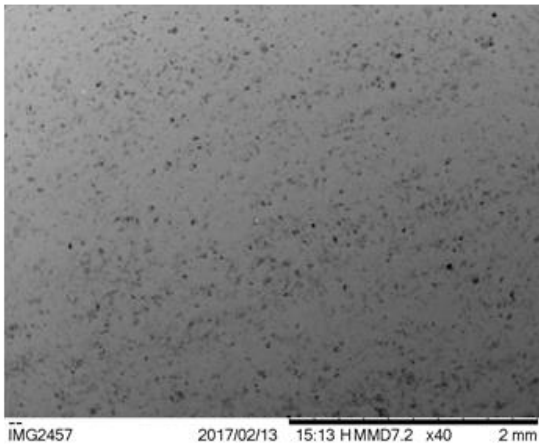
A)  $NC = 5$



B)  $NC = 5$



C)  $NC = 20$



D)  $NC = 20$

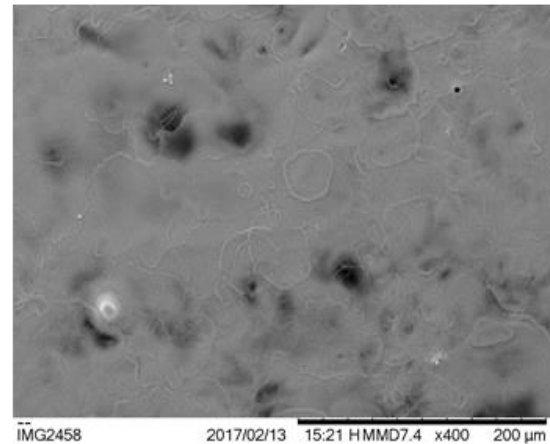


Figura 29 - Imagens de MEV para filmes a base de nanopartículas de ZnO. A) e B) imagens para filmes com baixa densidade de nanopartículas impressas; C) e D) Imagens para filmes com alta densidade de nanopartículas impressas.

Nota-se uma superfície com muita irregularidade e defeitos para filmes com  $NC = 5$  enquanto filmes com  $NC = 20$  apresenta uma maior compactação, densidade, regularidade e redução de defeitos do filme.

Na Figura 30A apresentam-se as curvas de transferência dos EDLTs produzidos a base de nanopartículas de ZnO impresso via IJP. A curva de transferência foi medida a uma taxa de varredura de  $400 \text{ mV.s}^{-1}$ , com tensão de *gate* variando de  $0,5\text{V}$  até  $2\text{V}$  com tensão  $V_{\text{DS}}=2,0\text{V}$ . Apresenta-se também a curva de corrente de fuga pelo *gate*  $I_{\text{GS}}$ . Na Figura 30B apresentam-se as curvas de saída com tensão  $V_{\text{GS}}=2,0\text{V}$ .

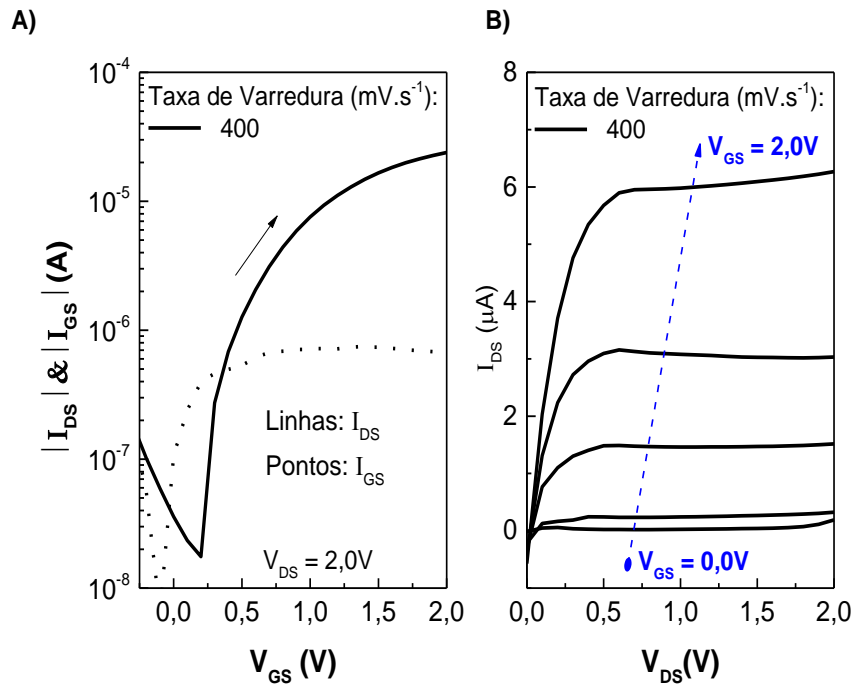


Figura 30 – Curvas de A) transferência e B) saída em para EDLTs a base de nanopartículas em função do número de impressão. Taxa de varredura utilizada:  $500 \text{ mV.s}^{-1}$

O EDLT impresso funciona em baixas tensões, inferiores a  $2,0\text{V}$ . Semelhante aos produzidos com precursores óxidos, nota-se uma corrente de fuga ( $I_{\text{GS}}$ ) na ordem de microampères quando o dispositivo está em regime desligado. A formação de dupla camada elétrica ocorre quando  $V_{\text{G}} > 0,25\text{V}$ , fazendo a corrente  $I_{\text{GS}}$  atinja um regime de saturação. Os desempenhos elétricos dos dispositivos sofrem pequenas variações com o aumento do número de impressões. Os parâmetros dos transistores obtidos em função do número de impressão estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros dos EDLTs a base de nanopartículas de ZnO impressas em função do número de camadas

| <i>NC</i> | <i>I<sub>ON</sub>/I<sub>OFF</sub></i> | <i>V<sub>T</sub></i> | <i>V<sub>H</sub></i> | <i>g<sub>m</sub></i> | <i>S</i>                | <i>μ<sub>sat</sub></i>                             |
|-----------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|
|           |                                       | (V)                  | (V)                  | (mS)                 | (mV.dec <sup>-1</sup> ) | (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
| 5         | 1,2x10 <sup>3</sup>                   | 0,16                 | 0,55                 | 0,02                 | 0,17                    | 0,010                                              |
| 10        | 1,3x10 <sup>3</sup>                   | 0,19                 | 0,40                 | 0,02                 | 0,12                    | 0,007                                              |
| 15        | 1,3x10 <sup>3</sup>                   | 0,19                 | 0,38                 | 0,02                 | 0,13                    | 0,007                                              |
| 20        | 7,4x10 <sup>2</sup>                   | 0,16                 | 0,37                 | 0,01                 | 0,14                    | 0,006                                              |
| 25        | 7,5x10 <sup>3</sup>                   | 0,15                 | 0,27                 | 0,01                 | 0,14                    | 0,008                                              |

Como esperado, devido ao grande número de defeitos na estrutura dos filmes, o desempenho elétrico dos EDLTs à base de nanopartículas é inferior aos produzidos à base de precursores óxidos de ZnO quando comparados os valores de razão  $I_{on}/I_{off}$ , sob tensão limiar e mobilidade de saturação. Porém, estes dispositivos apresentam como vantagem a possibilidade de produção em baixas temperaturas, inferiores a 150 °C, além de baixo custo e fácil processo de produção.

#### 5.3.4 EDLTs à base de precursores com adição de nanopartículas de ZnO

EDLTs preparados com filmes impressos com tintas à base nanopartículas adicionadas ao precursor de ZnO, com 20 camadas usando etano como solvente. A Tabela 6 apresenta a relação entre as concentrações em peso de nanopartículas e nitrato de zinco presentes nas soluções S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> utilizadas para a impressão dos filmes.

Tabela 6 - concentrações em peso de nano partículas e nitrato de zinco presentes nas soluções S1 e S2.

| Solução        | Concetrações em Peso (wt.%) |                  |
|----------------|-----------------------------|------------------|
|                | ZnO-NPs                     | Nitrato de Zinco |
| S <sub>1</sub> | 5                           | 0                |
| S <sub>2</sub> | 5                           | 3                |

Os filmes foram recozidos à 150 °C por 30 minutos e, após resfriarem à temperatura ambiente, foram depositadas as camadas de gel eletrólito e eletrodo de *gate*. A Figura 31A apresenta curvas de transferência e saída para os EDLTs, contendo 20 impressões sobrepostas, produzidos com as soluções S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub> denominados EGT\_S<sub>1</sub> e EGT\_S<sub>2</sub> respectivamente. As curvas foram obtidas com parâmetros tendo como parâmetros a taxa varredura de 400 mVs<sup>-1</sup>, tensão de *gate* variando de -1V até 2V com tensão V<sub>DS</sub> = 1,5V. Apresenta-se também a curva de corrente de fuga pelo *gate*, I<sub>GS</sub>, utilizando os mesmos parâmetros.

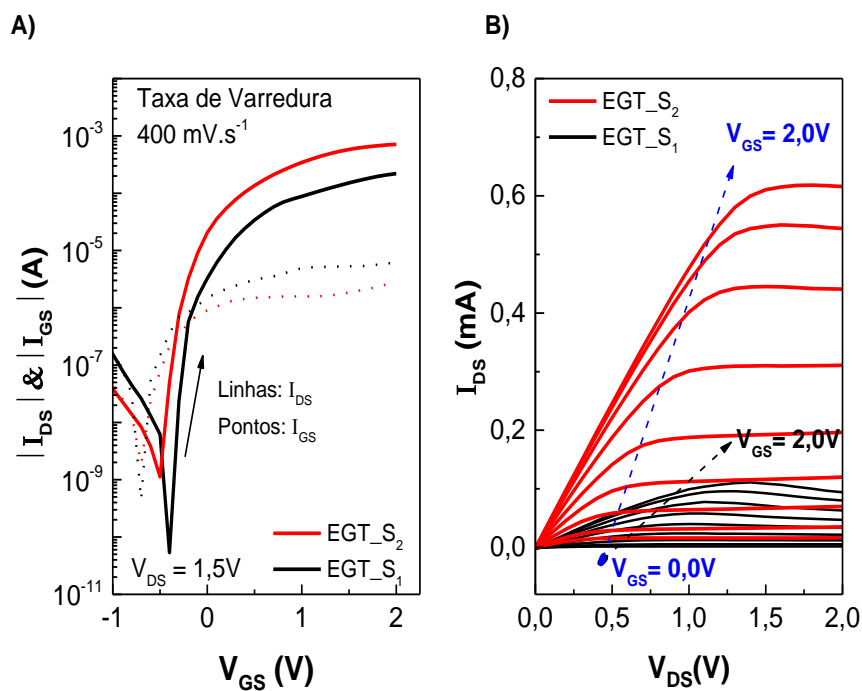


Figura 31 - Curvas de transferência (A) e saída (B) para EGT\_S<sub>1</sub> (Preto) e EGT\_S<sub>2</sub> (Vermelho) respectivamente.

Ambos dispositivos funcionam com tensões de operação inferiores à 2,0V e em condições ambientes. O dispositivo EGT\_S<sub>2</sub> apresenta uma melhor performance em relação ao EGT\_S<sub>1</sub> e apresenta valores de corrente elétrica próxima de 1 mA quando no estado ligado ( $I_{ON}$ ) e tensão de saturação próxima de 1,5V. A corrente de fuga ( $I_{GS}$ ) apresenta comportamento semelhante para ambos dispositivos apresentando um regime quase-estacionário para  $V_G > 0,25$  V.

As Figuras 32A e B apresentam imagens da superfície dos filmes semicondutores, obtidas via microscopia óptica, utilizados nos dispositivos EGT\_S<sub>1</sub> e EGT\_S<sub>2</sub> respectivamente.

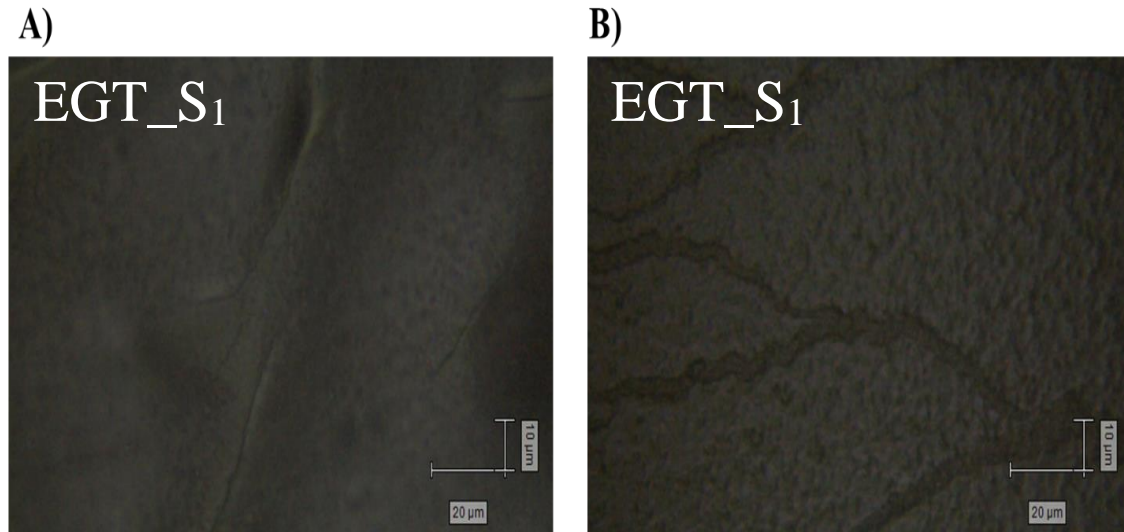
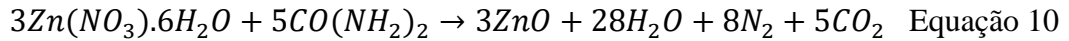


Figura 32A - Imagem de microscopia óptica da superfície do filme semicondutor a base de nanopartícula de ZnO dispersas em água e etanol (Solução S<sub>1</sub>). B - Imagem de microscopia óptica da superfície do filme semicondutor a base de nanopartícula de ZnO dispersas em precursor de óxido de zinco (Solução S<sub>2</sub>).

A morfologia dos filmes impressos está ligada aos componentes presentes em cada solução. Na solução S<sub>1</sub> as nanopartículas estão dispersas somente em água e etanol e, devido ao tratamento térmico à 150 °C, o processo de evaporação destes solventes ocorre de forma mais lenta e menos turbulenta em relação a temperaturas mais elevadas e/ou quando comparados com outros solventes mais voláteis. Esta evaporação “lenta” suaviza a superfície dos filmes, como mostrado na Figura 33A. A presença de nitrato de zinco e a ureia na solução S<sub>2</sub> promove uma reação exotérmica no filme durante o processo de recozimento promovendo uma fonte de energia de aquecimento localizada [164]. A reação de combustão pode aumentar a temperatura do processo (TR), podendo chegar à 700 °C em instantes de microssegundos [89], gerando uma maior turbulência no processo de evaporação dos solventes além da liberação dos gases N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, de acordo com a equação 10, provenientes da reação química [87]. O processo de liberação gasosa nos filmes promove irregularidades/defeitos tanto na superfície quanto no volume dos filmes formados.



A temperatura utilizada para o tratamento térmico é superior à temperatura de ativação da reação de combustão (120 °C), possibilitando a conversão de precursores em óxidos [84, 116], porém é inferior à temperatura necessária para degradação completa dos resíduos orgânicos (280 °C) no filme obtido [117, 118]. Este residual orgânico envolve as nanopartículas de ZnO, presentes nas soluções, e facilita a condução elétrica através dos filmes, como é observado na Figura 31A, fazendo com que ( $I_{\text{OFF}}$ ) seja maior no dispositivo obtido com a solução contendo precursor orgânico, EGT\_S2. A Figura 33 apresenta uma ilustração de um possível arranjo das nanopartículas para o dispositivo EGT\_S1 e quando embebidas no resíduo proveniente do precursor orgânico presentes nos dispositivos em EGT\_S2.

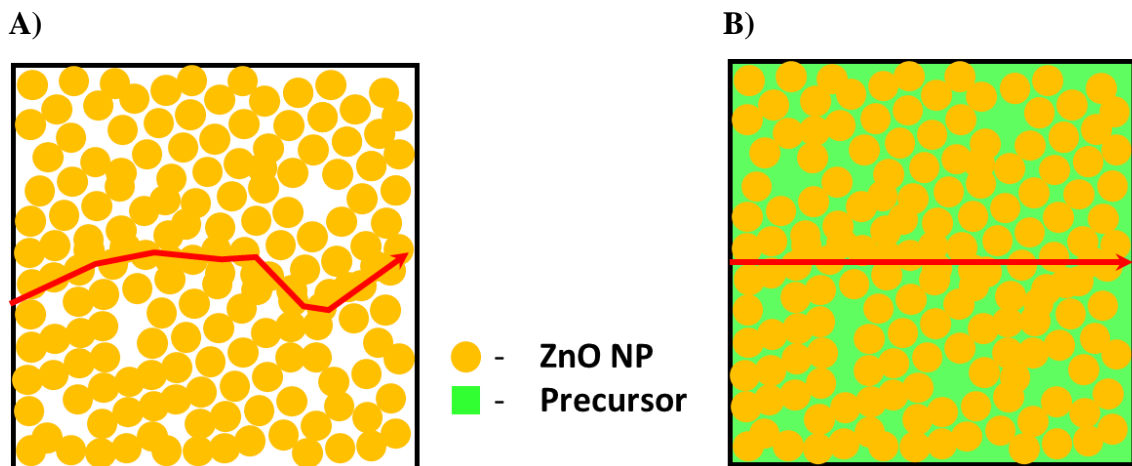


Figure 33 – Ilustrações dos filmes formados a partir da dispersão das nanopartículas dispersas em A) etanol e B) precursor de ZnO.

A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros de transístores obtidos para os dispositivos EGT\_S1 e EGT\_S2.

Tabela 7 - Parâmetros para os EDLTs produzidos utilizando as soluções S1 e S2 (EGT\_S1N e EGT\_S2N)

| $I_{ON}/I_{OFF}$  | $V_T$ (V) | $g_m$ (mS) | $S$ (mV.dec <sup>-1</sup> ) | $\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-----------|------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $4,1 \times 10^6$ | -0,17     | 0,15       | 0,05                        | 0,05                                                           |
| $6,4 \times 10^5$ | -0,33     | 0,50       | 0,07                        | 0,14                                                           |

O dispositivo produzido via impressão da solução S<sub>2</sub> (nanopartículas de ZnO dispersas e nitrato de zinco + ureia), EGT\_S<sub>2</sub>, apresenta maiores valores de parâmetros típicos de transistores, apresentados na Tabela 7, onde destaca-se uma mobilidade eletrônica 3 vezes maior em relação ao EGT\_S<sub>1</sub>.

Filmes produzidos a partir de precursores orgânicos podem apresentar grandes quantidades de impurezas devido a composição da solução e a temperatura de processamento, 150 °C, ser insuficiente para a decomposição dos resíduos orgânicos nos filmes. Como relatado na literatura, a radiação UV durante o processo de recozimento pode auxiliar a decomposição do precursor orgânico. Para avaliar este efeito da radiação UV nas propriedades elétricas dos filmes impressos, dispositivos foram produzidos utilizando as soluções à base de nanopartículas de óxido de zinco dispersas em etanol e em precursor óxido (EGT\_S<sub>1</sub> e EGT\_S<sub>2</sub> respectivamente, apresentados na seção anterior) e tratadas com o processo de recozimento assistido por radiação ultravioleta (UV) (PSD Pro Heated Series, PSDP- UVT Novascan system; com comprimento de onda de 253,7 (90%) e 184,9 nm (10%); área de 20 × 20 cm<sup>2</sup>) a uma distância da lâmpada de 2 cm (a intensidade de energia de saída da lâmpada era de 75 mW cm<sup>-2</sup> a 254 nm) durante 1h e temperatura de 150 °C.

As Figuras 34A e B apresentam respectivamente curvas de transferência obtidas com os dispositivos (EGT\_S<sub>1</sub> e EGT\_S<sub>2</sub>) recozidos à 150 °C (sem e com radiação UV). Ambas as medidas elétricas foram realizadas em condições ambientes. As curvas foram obtidas com

parâmetros tendo como parâmetros a taxa varredura de  $400 \text{ mVs}^{-1}$ , tensão de *gate* variando de -1V até 2V com tensão  $V_{DS} = 1,5\text{V}$ .

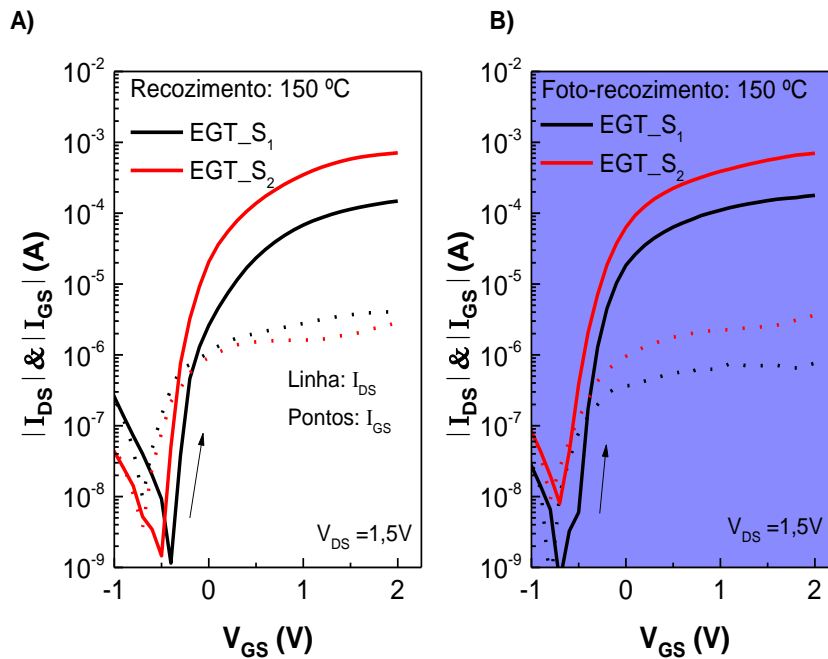


Figura 34 - Curvas de transferência e para estes dispositivos A) sem tratamento de foto-recozimento e B) tratados com foto-recozimento. O destaque em azul representa o tratamento UV realizado nos dispositivos.

Todos os dispositivos, foto-recozidos ou não, funcionam com tensões de operação inferiores à 2,0V e apresentam valores de corrente elétrica acima de 0,1 mA quando no estado ligado,  $V_{GS} > 1,0\text{V}$ . Embora as curvas de transferência para os dispositivos aparentem ser semelhantes, os valores dos parâmetros dos transístores obtidos para os dispositivos se diferem. A Tabela 8 apresenta os parâmetros para os EDLTs produzidos sem e com o recozimento assistido com luz UV (destaque em azul na Figura 35 e na Tabela 8).

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para EDLTs obtidos com processos de recozimento

| Tratamento                 | Dispositivo        | $I_{ON}/I_{OFF}$    | $V_T$<br>(V) | $g_m$<br>(mS) | $S$<br>(mV.dec <sup>-1</sup> ) | $\mu_{sat}$<br>(cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|--------------------|---------------------|--------------|---------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Recozimento<br>150 °C      | EGT_S <sub>1</sub> | 1,2x10 <sup>5</sup> | -0,3         | 13,0          | 0,07                           | 0,045                                                             |
|                            | EGT_S <sub>2</sub> | 6,3x10 <sup>5</sup> | -0,3         | 49,5          | 0,07                           | 0,144                                                             |
| Foto-recozimento<br>150 °C | EGT_S <sub>1</sub> | 5,9x10 <sup>4</sup> | -0,4         | 10,3          | 0,06                           | 0,085                                                             |
|                            | EGT_S <sub>2</sub> | 3,7x10 <sup>4</sup> | -0,5         | 38,1          | 0,13                           | 0,210                                                             |

Os resultados presentes na Tabela 8 demonstram uma melhora significativa nas propriedades elétricas, principalmente na mobilidade em regime de saturação, dos dispositivos quando recozidos a 150 °C juntamente com radiação UV. Os dispositivos EGT\_S<sub>2</sub> foto-recozidos apresentou mobilidade eletrônica 2,5 vezes maior em relação aos EGT\_S<sub>1</sub> também tratados e 2,0 vezes maior que o EGT\_S<sub>2</sub> não tratado. Isto indica que processo de síntese de combustão, baseado na reação exotérmica entre a ureia e o nitrato de zinco presentes na solução S<sub>2</sub>, associado ao de foto-recozimento permite produzir filmes com melhor propriedades elétricas.

#### *Espectroscopia de absorvância das soluções precursoras de óxido de zinco*

As características ópticas da solução precursora, ZnOPrec-Ink, foram determinadas pela medição de sua absorvância na faixa visível ao UV. A Figura 35 apresenta a curva de absorvância relativa em função do comprimento de onda da luz incidente.

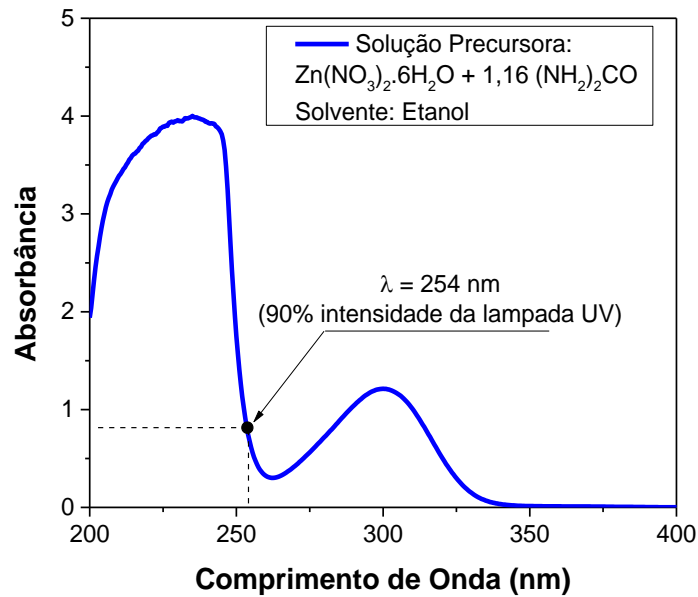


Figura 35 – Absorbância UV-Vis para a solução precursora de ZnO (ZnOPrec-Ink). O valor de  $\lambda = 254 \text{ nm}$  indica o valor do comprimento de onda emitido pela lâmpada UV utilizada no processo de foto-recozimento.

Os dados obtidos mostram que a solução precursora tem uma faixa de absorção na região UV, 200 – 400 nm, apresentando os principais picos em 234 e 300 nm. Como a lâmpada utilizada no processo de foto-recozimento emite fótons com comprimentos de onda com 254 nm (90%) e 185 nm (10%), com intensidade energética de  $75 \text{ mW.cm}^{-2}$  em 254 nm, espera-se que o tratamento com UV contribua para a degradação de resíduos orgânicos e diminua a temperatura necessária para a formação de redes metal-óxido-metal M-O-M [98].

#### *Espectroscopia Raman dos filmes obtidos a base de precursor via processo de foto-recozimento*

A influência da incidência da radiação UV nas propriedades ópticas dos filmes obtidos via impressão da solução precursora de ZnO, ZnOPrec-Ink tratados à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  foram estudadas por espectroscopia Raman e os resultados são apresentados na Figura 36.

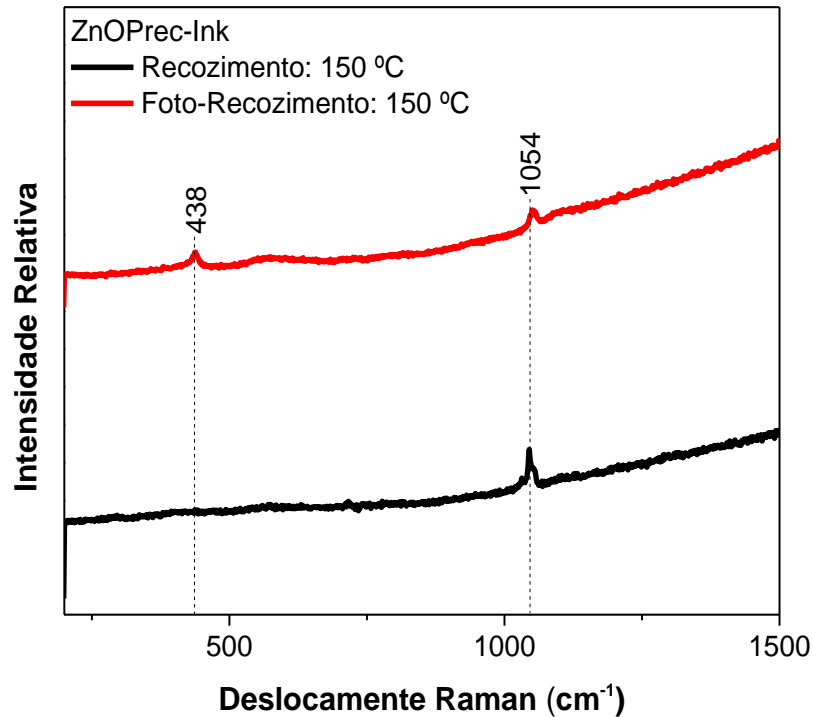


Figura 36 - Espectros Raman de filmes impressos à base de ZnO-Prec recozidos à 150 °C (linha preta) e foto-recozidos à 150 °C (linha vermelha).

Nos filmes tratados em temperaturas baixas (150 °C), nota-se uma redução da intensidade do pico em 1054  $\text{cm}^{-1}$  e o surgimento de um pico localizado em 438  $\text{cm}^{-1}$  quando o processo de recozimento é combinado com incidência de radiação UV. O pico em 1054  $\text{cm}^{-1}$  é característicos para a ureia [118, 119], componente presente na solução precursora, indicando a presença componentes nos filmes. O processo de foto-recozimento tem como consequência direta a redução da intensidade destes picos indicando que a radiação auxilia na degradação da ureia residual no filme. Outra consequência direta da incidência de radiação UV durante o recozimento dos filmes é o surgimento de um pico em 438  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao modo ótico  $E_2^{\text{High}}$ . Esse é um pico Raman característico para a fase hexagonal de wurtzita do ZnO [120, 121], o que não é observado nos filmes não tratados. Quando exposto à irradiação, fótons de UV fornecem energia para decomposição de parte dos resíduos orgânicos, moléculas de solvente e

grupos alcóxi (cadeias de carbono e hidrogênio ligado ao oxigênio), e ativa átomos metálicos e de oxigênio para facilitar a formação de redes M-O-M [98].

Em temperaturas de recozimento elevadas, 350 °C - Figura 37, é notada a permanência dos picos 438  $\text{cm}^{-1}$  bem como o surgimento dos picos 330, 378 e 578  $\text{cm}^{-1}$ . O pico a 330  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a  $E_2^{\text{High}} - E_2^{\text{baixo}}$  (processo multifônico) e é conhecido por ser um modo de vibração de segunda ordem que surge dos fônons da zona-limite [169]. Outro pico pequeno é observado a 378  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao modo A1 (TO). Além disso, um pico definido em 578  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído como o modo E1 (LO). A origem do modo E1 (LO) na dispersão Raman é explicada pela presença de impurezas e defeitos estruturais (vacâncias vagas de oxigênio) nas nanoestruturas de ZnO [168].

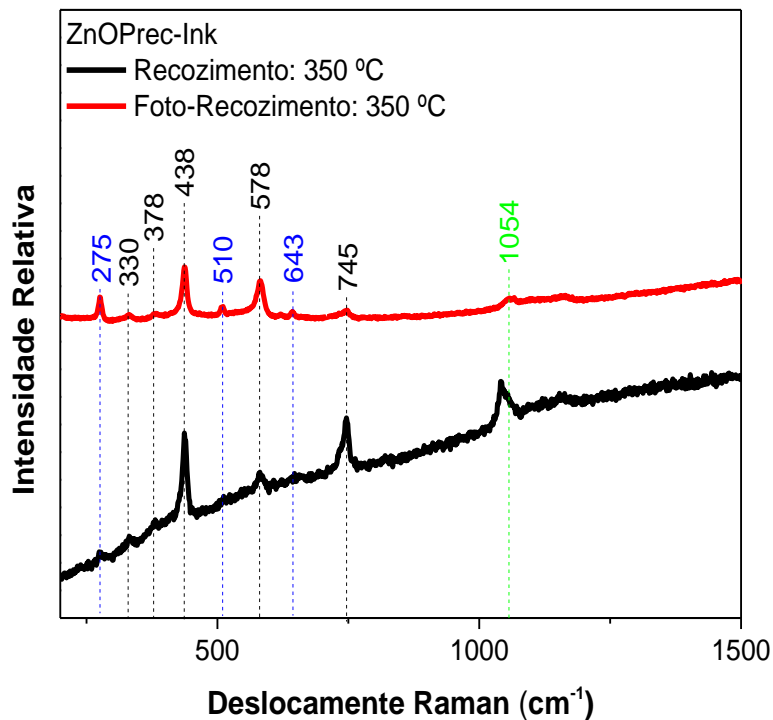


Figura 37 - Espectros Raman de filmes impressos recozidos à 350 °C (linha preta) e foto-recozidos à 350 °C (linha vermelha). Os números de onda em preto são as localizações dos picos caraterísticas da estrutura do ZnO. Os números em onda em azul são as localizações características dos picos vibracionais do nitrogênio.

Com o foto-recozimento observa-se uma maior definição dos picos característicos da estrutura do ZnO e uma redução do pico característico para a presença de ureia nos filmes em  $1054\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, os picos situados em 275, 510, 643 não pertencem à estrutura do ZnO [125–128] e estes são identificados como modos vibracionais locais relacionados ao nitrogênio indicando uma dopagem do ZnO com N (ZnO:N) [129-131]. Na literatura é observada esse processo de dopagem em filmes tratados à temperaturas superiores à  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob fluxo de nitrogênio [121, 124]. A presença de ureia na solução precursora, além de reagir exotermicamente como o nitrato de zinco, atua com uma “fonte” de nitrogênio para a dopagem. Estes resultados indicam que a radiação UV combinada com a recozimento à  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , além de promover a degradação do material orgânico remanescente nos filmes impressos e otimizar a formação de ZnO, contribui para a dopagem ZnO:N.

A solução S<sub>2</sub>, aplicada para a produção dos nos dispositivos EGT\_S<sub>2</sub>, tem como base nanopartículas dispersas na solução precursora de ZnO (nitrato de zinco + ureia solubilizados em etanol). De acordo com os resultados da espectroscopia Raman, o processo de foto-recozimento quebra as cadeias poliméricas em fragmentos menores facilitado a degradação dos mesmos e melhorando a condensação dos filmes [31, 118]. Visando a produção de dispositivos em baixas temperaturas, a radiação UV contribui para a decomposição de parte do residual orgânico remanescentes e induz a formação de uma “rede de partículas” de ZnO dispersas no volume de uma matriz formada por nanopartículas conectando-as. Em consequência, a incidência de radiação UV durante o tratamento térmico melhora o desempenho elétrico dos transistores, como foi apresentado na Tabela 8.

#### 5.4 Transístores Planares Impressos (IPGTs)

Os transístores planares impressos (IPGTs) são dispositivos em que o eletrodo de *gate* e o canal estão em um mesmo plano [180]. Nesses dispositivos, a corrente no canal é modulada por um campo elétrico aplicado lateralmente. A confecção dos três eletrodos em mesmo plano facilita o processo de produção usando técnicas de impressão. Por exemplo, simplesmente usando uma impressora jato de tinta e dois cartuchos imprime o transistor numa única etapa.

Neste capítulo é apresentada a caracterização IPGTs produzidos totalmente por técnicas de impressão. Eletrodos de carbono foram depositados via SCP. Os eletrodos de fonte, dreno e *gate*, com razões de aspectos (W/L) variando entre 1,66 e 5,00, foram impressos sobre substratos de vidro. Usou-se uma pasta de carbono (CRSN2644), adquiridas da SunChemical® para a deposição dos eletrodos. As deposições foram realizadas, de forma manual, em apenas uma única “passagem” mantendo constante a velocidade e pressão exercida sobre substrato. As camadas semicondutoras foram impressas via IJP, NP = 10, usando filmes semicondutores à base de ZnO\_NPs dispersas em precursor de óxido de zinco (solução S<sub>2</sub>). Os IPGTs foram tratados com foto-recozimento durante 1h e temperatura de 150 °C. A Figura 38 ilustra o processo de produção dos IPGTs apresentados neste capítulo.

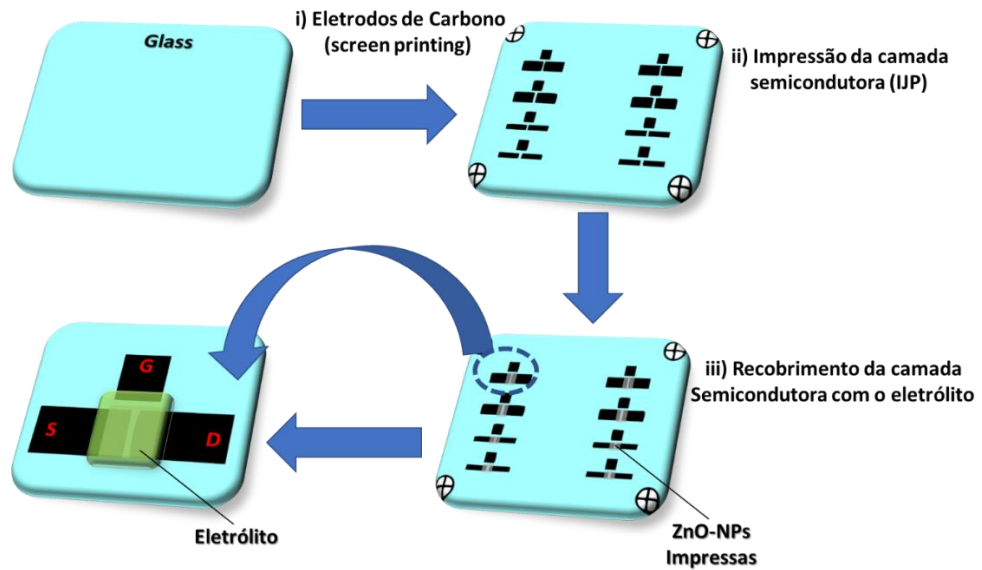


Figure 38 – Ilustração do processo de produção dos IPGTs impressos utilizando carbono como eletrodos.

Nas Figura 39A e B mostram-se curvas de transferência e saída, respectivamente, para um IPGT impresso. Percebe-se um comportamento semelhante aos EDLTs apresentados nas seções anteriores embora os IPGTs produzidos via impressão apresentam uma razão de aspecto (W/L) 120 vezes menor.

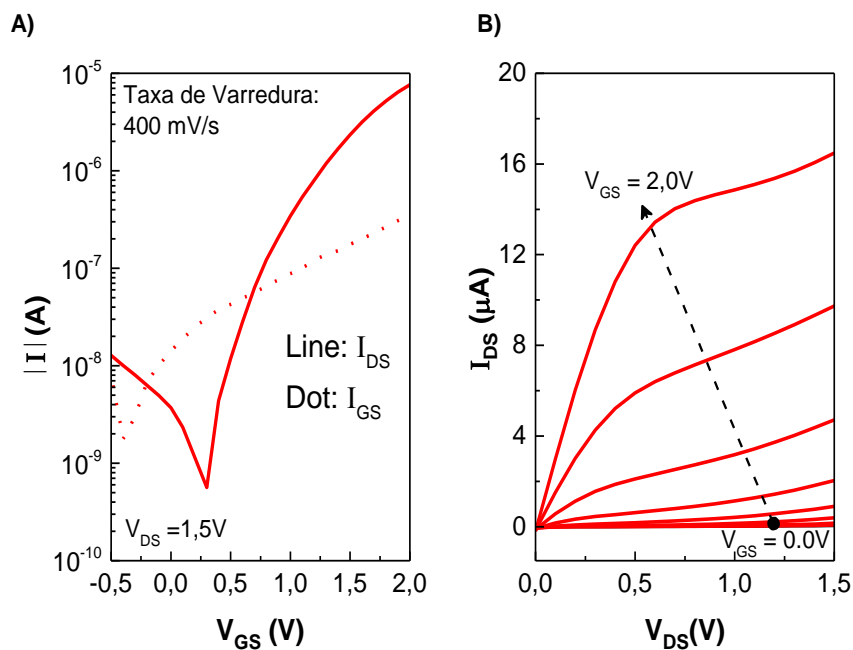


Figura 39A e B - Curvas de transferência e saída para um IPGT impressos sobre vidro utilizando carbono como eletrodos.

Curvas de transferência para os IPGTs com diferentes razões de aspectos são apresentadas na Figura 40A. Na Figura 40B são apresentadas as histereses (próxima de 0,1V) para IPGTs com  $W/L = 5$ .

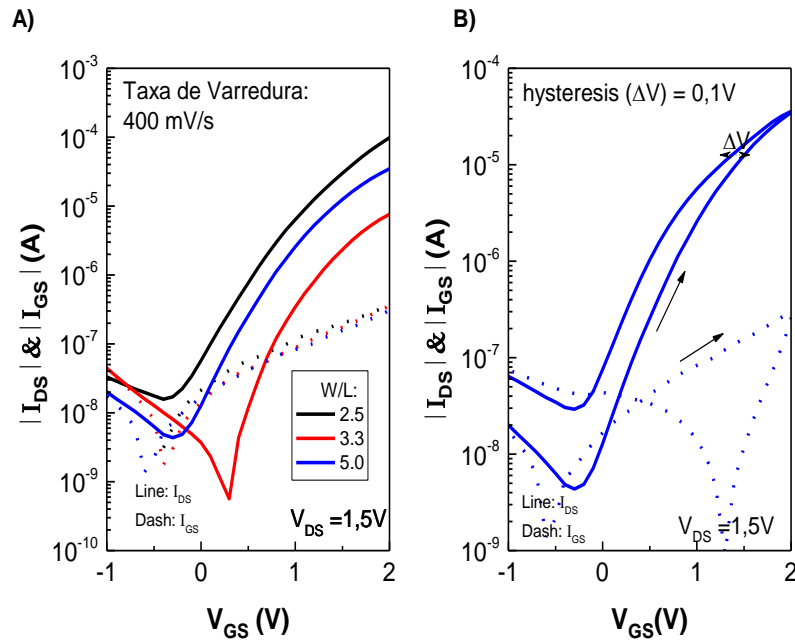


Figura 40A - Curvas de transferência para um IPGT impressos com diferentes razões de aspecto. B - Curvas de transferência para um IPGT impressos com razão de aspecto ( $W/L = 5$ ).

Os parâmetros elétricos obtidos para os IPGTs com diferentes razões de aspecto estão apresentados na Tabela 9 onde nota-se uma dependência linear de suas propriedades elétricas com a dimensões do canal.

Tabela 9 - Relação entre os parâmetros geométricos do canal dos IPGTs impressos com as propriedades elétricas dos dispositivos.

| W    | L   | W/L  | ON/OFF            | $V_T$ (V) | $g_m$ (mS) | SS (V. dec <sup>-1</sup> ) | $\mu$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|------|-----|------|-------------------|-----------|------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1000 | 200 | 5    | $6,6 \times 10^3$ | 0,81      | 0,17       | 0,42                       | 7,11                                                       |
| 1000 | 300 | 3,33 | $8,3 \times 10^3$ | 0,61      | 0,02       | 0,24                       | 1,20                                                       |
| 500  | 200 | 2,5  | $8,2 \times 10^3$ | 0,68      | 0,05       | 0,36                       | 3,70                                                       |

As Figuras 41A e B apresentam uma comparação entre curvas típicas de transístores para o dispositivo com  $W/L = 5$  operando com campos elétricos aplicados verticalmente (OPGTs)

e lateralmente (IPGTs). Para avaliar um campo elétrico vertical, usou-se uma tira de PET/ITO sobre o eletrólito e tocando o eletrodo de carbono, como é ilustrado no *inset* na Figura 41A.

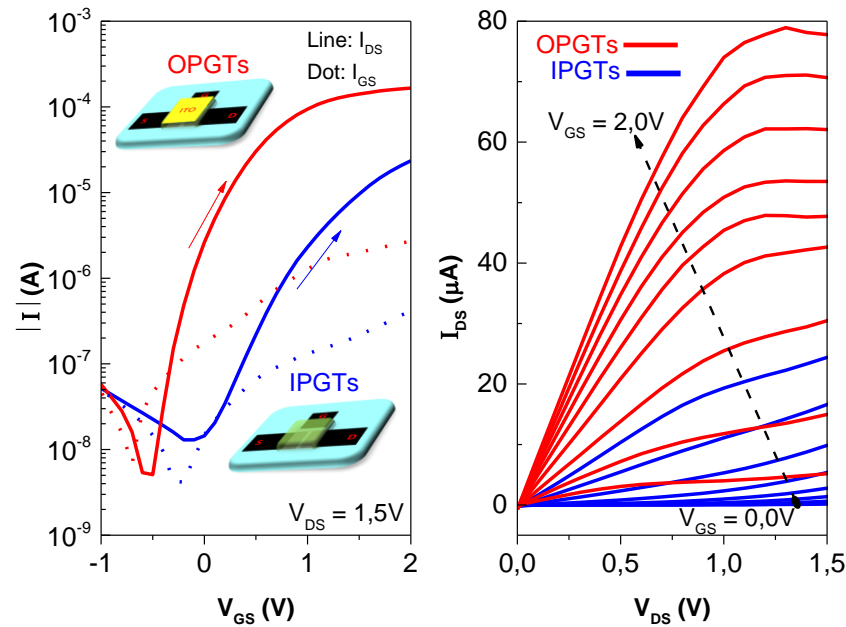


Figura 41A - Curvas de transferência para EDLTs impressos,  $W/L = 5$ , com campo elétrico aplicando verticalmente (OPGTs) e lateralmente (IPGTs). B – Curvas de saída para os dispositivos OPGTs e IPGTs.

A Tabela 10 mostra os parâmetros para ambos os tipos de dispositivos, IPGT e OPGT. Todos os parâmetros para os dois dispositivos são semelhantes, exceto a razão  $I_{on}/I_{off}$  e tensão limiar. O primeiro parâmetro é quase uma ordem de magnitude maior e o segundo é quatro vezes menor para os OPGTs, indicando o melhor desempenho elétrico dessa configuração. Infelizmente, porém, a corrente de fuga também é quase uma ordem de magnitude maior do que nos IPGTs. No entanto, os IPGTs são fáceis de fabricar e podem ser produzidos totalmente por técnicas de impressão.

Tabela 10 - Comparação entre as propriedades elétricas dos IPGTs e a direção do campo elétrico aplicado

| Campo Elétrico | ON/OFF             | $V_T$ (V) | $g_m$ (mS) | SS (V. dec <sup>-1</sup> ) | $\mu$ (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--------------------|-----------|------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|
| Lateral        | $6,60 \times 10^3$ | 0,81      | 0,17       | 0,42                       | 7,11                                                       |
| Vertical       | $3,07 \times 10^4$ | -0,14     | 0,13       | 0,13                       | 6,77                                                       |

Devido aos parâmetros elétricos de ambos os dispositivos serem equivalentes, principalmente para a mobilidade que atingiu valores em torno de  $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , o OPGT é bastante vantajoso, no entanto, os IPGTs são fáceis de fabricar, com a razão  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  em torno de  $10^4$ . Podemos concluir, considerando essas características, que a impressão de nanopartículas de ZnO dispersas em precursor de ZnO, solução S<sub>2</sub>, é uma boa alternativa para a impressão eletrônica em condições ambientais, sendo possível fazê-lo usando substratos flexíveis, descartáveis e ecológicos, como papel, por exemplo.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesta tese de doutorado apontam para a viabilidade de produção de transístores com técnicas de baixo custo, em baixa temperatura de processamento e totalmente por técnicas de impressão com tensões de funcionamento inferiores à 2,0V. Foram produzidos OECTs explorando a propriedade de transição entre os estados oxidados e reduzido de filmes à base de PEDOT:PSS obtidos via *screen printing* e *inkjet printing* sobre vidro e papel. Como esperado, dispositivos produzidos sobre o vidro apresentaram melhor performance com valores de corrente elétrica no estado ligado próximas de 1 mA, razão  $I_{on}/I_{off}$  acima de duas ordens de grandeza e uma amplificação de potência de 56 dB. Dentre os OECTs produzidos sobre papel, o obtido sobre o Lumi-Silk apresentou melhores valores dos parâmetros com uma amplificação de potência de 43,5 dB. A alta gramatura e densidade de superfície do papel Lumi-Silk fazem com que uma maior quantidade de tinta fique retida na superfície deste substrato resultando em uma maior modulação entre o estado oxidado e reduzido dos filmes de PEDOT:PSS impressos sobre ele. Os resultados obtidos para OECTs impressos sobre papel indicam uma possibilidade de aplicação destes dispositivos em embalagens inteligentes indo de encontro com os anseios da eletrônica de baixo custo e descartável.

EDLTs transparentes, os produzidos a partir de precursor de ZnO impressos via jato de tinta e recozidos à 350 °C apresentaram parâmetros de comparação,  $I_{on}$ ,  $I_{off}$ ,  $I_{on}/I_{off}$  e mobilidade superiores aos dos dispositivos à base de IGZO depositados via pulverização catódica. Além de valores pequenos de histereses mesmo sob elevadas taxas de varredura (1,0 V/s). Outra vantagem destes dispositivos é o uso da água e etanol como solventes que são atóxicos e de baixo custo. Uma limitação dos EDLTs produzidos à base de precursores óxidos é a alta temperatura de processo, 350 °C, o que inviabiliza a produção dos mesmos sob substratos flexíveis tal como o papel.

Filmes à base de nanopartículas de ZnO foram impressos como uma alternativa para a produção de EDLTs em baixa temperatura. A dispersão das nanopartículas em solução precursora de ZnO (nitrato de zinco + ureia) promoveu uma melhoria no desempenho elétrico dos EDLTs produzidos. Outro fator que interfere de forma positiva os parâmetros dos EDLTs à base nano partículas foi o foto-recozimento dos filmes. O recozimento dos filmes à 150 °C assistido por radiação UV resultou em valores de mobilidade duas vezes maiores em relação aos não tratados indicando, assim, uma eficácia no tratamento. Espectroscopia Raman para os filmes impressos mostrou que o processo de foto-recozimento contribui para degradação de resíduo orgânico nas soluções e para a formação de cristais de ZnO a partir de nanopartículas de ZnO. O processo de foto-recozimento nos filmes impressos a partir de precursor de ZnO promove uma maior degradação do residual orgânico, facilita a formação da rede metal-óxido-metal (M-O-M) e induz uma dopagem do óxido de zinco com nitrogênio (ZnO:N) em temperatura de 350 °C e sem fluxo de nitrogênio durante o processo.

Transístores totalmente impressos foram produzidos utilizando eletrodos de carbono depositados via *screen printing*. Estes EDLTs apresentaram mobilidades entre 1 e 7 cm<sup>2</sup>/Vs e se destacam pela simplicidade do processo de produção, evitando o uso de técnicas à vácuo para deposição dos eletrodos nem de altas temperaturas para a formação do filme semiconductor. Devido à baixa temperatura de processamento, estes dispositivos podem ser produzidos sobre substratos flexíveis tais como plásticos, tecidos e celulose.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] A. G. MacDiarmid, "Synthetic metals: a novel role for organic polymers," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, pp. 2581–2590, 2001.
- [2] G. Gelinck, P. Heremans, K. Nomoto, and T. D. Anthopoulos, "Organic transistors in optical displays and microelectronic applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 34, pp. 3778–3798, 2010.
- [3] D. Tobjörk, *Printed low-voltage organic transistors on plastics and paper*. 2012.
- [4] G. H. Gelinck *et al.*, "Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors," *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 106–110, 2004.
- [5] P. Andersson *et al.*, "Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 20, pp. 1460–1464, Oct. 2002.
- [6] J. Kawahara, P. A. Ersman, I. Engquist, and M. Berggren, "Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 3, pp. 469–474, Mar. 2012.
- [7] A. T. Vicente *et al.*, "Multifunctional cellulose-paper for light harvesting and smart sensing applications," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 13, pp. 3143–3181, 2018.
- [8] T. Unander and H. Nilsson, "Characterization of printed moisture sensors in packaging surveillance applications," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 9, no. 8, pp. 922–928, Aug. 2009.
- [9] A. Albrecht *et al.*, "Over-Stretching Tolerant Conductors on Rubber Films by Inkjet-Printing Silver Nanoparticles for Wearables," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, p. 1413, Dec. 2018.
- [10] J. Kastner *et al.*, "Silver-based reactive ink for inkjet-printing of conductive lines on textiles," *Microelectron. Eng.*, vol. 176, pp. 84–88, May 2017.
- [11] H. Sirringhaus, "Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers," *Science (80-. )*, vol. 280, no. 5370, pp. 1741–1744, Jun. 1998.
- [12] B. Crone *et al.*, "Electronic sensing of vapors with organic transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 15, pp. 2229–2231, Apr. 2001.
- [13] J. A. Rogers *et al.*, "Paper-like electronic displays: large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 98, no. 9, pp. 4835–40, Apr. 2001.
- [14] V. Subramanian *et al.*, "Progress toward development of all-printed RFID tags: Materials, processes, and devices," in *Proceedings of the IEEE*, 2005, vol. 93, no. 7, pp. 1330–1338.
- [15] N. C. van der Vaart *et al.*, "Towards large-area full-color active-matrix printed polymer OLED television," *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 13, no. 1, p. 9, 2005.
- [16] B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, "An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays," *Nature*, vol. 394, no. 6690, pp. 253–255, Jul. 1998.
- [17] H. Koezuka and A. Tsumura, "Field-effect transistor utilizing conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 28, no. 1–2, pp. 753–760, 1989.

- [18] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, no. 1, pp. 11–27, 2001.
- [19] U. Zschieschang *et al.*, "Flexible low-voltage organic transistors and circuits based on a high-mobility organic semiconductor with good air stability," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 982–985, 2010.
- [20] K. Tantisantisom, K. Jiramitmonkon, T. Jiemsakul, T. Chodjarusawad, and U. Asawapirom, "Ultraviolet Sensor Based on Organic/Inorganic Heterojunction between PEDOT:PSS and ZnO Nanoparticles Thin Films," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1131, pp. 157–162, 2015.
- [21] B. K. Sharma, N. Khare, and S. Ahmad, "A ZnO/PEDOT:PSS based inorganic/organic heterojunction," *Solid State Commun.*, vol. 149, no. 19–20, pp. 771–774, 2009.
- [22] E. M. C. Fortunato *et al.*, "Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 590–594, 2005.
- [23] H. Bong *et al.*, "High-mobility low-temperature ZnO transistors with low-voltage operation High-mobility low-temperature ZnO transistors with low-voltage operation," vol. 192115, no. 2010, pp. 2008–2011, 2013.
- [24] J. T. Carvalho *et al.*, "Fully printed zinc oxide electrolyte-gated transistors on paper," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, pp. 1–9, 2019.
- [25] B. Godbole, N. Badera, S. Shrivastava, D. Jain, and V. Ganesan, "Growth Mechanism of ZnO Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 02, no. 06, pp. 643–648, 2011.
- [26] B. Jaber and L. Laânab, "One step synthesis of ZnO nanoparticles in free organic medium: Structural and optical characterizations," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, no. 1, pp. 446–451, 2014.
- [27] X. Shen *et al.*, "Chemical anchoring of aminobenzoate onto the surface of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for synthesis of polyaniline/SnO<sub>2</sub> composite," *Synth. Met.*, vol. 196, pp. 20–26, Oct. 2014.
- [28] R. G. Melendez *et al.*, "On the Influence of Silver Nanoparticles Size in the Electrical Conductivity of PEDOT: PSS," *Mater. Sci. Forum*, vol. 644, no. MARCH, pp. 85–90, 2010.
- [29] A. Pimentel *et al.*, "Synthesis of long ZnO nanorods under microwave irradiation or conventional heating," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14629–14639, 2014.
- [30] H.-Y. Du, J. Wang, P.-J. Yao, Y.-W. Hao, and X.-G. Li, "Preparation of modified MWCNTs-doped PANI nanorods by oxygen plasma and their ammonia-sensing properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 9, pp. 3597–3604, Jan. 2013.
- [31] A. Manekkathodi, M. Y. Lu, C. W. Wang, and L. J. Chen, "Direct growth of aligned zinc oxide nanorods on paper substrates for low-cost flexible electronics," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 36, pp. 4059–4063, 2010.
- [32] A. Pimentel, A. Samouco, D. Nunes, A. Araújo, R. Martins, and E. Fortunato, "Ultra-fast microwave synthesis of ZnO nanorods on cellulose substrates for UV sensor applications," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 11, pp. 4–10, 2017.
- [33] C. Li *et al.*, "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 10, pp. 1613–1615, 2003.

- [34] Y. W. Heo *et al.*, “Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 12, pp. 2274–2276, 2004.
- [35] U. Bielecka, P. Lutsyk, K. Janus, J. Sworakowski, and W. Bartkowiak, “Effect of solution aging on morphology and electrical characteristics of regioregular P3HT FETs fabricated by spin coating and spray coating,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 12, no. 11, pp. 1768–1776, 2011.
- [36] D. Tobjörk and R. Österbacka, “Paper electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 17, pp. 1935–61, May 2011.
- [37] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. Kawazoe, “Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 198–200, no. PART 1, pp. 165–169, 1996.
- [38] P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, “The Effect of Deposition Conditions and Annealing on the Performance of High-Mobility GIZO TFTs,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, no. 9, p. H248, 2008.
- [39] P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, “Toward High-Performance Amorphous GIZO TFTs,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 3, p. H161, 2009.
- [40] H. A. Klasens and H. Koelmans, “A tin oxide field-effect transistor,” *Solid State Electron.*, vol. 7, no. 9, pp. 701–702, 1964.
- [41] E. Bozzoni and U. Mengali, “Comparison between the oscillating limiter and the first-order phase-locked loop,” *Proc. IEEE*, pp. 2094–2095, 1968.
- [42] J. S. Discrete, K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, and T. Kamiya, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, Nature, 2004.pdf>,” vol. 432, no. November, pp. 3383–3386, 2004.
- [43] R. L. Huffman, “Zno-channel thin-film transistors: Channel mobility,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 10, pp. 5813–5819, 2004.
- [44] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, “Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 7, pp. 1117–1119, 2003.
- [45] J. E. Lilienfeld, “METHOD AND APPARATUS FOR CONTROLLING ELECTRIC CURRENTS,” pp. 28–31, 1930.
- [46] J. E. Lilienfeld, “Amplifier for Electric Currents,” 1932.
- [47] L. J. Edgar, “Device For Controlling Electric Current,” 1928.
- [48] Q. H. Li, Q. Wan, Y. X. Liang, and T. H. Wang, “Electronic transport through individual ZnO nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 22, pp. 4556–4558, 2004.
- [49] J. S. McMurray, “Cardiothoracic surgical nursing Betsy A. Finkelmeier. Philadelphia: J.B. Lippincott, 1995, 484 pp,” *J. Vasc. Nurs.*, vol. 13, no. 4, p. 129, 1995.
- [50] P. Weimer, “The TFT A New Thin-Film Transistor,” *Proc. IRE*, vol. 50, no. 6, pp. 1462–1469, Jun. 1962.
- [51] D. A. Links, “Oxide Thin Film Transistors,” *Mater. Res.*, vol. 582, pp. 1243–1250, 2012.

- [52] J. F. Wager and R. Hoffman, "Thin, Fast, and Flexible," *IEEE Spectr.*, no. May, pp. 42–56, 2011.
- [53] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, and T. Kawai, "Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 3, pp. 1624–1630, 2003.
- [54] F. M. Hossain *et al.*, "Modeling and simulation of polycrystalline ZnO thin-film transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 12, pp. 7768–7777, 2003.
- [55] E. M. C. Fortunato *et al.*, "Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 13, pp. 2541–2543, 2004.
- [56] B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, and D. A. Keszler, "Spin-coated zinc oxide transparent transistors," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 36, p. L105, 2003.
- [57] E. M. C. Fortunato *et al.*, "Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 590–594, 2005.
- [58] H. S. Bae, M. H. Yoon, J. H. Kim, and S. Im, "Photodetecting properties of ZnO-based thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 25, pp. 5313–5315, 2003.
- [59] H. S. Bae and S. Im, "Ultraviolet detecting properties of ZnO-based thin film transistors," *Thin Solid Films*, vol. 469–470, no. SPEC. ISS., pp. 75–79, 2004.
- [60] Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, and J. G. Lu, "ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 5923–5925, 2004.
- [61] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor," *Science (80-. )*, vol. 300, no. 5623, pp. 1269–1272, 2003.
- [62] S.-J. Seo, C. G. Choi, Y. H. Hwang, and B.-S. Bae, "High performance solution-processed amorphous zinc tin oxide thin film transistor," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 3, p. 035106, 2008.
- [63] R. L. Hoffman, "Effects of channel stoichiometry and processing temperature on the electrical characteristics of zinc tin oxide thin-film transistors," *Solid. State. Electron.*, vol. 50, no. 5, pp. 784–787, 2006.
- [64] P. Görrn *et al.*, "Towards see-through displays: Fully transparent thin-film transistors driving transparent organic light-emitting diodes," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 738–741, 2006.
- [65] W. B. Jackson, R. L. Hoffman, and G. S. Herman, "High-performance flexible zinc tin oxide field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 19, pp. 1–3, 2005.
- [66] C. Park and D. A. Keszler, "Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 064505, no. 2005, pp. 1–5, 2005.
- [67] P. Barquinha, A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, "Influence of the semiconductor thickness on the electrical properties of transparent TFTs based on indium zinc oxide," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 9-20 SPEC. ISS., pp. 1749–1752, 2006.
- [68] B. Yaglioglu, H. Y. Yeom, R. Beresford, and D. C. Paine, "High-mobility amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 wt % ZnO thin film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, pp. 2004–2007, 2006.
- [69] D. C. Paine, B. Yaglioglu, Z. Beiley, and S. Lee, "Amorphous IZO-based transparent thin film

- transistors,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5894–5898, 2008.
- [70] A. Suresh, P. Wellenius, A. Dhawan, and J. Muth, “Room temperature pulsed laser deposited indium gallium zinc oxide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 12, p. 123512, 2007.
- [71] J. S. Park, J. K. Jeong, Y. G. Mo, H. D. Kim, and S. Il Kim, “Improvements in the device characteristics of amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors by Ar plasma treatment,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 26, pp. 2012–2015, 2007.
- [72] H. Lee *et al.*, “Effect of GaIn ratio on the optical and electrical properties of GaInZnO thin films grown on Si O<sub>2</sub> Si substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 9, pp. 2005–2008, 2007.
- [73] H. Hosono, K. Nomura, Y. Ogo, T. Uruga, and T. Kamiya, “Factors controlling electron transport properties in transparent amorphous oxide semiconductors,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 19–25, pp. 2796–2800, 2008.
- [74] T. Iwasaki *et al.*, “Combinatorial approach to thin-film transistors using multicomponent semiconductor channels: An application to amorphous oxide semiconductors in In-Ga-Zn-O system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 24, pp. 1–4, 2007.
- [75] R. Martins *et al.*, “Nanostructured silicon and its application to solar cells, position sensors and thin film transistors,” *Philos. Mag.*, vol. 89, no. 28–30, pp. 2699–2721, 2009.
- [76] H. Yan *et al.*, “A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 679–686, 2009.
- [77] H. N. Tsao *et al.*, “The influence of morphology on high-performance polymer field-effect transistors,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 209–212, 2009.
- [78] L. Xiao *et al.*, “Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 926–952, 2011.
- [79] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, and S. P. Williams, “Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 34, pp. 3839–3856, 2010.
- [80] D. H. Lee, Y. J. Chang, G. S. Herman, and C. H. Chang, “A general route to printable high-mobility transparent amorphous oxide semiconductors,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 6, pp. 843–847, 2007.
- [81] Y. T. Sihvonen, S. G. Parker, and D. R. Boyd, “Printable Insulated-Gate Field-Effect Transistors,” no. d, pp. 96–102.
- [82] Y. Ohya, T. Niwa, T. Ban, and Y. Takahashi, “Thin film transistor of ZnO fabricated by chemical solution deposition,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 40, no. 1, pp. 297–298, 2001.
- [83] H. Huang, B. Liang, Z. Liu, X. Wang, D. Chen, and G. Shen, “Metal oxide nanowire transistors,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 27, pp. 13428–13445, 2012.
- [84] H. J. Ha *et al.*, “Flexible low-voltage pentacene memory thin-film transistors with combustion-processable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric and Au nanoparticles,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 23, 2013.
- [85] Y. N. Liang *et al.*, “Effects of the morphology of inkjet printed zinc oxide (ZnO) on thin film transistor performance and seeded ZnO nanorod growth,” *Thin Solid Films*, vol. 544, pp. 509–514, 2013.

- [86] M. Epifani, E. Melissano, G. Pace, and M. Schioppa, "Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 115–123, 2007.
- [87] S. L. González-Cortés and F. E. Imbert, "Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS)," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 452, pp. 117–131, 2013.
- [88] R. Branquinho, D. Salueiro, L. Santos, P. Barquinha, R. Martins, and E. Fortunato, "Aqueous Combustion Synthesis of Aluminum Oxide Thin Films and Application as Gate Dielectric in GZTO Solution-Based TFTs," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 19538–19599, 2014.
- [89] M.-G. Kim, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti, and T. J. Marks, "Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 382–388, 2011.
- [90] R. Branquinho *et al.*, "Solution Combustion Synthesis : Applications in Oxide Electronics," no. October, 2016.
- [91] R. E. Van de Leest, "UV photo-annealing of thin sol-gel films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 86, no. 1–4, pp. 278–285, 1995.
- [92] S. C. Park *et al.*, "Advanced photo-annealing of indium zinc oxide films for thin-film transistors using pulse UV light," *J. Inf. Disp.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [93] Y. H. Hwang, S.-J. Seo, J.-H. Jeon, and B.-S. Bae, "Ultraviolet Photo-Annealing Process for Low Temperature Processed Sol-Gel Zinc Tin Oxide Thin Film Transistors," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 15, no. 4, p. H91, 2012.
- [94] B. Y. Su, S. Y. Chu, Y. Der Juang, and H. C. Chen, "High-performance low-temperature solution-processed InGaZnO thin-film transistors via ultraviolet-ozone photo-annealing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 19, 2013.
- [95] Ya-Hui Yang, S. S. Yang, Chen-Yen Kao, and Kan-San Chou, "Chemical and Electrical Properties of Low-Temperature Solution-Processed In–Ga–Zn–O Thin-Film Transistors," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 4, pp. 329–331, Apr. 2010.
- [96] Y. H. Yang, S. S. Yang, and K. Sen Chou, "Characteristic enhancement of solution-processed In-Ga-Zn oxide thin-film transistors by laser annealing," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 9, pp. 969–971, 2010.
- [97] A. Hardy and M. K. Van Bael, "Oxide electronics: Like wildfire.," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 340–1, May 2011.
- [98] Y. H. Kim *et al.*, "Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films," *Nature*, vol. 489, no. 7414, pp. 128–132, 2012.
- [99] T. Clark, J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson, and A. N. Parikh, "A new application of UV-ozone treatment the preparation of substrate-supported, mesoporous thin films," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 3879–3884, 2000.
- [100] H. Imai, A. Tominaga, H. Hirashima, M. Toki, and N. Asakuma, "Ultraviolet-reduced reduction and crystallization of indium oxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 203–207, 1999.
- [101] Y. M. Park, J. Daniel, M. Heeney, and A. Salleo, "Room-temperature fabrication of ultrathin oxide gate dielectrics for low-voltage operation of organic field-effect transistors," *Adv. Mater.*,

- vol. 23, no. 8, pp. 971–974, 2011.
- [102] S. Park *et al.*, “In-depth studies on rapid photochemical activation of various sol-gel metal oxide films for flexible transparent electronics,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 19, pp. 2807–2815, 2015.
- [103] Y. He, P. G. Boswell, P. Bühlmann, and T. P. Lodge, “Ion Gels by Self-Assembly of a Triblock Copolymer in an Ionic Liquid †,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4645–4652, May 2007.
- [104] D. Braga, M. Ha, W. Xie, and C. D. Frisbie, “Ultralow contact resistance in electrolyte-gated organic thin film transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 19, p. 193311, Nov. 2010.
- [105] H. Bong, W. H. Lee, D. Y. Lee, B. J. Kim, J. H. Cho, and K. Cho, “High-mobility low-temperature ZnO transistors with low-voltage operation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 19, p. 192115, May 2010.
- [106] J. T. Ye *et al.*, “Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 125–128, Feb. 2010.
- [107] M. Berggren and A. Richter-Dahlfors, “Organic Bioelectronics,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 20, pp. 3201–3213, Sep. 2007.
- [108] P. Andersson *et al.*, “Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 20, pp. 1460–1464, 2002.
- [109] J. Bausells, J. Carrabina, A. Errachid, and A. Merlos, “Ion-sensitive field-effect transistors fabricated in a commercial CMOS technology,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1–3, pp. 56–62, Sep. 1999.
- [110] T. G. Bäcklund, R. Österbacka, H. Stubb, J. Bobacka, and A. Ivaska, “Operating principle of polymer insulator organic thin-film transistors exposed to moisture,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 7, p. 074504, Oct. 2005.
- [111] J. Lee, L. G. Kaake, J. H. Cho, X.-Y. Zhu, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “Ion Gel-Gated Polymer Thin-Film Transistors: Operating Mechanism and Characterization of Gate Dielectric Capacitance, Switching Speed, and Stability,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 20, pp. 8972–8981, May 2009.
- [112] S. Dasgupta, R. Kruk, N. Mechau, and H. Hahn, “Inkjet printed, high mobility inorganic-oxide field effect transistors processed at room temperature,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9628–9638, 2011.
- [113] S. H. Kim *et al.*, “Electrolyte-gated transistors for organic and printed electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 13, pp. 1822–46, Apr. 2013.
- [114] W. H. Brattain and C. G. B. Garrett, “Experiments on the Interface between Germanium and an Electrolyte,” *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 34, no. 1, pp. 129–176, Jan. 1955.
- [115] S. Chao and M. S. Wrighton, “Solid-state microelectrochemistry: electrical characteristics of a solid-state microelectrochemical transistor based on poly(3-methylthiophene),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 7, pp. 2197–2199, Apr. 1987.
- [116] M. J. Panzer and C. D. Frisbie, “High carrier density and metallic conductivity in poly(3-hexylthiophene) achieved by electrostatic charge injection,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1051–1056, 2006.

- [117] †,‡,§ Anshu Gaur, ‡,§ and John A. Rogers, and ‡ Moonsub Shim\*, “Polymer Electrolyte Gating of Carbon Nanotube Network Transistors,” 2005.
- [118] M. J. Panzer, C. R. Newman, and C. D. Frisbie, “Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 10, p. 103503, Mar. 2005.
- [119] L. Herlogsson *et al.*, “Low-Voltage Polymer Field-Effect Transistors Gated via a Proton Conductor,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 97–101, Jan. 2007.
- [120] W. Dou, J. Sun, J. Jiang, A. Lu, and Q. Wan, “Low-Voltage Oxide Homojunction Electric-Double-Layer Transistors Gated by Ion-Incorporated Inorganic Solid Electrolytes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 11, p. 110201, Nov. 2010.
- [121] J. H. Cho, J. Lee, Y. He, B. S. Kim, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, “High-Capacitance Ion Gel Gate Dielectrics with Faster Polarization Response Times for Organic Thin Film Transistors,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 686–690, Feb. 2008.
- [122] A. Malti, E. O. Gabrielsson, M. Berggren, and X. Crispin, “Ultra-low voltage air-stable polyelectrolyte gated n-type organic thin film transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 6, p. 063305, Aug. 2011.
- [123] M. Gsänger *et al.*, “High-Performance Organic Thin-Film Transistors of J-Stacked Squaraine Dyes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 6, pp. 2351–2362, Feb. 2014.
- [124] A. C. Tickle, *Thin-Film Transistors: A New Approach to Microelectronics*. New York: Wiley, 1969.
- [125] P. Grey *et al.*, “Handwritten Oxide Electronics on Paper,” *Adv. Mater. Technol.*, vol. 2, no. 6, 2017.
- [126] R. Martins *et al.*, “Papertronics: Multigate paper transistor for multifunction applications,” *Appl. Mater. Today*, vol. 12, pp. 402–414, 2018.
- [127] D. Gaspar, J. Martins, P. Bahubalindrani, L. Pereira, E. Fortunato, and R. Martins, “Planar Dual-Gate Paper/Oxide Field Effect Transistors as Universal Logic Gates,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 1–8, 2018.
- [128] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, and E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*. 2012.
- [129] S. M. Sze and W. SHOCKLEY, “A Unipolar ‘Field-Effect’ Transistor,” *Semicond. Devices Pioneer. Pap.*, pp. 473–484, 1991.
- [130] S.-T. W. Jiun-Haw Lee, David N. Liu, *Introduction to Flat Panel Displays*. Wiley, 2008.
- [131] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization: Third Edition*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [132] P. Barquinha, “Transparent oxide thin-film transistors: production, characterization and integration,” *Fac. Ciências e Tecnol.*, 2010.
- [133] E. S. Yang, *Microelectronic devices*. New York .: McGraw-Hill, 1988.
- [134] G. G. M. Georges Hadziioannou, *Semiconducting Polymers*, 2nd Editio. Wiley-VCH, 2007.

- [135] R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, "ZnO-based transparent thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 5, pp. 733–735, Feb. 2003.
- [136] M. J. Panzer and C. D. Frisbie, "Exploiting ionic coupling in electronic devices: Electrolyte-gated organic field-effect transistors," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 16, pp. 3176–3180, 2008.
- [137] L. Herlogsson, Y. Noh, N. Zhao, X. Crispin, H. Sirringhaus, and M. Berggren, "Downscaling of Organic Field-Effect Transistors with a Polyelectrolyte Gate Insulator," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 24, pp. 4708–4713, Dec. 2008.
- [138] A. S. Dhoot, J. D. Yuen, M. Heeney, I. McCulloch, D. Moses, and A. J. Heeger, "Beyond the metal-insulator transition in polymer electrolyte gated polymer field-effect transistors," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, no. 32, pp. 11834–11837, Aug. 2006.
- [139] K. H. Lee, S. Zhang, T. P. Lodge, and C. D. Frisbie, "Electrical Impedance of Spin-Coatable Ion Gel Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 13, pp. 3315–3321, Apr. 2011.
- [140] J. Kawahara, P. A. Ersman, K. Katoh, and M. Berggren, "Fast-switching printed organic electrochemical transistors including electronic vias through plastic and paper substrates," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 60, no. 6, pp. 2052–2056, 2013.
- [141] P. Andersson, R. Forchheimer, P. Tehrani, and M. Berggren, "Printable All-Organic Electrochromic Active-Matrix Displays," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3074–3082, Nov. 2007.
- [142] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 481–494, 2000.
- [143] A. Rostami and M. S. Taylor, "Polymers for anion recognition and sensing," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 1, pp. 21–34, 2012.
- [144] F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys, "Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene): Conductive coatings, technical applications and properties," *Macromol. Symp.*, vol. 100, no. 1, pp. 169–173, 1995.
- [145] T. Stöcker, A. Köhler, and R. Moos, "Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 14, pp. 976–983, 2012.
- [146] K. Lim *et al.*, "The enhancement of electrical and optical properties of PEDOT:PSS using one-step dynamic etching for flexible application," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 8, pp. 1849–1855, 2014.
- [147] M. S. Sze and K. K. Ng, "MOSFETs," *Phys. Semicond. Devices*, pp. 293–383, 2007.
- [148] Y. J. Lin *et al.*, "Organic thin film transistor by using polymer electrolyte to modulate the conductivity of conjugated polymer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, pp. 1–4, 2006.
- [149] D. A. Bernardis and G. G. Malliaras, "Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 3538–3544, Nov. 2007.
- [150] R. M. Morais, M. S. Klem, M. S. Ozório, T. C. Gomes, and N. Alves, "Roughness influence on the sheet resistance of the PEDOT:PSS printed on paper," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 254–260, Feb. 2018.
- [151] I. Cunha *et al.*, "Reusable Cellulose-Based Hydrogel Sticker Film Applied as Gate Dielectric in

- Paper Electrolyte-Gated Transistors,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 16, 2017.
- [152] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. 2011.
- [153] D. Nilsson, *An Organic Electrochemical Transistor for Printed Sensors and Logic*, no. 921. 2005.
- [154] P. Andersson Ersman, D. Nilsson, J. Kawahara, G. Gustafsson, and M. Berggren, “Fast-switching all-printed organic electrochemical transistors,” *Org. Electron.*, vol. 14, no. 5, pp. 1276–1280, May 2013.
- [155] T. Yokota *et al.*, “Low-voltage organic transistor with subfemtoliter inkjet source–drain contacts,” *MRS Commun.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–6, Nov. 2011.
- [156] H. Klauk, U. Zschieschang, and M. Halik, “Low-voltage organic thin-film transistors with large transconductance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, p. 074514, Oct. 2007.
- [157] J. H. Cho *et al.*, “Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 900–906, 2008.
- [158] D. Khodagholy *et al.*, “High transconductance organic electrochemical transistors,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–6, 2013.
- [159] D. Khodagholy *et al.*, “In vivo recordings of brain activity using organic transistors,” *Nat. Commun.*, vol. 4, 2013.
- [160] R. M. Morais, M. S. Klem, M. S. Ozório, T. C. Gomes, and N. Alves, “Roughness influence on the sheet resistance of the PEDOT:PSS printed on paper,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 254–260, Feb. 2018.
- [161] R. A. Marcus, “Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture),” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 32, no. 8, pp. 1111–1121, Aug. 1993.
- [162] K. Tybrandt, K. C. Larsson, A. Richter-Dahlfors, and M. Berggren, “Ion bipolar junction transistors,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 107, no. 22, pp. 9929–9932, Jun. 2010.
- [163] J. Rivnay, R. M. Owens, and G. G. Malliaras, “The Rise of Organic Bioelectronics,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 679–685, Jan. 2014.
- [164] R. Branquinho *et al.*, “Towards environmental friendly solution-based ZTO/AlO<sub>x</sub>TFTs,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 2, p. 24007, 2015.
- [165] W. A. Marmisollé, “Quantification of Urea in Ethanol by Raman Spectroscopy Quantification of Urea in Ethanol by Raman Spectroscopy,” no. January 2017, 2018.
- [166] A. Saini *et al.*, “Axonic Au Tips Induced Enhancement in Raman Spectra and Biomolecular Sensing,” *Plasmonics*, vol. 10, no. 3, pp. 617–623, 2015.
- [167] B. Yang, P. Feng, A. Kumar, R. S. Katiyar, and M. Achermann, “Structural and optical properties of N-doped ZnO nanorod arrays,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 19, 2009.
- [168] C. Li, Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Ai, and J. Zhang, “Raman and excitonic photoluminescence characterizations of ZnO star-shaped nanocrystals,” *J. Lumin.*, vol. 122–123, no. 1–2, pp. 415–417, 2007.

- [169] S. J. Chen, Y. C. Liu, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, and X. W. Fan, "Photoluminescence and Raman behaviors of ZnO nanostructures with different morphologies," *J. Cryst. Growth*, vol. 289, no. 1, pp. 55–58, 2006.
- [170] L. P. Etcheverry, W. H. Flores, D. L. da Silva, and E. C. Moreira, "Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures," *Mater. Res.*, vol. 21, no. 2, pp. 1–7, 2018.
- [171] N. Uekawa, A. Yamazaki, S. Ishii, T. Kojima, and K. Kakegawa, "Synthesis of a stable sol of ZnO nanoparticles by low-temperature heating of Zn(OH)<sub>2</sub> in ethylene glycol containing Zn<sup>2+</sup> ions," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 118, no. 1374, pp. 96–101, 2010.
- [172] N. Thaweesaeng, S. Supankit, W. Techidheera, and W. Pecharapa, "Structure properties of as-synthesized Cu-doped ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation method," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 682–688, 2013.
- [173] J. Martínez-Juárez, J. Díaz-Reyes, G. Juárez-Díaz, R. Galeazzi, and M. Galvan-Arellano, "Optical and structural characterization of ZnO films deposited by chemical bath and activated by means of microwaves," *Mater. Sci. Forum*, vol. 636–637, pp. 411–417, 2010.
- [174] A. Kaschner *et al.*, "Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 11, pp. 1909–1911, 2002.
- [175] J. Lu, Q. Zhang, J. Wang, F. Saito, and M. Uchida, "Synthesis of N-Doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO-urea mixture," *Powder Technol.*, vol. 162, no. 1, pp. 33–37, 2006.
- [176] L. L. Kerr, X. Li, M. Canepa, and A. J. Sommer, "Raman analysis of nitrogen doped ZnO," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5282–5286, 2007.
- [177] M. C. T. Xuan, T. N. Tran, C. Botto, T. A. Ha, T. L. Nguyen, and T. K. Le, "Zinc-containing precursor dependence of hydrothermal method for the synthesis of N-doped ZnO photocatalysts," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–10, 2019.
- [178] E. Carlos, R. Branquinho, A. Kiazadeh, P. Barquinha, R. Martins, and E. Fortunato, "UV-Mediated Photochemical Treatment for Low-Temperature Oxide-Based Thin-Film Transistors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 45, pp. 31100–31108, 2016.
- [179] J. Leppäniemi, K. Eiroma, H. Majumdar, and A. Alastalo, "Far-UV Annealed Inkjet-Printed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Layers for Thin-Film Transistors on a Flexible Polyethylene Naphthalate Substrate," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 8774–8782, 2017.
- [180] A. D. Wieck and K. Ploog, "In-plane-gated quantum wire transistor fabricated with directly written focused ion beams," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 10, pp. 928–930, 1990.