

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAMPUS BAURU

LUÍZ GUSTAVO SIMÃO ALBANO

**ESTUDO DE MATERIAIS E DISPOSITIVOS PARA ELETRÔNICA
ORGÂNICA**

BAURU

2018

LUÍZ GUSTAVO SIMÃO ALBANO

**ESTUDO DE MATERIAIS E DISPOSITIVOS PARA ELETRÔNICA
ORGÂNICA**

Tese 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 Ciências dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff.

BAURU

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Albano, Luiz Gustavo Simão.

Estudo de materiais e dispositivos para eletrônica orgânica / Luiz Gustavo Simão Albano, 2018
203 f. : il.

Orientador: Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

1. Eletrônica orgânica. 2. Transistores verticais. 3. Nanofios de prata. 4. Melanina. 5. Filtros ultravioleta. 6. Capacitores orgânicos transparentes. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LUÍZ GUSTAVO SIMÃO ALBANO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 09:00 horas, no(a) Auditório da Biblioteca da UNESP/Campus de Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Prof. Dr. MARCELO MULATO do(a) Departamento de Física e Matemática / UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LUÍZ GUSTAVO SIMÃO ALBANO, intitulada **Estudo de Materiais e Dispositivos para Eletrônica Orgânica**. 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. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF

Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA

Prof. Dr. CARLOS CÉSAR BOF BUFON

Prof. Dr. MARCELO MULATO

Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Cleusa e Luis, por todo amor, apoio e compreensão dedicados a mim durante
a realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por sempre ter me dado forças e inteligência para superar todos os obstáculos e tornar este trabalho possível.

Aos meus pais, Cleusa e Luis, por sempre me apoiarem e fornecerem condições para que meu estudo fosse possível, além de todo amor, carinho e atenção dedicados a mim. Agradeço também à minha irmã Carolina, por todo amor, carinho, companheirismo e trocas de experiências durante todo esse tempo.

À minha namorada Luciana, por sempre estar ao meu lado. Por todo carinho, amor, paciência e companheirismo, além da troca de experiências e parceria acadêmica.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, orientador deste trabalho, pela confiança depositada em mim, pelo exemplo a ser seguido, além das inúmeras discussões científicas, oportunidades e ensinamentos oferecidos desde a época de minha iniciação científica.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos, Oswaldo Nunes-Neto, Mirko Congiu, João Vitor Paulin, Bruna Bregadiolli, Silvia Fernandes, Marcus Vismara e Juliana Floriano pelas discussões sempre produtivas, pela convivência e pelo ambiente de trabalho sempre harmonioso.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva por toda liberdade e confiança em sempre disponibilizar seu laboratório, em especial, o sistema de evaporação a vácuo para eletrodos metálicos.

Ao Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela disponibilidade do sistema de evaporação a vácuo para semicondutores orgânicos.

Aos demais amigos e colegas do POSMAT, além de funcionários e técnicos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Clara Santato (École Polytechnique de Montréal) pela recepção, apoio, inúmeras discussões científicas e ensinamentos durante minha estadia em Montréal, Canadá. Agradeço também pelas conversas informais que me ajudaram a superar certos obstáculos durante minha estadia.

Ao Prof. Dr. Fabio Cicoira (École Polytechnique de Montréal) e a Prof^a. Dr^a. Francesca Soavi (Università di Bologna) pelo apoio e discussões científicas acerca do trabalho realizado durante meu estágio no exterior.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Eletroativos Avançados (École Polytechnique de Montréal), em especial, Prajwal Kumar, Tian Lan e Francis Quenneville, pela amizade, companheirismo e troca de experiências durante minha estadia em Montréal. Agradeço também aos técnicos e funcionários da École Polytechnique de Montréal que de alguma forma contribuíram para a realização do meu trabalho.

À agência de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa concedida no país (2013/09963-6) vinculada com o projeto temático CEPID (2013/07296-2), além da bolsa concedida para realização de estágio de pesquisa no exterior (2014/25332-9), os quais foram fundamentais para a realização deste trabalho.

ALBANO, L. G. S. **Estudo de Materiais e Dispositivos para Eletrônica Orgânica**. 2018. 203 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RESUMO

Atualmente, a eletrônica baseada em materiais orgânicos vem ganhando visibilidade no cenário científico e tecnológico devido à alta flexibilidade mecânica e baixo custo desses materiais. A fabricação de dispositivos eletrônicos baseados em materiais orgânicos e técnicas de baixo custo é um desafio pertinente e atual. Os transistores merecem destaque por serem a base da tecnologia atual. Em especial, uma arquitetura vertical comumente conhecida como VOFET (Transistor Orgânico de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical) vem sendo explorada nos últimos anos. Entretanto, um problema comum em VOFETs é o eletrodo intermediário, o qual deve ser permeável a campos elétricos e apresentar baixa resistência de folha utilizando técnicas com baixo custo de produção. Desta forma, na primeira parte deste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um eletrodo intermediário baseado em nanofios de prata utilizando a técnica de baixo custo conhecida como *Mayer rod-coating*. Os eletrodos otimizados foram aplicados em dispositivos VOFETs, resultando em transistores com densidades de corrente de $2,5 \text{ mA/cm}^2$ e razão on/off de 5×10^3 , utilizando tensões de operação de até 2 V. Além dos semicondutores orgânicos comumente sintetizados, corantes naturais também vêm sendo explorados para aplicações em dispositivos eletrônicos. Dentre eles, a melanina desperta atenção por ser um pigmento natural encontrado em vários sistemas biológicos. No corpo humano a melanina é responsável por funções como pigmentação, fotoproteção e termoregulação. Suas características de transporte em função da umidade associada à sua alta biocompatibilidade, tem originado considerável interesse para aplicações em dispositivos eletrônicos. Apesar de suas vantagens, quando extraída *in vivo* a melanina

apresenta considerável irregularidade estrutural e pouca solubilidade, sendo necessário o desenvolvimento de rotas sintéticas para a obtenção de filmes finos de qualidade. Assim, na segunda parte deste trabalho, foi explorada a obtenção de filmes finos de melanina para aplicações na eletrônica orgânica. Os resultados obtidos permitiram a aplicação desse material em transistores eletroquímicos. Além disso, um estudo considerando diferentes condições de umidade relativa e pHs permitiu mostrar que sua condutividade é governada pela reação de comproporcionamento. Na terceira parte deste trabalho, foi estudada a fabricação de filmes finos utilizando diferentes porcentagens de melanina em matrizes de álcool polivinílico, para simultâneas aplicações como filtros protetores de radiação ultravioleta e capacitores orgânicos transparentes. Os filmes finos fabricados apresentaram excelente desempenho contra os raios UVA, bloqueando 100 % dos raios incidentes, além de funcionar de forma simultânea como capacitores orgânicos transparentes utilizando nanofios de prata como eletrodos. A integração dos filtros com a eletrônica orgânica permite futuras aplicações desse sistema em janelas ópticas inteligentes. Na última parte deste trabalho, foi estudada a reticulação de cadeias poliméricas do álcool polivinílico através inserção da melanina com intuito de substituir o dicromato de amônio, tradicionalmente utilizado na reticulação do polímero. Os resultados obtidos mostraram que os filmes finos com 0,5 % de melanina apresentaram uma redução na densidade de corrente de quase duas ordens de magnitude em comparação com os filmes finos de álcool polivinílico, comportamento similar quando a reticulação é realizada com dicromato de amônio. Os resultados obtidos neste trabalho mostram a possibilidade de fabricar dispositivos eletrônicos baseados em materiais orgânicos e técnicas de baixo custo. O uso da melanina mostra ser uma alternativa interessante, pois além de sua alta biocompatibilidade, este material pode desempenhar diferentes funções em dispositivos eletrônicos.

Palavras chave: eletrônica orgânica, transistores verticais, nanofios de prata, melanina, filtros ultravioleta, capacitores orgânicos transparentes.

ALBANO, L. G. S. **Study of Materials and Devices for Organic Electronics**. 2018. 203 p.
Thesis (PhD in Materials Science and Technology) - UNESP, School of Sciences, Bauru,
2018.

ABSTRACT

Currently, electronics based on organic materials has been acquiring visibility in the scientific and technological scenario due to the high mechanical flexibility and low-cost of these materials. The fabrication of electronic devices based on organic materials and low-cost techniques is a relevant and current challenge. Transistors deserve attention because they are the base of our current technology. In particular, a vertical architecture commonly known as VOFET (Vertical Organic Field Effect Transistor) has been explored in recent years. However, a common issue in VOFET structure is the intermediate electrode, which must be permeable to electric fields with low sheet resistance using low-cost production techniques. Thus, in the first part of this work, the development of an intermediate electrode based on silver nanowires using the low-cost technique known as Mayer rod-coating is presented. The optimized electrodes were applied in VOFETs, resulting in devices with current densities of 2.5 mA/cm^2 and on/off ratio of 5×10^3 , using operating voltages up to 2 V. Apart from the organic semiconductors commonly synthesized, natural dyes are also being explored in organic electronics. Among them, melanin deserves attention because it is a natural pigment found in several biological systems. In the human body melanin is responsible for functions such as pigmentation, photoprotection and thermoregulation. The humidity-dependent electrical response associated with the high biocompatibility has provided considerable interest for applications in electronic devices. However, melanin when extracted *in vivo* presents considerable structural irregularity and low solubility. In this way, the development of synthetic routes to obtain thin films with quality has been considered. Thus, in the second

part of this work, the fabrication of melanin thin films was explored for applications in organic electronics. The results obtained allowed the application of melanin thin films in electrochemical transistors. In addition, a study considering different conditions of relative humidity allowed observe that its electronic conductivity is governed by the comproportionation reaction. In the third part of this work, the fabrication of poly(vinyl alcohol) thin films with different percentages of melanin were studied for simultaneously applications as ultraviolet filters and transparent organic capacitors. The thin films fabricated presented good performance against UVA radiation, blocking 100 % of the incident rays and working as transparent organic capacitors using silver nanowires as electrode. The integration of the filters with organic electronics allows future applications of this system in smart windows. In the last part of this work, the crosslinking of poly(vinyl alcohol) polymer chains through melanin incorporation was studied in order to replace ammonium dichromate. Ammonium dichromate is traditionally used in the poly(vinyl alcohol) crosslinking process. The results showed that the thin films with 0.5 % of melanin presented a reduction factor of almost 100 in current density when compared to the neat thin films, similar behavior when the crosslinking is performed with inorganic materials. The results obtained in this work showed the possibility to fabricate electronic devices based on organic materials and low-cost techniques. In addition, the use of melanin is an interesting alternative due to the fact that this material has high biocompatibility and can perform different functions in electronic devices.

Keywords: organic electronics, vertical transistors, silver nanowires, melanin, ultraviolet filters, transparent organic capacitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Número de transistores e velocidade de processamento de microprocessadores desenvolvidos nas últimas décadas. Adaptada de: (WALDROP, 2016).....	3
Figura 1.2 - Quadro comparativo entre Lei de Moore e eletrônica orgânica. Adaptada de: (RIVERA; TEIXEIRA, 2014).....	4
Figura 2.1 - Possíveis arquiteturas de OFETs: (a) eletrodos fonte e dreno sobre o semicondutor; (b) eletrodos fonte e dreno sobre a camada dielétrica. Adaptada de: (MACHADO, 2011).....	12
Figura 2.2 - OFET utilizando o P3HT como semicondutor e cr-PVA (álcool polivinílico reticulado) como isolante: (a) curva de saída; (b) curva de transferência. Adaptada de: (MACHADO; HUMMELGEN, 2012).....	14
Figura 2.3 - Estrutura básica de um dispositivo VOFET. Adaptada de: (MA; YANG, 2004).....	15
Figura 2.4 - Barreira Schottky na interface fonte/semicondutor para VOFETs utilizando semicondutor tipo n: (a) dispositivo no estado off; (b) dispositivo no estado on. Adaptada de: (MA; YANG, 2004).....	17
Figura 2.5 - Curvas características de dispositivos VOFETs: (a) curva de saída para dispositivos utilizando filme fino de Sn (~40 nm) como eletrodo intermediário. Adaptada de: (KVITSCHAL; CRUZ-CRUZ; HÜMMELGEN, 2015); (b) curva de saída de dispositivos utilizando filme fino de ITO (~15 nm) como eletrodo intermediário: Adaptada de: (HU; ZHENG; JIANG, 2017); (c) curva de transferência do VOFET apresentado em (a).....	19
Figura 2.6 - AgNWs depositados no substrato PET utilizando <i>Mayer rod-coating</i> #10. Adaptada de: (LIU; YU, 2011).....	24
Figura 2.7 - Densidade Gaussiana de estados para um semicondutor orgânico. Retirado de: (SERBENA, 2005).....	25
Figura 2.8 - Estrutura molecular de semicondutores orgânicos: (a) fulereno C ₆₀ . Adaptada de: (DIEDERICH; GÓMEZ-LÓPEZ, 1999); (b) P3HT. Adaptada de: (MACHADO, 2011).....	26
Figura 2.9 - (a) Filmes de PVA e cr-PVA depositados por <i>spin-coating</i> ; (b) dispositivos na configuração sanduíche para caracterização elétrica do cr-PVA.....	29
Figura 2.10 - Deposição por <i>Mayer rod-coating</i> : (a) imagem ilustrativa, adaptada de: www.holoeast.com ; (b) deposição de solução polimérica em substrato flexível, fonte: www.rdspecialties.com	30
Figura 2.11 - Dispositivos VOFETs com AgNWs como eletrodo intermediário: (a) ilustração 3D; (b) fotografia do dispositivo VOFET.....	31
Figura 2.12 - Representação dos eletrodos para caracterização elétrica dos transistores: (a) OFET; (b) VOFET utilizando o eletrodo intermediário como eletrodo fonte.....	34
Figura 2.13 - Representação do circuito utilizado para a caracterização AC dos dispositivos VOFETs.....	34

Figura 2.14 - Microscopia óptica de filmes finos: (a) PVA; (b) cr-PVA.....	35
Figura 2.15 - Microscopia óptica confocal no modo topografia 3D de filmes finos: (a) PVA com rugosidade quadrática média de $1,5 \pm 0,6$ nm ; (b) cr-PVA com rugosidade quadrática média de $0,8 \pm 0,2$ nm nm.....	36
Figura 2.16 - Perfil de espessura obtido para filmes finos: (a) PVA; (b) cr-PVA.....	36
Figura 2.17 - Espectro de FTIR para o PVA e cr-PVA.....	37
Figura 2.18 - Caracterização térmica: (a) TG e DTG para o PVA; (b) TG e DTG para o cr-PVA.....	39
Figura 2.19 - Densidade de corrente (J) vs tensão (V) para dispositivos Al/PVA (ou cr-PVA)/Al com $0,04$ cm ² de área ativa.....	40
Figura 2.20 - Impedâncias em função da frequência para Al/dielétrico/Al com $0,04$ cm ² de área ativa como capacitor em paralelo com uma resistência de 100 k Ω : (a) PVA; (b) cr-PVA. Medidas foram realizadas em 0 V.....	41
Figura 2.21 - AgNWs depositado por <i>Mayer rod-coating</i> (1 deposição): (a) curva Rs vs tempo a 120 °C; (b) imagem obtida por microscopia óptica confocal.....	43
Figura 2.22 - AgNWs depositado por <i>Mayer rod-coating</i> (2 deposições): (a) curva Rs vs tempo de aquecimento a 120 °C; (b) microscopia eletrônica de varredura.....	44
Figura 2.23 - AgNWs depositado por <i>Mayer rod-coating</i> (3 deposições): (a) curva Rs vs tempo de aquecimento a 120 °C; (b) microscopia eletrônica de varredura.....	44
Figura 2.24 - Curva Rs vs tempo de aquecimento a 120 °C para 4 deposições de AgNWs depositadas por <i>Mayer rod-coating</i>	45
Figura 2.25 - AgNWs depositados por <i>Mayer rod-coating</i> (quatro deposições): (a) panorama da superfície do dielétrico recoberta pelos AgNWs obtido por microscopia eletrônica de varredura após tratamento térmico de 40 minutos a 120 °C; (b) eletrodo com $22,4$ Ω /sq de resistência após 40 minutos a 120 °C; (c) microscopia eletrônica de varredura para eletrodos após 40 minutos a 120 °C; (d) microscopia eletrônica de varredura para eletrodos sem tratamento térmico.....	46
Figura 2.26 - Microscopia óptica confocal do eletrodo de AgNWs otimizado: (a) imagem de topografia 3D para uma área de 85 um x 85 um; (b) perfil de rugosidade rms ao longo da linha em a.....	47
Figura 2.27 - Densidade de corrente (J) vs tensão (V) para Al/cr-PVA/AgNWs com $0,21$ cm ² de área ativa.....	48
Figura 2.28 - Espectroscopia de impedância do circuito RC utilizando dispositivos Al/cr-PVA/AgNWs como capacitor de placas paralelas: (a) Nyquist com circuito RC inserido; (b) Bode. Medidas foram realizadas em 0 V.....	49
Figura 2.29 - Caracterização elétrica convencional de VOFETs utilizando AgNWs como eletrodo intermediário: (a) curva de saída; (b) curva de transferência.....	50

Figura 2.30 – Diagrama de energia das interfaces AgNWs/C ₆₀ /Al, para: (a) VOFET desligado; (b) VOFET ligado.....	51
Figura 2.31 – Curva de saída e <i>fitting</i> do VOFET para $V_P = 2$ V.....	51
Figura 2.32 – Curva de transferência em escala logarítmica do VOFET com $V_D = 1,5$ V.....	52
Figura 2.33 – Resposta do VOFET em função da frequência: (a) transição de estados off e on em função da frequência; (b) densidade de corrente no estado on ($V_D = 1,50$ V) e fase em função da frequência.....	53
Figura 2.34 – (a) Capacitância do dielétrico em função da frequência; (b) transcondutância por unidade de área para $V_D = 1,50$ V.....	54
Figura 3.1 - Estrutura molecular da melanina: (a) monômeros DHICA e DHI; (b) monômeros de melaninas sintetizadas em DMSO.....	62
Figura 3.2 - Processos reversíveis baseados nas formas redox da melanina. Adaptado de: (WÜNSCHE et al., 2015).....	65
Figura 3.3 - Voltametria cíclica: (a) ilustração da célula eletroquímica utilizada; (b) microscopia óptica de feltro de carbono, fonte: www.spectracorp.com ; (c) eletrodo de referência de cloreto de prata.....	68
Figura 3.4 - Microfabricação de eletrodos metálicos utilizando fotolitografia.....	72
Figura 3.5 - Sistema de fotolitografia e deposição de eletrodos metálicos: (a) alinhador de máscara PHO06002b_MA4; (b) sistema de evaporação por feixe eletrônico para deposição de eletrodos.....	73
Figura 3.6 - Geometrias dos eletrodos de Pt microfabricados: (a) eletrodos com canal (L) de 10 μ m e largura (W) de 4 mm; (b) L = 5 μ m e W = 0,4 mm.....	74
Figura 3.7 - Arquitetura do transistor eletroquímico utilizando melanina como camada ativa. Microscopia óptica do eletrodo de carbono ativado, adaptada de: (TANG et al., 2015).....	75
Figura 3.8 - Corrosão por plasma: (a) bombardeamento de íons durante o processo de corrosão; (b) após o processo de corrosão na região do canal.....	77
Figura 3.9 - Voltametria cíclica (10 ciclos) para melaninas. Feltro de carbono com 120 μ g/cm ² de melanina depositada por <i>drop-casting</i> foram utilizados como eletrodo de trabalho resultando numa área geométrica de 0,25 cm ² : (a) e (b) Sigma melanina; (c) e (d) DMSO melanina 25 °C; (e) e (f) DMSO melanina 100 °C. Curvas (a), (c) e (e) foram realizadas utilizando acetato de amônio 7,5 M pH = 5,5 como eletrólito, enquanto que as curvas (b), (d) e (f) foram realizadas com PBS pH = 7,4. Todas as curvas foram realizadas a 50 mV/s.....	80
Figura 3.10 - (a) Densidade de cargas acumulada; (b) capacitância por área para o acetato de amônio 7,5M pH = 5,5; (c) densidade de cargas acumulada; (d) capacitância por área para o PBS pH = 7,4.....	81
Figura 3.11 - Voltametria cíclica (10 cilcos) para sigma melanina com diferentes eletrólitos: (a) acetato de amônio 1M pH = 5,5; (b) solução tampão de acetato pH = 5.....	82

Figura 3.12 - (a) Densidade de cargas acumulada; (b) capacitância por unidade de área para Sigma melanina com diferentes eletrólitos.....	83
Figura 3.13 - Espectro Raman para as melaninas utilizadas: (a) e (b) Sigma melanina; (c) e (d) DMSO melanina 25 °C, (e) e (f) DMSO melanina 100 °C. Os espectros (a), (c) e (e) correspondem ao pó das respectivas melaninas, espectros (b), (d) e (f) correspondem aos filmes finos depositados por <i>spin-coating</i> . O <i>fitting</i> dos espectros foi realizado através de deconvoluções utilizando Gaussianas.....	84
Figura 3.14 - Imagens de AFM (15 µm x 15 µm) de filmes finos de melaninas depositados por <i>spin-coating</i> : (a), (b) e (c) filmes finos com menor espessura e rugosidade depositados a 1000 rpm durante 60 s seguido por 4000 rpm durante 30 s utilizando soluções de 30 mg/ml em DMSO. (d), (e) e (f) filmes com maior espessura e rugosidade devido à deposição de camadas adicionais utilizando os mesmos parâmetros.....	87
Figura 3.15 - Perfil de espessura obtido por perfilometria para filmes de melanina: (a) Sigma melanina, (b) DMSO melanina 100 °C e (c) DMSO melanina 25 °C.....	88
Figura 3.16 - Curvas de saída e transferência a 10 mV/s para transistores eletroquímicos utilizando melaninas: (a) curva de saída para Sigma melanina; (b) curva de saída para DMSO melanina 25 °C; (c) curva de saída para DMSO melanina 100 °C; (d) curvas de transferência para $V_D = 0,5$ V.....	89
Figura 3.17 - Ilustração esquemática do funcionamento dos transistores eletroquímicos utilizando melanina como canal: (a) dispositivo no estado off; (b) dispositivo no estado on.....	91
Figura 3.18 - Curvas de saída para transistores eletroquímicos sem melanina depositada entre os eletrodos fonte e dreno: (a) atmosfera inerte (N_2); (b) atmosfera ambiente.....	92
Figura 3.19 - Curvas I vs V para Sigma melanina com 90% de umidade relativa durante 24 h.....	93
Figura 3.20 - Modelo proposto para o comportamento eletrônico da melanina quando hidratada entre dois eletrodos coplares de Pt: (a) espécies redox distribuídas randomicamente; (b) regime capacitivo e (c) regime exponencial de corrente. Adaptado de (WÜNSCHE et al., 2015).....	94
Figura 3.21 - Gráfico Nyquist obtido por espectroscopia de impedância: (a) medidas com a amostra hidratada a 90 % durante 24 h; (b) 50 % durante 24 h. Eletrodos de Pt (~55 nm) $L = 10$ µm e $W = 4$ mm foram utilizados.....	95
Figura 3.22 - AFM (15 µm x 15 µm) da interface Sigma melanina/Pt eletrodos: (a) antes; (b) após as curvas I vs V e espectroscopia de impedância.....	96
Figura 3.23 - Curvas I vs V em função da umidade relativa utilizando eletrodos de Pt (~55 nm) $L = 5$ µm e $W = 0,4$ mm: (a) curvas I vs V decrescendo a umidade relativa a cada 24 h com Sigma melanina; (b) curvas I vs V em diferentes condições sem melanina entre os eletrodos. Para o caso das curvas em b com N_2 , foi utilizado 90 % de umidade relativa durante 24 h + 2 h sob atmosfera de N_2 , o mesmo para 50 %.....	97
Figura 3.24 - Curvas I vs V para Sigma melanina sob atmosfera de N_2 e NH_3 . Eletrodos de Pt (~55 nm) com $L = 5$ µm e $W = 0,4$ mm foram utilizados.....	99

Figura 3.25 - Gráfico Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para Sigma melanina utilizando eletrodos de Pt (~55 nm) L= 5 µm e W = 0,4 mm: (a) amostra hidratada a 90 % durante 24 h; (b) amostra hidratada a 90 % durante 24 h seguido por exposição à atmosfera de N ₂ por 2 h.....	100
Figura 3.26 - Gráfico Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para Sigma melanina com eletrodos de Pt (~55 nm) L= 5 µm e W = 0,4 mm com 90 % de hidratação por 24 h seguido pela exposição de vapor de NH ₃ por 2 h.....	100
Figura 3.27 - (a) Imagem de microscopia óptica com 10x de magnificação de filmes de Sigma melanina depositados sobre eletrodos de Pt; (b) imagem de AFM (10 µm x 10 µm) da região entre os eletrodos de Pt. Eletrodos de Pt (~55 nm) com L= 5 µm e W = 0,4 mm foram utilizados.....	101
Figura 3.28 - Sigma melanina depositada sobre eletrodos de Pt (L= 5 µm e W = 0,4 mm) após as curvas I vs V e espectroscopia de impedância: (a) imagem de microscopia óptica com 50x de magnificação; (b) imagem de microscopia óptica com 10x de magnificação; (c) imagem de AFM (20 µm x 20 µm); (d) imagem de microscopia óptica com o AFM em execução.....	102
Figura 4.1 - Espectro de absorbância característico da melanina. Adaptado de: (MEREDITH et al., 2006).....	111
Figura 4.2 – Desempenho dos filmes finos contra raios UV através da fotodegradação da Rodamina B.....	116
Figura 4.3 - Capacitores orgânicos transparentes utilizando FTO como substrato e AgNWs como eletrodo topo: (a) substrato de FTO com dimensões 2 cm x 2 cm; (b) substrato de FTO após a corrosão; (c) capacitor FTO/PVA (ou PVA-MEL)/AgNWs com 0,04 cm ² de área ativa.....	118
Figura 4.4 – Sistema Paios para caracterização elétrica de dispositivos: (a) módulo de medida e mesa óptica; (b) software de controle.....	119
Figura 4.5 - Transmitância para filmes finos de PVA e PVA-MEL com diferentes porcentagens de melanina: (a) fotografia dos filmes finos e espectro de transmitância para PVA-MEL 0P; (b) para PVA-MEL 6P.....	120
Figura 4.6 - Absorção característica de AgNWs (fotografia da suspensão utilizada para o espectro obtido inserida).....	122
Figura 4.7 - Absorbância para filmes finos de PVA e PVA-MEL para diferentes porcentagens de melanina: (a) PVA-MEL 0P; (b) PVA-MEL 6P.....	123
Figura 4.8 - Espectro de absorbância da Rodamina B (10 ⁻⁵ M).....	124
Figura 4.9 - Curvas de fotodegradação das soluções de Rodamina B (10 ⁻⁵ M) protegidas por filmes finos de PVA e PVA-MEL: (a) PVA-MEL 0P; (b) PVA-MEL 6P.....	125
Figura 4.10 - Fotodegradação das soluções de Rodamina B (10 ⁻⁵ M) protegidas por: (a) PVA; (b) PVA-3%pMEL 6P/AgNWs.....	126
Figura 4.11 - Filmes finos de PVA-3%pMEL 6P/AgNWs encapsulados: (a) fotodegradação da Rodamina B (10 ⁻⁵ M) protegida pelo filme fino em função do tempo de imersão em água do	

mesmo; (b) comparação de transmitância óptica antes e após o processo de encapsulamento (foto real do filme fino encapsulado inserida no gráfico).....127

Figura 4.12 - Caracterização morfológica para filmes finos de PVA: (a) topografia de superfície obtida por AFM para uma área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$; (b) perfil de espessura obtido por microscopia confocal.....128

Figura 4.13 - Topografia de superfície obtida por AFM para uma área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ para filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de melanina: (a)-(c) filmes finos com PVA-MEL 0P; (d)-(f) filmes finos com PVA-MEL 6P.....129

Figura 4.14 - Perfil de espessura obtido por microscopia óptica confocal para filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de melanina: (a), (c) e (e) filmes finos com PVA-MEL 0P; (b), (d) e (f) filmes finos com PVA-MEL 6P.....130

Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura para filmes finos PVA-3%pMEL 6P/AgNWs: (a) panorama da superfície PVA-3%pMEL 6P recoberta pelos AgNWs; (b) flechas vermelhas mostram o efeito do tratamento com temperatura nas junções dos AgNWs.....132

Figura 4.16 - Espectro de FTIR para filmes finos de PVA e PVA-3%pMEL 0P e PVA-3%pMEL 6P: (a) espectro completo; (b) região delimitada do espectro onde maiores efeitos são observados.....133

Figura 4.17 - Capacitores orgânicos transparentes utilizando FTO e AgNWs como eletrodos: (a) densidade de corrente (J) vs tensão (V); (b) comparativo entre a transmitância do FTO e do capacitor (fotografia real do capacitor inserida utilizando PVA-3%pMEL 6P, com área ativa de $0,04\ \text{cm}^2$).....135

Figura 4.18 - Capacitância por unidade de área em função da frequência; (b) perda dielétrica em função da frequência para FTO/PVA/AgNWs e FTO/PVA-3%pMEL 6P/AgNWs. Curvas obtidas em 0 V.....136

Figura 4.19 - Constante dielétrica em função da frequência obtida em 0 V para FTO/PVA/AgNWs e FTO/PVA-3%pMEL 6P/AgNWs.....137

Figura 5.1 – Fotografias e espectro de transmitância de filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de MEL 6P.....149

Figura 5.2 - Microscopia óptica confocal para filmes finos de PVA: (a) topografia 3D de superfície; (b) perfil de espessura.....150

Figura 5.3 - Topografia 3D de superfície obtida por microscopia óptica confocal para diferentes porcentagens de MEL 6P: (a) PVA-0,25%pMEL 6P; (b) PVA-0,5%pMEL 6P; (c) PVA-0,75%pMEL 6P; (d) PVA-1%pMEL 6P; (e) PVA-3%pMEL 6P; (f) PVA-5%pMEL 6P.....151

Figura 5.4 - Perfil de espessura obtido por microscopia óptica confocal para diferentes porcentagens de MEL 6P: (a) PVA-0,25%pMEL 6P; (b) PVA-0,5%pMEL 6P; (c) PVA-0,75%pMEL 6P; (d) PVA-1%pMEL 6P; (e) PVA-3%pMEL 6P; (f) PVA-5%pMEL 6P.....153

Figura 5.5 - Curvas J vs V para dispositivos Al/ PVA ou (PVA-MEL)/Al: (a) densidade de corrente (J) em função da tensão (V); (b) densidade de corrente (J) em função da porcentagem de melanina para 1 V.....	154
Figura 5.6 - Comparação entre a reticulação do PVA utilizando melanina e utilizando dicromato de amônio: (a) curvas de densidade de corrente (J) em função da tensão (V); (b) constante dielétrica em função da frequência.....	156
Figura A1 - Interface do software desenvolvido para curvas I vs V de dois terminais. Na figura, um resistor comercial de 1 M Ω foi medido.....	164
Figura A2 - Ilustração da aplicação do método de van der Pauw.....	165
Figura A3 - Interface do software desenvolvido para a determinação de resistência de folha pelo método de quatro pontas. Na figura, um substrato de ITO com resistência de folha nominal de 15 Ω /sq foi medido. Software registrado pelo INPI, nº 000279-6.....	167
Figura A4 - Resistência de folha (<i>in situ</i>) em função da temperatura e tempo para eletrodos de AgNWs: (a) sistema de medida; (b) software desenvolvido para medir resistência de folha em função do tempo.....	169
Figura A5 - Interface do software desenvolvido para a realização de medidas de curvas de saída dos transistores.....	170
Figura A6 - Interface do software desenvolvido para a realização de curvas de transferência e fuga dos transistores.....	170
Figura B1 - Fotografia de dispositivo OFET utilizando MEH-PPV (poli[2-metóxi-5-((2-etil-hexil)óxi)-1,4-fenilenovinileno]) como semicondutor.....	172
Figura B2 - Dispositivos OFETs utilizando MEH-PPV: (a) curva de saída; (b) curva de transferência.....	174
Figura B3 - Microscopia óptica confocal para OFETs utilizando MEH-PPV: (a) imagem óptica do canal; (b) topografia 3D do canal; (c) perfil de espessura do semicondutor; (d) topografia 3D do semicondutor para obtenção de rugosidade.....	175
Figura B4 - Dispositivo OFET utilizando P3HT: (a) curva de saída; (b) curva de transferência.....	176
Figura B5 - Microscopia óptica confocal para OFET utilizando P3HT: (a) imagem óptica do canal; (b) topografia 3D do canal; (c) perfil de espessura do semicondutor; (d) topografia 3D do semicondutor para obtenção da rugosidade.....	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores iniciais de resistência de folha pelo método de duas pontas para diferentes camadas de AgNWs utilizando a técnica <i>Mayer rod-coating</i>	42
Tabela 2 - Resistência de folha pelo método de quatro pontas para eletrodos de AgNWs com quatro camadas e aquecimento de 120 °C durante 40 minutos.	47
Tabela 3 - Sinais e atribuições aos espectros Raman para Sigma melanina.	85
Tabela 4 - Sinais e atribuições aos espectros Raman para DMSO melaninas.	85

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. Introdução à eletrônica orgânica.....	1
CAPÍTULO 2. Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical utilizando nanofios de prata como eletrodo intermediário.....	11
2.1 Introdução.....	12
2.1.1 Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura planar.....	12
2.1.2 Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical.....	15
2.1.3 Dielétricos orgânicos.....	20
2.1.4 Materiais nanoestruturados como eletrodos.....	21
2.1.5 Semicondutores orgânicos.....	24
2.2 Materiais e métodos.....	27
2.2.1 Materiais utilizados.....	27
2.2.2 Limpeza de substratos.....	27
2.2.3 Deposição de contatos metálicos.....	28
2.2.4 Camada dielétrica.....	28
2.2.5 Eletrodo intermediário.....	29
2.2.6 Camada semicondutora.....	30
2.2.7 Montagem dos VOFETs.....	30
2.2.8 Caracterização morfológica e estrutural.....	31
2.2.9 Curvas I vs V de dois terminais.....	32
2.2.10 Espectroscopia de impedância.....	32
2.2.11 Resistência de folha.....	32
2.2.12 Caracterização dos transistores.....	33
2.3 Resultados e discussões.....	35
2.3.1 Caracterização morfológica da camada dielétrica.....	35
2.3.2 Caracterização estrutural da camada dielétrica.....	37
2.3.3 Caracterização elétrica da camada dielétrica.....	40
2.3.4 Eletrodo intermediário.....	41
2.3.5 Corrente de fuga utilizando o eletrodo intermediário.....	48
2.3.6 Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical.....	49
2.4 Conclusões.....	55
Referências.....	57

CAPÍTULO 3. Estudo de melaninas sintetizadas em DMSO para eletrônica orgânica.....	61
3.1 Introdução.....	62
3.2 Materiais e métodos.....	67
3.2.1 Melaninas.....	67
3.2.2 Voltametria cíclica.....	68
3.2.3 Deposição de filmes finos.....	70
3.2.4 Espectroscopia Raman.....	70
3.2.5 Microscopia de força atômica.....	71
3.2.6 Microfabricação de eletrodos metálicos.....	72
3.2.7 Transistores eletroquímicos.....	74
3.2.8 Condutividade em função da umidade relativa.....	76
3.3 Resultados e discussões.....	79
3.3.1 Caracterização eletroquímica.....	79
3.3.2 Caracterização estrutural.....	83
3.3.3 Caracterização morfológica.....	86
3.3.4 Transistores eletroquímicos.....	88
3.3.5 Condutividade em função da umidade relativa.....	92
3.3 Conclusões.....	103
Referências.....	105

CAPÍTULO 4. Filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de melanina para aplicações como filtro UV e capacitores orgânicos transparentes.....	108
4.1 Introdução.....	109
4.2 Materiais e métodos.....	114
4.2.1 Síntese da melanina com pressão de oxigênio.....	114
4.2.2 Deposição dos filmes finos de PVA e PVA-MEL.....	115
4.2.3 Deposição dos eletrodos de AgNWs e encapsulamento.....	115
4.2.4 Desempenho dos filmes finos contra raios UV.....	116
4.2.5 Capacitores orgânicos transparentes.....	117
4.2.6 Caracterizações.....	118
4.3 Resultados e discussões.....	120
4.3.1 Caracterização óptica.....	120
4.3.2 Desempenho dos filmes finos contra raios UV.....	123

4.3.3 Caracterização morfológica e estrutural.....	127
4.3.4 Caracterização elétrica dos capacitores orgânicos transparentes.....	134
4.4 Conclusões.....	139
Referências.....	140
 CAPÍTULO 5. Propriedades elétricas de filmes finos de PVA utilizando melanina como agente reticulador.....	143
5.1 Introdução.....	144
5.2 Materiais e métodos.....	147
5.2.1 Melanina utilizada.....	147
5.2.2 Deposição dos filmes finos de PVA e PVA-MEL.....	147
5.2.3 Deposição dos eletrodos.....	148
5.2.4 Caracterizações.....	148
5.3 Resultados e discussões.....	149
5.3.1 Caracterização óptica.....	149
5.3.2 Caracterização morfológica.....	150
5.3.3 Caracterização elétrica.....	154
5.4 Conclusões.....	158
Referências.....	159
 Conclusões gerais a respeito do trabalho.....	161
 Sugestões para trabalhos futuros.....	163
 APÊNDICE A – Detalhes adicionais sobre a caracterização elétrica.....	164
A1. Curvas I vs V de dois terminais.....	164
A2. Resistência de folha.....	165
A3. Caracterização convencional de transistores.....	169
 APÊNDICE B – Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura planar.....	172
B1. Fabricação dos OFETs.....	172
B2. Resultados.....	173
B2.1 OFETs utilizando MEH-PPV.....	173

B2.2 OFETs utilizando P3HT.....	176
---------------------------------	-----

APÊNDICE C – Artigos publicados durante o período do doutorado relacionados direta ou indiretamente com a tese.....	179
--	-----

Referências.....	180
------------------	-----

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO À ELETRÔNICA ORGÂNICA

1.1 INTRODUÇÃO À ELETRÔNICA ORGÂNICA

A demonstração do transistor em 1947 por John Bardeen, Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley nos Laboratórios da Bell Telephone proporcionou um considerável avanço científico e principalmente tecnológico na época. Com a demonstração do controle da amplificação de corrente por meio de junções de materiais semicondutores, os transistores de junções bipolares passaram então a dominar a indústria eletrônica substituindo a consolidada tecnologia de válvulas termiônicas. Mais tarde, por volta de 1960 a tecnologia MOSFET (Transistor de Efeito de Campo Metal-óxido-semicondutor) ganhou destaque devido ao aprimoramento na fabricação de filmes óxidos (KAHNG, 1963). Essa tecnologia foi um dos fatores relevantes para o desenvolvimento tecnológico mundial, possibilitando a fabricação de microprocessadores para a informática. Durante os primeiros anos de fabricação dos microprocessadores utilizando MOSFETs, Gordon Earle Moore fez uma previsão em 1965 em que afirmava que o número de transistores em uma mesma área dobraria a cada 18 meses mantendo o mesmo custo e dissipação de calor. Essa previsão ficou conhecida como a Lei de Moore. A Figura 1.1 mostra o número de transistores por microprocessadores nas últimas décadas, seguindo a Lei de Moore. A Figura 1.1 apresenta também a velocidade de processamento (clock) dos microprocessadores com o passar das décadas, a qual se manteve fixa a partir de 2004 devido a problemas de dissipação de calor como consequência da miniaturização (WALDROP, 2016).

No início dos anos 2000, os processos de miniaturização chegaram à escala abaixo de 100 nm. Os microprocessadores ficavam cada vez mais poderosos, mas como consequência, começavam apresentar problemas de aquecimento. Desta forma, para dar continuidade a Lei de Moore, a indústria de semicondutores estabeleceu uma velocidade fixa de processamento e dividiu a configuração interna dos microprocessadores em diferentes núcleos, permitindo continuar a miniaturização (WALDROP, 2016). Atualmente, a indústria de semicondutores

alcançou uma condição que elevaria de forma considerável o custo de produção para continuar a miniaturização de microprocessadores, desta forma, alternativas como o desenvolvimento de microprocessadores 3D que permitem aproveitar melhor o espaço interno têm sido consideradas (KHAN; HOUNSHELL; FUCHS, 2018). Outra possibilidade seria estabelecer um novo paradigma, utilizando tecnologias como a computação quântica e sistemas neuromórficos (WALDROP, 2016).

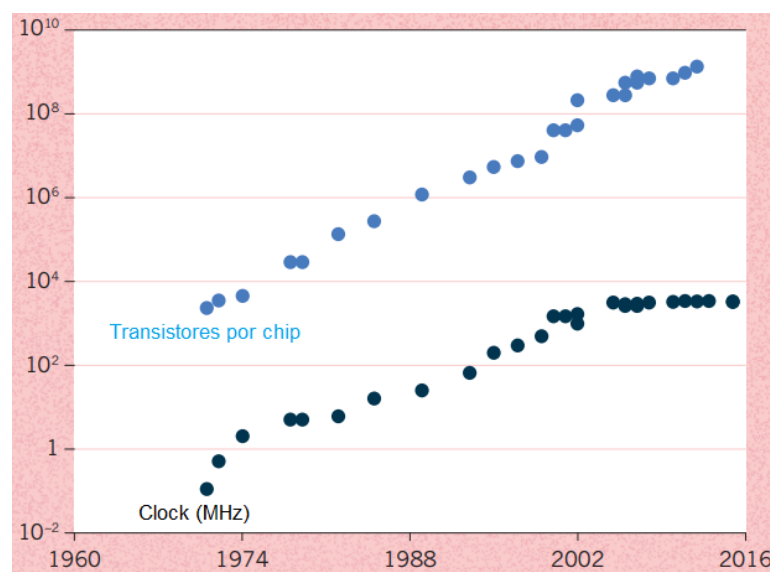


Figura 1.1 – Número de transistores e velocidade de processamento de microprocessadores desenvolvidos nas últimas décadas. Adaptada de: (WALDROP, 2016).

Em paralelo com a Lei de Moore, a descoberta dos polímeros semicondutores por volta de 1980 (CHIANG et al., 1978) e o comportamento eletrônico da melanina constatado em 1972 (MCGINNESS, 1972), destacou o interesse em materiais orgânicos para aplicações eletrônicas. Assim, esses materiais passaram a ser utilizados também como semicondutores em dispositivos eletrônicos. Dentre as principais vantagens de se utilizar materiais orgânicos, destacam-se a flexibilidade mecânica, a facilidade de deposição e o baixo custo. Em especial, o primeiro OFET (Transistor Orgânico de Efeito de Campo) foi demonstrado por Koekuz (TSUMURA; KOEZUKA; ANDO, 1988), utilizando politiofeno polimerizado

eletroquimicamente como material semicondutor. No entanto, seu desempenho ainda não era comparável com transistores baseados em materiais inorgânicos da época.

A eletrônica orgânica é uma área conhecida pelo desenvolvimento de dispositivos eletrônicos utilizando materiais orgânicos. Diferente da Lei de Moore, onde os principais objetivos são a miniaturização, baixo custo e baixa dissipação de calor. A eletrônica orgânica é baseada em sistema de grandes áreas, onde a biocompatibilidade, transparência, flexibilidade e baixo custo são as principais características almejadas. A Figura 1.2 apresenta um comparativo entre os dois paradigmas.

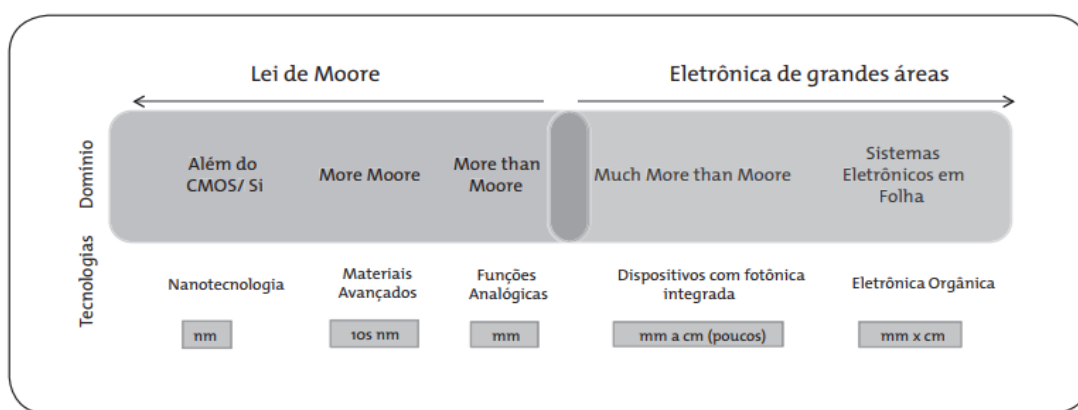


Figura 1.2 – Quadro comparativo entre Lei de Moore e eletrônica orgânica. Adaptada de: (RIVERA; TEIXEIRA, 2014).

Considerando o desenvolvimento de transistores na eletrônica orgânica, com o passar dos anos vários avanços significativos foram realizados possibilitando a construção de OFETs com canais semicondutores orgânicos com mobilidades de efeito de campo da ordem de $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, resultando em razões on/off superiores a 10^6 (HASEGAWA; TAKEYA, 2009). Apesar do bom desempenho, no início esses dispositivos funcionavam com tensões muito altas, acima de 20 V, inviabilizando sua aplicação em circuitos integrados. Apesar disso, o desempenho desses dispositivos ainda poderia ser melhorado considerando as dimensões do canal e a capacitância da camada dielétrica.

Em dispositivos OFETs, o canal do dispositivo é determinado pela distância entre os eletrodos fonte e dreno. Canais da ordem de 10 - 50 μm são viáveis utilizando métodos de deposição de baixo custo, como por exemplo, a evaporação térmica. Entretanto, distâncias menores que essa ordem são acessíveis somente por métodos de deposição mais sofisticados, como a fotolitografia. A segunda alternativa seria contornar esses problemas diminuindo a espessura do dielétrico utilizando materiais óxidos, como a Al_2O_3 (alumina) (KÄLBLEIN et al., 2014). Entretanto, os métodos de crescimento para materiais óxidos não são totalmente compatíveis com substratos flexíveis, além de apresentarem um custo relativo em alguns casos.

Nos últimos anos, avanços têm se intensificado com intuito de obter propriedades dielétricas que atendam as necessidades de dispositivos OFETs utilizando materiais orgânicos e técnicas de baixo custo. Em especial, OFETs utilizando PVA (álcool polivinílico) reticulado como camada dielétrica tem resultado em razões on/off da ordem de 10^2 utilizando baixas tensões de operação (MACHADO; HUMMELGEN, 2012; NAWAZ et al., 2015). Apesar dos OFETs baseados em dielétricos inorgânicos ainda serem superiores, os dielétricos orgânicos possuem a vantagem de serem flexíveis e baratos, viabilizando a construção de dispositivos em larga escala, além de serem depositados por técnicas de baixo custo, como por exemplo, *spin-coating*. Apesar de essas alternativas contornarem parcialmente os problemas de custo e de compatibilidade no desenvolvimento dos OFETs, uma capacitância considerável do dielétrico ainda é requisito para facilitar o grande deslocamento de cargas devido à largura do canal, limitando o dispositivo para operações em altas frequências.

Com intuito de contornar os problemas operacionais dos OFETs, uma arquitetura vertical foi utilizada por Yang e colaboradores (MA; YANG, 2004) empregando fulereno C_{60} como material semicondutor e LiF (fluoreto de lítio) como camada dielétrica. Esse dispositivo passou a ser comumente conhecido como VOFET (Transistor Orgânico de Efeito de Campo

em Arquitetura Vertical). Essa arquitetura já tinha sido utilizada em 1962 com materiais inorgânicos em transistores de base metálica (GEPPERT, 1962; ATALLA; KAHNG, 1962). Na arquitetura vertical, a camada semicondutora é empilhada sobre a camada dielétrica, separadas por um eletrodo intermediário que geralmente atua como eletrodo fonte (ROSSI et al., 2011). Nessa arquitetura, a grande vantagem é o comprimento reduzido do canal, resumindo-se na espessura da camada semicondutora, compensando a baixa mobilidade dos portadores de carga em alguns semicondutores, além de reduzir a tensão de operação e favorecer o uso de dielétricos orgânicos com baixa capacitância. Essas características possibilitam que esses dispositivos operem em altas frequências.

Apesar de a arquitetura vertical contornar os problemas da arquitetura convencional, a condição essencial para um VOFET é um eletrodo intermediário permeável a campos elétricos e com baixa resistência de folha (MA; YANG, 2004). A permeabilidade a campos elétricos garante que o eletrodo funcione como um reservatório infinito de cargas segundo Ben-Sasson et al. (BEN-SASSON; TESSLER, 2011) possibilitando a injeção de cargas na camada semicondutora, a baixa resistência de folha assegura que essa alta densidade de cargas seja uniforme ao longo da superfície.

Desde o desenvolvimento de VOFETs, eletrodos intermediários baseados em filmes metálicos com espessuras nanométricas vêm sendo constantemente utilizados (MA; YANG, 2004; ROSSI et al., 2011). Apesar do baixo custo, esses eletrodos possuem a desvantagem de apresentar efeitos de blindagem de campo elétrico quando baixas tensões de operação são utilizadas. Eletrodos baseados em materiais nanoestruturados, como nanotubos de carbono, apresentam boa permeabilidade, mas considerável resistência de folha ($> \text{k}\Omega/\text{sq}$) (MCCARTHY; LIU; RINZLER, 2010). Novas alternativas baseadas em grafeno (LEMAITRE et al., 2012; KIM et al., 2015), filmes ultrafinos de ITO (HU; ZHENG; JIANG, 2017) e deposições de camadas atômicas (HSU et al., 2014) têm demonstrado excelentes

performances, mas seu considerável custo pode não ser compatível com uma possível produção em larga-escala. Recentemente, VOFETs com eletrodos de Sn (estanho) termicamente evaporados sob condições controladas apresentaram boas performances utilizando baixas tensões de operação, entretanto, uma baixa razão on/off foi obtida (KVITSCHAL; CRUZ-CRUZ; HÜMMELGEN, 2015). O uso de nanofios metálicos mostrou ser uma interessante alternativa para este caso, resultando em razões on/off da ordem de 10^4 , mas com altas tensões de operação (BEN-SASSON et al., 2015). Além disso, os métodos reportados na obtenção desses eletrodos baseados em nanofios são incompatíveis com o uso de dielétricos orgânicos.

Com base no retrospecto realizado, nesta tese é apresentada no Capítulo 2 uma metodologia para a obtenção de um eletrodo intermediário de baixo custo utilizando AgNWs (nanofios de prata) para aplicação como eletrodo intermediário em dispositivos VOFETs. Os VOFETs foram fabricados com materiais orgânicos utilizando o eletrodo intermediário otimizado, resultando em dispositivos com razões on/off de 5×10^3 com tensões de operação de 2 V. Os dispositivos apresentaram ainda alta frequência de operação, com tempo de resposta abaixo de 1 μ s. No Capítulo 3, é apresentado um estudo de melaninas sintéticas com ênfase na produção de filmes finos de alta qualidade e suas aplicações em transistores eletroquímicos, além de um estudo considerando a dependência de sua condutividade com diferentes condições de umidade relativa. Os resultados obtidos indicam que problemas como solubilidade e obtenção de filmes finos de qualidade estão resolvidos, tornando possível sua aplicação na eletrônica orgânica.

Nos Capítulos 4 e 5, foi explorada a fabricação de filmes finos de PVA utilizando diferentes porcentagens de melanina. No Capítulo 4 é apresentada a aplicação dos filmes finos como filtros contra raios UVA. AgNWs foram depositados com intuito de melhorar o bloqueio de raios UVA e manter a transmitância no espectro visível. Posteriormente, foi

realizada a deposição de uma resina para impermeabilização dos filtros contra água. Utilizando um substrato óxido condutor, além de filtros UV os filmes finos funcionaram de forma simultânea como capacitor orgânico transparente, podendo integrar sistemas de janelas ópticas inteligentes. No Capítulo 5, é apresentado um estudo de diferentes porcentagens de melanina em filmes finos de PVA para possíveis aplicações como camada dielétrica em VOFETs. Os resultados obtidos mostram que a reticulação de matrizes poliméricas utilizando a melanina pode ser uma alternativa interessante para aplicações na eletrônica orgânica, originando resultados similares aos materiais reticuladores inorgânicos, como o dicromato de amônio.

REFERÊNCIAS

- ATALLA, M. M.; KAHNG, D. A new “Hot electron” triode structure with semiconductor-metal emitter. **IRE Transactions on Electron Devices**, v. 9, n. 6, p. 507–508, 1962.
- BEN-SASSON, A. J. et al. Self-Assembled Metallic Nanowire-Based Vertical Organic Field-Effect Transistor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 4, p. 2149–2152, 2015.
- BEN-SASSON, A. J.; TESSLER, N. Patterned electrode vertical field effect transistor: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 4, p. 044501, 2011.
- CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 40, n. 22, p. 1472–1472, 1978.
- GEPPERT, D. V. The metal-base transistor. **IRE Transactions on Electron Devices**, v. 9, n. 6, p. 507–507, 1962.
- HASEGAWA, T.; TAKEYA, J. Organic field-effect transistors using single crystals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 024314, 2009.
- HSU, Y. et al. Sub-100 nm ALD-assisted nanoimprint lithography for realizing vertical organic transistors with high ON/OFF ratio and high output current. **Organic Electronics**, v. 15, n. 12, p. 3609–3614, 2014.
- HU, W.; ZHENG, Z.; JIANG, J. Vertical organic-inorganic hybrid transparent oxide TFTs gated by biodegradable electric-double-layer biopolymer. **Organic Electronics**, v. 44, p. 1–5, 2017.
- KAHNG, D. Electric Field Controlled Semiconductor Device. **US Patent 3.102.230**, 1963.
- KÄLBLEIN, D. et al. High-Performance ZnO Nanowire Transistors with Aluminum Top-Gate Electrodes and Naturally Formed Hybrid Self-Assembled Monolayer/AlO_x Gate Dielectric. **ACS Nano**, v. 8, n. 7, p. 6840–6848, 2014.
- KHAN, H. N.; HOUNSHELL, D. A.; FUCHS, E. R. H. Science and research policy at the end of Moore’s law. **Nature Electronics**, v. 1, n. 1, p. 14–21, 2018.
- KIM, K. et al. Structural and Electrical Investigation of C60–Graphene Vertical Heterostructures. **ACS Nano**, v. 9, n. 6, p. 5922–5928, 2015.
- KVITSCHAL, A.; CRUZ-CRUZ, I.; HÜMMELGEN, I. A. Copper phthalocyanine based vertical organic field effect transistor with naturally patterned tin intermediate grid electrode. **Organic Electronics**, v. 27, p. 155–159, 2015.
- LEMAITRE, M. G. et al. Improved Transfer of Graphene for Gated Schottky-Junction, Vertical, Organic, Field-Effect Transistors. **ACS Nano**, v. 6, n. 10, p. 9095–9102, 2012.
- MA, L.; YANG, Y. Unique architecture and concept for high-performance organic transistors. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 21, p. 5084–5086, 2004.

MACHADO, W. S.; HUMMELGEN, I. A. Low-Voltage Poly(3-Hexylthiophene)/Poly(Vinyl Alcohol) Field-Effect Transistor and Inverter. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 59, n. 5, p. 1529–1533, 2012.

MCCARTHY, M. A.; LIU, B.; RINZLER, A. G. High Current, Low Voltage Carbon Nanotube Enabled Vertical Organic Field Effect Transistors. **Nano Letters**, v. 10, n. 9, p. 3467–3472, 2010.

MCGINNESS, J. E. Mobility Gaps: A Mechanism for Band Gaps in Melanins. **Science**, v. 177, n. 4052, p. 896–897, 1972.

NAWAZ, A. et al. Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 26530–26534, 2015.

RIVERA, R.; TEIXEIRA, I. Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil. **BNDES Setorial**, n. 40, p. 427-480, 2014.

ROSSI, L. et al. Low voltage vertical organic field-effect transistor with polyvinyl alcohol as gate insulator. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 9, p. 094508, 2011.

TSUMURA, A.; KOEZUKA, H.; ANDO, T. Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism. **Synthetic Metals**, v. 25, n. 1, p. 11–23, 1988.

WALDROP, M. M. The chips are down for Moore's law. **Nature News & Comment**, v. 530, n. 7589, p. 144-147, 2016.

CAPÍTULO 2

**TRANSISTORES ORGÂNICOS DE EFEITO DE CAMPO EM
ARQUITETURA VERTICAL UTILIZANDO NANOFIOS DE
PRATA COMO ELETRODO INTERMEDIÁRIO**

2.1 INTRODUÇÃO

Nesta seção serão apresentados os principais tópicos relacionados ao funcionamento de transistores de efeito de campo, de forma particular, OFETs e VOFETs. Além de uma revisão bibliográfica e uma breve introdução acerca dos materiais utilizados e suas aplicações.

2.1.1 Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura planar

Basicamente, um OFET é composto por três eletrodos: porta, fonte e dreno. Sua arquitetura é baseada no isolamento do eletrodo porta por uma camada dielétrica, seguida pela deposição de um semicondutor sobre o dielétrico. O dispositivo é finalizado depositando os eletrodos fonte e dreno, separados por uma determinada distância, como mostra a Figura 2.1 (a). A distância entre os eletrodos fonte e dreno é conhecida como o comprimento do canal do dispositivo.

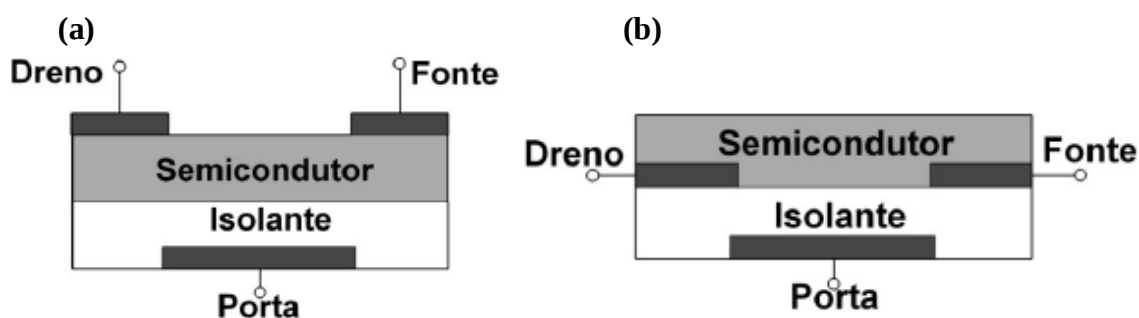


Figura 2.1 - Possíveis arquiteturas de OFETs: (a) eletrodos fonte e dreno sobre o semicondutor; (b) eletrodos fonte e dreno sobre a camada dielétrica. Adaptada de: (MACHADO, 2011).

Utilizando óxidos como camada dielétrica, um OFET também pode apresentar seus eletrodos fonte e dreno em contato com o dielétrico seguido pela deposição do semicondutor, como mostra a Figura 2.1 (b). Esta configuração apresenta como principal vantagem a possibilidade de padronizar esses eletrodos por técnicas como fotolitografia, por exemplo, obtendo uma redução considerável no comprimento do canal do dispositivo quando comparado à métodos convencionais, como a evaporação térmica. No entanto, a configuração

mais utilizada é a da Figura 2.1 (a), a qual possibilita uma menor resistência de contato (MACHADO, 2011).

Para que um OFET funcione como um transistor, é importante que a camada dielétrica possua boas propriedades de isolamento. Considerando um OFET com um semiconductor do tipo p, quando uma tensão negativa é aplicada no eletrodo porta com relação ao eletrodo fonte, a camada dielétrica se polariza e cargas positivas são induzidas na interface semiconductor/dielétrico formando um canal condutor entre os eletrodos fonte e dreno do dispositivo. Assim, aplicando um potencial negativo no eletrodo dreno com relação ao eletrodo fonte, o transporte de buracos é favorecido. Este efeito pode ser observado na Figura 2.2 (a), onde uma varredura de potencial é realizada entre os eletrodos fonte e dreno para diferentes valores de potencial no eletrodo porta.

No caso da Figura 2.2 (a), é apresentada a curva de saída de um OFET utilizando o P3HT (poli (3-hexiltiofeno)) como semiconductor, com eletrodos fonte e dreno de ouro. É possível observar que à medida que tensões no eletrodo porta ficam negativas, a corrente no canal do dispositivo é modulada indicando que a carga induzida no canal é proporcional a tensão negativa no eletrodo porta. Este efeito ocorre devido o P3HT ser um semiconductor orgânico tipo p, onde o transporte de buracos é predominante. Seu orbital HOMO (Orbital Molecular Ocupado mais Alto) (~ 5 eV) está muito próximo do nível de Fermi do ouro (5,1 - 5,5 eV) (MACHADO; HÜMMELGEN, 2012) assim, quando a condutância do canal aumenta devido a tensão negativa no eletrodo porta, o transporte de buracos é favorecido devido a diminuição da barreira de energia entre o HOMO do P3HT e o nível de Fermi do ouro.

Na Figura 2.2 (b), variando a tensão no eletrodo porta e mantendo a tensão entre os eletrodos fonte e dreno fixa, é possível obter a chamada tensão limiar (V_L), que corresponde à tensão mínima necessária ao eletrodo porta para que o canal comece a conduzir. No caso da Figura 2.2 (b), é possível observar que o canal do dispositivo começar a conduzir para valores

de aproximadamente -2 V no eletrodo porta. A tensão limiar de um OFET pode ser influenciada por diversos fatores como o comprimento do canal, mobilidade do semiconductor e armadilhas de cargas presentes na interface.

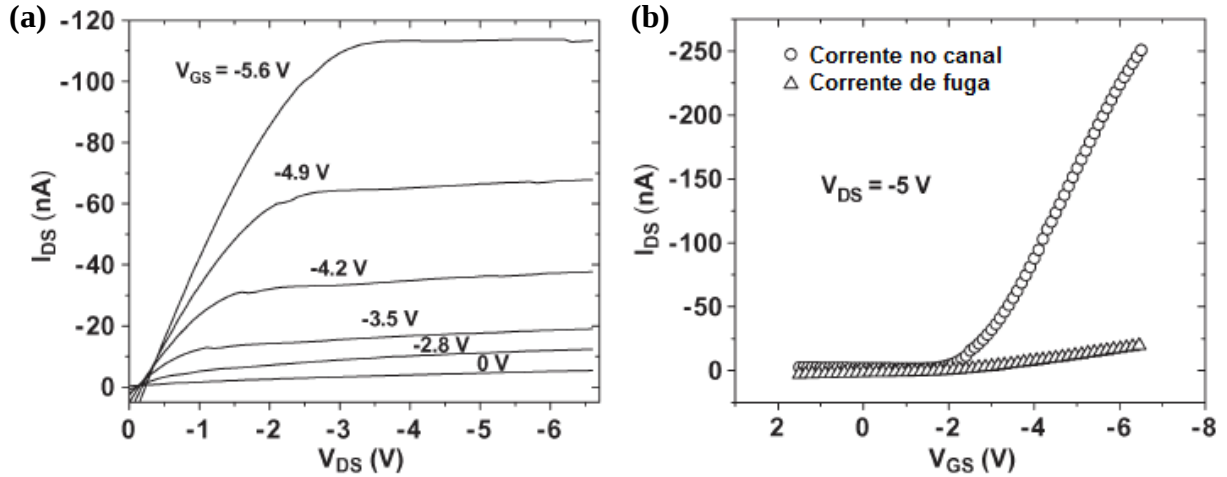


Figura 2.2 - OFET utilizando o P3HT como semiconductor e cr-PVA (álcool polivinílico reticulado) como isolante: (a) curva de saída; (b) curva de transferência. Adaptada de: (MACHADO; HÜMMELGEN, 2012).

A curva de saída apresentada na Figura 2.2 (a) apresenta um comportamento linear no início seguido de uma saturação, essas regiões são características de OFETs e são denominadas como regime linear e de saturação.

O regime linear ocorre quando $V_D < (V_P - V_L)$, neste caso a densidade de cargas induzidas pelo campo é proporcional a $(V_P - V_L)$. Ao aplicar uma diferença de potencial no canal, a corrente resultante obedece a Lei de Ohm, originando um comportamento linear. Esse comportamento pode ser descrito pela equação 1:

$$I_{Dlinear} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_P - V_L) V_D \quad (1)$$

onde: W é a largura do canal, L seu comprimento, μ é a mobilidade do semiconductor, C_i é a capacitância do dielétrico por unidade de área, V_P e V_D são as tensões no eletrodo porta e dreno, V_L é a tensão limiar do dispositivo.

No regime de saturação, quando $V_D > V_P$, a diferença de potencial aplicada no canal não consegue drenar mais portadores de cargas do que já estão sendo injetados, originando a saturação da corrente devido o aumento de depleção no canal. Este regime é descrito pela equação 2:

$$I_{Dsat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_P - V_L)^2 \quad (2)$$

Vale ressaltar que as equações 1 e 2 só são validas considerando a mobilidade do semicondutor como constante e o comprimento do canal do dispositivo sendo maior que a espessura da camada dielétrica (HOROWITZ, 1998).

2.1.2 Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical

Diferente dos transistores em arquitetura planar, a arquitetura vertical possui uma estrutura que apresenta como principal vantagem a redução no comprimento do canal, o qual é definido como a espessura da camada semicondutora que compõe o dispositivo. Essa arquitetura se baseia no empilhamento dos eletrodos porta, fonte e dreno separados por uma camada dielétrica e pela camada semicondutora. A Figura 2.3 mostra a ilustração da estrutura do dispositivo, sendo que sua área ativa corresponde à sobreposição dos três eletrodos. O eletrodo intermediário geralmente opera como eletrodo fonte, comum aos eletrodos porta e dreno, mas também pode ser utilizado como dreno (ROSSI et al., 2011).

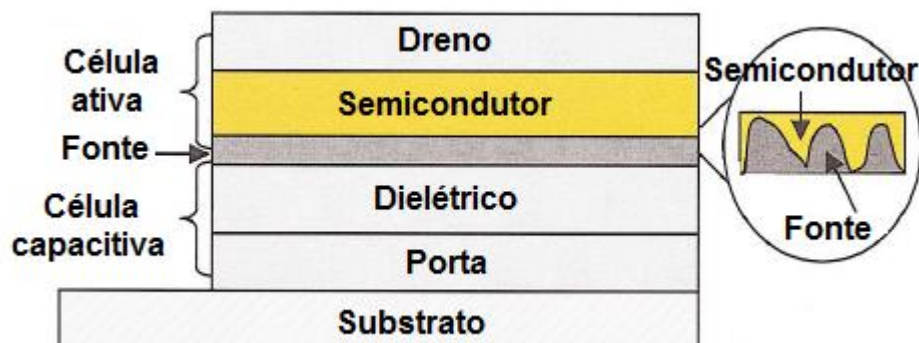


Figura 2.3 - Estrutura básica de um dispositivo VOFET. Adaptada de: (MA; YANG, 2004).

O dispositivo proposto por Yang (MA; YANG, 2004) possuía como camada dielétrica o LiF evaporado com espessura de 240 nm seguido por uma fina camada metálica (~ 30 nm) como eletrodo intermediário, que atuava como eletrodo fonte quando o dispositivo estava em operação. Como camada semicondutora, foi utilizado o fulereno C_{60} . O dispositivo possuía uma área ativa de $0,25 \text{ mm}^2$ e apresentou densidades de corrente da ordem de 4 A/cm^2 e razões on/off de 10^6 , com tensões de operação de até 5 V. Apesar desses resultados serem relevantes, a modulação de corrente do VOFET de Yang ocorreu apenas devido a variação de corrente de fuga do dielétrico (ROSSI et al., 2011). Além disso, o material utilizado para a camada dielétrica no dispositivo apresentou uma alta capacitância por unidade de área ($25 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$), o que pode limitar o desempenho do dispositivo em altas frequências. No entanto, essa foi uma das duas condições impostas pelos autores para um funcionamento adequado do dispositivo. Além da alta capacitância por unidade de área, os autores ressaltam ainda que o eletrodo intermediário deve ser fino e rugoso, para que o efeito do campo elétrico da camada dielétrica possibilite a modulação de corrente no canal.

O mecanismo que governa o funcionamento do VOFET proposto por Yang é baseado na injeção de portadores de cargas na camada semicondutora. Como mostra a Figura 2.4 (a), quando o dispositivo está desligado (off), ou seja, quando $V_P < V_L$, existe uma barreira Schottky devido à diferença de energia entre o nível de Fermi do eletrodo fonte e o LUMO (Orbital Molecular não Ocupado mais Baixo) do semicondutor. No entanto, quando o dispositivo está ligado (on), ou seja, quando $V_P \geq V_L$, o campo elétrico resultante polariza o capacitor, gerando uma alta densidade de cargas negativas induzidas na superfície do eletrodo intermediário, como mostra a Figura 2.4 (b). A alta densidade de cargas negativas induz cargas positivas do semicondutor na interface, resultando na diminuição da barreira de energia, permitindo assim uma injeção de cargas de forma eficiente em função da tensão aplicada no eletrodo porta. Em seguida, o alto campo elétrico gerado na camada

semicondutora devido à tensão aplicada entre os eletrodos dreno e fonte, permite que toda a carga injetada seja drenada, resultando em alta densidade de corrente.

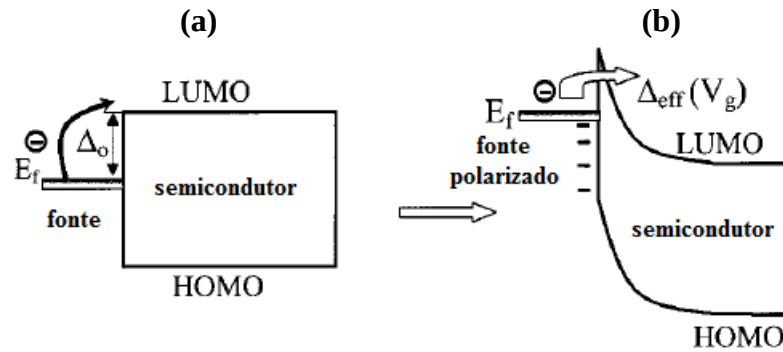


Figura 2.4 - Barreira Schottky na interface fonte/semicondutor para VOFETs utilizando semicondutor tipo n: (a) dispositivo no estado off; (b) dispositivo no estado on. Adaptada de: (MA; YANG, 2004).

Quando o dispositivo se encontra no estado off, a densidade de corrente observada é limitada pelo campo elétrico aplicado na camada semicondutora. Neste estado o dispositivo apresenta comportamento de corrente limitada por contato (CL), que consiste na limitação da corrente devido à diferença de energia entre o nível de Fermi do eletrodo fonte e o LUMO do semicondutor e pode ser descrita pela equação 3.

$$J_{off} = q\mu N_0 E_{\perp} \exp\left(-\frac{q\Delta_0}{kT}\right) (1 - FF) \quad (3)$$

onde: J_{off} é a densidade de corrente no canal do dispositivo no estado off, q é a carga elementar ($1,602 \times 10^{-19}$ C), μ é a mobilidade do semicondutor, N_0 é a densidade de portadores de carga, $E_{\perp}$ é o campo elétrico perpendicular aplicado no canal do dispositivo, Δ_0 é a diferença de energia entre o nível de Fermi do eletrodo fonte e o LUMO do semicondutor, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e FF é o fator de preenchimento de perfurações do eletrodo intermediário (fonte).

No entanto, quando o dispositivo se encontra no estado on, a alta densidade de cargas induzidas na superfície do eletrodo intermediário é acumulada em suas perfurações, criando um contato virtual, originando em um reservatório infinito de cargas (BEN-SASSON; TESSLER, 2011). Neste estado, a densidade de corrente de saída do dispositivo é limitada

pelo regime de carga espacial (SCLC), que consiste no regime em que a corrente é dominada pela mobilidade e densidade de portadores injetados pelos contatos. Desta forma, um eletrodo intermediário perfurado é desejável na obtenção de um VOFET com alta densidade de corrente, pois as perfurações ao longo de sua superfície auxiliam na redução da barreira, permitindo assim uma injeção de cargas de forma mais eficiente. No estado on, a corrente de saída do dispositivo pode ser descrita pela equação 4:

$$J_{on} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon \mu \frac{V_D^2}{L^3} FF \quad (4)$$

onde: J_{on} é a densidade de corrente no canal do dispositivo no estado on, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε é a constante dielétrica do material da camada dielétrica.

Segundo o trabalho de Ben-Sasson et al. (BEN-SASSON et al., 2014), o fator de preenchimento de perfurações corresponde como sendo a razão entre a área perfurada e a área total do eletrodo. O fator $(1 - FF)$ na equação 3 está relacionado com o fato das perfurações não contribuir para a corrente de saída quando o dispositivo se encontra no estado off. No caso da equação 4, o fator de preenchimento é inserido. Pois quando o dispositivo se encontra no estado on, as perfurações do eletrodo também contribuem para a corrente de saída do dispositivo devido à alta densidade de cargas nesta região originada da polarização do dielétrico.

O regime de saturação de corrente na curva de saída geralmente não é observado com frequência nos VOFETs como em dispositivos OFETs, sendo um comportamento exponencial mais característico em dispositivos dessa arquitetura, como mostra a Figura 2.5 (a). No entanto, comportamento similar de dispositivos OFETs no regime de saturação vem sendo obtido também em VOFETs. Jiang et al. (HU; ZHENG; JIANG, 2017) fabricaram um VOFET totalmente transparente utilizando como eletrodo intermediário uma fina camada de ITO (Óxido de Estanho Dopado com Índio) (~15 nm) depositada pela técnica de *magnetron*

sputtering. O dispositivo apresentou alta densidade de corrente de saída com razões on/off de 10^5 utilizando baixas tensões de operação, como mostra a Figura 2.5 (b).

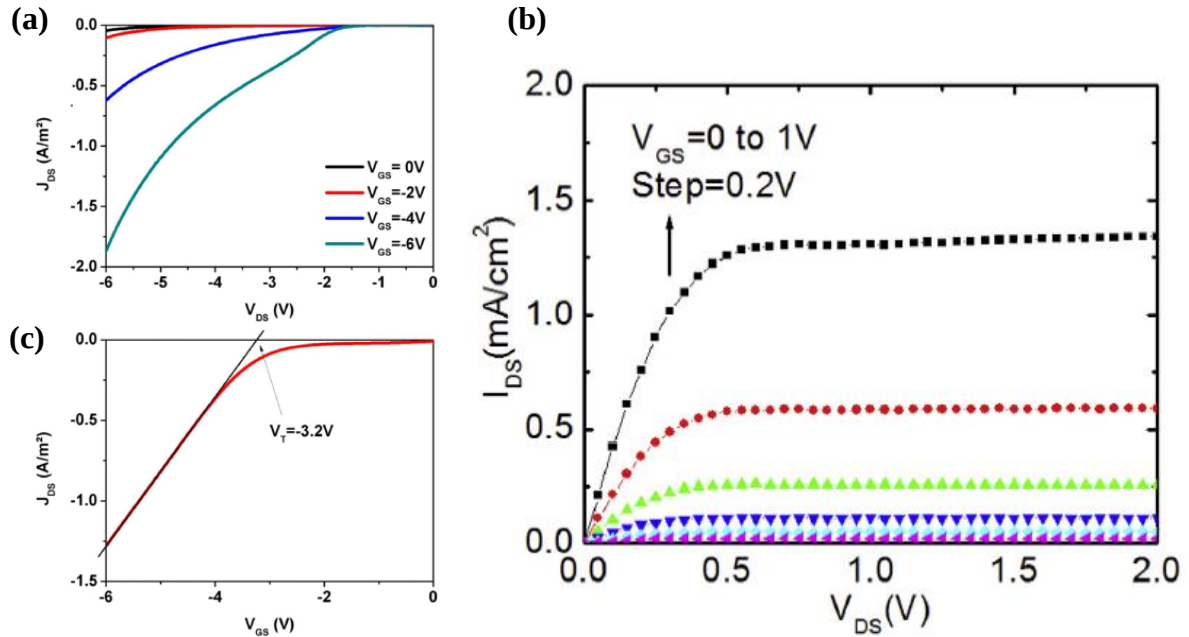


Figura 2.5 – Curvas características de dispositivos VOFETs: (a) curva de saída para dispositivos utilizando filme fino de Sn (~40 nm) como eletrodo intermediário. Adaptada de: (KVITSCHAL; CRUZ-CRUZ; HÜMMELGEN, 2015); (b) curva de saída de dispositivos utilizando filme fino de ITO (~15 nm) como eletrodo intermediário: Adaptada de: (HU; ZHENG; JIANG, 2017); (c) curva de transferência do VOFET apresentado em (a).

Devido seu alto custo, vários esforços com o intuito de substituir o ITO em dispositivos opto-eletrônicos vêm sendo reportados (DONG et al., 2016). No entanto, o dispositivo de Jiang et al. mostrou ótimos parâmetros operacionais utilizando baixas tensões, além de ser totalmente transparente, permitindo também sua possível aplicação em janelas ópticas inteligentes. Diferente do que é geralmente reportado, o dispositivo abordado na Figura 2.5 (b) mostra um regime de saturação que é devido a um processo na interface do eletrodo dreno com o semiconductor, conhecido como *pinch-off*. Análogo ao caso do OFET, este processo ocorre normalmente para $V_D > (V_P - V_L)$ e está associado com o aumento da região de depleção no canal do dispositivo. Como consequência, uma maior densidade de cargas é atraída para a interface entre o eletrodo fonte e o semiconductor, resultando apenas em um caminho “filamentar” para a corrente até o eletrodo dreno, originando uma região de

pinch-off. Neste regime, a corrente passa a depender somente das tensões aplicadas no eletrodo porta. Este comportamento também já foi reportado no trabalho de Kleemann et al. (KLEEMANN et al., 2013), utilizando eletrodo intermediário de ouro (~35 nm) obtido por fotolitografia, resultando em dispositivos com razões on/off de 10^4 .

Apesar de o seu funcionamento diferir de OFETs convencionais, grandezas como razão on/off, tensão limiar e transcondutância podem ser obtidas para VOFETs de maneira análoga a arquitetura planar convencional. A razão on/off pode ser determinada pela curva de transferência, considerando a razão entre a corrente no dreno em seu estado on (I_D para $V_P > V_D$) e a corrente no dreno no seu estado off, geralmente, quando $V_P = 0$ V. A tensão limiar também pode ser determinada pela curva de transferência através da tangente da região linear da curva, como mostrado na Figura 2.5 (c). A transcondutância, no entanto, é determinada através da taxa da corrente no eletrodo dreno em função da tensão aplicada no eletrodo porta para certa tensão fixa no eletrodo dreno, como mostra a equação 5.

$$g_m = \left. \frac{\Delta I_D}{\Delta V_P} \right|_{V_D=cte} \quad (5)$$

onde: g_m é a transcondutância do dispositivo.

2.1.3 Dielétricos orgânicos

Os dielétricos orgânicos são uma alternativa interessante para dispositivos devido o seu baixo custo, alta flexibilidade mecânica, excelentes propriedades de isolamento elétrico e fácil manipulação. Além disso, os dielétricos orgânicos podem apresentar uma alta biocompatibilidade com o corpo humano, podendo também ser utilizados em aplicações na bioeletrônica.

Dentre os dielétricos orgânicos mais utilizados em transistores de efeito de campo estão o PMMA (polimetilmetacrilato) (LIU et al., 2007; SHEKAR; SATHISH; SENGODEN, 2013), o PVP (polivinilpirrolidona) (ROBERTS et al., 2009; YI et al., 2015) e o PVA (álcool

polivinílico) (ROSSI et al., 2011). O PVA se destaca neste caso devido sua alta constante dielétrica (5 - 8) quando comparada com outros dielétricos orgânicos, além disso, apresenta solubilidade em água, facilidade de processamento e possibilidade de obter filmes finos de alta qualidade com técnicas de baixo custo como, por exemplo, *spin-coating* e *casting*.

Através de um processo de reticulação, o PVA tem sido constantemente utilizado como camada dielétrica em OFETs (BENVENHO et al., 2013; MACHADO; HÜMMELGEN, 2012) e VOFETs (KVITSCHAL; CRUZ-CRUZ; HÜMMELGEN, 2015). O processo de reticulação possibilita que as cadeias poliméricas randomicamente distribuídas na estrutura se conectem, melhorando as características de isolamento elétrico do material. Os trabalhos de Hümmelgen et al. mostraram que o processo de reticulação do PVA através da inserção de dicromato de amônio melhora de forma significativa as características de isolamento elétrico mantendo praticamente a mesma capacitância por unidade de área. Desta forma, a constante RC do dispositivo não é afetada, e como consequência, o desempenho do dispositivo em função da frequência não é prejudicado com o processo de reticulação.

Além da facilidade na obtenção de filmes finos homogêneos em espessura com baixa rugosidade e constante dielétrica relativamente baixa em comparação com dielétricos inorgânicos convencionais, sua alta flexibilidade mecânica possibilita sua aplicação em dispositivos flexíveis. Cabe destacar também sua alta transmitância na região do espectro visível na forma de filme fino, que possibilita que o PVA seja empregado também em processos de encapsulamento de dispositivos opto-eletrônicos.

2.1.4 Materiais nanoestruturados como eletrodos

Para aplicações como eletrodos em dispositivos opto-eletrônicos como células solares e LEDs (diodos emissores de luz), eletrodos transparentes são de extrema importância e necessidade. Porém, segundo Edwards et al. (EDWARDS et al., 2004), essa necessidade vem

sendo contornada nos últimos 50 anos através do uso de materiais óxidos condutores como o ITO e o FTO (Óxido de Estanho Dopado com Flúor). Atualmente, esses materiais ainda são utilizados como eletrodos transparentes em dispositivos (HU; ZHENG; JIANG, 2017; FERNANDES et al., 2016). No entanto, devido ao alto custo de se utilizar eletrodos transparentes baseado em óxidos, nos últimos 20 anos um considerável número de esforços vem sendo realizado com intuito de possibilitar materiais alternativos para suprir tal demanda.

Neste contexto, eletrodos baseados em materiais nanoestruturados têm atraído grande interesse devido à sua alta transparência na luz visível, baixa resistência de folha e alta porosidade utilizando processos de fabricação de baixo custo (BARNES et al., 2012). Assim, materiais nanoestruturados como nanotubos de carbono, grafeno e nanofios metálicos têm sido constantemente utilizados como eletrodos transparentes em dispositivos opto-eletrônicos (WU et al., 2004; LI et al., 2009; LEE et al., 2008). Dentre eles, os AgNWs são considerados os mais promissores devido às suas excelentes propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e ópticas (YE et al., 2014), especialmente como eletrodos para células solares e LEDs (CHIANG et al., 2017; JUNG et al., 2017; WEI et al., 2017), onde a transparência na região do espectro de luz visível é fundamental.

Os AgNWs também são interessantes para dispositivos eletrônicos onde a transparência à luz visível não é necessária, como no caso de serem utilizados como eletrodo intermediário em VOFETs, por exemplo. Contudo, apenas o trabalho de Ben-Sasson et al. (BEN-SASSON et al., 2015) considerou o uso de nanofios metálicos como eletrodo intermediário em VOFETs. Neste trabalho os autores cresceram uma malha de nanofios metálicos (Ag/Au) diretamente no substrato de SiO₂ (dióxido de silício). Apesar dos bons resultados reportados, os métodos de crescimento dos nanofios metálicos não são compatíveis com o uso de dielétricos orgânicos devido aos solventes utilizados.

Além das propriedades citadas, os AgNWs também são compatíveis com um vasto panorama de técnicas de deposição de filmes finos como *spin-coating*, *spray*, *dip-coating* e *roll-to-roll* (YE et al., 2014). O trabalho de Chen et al. (CHEN et al., 2013) mostra que a técnica de *spin-coating* possibilita a produção de eletrodos de AgNWs com resistência de folha abaixo de 40 Ω/sq , considerando apenas a concentração da suspensão e a velocidade de rotação. Porém, neste caso, a técnica causa um grande desperdício de material, encarecendo a produção dos eletrodos.

Técnicas como *spray* (MARGULIS et al., 2013) e *dip-coating* (SACHSE et al., 2013) também apresentam resultados excelentes, podendo produzir eletrodos de AgNWs com resistência de folha de até 15 Ω/sq , contudo, a técnica de *spray* demanda muitas variáveis a serem consideradas além de toda instrumentação necessária. Fatores que também estão associados na utilização da técnica de *dip-coating*, além da necessidade de funcionalização da superfície do substrato em alguns casos. A técnica de *roll-to-roll*, possibilita a obtenção de eletrodos com resultados equivalentes às técnicas anteriores citadas (JUNG et al., 2017), no entanto, além da economia de material, essa técnica a princípio não demanda nenhuma instrumentação adicional, sendo seu único custo o material a ser depositado. Em particular, a técnica *Mayer rod-coating* (LIU; YU, 2011) possibilita a produção de eletrodos com maior reprodutibilidade devido seu padrão baseado em espiras. Adicionalmente, a técnica é totalmente compatível com uma variedade de substratos sem necessidade de uma preparação específica da superfície, além de ser compatível com substratos flexíveis (LIU; YU, 2011), como mostra a Figura 2.6.

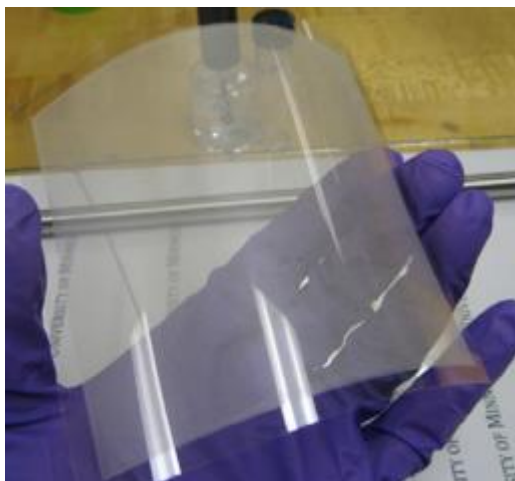


Figura 2.6 - AgNWs depositados no substrato PET utilizando *Mayer rod-coating* #10. Adaptada de: (LIU; YU, 2011).

Apesar das consideráveis vantagens que a técnica *Mayer rod-coating* oferece sobre as demais, esta técnica ainda é pouco utilizada na produção de dispositivos eletrônicos. Desta forma, devido seu baixo custo e boa reprodutibilidade, a deposição de AgNWs por *Mayer rod-coating* se torna interessante para aplicações como eletrodo intermediário em VOFETs.

2.1.5 Semicondutores orgânicos

Considerando a perspectiva de baixo custo na produção de dispositivos eletrônicos, o uso de semicondutores orgânicos muitas vezes é considerado uma questão de nível crítico devido ao seu elevado custo. O semicondutor em um dispositivo eletrônico, especialmente em transistores, é responsável em grande parte pela eficiência do dispositivo. Desta forma, é desejável um material de qualidade e que seja solúvel em solventes comuns, possibilitando a deposição por técnicas de baixo custo. Porém, muitas vezes um semicondutor orgânico com alta solubilidade possui alta reatividade com o meio, sendo necessária sua manipulação e deposição em ambientes controlados, encarecendo a fabricação dos dispositivos. No entanto, nas últimas décadas a química orgânica tem proporcionado consideráveis avanços com intuito de diminuir esse efeito mantendo sua alta solubilidade.

Nos semicondutores orgânicos, o transporte de carga entre os estados localizados ocorre através de um processo denominado *hopping*, que consiste na movimentação termicamente ativada do portador de carga de um estado para outro. Esse transporte pode ocorrer através de saltos ou do tunelamento da barreira presente entre os estados (BALDO; FORREST, 2001). O transporte por saltos geralmente é assistido por fônons, ou seja, de um estado de menor energia para um de maior, o portador absorve um fônon; o contrário ocorre quando o salto ocorre do maior estado de energia para o menor, resultando na liberação de um fônon pelo portador de carga (OLIVIER et al., 2006).

Os semicondutores inorgânicos possuem uma estrutura eletrônica bem definida e organizada em bandas de valência e condução. Por outro lado, os semicondutores orgânicos, apresentam uma desordem estrutural a qual resulta em regiões onde determinados estados energéticos são mais favoráveis, essas regiões por sua vez são especificadas através de distribuições Gaussianas e denominadas como níveis HOMO e LUMO (OLIVIER et al., 2006), como apresenta a Figura 2.7.

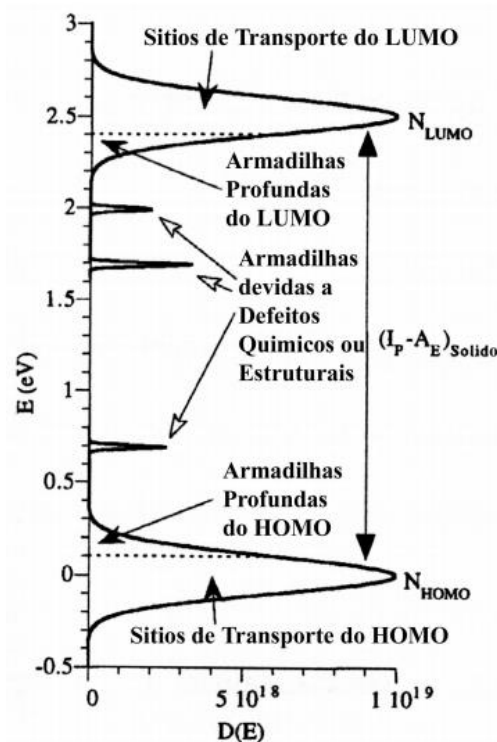


Figura 2.7 - Densidade Gaussianiana de estados para um semicondutor orgânico. Retirado de: (SERBENA, 2005).

Além da distribuição que resulta nos níveis HOMO e LUMO, impurezas que podem ser acidentalmente inseridas durante o processo de síntese podem resultar em defeitos eletricamente ativos entre esses níveis, criando armadilhas de carga. No entanto, de forma geral, existem duas categorias de materiais semicondutores orgânicos: as moléculas pequenas conjugadas e os polímeros semicondutores. A Figura 2.8 apresenta um exemplo de cada categoria de semicondutor orgânico.

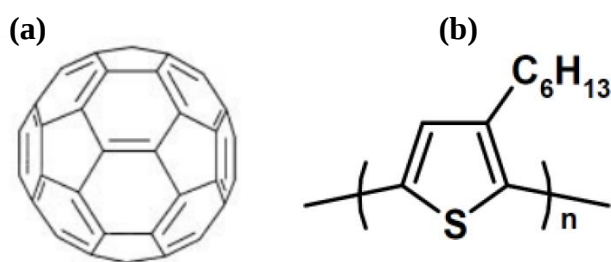


Figura 2.8 - Estrutura molecular de semicondutores orgânicos: (a) fulereno C₆₀. Adaptada de: (DIEDERICH; GÓMEZ-LÓPEZ, 1999); (b) P3HT. Adaptada de: (MACHADO, 2011).

O fulereno C₆₀, Figura 2.8 (a), é uma molécula conjugada pequena, estável e simétrica. É um semicondutor tipo n devido aos sessenta elétrons- π deslocalizados com níveis HOMO e LUMO de 6 e 4,5 eV (DIEDERICH; GÓMEZ-LÓPEZ, 1999). Por ser uma molécula pequena, o C₆₀ poder ser depositado por evaporação térmica resultando em filmes uniformes com alto grau de pureza e mobilidades da ordem de 10^{-3} cm²/Vs (ROSSI, 2013). No caso do P3HT, Figura 2.8 (b), trata-se de um polímero semicondutor orgânico com comportamento tipo p com níveis HOMO e LUMO de 5 e 3 eV. Os esforços de Lovinger et al. (BAO; DODABALAPUR; LOVINGER, 1996) utilizando um P3HT com cauda regiorregular, levaram a formação de uma estrutura molecular que possibilitou um aumento da conjugação- π entre as moléculas, resultando em altas mobilidades (0,05 a 0,1 cm²/Vs). Além disso, recentemente Nawaz et al. (NAWAZ et al., 2016) obteve mobilidades de efeito de campo em OFETs acima de 1 cm²/Vs que foi atribuída à ausência de defeitos na estrutura do P3HT devido ao seu grau de 100 % de regioregularidade.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados e os principais detalhes na montagem e caracterização dos transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical.

2.2.1 Materiais utilizados

Para compor a camada dielétrica dos VOFETs, foi utilizado o PVA obtido da Sigma-Aldrich com número de referência 81365 e com peso molecular de 130 kDa. Com intuito de melhorar suas propriedades de isolamento elétrico, o dicromato de amônio obtido da Synth com grau de pureza de 99,5 % foi utilizado como agente reticulador.

Para o eletrodo intermediário, foram utilizados AgNWs obtidos da ACS Material (Massachusetts, EUA) com diâmetro de 40 nm e comprimento de 20 - 30 μ m na concentração de 25 mg/ml em álcool isopropílico. Como camada semicondutora orgânica, foi utilizado o fulereno C₆₀, adquirido da Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99,5 %, número de referência 379646 e LUMO de 4,5 eV e HOMO de 6,2 eV. Para compor os eletrodos porta e dreno foi utilizado o alumínio.

2.2.2 Limpeza de substratos

Substratos de vidro (1,5 cm x 2,5 cm) foram previamente limpos utilizando a seguinte rotina de limpeza:

- Banho ultrassônico com água deionizada (18 M Ω cm) durante 20 minutos;
- Banho ultrassônico com acetona durante 20 minutos;
- Banho ultrassônico com álcool isopropílico durante 20 minutos.

A secagem dos substratos foi realizada através de jatos de N₂, finalizando a preparação dos substratos para a deposição.

2.2.3 Deposição de contatos metálicos

As deposições dos eletrodos metálicos foram realizadas utilizando a técnica de evaporação térmica. No sistema de deposição utilizado, a corrente do cadinho é provida por dois passantes refrigerados a água e isolados. A corrente elétrica no passante é ajustada utilizando um circuito baseado em *triac* acoplado a um transformador de 4KVA- 220/10 VAC. O sistema de vácuo é constituído por bomba mecânica e bomba difusora. A pressão de trabalho normalmente utilizada é menor que 8×10^{-6} torr. As deposições foram realizadas utilizando cadinhos de tungstênio da Kurt J. Lesker.

2.2.4 Camada dielétrica

A camada dielétrica foi preparada seguindo trabalhos da literatura (MACHADO; HÜMMELGEN, 2012; NAWAZ et al., 2015). Inicialmente, 60 mg de PVA foram dissolvidos em 1 ml de água deionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) seguido por 1 h sob agitação magnética à 60 °C. Posteriormente, a solução foi filtrada com filtros de seringa Millipore com poros médios de 0,22 μm . Para as soluções de PVA com o agente reticulador, os mesmos parâmetros foram utilizados adicionando uma quantidade de 25 % em massa de dicromato de amônio com relação à massa de PVA.

A deposição das soluções foi realizada utilizando a técnica de *spin-coating* com velocidade de rotação de 3000 rpm durante 60 s. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico de 110 °C durante 1 h com taxa de 1 °C/min. No caso dos filmes de PVA com dicromato de amônio (cr-PVA), antes do tratamento térmico eram submetidos a um tratamento de luz UV (8W, 365 nm) durante 12 minutos para promover a reticulação da cadeia polimérica.

Filmes finos de PVA e cr-PVA foram depositados em substratos de vidro previamente limpos para caracterização morfológica e estrutural, como mostra a Figura 2.9 (a).

Dispositivos em estrutura sanduíche, Figura 2.9 (b), também foram fabricados para caracterização elétrica. As espessuras dos eletrodos de alumínio foram de aproximadamente 100 nm e largura de 2 mm, resultando em dispositivos com 0,04 cm² de área ativa.

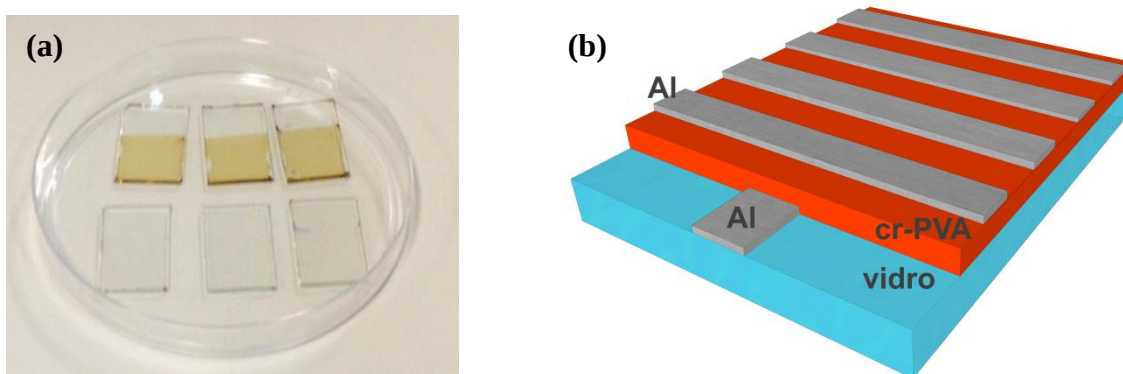


Figura 2.9 - (a) Filmes de PVA e cr-PVA depositados por *spin-coating*; (b) dispositivos na configuração sanduíche para caracterização elétrica do cr-PVA.

2.2.5 Eletrodo intermediário

Para a deposição do eletrodo intermediário foi utilizado a técnica de *Mayer rod-coating*. Essa técnica é utilizada na deposição de filmes finos por meio de cilindros com espiras, como mostra a Figura 2.10 (a), possibilitando o espalhamento de maneira homogênea da solução ou suspensão a ser depositada, Figura 2.10 (b). Nessa técnica, a espessura da camada depositada depende do diâmetro do cilindro, da concentração da solução, do diâmetro e do espaçamento das espiras. Essa técnica foi escolhida devido à sua simplicidade, pois não necessita de nenhum equipamento ou aparato experimental adicional, além de proporcionar reprodutibilidade e economia de material. Cabe ressaltar também que o *Mayer rod-coating* é muito pouco utilizado em dispositivos eletrônicos, em especial para transistores.

Para as deposições foi utilizado o *Mayer rod* # 10 adquirido da R. D. Specialties (NY, EUA). Uma suspensão de 5 mg/ml de AgNWs em álcool isopropílico foi preparada. Para cada deposição apenas 40 µL da suspensão era utilizado. Camadas adicionais foram utilizadas com intuito de diminuir a resistência de folha. Entre cada camada um intervalo de cinco minutos foi empregado para evaporação do solvente. Um estudo avaliando o número de camadas de

AgNWs e tratamento térmico em função da resistência de folha foi realizado. Os eletrodos obtidos foram caracterizados morfologicamente por microscopia óptica confocal e microscopia eletrônica de varredura (Mev).

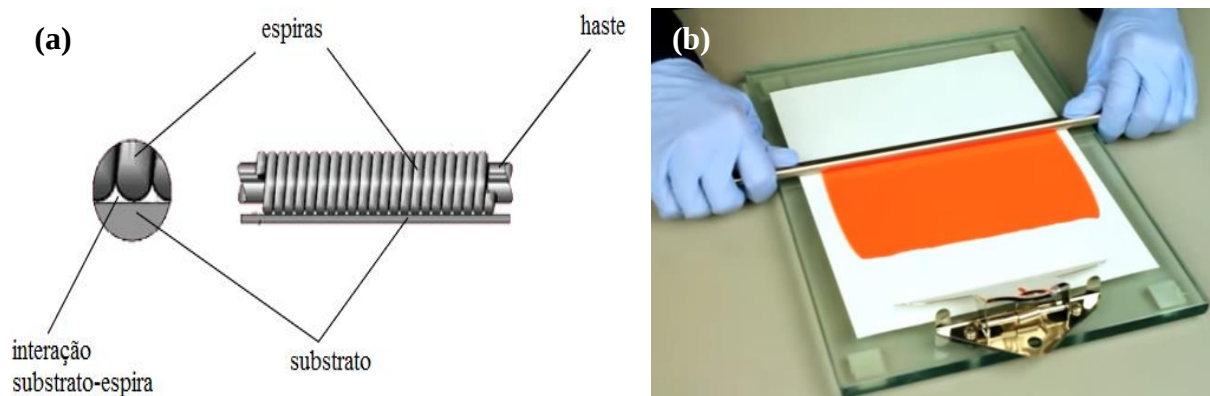


Figura 2.10 - Deposição por *Mayer rod-coating*: (a) imagem ilustrativa, adaptada de: www.holoeast.com; (b) deposição de solução polimérica em substrato flexível, fonte: www.rdspecialties.com.

2.2.6 Camada semicondutora

As deposições do C_{60} foram realizadas por evaporação térmica utilizando uma evaporadora Edwards AUTO 500. O sistema de vácuo constitui de uma bomba mecânica e difusora, além de sensor de quartzo para controle da espessura e taxa de evaporação. As deposições foram realizadas utilizando cadinho de molibdênio a uma pressão base de 8×10^{-6} torr e taxa de aproximadamente $5 \text{ \AA/s}$.

2.2.7 Montagem dos VOFETs

Para a montagem dos dispositivos VOFETs, o eletrodo porta e a camada dielétrica de cr-PVA foram obtidos seguindo os procedimentos descritos anteriormente. A deposição do eletrodo intermediário foi realizada pela técnica de *Mayer rod-coating* depositando 4 camadas de AgNWs com intervalo de 5 minutos em cada camada, para evaporação do solvente.

Depositadas as camadas de AgNWs, um contato adicional era realizado para tornar possível o contato elétrico no momento da caracterização, em seguida, a amostra era aquecida

a 120 °C por 40 min utilizando uma chapa aquecedora. Posteriormente, a camada semicondutora de C₆₀ era depositada por evaporação térmica com o auxílio de uma máscara para depositar em uma região delimitada. O dispositivo era finalizado depositando 80 nm de alumínio, também por evaporação térmica, resultando em VOFETs com área ativa de 0,04 cm², como mostra a Figura 2.11. Cada dispositivo VOFET corresponde à sobreposição dos três eletrodos, máscaras que possibilitam três e quatro dispositivos por substrato foram utilizadas. A Figura 2.11 (b) mostra um VOFET fabricado utilizando a máscara que possibilita três dispositivos por substrato.

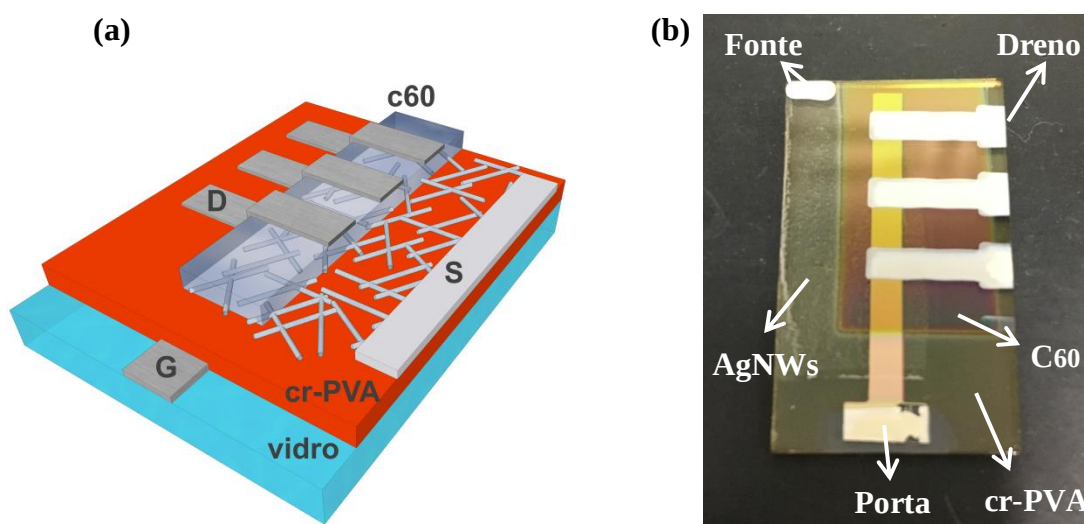


Figura 2.11 - Dispositivos VOFETs com AgNWs como eletrodo intermediário: (a) ilustração 3D; (b) fotografia do dispositivo VOFET.

2.2.8 Caracterização morfológica e estrutural

As caracterizações morfológicas foram realizadas utilizando um microscópio óptico confocal Leica DCM 3D, onde foi possível obter valores de rugosidade quadrática média de superfície e espessura através de imagens de topografia 3D. Imagens de microscopia eletrônica de varredura também foram obtidas na caracterização do eletrodo intermediário utilizando os microscópios eletrônicos EVO LS15 Carl Zeiss e FEG Jeol 7500F.

A caracterização estrutural foi realizada através de medidas de FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier) com intuito de obter informações acerca dos

grupos funcionais da camada dielétrica, além de verificar o efeito da reticulação na cadeia polimérica de PVA. As medidas foram realizadas no modo ATR (Refletância Total Atenuada) em atmosfera ambiente utilizando um Espectrômetro Bruker Vertex 70.

Para a caracterização térmica da camada dielétrica, 40 filmes finos de cr-PVA foram preparados, os filmes foram raspados resultando em um total de ~3 mg. Termogravimetria foi realizada em atmosfera ambiente utilizando um Netzsch Thermische Analyse – STA 409. Essas medidas também foram realizadas para o PVA.

2.2.9 Curvas I vs V de dois terminais

Para verificar a corrente de fuga da camada dielétrica, curvas I vs V de dois terminais foram realizadas em dispositivos com PVA e cr-PVA baseados na arquitetura mostrada na Figura 2.9 (b). As medidas foram realizadas utilizando um *source-metter* (Keithley 2400-C) interfaceado com um software desenvolvido na plataforma Agilent VEE Pro 9.2.

2.2.10 Espectroscopia de impedância

Medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas utilizando um Autolab PGSTAT302 com o módulo de impedância FRA32M instalado, da Metrohm. O sistema foi utilizado para determinar a capacitância da camada dielétrica de PVA e cr-PVA, para tal, uma resistência comercial de 100 k Ω foi inserida em paralelo com a amostra, formando assim um circuito RC em paralelo. Medidas adicionais também foram realizadas diretamente na amostra para avaliar a capacitância do dielétrico em função da frequência.

2.2.11 Resistência de folha

Medidas de resistência de folha utilizando o método de duas e quatro pontas foram realizadas nos eletrodos de AgNWs obtidos. O sistema de medida utilizado para o método de

quatro pontas é constituído de um *source-meter* (Keithley 2400-C) que trabalha como fonte de corrente elétrica e um multímetro (Agilent 34405A 5^{1/2} DigitMultimeter) para a leitura de potenciais em diferentes pontos da amostra, os dois equipamentos são comunicados com um software elaborado e registrado pelo INPI (nº 000279-6).

O método de duas pontas foi utilizado para verificar a dependência da resistência de folha em função da temperatura de aquecimento (*in situ*) após a deposição dos AgNWs. Vale ressaltar que no método de duas pontas, a resistência medida pelo multímetro e registrada pelo software é considerada como a resistência de folha devido à geometria quadrática das amostras. Maiores detalhes sobre os fundamentos matemáticos podem ser encontrados nos trabalhos de van der Pauw e Bilek et al. (VAN DER PAUW, 1958; LIM; MCKENZIE; BILEK, 2009).

2.2.12 Caracterização dos transistores

Os transistores foram caracterizados utilizando um *source-meter* Keithley 2400-C (entre os eletrodos fonte e dreno) em conjunto com um eletrômetro Keithley 6517A (entre os eletrodos porta e fonte) interfaceado com softwares desenvolvidos utilizando a plataforma Agilent VEE Pro 9.2. A Figura 2.12 mostra a configuração dos eletrodos para transistores OFETs e VOFETs. Em ambos os casos, o eletrodo fonte é mantido aterrado e utilizado como referência, a curva de saída foi obtida variando a tensão e medindo a corrente entre os eletrodos fonte e dreno para diferentes tensões fixas no eletrodo porta. A curva de transferência foi obtida mantendo a tensão entre os eletrodos fonte e dreno constante enquanto que a tensão no eletrodo porta foi variada em função da corrente medida no dreno.

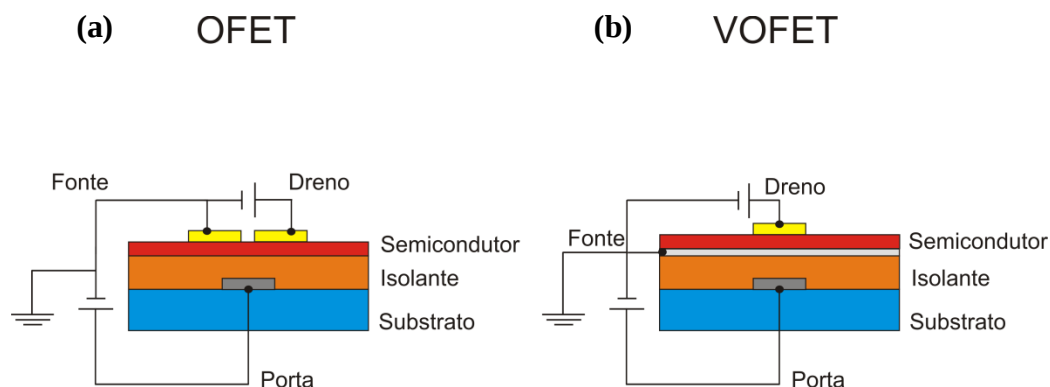


Figura 2.12 - Representação dos eletrodos para caracterização elétrica dos transistores: (a) OFET; (b) VOFET utilizando o eletrodo intermediário como eletrodo fonte.

A caracterização em corrente alternada dos VOFETs foi realizada com intuito de verificar a frequência de operação desses dispositivos. Para tal, foi utilizado o circuito da Figura 2.13. Inicialmente, uma onda quadrada com amplitude de 1,5 V e offset de 0,75 V foi aplicada no eletrodo porta (V_{IN}) utilizando um gerador de onda (Agilent 33500B). Em seguida, uma tensão fixa de 1,5 V foi aplicada entre os eletrodos dreno e fonte. A corrente no canal semicondutor proveniente das tensões aplicadas foi medida e convertida utilizando um amplificador (Femto DHPCA-100) fixado em 10^3 para o ganho V/A. A corrente convertida pelo amplificador foi medida utilizando um osciloscópio (Agilent DSO-X 3014A).

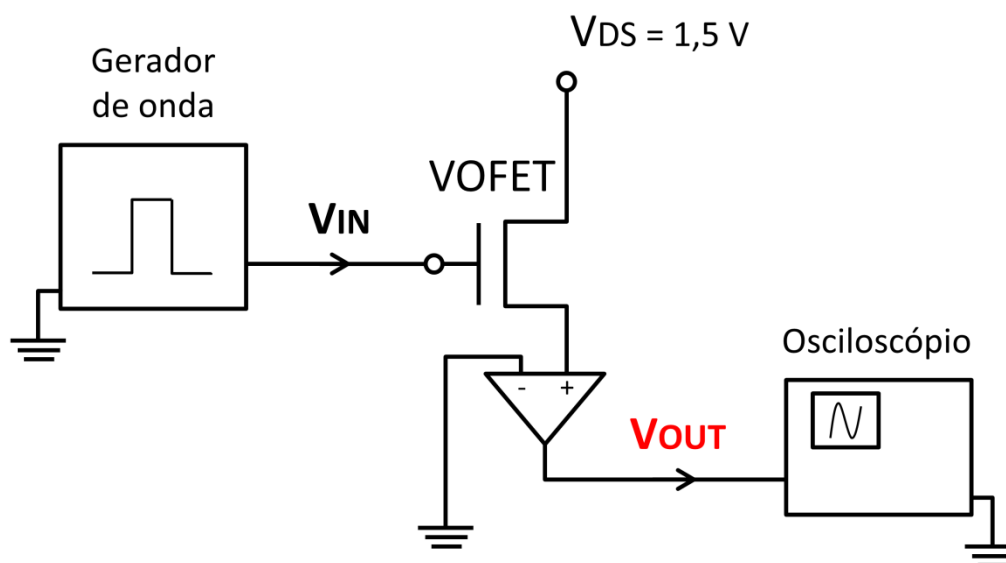


Figura 2.13 – Representação do circuito utilizado para a caracterização AC dos dispositivos VOFETs.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos durante o desenvolvimento e caracterização de camadas individuais e dos transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical utilizando nanofios de prata como eletrodo intermediário.

2.3.1 Caracterização morfológica da camada dielétrica

Uma das principais características para uma camada dielétrica de qualidade é a baixa rugosidade quadrática média de superfície, uma rugosidade alta pode influenciar nas camadas subsequentes dos dispositivos VOFETs. Desta forma, medidas de microscopia óptica confocal foram realizadas em filmes finos de PVA e cr-PVA depositados sobre substratos de vidro com intuito de verificar a homogeneidade e rugosidade quadrática média de superfície. Uma análise prévia dos filmes finos foi realizada através de imagens ópticas convencionais, como mostra a Figura 2.14.

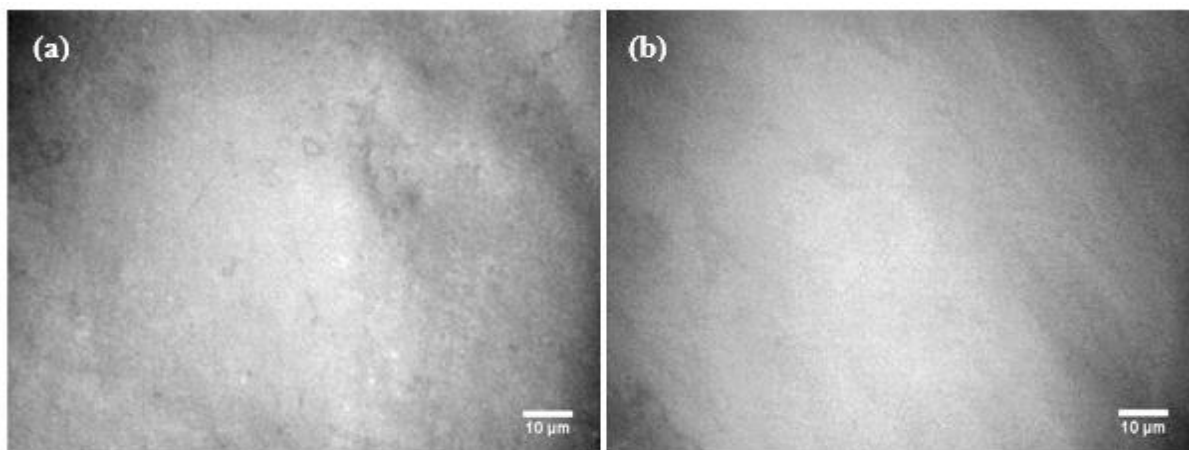


Figura 2.14 – Microscopia óptica de filmes finos: (a) PVA; (b) cr-PVA.

É possível observar na Figura 2.14 que a presença do agente reticulador promoveu uma melhora significativa na morfologia dos filmes finos. Uma superfície mais homogênea

pode ser visualizada para os filmes finos de cr-PVA. Este resultado foi confirmado na microscopia óptica confocal no modo topografia 3D, como mostra a Figura 2.15.

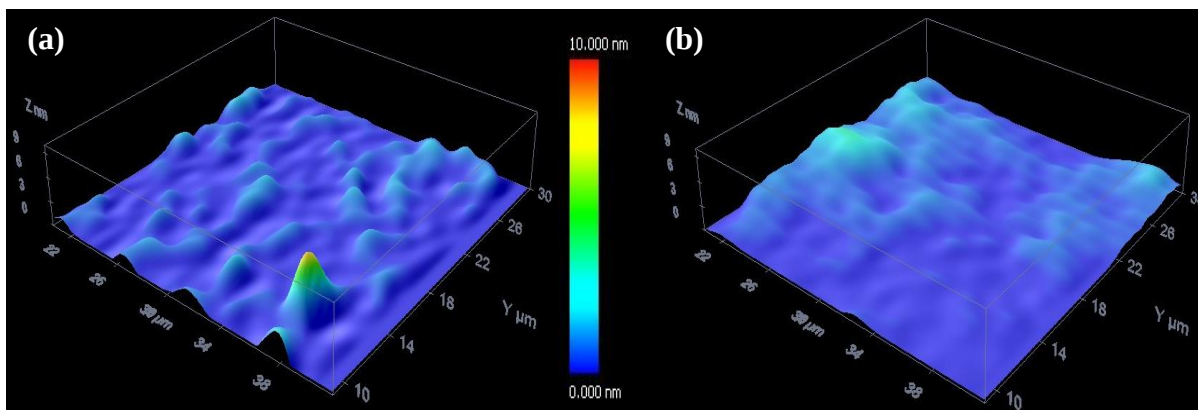


Figura 2.15 - Microscopia óptica confocal no modo topografia 3D de filmes finos: (a) PVA com rugosidade quadrática média de $1,5 \pm 0,6$ nm; (b) cr-PVA com rugosidade quadrática média de $0,8 \pm 0,2$ nm.

Através das imagens de topografia 3D é possível obter o valor da rugosidade em rms (rugosidade quadrática média). Para os filmes finos de PVA foi obtido um valor médio de $1,5 \pm 0,6$ nm enquanto para cr-PVA $0,8 \pm 0,2$ nm. Esses valores foram obtidos realizando imagens de topografia 3D em três amostras, sendo que foi realizado três medidas de cada amostra em diferentes regiões. Também foi possível obter os valores de espessura, onde filmes finos de PVA apresentaram espessura média de 406 ± 17 nm enquanto que para o cr-PVA foi obtido 387 ± 11 nm, a Figura 2.16 apresenta um dos perfis obtidos para cada caso.

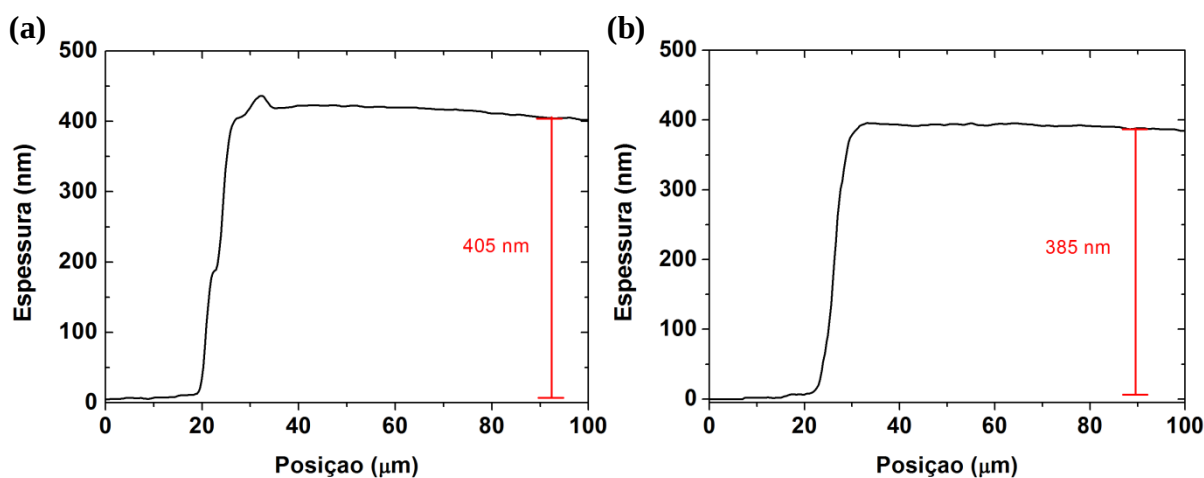


Figura 2.16 - Perfil de espessura obtido para filmes finos: (a) PVA; (b) cr-PVA.

Observando as microscopias realizadas, em comparação com os filmes finos de PVA, os filmes finos de cr-PVA apresentaram uma superfície mais homogênea, reprodutível e com menor rugosidade a partir de procedimentos simples e já reportados na literatura (MACHADO; HÜMMELGEN, 2012; NAWAZ et al., 2015). Esses resultados mostram a importância do agente reticulador na camada dielétrica, uma vez que o tratamento UV ativa o processo de reticulação das cadeias poliméricas fornecendo uma melhora significativa na morfologia da superfície.

2.3.2 Caracterização estrutural da camada dielétrica

A Figura 2.17 mostra os espectros de FTIR para o PVA e cr-PVA. Em ambos os casos é possível verificar que na região entre $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ uma banda é observada proveniente do estiramento de grupos O-H, originado das ligações intermolecular e intramolecular do hidrogênio. Na região entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, estiramento de grupos C-H originados de grupos alquila são observados (MANSUR et al., 2008; ANDRADE et al., 2008).

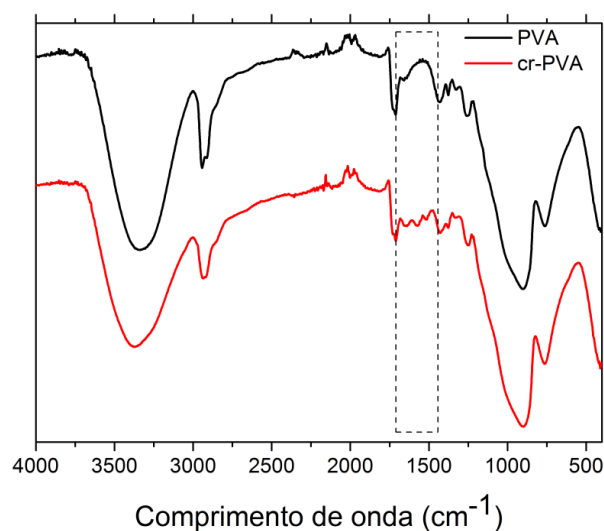


Figura 2.17 - Espectro de FTIR para o PVA e cr-PVA.

Na região entre $1700 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ (região pontilhada), para o cr-PVA é possível observar uma evidência maior da banda 1650 cm^{-1} correspondente ao estiramento de grupos

cetonas (C=O) que foram formados durante o processo de oxidação de grupos O-H, além do surgimento de duas novas bandas, uma a 1575 cm^{-1} e outra a 1515 cm^{-1} dos quais podem corresponder ao estiramento de grupos de ligações duplas de carbono (C=C) (THOMAS et al., 2001).

O mecanismo de reticulação descrito por Grimm et al. (GRIMM; HILKE; SCHARRER, 1983) sugere que este processo ocorre preferencialmente em função da presença de íons de cromo provenientes do dicromato de amônio que formam complexos com o PVA, o que pode resultar no surgimento de ligações duplas entre carbonos, conforme observado na Figura 2.17. Desta forma, é possível concluir que do ponto de vista estrutural também foi possível verificar a reticulação das cadeias de PVA realizada através da inserção de dicromato de amônio e exposição à radiação UV.

Medidas de termogravimetria (TG) foram realizadas com intuito de verificar até qual temperatura a camada dielétrica suportaria durante a fabricação do eletrodo intermediário. A Figura 2.18 (a) mostra a curva de TG obtida para o PVA. Inicialmente, até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ não existe uma considerável perda de massa do polímero, pequenas variações de massa podem estar associadas à perda de água. A partir de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, o percentual de massa começa a cair consideravelmente até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde apenas 1,32 % do total de massa permanecem no cadinho.

Através da derivada primeira da curva de TG em função do tempo (DTG), é possível identificar as regiões onde houve maior perda de massa. No caso do PVA, essas regiões foram identificadas em $345\text{ }^{\circ}\text{C}$, $424\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $488\text{ }^{\circ}\text{C}$. Segundo a literatura, a degradação do PVA pode ocorrer por dois processos principais: a primeira região ($345\text{ }^{\circ}\text{C}$) corresponde à eliminação de água e inserção de oxigênio no polímero (TSUCHIYA; SUMI, 1969), a segunda e terceira regiões ($424\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $488\text{ }^{\circ}\text{C}$) estão associadas ao processo de pirólise, ou seja, oxidação do polímero devido à atmosfera ambiente (HOLLAND; HAY, 2001). Vale ressaltar que as

respectivas temperaturas mencionadas são diferentes das reportadas na literatura, essa diferença pode estar associada ao peso molecular e polimerização do PVA utilizado.

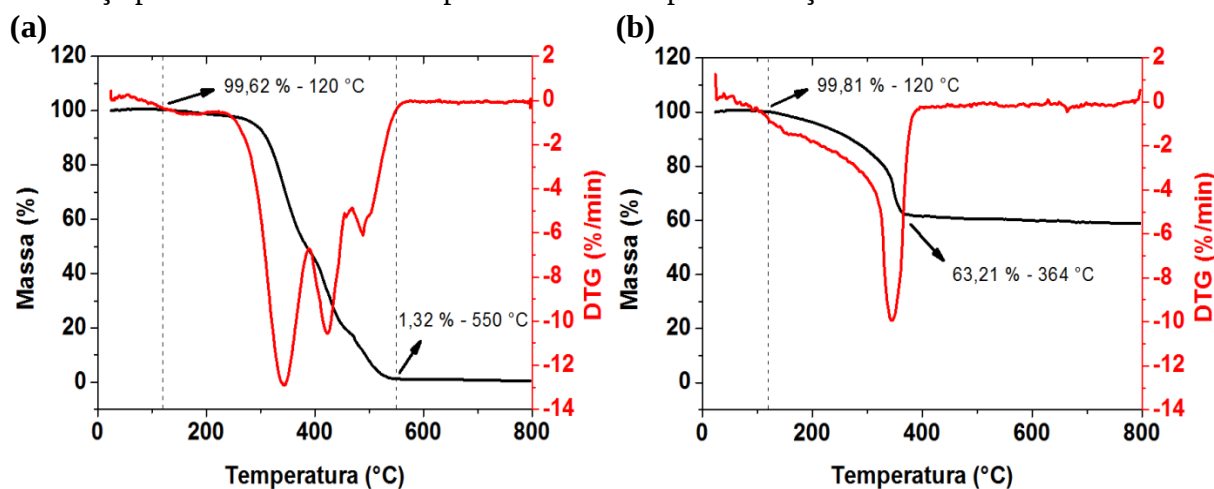


Figura 2.18 - Caracterização térmica: (a) TG e DTG para o PVA; (b) TG e DTG para o cr-PVA.

Para o cr-PVA, a curva termogravimétrica mostrada na Figura 2.18 (b) apresenta apenas um evento considerável de degradação em 345 °C. Este evento pode ser considerado como o mesmo ocorrido para o PVA, ou seja, eliminação de água e inserção de oxigênio no material. Neste caso, o evento ocorre em menor escala quando comparado com a Figura 2.18 (a), o que pode estar associado com o processo de reticulação da estrutura. Após o primeiro evento de degradação, o material permanece sem variações significativas de massa. Portanto, é plausível afirmar que o processo de reticulação alterou a degradação térmica do material, tornando a eliminação de água como o principal efeito.

Assim, considerando os resultados obtidos na Figura 2.18, é possível concluir que ambos os materiais podem ser submetidos a tratamentos térmicos com temperaturas de até aproximadamente 170 °C. Porém, é importante ressaltar que na termogravimetria realizada, a temperatura varia numa taxa consideravelmente alta (20 °C/min), o que pode diferir de um tratamento térmico convencional. Desta forma, para o desenvolvimento do eletrodo intermediário foi utilizada a temperatura de 120 °C.

2.3.3 Caracterização elétrica da camada dielétrica

A Figura 2.19 apresenta as curvas de densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V) em dispositivos com estrutura sanduíche utilizando PVA e cr-PVA. A densidade de corrente elétrica obtida nesta caracterização é a corrente de fuga que os transistores poderão apresentar quando em funcionamento, desta forma, uma baixa densidade de corrente é desejável. De acordo com as curvas obtidas, é possível verificar uma melhora significativa nas propriedades de isolamento do cr-PVA quando comparado com o PVA.

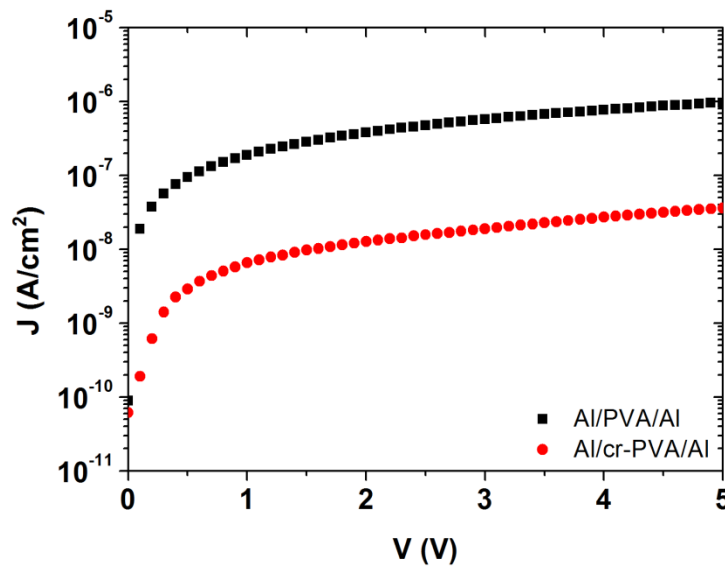


Figura 2.19 - Densidade de corrente (J) vs tensão (V) para dispositivos Al/PVA (ou cr-PVA)/Al com 0,04 cm² de área ativa.

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com intuito de obter valores de capacitância dos filmes finos de PVA e cr-PVA. Para a determinação da capacitância foi utilizado um circuito RC paralelo de forma que a amostra de estudo foi considerada como um capacitor de placas paralelas. Uma resistência comercial de 100 k Ω foi utilizada como resistor. A Figura 2.20 mostra as impedâncias em função da frequência para o PVA e cr-PVA, respectivamente. Os valores de impedância são similares para ambos os dispositivos devido a valores de capacitância muito próximos. Este comportamento já foi reportado anteriormente, (MACHADO; HÜMMELGEN, 2012) onde os autores obtiveram

valores de capacitância por unidade de área de $27 \pm 3 \text{ nF/cm}^2$ para o PVA e $22 \pm 2 \text{ nF/cm}^2$ para o cr-PVA.

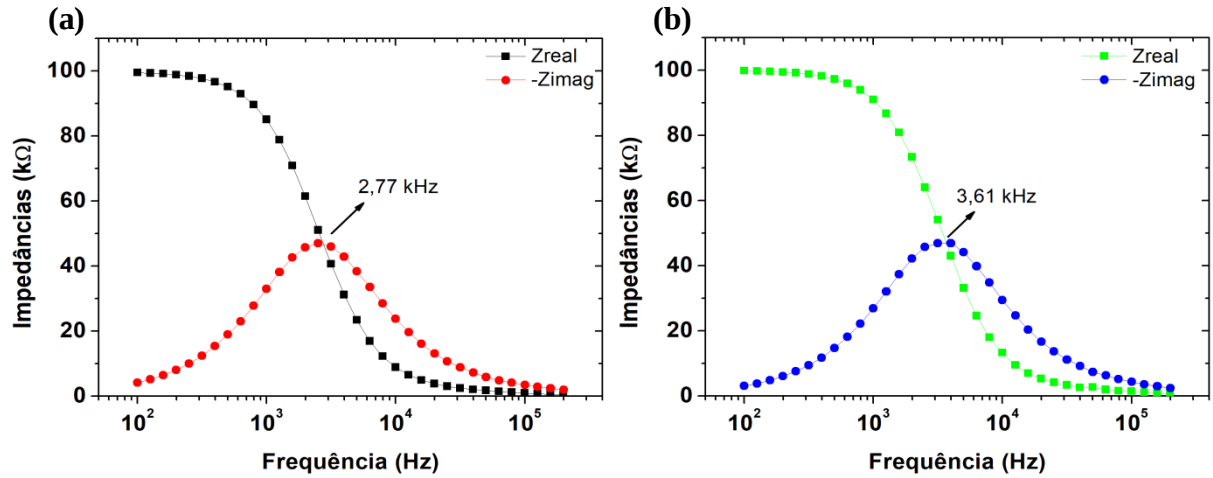


Figura 2.20 – Impedâncias em função da frequência para Al/dielétrico/Al com $0,04 \text{ cm}^2$ de área ativa como capacitor em paralelo com uma resistência de $100 \text{ k}\Omega$: (a) PVA; (b) cr-PVA. Medidas foram realizadas em 0 V .

No presente caso, a capacitância foi determinada utilizando a relação de frequência de pico, resistência e capacitância (equação 6) para um circuito RC. A frequência de pico é definida como a frequência onde $|Z_{\text{real}}| = |Z_{\text{imag}}|$. Maiores detalhes sobre sua fundamentação podem ser encontrados no trabalho de Huggins et al. (HUGGINS, 2002).

$$\omega_p = \frac{1}{RC} \quad (6)$$

onde: $\omega_p = 2\pi f$ é a frequência de pico, R é a resistência e C a capacitância

Valores de frequência de pico de $2,77 \text{ kHz}$ para o PVA e $3,61 \text{ kHz}$ para o cr-PVA foram obtidos como mostra a Figura 2.20, originando valores de capacitância por unidade de área de $14 \pm 2 \text{ nF/cm}^2$ e $11 \pm 3 \text{ nF/cm}^2$ para o PVA e cr-PVA, respectivamente.

2.3.4 Eletrodo intermediário

Como já mencionado anteriormente, a técnica de *Mayer rod-coating* foi utilizada na obtenção do eletrodo intermediário. Diferentes números de deposições (número de camadas

de AgNWs) foram comparadas em função da resistência de folha a uma temperatura fixa de 120 °C. A Tabela 1 apresenta os valores de resistência de folha obtidos inicialmente em temperatura ambiente logo após as deposições. É possível verificar que a resistência de folha e seu desvio padrão diminui consideravelmente com o aumento do número de camadas de AgNWs. Este comportamento pode estar associado com uma melhora na homogeneidade do eletrodo devido ao maior preenchimento da superfície do dielétrico pelo AgNWs.

Tabela 1 - Valores iniciais de resistência de folha pelo método de duas pontas para diferentes camadas de AgNWs utilizando a técnica *Mayer rod-coating*.

Número de deposições	Amostra	R_s (Ω/sq)	R_s (Ω/sq) $\pm$ DP
1	1	1388	1386 $\pm$ 12
	2	1370	
	3	1400	
2	1	680,4	684,4 $\pm$ 7,9
	2	695,5	
	3	677,2	
3	1	485,8	478,5 $\pm$ 5,5
	2	477,1	
	3	472,5	
4	1	116,5	114,7 $\pm$ 1,4
	2	113,1	
	3	114,7	

Após obter os valores iniciais apresentados na Tabela 1, a resistência de folha foi monitorada em função do tempo para uma temperatura fixa de 120 °C. Após o término das curvas, as amostras foram caracterizadas morfologicamente. A Figura 2.21 (a) mostra a curva obtida para o caso de uma deposição de AgNWs. Nos primeiros segundos a resistência de folha diminui de 1386 Ω/sq para 1218 Ω/sq , em seguida, entre 20 e 45 minutos, valores

mínimos de resistência de folha são obtidos, $\sim 1200 \text{ } \Omega/\text{sq}$. Após 45 minutos, a resistência de folha começa aumentar, o que pode ser um indício de que o contato entre os nanofios foi prejudicado devido ao longo tempo de aquecimento.

O valor médio de resistência de folha obtido para três amostras foi de $950 \pm 9,7 \text{ } \Omega/\text{sq}$, em temperatura ambiente. A Figura 2.21 (b) mostra a microscopia óptica confocal realizada após o término da curva da Figura 2.21 (a). É possível observar que uma deposição de AgNWs não é o suficiente para recobrir toda a superfície do dielétrico, originando um eletrodo não homogêneo e com alta resistência de folha.

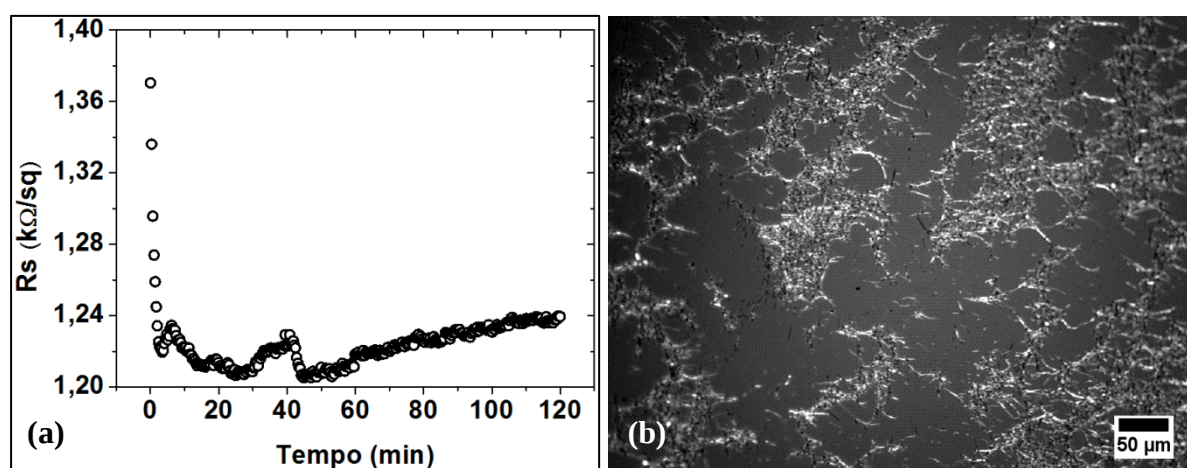


Figura 2.21 - AgNWs depositado por *Mayer rod-coating* (1 deposição): (a) curva R_s vs tempo a 120°C ; (b) imagem obtida por microscopia óptica confocal.

Resultados similares aos obtidos para uma deposição de AgNWs foram adquiridos também para duas e três deposições, como mostra as Figuras 2.22 e 2.23. No entanto, para três deposições foi observada uma queda mais acentuada da resistência de folha quando comparado com as amostras anteriores. Na Figura 2.23 (a), a resistência de folha que era inicialmente de $461 \text{ } \Omega/\text{sq}$ foi reduzida para $185 \text{ } \Omega/\text{sq}$ nos primeiros minutos, o que corresponde a uma redução de 60 % do valor inicial. Em seguida, com 40 minutos, a resistência de folha aumenta para $230 \text{ } \Omega/\text{sq}$, permanecendo com este valor até o final da curva. Após seu término, o valor médio obtido para três amostras foi de $130 \pm 4,3 \text{ } \Omega/\text{sq}$, em temperatura ambiente. A Figura 2.23 (b) mostra a imagem de microscopia eletrônica de

varredura, neste caso é observada uma superfície mais recoberta e homogênea com poros da ordem de 2 - 10 μm . Os poros maiores estão presentes principalmente em regiões com maior rugosidade. Apesar disso, os eletrodos obtidos com três deposições de AgNWs já podem ser utilizados em dispositivos VOFETs como eletrodo intermediário devido à sua baixa resistência de folha, considerável homogeneidade e porosidade.

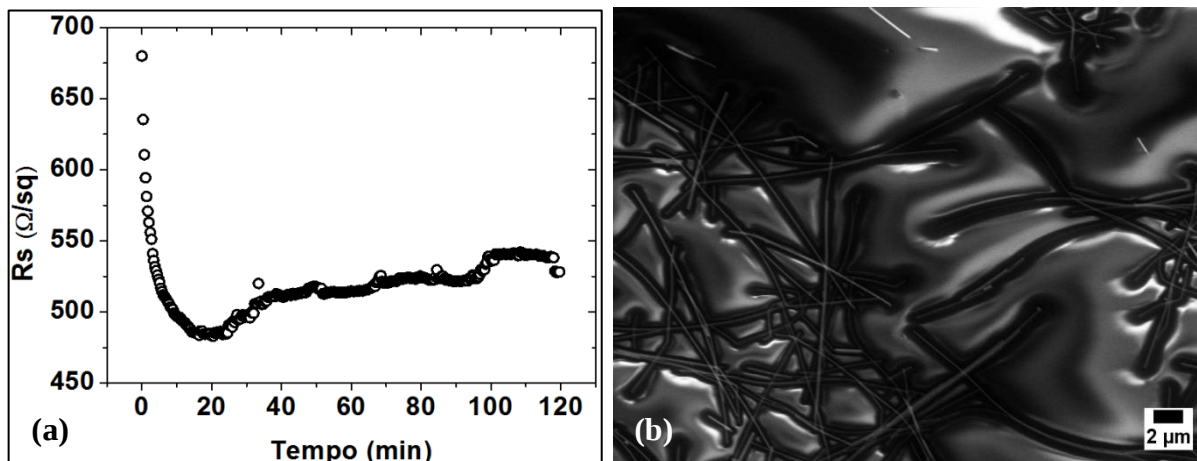


Figura 2.22 – AgNWs depositado por *Mayer rod-coating* (2 deposições): (a) curva R_s vs tempo de aquecimento a 120 °C; (b) microscopia eletrônica de varredura.

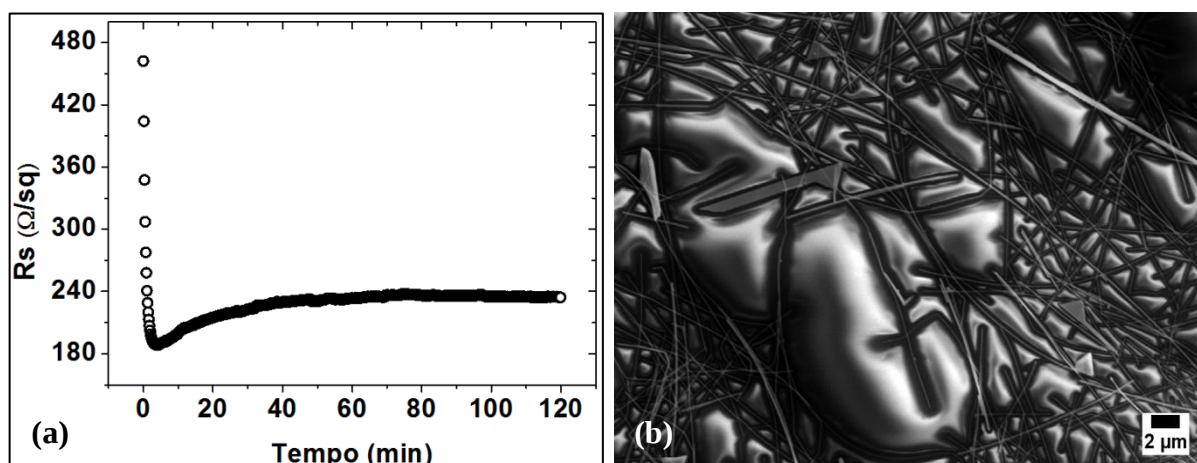


Figura 2.23 - AgNWs depositado por *Mayer rod-coating* (3 deposições): (a) curva R_s vs tempo de aquecimento a 120 °C; (b) microscopia eletrônica de varredura.

Com intuito de obter um eletrodo com resistência de folha ainda menor, amostras com quatro deposições de AgNWs obtidas por *Mayer rod-coating* também foram caracterizadas. A Figura 2.24 mostra a curva de resistência de folha em função do tempo também para uma

temperatura de 120 °C, como nos outros casos, a resistência de folha cai drasticamente nos primeiros 3 minutos, de 113 Ω/sq para 45 Ω/sq , correspondendo a uma redução de 60 %. A resistência de folha se estabiliza após 20 minutos com um valor de 30 Ω/sq . Após o término da curva, o valor médio obtido para um conjunto de três amostras foi de $22,7 \pm 1,5 \Omega/\text{sq}$, em temperatura ambiente.

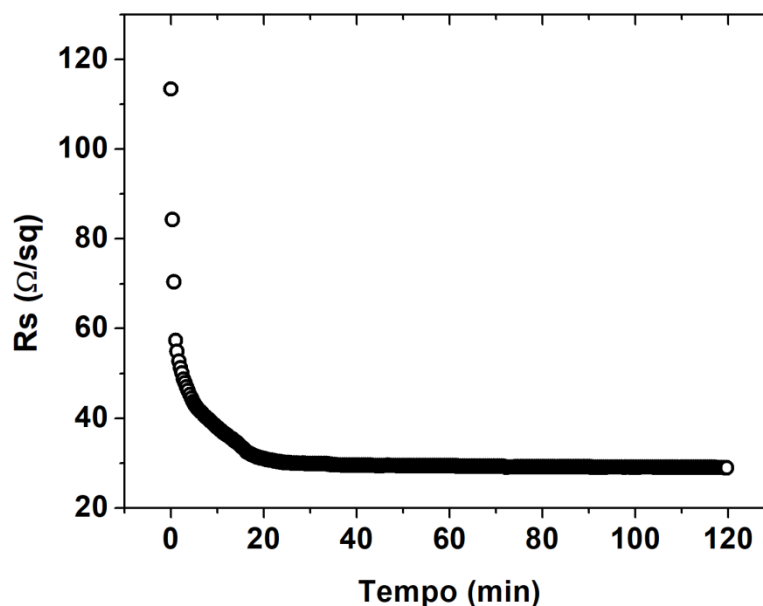


Figura 2.24 - Curva R_s vs tempo de aquecimento a 120 °C para 4 deposições de AgNWs depositadas por *Mayer rod-coating*.

A Figura 2.25 (a) mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida para quatro deposições de AgNWs após o término da curva da Figura 2.24. Neste caso é possível observar maior homogeneidade na disposição dos nanofios quando comparado com os resultados anteriores, indicando que com a quarta camada depositada, novas regiões do dielétrico são preenchidas. Mesmo para 4 camadas e baixa resistência de folha, os eletrodos ainda possuem uma superfície perfurada com poros em torno de 2 - 10 μm . A Figura 2.25 (b) mostra a resistência de 22,4 Ω após 40 minutos a 120 °C, mostrando a reprodutibilidade do protocolo estabelecido utilizando a técnica de *Mayer rod-coating*.

As Figuras 2.25 (c) e (d) mostram as diferenças nas junções de AgNWs com a temperatura. Para uma amostra que foi aquecida a 120 °C por 40 minutos é possível verificar um melhor contato entre suas junções quando comparado com uma amostra que não foi aquecida. Este efeito é considerado como o início do processo de fusão entre as junções, um efeito característico de nanofios metálicos quando submetido em certas temperaturas (MADARIA et al., 2010).

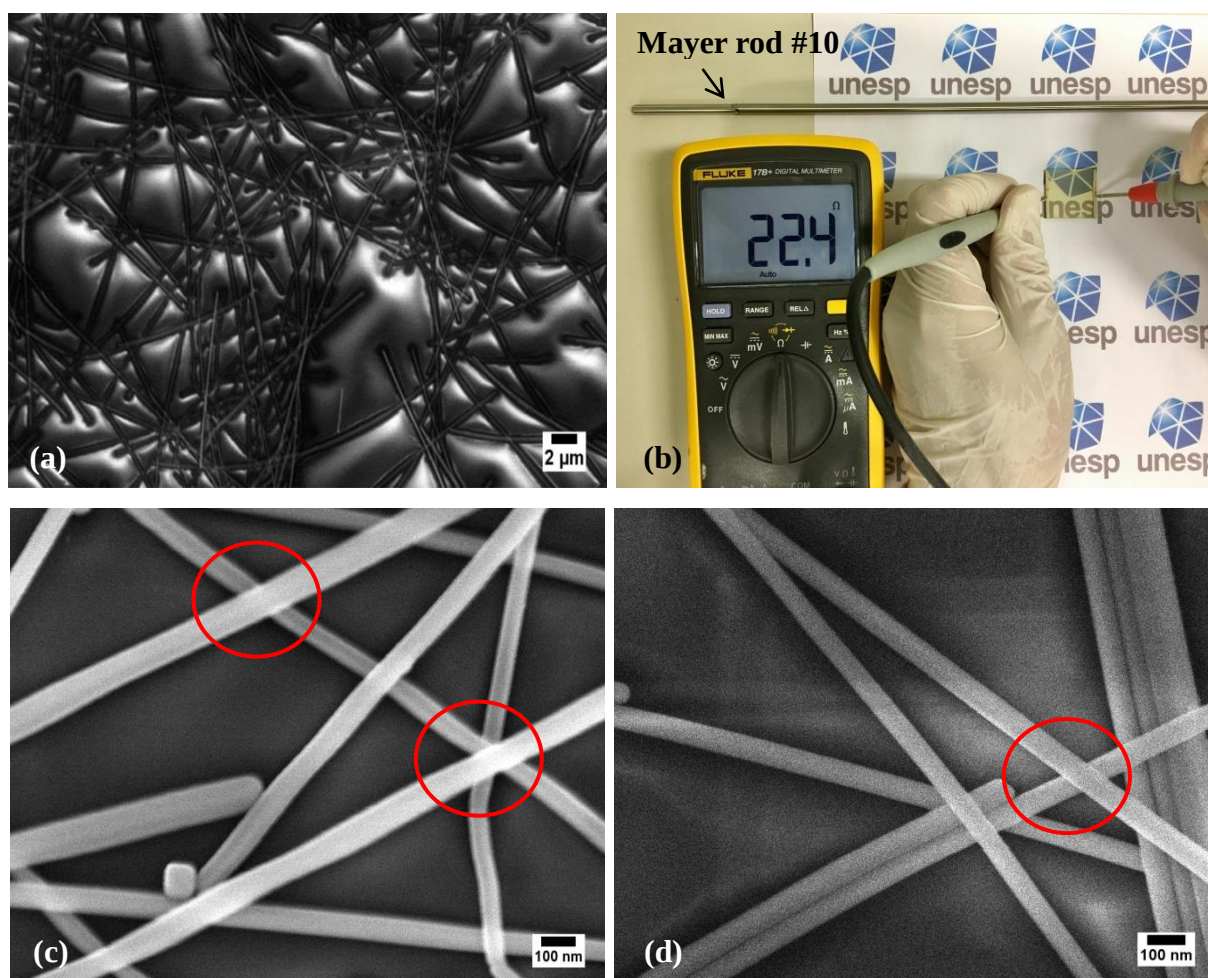


Figura 2.25 - AgNWs depositados por *Mayer rod-coating* (quatro deposições): (a) panorama da superfície do dielétrico recoberta pelos AgNWs obtido por microscopia eletrônica de varredura após tratamento térmico de 40 minutos a 120 °C; (b) eletrodo com 22,4 Ω /sq de resistência após 40 minutos a 120 °C; (c) microscopia eletrônica de varredura para eletrodos após 40 minutos a 120 °C; (d) microscopia eletrônica de varredura para eletrodos sem tratamento térmico.

Para confirmar os valores de resistência de folha, medidas de quatro pontas foram realizadas para amostras com quatro deposições de AgNWs por *Mayer rod-coating* após aquecimento de 120 °C durante 40 minutos, a Tabela 2 mostra os valores obtidos.

Tabela 2 - Resistência de folha pelo método de quatro pontas para eletrodos de AgNWs com quatro camadas e aquecimento de 120 °C durante 40 minutos.

#	I_{Hor} (mA)	V_{Hor} (mV)	R_{Ver} (Ω)	I_{Ver} (mA)	V_{Ver} (mV)	R_{Hor} (Ω)	R_{Med} (Ω)	R_s (Ω/sq)
1	100	498 ± 98	4,98	100	562 ± 47	5,62	5,30	24
2	100	715 ± 27	7,15	100	782 ± 34	7,82	7,48	34
3	100	612 ± 45	6,12	100	645 ± 33	6,45	6,28	28

Com base nos valores de resistência de folha para três amostras, um valor médio de $28,6 \pm 4,1 \text{ } \Omega/\text{sq}$ foi obtido, confirmando a boa reprodutibilidade. Outro fator importante a ser considerado é a rugosidade rms de superfície do eletrodo. Um eletrodo intermediário rugoso é desejável para um bom funcionamento dos VOFETs, no entanto, uma rugosidade extremamente alta pode ser prejudicial ao dispositivo podendo originar locais de curto-circuito entre o eletrodo topo e o eletrodo intermediário. A Figura 2.26 mostra a topografia de superfície para uma região de $85 \text{ } \mu\text{m} \times 85 \text{ } \mu\text{m}$ e o respectivo perfil de rugosidade rms obtido através da seção transversal. Para três amostras, o valor rms médio foi de $70 \pm 20 \text{ nm}$.

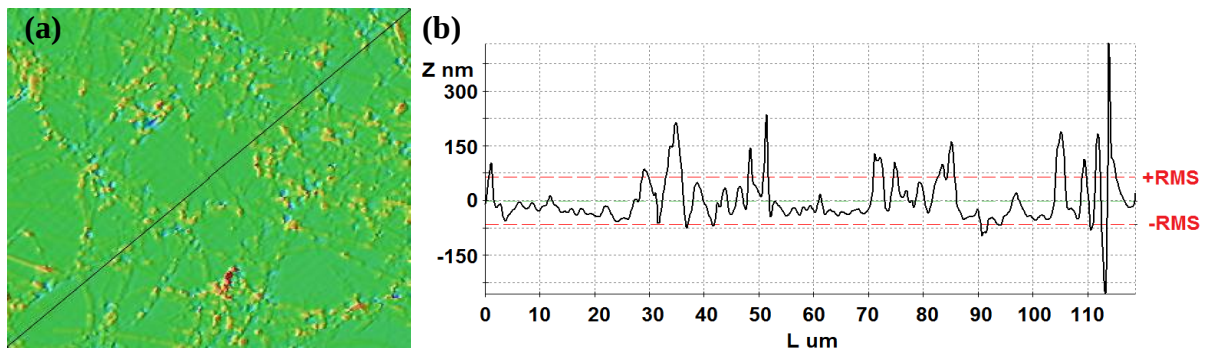


Figura 2.26 - Microscopia óptica confocal do eletrodo de AgNWs otimizado: (a) imagem de topografia 3D para uma área de $85 \text{ } \mu\text{m} \times 85 \text{ } \mu\text{m}$; (b) perfil de rugosidade rms ao longo da linha em a.

Este valor pode ser considerado condizente devido ao fato de estar com a mesma ordem da espessura de semicondutores em VOFETs (MA; YANG, 2004; ROSSI et al., 2011). Portanto, é possível afirmar que o eletrodo otimizado de AgNWs pode ser considerado como um bom candidato para ser utilizado como eletrodo intermediário em VOFETs.

2.3.5 Corrente de fuga utilizando eletrodo o intermediário

Com intuito de verificar as características de isolamento e capacitância do cr-PVA após a deposição dos AgNWs pela técnica de *Mayer rod-coating*, dispositivos com estrutura sanduíche foram fabricados utilizando eletrodos de alumínio como primeiro contato, cr-PVA como camada dielétrica e AgNWs como eletrodo topo. Nesses dispositivos, os eletrodos de AgNWs foram depositados seguindo o protocolo estabelecido: 4 camadas depositadas por *Mayer rod-coating* seguido por aquecimento a 120 °C durante 40 minutos. A Figura 2.27 mostra a curva de densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V). Pela densidade de corrente calculada (J), é possível verificar que a capacidade de isolamento do cr-PVA continua preservada mesmo após a deposição dos AgNWs pela técnica de *Mayer rod-coating*.

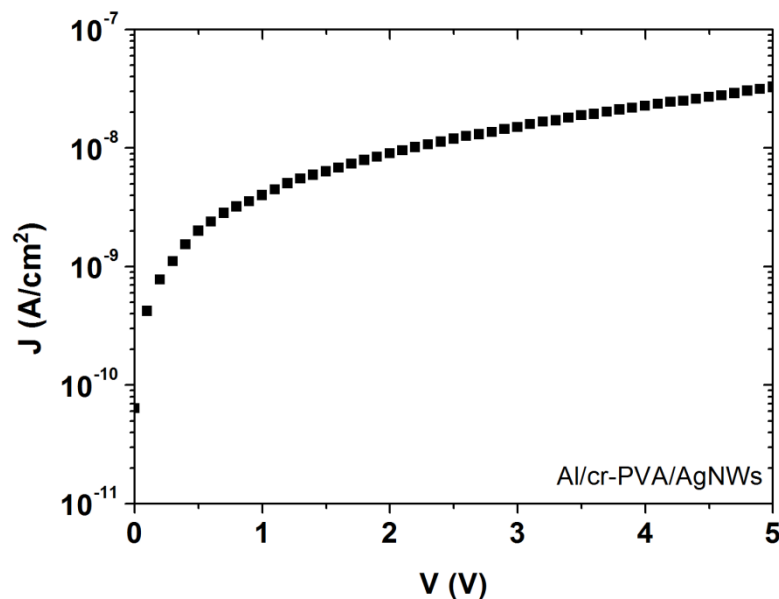


Figura 2.27 - Densidade de corrente (J) vs tensão (V) para Al/cr-PVA/AgNWs com 0,21 cm² de área ativa.

Outra fator importante além da capacidade de isolamento elétrico é a capacitância do dielétrico, para os resultados anteriores com dispositivos de dois terminais utilizando eletrodos de alumínio convencionais foi encontrado uma capacitância por área de 14 ± 2 nF/cm² e 11 ± 3 nF/cm² para o PVA e cr-PVA, respectivamente. Com intuito de verificar a capacitância para os dispositivos com AgNWs como eletrodo topo, medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. A Figura 2.28 (a) mostra o espectro Nyquist obtido, o valor médio de capacitância por área obtido foi de $3,2 \pm 1$ nF/cm². A Figura 2.28 (b) mostra uma frequência de pico de 2,30 kHz. Apesar da diferença, esse valor é muito próximo dos valores obtidos com dispositivos utilizando eletrodos topo convencionais de alumínio.

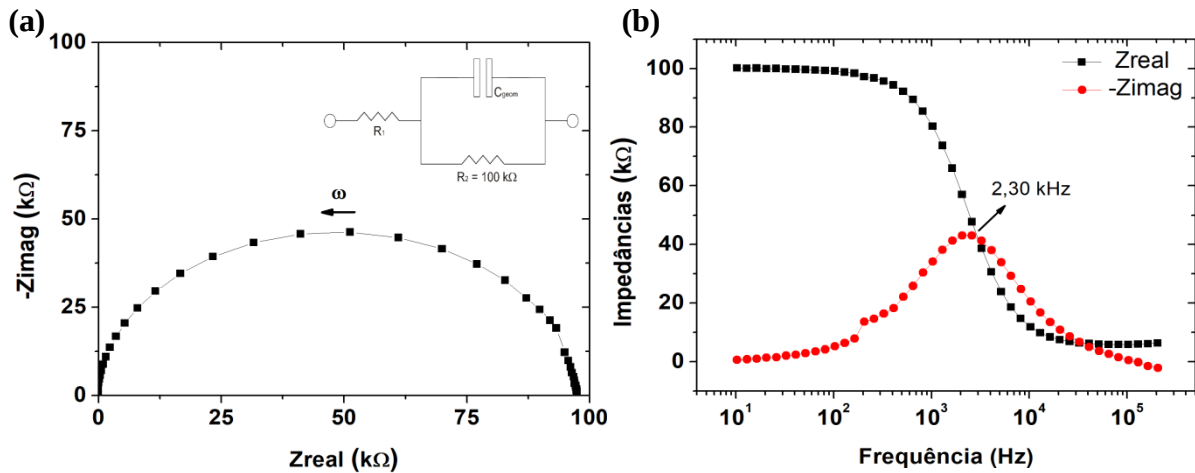


Figura 2.28 - Espectroscopia de impedância do circuito RC utilizando dispositivos Al/cr-PVA/AgNWs como capacitor de placas paralelas: (a) Nyquist com circuito RC inserido; (b) Bode. Medidas foram realizadas em 0 V.

2.3.6 Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical

O desempenho dos dispositivos VOFETs utilizando o eletrodo de AgNWs otimizado como eletrodo intermediário é mostrado na Figura 2.29. A Figura 2.29 (a) mostra que a curva de saída para tensões positivas no eletrodo porta apresenta uma notável e clara modulação de corrente à medida que tensões no dreno e na porta são aumentadas. A Figura 2.29 (b) mostra a curva de transferência para $V_D = 1,5$ V, a tensão limiar encontrada foi de 1,06 V. Este valor

está em concordância com a curva de saída obtida, onde a corrente começa aumentar consideravelmente a partir de $V_P > 1$ V.

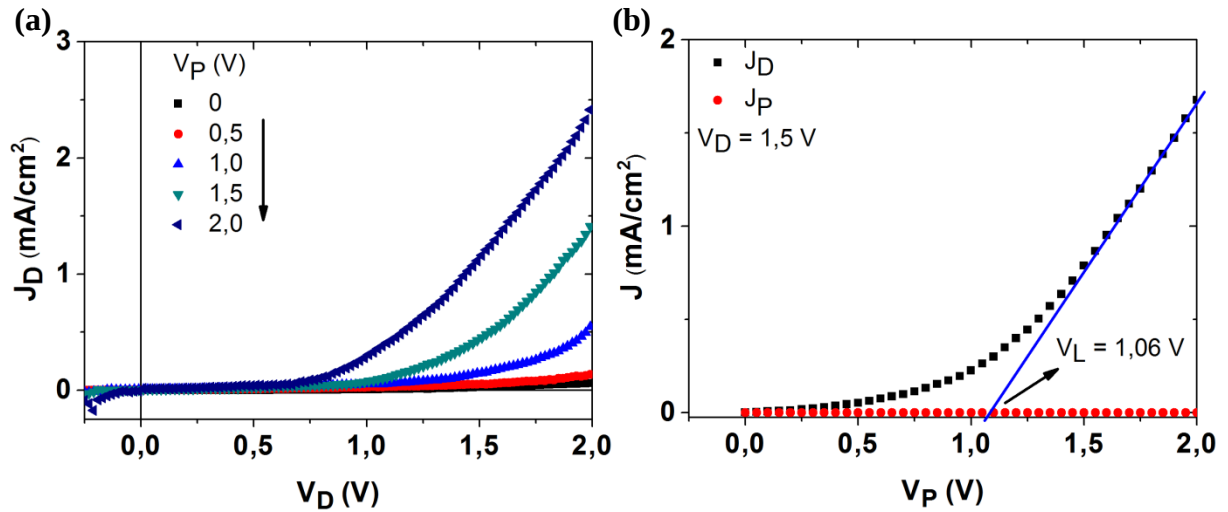


Figura 2.29 - Caracterização elétrica convencional de VOFETs utilizando AgNWs como eletrodo intermediário: (a) curva de saída; (b) curva de transferência.

A dependência exponencial observada na Figura 2.29 (a) é uma evidência de que a corrente total está sendo limitada devido à barreira de potencial entre o eletrodo intermediário e a camada semicondutora (KVITSCHAL; CRUZ-CRUZ; HÜMMELGEN, 2015). Quando o dispositivo está no seu estado desligado (off), a barreira de potencial entre os AgNWs e o C_{60} é de aproximadamente 0,4 eV (WANG et al., 2016). Neste caso, as cargas extraídas são apenas devido às tensões aplicadas entre o eletrodo fonte (intermediário) e dreno, onde o regime de corrente limitada por contato (CL) é esperado (BEN-SASSON; TESSLER, 2011), como mostra a Figura 2.30 (a). Com o dispositivo no seu estado ligado (on), cargas negativas são acumuladas nas perfurações do eletrodo intermediário, criando um contato virtual que induz cargas positivas do C_{60} para a interface com o AgNWs, diminuindo a barreira de potencial e facilitando a injeção de cargas no C_{60} . Nesta configuração, a corrente no canal semicondutor é afetada pela tensão aplicada na porta, onde o dispositivo passa a se comportar de acordo com o regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC) (BEN-SASSON; TESSLER, 2011). No regime SCLC, a corrente no canal segue a lei de Mott-Gurney

(MURGATROYD, 1970; PREEZANT; TESSLER, 2003), onde neste caso $J_D \propto V_D^2$, como mostra a Figura 2.31.

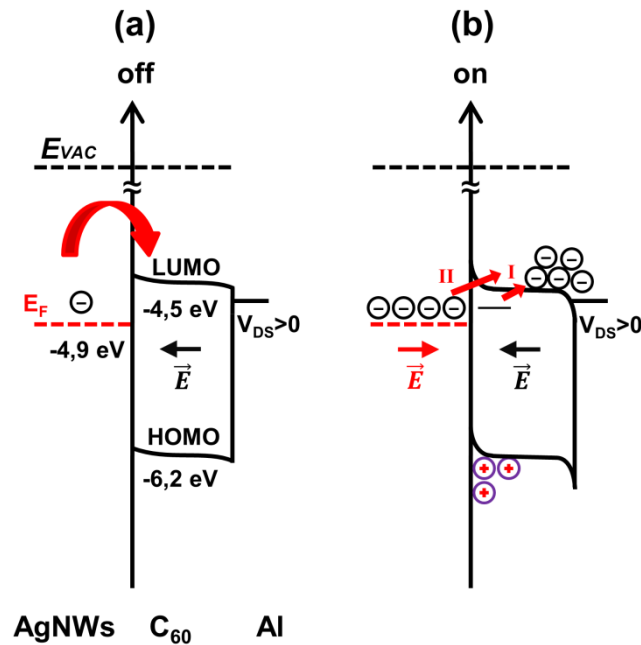


Figura 2.30 – Diagrama de energia das interfaces AgNWs/C₆₀/Al, para: (a) VOFET desligado; (b) VOFET ligado.

O expoente de 2,5 obtido na Figura 2.31 pode estar associado às armadilhas de elétrons no semiconductor, a qual influencia o regime SCLC devido ao efeito Poole-Frenkel (MURGATROYD, 1970), ilustrado no processo I da Figura 2.30 (b).

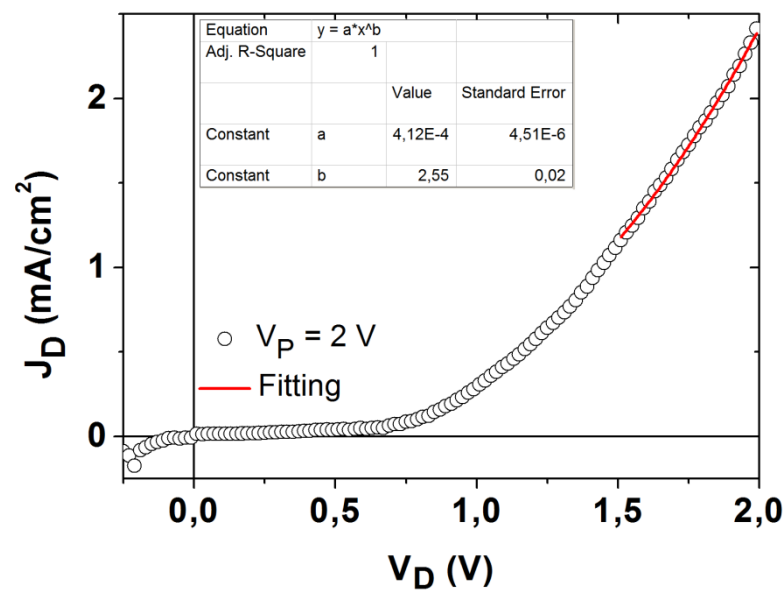


Figura 2.31 – Curva de saída e *fitting* do VOFET para $V_p = 2$ V.

No entanto, no caso de a tensão na porta não ser suficiente para criar um contato ôhmico na interface, as cargas também podem ser injetadas por tunelamento, processo II da Figura 2.30 (b).

A Figura 2.32 mostra a curva de transferência e corrente de fuga em escala logarítmica, a densidade de corrente obtida para $V_p = 0$ V foi de 5×10^{-7} A/cm² e $2,5 \times 10^{-3}$ A/cm² para $V_p = 2$ V, resultando numa razão on/off de 5×10^3 .

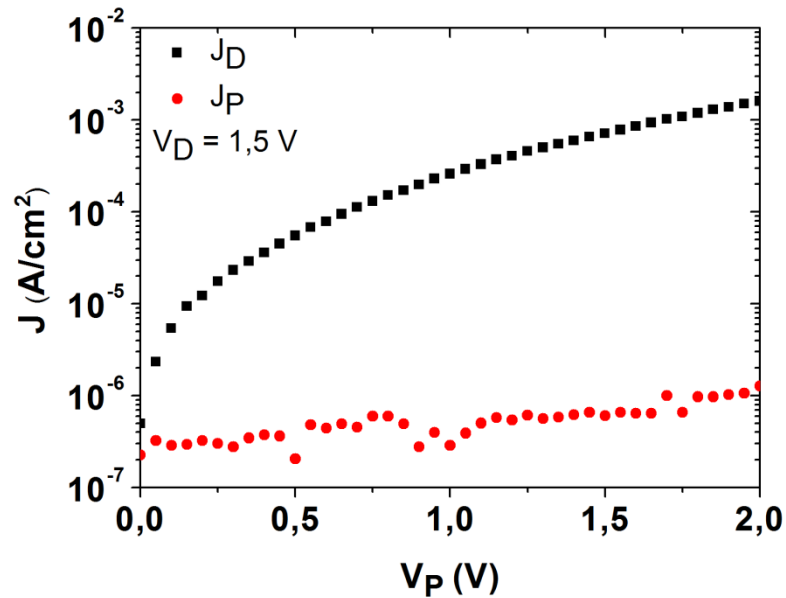


Figura 2.32 – Curva de transferência em escala logarítmica do VOFET com $V_D = 1,5$ V.

A Figura 2.33 mostra a resposta do VOFET em função da frequência para uma onda quadrada com amplitude 1,5 V e offset de 0,75 V, aplicada no eletrodo porta. A tensão entre os eletrodos dreno e fonte foi fixada em 1,5 V. Como pode ser observada na Figura 2.33 (a), para frequências até 0,13 MHz a densidade de corrente modulada permanece em fase com a frequência da onda quadrada aplicada no eletrodo porta. Os tempos de transição entre os estados off e on para essa frequência foram de $\tau_{subida}^{out} = 0,50$ μ s e $\tau_{des}^{out} = 0,61$ μ s. Aumentando a frequência para 1,33 MHz, a densidade de corrente do dispositivo começa a defasar. Na Figura 2.33 (b), é apresentada a densidade de corrente com o VOFET no estado on e sua fase em função da frequência da onda quadrada aplicada no eletrodo porta. Até 0,13 MHz, a

densidade de corrente é praticamente constante enquanto que a fase começa a sofrer uma pequena alteração (de 0° para $\sim 5^\circ$). Para frequências maiores, a densidade de corrente diminui e a fase se altera de forma significativa, evidenciando uma limitação de frequência de operação de até 10^5 Hz para os VOFETs fabricados.

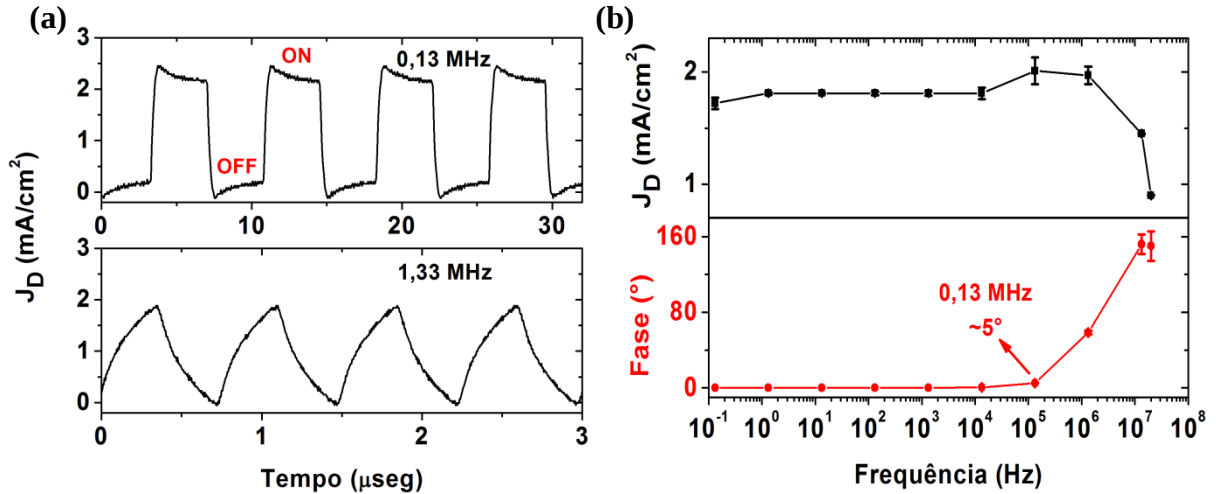


Figura 2.33 – Resposta do VOFET em função da frequência: (a) transição de estados off e on em função da frequência; (b) densidade de corrente no estado on ($V_D = 1,50$ V) e fase em função da frequência.

A limitação apresentada na Figura 2.33 pode estar diretamente relacionada com a capacitância do dielétrico. Como pode ser visto na Figura 2.34 (a), a capacitância por unidade de área do dielétrico medida por espectroscopia de impedância está entre 2 a 5 nF/cm². Para frequências maiores que 10^5 Hz, a capacitância por unidade de área diminui consideravelmente, e como consequência, a performance do VOFET é limitada pela resistência de folha do eletrodo intermediário.

Considerando um transistor de efeito de campo ideal, sua frequência máxima de operação (quando $I_p = I_D$) é definida por uma considerável transcondutância (gm) e baixa capacitância do dielétrico (C_i), $f_T \equiv gm/(2\pi C_i)$ (ZSCHIESCHANG et al., 2013). No presente caso, a transcondutância por unidade de área para V_p e V_D igual a 1,50 V é de aproximadamente 1,50 mS/cm², como mostra a Figura 2.34 (b). Assumindo a capacitância por unidade de área de 5 nF/cm² em 1 Hz e a transcondutância por unidade de área de 1,50

mS/cm^2 , é possível calcular uma frequência de corte de aproximadamente 50 kHz, próximo a região de limitação do VOFET encontrado na Figura 2.33 (b).

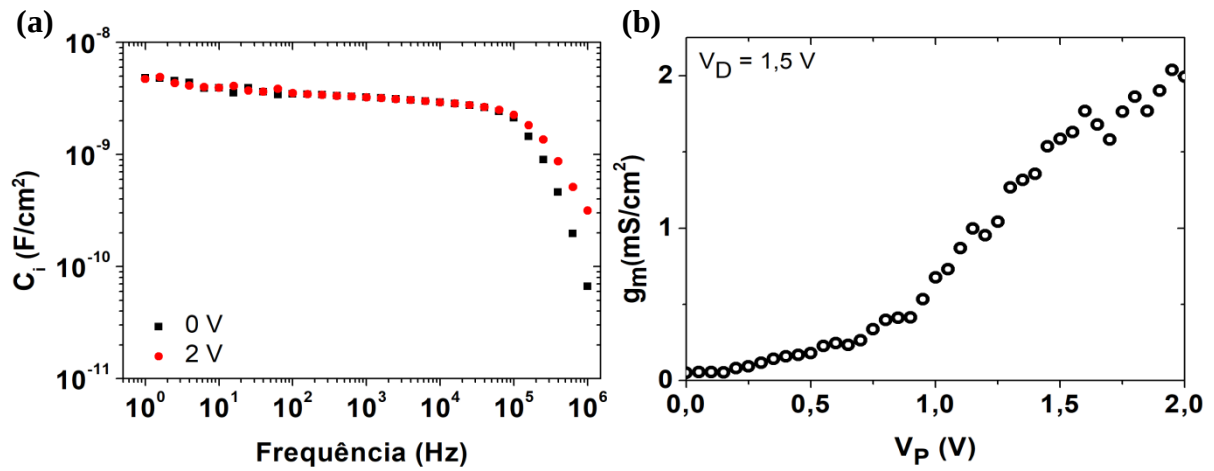


Figura 2.34 – (a) Capacitância do dielétrico em função da frequência; (b) transcondutância por unidade de área para $V_D = 1,5 \text{ V}$.

A resposta em função da frequência obtida nos VOFETs poderia ser melhorada utilizando materiais óxidos na camada dielétrica, os quais possuem valores de capacitância abaixo de 10 pF (KÄLBLEIN et al., 2014). Apesar de óxidos não serem totalmente compatíveis com a perspectiva da eletrônica orgânica, atualmente novos materiais híbridos (orgânico-inorgânico) têm se mostrado promissores para aplicações em dispositivos eletrônicos (DE PAULI et al., 2016).

2.4 CONCLUSÕES

Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical foram fabricados utilizando materiais orgânicos. Atenção especial foi dada a um problema comum encontrado na literatura, ou seja, a obtenção de um eletrodo intermediário com baixa resistência de folha e alta porosidade baseado em técnicas de baixo custo. Para tal, foram utilizados nanofios de prata depositados pela técnica de baixo custo conhecida como *Mayer rod-coating*.

Para o desenvolvimento do eletrodo intermediário, a camada dielétrica de cr-PVA foi otimizada com base em trabalhos da literatura. Além da caracterização elétrica básica, uma caracterização estrutural foi realizada com intuito de verificar a reticulação da cadeia polimérica de PVA. Os resultados obtidos mostraram uma baixa corrente de fuga, baixa rugosidade quadrática média de superfície e baixa capacitância por unidade de área, de acordo com a literatura.

Com a técnica de *Mayer rod-coating*, parâmetros como número de deposições, temperatura e tempo de tratamento térmico foram otimizados, resultando em eletrodos com resistência de folha de $\sim 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$ e rugosidade quadrática média de superfície de $70 \pm 20 \text{ nm}$. Poros entre 2 - 10 μm foram encontrados por microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar também uma fusão parcial nas junções dos nanofios devido ao tratamento térmico realizado, este efeito é o principal responsável pela redução exponencial da resistência de folha em função do tempo.

Com o eletrodo intermediário otimizado, dispositivos VOFETs foram fabricados e caracterizados. Os VOFETs apresentaram razões on/off de 5×10^3 utilizando tensões de operação de até 2 V. Os dispositivos apresentaram excelente performance para frequências de até 0,13 MHz. Em 1,33 MHz, sinais de defasagem começaram a serem observados. Melhores VOFETs poderiam ser obtidos considerando uma modificação do dielétrico. Um dielétrico com uma estrutura mais rígida e com menor capacitância poderia resultar em menor corrente

de fuga e uma melhor resposta do dispositivo para altas frequências. No entanto, vale ressaltar que os resultados obtidos são satisfatórios e podem ser considerados como um avanço significativo em dispositivos de arquitetura vertical, uma vez que os dispositivos foram fabricados utilizando técnicas simples, totalmente compatíveis com a produção industrial, podendo também ser fabricados em substratos flexíveis. Além disso, destaca-se a obtenção dos eletrodos de AgNWs pela técnica de *Mayer rod-coating*.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, G. I. et al. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 450–463, 2008.
- BALDO, M. A.; FORREST, S. R. Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors. **Physical Review B**, v. 64, n. 8, p. 085201, 2001.
- BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 26, p. 4108–4110, 1996.
- BARNES, T. M. et al. Comparing the Fundamental Physics and Device Performance of Transparent, Conductive Nanostructured Networks with Conventional Transparent Conducting Oxides. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 3, p. 353–360, 2012.
- BEN-SASSON, A. J. et al. The Mechanism of Operation of Lateral and Vertical Organic Field Effect Transistors. **Israel Journal of Chemistry**, v. 54, n. 5-6, p. 568–585, 2014.
- BEN-SASSON, A. J. et al. Self-Assembled Metallic Nanowire-Based Vertical Organic Field-Effect Transistor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 4, p. 2149–2152, 2015.
- BEN-SASSON, A. J.; TESSLER, N. Patterned electrode vertical field effect transistor: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 4, p. 044501, 2011.
- BENVENHO, A. R. V. et al. Study of poly(3-hexylthiophene)/cross-linked poly(vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 21, p. 214509, 2013.
- CHEN, T. L. et al. Hybrid Transparent Conductive Film on Flexible Glass Formed by Hot-Pressing Graphene on a Silver Nanowire Mesh. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11756–11761, 2013.
- CHIANG, K.-M. et al. Orthogonally weaved silver nanowire networks for very efficient organic optoelectronic devices. **Organic Electronics**, v. 43, p. 15–20, 2017.
- DE PAULI, M. et al. Tailoring the Dielectric Layer Structure for Enhanced Carrier Mobility in Organic Transistors: The Use of Hybrid Inorganic/Organic Multilayer Dielectrics. **Advanced Electronic Materials**, v. 2, n. 5, 2016.
- DIEDERICH, F.; GÓMEZ-LÓPEZ, M. Supramolecular fullerene chemistry. v. 28, n. 5, p. 263–277, 1999.
- DONG, H. et al. A Flexible and Thin Graphene/Silver Nanowires/Polymer Hybrid Transparent Electrode for Optoelectronic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 45, p. 31212–31221, 2016.
- EDWARDS, P. P. et al. Basic materials physics of transparent conducting oxides. **Dalton Transactions**, n. 19, p. 2995–3002, 2004.

FERNANDES, S. L. et al. Nb₂O₅ hole blocking layer for hysteresis-free perovskite solar cells. **Materials Letters**, v. 181, p. 103–107, 2016.

GRIMM, L.; HILKE, K.-J.; SCHARRER, E. The Mechanism of the Cross Linking of Poly(Vinyl Alcohol) by Ammonium Dichromate with U.V.-Light. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, n. 8, p. 1767–1771, 1983.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 42, n. 16, p. 6775–6783, 2001.

HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998.

HU, W.; ZHENG, Z.; JIANG, J. Vertical organic-inorganic hybrid transparent oxide TFTs gated by biodegradable electric-double-layer biopolymer. **Organic Electronics**, v. 44, p. 1–5, 2017.

HUGGINS, R. A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. **Ionics**, v. 8, n. 3–4, p. 300–313, 2002.

JUNG, E. et al. Roll-to-roll preparation of silver-nanowire transparent electrode and its application to large-area organic light-emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 41, p. 190–197, 2017.

KÄLBLEIN, D. et al. High-Performance ZnO Nanowire Transistors with Aluminum Top-Gate Electrodes and Naturally Formed Hybrid Self-Assembled Monolayer/AlO_x Gate Dielectric. **ACS Nano**, v. 8, n. 7, p. 6840–6848, 2014.

KLEEMANN, H. et al. High-Performance Vertical Organic Transistors. **Small**, v. 9, n. 21, p. 3670–3677, 2013.

KVITSCHAL, A.; CRUZ-CRUZ, I.; HÜMMELGEN, I. A. Copper phthalocyanine based vertical organic field effect transistor with naturally patterned tin intermediate grid electrode. **Organic Electronics**, v. 27, p. 155–159, 2015.

LEE, J.-Y. et al. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 689–692, 2008.

LI, X. et al. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4359–4363, 2009.

LIM, S. H. N.; MCKENZIE, D. R.; BILEK, M. M. M. van der Pauw method for measuring resistivity of a plane sample with distant boundaries. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 7, p. 075109, 2009.

LIU, C.-H.; YU, X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 75, 2011.

LIU, X. et al. Organic thin film transistors with PMMA modified insulator. **Optoelectronics Letters**, v. 3, n. 6, p. 435–437, 2007.

MA, L.; YANG, Y. Unique architecture and concept for high-performance organic transistors. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 21, p. 5084–5086, 2004.

MACHADO, W. S. **Memórias orgânicas baseadas em esferas de carbono e transistores de efeito de campo orgânicos e baixa tensão de operação**. Curitiba-PR: Universidade Federal do Paraná, 2011.

MACHADO, W. S.; HÜMMELGEN, I. A. Low-Voltage Poly(3-Hexylthiophene)/Poly(Vinyl Alcohol) Field-Effect Transistor and Inverter. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 59, n. 5, p. 1529–1533, 2012.

MADARIA, A. R. et al. Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique. **Nano Research**, v. 3, n. 8, p. 564–573, 2010.

MANSUR, H. S. et al. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering: C**, v. 28, n. 4, p. 539–548, 2008.

MARGULIS, G. Y. et al. Spray Deposition of Silver Nanowire Electrodes for Semitransparent Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 12, p. 1657–1663, 2013.

MURGATROYD, P. N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 3, n. 2, p. 151, 1970.

NAWAZ, A. et al. Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 26530–26534, 2015.

NAWAZ, A. et al. High mobility organic field-effect transistors based on defect-free regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). **Organic Electronics**, v. 38, p. 89–96, 2016.

OLIVIER, Y. et al. Charge Hopping in Organic Semiconductors: Influence of Molecular Parameters on Macroscopic Mobilities in Model One-Dimensional Stacks. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 19, p. 6356–6364, 2006.

PREEZANT, Y.; TESSLER, N. Self-consistent analysis of the contact phenomena in low-mobility semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 4, p. 2059–2064, 2003.

ROBERTS, M. E. et al. Cross-Linked Polymer Gate Dielectric Films for Low-Voltage Organic Transistors. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 11, p. 2292–2299, 2009.

ROSSI, L. et al. Low voltage vertical organic field-effect transistor with polyvinyl alcohol as gate insulator. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 9, p. 094508, 2011.

ROSSI, L. **Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical**. Curitiba-PR: Universidade Federal do Paraná, 2013.

SACHSE, C. et al. Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 143–148, 2013.

SERBENA, J. P. M. **Propriedades elétricas de blendas moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio**. Curitiba-PR: Universidade Federal do Paraná, 2005.

SHEKAR, B. C.; SATHISH, S.; SENGODEN, R. Spin Coated Nano Scale PMMA Films for Organic Thin Film Transistors. **Physics Procedia**, v. 49, p. 145–157, 2013.

THOMAS, P. S. et al. FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n. 2, p. 501–508, 2001.

TSUCHIYA, Y.; SUMI, K. Thermal decomposition products of poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 3151–3158, 1969.

VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring the specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v. 13, p. 1–9, 1958.

WANG, D. et al. Performance improvement in flexible polymer solar cells based on modified silver nanowire electrode. **Nanotechnology**, v. 27, n. 33, p. 335203, 2016.

WEI, B. et al. A highly conductive and smooth AgNW/PEDOT:PSS film treated by hot-pressing as electrode for organic light emitting diode. **Organic Electronics**, v. 43, p. 182–188, 2017.

WU, Z. et al. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. **Science**, v. 305, n. 5688, p. 1273–1276, 2004.

YE, S. et al. Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors. **Advanced Materials**, v. 26, n. 39, p. 6670–6687, 2014.

YI, M. et al. High-mobility flexible pentacene-based organic field-effect transistors with PMMA/PVP double gate insulator layers and the investigation on their mechanical flexibility and thermal stability. v. 5, n. 115, p. 95273–95279, 2015.

ZSCHIESCHANG, U. et al. Megahertz operation of flexible low-voltage organic thin-film transistors. **Organic Electronics**, v. 14, n. 6, p. 1516–1520, 2013.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DE MELANINAS SINTETIZADAS EM DMSO PARA ELETRÔNICA ORGÂNICA

3.1 INTRODUÇÃO

A melanina é um pigmento natural encontrado em vários sistemas biológicos (ITO, 2003). No corpo humano, a melanina está presente na pele, olhos e cérebro. Sendo responsável por diferentes funções como pigmentação, fotoproteção e termoregulação (MCGINNESS; CORRY; PROCTOR, 1974). Características como condutividade eletrônica, iônica e interessantes propriedades optoeletrônicas fazem deste pigmento um bom candidato para aplicações em dispositivos eletrônicos (DI MAURO et al., 2017).

Sua base estrutural mais comum é constituída por monômeros denominados DHICA (ácido 5,6-di-hidroindole-2-carboxílico) e DHI (5,6-di-hidroindole), como mostra a Figura 3.1 (a). Esses monômeros possuem em suas terminações grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos, os quais podem favorecer uma possível condução de prótons (GONÇALVES; BAFFA FILHO; GRAEFF, 2006)

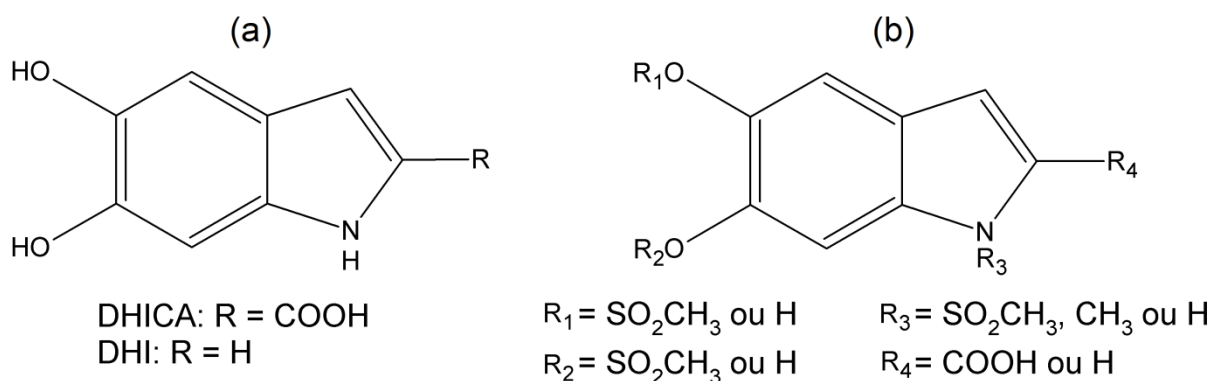


Figura 3.1 - Estrutura molecular da melanina: (a) monômeros DHICA e DHI; (b) monômeros de melaninas sintetizadas em DMSO.

De forma geral, a melanina foi considerada um semicondutor amorfo por muitos anos devido ao seu comportamento eletrônico reversível quando o material é hidratado na forma de filme fino (MCGINNESS; CORRY; PROCTOR, 1974). Este comportamento é explicado

considerando o aumento de distância para transporte de cargas via *hopping* quando a umidade relativa diminui (JASTRZEBSKA et al., 2002).

No entanto em 2012, um estudo demonstrou que a visão convencional da melanina como semicondutor amorfo poderia estar equivocada (MOSTERT et al., 2012). Em outras palavras, quando ocorre a absorção de água pelo material, radicais livres portadores de cargas são produzidos devido ao equilíbrio de comproporcionamento entre as diferentes formas redox da melanina.

Apesar dos esforços na interpretação da natureza de sua condução eletrônica, no passado a melanina apresentava pouca solubilidade em solventes comuns, irregularidade estrutural e dificuldade de processamento quando sintetizada *in vitro* ou quando obtida *in vivo* (ITO, 2003; MCGINNESS; CORRY; PROCTOR, 1974). Com intuito de sanar esses problemas, uma rota alternativa para obtenção de melanina sintética em solventes orgânicos foi proposta em 2004 (DEZIDÉRIO et al., 2004), possibilitando a formação de filmes finos de alta qualidade. A síntese alternativa é baseada na oxidação do L-DOPA (L-3,4-di-hidroxifenil-alanina) utilizando peróxido de benzoíla em DMSO (dimetilsulfóxido), seguida pela evaporação do solvente, dissolução em acetonitrila e centrifugação. Utilizando processos de extração, a melanina solúvel em DMSO pode ser obtida.

Um estudo mostrou que sua estrutura molecular possui grupos sulfonados os quais preferencialmente substituem o hidrogênio no oxigênio fenólico presente na estrutura molecular do material (BRONZE-UHLE et al., 2013), como mostra a Figura 3.1 (b). Este estudo mostrou que os grupos sulfonados são os principais responsáveis pela sua alta solubilidade em DMSO. Os resultados mostraram ainda que esses grupos possuem certa instabilidade com o tempo de armazenamento ou em meio básico, podendo deixar a estrutura molecular do material nessas

condições. Outro estudo revelou que aumentando a temperatura da síntese para 100 °C, o tempo de reação diminui 7 vezes, resultando na obtenção do material de forma mais rápida (PIACENTI-SILVA et al., 2014a). Neste caso, a alta temperatura promove uma descarboxilação do ácido carboxílico presente nos monômeros DHICA, permitindo maior número de posições livres para a polimerização do material. Apesar da considerável redução no tempo de obtenção do material, uma redução significativa de ácidos carboxílicos pode não ser interessante para aplicações envolvendo condução de prótons.

A fabricação de filmes finos de melanina considerando diferentes rotas sintéticas para obtenção de melanina foi investigada por Wünsche et al. (WÜNSCHE et al., 2013a). Nesse estudo, as melaninas sintetizadas em DMSO apresentaram menor rugosidade quadrática média de superfície (~0,4 nm) quando comparado com melaninas originadas de outras rotas sintéticas. Além disso, medidas elétricas em função da umidade relativa, utilizando eletrodos de platina, para melaninas sintetizadas a partir da oxidação da tirosina com peróxido de hidrogênio mostraram comportamento eletrônico e iônico, reforçando o fato de considerar a melanina como um material de condução híbrida. Outro estudo avaliou o aumento da condutividade da melanina em função da umidade relativa utilizando eletrodos de ouro (WÜNSCHE et al., 2013b). Os resultados mostraram que o aumento da condutividade com a umidade relativa está associado à formação de dendrímeros entre a região dos eletrodos. Este efeito foi observado para melaninas com grupos fenólicos ativos, os quais permitem a dissolução do ouro na interface devido à presença de íons de cloro. No entanto, essas nanoestruturas não foram observadas para as melaninas sintetizadas em DMSO, devido à presença dos grupos sulfonados na estrutura molecular.

Recentemente, foi investigada a importância das reações eletroquímicas no transporte de cargas da melanina (WÜNSCHE et al., 2015). O modelo proposto é baseado na possível interação dos processos redox, migração de prótons e transporte eletrônico como mostrado na Figura 3.2.

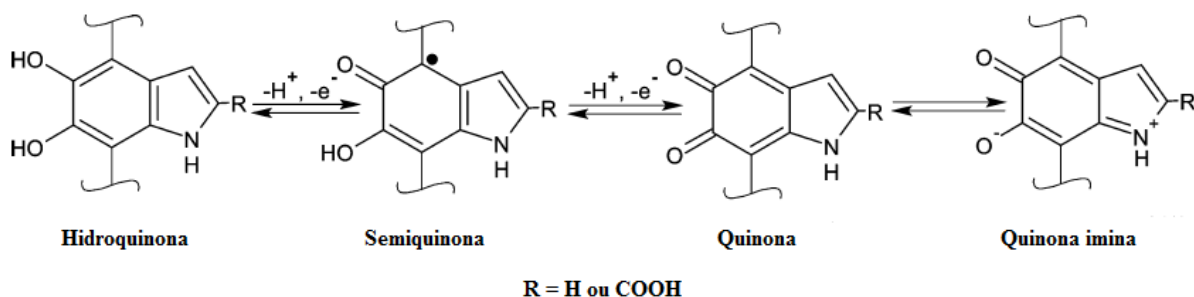


Figura 3.2 - Processos reversíveis baseados nas formas redox da melanina. Adaptado de: (WÜNSCHE et al., 2015).

Neste modelo, é considerando que a melanina possui seus monômeros em diferentes formas redox: Hidroquinona (H₂Q), Semiquinona (SQ), Quinona (Q) e Quinona imina (QI). Nessas formas, portadores de carga como prótons (proveniente de ácidos carboxílicos, quinona e semiquinona) e elétrons (radical livre encontrado na semiquinona) estão presentes ao longo da estrutura do material e suas concentrações são determinadas pelo equilíbrio de comproporcionamento, cuja reação possui dependência com a umidade relativa.

O equilíbrio de comproporcionamento é uma reação de oxido-redução a qual na melanina é responsável por controlar as concentrações de suas diferentes formas redox (MOSTERT et al., 2012; WÜNSCHE et al., 2015). Quando o material é hidratado, a concentração de semiquinona pode ser controlada pela reação 1:



Em dispositivos eletrônicos, de forma geral a melanina têm sido utilizada como corante em células solares de terceira geração (MEREDITH et al., 2005), sensores (PIACENTI-SILVA et al., 2014b; WU; HONG, 2016), engenharia de tecidos (BETTINGER et al., 2009), memórias (AMBRICO et al., 2010, 2012), sistemas de *drug release* (ARAÚJO et al., 2014), supercapacitores (KUMAR et al., 2016) e em interfaces biomiméticas (WÜNSCHE et al., 2013b; MAURO et al., 2016; XU et al., 2017). Apesar dos avanços significativos realizados na síntese do material com alta solubilidade e controle estrutural (DEZIDÉRIO et al., 2004; BRONZE-UHLE et al., 2013; PIACENTI-SILVA et al., 2014a), a melanina sintetizada em DMSO têm sido pouco empregada em aplicações que envolvam dispositivos eletrônicos.

Desta forma, neste capítulo será apresentado um estudo comparativo entre as melaninas sintetizadas em DMSO com a melanina obtida originada da oxidação de tirosina com peróxido de hidrogênio. Propriedades eletroquímicas, estruturais e a obtenção de filmes finos de alta qualidade foram exploradas. Os resultados obtidos permitiram o desenvolvimento de transistores eletroquímicos. Além disso, foi realizado um estudo de condutividade em função de diferentes condições de umidade. Através deste estudo, foi possível demonstrar a reação de equilíbrio de comproporcionamento na presença de vapores com diferentes pHs.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os materiais utilizados, deposição de filmes finos e técnicas de caracterização utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho com melaninas sintetizadas em DMSO. Todo o trabalho experimental descrito neste capítulo foi realizado na École Polytechnique de Montréal (Montréal, Canadá) no grupo da Profa. Dra. Clara Santato, durante um estágio de pesquisa no exterior.

3.2.1 Melaninas

Neste trabalho, foi utilizada como parâmetro a melanina originada da oxidação da tirosina com peróxido de hidrogênio, comercialmente obtida da Sigma-Aldrich (Ontário, Canadá) e solúvel em DMSO.

Além da melanina obtida comercialmente, duas melaninas sintetizadas foram estudadas: a primeira foi sintetizada com base na oxidação do L-DOPA (Sigma-Aldrich, Brasil) com peróxido de benzoíla utilizando DMSO (Synth, Brasil) como solvente. A reação foi mantida em agitação magnética durante 57 dias a 25 °C, posteriormente, a mesma foi aquecida a 140 °C para evaporação parcial do solvente. Em seguida, o material resultante foi dissolvido em acetonitrila. Após a precipitação, a melanina foi obtida utilizando processos de centrifugação. Maiores detalhes sobre a síntese são reportados no trabalho de Bronze-Uhle et al. (BRONZE-UHLE et al., 2013). A segunda melanina utilizada foi obtida empregando a mesma rota sintética, diferindo apenas da temperatura de 100 °C durante a agitação magnética (PIACENTI-SILVA et al., 2014a).

Cabe ressaltar que por uma questão de nomenclatura, a melanina comercial, melanina sintetizada a 25 °C e a melanina sintetizada a 100 °C serão referenciadas neste capítulo como: Sigma melanina, DMSO melanina 25 °C e DMSO melanina 100 °C, respectivamente.

3.2.2 Voltametria cíclica

Em linhas gerais, a voltametria cíclica consiste na varredura de potencial em função do tempo entre um eletrodo de referência e um de trabalho, os quais se encontram mergulhados em uma solução (eletrólito). Uma célula eletroquímica padrão é constituída por três eletrodos: trabalho, referência e contra eletrodo. No eletrodo de trabalho ocorrem todas as reações de interesse, já o eletrodo de referência é utilizado para auxiliar na medição do potencial e o contra eletrodo fecha o circuito para a medição da corrente elétrica. A Figura 3.3 (a) mostra uma ilustração da célula eletroquímica utilizada composta por três eletrodos: contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (R) e eletrodo de trabalho (T).

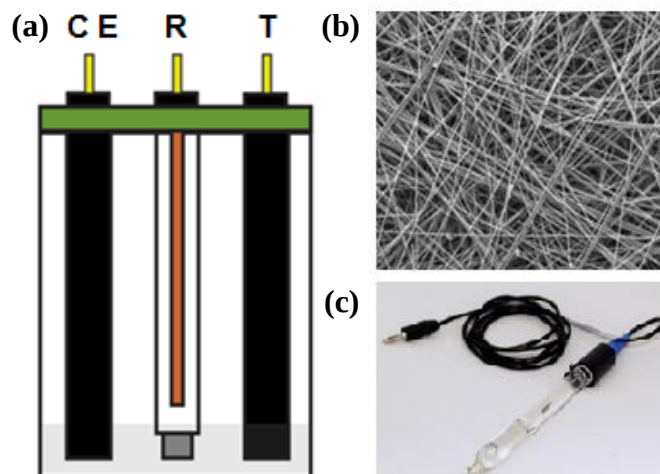


Figura 3.3 – Voltametria cíclica: (a) ilustração da célula eletroquímica utilizada; (b) microscopia óptica de feltro de carbono, fonte: www.spectracorp.com; (c) eletrodo de referência de cloreto de prata.

No estudo realizado, feltros de carbono série 2050 (Spectracorp, Shelton, EUA) com 0,20 mm de espessura foram cortados em tiras de 6 cm de comprimento e 0,5 cm de largura e empregados como contra eletrodos. A Figura 3.3 (b) mostra uma imagem de microscopia óptica do feltro utilizado. Como eletrodo de trabalho, soluções de melanina na concentração de 3 mg/ml em DMSO foram preparadas e depositadas por *drop-casting* em tiras de feltro de carbono com as mesmas dimensões utilizadas nos contra eletrodos. Em cada deposição, cerca de 10 μL de solução foi utilizado, as deposições foram realizadas em uma das extremidades do feltro, originando uma região de 0,25 cm^2 com melanina depositada. Para evaporação do DMSO, os eletrodos de trabalho foram colocados dentro de um rotaevaporador (sem rotação) e mantidos a 55 °C durante 2 h em vácuo (44 mbar), resultando em eletrodos com 120 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de melanina. Como eletrodo de referência, cloreto de prata (0,197 V vs SHE) foi utilizado, Figura 3.3 (c).

Dois eletrólitos foram utilizados: a solução tampão de fosfato (PBS) com pH 7,4 e o acetato de amônio com pH de 5,5. O PBS foi obtido da Sigma-Aldrich (Ontário, Canadá) e foi preparado dissolvendo um tablete de 2 g em 200 ml de água deionizada. O acetato de amônio (7,5M) obtido da Caledon Laboratories (Ontário, Canadá) foi preparado em água deionizada (algumas gotas de ácido acético foram adicionadas na solução para alterar o pH para 5,5). O volume de eletrólito adicionado dentro da célula eletroquímica foi limitado pela área ativa do eletrodo de trabalho. Assim, foi adicionado apenas o suficiente de eletrólito para cobrir totalmente a área ativa do eletrodo de trabalho.

As medidas foram realizadas a 50 mV/s com purga de N_2 dentro da célula eletroquímica com intuito de evitar a presença de oxigênio durante as medidas. Foi utilizado um Multi Potenciostato VSP - 300 da Bio-Logic Science Instruments controlado por software (EC-Lab V10.39).

3.2.3 Deposição de filmes finos

A deposição dos filmes finos foi realizada em substratos de vidro (2,5 cm x 2,5 cm) previamente limpos utilizando a seguinte rotina de limpeza:

- Banho ultrassônico com acetona durante 20 minutos;
- Banho ultrassônico com álcool isopropílico durante 20 minutos;
- Banho ultrassônico com água deionizada (18 M Ω cm) durante 20 minutos.

Em seguida, os substratos foram secos com jatos de N₂ e submetidos a tratamento UV por 15 minutos para remoção de contaminação residual.

Filmes finos de melaninas foram depositados utilizando a técnica de *spin-coating*, as deposições foram realizadas a 1000 rpm durante 60 s seguido de 4000 rpm durante 30 s utilizando soluções de 30 mg/ml em DMSO. Filmes finos com três camadas também foram produzidos utilizando os mesmos parâmetros. No entanto, entre cada camada, a amostra era mantida a 30 °C dentro de uma *glove box* (O₂ e H₂O < 10 ppm) durante 24 horas para a remoção do solvente. Filmes finos de melanina obtidos utilizando substratos de vidro foram caracterizados estruturalmente e morfologicamente através de medidas de espectroscopia de Raman, AFM e perfilometria.

3.2.4 Espectroscopia Raman

A interação do laser com a amostra origina dois espalhamentos conhecidos como espalhamento Rayleigh e espalhamento Raman. No espalhamento Rayleigh, os fótons do laser que foram incididos na amostra são dispersos elasticamente, resultando em fótons com mesma energia que os incidentes (SALA, 1996). Quando o laser interage com a amostra, a grande maioria dos fótons incidentes é espalhada elasticamente, no entanto, uma pequena fração de

fótons é dispersa inelasticamente originando fótons com menor energia. Este espalhamento inelástico é conhecido como efeito Raman ou espalhamento Raman.

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em melaninas utilizando um laser de 488 nm para pó e 514 nm para filmes finos. O espectro foi coletado em condições ambiente utilizando o Microscópio Raman Renishaw Invia com detector CCD (*charge-coupled device*), 10 % da potência total do laser, 30 s de tempo de exposição e cinco acumulações no modo estático. Para ambos os lasers, uma grade de 1800 linhas mm^{-1} foi utilizada em conjunto com uma lente objetiva de 50 x e 25 mW para focar a amostra. Um total de cinco amostras foram medidas para cada tipo de melanina, sendo que foram consideradas três regiões para cada amostra.

Os dados foram tratados através de deconvoluções com funções Gaussianas utilizando o Origin Pro 8.5.1 com intuito de identificar os grupos funcionais de forma adequada. Para remover efeitos de luminescência, uma linha de base foi realizada antes de iniciar os procedimentos de *fitting*.

3.2.5 Microscopia de força atômica

Medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas utilizando um Microscópio de Força Atômica Dimension 3100 da Digital Instruments (pontas com raio < 10 nm, 42 N/m). As medidas foram realizadas in *Tapping mode* em filmes finos de melaninas depositados sobre substratos de vidro e Si/SiO₂ (~200 nm de SiO₂), obtidos seguindo a mesma metodologia apresentada em 3.2.3. As imagens foram analisadas utilizando o software Nanoscope Analysis da Bruker. Medidas de perfilometria também foram realizadas utilizando um perfilômetro Dektak 150 com intuito de obter a espessura dos filmes depositados.

3.2.6 Microfabricação de eletrodos metálicos

A Figura 3.4 mostra os principais passos para a microfabricação de eletrodos metálicos. Inicialmente, substratos de Si/SiO₂ foram desidratados em um forno à vácuo. Após o processo de desidratação, os substratos foram submetidos a um tratamento com HMDS (hexametildisilazano), Figura 3.4 (passos I e II). A funcionalização com HMDS promove uma superfície com alta hidrofobicidade, resultando em boa aderência do fotorresiste que será depositado.

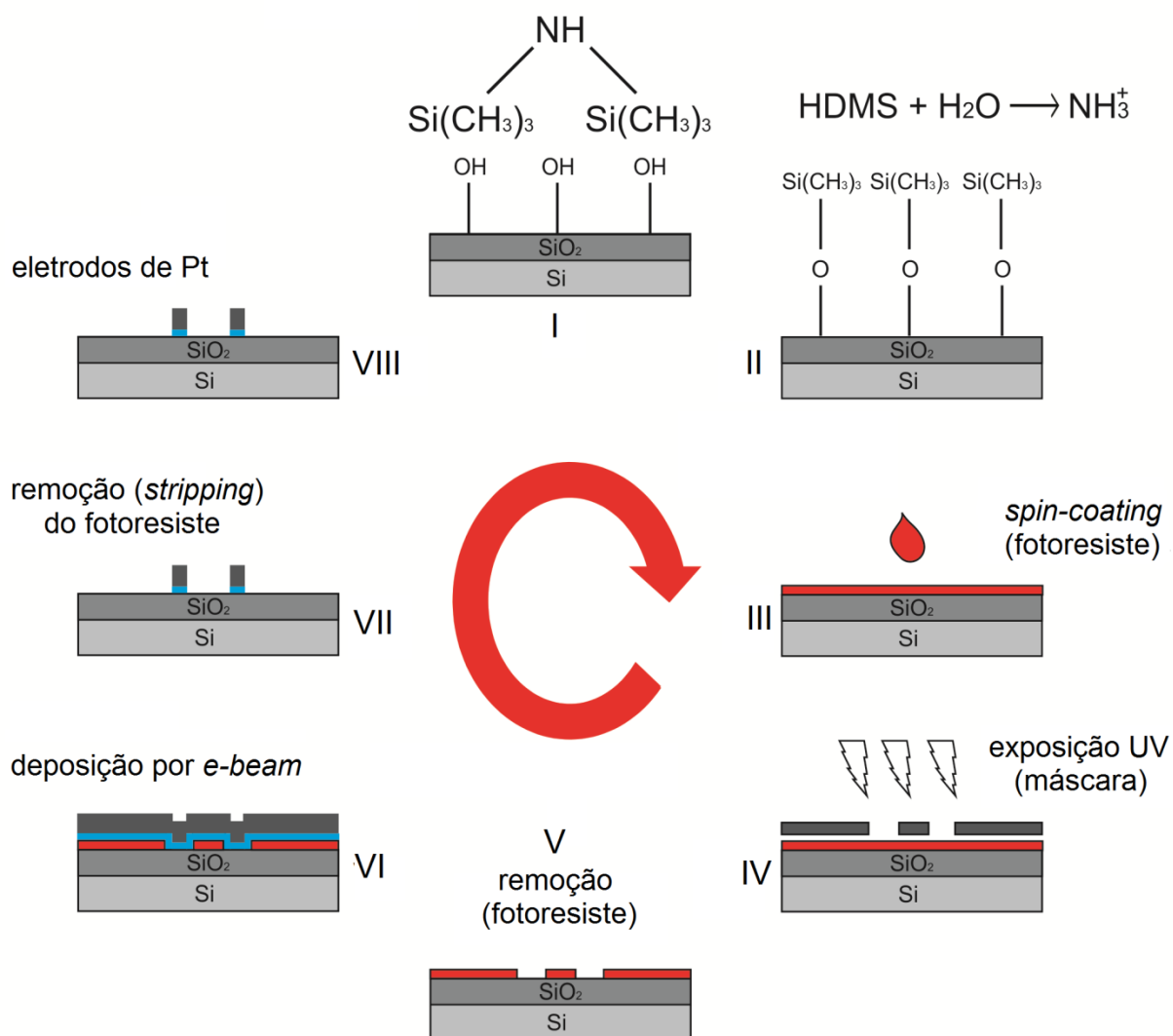


Figura 3.4 - Microfabricação de eletrodos metálicos utilizando fotolitografia.

Com a superfície do substrato funcionalizada, o fotoresiste positivo (SPR 220 3.0) foi depositado por *spin-coating* a 3000 rpm por 40 s seguido por um tratamento térmico utilizando uma chapa aquecedora a 115 °C durante 90 s (Figura 3.4, passo III). Posteriormente, uma máscara com a geometria desejada foi fixada no alinhador da Figura 3.5 (a) e faceada com o substrato, seguido pela exposição à radiação UV. A exposição à radiação UV reage com o fotoresiste quebrando as moléculas do polímero e tornando a região de exposição solúvel em solventes orgânicos, (Figura 3.4, passo IV). Após a exposição à radiação, o substrato foi novamente submetido a um tratamento térmico utilizando uma chapa aquecedora a 115 °C durante 90 s. O substrato foi então mergulhado em uma solução contendo o removedor orgânico AZ 726 MIF durante 220 s. Neste processo, toda a região com fotoresiste sensibilizado pela radiação UV foi removida. Para a remoção do solvente, os substratos foram submetidos a um banho de água deionizada e secos com jatos de N₂ (Figura 3.4, passo V).

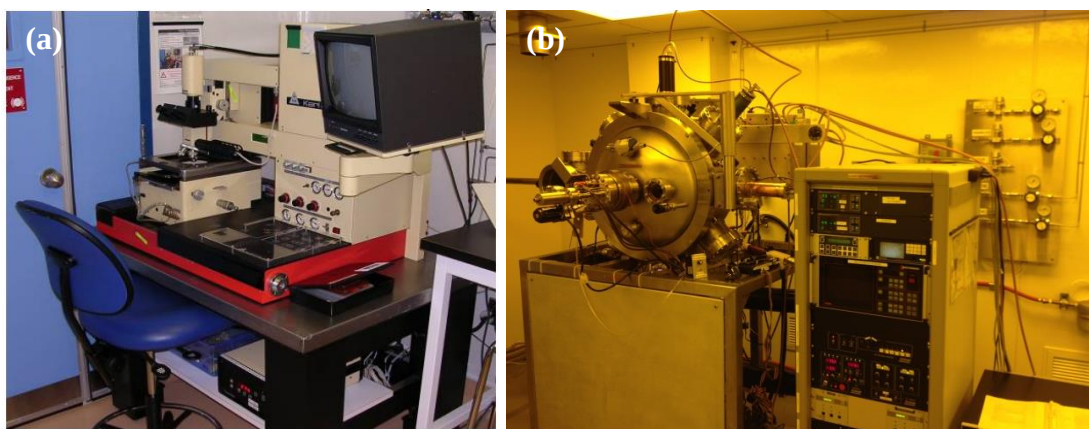


Figura 3.5 - Sistema de fotolitografia e deposição de eletrodos metálicos: (a) alinhador de máscara PHO06002b_MA4; (b) sistema de evaporação por feixe eletrônico para deposição de eletrodos.

Após a fotolitografia, filmes metálicos foram depositados utilizando a técnica de evaporação por feixe eletrônico (*e-beam*), (Figura 3.4, passo VI). As deposições foram realizadas com pressão residual da ordem de 5×10^{-6} torr e taxa entre 1 - 8 Å/s. Inicialmente, uma camada

de ~ 5 nm de cromo (Cr) foi depositada para melhor adesão, seguido de 50 nm de platina (Pt). A Figura 3.5 (b) mostra a câmara de evaporação e a central de controle do equipamento.

Após a evaporação, os substratos foram submetidos a um banho com um removedor baseado em solventes orgânicos (Photoresist Remover PG, MicroChem, MA, EUA) a uma temperatura de 70°C para a remoção do fotoresiste remanescente (Figura 3.4, passo VII). Finalizando a microfabricação de eletrodos metálicos, os mesmos foram lavados em água deionizada e secos com jatos de N_2 , (Figura 3.4, passo VIII). A Figura 3.6 mostra a ilustração da geometria dos eletrodos utilizados neste capítulo.

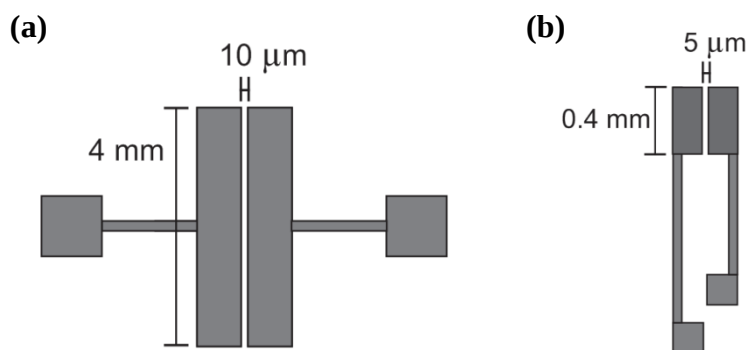


Figura 3.6 – Geometrias dos eletrodos de Pt microfabricados: (a) eletrodos com canal (L) de $10\ \mu\text{m}$ e largura (W) de $4\ \text{mm}$; (b) $L = 5\ \mu\text{m}$ e $W = 0,4\ \text{mm}$.

Finalizado a microfabricação, os eletrodos foram submetidos à rotina de limpeza descrita em 3.2.3 antes da deposição da melanina por *spin-coating*.

3.2.7 Transistores eletroquímicos

Transistores eletroquímicos foram fabricados utilizando a geometria da Figura 3.6 (a) como eletrodos fonte e dreno do dispositivo. A Figura 3.7 mostra a arquitetura do transistor eletroquímico, nesta arquitetura o canal do dispositivo é determinado pela região entre os eletrodos dreno e fonte. A modulação de corrente elétrica ocorre quando uma tensão é aplicada

no eletrodo porta movendo os íons do eletrólito para a região do canal, neste processo, mecanismos de dopagem e interação entre cargas podem ocorrer dependendo do material utilizado como camada ativa.

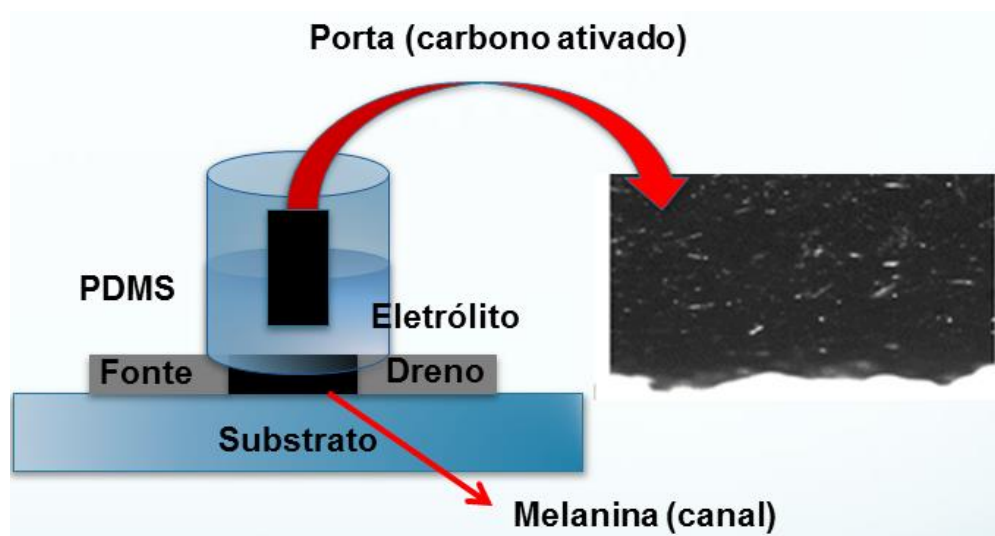


Figura 3.7 - Arquitetura do transistor eletroquímico utilizando melanina como camada ativa. Microscopia óptica do eletrodo de carbono ativado, adaptada de: (TANG et al., 2015).

Um exemplo que pode ser encontrado na literatura para este tipo de transistor é o trabalho de Tang et al. (TANG et al., 2015), onde foi utilizado o PEDOT (poli (3,4-etilenodioxítiofeno)) dopado com PSS (poliestireno sulfonato) como canal condutor. Neste trabalho, os autores fabricaram um eletrodo baseado em carbono com considerável área de superfície ($1000 - 2000 \text{ m}^2/\text{g}$) e o utilizaram como eletrodo porta, possibilitando excelentes modulações de corrente para tensões abaixo de 1 V. Além disso, processos de dopagem do PEDOT:PSS em função da tensão no eletrodo porta também foram observados.

No presente trabalho, melaninas foram utilizadas no canal do dispositivo, três camadas foram depositadas seguindo o protocolo estabelecido na seção 3.2.3 com intuito de obter filmes com maiores espessuras. Para confinar o eletrólito foi utilizado um elastômero, o

polidimetilsiloxano conhecido como PDMS (Sylgard 184, Sigma-Aldrich, Ontário, Canadá). Este foi preparado misturando o elastômero com o agente de cura na proporção de 10:1, e deixando a mistura em repouso por 24 h a 30 °C. Em seguida, com auxílio de um molde, o PDMS foi obtido em forma cilíndrica e fixado na região do canal do dispositivo.

Como eletrólito foi utilizado o acetato de amônio com pH = 5,5. Para a caracterização do transistor, um volume de 40 µL por dispositivo foi adicionado. Eletrodos de carbono ativado foram utilizados como eletrodos porta nos dispositivos. Os eletrodos foram fabricados com base na literatura (TANG et al., 2015), utilizando tiras de feltro de carbono série 2050 (Spectracorp, Shelton, EUA) com 0,20 mm de espessura, 6 cm de comprimento e 0,5 cm de largura. Em seguida, 0,343 mL de solução de carbono ativado foi depositado nos feltros por *drop-casting*, resultando em eletrodos com 4 mg/cm² de carbono ativado. A solução foi preparada misturando 80 % de carbono ativado (Picachem BP-9,28 mg/ml) + 20 % Nafion (1,4 mg/ml, 5% em concentração) em 1 ml de álcool isopropílico.

A caracterização dos dispositivos foi realizada por voltametria cíclica utilizando o Multi Potenciostato VSP - 300 da Bio-Logic Science Instruments controlado por software (EC-Lab V10.39). Curvas convencionais de saída e transferência dos transistores foram realizadas utilizando um analisador de parâmetros semicondutores B1500A da Agilent. As caracterizações foram realizadas dentro de uma gaiola de Faraday com atmosfera de N₂ a uma taxa de 10 mV/s utilizando sondas de tungstênio com microcontroladores S-725 (Signatone, CA, EUA).

3.2.8 Condutividade em função da umidade relativa

Um estudo sobre a condutividade em função da umidade relativa foi realizado para Sigma melanina. Eletrodos microfabricados de Pt com geometria da Figura 3.6 (a) foram utilizados

como substratos. Os substratos foram limpos seguindo a rotina de limpeza estabelecida anteriormente. Uma solução com 10^{-2} M de CTAB (brometo de cetiltrimetilamonio) (Sigma-Aldrich, Ontário, Canadá) foi preparada e depositada por *spin-coating* a 500 rpm durante 40 s sobre os eletrodos. Em seguida, uma camada de parileno com 1,3 μm de espessura foi evaporada termicamente sobre a camada de CTAB. A deposição de CTAB foi realizada com intuito de facilitar a remoção do parileno por completo após a deposição da melanina. Posteriormente, fotolitografia foi realizada sobre a camada de parileno utilizando os mesmos parâmetros especificados na seção 3.2.6, seguido por um processo de corrosão por plasma baseado em bombardeamento de íons (RIE – reactive ion etching).

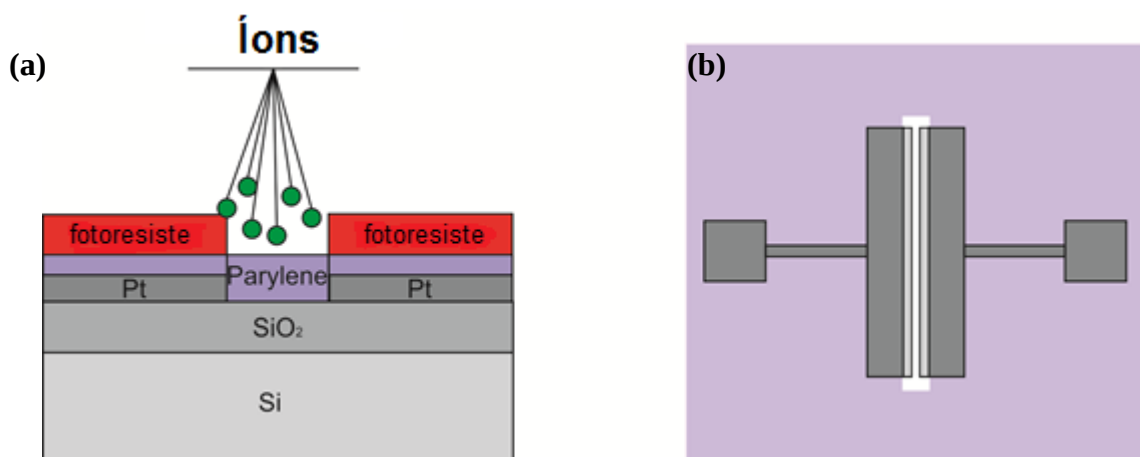


Figura 3.8 - Corrosão por plasma: (a) bombardeamento de íons durante o processo de corrosão; (b) após o processo de corrosão na região do canal.

No processo de corrosão a plasma por bombardeamento de íons, um plasma é gerado sob baixa pressão por um campo eletromagnético. A amostra é isolada eletricamente do resto do sistema de forma que os íons altamente energéticos interajam com sua superfície reagindo com o polímero depositado. No caso da Figura 3.8 (a), apenas a região entre os eletrodos foi afetada, o restante do parileno foi protegido pelo fotoresiste depositado durante o processo de fotolitografia.

O resultado final da corrosão é mostrado na Figura 3.8 (b), onde apenas o polímero da região central entre os eletrodos foi removido. Após este processo, Sigma melanina foi depositada por *spin-coating* em toda a superfície do substrato seguida pela remoção do parileno evaporado, resultando em um filme fino depositado apenas na região entre os eletrodos.

Curvas I vs V de dois terminais e espectroscopia de impedância foram realizadas em função de diferentes umidades relativas. As medidas foram realizadas utilizando uma gaiola de Faraday com controlador de umidade, as amostras foram conectadas por sondas de tungstênio com microcontroladores S-725 (Signatone, CA, EUA). Medidas I vs V a 0,05 mV/s entre 0 a 0,6 V foram realizadas por um *source-metter* Agilent B2902A. Espectroscopia de impedância também foi realizada, na região entre 1 MHz a 100 mHz com 10 pontos por década de frequência e 50 mV de amplitude, por um Multi Potenciostato VSP - 300 da Bio-Logic Science Instruments controlado por software (EC-Lab V10.39).

Cabe ressaltar que os eletrodos da Figura 3.6 (b) também foram utilizados neste estudo. Entretanto, para essa geometria não foi realizada a padronização com parileno termicamente evaporado, pois o comprimento de o canal é muito pequeno. Portanto, neste caso a melanina foi depositada por *spin-coating* recobrindo todo o substrato.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos durante o estudo de melaninas sintetizadas em DMSO com ênfase em aplicações para a eletrônica orgânica. No primeiro conjunto de dados, são apresentados os resultados da caracterização eletroquímica abordando os mecanismos de oxidação e redução. O segundo conjunto de dados mostra um estudo estrutural e morfológico de filmes finos depositados por *spin-coating*. O terceiro conjunto de dados apresenta os resultados obtidos de transistores eletroquímicos utilizando as melaninas como canal do dispositivo, além de um estudo de condutividade em função da umidade relativa.

3.3.1 Caracterização eletroquímica

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas com intuito de investigar as propriedades de transferência de carga das melaninas. A Figura 3.9 mostra que de forma geral a corrente voltamétrica é maior para eletrólitos com menores pH, como esperado considerando as propriedades de transporte de prótons característica da melanina (PEZZELLA et al., 1997).

Independente da melanina e do eletrólito, durante os primeiros ciclos do voltamograma é possível observar um aumento da corrente, o qual corresponde a uma resposta catódica irreversível entre 0,20 a 0,90 V vs Ag/AgCl para o acetato de amônio (7,5 M pH 5,5), e entre 0,15 a 0,90 V vs Ag/AgCl para o PBS (pH 7,4). Essa resposta catódica pode ser atribuída, pelo menos em parte, à formação de espécies oxidadas no eletrodo de trabalho, podendo promover uma reticulação intermolecular da melanina (NAPOLITANO et al., 1996; PEZZELLA et al., 1997; WÜNSCHE et al., 2015). Na Figura 3.9, para a Sigma melanina, o pico catódico está localizado em 0,4 V vs Ag/AgCl para o acetato de amônio e em 0,35 V vs Ag/AgCl para o PBS, o mesmo pode ser observado para as melaninas sintetizadas em DMSO.

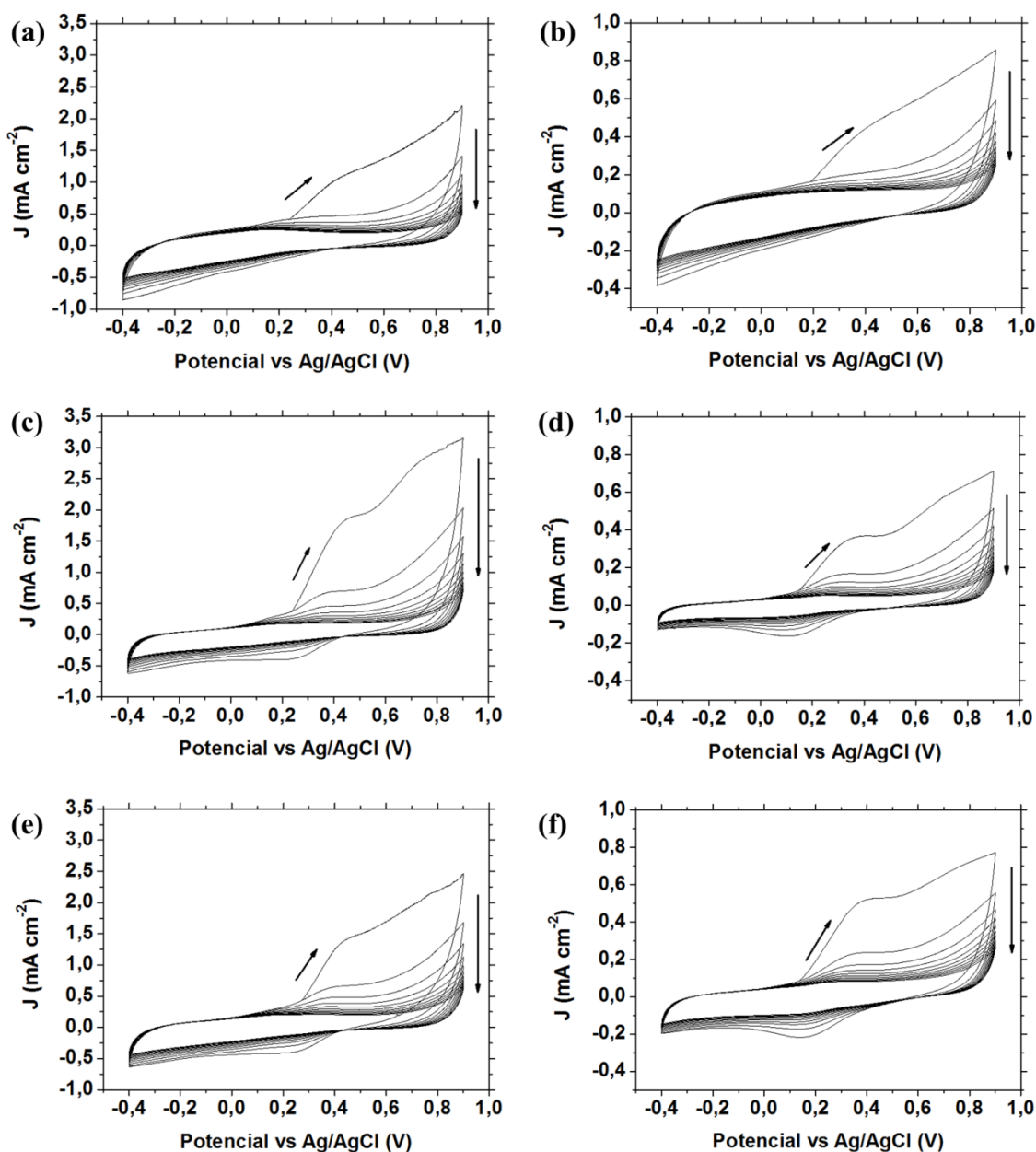


Figura 3.9 - Voltametria cíclica (10 ciclos) para melaninas. Feltro de carbono com $120 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de melanina depositada por *drop-casting* foram utilizados como eletrodo de trabalho resultando numa área geométrica de $0,25 \text{ cm}^2$: (a) e (b) Sigma melanina; (c) e (d) DMSO melanina 25°C ; (e) e (f) DMSO melanina 100°C . Curvas (a), (c) e (e) foram realizadas utilizando acetato de amônio $7,5 \text{ M}$ $\text{pH} = 5,5$ como eletrólito, enquanto que as curvas (b), (d) e (f) foram realizadas com PBS $\text{pH} = 7,4$. Todas as curvas foram realizadas a 50 mV/s .

No entanto, o pico anódico para Sigma melanina não é evidente quando comparado com as melaninas em DMSO, restringindo-se a um comportamento capacitivo após o primeiro ciclo, o

qual pode corresponder a uma atividade eletroquímica limitada (WÜNSCHE et al., 2015). Após o terceiro ciclo, este comportamento também é observado para as DMSO melaninas. Para as melaninas sintetizadas em DMSO, o pico anódico está localizado a 0,25 V vs Ag/AgCl para o acetato de amônio e a 0,1 V vs Ag/AgCl para o PBS. As diferenças observadas nos voltamogramas entre a Sigma melanina e as melaninas sintetizadas em DMSO podem estar relacionadas com as diferenças em suas estruturas.

Com intuito de obter maiores detalhes sobre os resultados de voltametria, a carga acumulada e a capacitância foram calculadas em função dos ciclos voltamétricos. A Figura 3.10 mostra os resultados obtidos para o acetato de amônio e PBS.

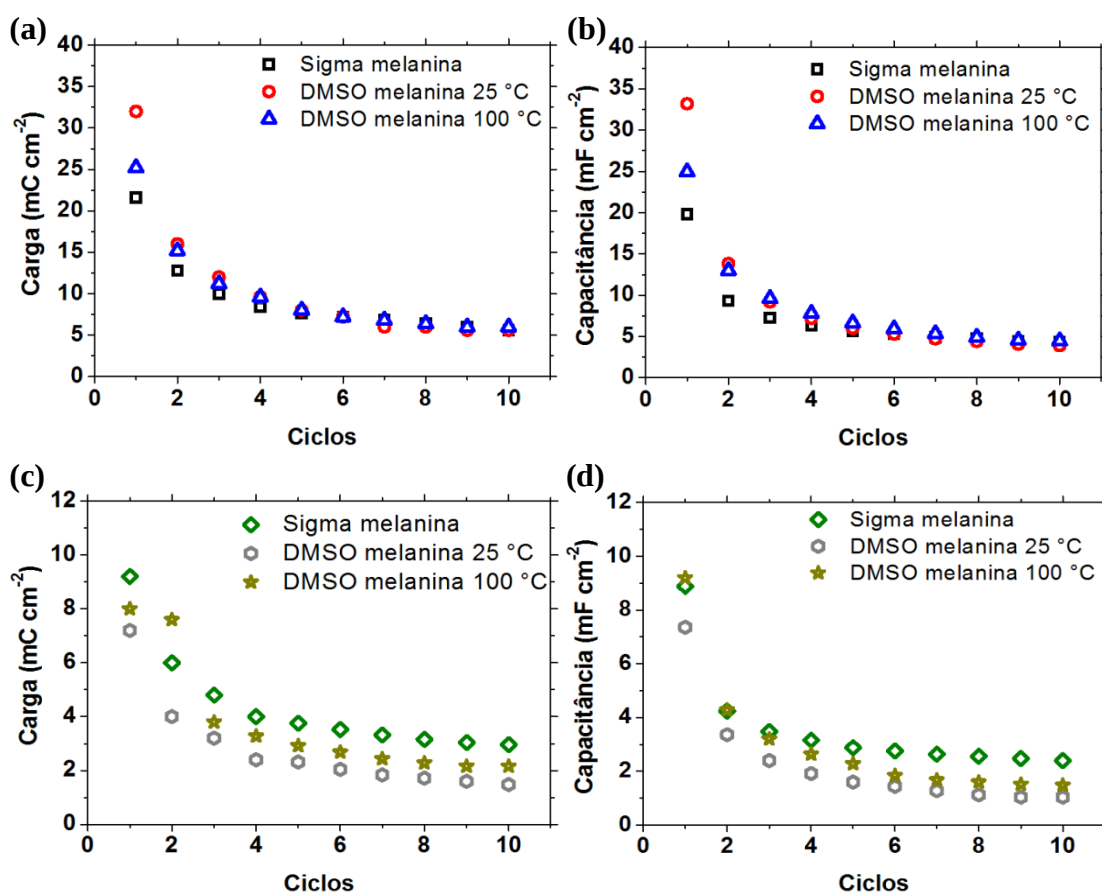


Figura 3.10 - (a) Densidade de cargas acumulada; (b) capacitância por área para o acetato de amônio 7,5M pH = 5,5; (c) densidade de cargas acumulada; (d) capacitância por área para o PBS pH = 7,4.

O cálculo da carga acumulada foi realizado integrando a área abaixo da curva para cada ciclo considerando apenas a corrente catódica no gráfico de corrente vs tempo. A capacitância foi calculada dividindo a corrente catódica em 0,4 V vs Ag/AgCl pela velocidade de varredura. Considerando o acetato de amônio como eletrólito na Figura 3.10, para o primeiro ciclo a DMSO melanina 25 °C apresentou maior carga acumulada e capacitância, seguida pela DMSO melanina 100 °C e Sigma melanina. Entretanto, uma tendência oposta é obtida quando o PBS é utilizado, indicando que a reação de equilíbrio com base nas formas redox da melanina possui maior atividade para pH neutro, ao passo que, para pHs ácidos, como o acetato de amônio, uma possível oxidação da estrutura indólica liberando grupos sulfonados no meio básico torna-se mais evidente.

Foram realizados estudos adicionais com foco apenas para Sigma melanina a fim de entender melhor o efeito da concentração, composição e pH do eletrólito na voltametria cíclica com meio ácido, ou seja, o meio onde maiores valores de corrente foram obtidos. A Figura 3.11 mostra as voltametrias obtidas para Sigma melanina utilizando acetato de amônio 1M pH = 5,5 e solução tampão de acetato pH = 5 como eletrólito.

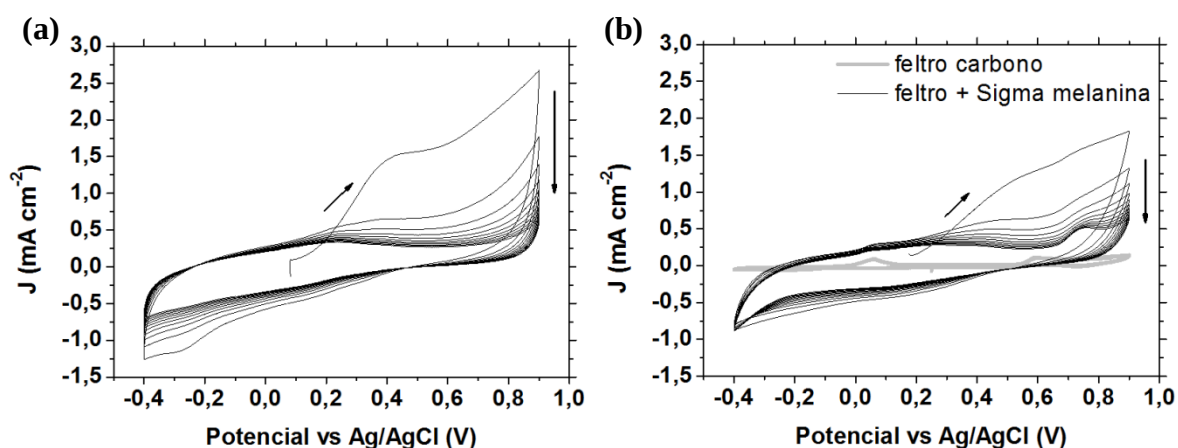


Figura 3.11 - Voltametria cíclica (10 ciclos) para sigma melanina com diferentes eletrólitos: (a) acetato de amônio 1M pH = 5,5; (b) solução tampão de acetato pH = 5.

A princípio, analisando os ciclos obtidos na Figura 3.11 (a), é possível observar que a concentração não desempenha um papel primordial na voltametria, enquanto que na Figura 3.11 (b), um pico catódico em 0,7 V vs Ag/AgCl persistente nos 10 ciclos é observado. Esse pico pode estar associado com a oxidação dos monômeros em quinona como consequência das interações com íons K^+ presentes na solução tampão. As espécies resultantes dessa interação podem se dissolver durante a varredura anódica, onde a quinona pode ser reduzida para hidroquinona.

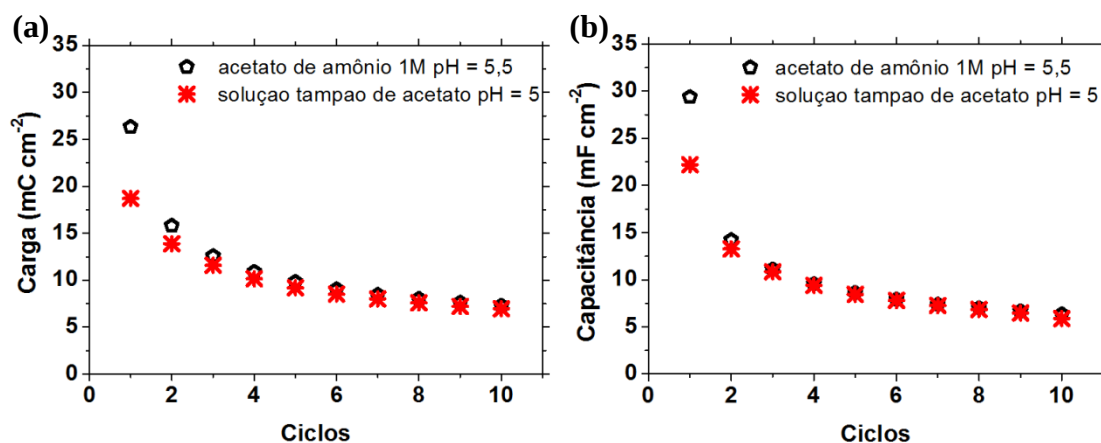


Figura 3.12 - (a) Densidade de cargas acumulada; (b) capacitância por unidade de área para Sigma melanina com diferentes eletrólitos.

A Figura 3.12 mostra a densidade de carga acumulada e capacitância por unidade de área em função dos ciclos da voltametria mostrados na Figura 3.11. Como pode ser observado, a mudança do eletrólito mantendo pH ácido não altera de forma significativa a carga e a capacitância.

3.3.2 Caracterização estrutural

Conforme especificado anteriormente, medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas para a caracterização estrutural das melaninas. A Figura 3.13 mostra os espectros obtidos para pó (esquerda) e filmes finos depositados por *spin-coating* (direita). Inicialmente é

possível perceber que não existe diferença significativa entre pó e os filmes finos obtidos, indicando que o processo de deposição não afeta sua estrutura.

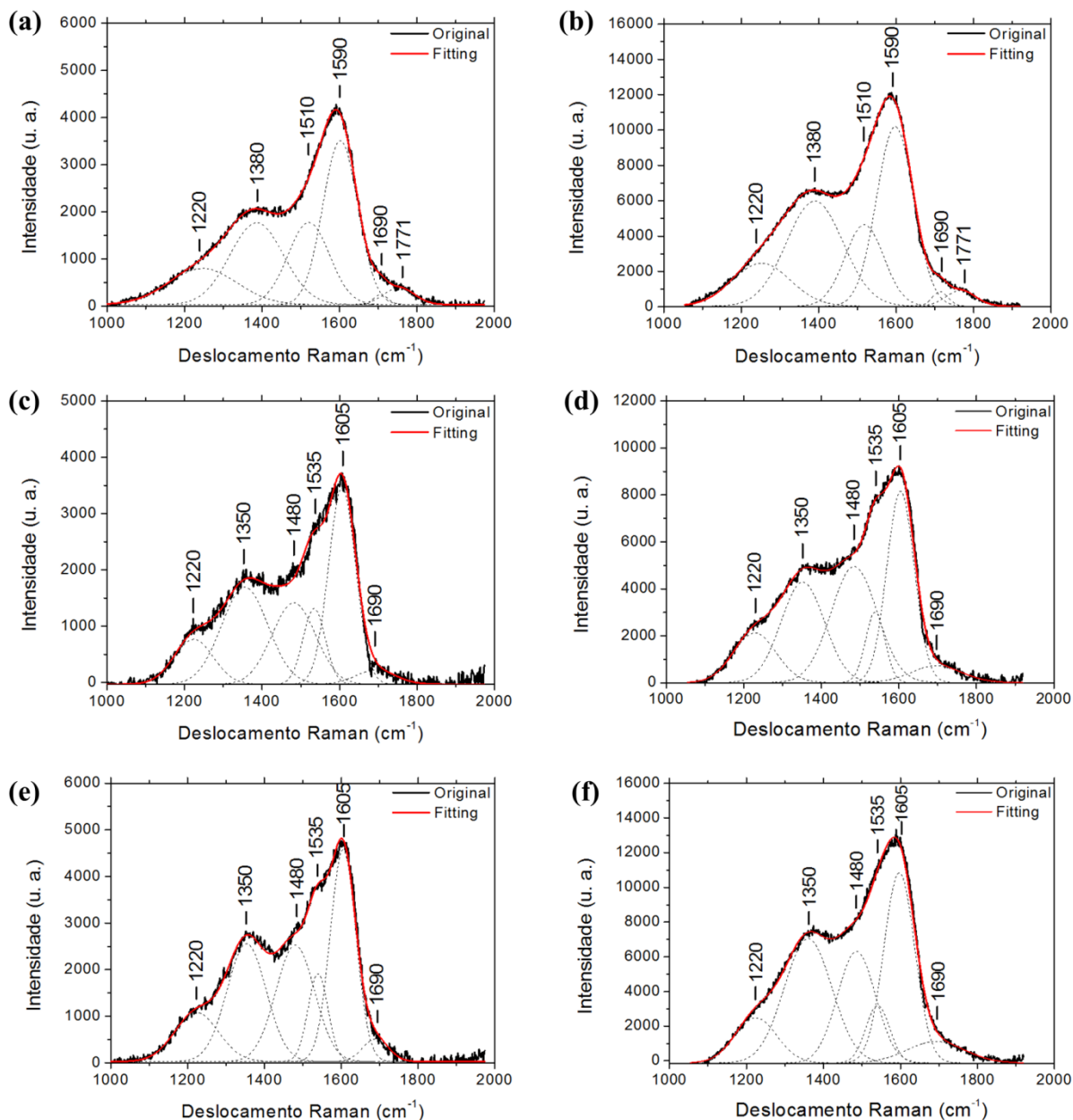


Figura 3.13 - Espectro Raman para as melaninas utilizadas: (a) e (b) Sigma melanina; (c) e (d) DMSO melanina 25 °C, (e) e (f) DMSO melanina 100 °C. Os espectros (a), (c) e (e) correspondem ao pó das respectivas melaninas, espectros (b), (d) e (f) correspondem aos filmes finos depositados por *spin-coating*. O *fitting* dos espectros foi realizado através de deconvoluções utilizando Gaussianas.

As Tabelas 3 e 4 mostram que um número significativo de modos vibracionais contribui para os espectros. De forma especial, as bandas G (1590 - 1605 cm^{-1}) e D (1350 - 1380 cm^{-1}), as quais são os modos dominantes atribuídos ao carbono na forma de grafite (CAPOZZI et al., 2005; PERNA et al., 2013; ROBERTSON, 1986).

Tabela 3 - Sinais e atribuições aos espectros Raman para Sigma melanina.

Sinal (cm^{-1})	Atribuições
1771	Estiramento C=O de ácido carboxílicos
1690	Estiramento C=O presente na quinona, estiramento C=O de ácidos carboxílicos
1590	Ligação aromática C=C da estrutura indólica
1510	Estiramento C=N (Semiquinona), flexão (<i>bending</i>) N-H
1380	Anel pirrole, estiramento C-N presente na estrutura indólica
1220	Estiramento fenólico C-OH, estiramento C-O do ácido carboxílico

Tabela 4 - Sinais e atribuições aos espectros Raman para DMSO melaninas.

Sinal (cm^{-1})	Atribuições
1690	Estiramento C=O presente na quinona, estiramento C=O de ácidos carboxílicos
1605	Ligação aromática C=C da estrutura indólica
1535	Estiramento C=N (Semiquinona), flexão (<i>bending</i>) N-H, ligação aromática C=C da estrutura indólica
1480	Estiramento assimétrico -SO ₂
1350	Vibração anel pirrole ou estiramento C-N presente na estrutura indólica
1220	Estiramento fenólico C-OH, estiramento C-O do ácido carboxílico, Estiramento assimétrico -SO ₂

Contribuições do estiramento C=O da estrutura quinona são observadas em 1690 cm^{-1} , enquanto que modos vibracionais originados do estiramento C=N da estrutura semiquinona e

flexão N-H para Sigma melanina são observados em 1510 cm^{-1} (CAPOZZI et al., 2005) e a 1535 cm^{-1} para DMSO melaninas. A banda observada em 1771 cm^{-1} para Sigma melanina pode ser atribuída ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos (CAPOZZI et al., 2005; GONÇALVES; BAFFA FILHO; GRAEFF, 2006; PERNA et al., 2013). A ausência dessa banda para as DMSO melaninas pode estar relacionado à presença dos grupos sulfonados, cujas contribuições são observadas em 1480 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} (BRONZE-UHLE et al., 2013; PIACENTI-SILVA et al., 2014a). O modo localizado a 1220 cm^{-1} também pode corresponder ao estiramento fenólico C-OH e ao estiramento C-O de ácidos carboxílicos (GONÇALVES; BAFFA FILHO; GRAEFF, 2006; PERNA et al., 2013).

3.3.3 Caracterização morfológica

A Figura 3.14 mostra as imagens de AFM obtidas para filmes finos de melaninas. Foi avaliada a rugosidade quadrática média de superfície (rms), os valores médios obtidos foram de $0,40 \pm 0,17\text{ nm}$ para Sigma melanina, $0,29 \pm 0,11\text{ nm}$ para DMSO melanina $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $0,29 \pm 0,06\text{ nm}$ para DMSO melanina $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. As espessuras correspondentes foram medidas por perfilometria, obtendo valores de 57 ± 4 , 42 ± 6 e $31 \pm 3\text{ nm}$, respectivamente. A Figura 3.15 mostra os perfis de espessura adquiridos. Filmes com camadas adicionais, obtidos através de três deposições sequenciais por *spin-coating*, também foram analisados. As Figuras 3.14 (d) - (f) mostra as imagens de AFM obtidas, na qual é possível verificar um aumento considerável na rugosidade quando comparado com os filmes de menor espessura, Figuras 3.14 (a) - (c).

Os valores médios de rugosidade rms obtidos para os filmes das Figuras 3.14 (d) - (f) foram de $0,70 \pm 0,16\text{ nm}$ para Sigma melanina, $0,58 \pm 0,19\text{ nm}$ para DMSO melanina $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e

$0,42 \pm 0,09$ nm para DMSO melanina 25 °C. As espessuras correspondentes também foram medidas por perfilometria, obtendo valores de 155 ± 9 , 131 ± 8 e 114 ± 7 nm, respectivamente.

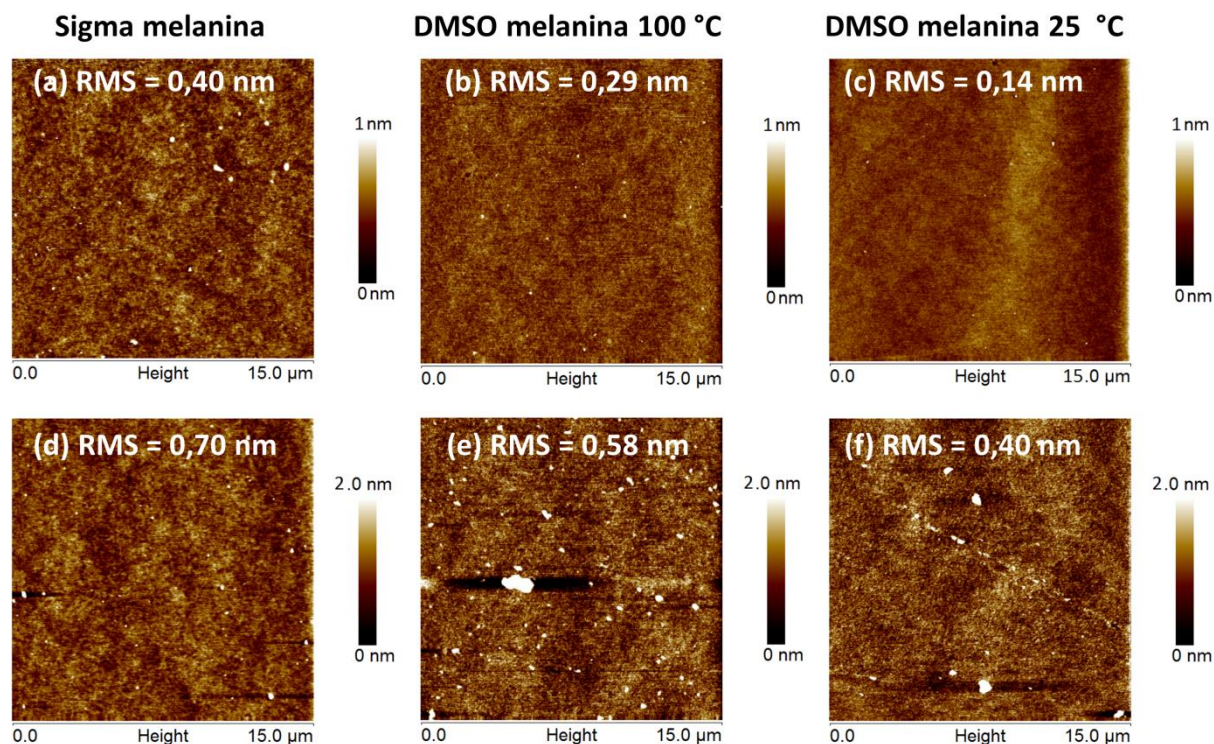


Figura 3.14 - Imagens de AFM (15 μm x 15 μm) de filmes finos de melaninas depositados por *spin-coating*: (a), (b) e (c) filmes finos com menor espessura e rugosidade depositados a 1000 rpm durante 60 s seguido por 4000 rpm durante 30 s utilizando soluções de 30 mg/ml em DMSO. (d), (e) e (f) filmes com maior espessura e rugosidade devido à deposição de camadas adicionais utilizando os mesmos parâmetros.

A baixa rugosidade obtida para as DMSO melaninas em comparação com a Sigma pode estar associada com a alta solubilidade em DMSO (BRONZE-UHLE et al., 2013). Além disso, a alta temperatura durante a síntese da DMSO melanina 100 °C promove um aumento na concentração de monômeros DHI, conseqüentemente, aumenta o número de posições para polimerização, resultando em uma estrutura mais heterogênea e favorecendo uma maior rugosidade e espessura quando comparado com a DMSO melanina 25 °C (PIACENTI-SILVA et al., 2014a). Vale ressaltar também que um considerável aumento de aglomerados é observado para DMSO melanina 100 °C, o que pode estar associado com um maior grau de polimerização.

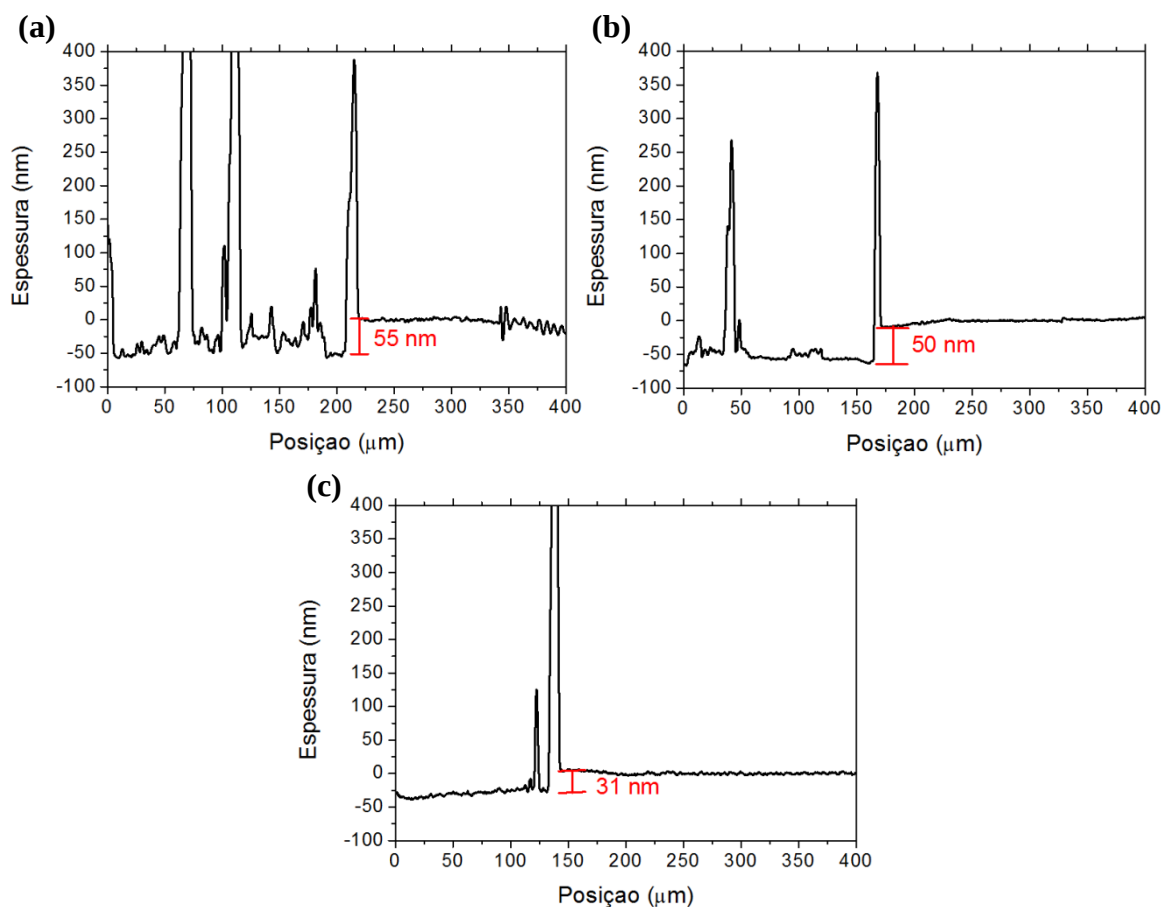


Figura 3.15 - Perfil de espessura obtido por perfilometria para filmes de melanina: (a) Sigma melanina, (b) DMSO melanina 100 °C e (c) DMSO melanina 25 °C.

Na Figura 3.15, os picos observados podem estar associados com a rugosidade do substrato ou ainda às marcações realizadas para a determinação da espessura.

3.3.4 Transistores eletroquímicos

Com base nos resultados obtidos no estudo eletroquímico, na análise estrutural e morfológica, transistores eletroquímicos foram fabricados utilizando as melaninas estudadas como canal do dispositivo. Antes de realizar as curvas de saída e transferência, uma oxidação por voltametria cíclica foi realizada com intuito de estabilizar a estrutura indólica. A voltametria foi realizada considerando os eletrodos dreno e fonte como eletrodo de trabalho e o eletrodo porta

como contra eletrodo. O comportamento adquirido para 10 ciclos a 50 mV/s foi similar ao obtido na Figura 3.9. Em seguida, as curvas de saída e transferência foram realizadas como mostra a Figura 3.16. Baixas tensões foram utilizadas com intuito de evitar a eletrólise da água.

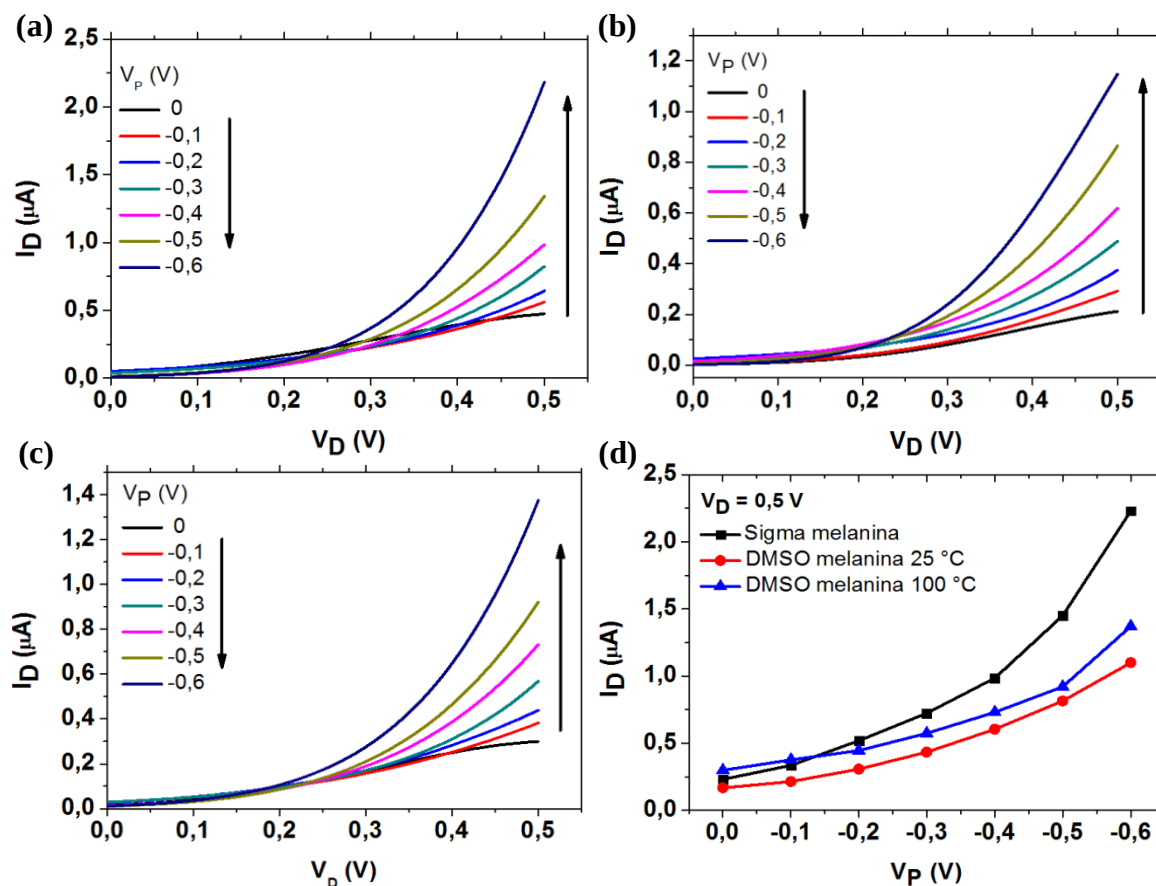


Figura 3.16 - Curvas de saída e transferência a 10 mV/s para transistores eletroquímicos utilizando melaninas: (a) curva de saída para Sigma melanina; (b) curva de saída para DMSO melanina 25 °C; (c) curva de saída para DMSO melanina 100 °C; (d) curvas de transferência para $V_D = 0,5$ V.

A Figura 3.16 (a) mostra as curvas de saída para os transistores eletroquímicos com Sigma melanina como canal. É possível observar que a modulação da corrente possui caráter exponencial em função de tensões negativas no eletrodo porta. Para $V_P = 0$ V e $V_D = 0,5$ V, a corrente medida entre os eletrodos fonte e dreno foi de $4,86 \times 10^{-7}$ A, e para $V_P = -0,6$ V e $V_D = 0,5$ V, a corrente medida no canal do dispositivo chegou a $2,25 \times 10^{-6}$ A.

O mesmo comportamento exponencial foi obtido na curva de saída dos transistores utilizando melaninas sintetizadas em DMSO como canal, Figura 3.16 (b) e (c). Para os dispositivos com DMSO melanina 25 °C, foram obtidos valores de corrente de 2×10^{-7} A para $V_p = 0$ V e $V_D = 0,5$ V e $1,2 \times 10^{-6}$ A para $V_p = -0,6$ V e $V_D = 0,5$ V, enquanto que, para os dispositivos com DMSO melanina 100 °C considerando as mesmas tensões, foi obtido $2,7 \times 10^{-7}$ A e $1,4 \times 10^{-6}$ A. Cabe ressaltar também que em todos os dispositivos foi observado uma tensão limiar entre 0,2 - 0,3 V. A Figura 3.16 (d) mostra as curvas de transferência, onde foi possível determinar a razão on/off dos dispositivos. Para a Sigma melanina foi obtido uma razão on/off de 9,70, seguido por 6,35 para DMSO melanina 25 °C e 5,25 para DMSO melanina 100 °C.

Após a estabilização da estrutura indólica, as curvas características dos transistores eletroquímicos se mostraram similar. Pequenas variações nos parâmetros que os caracterizam, como razão on/off e tensão limiar, podem estar relacionados com as diferentes espessuras dos filmes. Como já mencionado anteriormente, Sigma melanina apresenta uma maior espessura seguida por DMSO 100 °C e DMSO melanina 25 °C, sendo que as duas últimas apresentaram espessuras próximas o que pode ter refletido em curvas de saída e transferência similares na Figura 3.16.

A Figura 3.17 mostra o mecanismo de funcionamento dos transistores eletroquímicos utilizando melaninas como canal. Inicialmente, com o dispositivo no seu estado desligado (off), como não existe potencial aplicado no eletrodo porta, os íons do eletrólito permanecem aleatórios sob o canal do dispositivo a salvo de uma pequena interação com a melanina devido ao potencial positivo aplicado no eletrodo dreno com relação ao fonte, Figura 3.17 (a). Neste estado, a corrente medida no eletrodo dreno pode ser influenciada por uma possível penetração de íons

negativos do eletrólito na melanina, por conta da natureza porosa de sua superfície e da tensão positiva aplicada no eletrodo dreno.

Entretanto, quando um potencial negativo é aplicado no eletrodo porta, o dispositivo se encontra no seu estado ligado (on). Como mostra na Figura 3.17 (b), uma camada de íons positivos se forma na superfície do eletrodo porta, resultando na movimentação de íons negativos em direção ao canal do dispositivo. À medida que tensões no eletrodo porta ficam negativas, íons negativos penetram na melanina de forma mais acentuada, resultando num aumento de corrente de saída.

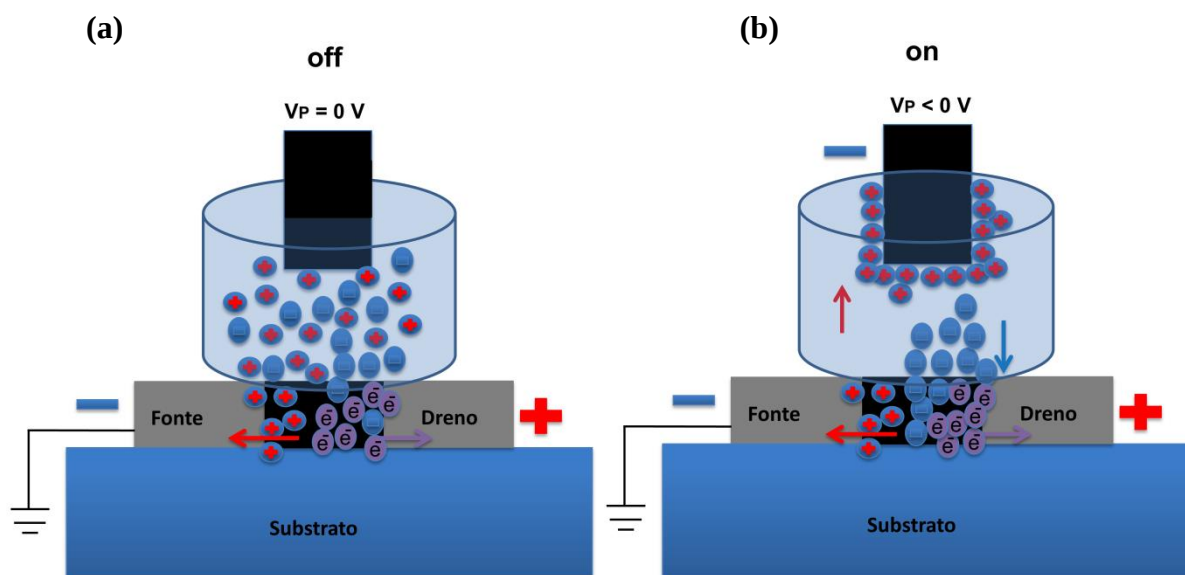


Figura 3.17 - Ilustração esquemática do funcionamento dos transistores eletroquímicos utilizando melanina como canal: (a) dispositivo no estado off; (b) dispositivo no estado on.

Com intuito de validar os resultados obtidos na Figura 3.16, curvas de saída foram realizadas sem melanina depositada entre os eletrodos fonte e dreno. Neste caso não existe material entre os eletrodos fonte e dreno, portanto a modulação observada é proveniente apenas da interação de íons do eletrólito com os eletrodos. A Figura 3.18 mostra as curvas obtidas para atmosfera inerte e atmosfera ambiente.

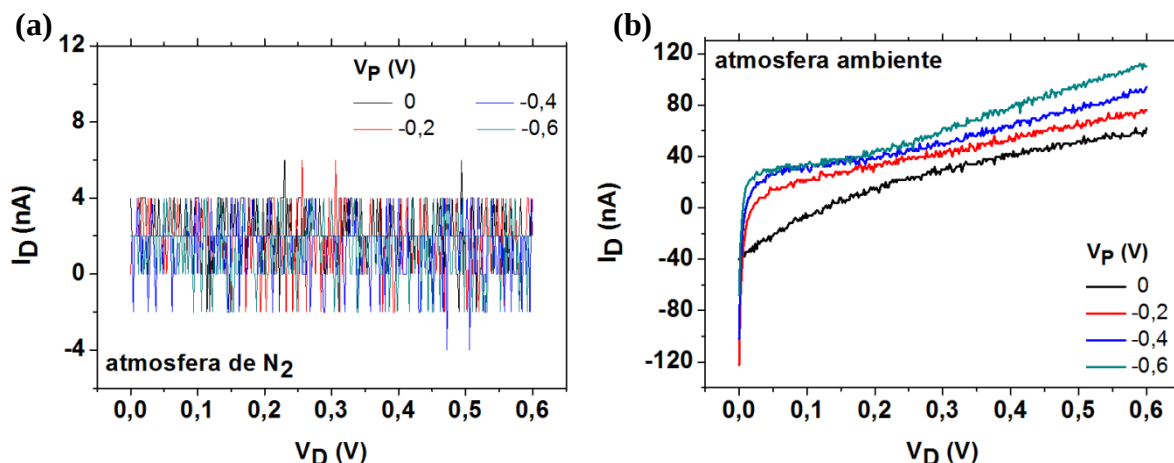


Figura 3.18 - Curvas de saída para transistores eletroquímicos sem melanina depositada entre os eletrodos fonte e dreno: (a) atmosfera inerte (N_2); (b) atmosfera ambiente.

É possível verificar que em atmosfera inerte, Figura 3.18 (a), a corrente é muito baixa e praticamente nenhuma modulação de corrente é observada. Em atmosfera ambiente, Figura 3.18 (b), uma modulação em função da tensão negativa no eletrodo porta é observada, o que pode estar associada com a redução eletroquímica de átomos de oxigênio. Portanto, pode ser considerado que os resultados obtidos com as melaninas são válidos e que uma caracterização com atmosfera inerte é importante para este caso.

3.3.5 Condutividade em função da umidade relativa

Filmes finos de Sigma melanina depositados por *spin-coating* em eletrodos de Pt protegidos com parileno foram submetidos a curvas I vs V a uma taxa de varredura de 0,05 mV/s em função da umidade relativa. A Figura 3.19 mostra a primeira curva I vs V para a amostra armazenada durante 24 h em 90 % de umidade relativa. No primeiro ciclo, o material hidratado apresenta uma corrente máxima de $1,2 \times 10^{-8}$ A, a qual descrese consideravelmente no segundo ciclo sugerindo a presença de processos redox irreversíveis na interface melanina/eletrodo. É possível visualizar que a corrente até 0,2 V possui uma origem capacitiva seguida,

posteriormente, por uma tendência exponencial. No terceiro ciclo, a corrente é similar com o segundo, indicando que uma possível estabilização do material pode ter ocorrido como consequência da formação de uma camada isolante na interface devido à depleção de espécies redox (WÜNSCHE et al., 2015).

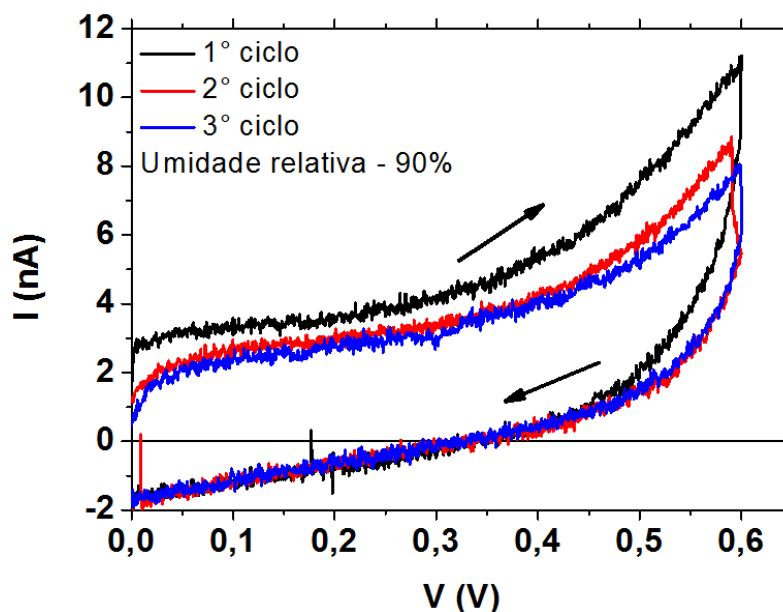


Figura 3.19 - Curvas I vs V para Sigma melanina com 90% de umidade relativa durante 24 h.

As curvas I vs V mostradas na Figura 3.19 apresentam certa reversibilidade em função da umidade relativa. Dentre o transporte de cargas na melanina, processos como migração de prótons, reações redox e transporte de elétrons caracterizam a dependência da condutividade com a hidratação deste material (WÜNSCHE et al., 2015). Como mostra a Figura 3.20 (a), quando a melanina é hidratada, formas redox (SQ, Q, H₂Q, QI e SQ) presentes na estrutura do material são distribuídas randomicamente, além de prótons originados de ácidos carboxílicos. Do ponto de vista eletrônico, o transporte na melanina se origina do radical livre da SQ, cuja densidade é determinada pelo equilíbrio de comproporcionamento (MOSTERT et al., 2012), como apresentado pela reação 1.

Segundo o modelo proposto por Wünsche et al. (WÜNSCHE et al., 2015), no regime capacitivo os prótons migram para o eletrodo negativo sob efeito do campo elétrico externo aplicado, criando um gradiente de pH ao longo do filme, Figura 3.20 (b). Esse gradiente de pH altera de forma significativa o equilíbrio de comproporcionamento, favorecendo um aumento do radical SQ^- no eletrodo positivo. O aumento de espécies SQ^- com relação ao pH já foi reportado na literatura (SZPOGANICZ et al., 2002; MOSTERT et al., 2013), mostrando que a concentração de espécies SQ^- pode aumentar até 7 vezes para valores de pH entre 7 e 11.

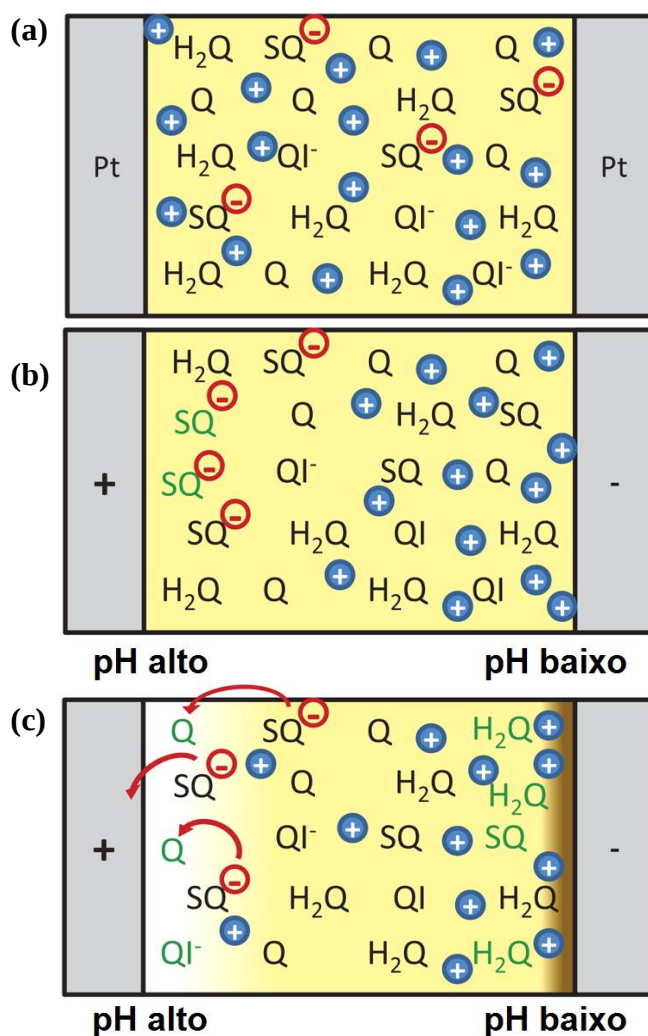


Figura 3.20 - Modelo proposto para o comportamento eletrônico da melanina quando hidratada entre dois eletrodos coplanares de Pt: (a) espécies redox distribuídas aleatoriamente; (b) regime capacitivo e (c) regime exponencial de corrente. Adaptado de (WÜNSCHE et al., 2015).

No regime de corrente exponencial (acima de 0,2 V), o aumento do campo elétrico externo favorece a redução de espécies Q e SQ no eletrodo negativo devido ao baixo pH (SARNA; KORYTOWSKI; SEALY, 1985). Por outro lado, por conta do alto pH, a oxidação de espécies SQ⁻ para Q promove a liberação de elétrons que são extraídos pelo eletrodo positivo resultando em aumento de corrente, como mostra a Figura 3.20 (c).

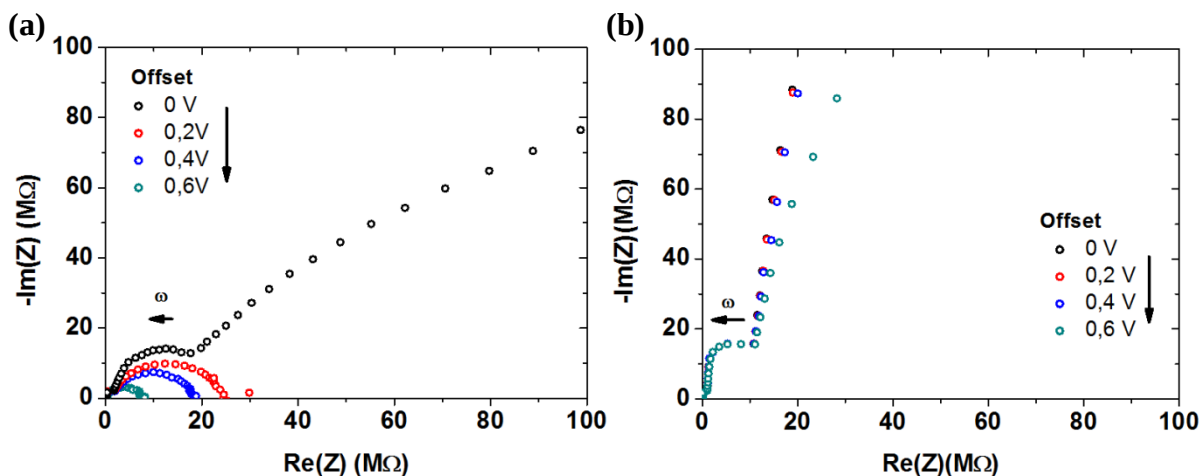


Figura 3.21 - Gráfico Nyquist obtido por espectroscopia de impedância: (a) medidas com a amostra hidratada a 90 % durante 24 h; (b) 50 % durante 24 h. Eletrodos de Pt (~55 nm) L= 10 μ m e W = 4 mm foram utilizados.

Com intuito de obter maiores detalhes a respeito dos processos de condução. Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em duas condições extremas: amostra hidratada com 90 % de umidade relativa durante 24 h e com 50 % também durante 24 h, a Figura 3.21 mostra os espectros obtidos. Na Figura 3.21 (a), para a amostra hidratada com 90 % de umidade relativa, é possível verificar que existe uma tendência a um semicírculo para altas frequências, o que está associado a uma transferência eletrônica eficiente em função do aumento do campo elétrico externo. Entretanto, a 0 V um semicírculo seguido por uma cauda em baixas frequências é observado, o qual corresponde a uma polarização na interface dos eletrodos, originando um comportamento capacitivo.

Na Figura 3.21 (b) para 50 % de umidade relativa, o semicírculo já não é mais observado indicando menor transferência eletrônica quando comparado com a Figura 3.21 (a). Esse comportamento está associado com a redução na concentração de espécies SQ^- que favorecem a condução eletrônica, conforme explicado anteriormente. No entanto, nessa condição, semicírculos incompletos em altas frequências são observados seguidos por uma cauda em baixas frequências. A cauda observada em baixas frequências sofre um desvio em função do campo elétrico externo aplicado, esse desvio geralmente é observado em interfaces eletrólitos sólidos/eletrodos refletindo em propriedades não ideais de polarização da interface associadas com a difusão iônica (WÜNSCHE et al., 2015; HUGGINS, 2002).

Após a caracterização elétrica, medidas de AFM foram realizadas com intuito de verificar e comparar as condições da interface melanina/eletrodos. A Figura 3.22 mostra as imagens obtidas.

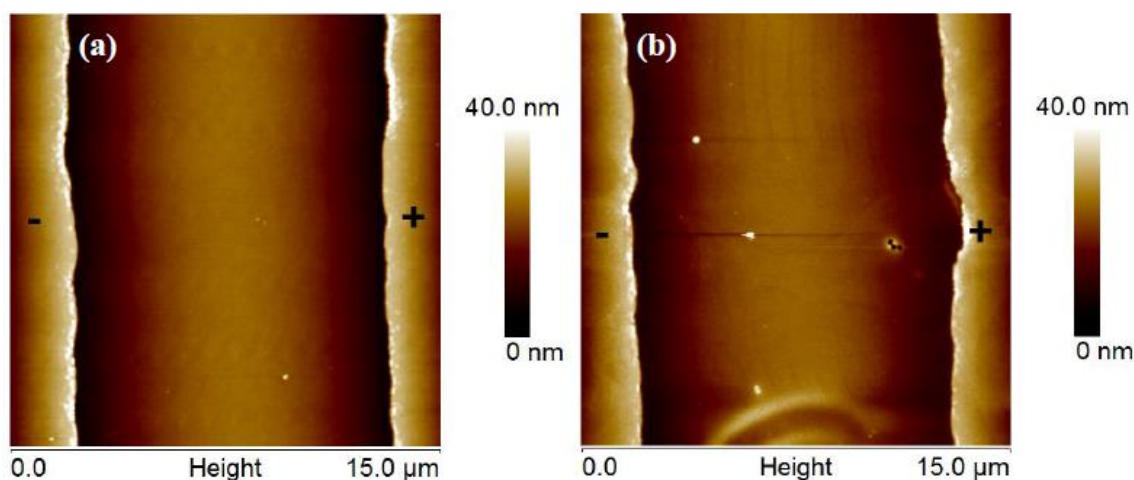


Figura 3.22 - AFM (15 μm x 15 μm) da interface Sigma melanina/Pt eletrodos: (a) antes; (b) após as curvas I vs V e espectroscopia de impedância.

Analisando as imagens obtidas é possível verificar que a caracterização elétrica não afetou de forma significativa as características do filme e da interface melanina/eletrodo.

Provavelmente, essa condição estável está associada com o eletrodo de Pt utilizado, favorecendo uma estabilização do material como já reportado (WÜNSCHE et al., 2015). Uma situação diferente, como por exemplo, a formação de dendrímeros, ocorre quando eletrodos de ouro são utilizados (WÜNSCHE et al., 2013b), impossibilitando a reversibilidade do comportamento eletrônico. Este efeito foi observado para melaninas com grupos fenólicos ativos, que permite a dissolução do ouro na interface devido à presença de íons de cloro.

Estudos utilizando eletrodos com geometria mostrada na Figura 3.6 (b) também foram realizados. No entanto, para este caso, Sigma melanina foi depositada por *spin-coating* em todo o substrato. A Figura 3.23 (a) mostra as curvas I vs V obtidas sob diferentes condições de umidade relativa com intervalos de 24 h para cada porcentagem. É possível observar o mesmo comportamento exponencial que foi obtido anteriormente, entretanto, neste caso como a distância entre os eletrodos é menor, o campo elétrico externo aumenta resultando em um aumento de corrente.

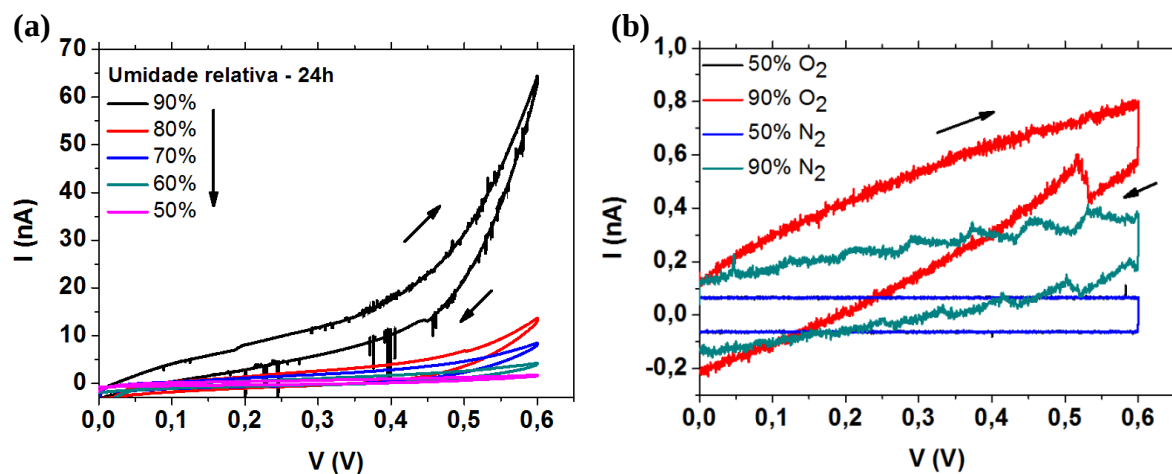


Figura 3.23 - Curvas I vs V em função da umidade relativa utilizando eletrodos de Pt (~55 nm) $L = 5 \mu\text{m}$ e $W = 0,4 \text{ mm}$: (a) curvas I vs V decrescendo a umidade relativa a cada 24 h com Sigma melanina; (b) curvas I vs V em diferentes condições sem melanina entre os eletrodos. Para o caso das curvas em b com N_2 , foi utilizado 90 % de umidade relativa durante 24 h + 2 h sob atmosfera de N_2 , o mesmo para 50 %.

A Figura 3.23 (b) mostra as curvas I vs V para o caso de não existir melanina entre os eletrodos. Como pode ser observado, em atmosfera inerte (N_2) a corrente é menor quando comparado com atmosfera ambiente, podendo esta última estar associada com a redução eletroquímica do átomo de oxigênio. Apesar disso, para 50 % de umidade relativa, a corrente é praticamente desprezível nos dois casos. Esses resultados mostram que parte da corrente medida nas curvas I vs V obtidas podem ser originadas da redução eletroquímica do oxigênio, cujo efeito é intensificado em condições mais úmidas (90 % por exemplo) onde pode ocorrer a eletrólise da água com maior facilidade e conseqüentemente maior liberação de oxigênio.

Com base nas conclusões obtidas a partir da Figura 3.23 (b), também foram realizadas curvas I vs V com Sigma melanina depositada entre os eletrodos sob atmosfera inerte de N_2 . A Figura 3.24 mostra a curva obtida. Inicialmente, um valor máximo de corrente de $2,8 \times 10^{-8}$ A foi obtido para um potencial de 0,6 V, enquanto que, na Figura 3.23 (a) foi obtido $6,5 \times 10^{-8}$ A para o mesmo potencial aplicado. Isso corresponde a uma diferença de 50 %, ressaltando a importância de uma atmosfera inerte durante a realização das medidas.

Como discutido anteriormente, a dependência da condução eletrônica da melanina é governada pelo equilíbrio de comproporcionamento, aumentando a concentração de espécies SQ^- para pH básicos ($7 \rightarrow 11$). Com intuito de verificar este efeito nas curvas I vs V, medidas foram realizadas sob vapor de amônia (NH_3), Figura 3.24. Para a realização das medidas, a amostra foi submetida a 24 h de hidratação a uma porcentagem de 90 % seguido de exposição a vapores de NH_3 por 2 h. O vapor de amônia reage com íons H^+ ($NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$), a reação desses íons pode favorecer a formação de espécies SQ^- , resultando em um aumento da corrente devido aos elétrons não emparelhados presentes na estrutura molecular da semiquinona. Comparando as duas curvas I vs V obtidas na Figura 3.24, um considerável aumento de corrente, superior a 50 %, é observado.

foi observado para a curva com vapores de NH_3 quando comparado com N_2 . Este comportamento pode ser atribuído à alta concentração de espécies SQ^- como consequência da exposição da amostra ao meio básico.

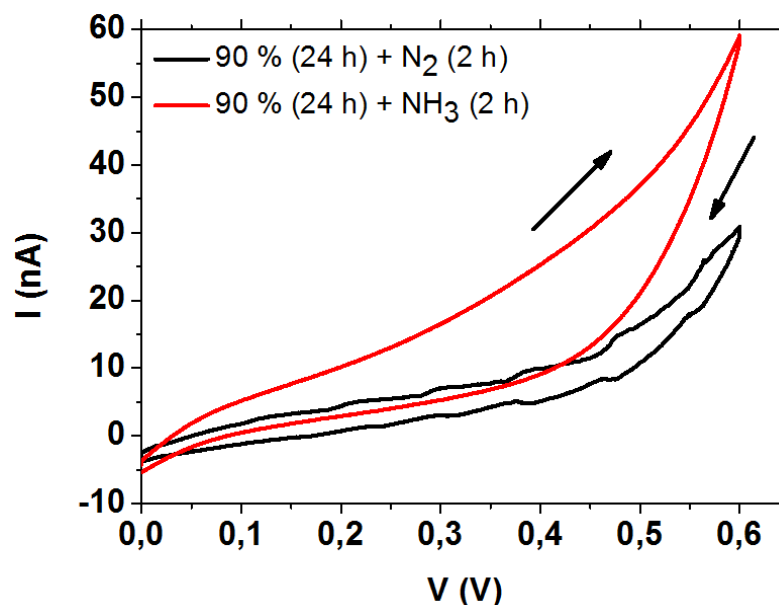


Figura 3.24 - Curvas I vs V para Sigma melanina sob atmosfera de N_2 e NH_3 . Eletrodos de Pt (~ 55 nm) com $L = 5$ μm e $W = 0,4$ mm foram utilizados.

A Figura 3.25 (a) mostra o gráfico Nyquist obtido para Sigma melanina hidratada a 90 % de umidade relativa durante 24 h. Como obtido anteriormente, em altas frequências um semicírculo é observado, indicando transporte eletrônico eficiente seguido por uma cauda em baixas frequências. A cauda observada pode estar associada com considerável difusão de íons devido à distância reduzida entre os eletrodos neste caso (HUGGINS, 2002). Na Figura 3.25 (b) um comportamento similar é observado, neste caso a amostra apresenta um comportamento mais resistivo provavelmente devido à ausência do oxigênio.

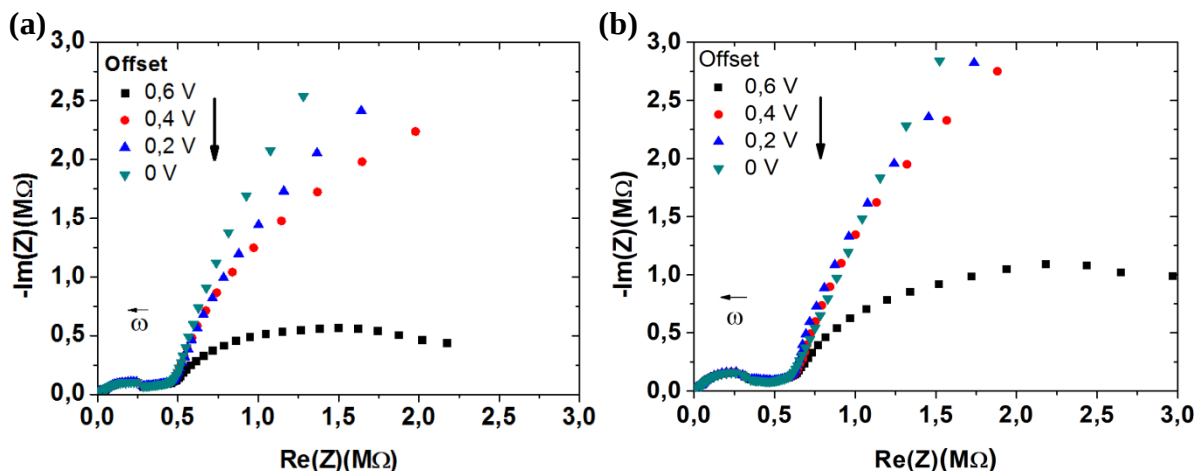


Figura 3.25 - Gráfico Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para Sigma melanina utilizando eletrodos de Pt (~ 55 nm) $L = 5$ μm e $W = 0,4$ mm: (a) amostra hidratada a 90 % durante 24 h; (b) amostra hidratada a 90 % durante 24 h seguido por exposição à atmosfera de N_2 por 2 h.

A Figura 3.26 mostra o gráfico Nyquist para o caso em que a amostra foi submetida a 2 h de exposição a vapores de NH_3 após 24 h em 90 % de umidade relativa. Neste caso, além do semicírculo em altas frequências relativo ao transporte eletrônico, é possível observar também um segundo semicírculo para 0,6 V do qual está relacionado ao transporte de espécies iônicas.

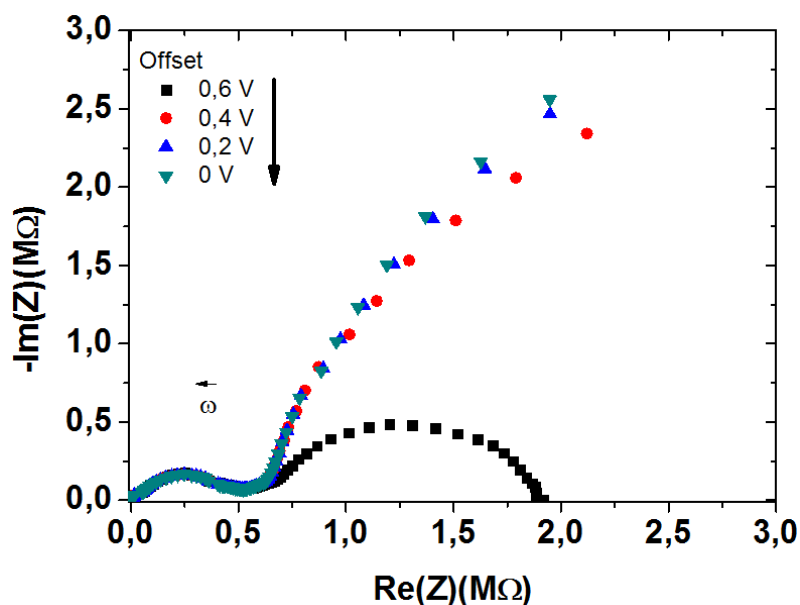


Figura 3.26 - Gráfico Nyquist obtido por espectroscopia de impedância para Sigma melanina com eletrodos de Pt (~ 55 nm) $L = 5$ μm e $W = 0,4$ mm com 90 % de hidratação por 24 h seguido pela exposição de vapor de NH_3 por 2 h.

Imagens de AFM e microscopia óptica também foram realizadas antes e após a caracterização elétrica para verificar possíveis alterações na região entre os eletrodos. A Figura 3.27 mostra as imagens obtidas antes da caracterização elétrica.

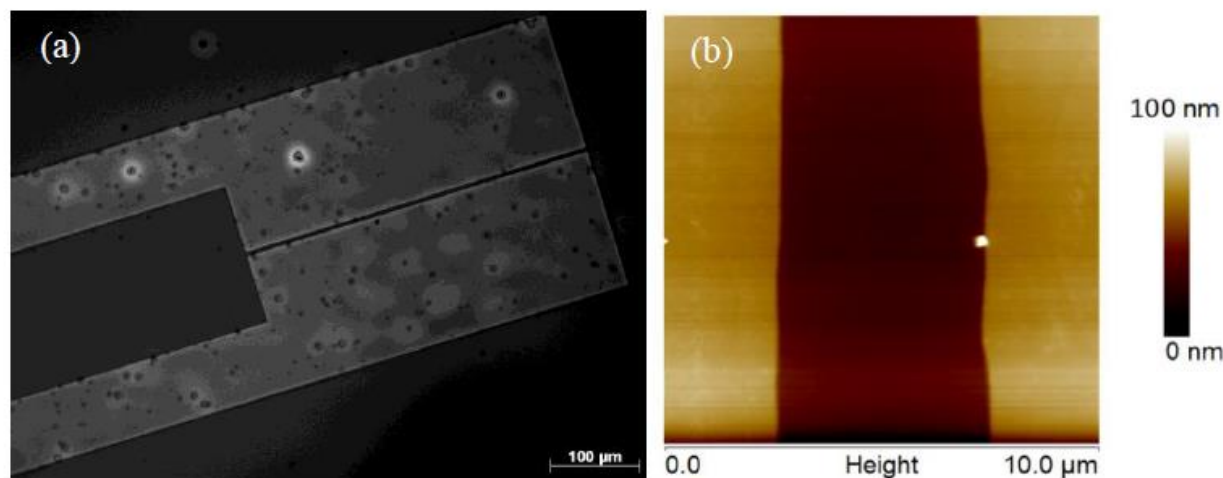


Figura 3.27 - (a) Imagem de microscopia óptica com 10x de magnificação de filmes de Sigma melanina depositados sobre eletrodos de Pt; (b) imagem de AFM (10 μm x 10 μm) da região entre os eletrodos de Pt. Eletrodos de Pt (~55 nm) com $L = 5 \mu\text{m}$ e $W = 0,4 \text{ mm}$ foram utilizados.

Na Figura 3.27 é possível verificar que a região entre os eletrodos é homogênea. Pequenos pontos observados na Figura 3.27 (a) são agregados da melanina que não foram dissolvidos durante o processo de agitação magnética da solução em DMSO.

A Figura 3.28 mostra as imagens de AFM e microscopia óptica após a caracterização elétrica. É possível identificar uma diferença significativa entre as interfaces dos eletrodos com a melanina, essa diferença está associada com o alto gradiente de pH causado pela exposição ao meio básico e também por conta da distância de 5 μm entre os eletrodos. Na Figura 3.28, o eletrodo positivo apresenta uma cor mais clara (pH alto) devido ao gradiente de pH que favorece a formação de espécies SQ^- na sua interface e, consequentemente, possibilita a coleta de elétrons.

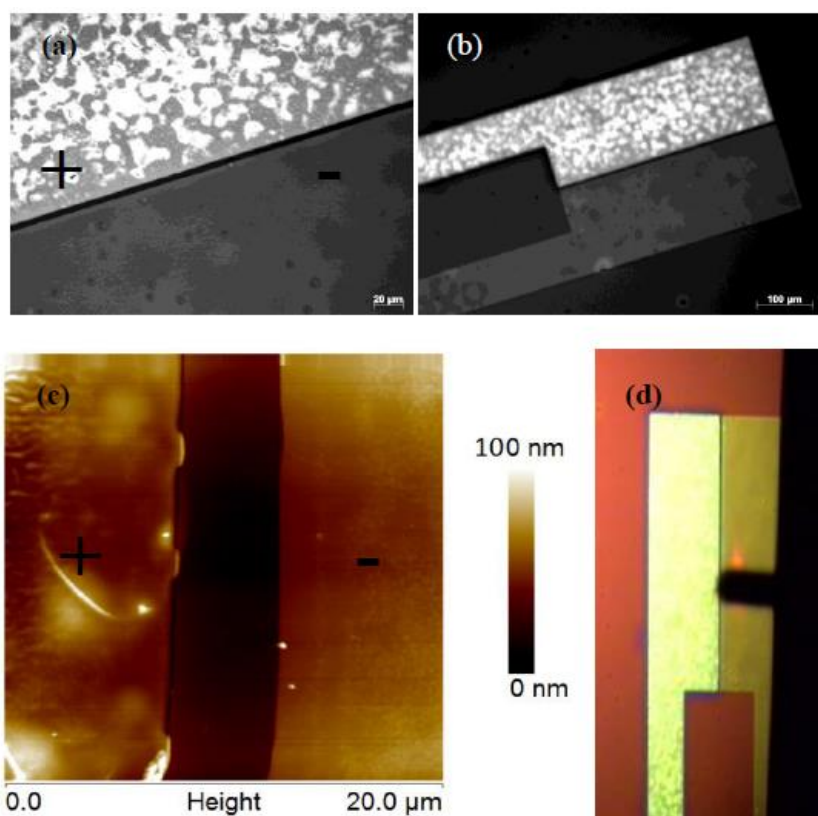


Figura 3.28 – Sigma melanina depositada sobre eletrodos de Pt ($L = 5 \mu\text{m}$ e $W = 0,4 \text{ mm}$) após as curvas I vs V e espectroscopia de impedância: (a) imagem de microscopia óptica com 50x de magnificação; (b) imagem de microscopia óptica com 10x de magnificação; (c) imagem de AFM ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$); (d) imagem de microscopia óptica com o AFM em execução.

3.4 CONCLUSÕES

Um estudo eletroquímico utilizando voltametria cíclica foi realizado para comparar a atividade eletroquímica das melaninas estudadas. As melaninas sintetizadas em DMSO apresentaram maior atividade eletroquímica quando comparadas com Sigma melanina. Este comportamento é atribuído à presença dos grupos sulfonados nas terminações da estrutura. Esses grupos são quebrados eletroquimicamente resultando numa possível oxidação da estrutura indólica. Foi possível observar também que a concentração do eletrólito não desempenha um papel primordial na voltametria, enquanto que, mudanças para um pH mais ácido podem resultar em deslocamentos das regiões de oxidação devido à mudança na concentração de íons.

A estrutura molecular das melaninas analisadas por Espectroscopia Raman mostrou modos vibracionais dominantes a 1550 e 1350 cm^{-1} , os quais estão relacionados às bandas G e D do carbono. Entre as DMSO melaninas, esses modos se mostraram mais intensos para DMSO melanina 100 °C indicando uma estrutura mais heterogênea quando comparado com DMSO melanina 25 °C. Modos vibracionais relacionados aos grupos sulfonados também foram encontrados para ambas. Esses resultados refletiram na análise morfológica por AFM e perfilometria, onde os filmes finos com Sigma melanina apresentaram maior rugosidade e espessura, seguido por DMSO melanina 100 °C e DMSO melanina 25 °C. As diferenças em rugosidade e espessura podem estar associadas também com a solubilidade e grau de polimerização da estrutura, sendo que no caso da DMSO melanina 100 °C a alta temperatura durante a síntese pode descarboxilar os grupos ácidos, fornecendo maior número de posições para a polimerização, o que resulta em maior espessura e rugosidade quando comparado com DMSO melanina 25 °C. No caso da Sigma melanina, devido à ausência da sulfonação, o grau de polimerização pode ser ainda maior resultando em filmes mais rugosos e espessos.

Por fim, com base nas caracterizações realizadas, transistores eletroquímicos foram fabricados e caracterizados utilizando melaninas como canal dos dispositivos. Uma pré-oxidação da estrutura indólica por voltametria cíclica foi realizada antes da caracterização convencional. Os resultados mostraram considerável modulação de corrente através do controle de tensão no eletrodo porta com base na condução de elétrons da melanina. No entanto, baixas razões on/off foram obtidas. Com intuito de entender melhor a condução eletrônica da melanina, foram realizadas curvas I vs V e espectroscopia de impedância em função da umidade relativa para Sigma melanina. As medidas foram realizadas em diferentes condições de umidade e pH. Os resultados obtidos indicaram que a condução eletrônica da melanina pode estar associada ao radical presente na estrutura semiquinona, cuja concentração é governada pelo equilíbrio de comproporcionamento. Desta forma, cabe ressaltar que a melanina é um material com considerável potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, sua alta biocompatibilidade e facilidade de obtenção destacam a possibilidade de seu uso na eletrônica orgânica.

REFERÊNCIAS

- AMBRICO, M. et al. Hysteresis-type current–voltage characteristics in Au/eumelanin/ITO/glass structure: Towards melanin based memory devices. **Organic Electronics**, v. 11, n. 11, p. 1809–1814, 2010.
- AMBRICO, M. et al. Memory-like behavior as a feature of electrical signal transmission in melanin-like bio-polymers. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 25, p. 253702, 2012.
- ARAÚJO, M. et al. Natural melanin: A potential pH-responsive drug release device. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 469, n. 1, p. 140–145, 2014.
- BETTINGER, C. J. et al. Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. **Biomaterials**, v. 30, n. 17, p. 3050–3057, 2009.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. Synthesis and characterization of melanin in DMSO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1047, p. 102–108, 2013.
- CAPOZZI, V. et al. Raman and optical spectroscopy of eumelanin films. **Journal of Molecular Structure**, v. 744–747, p. 717–721, 2005.
- DEZIDÉRIO, S. N. et al. Thin films of synthetic melanin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338–340, p. 634–638, 2004.
- DI MAURO, E. et al. Natural melanin pigments and their interfaces with metal ions and oxides: emerging concepts and technologies. **MRS Communications**, v. 7, n. 2, p. 141–151, 2017.
- GONÇALVES, P. J.; BAFFA FILHO, O.; GRAEFF, C. F. O. Effects of hydrogen on the electronic properties of synthetic melanin. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 10, p. 104701, 2006.
- HUGGINS, R. A. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. **Ionics**, v. 8, n. 3–4, p. 300–313, 2002.
- ITO, S. A Chemist's View of Melanogenesis. **Pigment Cell & Melanoma Research**, v. 16, n. 3, p. 230–236, 2003.
- JASTRZEBSKA, M. et al. Dielectric studies on charge hopping in melanin polymer. **Journal of Molecular Structure**, v. 606, n. 1–3, p. 205–210, 2002.
- KUMAR, P. et al. Melanin-based flexible supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 40, p. 9516–9525, 2016.
- MAURO, E. D. et al. Resistive switching controlled by the hydration level in thin films of the biopigment eumelanin. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 40, p. 9544–9553, 2016.
- MCGINNESS, J.; CORRY, P.; PROCTOR, P. Amorphous Semiconductor Switching in Melanins. **Science**, v. 183, n. 4127, p. 853–855, 1974.

- MEREDITH, P. et al. Broadband Photon-harvesting Biomolecules for Photovoltaics. In: COLLINGS, A. F.; CRITCHLEY, C. (Eds.). **Artificial Photosynthesis**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 35–65.
- MOSTERT, A. B. et al. Role of semiconductivity and ion transport in the electrical conduction of melanin. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 23, p. 8943–8947, 2012.
- MOSTERT, A. B. et al. Hydration-Controlled X-Band EPR Spectroscopy: A Tool for Unravelling the Complexities of the Solid-State Free Radical in Eumelanin. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 17, p. 4965–4972, 2013.
- NAPOLITANO, A. et al. New pyrrole acids by oxidative degradation of eumelanins with hydrogen peroxide. Further hints to the mechanism of pigment breakdown. **Tetrahedron**, v. 52, n. 26, p. 8775–8780, 1996.
- PERNA, G. et al. Vibrational Characterization of Synthetic Eumelanin by Means of Raman and Surface Enhanced Raman Scattering. **The Open Surface Science Journal**, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2013.
- PEZZELLA, A. et al. An integrated approach to the structure of Sepia melanin. Evidence for a high proportion of degraded 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid units in the pigment backbone. **Tetrahedron**, v. 53, n. 24, p. 8281–8286, 1997.
- PIACENTI-SILVA, M. et al. Temperature-enhanced synthesis of DMSO-Melanin. **Journal of Molecular Structure**, v. 1056–1057, p. 135–140, 2014a.
- PIACENTI-SILVA, M. et al. Melanin as an active layer in biosensors. **AIP Advances**, v. 4, n. 3, p. 037120, 2014b.
- ROBERTSON, J. Amorphous carbon. **Advances in Physics**, v. 35, n. 4, p. 317–374, 1986.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. [s.l.] UNESP, 1996.
- SARNA, T.; KORYTOWSKI, W.; SEALY, R. C. Nitroxides as redox probes of melanins: Dark-induced and photoinduced changes in redox equilibria. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 239, n. 1, p. 226–233, 1985.
- SZPOGANICZ, B. et al. Metal binding by melanins: studies of colloidal dihydroxyindole-melanin, and its complexation by Cu(II) and Zn(II) ions. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 89, n. 1–2, p. 45–53, 2002.
- TANG, H. et al. Conducting Polymer Transistors Making Use of Activated Carbon Gate Electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 969–973, 2015.
- WU, T.-F.; HONG, J.-D. Synthesis of water-soluble dopamine-melanin for ultrasensitive and ultrafast humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, n. 3, p. 178–184, 2016.

WÜNSCHE, J. et al. Eumelanin thin films: solution-processing, growth, and charge transport properties. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 31, p. 3836–3842, 2013a.

WÜNSCHE, J. et al. In Situ Formation of Dendrites in Eumelanin Thin Films between Gold Electrodes. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 45, p. 5591–5598, 2013b.

WÜNSCHE, J. et al. Protonic and Electronic Transport in Hydrated Thin Films of the Pigment Eumelanin. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 2, p. 436–442, 2015.

XU, R. et al. An electrochemical study of natural and chemically controlled eumelanin. **APL Materials**, v. 5, n. 12, p. 126108, 2017.

CAPÍTULO 4

**FILMES FINOS DE PVA COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE
MELANINA PARA APLICAÇÕES COMO FILTROS UV E
CAPACITORES ORGÂNICOS TRANSPARENTES**

4.1 INTRODUÇÃO

O espectro solar é prejudicial à saúde humana em vários aspectos. A exposição de maneira prolongada à luz solar e sua capacidade em destruir ligações covalentes pode resultar em efeitos negativos na pele, olhos e sistema imunológico, principalmente devido aos raios ultravioleta (UV) (DICKERSON et al., 1997). Além disso, os efeitos negativos na pele estão associados a mutações genéticas que podem resultar em câncer de pele (NARAYANAN; SALADI; FOX, 2010). De forma particular, o espectro da luz UV originado do sol pode ser dividido em três regiões bem definidas: UVC (220-280 nm), UVB (280-320 nm) e UVA (320-400 nm) (WANG et al., 2017a). Quando os raios solares incidem sobre a Terra, a região UVC é completamente absorvida pela atmosfera não apresentando risco à saúde humana (DICKERSON et al., 1997). Do mesmo modo, janelas convencionais de vidro encontradas em residências, prédios e carros bloqueiam de forma efetiva a passagem dos raios UVB. Apesar da eficiência do vidro em bloquear a passagem de radiação, a radiação UVA não é bloqueada por este material.

Assim, nas últimas décadas o desenvolvimento de materiais que permitam a proteção contra raios UV tem sido frequentemente reportado. De forma especial, blendas baseadas em materiais orgânicos e inorgânicos que absorvam UV embebidas em matrizes poliméricas têm sido um dos sistemas mais utilizados (CALVO; CASTRO SMIRNOV; MÍGUEZ, 2012). Apesar de bloquear a radiação UV de forma efetiva, em muitos casos, esses sistemas sofrem fotodegradação com o longo tempo de exposição devido à efeitos fotocatalíticos da parte inorgânica (WANG et al., 2016, 2017a), podendo ocasionar perda parcial de absorção e gerar uma possível exposição à radiação UV.

No presente contexto, matrizes poliméricas são interessantes para uso em filtros UV devido ao seu baixo custo, compatibilidade com diferentes substratos, flexibilidade, fácil

deposição e excelente transparência à luz visível (380-760 nm) (DAS et al., 2010). Além disso, essas matrizes também podem integrar dispositivos eletrônicos, por exemplo, como camadas dielétricas em transistores de efeito de campo e capacitores. Dentre os principais polímeros com tais características, o PVA se destaca. Como mencionado no Capítulo 2, o PVA é composto por cadeias carbônicas com hidroxilas em suas terminações e tem sido utilizado como camada dielétrica em transistores orgânicos de efeito de campo devido seu bom isolamento elétrico (ROSSI et al., 2011), além da possibilidade de reticulação de sua estrutura que permite que o isolamento elétrico aumente de forma significativa (BENVENHO et al., 2013). O PVA também tem sido frequentemente utilizado como matriz polimérica em filtros UV (HU et al., 2017; RUDKO et al., 2015; WANG et al., 2016, 2017a, 2017b; XIE et al., 2015).

Atualmente, partículas semicondutoras (RUDKO et al., 2015), *esculetin* (WANG et al., 2017b), grafeno (HU et al., 2017; XIE et al., 2015) e melanina (WANG et al., 2016, 2017a) estão entre os principais materiais utilizados como absorvedores de radiação UV em matrizes de PVA. Dentre esses materiais, a melanina pode ser considerada como um dos candidatos mais promissores, pois apresenta alta biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades de fotoproteção (D'ISCHIA et al., 2013). Em particular, sua condutividade eletrônica/iônica têm fascinado os cientistas durante décadas (MAURO et al., 2016; POWELL; ROSENBERG, 1970; ROSENBERG; POSTOW, 1969; WÜNSCHE et al., 2015), tornando este material promissor também para o desenvolvimento da eletrônica orgânica. A melanina também pode ser encontrada no corpo humano e em outros sistemas biológicos, sendo responsável por funções como, por exemplo, fotoproteção, termoregulação e pigmentação (ITO, 2003).

A Figura 4.1 apresenta o espectro de absorção UV característico da melanina. É possível observar que na região do UV, sua absorção possui uma dependência exponencial em função da

energia. Este comportamento é atípico de moléculas orgânicas, onde transições entre estados eletrônicos resultam em picos de absorção característicos. No caso da melanina, sua absorbância característica está relacionada com sua heterogeneidade estrutural, associada com a presença de monômeros em diferentes estados de oxidação em sua estrutura (MEREDITH et al., 2006; MEREDITH; SARNA, 2006). A larga banda observada é o resultado de uma sobreposição de picos das diferentes espécies que contribuem para sua polimerização (CHEN et al., 2014).

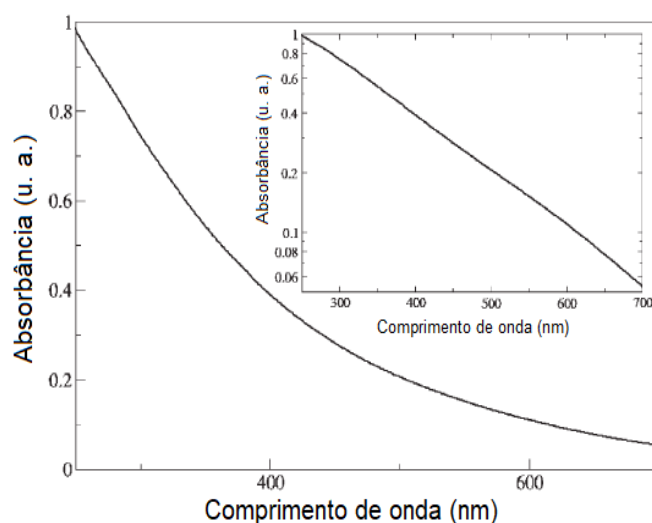


Figura 4.1 – Espectro de absorbância característico da melanina. Adaptado de: (MEREDITH et al., 2006).

Recentemente, Wang et al. (WANG et al., 2016) investigaram diferentes porcentagens de melanina natural (obtida através da dissecação de *Sepia officinalis*) em matrizes de PVA. Os resultados mostraram excelente transmitância na região do espectro visível. Porém, em contrapartida, os filmes não apresentaram bom desempenho no bloqueio de raios UVA, possivelmente devido não homogeneidade dos filmes que pode estar associada com impurezas da melanina utilizada. Em um segundo trabalho (WANG et al., 2017a), foi realizado o mesmo estudo utilizando nanopartículas de melanina sintética obtida através da oxidação da dopamina. A síntese utilizada pelos autores permitiu a obtenção de nanopartículas ocas e sólidas com

considerável controle de suas dimensões. Além da alta transmitância na região do espectro visível, os filmes com nanopartículas ocas possibilitam praticamente o bloqueio total da radiação UV, associada com as inúmeras reflexões da radiação no interior das cavidades das nanopartículas. Apesar dos resultados promissores, a síntese utilizada pelos autores possui processos complexos, principalmente na obtenção de nanopartículas ocas, além disso, o tempo de obtenção das nanopartículas pode ser superior a 48 h.

Considerando processos de obtenção da melanina de forma simples e direta, cabe ressaltar o trabalho de Bronze-Uhle et. al (BRONZE-UHLE et al., 2016) onde os autores estudaram a síntese da melanina através da oxidação do L-DOPA na presença de oxigênio. Neste trabalho, os resultados obtidos mostraram um material com alta solubilidade em água e com relativo controle da proporção de monômeros DHICA/DHI, além disso, a pressão de oxigênio acelerou o tempo de síntese quando comparada a mesma síntese em condições ambiente de oxigenação. O material obtido neste trabalho possui similaridade com a melanina natural, porém com maior controle estrutural, tornando-o um interessante candidato para aplicações em que requerem a produção de filmes finos de melanina.

Desta forma, neste capítulo foram estudadas diferentes porcentagens de melanina, obtida através da oxidação do L-DOPA na presença de oxigênio, em matrizes poliméricas de PVA para aplicações como filtros UV e sua simultânea integração com dispositivos eletrônicos, em particular, capacitores orgânicos transparentes. A fim de verificar o efeito da pressão utilizada durante a síntese nas propriedades dos filmes finos, dois tipos de melaninas foram utilizados: sintetizada sob oxigênio em condições ambiente de pressão e sintetizada a 6 atm de pressão de oxigênio. Propriedades ópticas, morfológicas e estruturais foram investigadas para cada caso.

Além disso, o desempenho como filtros UV e sua simultânea integração com capacitores orgânicos também foi avaliada utilizando AgNWs como eletrodos transparentes.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os materiais utilizados, deposição de filmes finos e técnicas de caracterização para o desenvolvimento dos filtros UV e capacitores orgânicos transparentes.

4.2.1 Síntese da melanina com pressão de oxigênio

A síntese da melanina em água sob a presença de oxigênio foi realizada seguindo o trabalho de Bronze-Uhle et al. (BRONZE-UHLE et al., 2016). Inicialmente, 0,3 g de L-DOPA foi dissolvido em 60 ml de água deionizada (18 MΩ cm) seguido pela adição de 0,4 ml de hidróxido de amônio (NH₄OH) com intuito de aumentar o pH da solução para 9. L-DOPA e NH₄OH foram obtidos da Sigma-Aldrich. Posteriormente, a solução foi mantida em agitação magnética por 3 dias em temperatura ambiente, durante esse período, uma bomba convencional de ar foi utilizada para manter a oxigenação da solução. Em seguida, a solução foi filtrada utilizando uma membrana de diálise de 5000 Daltons submergida em água deionizada. Após este processo, a solução é mantida à 80 °C para evaporação do solvente e obtenção da melanina. A melanina obtida utilizando este procedimento é referenciada neste capítulo como MEL 0P.

A síntese da melanina em água com pressão de oxigênio foi realizada adicionando os mesmos reagentes e quantidades descritas para MEL 0P em um reator de aço inoxidável. Com o reator selado, oxigênio foi introduzido até alcançar uma pressão de 6 atm. Em seguida, com a pressão estabilizada, o reator foi mantido em agitação magnética durante 8 h. Posteriormente, a solução foi filtrada e aquecida como descrito anteriormente. A melanina sintetizada utilizando a pressão de oxigênio de 6 atm é referenciada neste capítulo como MEL 6P.

Maiores detalhes sobre a síntese e processamento das melaninas podem ser encontrados no trabalho de Bronze-Uhle et al. (BRONZE-UHLE et al., 2016).

4.2.2 Deposição dos filmes finos de PVA e PVA-MEL

Filmes finos de PVA e PVA-MEL foram fabricados utilizando a técnica de *spin-coating*. Inicialmente, 60 mg de PVA (Sigma-Aldrich, 130 kDa) foi dissolvido em 1 ml de água deionizada (18 MΩ cm). A solução foi mantida em agitação magnética por 1 h à 60 °C. Em seguida, certa quantidade de melanina foi adicionada na solução e submetida à agitação magnética por mais 2 h à temperatura ambiente. Diferentes porcentagens de melanina considerando o peso total da solução foram utilizadas (0,5 %, 1 % e 3 %). Melaninas OP e 6P foram utilizadas.

Os filmes finos de PVA-MEL foram obtidos utilizando substratos de vidro (3 cm x 2,5 cm) previamente limpos seguindo a rotina especificada no Capítulo 2. Para cada deposição foram utilizados 400 µL de solução e velocidade de 1000 rpm durante 60 s. Após a deposição, os filmes finos foram submetidos à tratamento térmico de 80 °C a 1 °C/min durante 2 h. Filmes finos de PVA foram obtidos utilizando os mesmos parâmetros de deposição.

4.2.3 Deposição dos eletrodos de AgNWs e encapsulamento

A deposição dos eletrodos de AgNWs (ACS Material) sobre a superfície dos filmes finos de PVA-MEL foi realizada utilizando a técnica *Mayer rod-coating*. Os AgNWs utilizados possuem 99,5 % de pureza, 40 nm de diâmetro e comprimento entre 20-30 µm. Inicialmente, uma suspensão contendo 5 mg/ml de AgNWs foi preparada em álcool isopropílico. A deposição foi realizada utilizando o *Mayer rod* # 10 obtido da R. D. Specialties. Em cada camada de AgNWs, 80 µL de suspensão foi utilizado. Um total de 4 camadas por amostra foram depositadas, com intervalos de 5 min entre cada camada para evaporação do solvente. Com a deposição dos AgNWs finalizada, as amostras foram submetidas à um tratamento térmico à 120 °C durante 40

min, com intuito de remover a camada de óxido e melhorar o contato entre as junções dos nanofios. Em seguida, o processo de encapsulação foi realizado pela técnica de *spin-coating*, depositando 200 μL de esmalte comercial incolor a 4000 rpm durante 60 s. A secagem desta camada ocorreu de forma instantânea logo após a deposição.

4.2.4 Desempenho dos filmes finos contra raios UV

O desempenho dos filmes finos contra os raios UV foi analisado seguindo um protocolo estabelecido por trabalhos recentemente publicados na literatura (WANG et al., 2016, 2017b). Inicialmente, Rodamina B foi dissolvida utilizando água deionizada ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}$) na concentração 10^{-5} M . Em seguida, 40 ml da solução e 20 mg de dióxido de titânio (TiO_2) foram adicionados em um béquer com capacidade de 50 ml, onde foram submetidos à agitação magnética por 30 min no escuro em temperatura ambiente. O TiO_2 neste caso atua como fotocatalítico, permitindo que a Rodamina B fotodegrade quando exposta à luz UV.

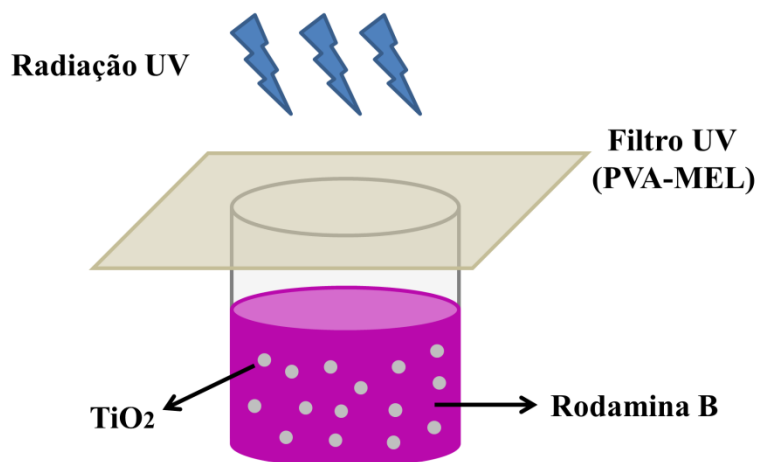


Figura 4.2 – Desempenho dos filmes finos contra raios UV através da fotodegradação da Rodamina B.

As laterais do béquer contendo a solução de Rodamina B com TiO_2 foram totalmente protegidas com papel alumínio para evitar qualquer fotodegradação indesejada. Posteriormente, o

filme fino de PVA ou PVA-MEL foi colocado sobre o béquer, como mostra a Figura 4.2. Uma lâmpada UV (350 nm, 30 W) foi posicionada a 3 cm de distância do filme fino de forma que a única possibilidade de fotodegradação seja relativo à radiação proveniente da lâmpada que atravessa o filme fino. Com a lâmpada ligada, a cada 10 min foram retirados 3 ml de solução, os quais foram centrifugados a 2500 rpm por 15 min. Em seguida, 1 ml da solução centrifugada foi colocada em uma cubeta de quartzo, na qual sua absorbância foi medida utilizando um espectrofotômetro. A análise da absorbância medida foi realizada considerando a equação 7:

$$I = \frac{A_t}{A_0} \times 100\% \quad (7)$$

onde: A_0 é o valor inicial de absorbância da Rodamina B e A_t é o valor de absorbância da Rodamina B protegida pelo filtro após certo tempo t de exposição à radiação UV.

4.2.5 Capacitores orgânicos transparentes

Os capacitores orgânicos transparentes foram fabricados utilizando substratos de FTO (2 cm x 2 cm) obtidos da Solaronix com resistência de folha de $7 \Omega/\text{sq}$. Os substratos passaram por um processo de corrosão, resultando em apenas 4 tiras de FTO com 0,2 cm de largura e 1 cm de comprimento em cada substrato, como mostra a Figura 4.3 (a) e (b). O processo de corrosão do FTO foi realizado utilizando zinco em pó e ácido clorídrico (HCl) concentrado. A corrosão do FTO foi necessária para delimitar a área dos capacitores. Após a corrosão, os substratos foram limpos seguindo a rotina especificada no Capítulo 2. Em seguida, os filmes finos de PVA e PVA-MEL foram depositados sobre os substratos de FTO por *spin-coating* a 1000 rpm durante 60 s utilizando 215 μL de solução seguido por tratamento térmico de 80 °C durante 2 h a 1°C/ min. Posteriormente, em uma área delimitada (2 cm x 1,2 cm) utilizando uma máscara, 4 camadas de AgNWs foram depositadas por *Mayer rod-coating* sobre os filmes finos de PVA e PVA-MEL.

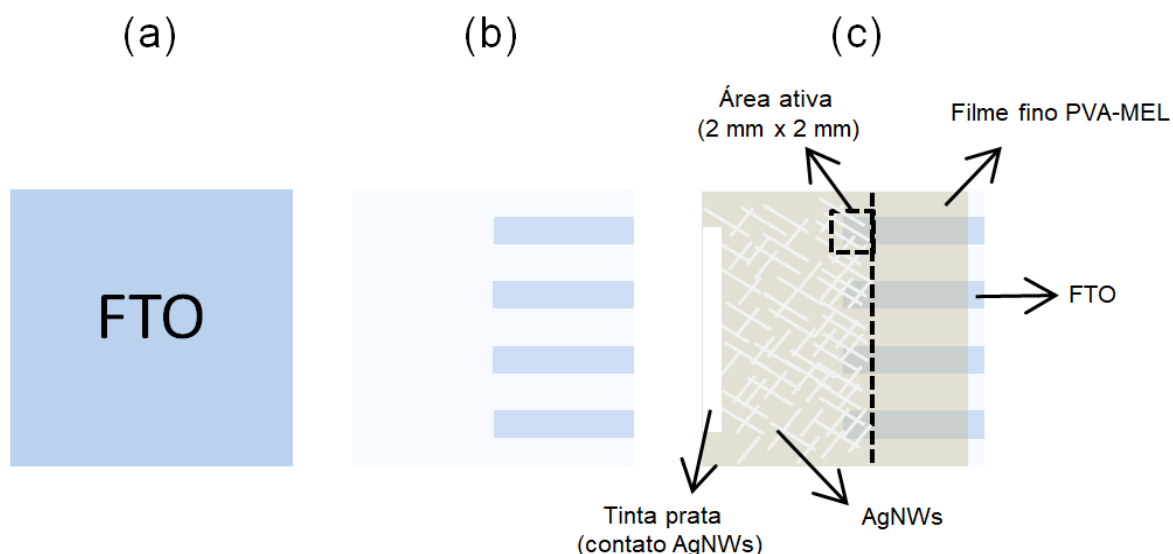


Figura 4.3 - Capacitores orgânicos transparentes utilizando FTO como substrato e AgNWs como eletrodo topo: (a) substrato de FTO com dimensões 2 cm x 2 cm; (b) substrato de FTO após a corrosão; (c) capacitor FTO/PVA (ou PVA-MEL)/AgNWs com 0,04 cm² de área ativa.

Em cada camada foram utilizados 25 μ L de suspensão de AgNWs (5 mg/ml). Os capacitores foram finalizados realizando tratamento térmico de 120 °C por 40 min com intuito de melhorar os contatos entre as junções dos nanofios. A Figura 4.3 (c) ilustra os capacitores com 0,04 cm² de área ativa.

4.2.6 Caracterizações

Medidas de transmitância e absorbância foram realizadas nos filmes finos utilizando um espectrofotômetro UV mini-1240 da marca Shimadzu com possibilidade de varredura de 190 nm até 1100 nm. Este espectrofotômetro também foi utilizado para as medidas de absorbância nas alíquotas de Rodamina B durante sua fotodegradação. A caracterização estrutural foi realizada através de medidas de FTIR. As medidas foram realizadas no modo ATR em atmosfera ambiente utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70. A caracterização morfológica dos filmes finos foi realizada utilizando os microscópios AFM Parker XE7 e eletrônico FEG Jeol 7500F. A espessura

dos filmes finos foi determinada através de microscopia óptica confocal utilizando o microscópio Leica DCM 3D.

A caracterização elétrica dos capacitores orgânicos transparentes foi realizada utilizando a plataforma de caracterização Paios, da fabricante Fluxim. A Figura 4.4 apresenta o equipamento, o qual possibilita realizar medidas de espectroscopia de impedância, capacitância vs tensão, capacitância vs frequência e corrente vs tensão. Além de outras medidas específicas para células solares e LEDs como, por exemplo, transiente de fotocorrente, transiente de fotovoltagem, transiente eletroluminescente e extração de cargas.

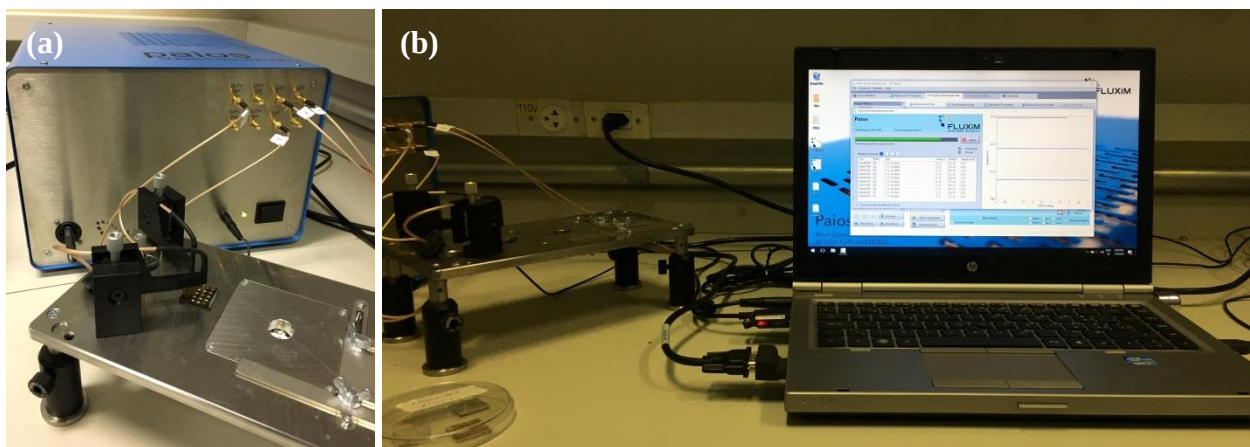


Figura 4.4 – Plataforma Paios para caracterização elétrica de dispositivos: (a) módulo de medida e mesa óptica; (b) software de controle.

Os capacitores foram caracterizados através de medidas de corrente vs tensão e capacitância vs frequência. Tensões entre 0 a 5 V e frequências de 1 a 10^7 Hz foram utilizadas. A constante dielétrica em função da frequência foi calculada utilizando a equação 8:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \frac{A}{d} \quad (8)$$

onde: C é a capacitância do dielétrico, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ a constante dielétrica do material, A é a área do capacitor e d a espessura do material dielétrico.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos durante a fabricação dos filtros UV utilizando matrizes de PVA com diferentes porcentagens de melanina, a caracterização dos capacitores orgânicos transparentes também será apresentada a fim de mostrar a integração dos filtros UV com a eletrônica orgânica.

4.3.1 Caracterização óptica

A Figura 4.5 apresenta os espectros de transmitância para filmes finos de PVA-MEL para diferentes porcentagens de melanina na matriz polimérica de PVA.

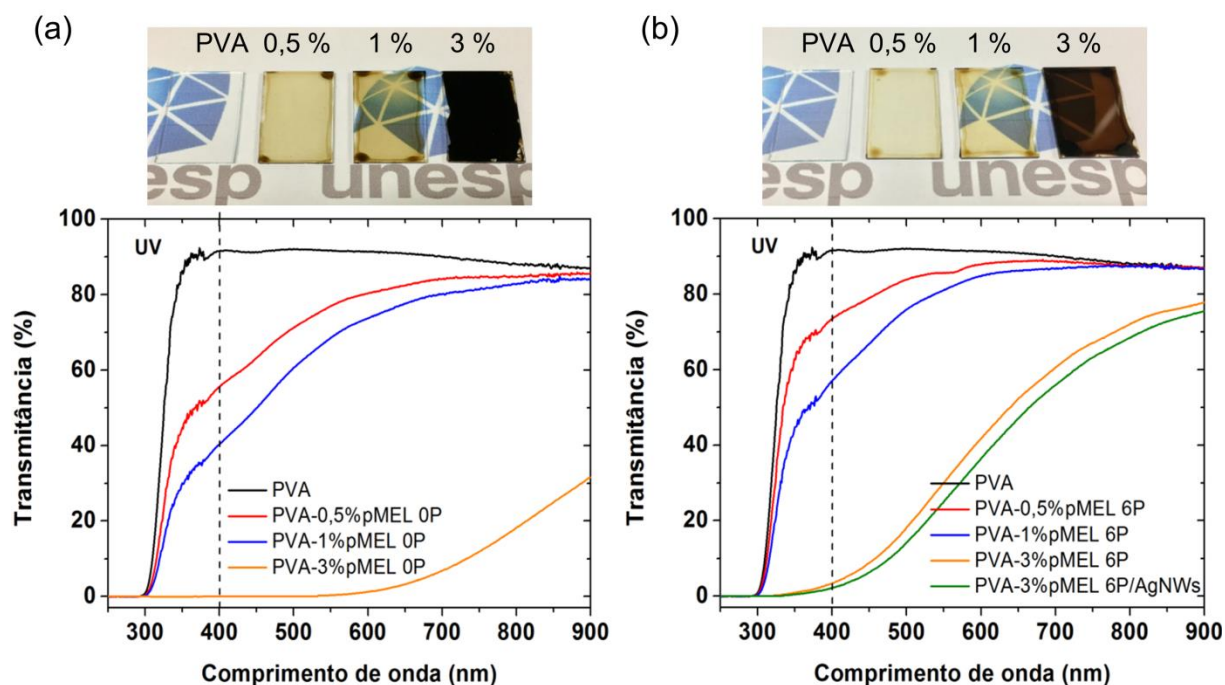


Figura 4.5 - Transmitância para filmes finos de PVA e PVA-MEL com diferentes porcentagens de melanina: (a) fotografia dos filmes finos e espectro de transmitância para PVA-MEL 0P; (b) para PVA-MEL 6P.

Na região do espectro visível da Figura 4.5 (a), uma alta transmitância pode ser observada para porcentagens em peso de até 1 % para filmes finos utilizando a MEL 0P. No entanto, para a porcentagem de 3 % a transmitância é reduzida drasticamente. Para filmes finos utilizando MEL

6P, Figura 4.5 (b), é possível notar uma maior transmitância, em especial para a porcentagem de 3 % quando comparado com os filmes finos obtidos com a MEL 0P. Este comportamento está associado com a pressão de oxigênio utilizada durante o processo de síntese. Segundo o trabalho de Bronze-Uhle et al. (BRONZE-UHLE et al., 2016), a pressão de oxigênio favorece o aumento na proporção de monômeros DHICA/DHI. Desta forma, devido ao maior número de monômeros DHICA, a presença do ácido carboxílico diminui o número de posições disponíveis para a polimerização do material durante a síntese, resultando na formação de estruturas polimerizadas mais homogêneas. Além disso, com a presença do ácido carboxílico, o número de grupos hidroxilas aumenta, possibilitando maior interação com a água por pontes de hidrogênio, aumentando consequentemente sua solubilidade. O contrário acontece quando a melanina é sintetizada em 0P, onde a proporção DHICA/DHI diminui e, consequentemente o número de posições disponíveis para polimerização durante a síntese é maior, podendo resultar na formação de estruturas polimerizadas mais heterogêneas.

Na Figura 4.5 (b) também é possível observar que não houve perdas consideráveis na transmitância após a deposição do eletrodo de AgNWs para a porcentagem de 3 %. O comportamento observado continua devido à quantidade de melanina utilizada na matriz polimérica de PVA. A perda na transmitância de aproximadamente 3 % pode estar associada a possíveis reflexões da radiação incidente devido à presença dos nanofios, ou ainda com o seu comportamento característico de absorção. Como mostra a Figura 4.6, o espectro de absorção dos AgNWs apresenta dois picos característicos, um em 375 nm seguido por 350 nm. O pico principal é frequentemente atribuído à baixa dimensionalidade de seu diâmetro, enquanto que o pico secundário está associado à falta de simetria de sua seção transversal pentagonal (LUU et al., 2011; SHI et al., 2014). A absorção característica no UV associada com a alta transmitância na

região do visível, são interessantes propriedades que favorecem o uso de AgNWs no desenvolvimento de materiais transparentes com proteção à radiação UV. Atualmente, AgNWs têm sido utilizados como eletrodos transparentes em dispositivos optoeletrônicos (DONG et al., 2016; LANGLEY et al., 2014; MADARIA et al., 2010; WEI et al., 2017), como substituto de óxidos condutores transparentes tradicionalmente utilizados.

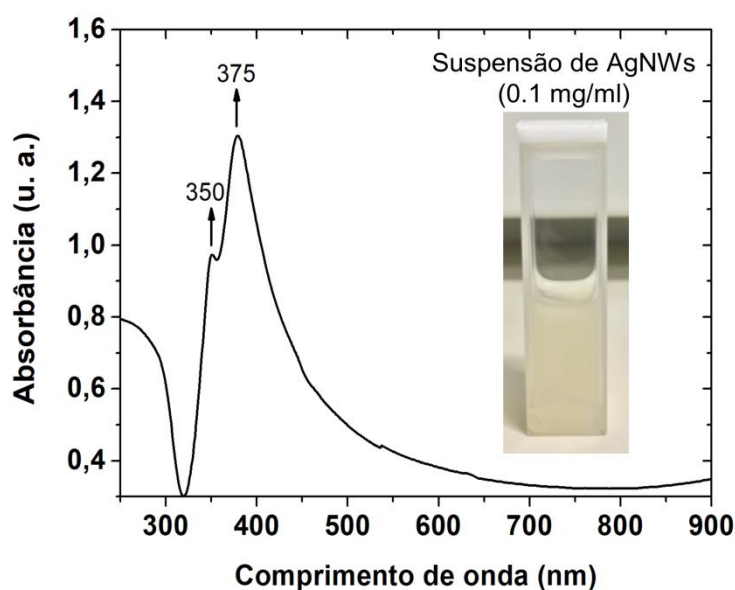


Figura 4.6 – Absorção característica de AgNWs (fotografia da suspensão utilizada para o espectro obtido inserida).

A Figura 4.7 apresenta o espectro de absorbância dos filmes finos obtidos. Como pode ser observado para o espectro do PVA, abaixo de 320 nm o substrato de vidro absorve completamente a região dos raios UVB (280-320 nm) e UVC (220-280 nm), desta forma, os filmes finos possuem a função de absorver a região dos raios UVA (320-400 nm). Na Figura 4.7 (a), para os filmes com MEL OP, a absorbância aumenta em função da porcentagem de melanina, em particular, para 3 % a absorbância é consideravelmente maior que as demais porcentagens.

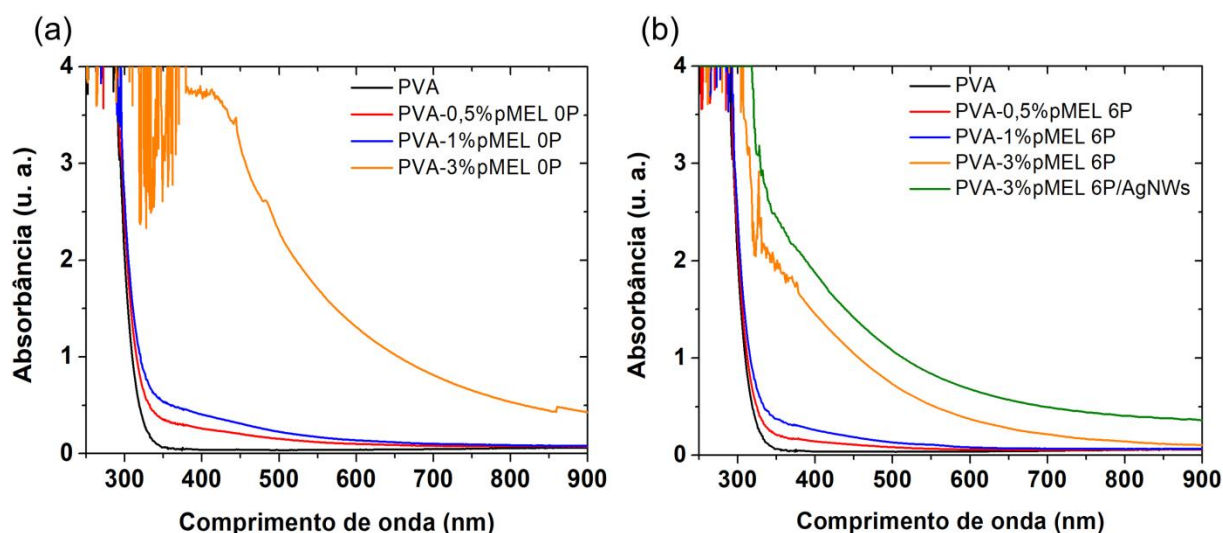


Figura 4.7 - Absorbância para filmes finos de PVA e PVA-MEL para diferentes porcentagens de melanina: (a) PVA-MEL 0P; (b) PVA-MEL 6P.

Na Figura 4.7 (b), os filmes finos utilizando MEL 6P apresentam a mesma tendência que para MEL 0P. As diferenças nos espectros de absorbância seguem a mesma tendência da transmitância apresentada na Figura 4.5. No entanto, apesar dos filmes utilizando a MEL 0P apresentarem maiores absorbâncias, para aplicações como filtros UV, uma considerável transmitância na região do visível é importante para que os filmes finos possam ser utilizados em janelas. Neste contexto, considerando os comportamentos obtidos nas Figuras 4.5 e 4.7, os filmes finos obtidos com porcentagem de 3 % utilizando MEL 6P seguido pela deposição de AgNWs são mais adequados.

4.3.2 Desempenho dos filmes finos contra raios UV

A Figura 4.8 mostra o espectro de absorbância característico da Rodamina B, dissolvida em água deionizada na concentração de 10^{-5} M. Em 553 nm a solução apresentou seu pico máximo de absorbância (0,66 u. a.), este valor foi utilizado como parâmetro para calcular a

porcentagem de fotodegradação da solução em função do tempo de exposição à luz UV utilizando a equação 7.

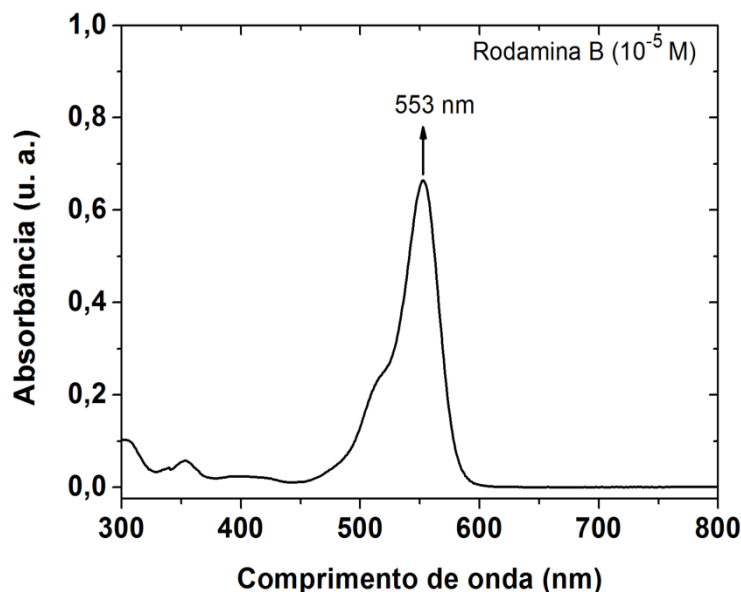


Figura 4.8 – Espectro de absorbância da Rodamina B (10^{-5} M).

A Figura 4.9 apresenta as curvas de fotodegradação da Rodamina B protegidas por diferentes filmes finos. Para as soluções protegidas apenas pelo filme de PVA é possível notar que a solução é totalmente fotodegradada após 1 h de exposição à radiação. No entanto, para filmes utilizando a MEL 0P, Figura 4.9 (a), a fotodegradação das soluções diminui à medida que as porcentagens de melanina na matriz polimérica de PVA aumentam, em particular, para a porcentagem de 3 % foi observada uma fotodegradação em torno de 19 % após 1 h de exposição. A mesma tendência foi observada para os filmes utilizando a MEL 6P, Figura 4.9 (b), onde para a porcentagem de 3 % também foi observada uma fotodegradação em torno de 19 %. Apesar dos resultados serem similares para as duas melaninas, para aplicações como filtros UV, a MEL 6P é mais interessante pelo fato de apresentar transmitância óptica consideravelmente superior, em especial, para a porcentagem de 3 %, como já apresentado na Figura 4.5. Assim, AgNWs foram

depositados em filmes finos com 3 % de MEL 6P com intuito de diminuir a fotodegradação das soluções e manter a transmitância na região do visível, além de possibilitar uma integração com a eletrônica orgânica através da fabricação de capacitores orgânicos transparentes.

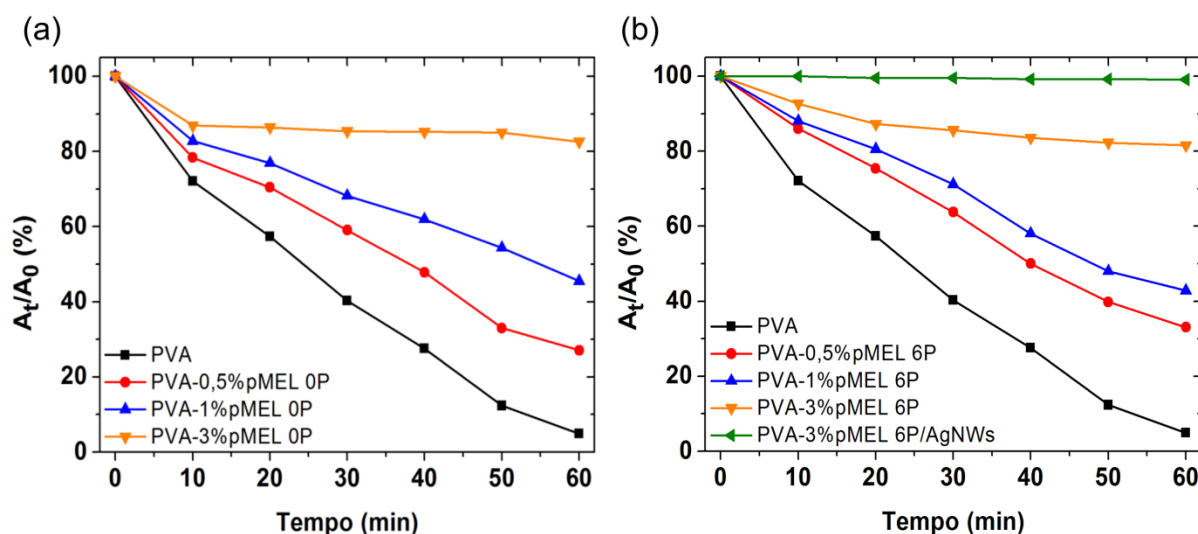


Figura 4.9 – Curvas de fotodegradação das soluções de Rodamina B (10^{-5} M) protegidas por filmes finos de PVA e PVA-MEL: (a) PVA-MEL 0P; (b) PVA-MEL 6P.

Ainda na Figura 4.9 (b) é possível observar que a solução protegida pelo filme fino com AgNWs não apresenta fotodegradação nos primeiros 10 min. No entanto, em 20 min a fotodegradação aumenta 0,5 % e permanece constante até 40 min, onde aumenta novamente para 0,7 %. Com 60 min, foi observado um novo aumento, 0,9 %. Assim, a fotodegradação total observada foi de 0,9 % após 1 h de exposição UV, mostrando a importância da deposição dos AgNWs sobre o filme fino de PVA-3%pMEL 6P. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utiliza em torno de 5 % de melanina para obter total fotoproteção contra raios UV (WANG et al., 2016, 2017b; YANG et al., 2017). No presente caso, apenas 3 % de melanina foi suficiente devido à deposição dos AgNWs. Esse resultado pode estar associado com as possíveis reflexões da radiação UV quando interage com os AgNWs além de sua absorção característica na região do UV.

A Figura 4.10 compara as soluções de Rodamina B fotodegradadas protegidas pelo filme fino de PVA, Figura 4.10 (a), e protegidas pelo filme fino PVA-3%pMEL 6P/AgNWs, Figura 4.10 (b). É possível observar que as soluções protegidas pelo filme fino de PVA possui sua cor alterada devido à fotodegradação, fato que não é observado para as soluções protegidas pelo filme fino PVA-3%pMEL 6P/AgNWs.

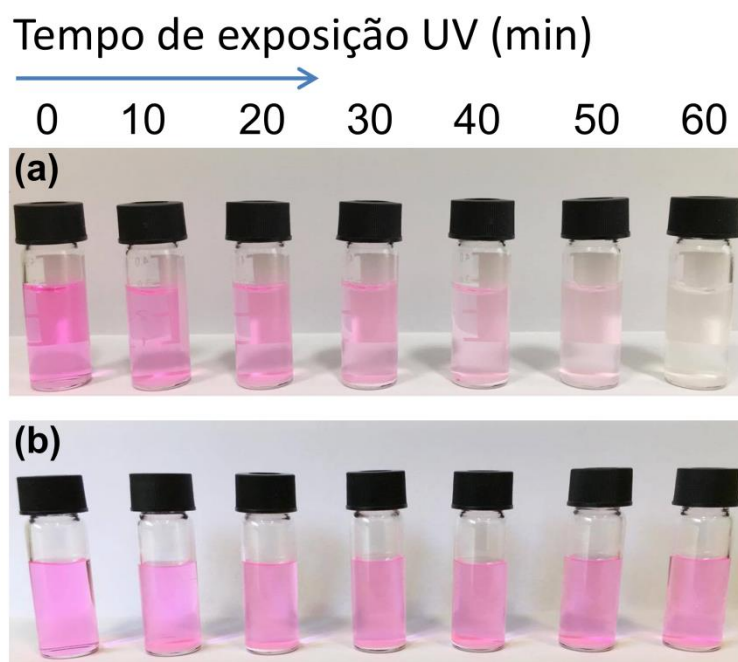


Figura 4.10 – Fotodegradação das soluções de Rodamina B (10^{-5} M) protegidas por: (a) PVA; (b) PVA-3%pMEL 6P/AgNWs.

Além da eficiência na proteção contra raios UV e da considerável transmitância na região do espectro visível, para aplicações como filtros UV em janelas é importante que todas as camadas funcionem de forma efetiva e não se dissolva em água. A resistência do filtro à água é importante para suportar eventuais chuvas e processos de limpeza. Desta forma, filmes finos de PVA-3%pMEL 6P/AgNWs foram encapsulados seguindo os procedimentos apresentados na seção 4.2.3. Os filmes finos encapsulados foram imersos em um recipiente com água por vários dias e sua eficácia na proteção de soluções de Rodamina B (10^{-5} M) contra raios UV foi analisada

em função do tempo de imersão, como mostra a Figura 4.11 (a). Para cada ponto da curva o filme foi retirado do recipiente com água para realizar a proteção da solução, o tempo de radiação UV foi de 60 min.

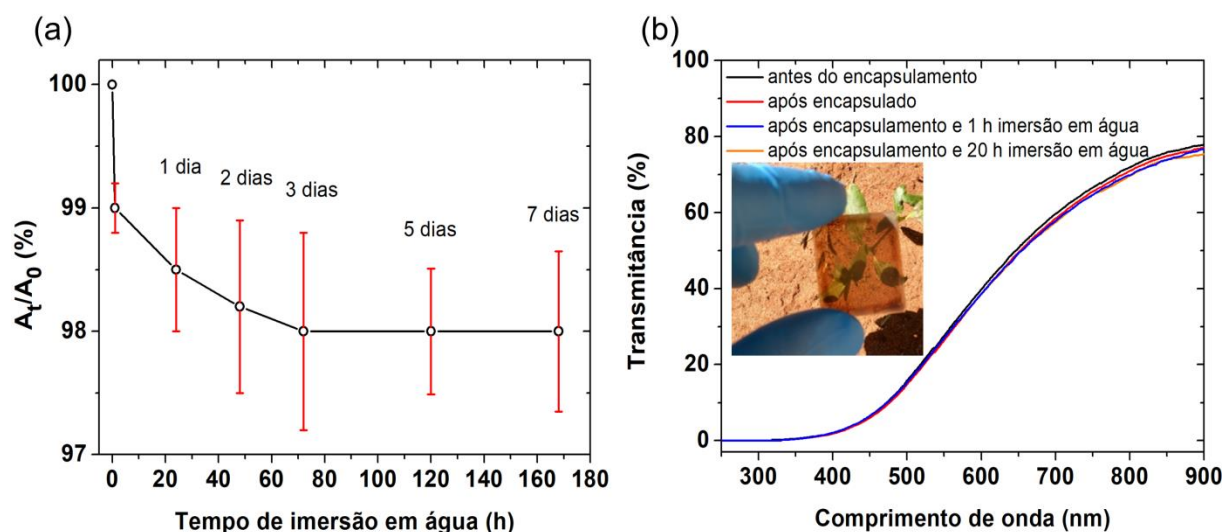


Figura 4.11 – Filmes finos de PVA-3%pMEL 6P/AgNWs encapsulados: (a) fotodegradação da Rodamina B ($10^{-5}M$) protegida pelo filme fino em função do tempo de imersão em água do mesmo; (b) comparação de transmitância óptica antes e após o processo de encapsulamento (foto real do filme fino encapsulado inserida no gráfico).

Como mostra a Figura 4.11 (a), mesmo após uma semana imerso em água, o filme fino de PVA-3%pMEL 6P/AgNWs ainda protege a solução de Rodamina B contra 98 % dos raios UV. A Figura 4.11 (b) mostra que o processo de encapsulamento não afeta a transmitância óptica dos filmes finos. Este resultado é importante, pois mostra que o simples processo de encapsulamento desenvolvido é eficiente na proteção contra a água, tornando viável uma possível aplicação dos filmes finos como filtros UV em janelas.

4.3.3 Caracterização morfológica e estrutural

A Figura 4.12 (a) mostra as topografias de superfície obtidas por AFM para uma área de 5 μm x 5 μm para filme fino de PVA, diferentes medidas foram realizadas e um valor médio de

rms de $0,45 \pm 0,05$ nm foi obtido. A Figura 4.12 (b) mostra o perfil de espessura obtido por microscopia óptica confocal, os filmes finos apresentaram um valor médio de espessura de 695 ± 13 nm.

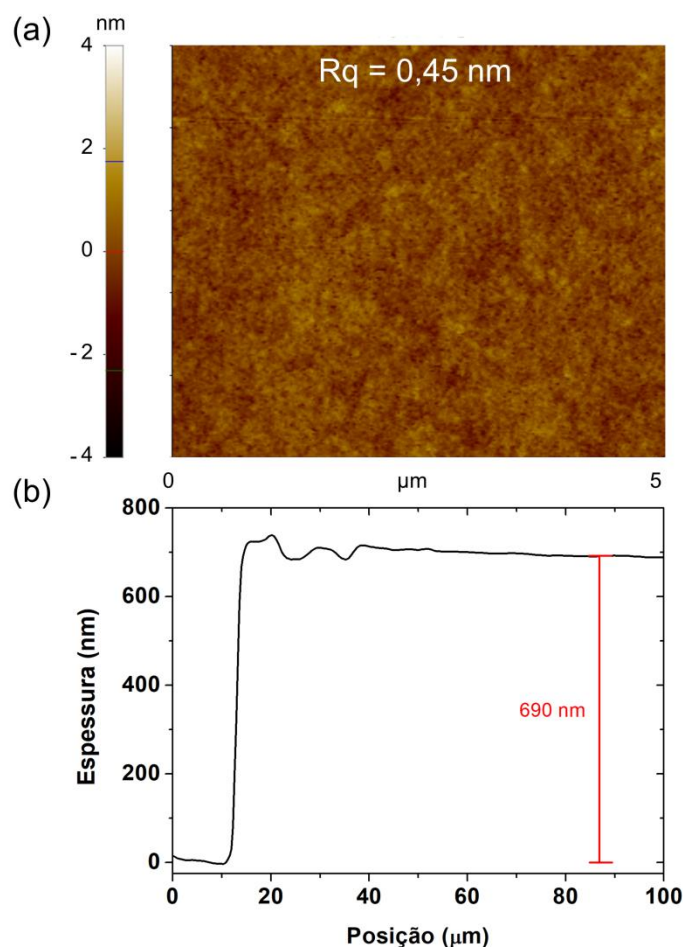


Figura 4.12 – Caracterização morfológica para filmes finos de PVA: (a) topografia de superfície obtida por AFM para uma área de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$; (b) perfil de espessura obtido por microscopia confocal.

A Figura 4.13 apresenta as topografias de superfície obtidas por AFM para uma área de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ para filmes finos com diferentes porcentagens de MEL 0P e 6P. Como pode ser observado, o valor rms aumenta em função da concentração de ambas as melaninas. Os filmes finos com MEL 0P apresentaram valores rms de $0,51 \pm 0,18$ nm para 0,5 %, seguido por $0,74 \pm 0,23$ nm para 1 % e $2,25 \pm 0,87$ nm para 3 %. Enquanto que os filmes finos com MEL 6P

apresentaram valores rms com menores variações, $0,50 \pm 0,09$ nm, $0,69 \pm 0,11$ nm e $0,94 \pm 0,16$ nm, para as respectivas porcentagens. Em particular, é possível notar que os valores rms obtidos para as concentrações de 0,5 % e 1 % são bastante similares para ambas as melaninas, indicando que essas concentrações não afetam de forma significativa a morfologia dos filmes finos. Apesar da semelhança nos valores de rms para concentrações mais baixas de melanina, é notável na Figura 4.13 (a) e (b) a presença de pontos isolados (em claro) que podem estar associados com a baixa solubilidade de MEL 0P em água. Além disso, a principal diferença nos valores de rms foi observada apenas para 3 % em peso, como visto na Figura 4.13 (c) e (f), enquanto para MEL 0P o valor rms é superior a 2 nm, para MEL 6P este valor tem a mesma magnitude obtida para as concentrações mais baixas, ou seja, 0,94 nm.

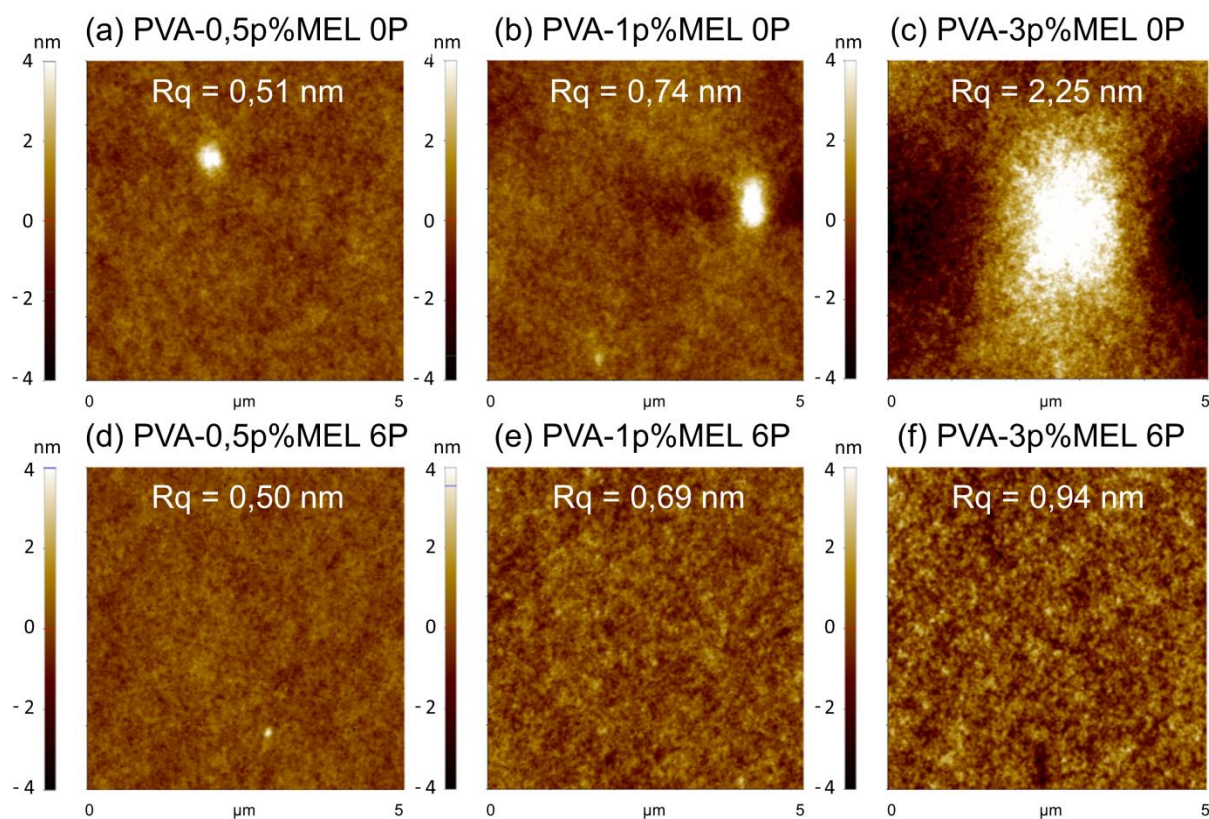
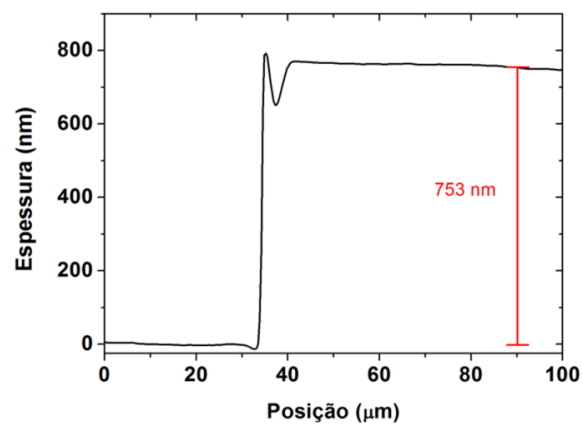
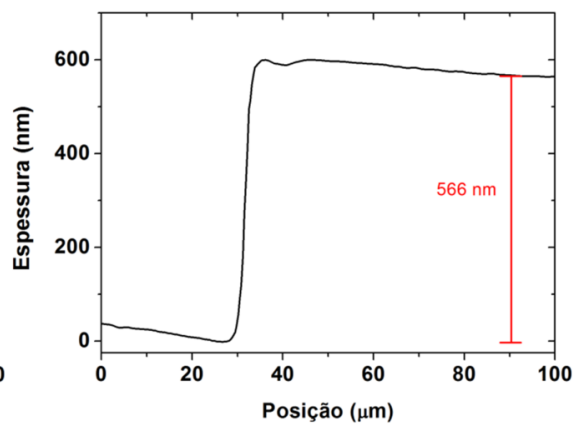


Figura 4.13 – Topografia de superfície obtida por AFM para uma área de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ para filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de melanina: (a)-(c) filmes finos com PVA-MEL 0P; (d)-(f) filmes finos com PVA-MEL 6P.

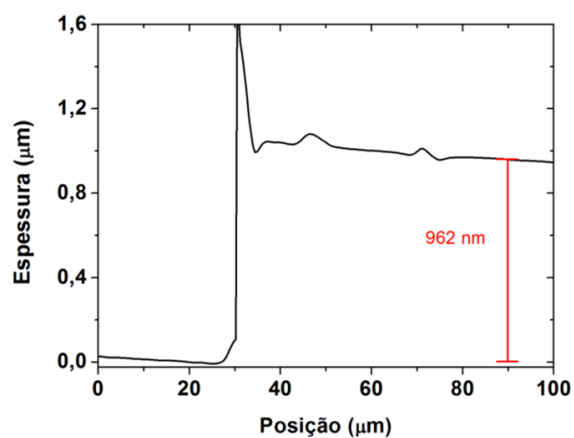
(a) PVA-0,5%pMEL 0P



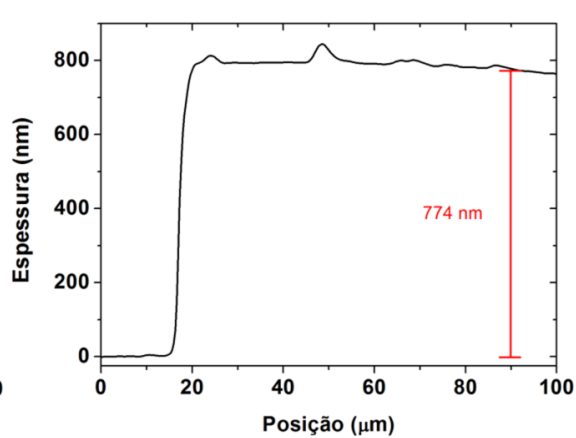
(b) PVA-0,5%pMEL 6P



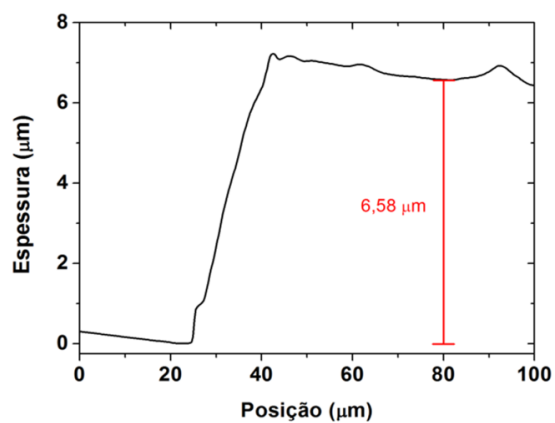
(c) PVA-1%pMEL 0P



(d) PVA-1%pMEL 6P



(e) PVA-3%pMEL 0P



(f) PVA-3%pMEL 6P

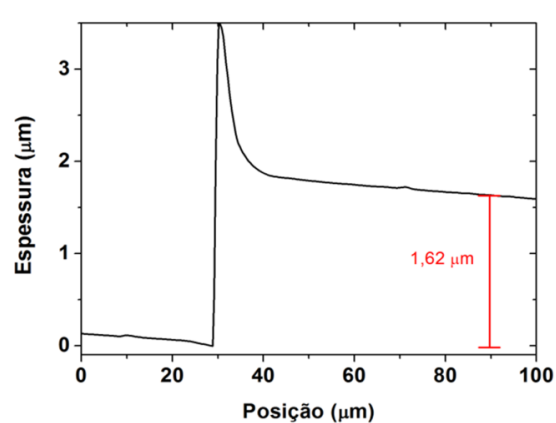


Figura 4.14 – Perfil de espessura obtido por microscopia óptica confocal para filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de melanina: (a), (c) e (e) filmes finos com PVA-MEL 0P; (b), (d) e (f) filmes finos com PVA-MEL 6P.

Como mostra a Figura 4.14, as espessuras também foram avaliadas em função da porcentagem de melaninas na matriz polimérica de PVA. Valores médios obtidos para os filmes finos com MEL 0P foram de 755 ± 17 nm, 960 ± 31 nm e $6,57 \pm 1,55$ μ m, respectivamente. Para os filmes finos com MEL 6P, os valores médios foram de 567 ± 10 nm, 776 ± 11 nm e $1,60 \pm 0,33$ μ m, respectivamente. É possível notar que valores de espessura e desvio padrão aumentam em função da quantidade de MEL 0P. A espessura também aumenta consideravelmente em função da quantidade de MEL 6P, porém neste caso, o desvio padrão permanece praticamente o mesmo para as duas primeiras porcentagens. Para os filmes finos com 3 % de melanina, a espessura é até 6 vezes maior comparando a MEL 0P com a 6P. Além disso, o valor de desvio padrão também é consideravelmente maior.

A Figura 4.15 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para filmes finos PVA-3%pMEL 6P/AgNWs. Na Figura 4.15 (a), onde um panorama da superfície é apresentado, é possível observar que toda superfície foi recoberta pelos nanofios, com poros com tamanhos entre 2 a 10 μ m. Em particular, é possível notar também que a deposição por *Mayer rod-coating* afetou de forma significativa a rugosidade de superfície do PVA. Na Figura 4.15 (b), é possível observar o efeito do tratamento com temperatura nas junções dos nanofios, responsável por diminuir a resistência de folha. As flechas vermelhas indicam as regiões de contato, onde o processo de fusão acontece devido o tratamento térmico. Esse processo possibilita a redução significativa da resistência de folha (MADARIA et al., 2010). Enquanto que os filmes finos antes do tratamento apresentaram resistência de folha de 122 ± 25 Ω /sq, após 40 min a 120 °C, este valor reduziu cerca de 70 %, ou seja, 32 ± 7 Ω /sq.

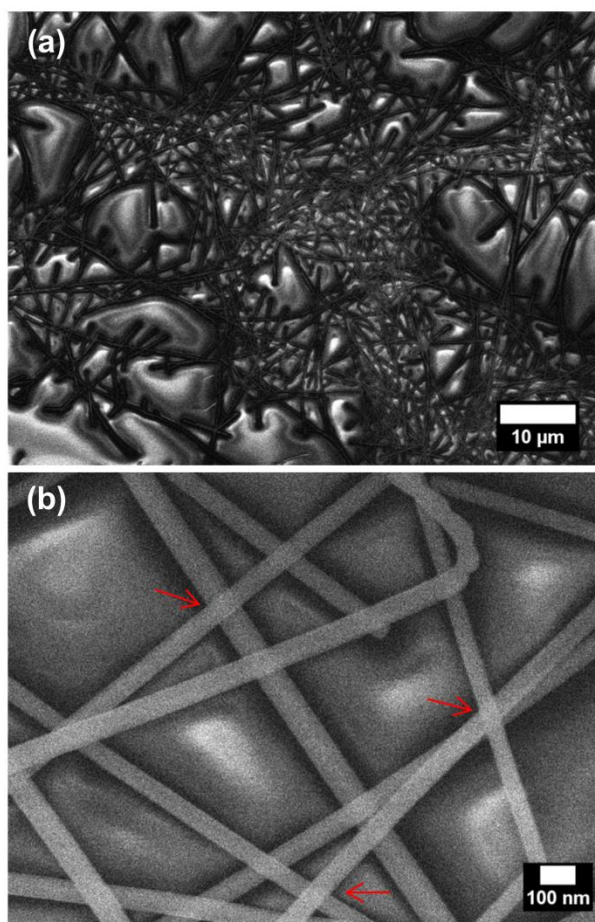


Figura 4.15 – Microscopia eletrônica de varredura para filmes finos PVA-3%pMEL 6P/AgNWs: (a) panorama da superfície PVA-3%pMEL 6P recoberta pelos AgNWs; (b) flechas vermelhas mostram o efeito do tratamento com temperatura nas junções dos AgNWs.

Como já especificado na seção anterior, a caracterização estrutural foi realizada por FTIR no modo ATR. Foi comparado os filmes finos de PVA com PVA-3%pMEL 0P e PVA-3%pMEL 6P. A Figura 4.16 mostra os espectros obtidos. Considerando o espectro do PVA na Figura 4.16 (a), a banda observada na região entre $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ é proveniente do estiramento de grupos O-H, enquanto que na região entre $2940 - 2915 \text{ cm}^{-1}$ é observado o estiramento de grupos C-H originados de grupos alquila (DONG et al., 2014; WANG et al., 2015). A região entre $1500 - 900 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a deformações angulares de grupos C-H, CH_2 , C-O e O-H (PERESIN et al., 2014). O pico principal em 1734 cm^{-1} seguido por um ombro em torno de 1720 cm^{-1} é

frequentemente atribuído a C-O e C=O, associado com o conteúdo residual de acetila presente na matriz de PVA (KUDO SHUHEI; OTSUKA EMIKO; SUZUKI ATSUSHI, 2010; PERESIN et al., 2014).

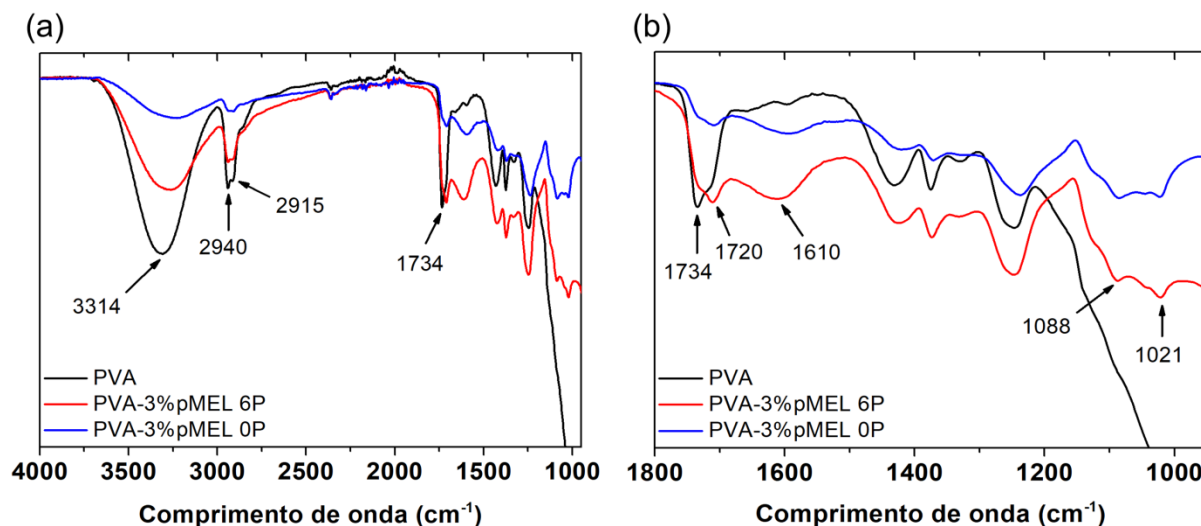


Figura 4.16 – Espectro de FTIR para filmes finos de PVA e PVA-3%pMEL 0P e PVA-3%pMEL 6P: (a) espectro completo; (b) região delimitada do espectro onde maiores efeitos são observados.

Considerando o espectro para os filmes finos PVA-3%pMEL 0P e PVA-3%pMEL 6P, o estiramento da banda O-H em 3314 cm^{-1} é alterado para 3272 cm^{-1} na Figura 4.16 (a). Na Figura 4.16 (b), a intensidade da banda em 1734 cm^{-1} diminui enquanto que a banda 1720 cm^{-1} aumenta. É possível notar também o surgimento de novas bandas em 1610 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} e em 1021 cm^{-1} .

O deslocamento da banda 3314 cm^{-1} para 3272 cm^{-1} sugere que PVA e melanina podem estar interagindo através de pontes de hidrogênio (WANG et al., 2015), esse deslocamento também indica uma possível oxidação de grupos C-OH do PVA para C=O (WANG et al., 2016), os quais podem ser observados em 1610 cm^{-1} na Figura 4.16 (b). Desta forma, os grupos hidroxilas presentes no PVA podem interagir com os ácidos carboxílicos presentes na melanina por mecanismos de esterificação, além disso, durante uma possível oxidação, o PVA pode reagir com o hidrogênio fenólico da melanina resultando na formação de grupos ésteres (WANG et al.,

2016). Na Figura 4.16 (b), o aumento da intensidade das bandas nas regiões de 1720 cm^{-1} e 1088 cm^{-1} pode estar diretamente associado ao estiramento de grupos ésteres (PERESIN et al., 2014; WANG et al., 2017a). Por outro lado, a banda em 1021 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento de grupos éteres (ÇAY; MOHSEN MIRAFATAB, 2013). As bandas observadas na Figura 4.16 corroboram com uma possível reticulação da matriz polimérica de PVA devido à presença de melanina. Possíveis diferenças nas intensidades para as diferentes melaninas podem estar relacionadas com a proporção de monômeros DHICA/DHI, influenciada pela pressão de oxigênio utilizada durante a síntese.

4.3.4 Caracterização elétrica dos capacitores orgânicos transparentes

Com intuito de verificar as características de isolamento elétrico e capacitância dos filmes finos de PVA-3%pMEL 6P, capacitores orgânicos transparentes foram fabricados. Utilizando um substrato óxido condutor transparente (FTO), os filmes PVA-3%pMEL 6P/AgNWs apresentam uma configuração de capacitor de placas paralelas, podendo desempenhar simultaneamente funções eletrônicas e de fotoproteção contra raios UV. Como pode ser observado na Figura 4.17 (a), a densidade de corrente em função da tensão aplicada para os filmes finos de PVA e PVA-3%pMEL 6P são similares para tensões até 1,5 V, aumentando para 5 V a densidade de corrente para o PVA permanece em torno de $20\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ enquanto que para PVA-3%pMEL 6P foi observada uma densidade de corrente em torno de $27,5\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este efeito pode estar associado com a quantidade residual de espécies redox da melanina que não reagiram com as hidroxilas do PVA, favorecendo o aumento de condutividade da camada dielétrica devido as possíveis contribuições iônicas e eletrônicas originadas dessas espécies em diferentes estados de oxidação.

Em particular, a espécie semiquinona, que quando oxidada para quinona, pode liberar o radical livre presente em sua estrutura (WÜNSCHE et al., 2015).

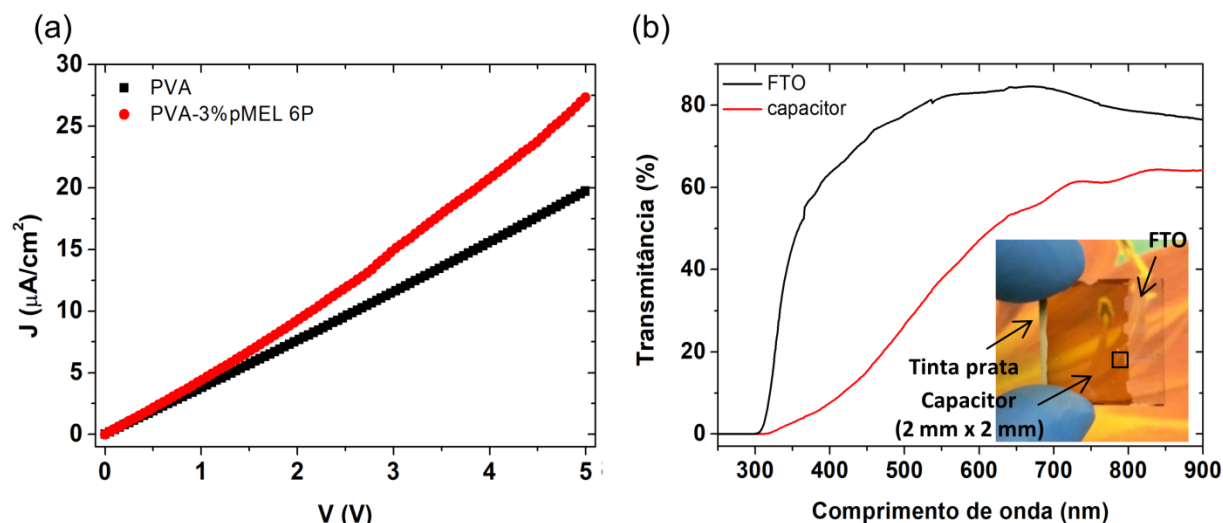


Figura 4.17 – Capacitores orgânicos transparentes utilizando FTO e AgNWs como eletrodos: (a) densidade de corrente (J) vs tensão (V); (b) comparativo entre a transmitância do FTO e do capacitor (fotografia real do capacitor inserida utilizando PVA-3%pMEL 6P, com área ativa de $0,04 \text{ cm}^2$).

A Figura 4.17 (b) mostra os espectros de transmitância para o FTO e para o capacitor fabricado utilizando o filme de PVA-3%pMEL 6P como dielétrico, é possível notar que o capacitor apresenta uma considerável transmitância na região do espectro visível, mesmo após a deposição da camada de PVA-3%pMEL 6P e AgNWs. Apesar do aumento de condutividade devido à quantidade residual de espécies redox da melanina, devido sua considerável transmitância, esse dispositivo pode ser utilizado em janelas inteligentes, atuando simultaneamente como capacitores e filtros UV.

A Figura 4.18 apresenta os valores de capacitância por unidade de área em função da frequência. Considerando os valores de capacitância por unidade de área em 1 Hz, para o PVA foi obtido um valor em torno de $300 \text{ nF}/\text{cm}^2$ enquanto que para PVA-3%pMEL 6P foi obtido $445 \text{ nF}/\text{cm}^2$. Em particular, para PVA-3%pMEL 6P é possível notar uma relaxação bem definida em 10^5 Hz , comportamento no qual pode estar diretamente associado com efeitos de polarização

eletrônica e iônica devido a quantidade residual de melanina na matriz polimérica. Neste caso, a contribuição eletrônica pode ter como origem a oxidação de espécies semiquinona, ao passo que a contribuição iônica pode estar associada com a presença de grupos COOH presente nos monômeros DHICA (WÜNSCHE et al., 2015). Além disso, grupos OH que não reagiram, originados das diferentes espécies redox da quantidade residual de melanina, também podem ter contribuído para essa relaxação. Esses grupos apresentam a característica de serem reorientados na presença de campos elétricos (BENVENHO et al., 2013).

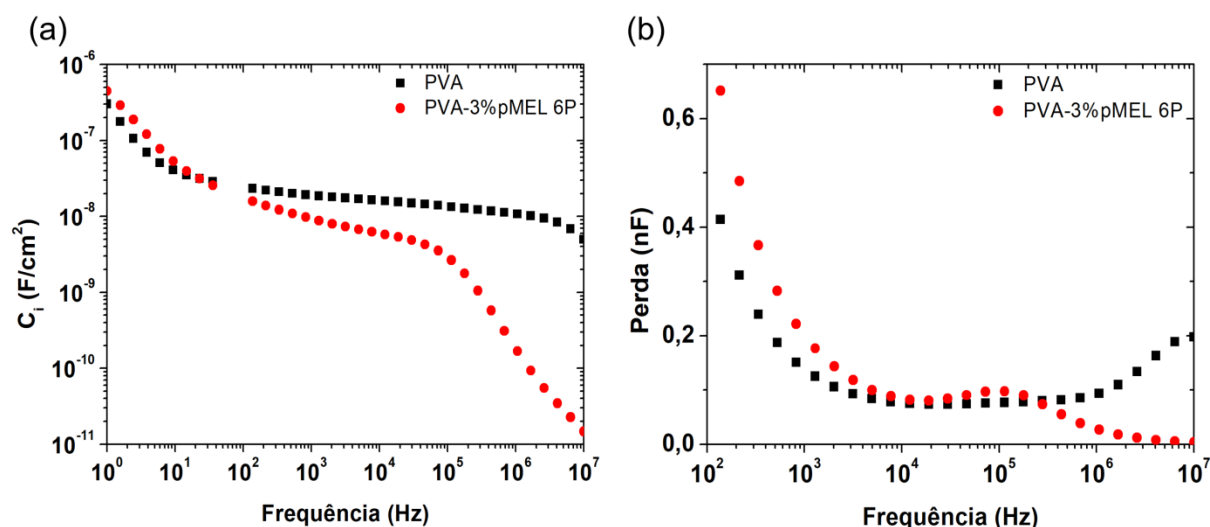


Figura 4.18 – (a) Capacitância por unidade de área em função da frequência; (b) perda dielétrica em função da frequência para FTO/PVA/AgNWs e FTO/PVA-3%pMEL 6P/AgNWs. Curvas obtidas em 0 V.

Na Figura 4.18 (b), é apresentada a perda dielétrica em função da frequência, ou seja, G/ω em função da frequência (onde G é a condutância e ω a frequência angular). Duas relaxações são observadas, a primeira aparece em torno de 10² - 10³ Hz para ambos os casos, a segunda é observada em 10⁵ Hz apenas para PVA-3%pMEL 6P. Essas relaxações estão associadas a intervalos característicos de estados interfaciais e contribuições polares (PETTY, 2007). Considerando a curva obtida para o PVA, a segunda relaxação não é evidente como a primeira, o que sugere apenas a contribuição de um estado de armadilhas de cargas. Este estado pode estar

associado com a presença de grupos cetonas ($C=O$) originado da oxidação de grupos OH , grupos $C=O$ possuem como característica a capacidade de aprisionar cargas de forma efetiva (BENVENHO et al., 2013; EL SHAFEE; NESSIM, 1995). No caso do PVA-3%pMEL 6P, as duas relaxações observadas podem estar associadas com diferentes estados de armadilhas de cargas. Além disso, o conteúdo residual de melanina com diferentes espécies redox que possivelmente não reagiram com o PVA também pode estar contribuindo para possíveis centros de defeitos. Cabe ressaltar também que, apesar de dois tratamentos térmicos realizados, um após a deposição do filme fino e outro após a deposição dos AgNWs, a água ainda pode estar presente nos filmes finos, podendo contribuir para o comportamento observado devido à sua característica polar (BENVENHO et al., 2013).

Sabendo as dimensões dos capacitores, foi possível calcular a constante dielétrica do material presente entre os eletrodos. A Figura 4.19 apresenta os valores de constante dielétrica em função da frequência para 0 V. Para o PVA foi considerado uma área ativa de $0,04 \text{ cm}^2$ e espessura de 695 nm, para PVA-3%pMEL 6P a mesma área ativa e espessura de 1,60 μm .

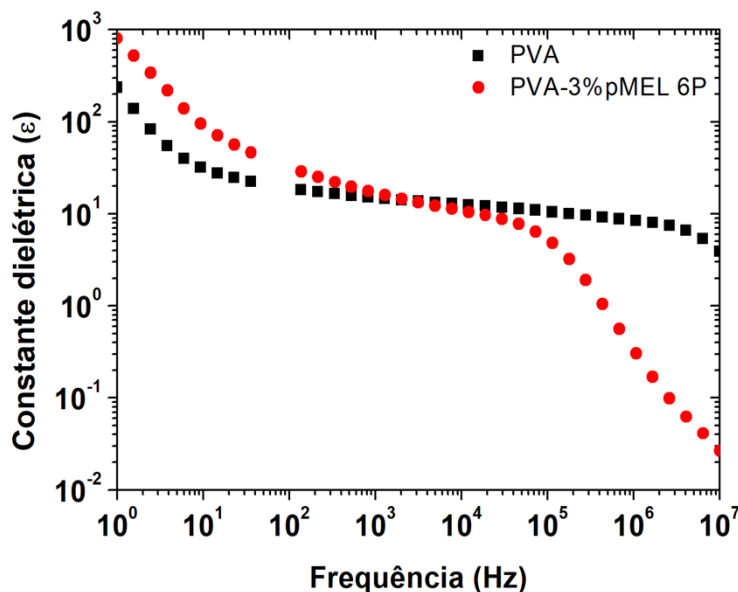


Figura 4.19 – Constante dielétrica em função da frequência obtida em 0 V para FTO/PVA/AgNWs e FTO/PVA-3%pMEL 6P/AgNWs.

O PVA possui constante dielétrica relativamente alta para um material dielétrico orgânico, segundo a literatura sua constante dielétrica varia entre 5 e 8 (SCHROEDER; MAJEWSKI; GRELL, 2005). A constante dielétrica relativamente alta do PVA reportado na literatura é atribuída principalmente à presença dos grupos OH, que se movem na presença de campo elétrico em temperatura ambiente (MACHADO; HUMMELGEN, 2012). A introdução de um agente reticulador deveria promover a ligação entre as cadeias poliméricas, reduzindo a capacidade dos grupos OH em se orientarem na presença de campo elétrico (BENVENHO et al., 2013). No entanto, na Figura 4.19 foi observado o efeito contrário, ou seja, a constante dielétrica aumentou consideravelmente com a presença da melanina, fato que também pode estar associado com o excesso de melanina e os respectivos efeitos de polarização devido o grande número de espécies redox da melanina que não reagiram com grupos OH do PVA.

4.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi demonstrado a fabricação de filmes finos de PVA com diferentes concentrações de melanina, sintetizada sob presença de oxigênio, para aplicações em filtros UV e capacitores orgânicos transparentes. Melaninas sintetizadas a 0 e 6 atm foram estudadas. A alta pressão de oxigênio reduz o tempo de síntese e resulta em um material com uma maior proporção de monômeros DHICA/DHI, resultando em excelente solubilidade em água. Foi investigado de forma sistemática o compromisso entre alta transparência e proteção contra raios UVA em função das concentrações de melanina. Filmes finos de PVA com apenas 3 % em peso de melanina sintetizada a 6 atm mostraram alta transparência na região visível e considerável desempenho de proteção contra raios UVA. Depositando nanofios de prata sobre a superfície do filme utilizando a técnica de *Mayer rod-coating*, praticamente 100 % da radiação UVA foi efetivamente bloqueada mantendo a alta transparência. A caracterização estrutural por FTIR mostrou que a interação entre melanina e PVA pode ocorrer devido às pontes de hidrogênio ou reações de esterificação. Além disso, utilizando um substrato óxido condutor transparente, os filmes finos exibem uma configuração de capacitor de placas paralelas. O conteúdo residual de melanina tem forte influência nas propriedades dielétricas associadas a efeitos de polarização originados de espécies de melanina redox que não reagiram com grupos OH de PVA.

Foi possível demonstrar que os filmes estudados podem funcionar simultaneamente como filtros UV e como capacitores orgânicos transparentes. Sua dupla função permite que os filmes sejam empregados em janelas inteligentes, desembaçadores ou ainda em sistemas ópticos multifuncionais.

REFERÊNCIAS

- BENVENHO, A. R. V. et al. Study of poly(3-hexylthiophene)/cross-linked poly(vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 21, p. 214509, 2013.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. Melanin synthesis under oxygen pressure. **Polymer International**, v. 65, n. 11, p. 1339–1346, 2016.
- CALVO, M. E.; CASTRO SMIRNOV, J. R.; MÍGUEZ, H. Novel approaches to flexible visible transparent hybrid films for ultraviolet protection. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 14, p. 945–956, 2012.
- ÇAY, A.; MIRAFTAB, M. Properties of electrospun poly(vinyl alcohol) hydrogel nanofibers crosslinked with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3140–3149, 2013.
- CHEN, C.-T. et al. Excitonic effects from geometric order and disorder explain broadband optical absorption in eumelanin. **Nature Communications**, v. 5, p. 3859, 2014.
- DAS, K. et al. Preparation and Characterization of Cross-Linked Starch/Poly(vinyl alcohol) Green Films with Low Moisture Absorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2176–2185, 2010.
- DICKERSON, R. R. et al. The Impact of Aerosols on Solar Ultraviolet Radiation and Photochemical Smog. **Science**, v. 278, n. 5339, p. 827–830, 1997.
- D'ISCHIA, M. et al. Melanins and melanogenesis: methods, standards, protocols. **Pigment Cell & Melanoma Research**, v. 26, n. 5, p. 616–633, 2013.
- DONG, H. et al. A Flexible and Thin Graphene/Silver Nanowires/Polymer Hybrid Transparent Electrode for Optoelectronic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 45, p. 31212–31221, 2016.
- DONG, W. et al. Enhanced thermal stability of poly(vinyl alcohol) in presence of melanin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1661–1668, 2014.
- EL SHAFEE, E.; NESSIM, R. L. The dielectric behaviour of temperature-induced crosslinking of Cr(III)-doped poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 1, p. 67–69, 1995.
- HU, X. et al. Highly aligned graphene oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposite fibers with high-strength, antiultraviolet and antibacterial properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 102, n. Supplement C, p. 297–304, 2017.
- ITO, S. A Chemist's View of Melanogenesis. **Pigment Cell & Melanoma Research**, v. 16, n. 3, p. 230–236, 2003.

- KUDO S.; OTSUKA E.; SUZUKI A. Swelling behavior of chemically crosslinked PVA gels in mixed solvents. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 18, p. 1978–1986, 2010.
- LANGLEY, D. P. et al. Silver nanowire networks: Physical properties and potential integration in solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 125, p. 318–324, 2014.
- LUU, Q. N. et al. Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 151–158, 2011.
- MACHADO, W. S.; HÜMMELGEN, I. A. Low-Voltage Poly(3-Hexylthiophene)/Poly(Vinyl Alcohol) Field-Effect Transistor and Inverter. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 59, n. 5, p. 1529–1533, 2012.
- MADARIA, A. R. et al. Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique. **Nano Research**, v. 3, n. 8, p. 564–573, 2010.
- MAURO, E. D. et al. Resistive switching controlled by the hydration level in thin films of the biopigment eumelanin. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 40, p. 9544–9553, 2016.
- MEREDITH, P. et al. Towards structure–property–function relationships for eumelanin. **Soft Matter**, v. 2, n. 1, p. 37–44, 2006.
- MEREDITH, P.; SARNA, T. The physical and chemical properties of eumelanin. **Pigment Cell & Melanoma Research**, v. 19, n. 6, p. 572–594, 2006.
- NARAYANAN D. L.; SALADI R. N.; FOX J. L. Ultraviolet radiation and skin cancer. **International Journal of Dermatology**, v. 49, n. 9, p. 978–986, 2010.
- PERESIN, M. S. et al. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, p. 40334, 2014.
- PETTY, M. C. **Molecular Electronics: From Principles to Practice**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- POWELL, M. R.; ROSENBERG, B. The nature of the charge carriers in solvated biomacromolecules. **Journal of bioenergetics**, v. 1, n. 6, p. 493–509, 1970.
- ROSENBERG, B.; POSTOW, E. Semiconduction in proteins and lipids - its possible biological importance. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 158, n. 1, p. 161–190, 1969.
- ROSSI, L. et al. Low voltage vertical organic field-effect transistor with polyvinyl alcohol as gate insulator. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 9, p. 094508, 2011.
- RUDKO, G. et al. Enhancement of polymer endurance to UV light by incorporation of semiconductor nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, p. 81, 2015.

SCHROEDER, R.; MAJEWSKI, L. A.; GRELL, M. High-Performance Organic Transistors Using Solution-Processed Nanoparticle-Filled High-k Polymer Gate Insulators. **Advanced Materials**, v. 17, n. 12, p. 1535–1539, 2005.

SHI, Y. et al. A disordered silver nanowires membrane for extraction and surface-enhanced Raman spectroscopy detection. **Analyst**, v. 139, n. 10, p. 2525–2530, 2014.

WANG, Y. et al. Strong nanocomposite reinforcement effects in poly(vinyl alcohol) with melanin nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 89, p. 72691–72698, 2015.

WANG, Y. et al. Simultaneous Enhancements of UV-Shielding Properties and Photostability of Poly(vinyl alcohol) via Incorporation of Sepia Eumelanin. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 2252–2258, 2016.

WANG, Y. et al. Enhanced Thermal Stability and UV-Shielding Properties of Poly(vinyl alcohol) Based on Esculetin. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 5, p. 1148–1157, 2017a.

WANG, Y. et al. A Novel UV-Shielding and Transparent Polymer Film: When Bio-inspired Dopamine-Melanin Hollow Nanoparticles Join Polymer. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.9, p. 36281–36289, 2017b.

WEI, B. et al. A highly conductive and smooth AgNW/PEDOT:PSS film treated by hot-pressing as electrode for organic light emitting diode. **Organic Electronics**, v. 43, p. 182–188, 2017.

WÜNSCHE, J. et al. Protonic and Electronic Transport in Hydrated Thin Films of the Pigment Eumelanin. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 2, p. 436–442, 2015.

XIE, S. et al. Graphene Oxide Transparent Hybrid Film and Its Ultraviolet Shielding Property. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 32, p. 17558–17564, 2015.

YANG, L. et al. Polydopamine Particles Reinforced Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with NIR Light Triggered Shape Memory and Self-Healing Capability. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, p. 1700421, 2017.

CAPÍTULO 5

**PROPIEDADES ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE PVA
UTILIZANDO MELANINA COMO AGENTE RETICULADOR**

5.1 INTRODUÇÃO

Devido à sua flexibilidade mecânica e baixa constante dielétrica, materiais poliméricos são de grande interesse em dispositivos eletrônicos, em especial, como camada dielétrica em transistores de efeito de campo (YOON et al., 2006). Neste contexto, um dos polímeros que chama atenção é o PVA devido ao seu baixo custo, alta solubilidade em água, compatibilidade com diferentes substratos e constante dielétrica entre 5 e 8 (SCHROEDER; MAJEWSKI; GRELL, 2005). O PVA tem sido frequentemente utilizado como camada dielétrica em transistores de efeito de campo (YOON et al., 2006; MACHADO; HUMMELGEN, 2012; ROSSI et al., 2011). No entanto, sua capacidade de isolamento elétrico pode ser comprometida devido à possibilidade de reorientação de seus grupos polares na presença de campos elétricos (BENVENHO et al., 2013). Este efeito é minimizado através de processos de reticulação, devido à ligação de suas cadeias poliméricas através da inserção de um material que atua como agente reticulador.

Entre os processos de reticulação do PVA, a reticulação utilizando dicromato de amônio é um dos mais reportados para aplicações em transistores de efeito de campo (KVITSCHAL; CRUZ-CRUZ; HÜMMELGEN, 2015; NAWAZ et al., 2015, 2016; NAWAZ; KUMAR; HÜMMELGEN, 2017). Neste processo, a introdução do dicromato de amônio seguido por um tratamento UV oxida parte de grupos OH do PVA em cetonas ($C=O$), permitindo sua ligação com íons do dicromato de amônio (GRIMM; HILKE; SCHARRER, 1983). O trabalho de Machado et al. (MACHADO; HUMMELGEN, 2012) mostrou que a capacidade de isolamento elétrico utilizando este processo é melhorada em até 100 vezes, mantendo os valores de constante dielétrica e capacitância por unidade de área muito próximos ao do PVA sem agente reticulador. Recentemente, Nawaz et al. (NAWAZ et al., 2015) mostrou que além do processo de reticulação,

uma possível funcionalização da superfície do dielétrico utilizando surfactantes pode favorecer um aumento de capacitância preservando o isolamento elétrico, devido a passivação de armadilhas de cargas em sua superfície. Apesar dos bons resultados utilizando um processo de reticulação simples, o dicromato de amônio é muito prejudicial à saúde. É um componente inorgânico e inflamável, sua exposição pode causar irritação à pele e olhos. Quando aquecido, exala vapores que podem gerar inflamações nos pulmões e mucosas nasais, além disso, a exposição prolongada pode causar diversos tipos de câncer (ACAR; MALKOC, 2004).

Além do dicromato de amônio, existem outros materiais que podem ser utilizados como agentes reticuladores para o PVA. Alguns deles naturais como, por exemplo, a celulose (PERESIN et al., 2014), o alginato de sódio e a quitosana (KAMOUN; KENAWY; CHEN, 2017); outros sintéticos como nanopartículas (RUDKO et al., 2015), o PVP (polivinilpirrolidona) e o PEG (polietilenoglicol) (KAMOUN et al., 2015). A melanina é outro material que também vem sendo muito utilizado em blendas poliméricas de PVA para fabricação de filtros UV (WANG et al., 2015, 2016, 2017). Entretanto, apesar da ampla gama de materiais para a reticulação do PVA, na maioria dos casos este processo é realizado com intuito de aumentar a biocompatibilidade do PVA, ou com objetivo de promover uma função biológica específica ou ainda de melhorar suas propriedades mecânicas.

Desta forma, existe uma ausência de trabalhos relacionados à melhora das propriedades de isolamento elétrico do PVA para aplicações na eletrônica orgânica. Assim, neste capítulo foi explorada a possibilidade de utilizar a melanina como agente reticulador do PVA com intuito de promover uma melhora nas suas propriedades de isolamento elétrico e, conseqüentemente, diminuir sua toxicidade quando comparado com o tradicional processo de reticulação utilizando dicromato de amônio. A melanina é um material que possui grande interesse científico e

tecnológico pelo fato de ser um pigmento de origem natural e solúvel em água. Foram utilizadas diferentes porcentagens de melanina, sintetizada a partir da oxidação do L-DOPA com hidróxido de amônio na presença de pressão de oxigênio de 6 atm (BRONZE-UHLE et al., 2016). A alta pressão de oxigênio aumenta a quantidade de ácidos carboxílicos no material devido ao aumento na proporção de monômeros DHICA/DHI, que favorece sua alta solubilidade em água e pode possibilitar uma melhor interação com o PVA. Filmes finos utilizando diferentes porcentagens de melanina foram depositados, suas características ópticas, morfológicas e elétricas foram avaliadas em função de cada porcentagem.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os materiais utilizados, deposição de filmes finos e técnicas de caracterização utilizadas neste capítulo.

5.2.1 Melanina utilizada

A melanina utilizada é solúvel em água e originada da oxidação do L-DOPA com hidróxido de amônio na presença com pressão de oxigênio de 6 atm (MEL 6P). A síntese foi descrita no Capítulo 4. Maiores detalhes também podem ser encontrados no trabalho de Bronze-Uhle et al. (BRONZE-UHLE et al., 2016).

5.2.2 Deposição dos filmes finos de PVA e PVA-MEL

A preparação das soluções de PVA e PVA-MEL utilizadas na fabricação dos filmes finos está descrita em detalhes no Capítulo 4. No presente estudo, foram utilizadas diferentes porcentagens de melanina considerando o peso total da solução. Porcentagens de 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1 %, 3 % e 5 % foram utilizadas na matriz polimérica de PVA (60 mg/ml).

A deposição dos filmes finos foi realizada pela técnica de *spin-coating*. Inicialmente, 200 µL de solução foram depositadas em substratos de vidro (2,5 cm x 1,5 cm) previamente limpos seguindo a mesma rotina de limpeza utilizada no Capítulo 2. Para as deposições foi utilizado a velocidade de 2000 rpm durante 60 s. Em seguida, os filmes foram submetidos a um tratamento UV (350 nm, 30 W) durante 10 minutos para promover a formação de radicais e favorecer a reticulação das cadeias poliméricas devido à presença da melanina. Neste processo, as amostras foram posicionadas a 3 cm da lâmpada. Após o tratamento UV, os filmes foram submetidos a tratamento térmico de 80 °C a 1 °C/min durante 2 h.

5.2.3 Deposição dos eletrodos

A deposição dos eletrodos foi realizada utilizando a técnica de evaporação térmica. Maiores detalhes sobre o sistema de deposição podem ser encontrados no Capítulo 2. Eletrodos de alumínio foram depositados sobre substratos de vidro (2,5 cm x 1,5 cm) previamente limpos, em seguida os filmes de PVA e PVA-MEL foram depositados como especificado anteriormente. Após a deposição dos filmes, eletrodos de alumínio foram novamente depositados, resultando em uma configuração de capacitor de placas paralelas com área ativa de $0,04 \text{ cm}^2$. Cada substrato possui 4 capacitores. Os eletrodos depositados possuem espessura de aproximadamente 100 nm.

5.2.4 Caracterizações

Medidas de transmitância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo UV mini-1240 da marca Shimadzu com possibilidade de varredura de 190 nm até 1100 nm. A caracterização morfológica dos filmes finos foi realizada através de microscopia óptica confocal utilizando o microscópio Leica DCM 3D.

A caracterização elétrica dos capacitores de placas paralelas foi realizada utilizando a plataforma de caracterização Paios, da Fluxim. Foram realizadas medidas de densidade de corrente em função da tensão e capacitância em função da frequência para avaliação da constante dielétrica. Tensões entre 0 a 5 V e frequências de 1 a 10^7 Hz foram utilizadas

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os principais resultados obtidos durante o estudo de reticulação do PVA utilizando diferentes porcentagens de melanina.

5.3.1 Caracterização óptica

A Figura 5.1 apresenta o espectro de transmitância dos filmes com diferentes porcentagens de melanina na matriz polimérica de PVA. É possível notar que a transmitância diminui com o aumento da porcentagem de melanina no PVA. Na região entre 900 - 500 nm, a transmitância dos filmes finos com porcentagens de até 1 % não sofre consideráveis alterações. No entanto, é possível observar que para os filmes finos com porcentagens de 3 % e 5 % a transmitância diminui de forma mais acentuada, principalmente, para 5 %.

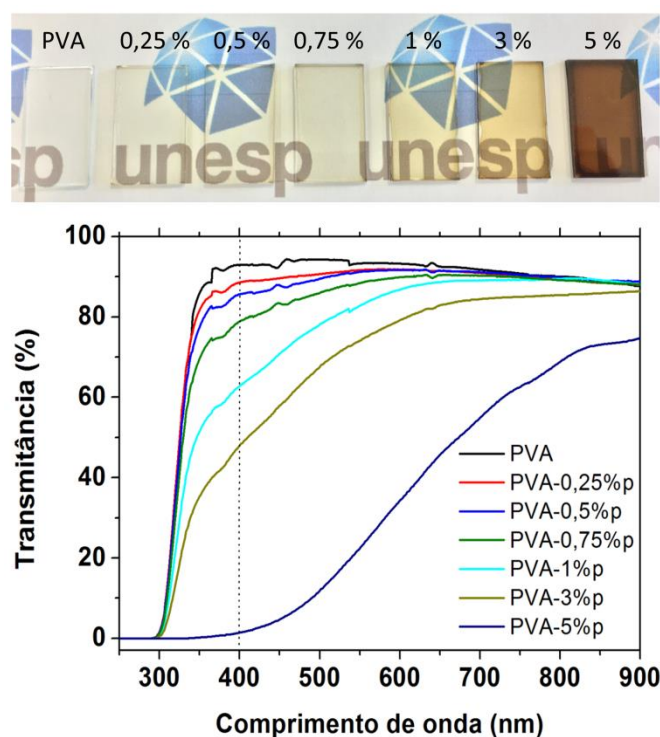


Figura 5.1 – Fotografias e espectro de transmitância para filmes finos de PVA com diferentes porcentagens de MEL 6P.

Considerando a região abaixo de 400 nm, região onde a melanina apresenta uma absorção característica, é possível notar que essa absorção ocorre de forma efetiva apenas para a porcentagem de 5 %.

No entanto, a transmitância dos filmes finos apresentados diminui conforme a porcentagem de melanina na matriz polimérica de PVA aumenta. Apesar da diferença significativa quando a porcentagem aumenta para 5 %, é possível considerar que em todos os casos os filmes apresentam uma transmitância considerável na região do espectro visível. Desta forma, além de transistores de efeito de campo, os filmes finos obtidos também podem ser aplicados em dispositivos optoeletrônicos.

5.3.2 Caracterização morfológica

A Figura 5.2 apresenta as imagens de topografia 3 D obtidas para os filmes finos de PVA. Na Figura 5.2 (a) para uma área de 80 μm x 80 μm , foi obtido um valor de rugosidade quadrática média de $1,6 \pm 0,2$ nm, enquanto que a espessura média foi de 438 ± 12 nm, Figura 5.2 (b).

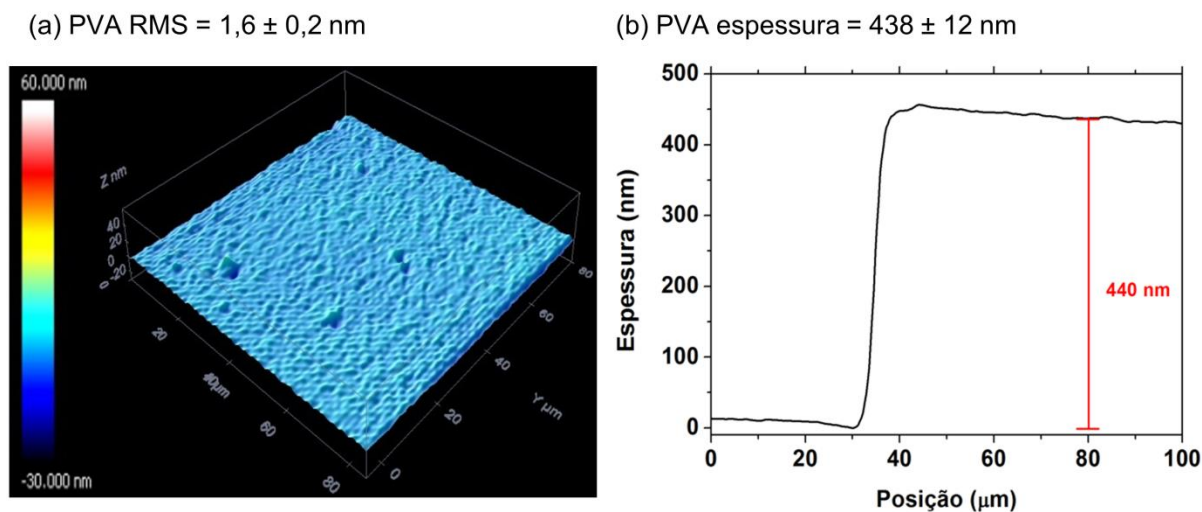
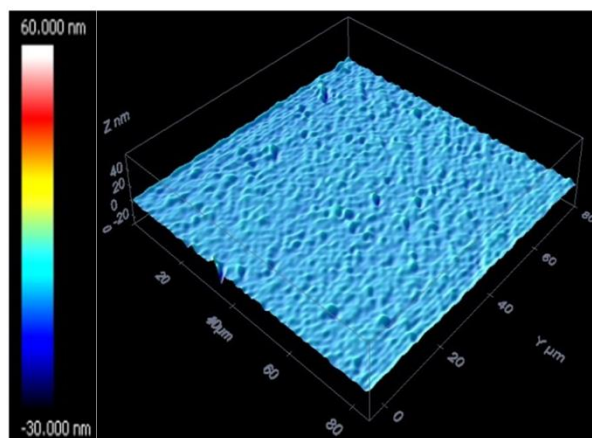
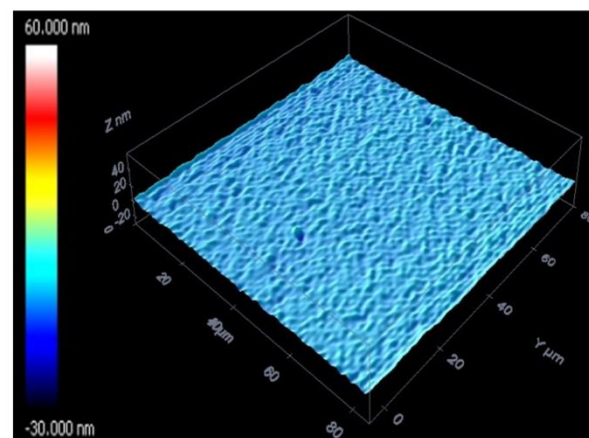


Figura 5.2 – Microscopia óptica confocal para filmes finos de PVA: (a) topografia 3D de superfície; (b) perfil de espessura.

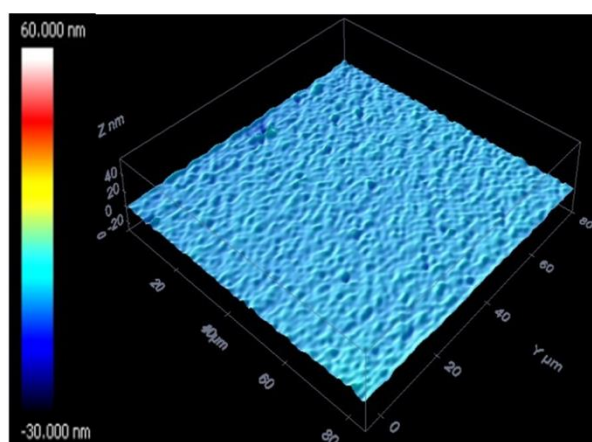
(a) PVA-0,25%pMEL 6P RMS = $1,5 \pm 0,1$ nm



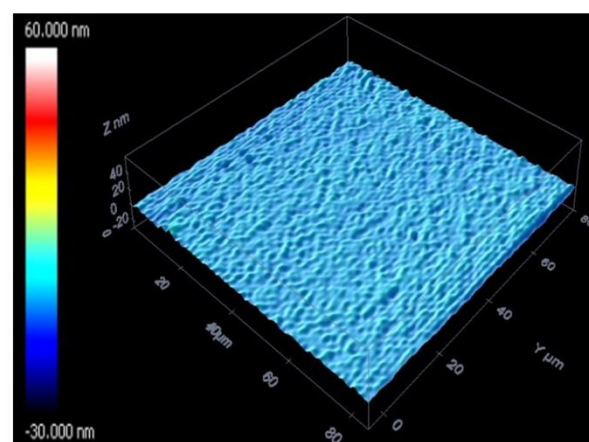
(b) PVA-0,5%pMEL 6P RMS = $1,5 \pm 0,1$ nm



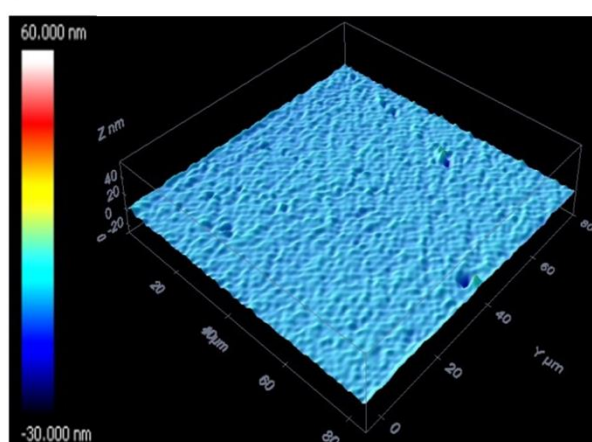
(c) PVA-0,75%pMEL 6P RMS = $1,7 \pm 0,2$ nm



(d) PVA-1%pMEL 6P RMS = $1,6 \pm 0,2$ nm



(e) PVA-3%pMEL 6P RMS = $1,8 \pm 0,3$ nm



(f) PVA-5%pMEL 6P RMS = $19,3 \pm 5,2$ nm

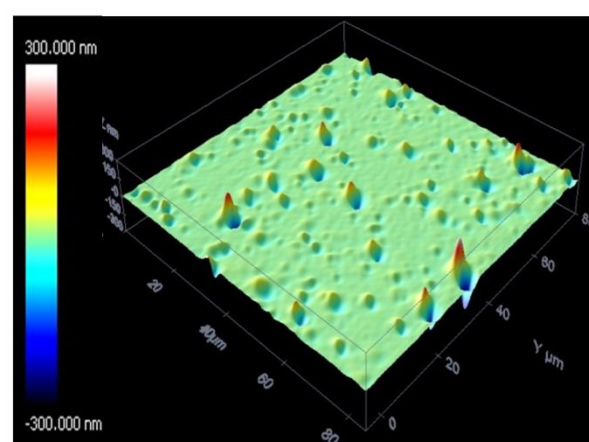


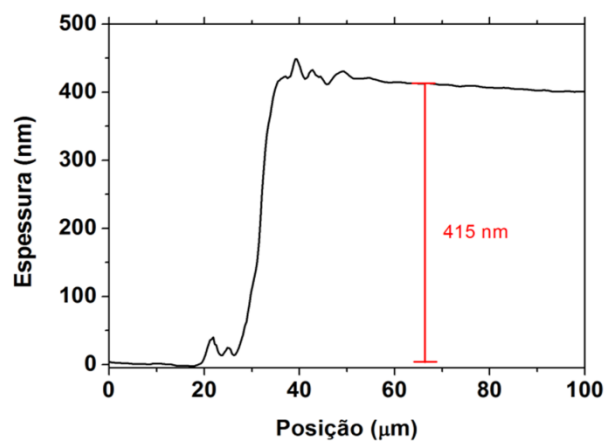
Figura 5.3 – Topografia 3D de superfície obtida por microscopia óptica confocal para diferentes porcentagens de MEL 6P: (a) PVA-0,25%pMEL 6P; (b) PVA-0,5%pMEL 6P; (c) PVA-0,75%pMEL 6P; (d) PVA-1%pMEL 6P; (e) PVA-3%pMEL 6P; (f) PVA-5%pMEL 6P.

A Figura 5.3 apresenta as topografias 3D de superfície para todas as porcentagens de melanina investigadas, é possível notar que para porcentagens de até 3 % não houve mudança significativa na rugosidade quadrática média de superfície. No entanto, para 5 % a rugosidade aumenta de forma expressiva, este efeito pode estar associado com a falta de solubilidade da solução devido a quantidade considerável de melanina utilizada nesta porcentagem.

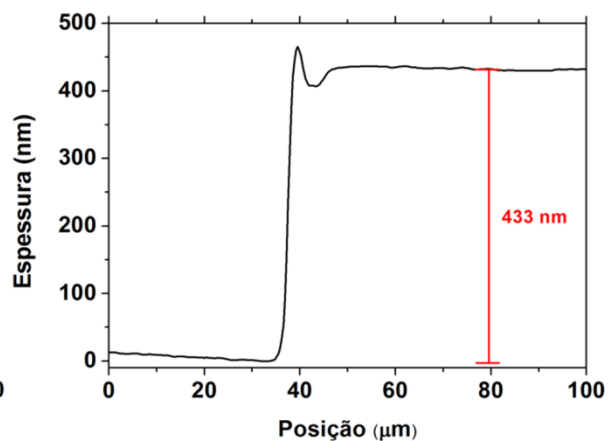
Entretanto, para as demais porcentagens a rugosidade de manteve praticamente constante, efeito que pode estar associados a dois fatores: a alta velocidade do *spin-coating* utilizada na deposição dos filmes finos (2000 rpm), e o efeito da pressão de oxigênio de 6 atm utilizada durante a síntese da melanina. A alta velocidade de deposição associada com a boa solubilidade da melanina pode ter corroborado para a obtenção de filmes finos com valores rms praticamente constantes. Valores baixos de rugosidade quadrática média são importantes para a camada dielétrica de um transistor, a alta rugosidade desta camada pode influenciar diretamente nas camadas subsequentes dos dispositivos, podendo gerar, por exemplo, curto-circuito do eletrodo intermediário com um eletrodo topo, numa configuração vertical.

A espessura de cada filme é apresentada na Figura 5.4. As espessuras foram obtidas através de microscopia óptica confocal. Diferente dos resultados apresentados na Figura 5.3, os valores de espessura obtidos não permaneceram constantes em função da porcentagem de melanina introduzida na matriz polimérica de PVA. As espessuras obtidas foram 417 ± 5 nm, 432 ± 8 nm, 431 ± 10 nm, 429 ± 10 nm, 633 ± 13 nm e $1,78 \pm 0,1$ μ m, para as respectivas porcentagens de melanina. Desta forma é possível concluir que para porcentagens até 1 % os valores de espessura apresentaram um leve aumento, entre 400 nm e 430 nm. Para filmes com porcentagens maiores, 3 % e 5 %, a espessura aumentou consideravelmente em função da quantidade de melanina na matriz.

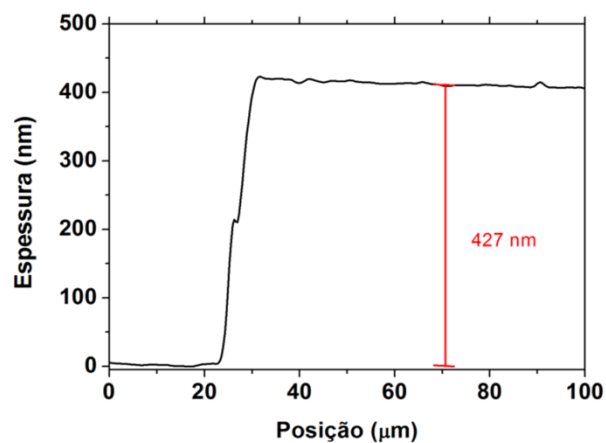
(a) PVA-0,25%pMEL 6P



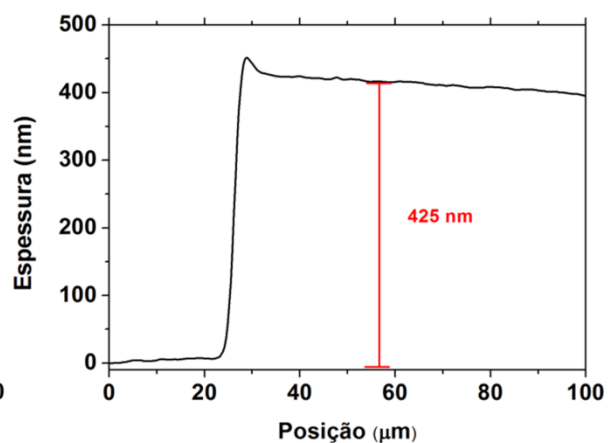
(b) PVA-0,5%pMEL 6P



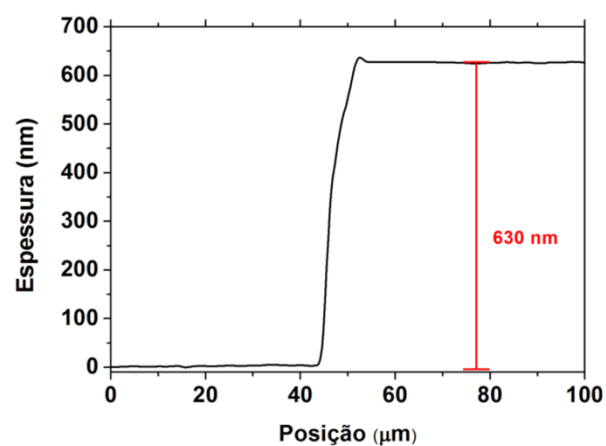
(c) PVA-0,75%pMEL 6P



(d) PVA-1%pMEL 6P



(e) PVA-3%pMEL 6P



(f) PVA-5%pMEL 6P

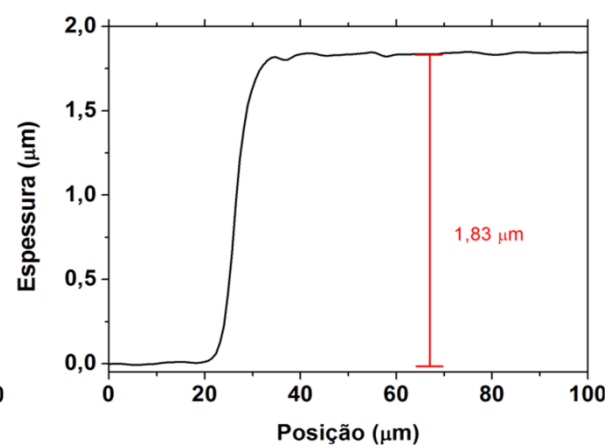


Figura 5.4 – Perfil de espessura obtido por microscopia óptica confocal para diferentes porcentagens de MEL 6P: (a) PVA-0,25%pMEL 6P; (b) PVA-0,5%pMEL 6P; (c) PVA-0,75%pMEL 6P; (d) PVA-1%pMEL 6P; (e) PVA-3%pMEL 6P; (f) PVA-5%pMEL 6P.

5.3.3 Caracterização elétrica

Com intuito de verificar a reticulação da matriz polimérica de PVA em função da porcentagem de melanina, capacitores de placas paralelas foram fabricados utilizando os filmes finos de PVA e PVA-MEL 6P como dielétrico. Curvas de densidade de corrente (J) em função da tensão (V) foram realizadas, a Figura 5.5 (a) mostra as curvas obtidas.

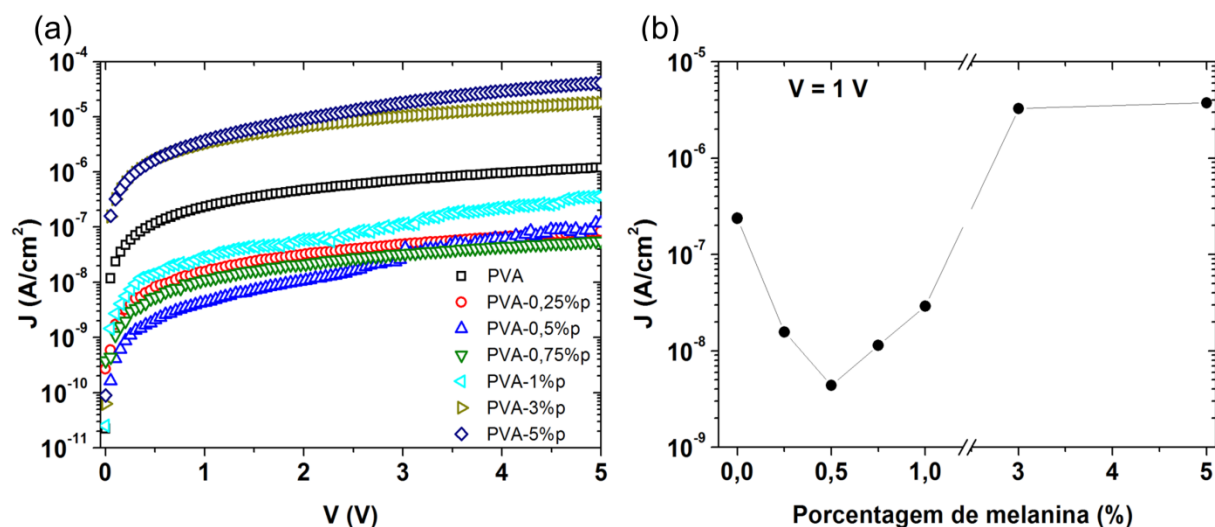


Figura 5.5 – Curvas J vs V para dispositivos Al/ PVA ou (PVA-MEL)/Al: (a) densidade de corrente (J) em função da tensão (V); (b) densidade de corrente (J) em função da porcentagem de melanina para 1 V.

Como mostra a Figura 5.5 (a), a porcentagem de 0,5 % de melanina forneceu a menor densidade de corrente quando comparada com as demais porcentagens. Comparada com o PVA, para voltagens de até 3 V, a diferença na densidade de corrente chega próxima a duas ordens de magnitude. Para tensões entre 3 - 5 V essa diferença cai para aproximadamente uma ordem.

Na Figura 5.5 (b) é possível comparar as densidades de corrente em função da porcentagem de melanina na camada polimérica de PVA para 1 V. Para as porcentagens de 3 % e 5 %, a densidade de corrente é uma ordem de magnitude maior quando comparado com o PVA. Além disso, é possível notar que comparando a porcentagem de 0,5 % com a de 3%, a diferença na densidade de corrente é de três ordens de magnitude. A porcentagem de 0,5 % apresentou o

melhor resultado em termos de menor densidade de corrente, corroborando para uma possível reticulação da matriz polimérica de PVA. Foi observado que a corrente aumentou significativamente para porcentagens maiores, principalmente para filmes com 3 % e 5 %. Este efeito pode estar associado com a quantidade residual de melanina utilizada na matriz polimérica e à disponibilidade de suas espécies redox, as quais podem levar a um aumento da corrente devido à presença de radicais livres. Como já abordado nos capítulos anteriores, a melanina possui diversas espécies redox em diferentes estados de oxidação, dentre elas, a semiquinona possui um radical livre em sua estrutura e sua oxidação para a forma quinona pode liberar este radical. A reticulação das cadeias poliméricas de PVA devido à introdução da melanina pode ocorrer através de pontes de hidrogênio (WANG et al., 2015) ou por mecanismos de esterificação (ÇAY; MOHSEN MIRAFATAB, 2013; PERESIN et al., 2014). Mesmo que a reticulação das cadeias poliméricas aconteça para porcentagens maiores, a quantidade residual de espécies redox aumenta em função da porcentagem de melanina e, como consequência, a densidade de corrente.

A Figura 5.6 (a) compara as curvas de densidade de corrente em função da tensão para os processos de reticulação do PVA utilizando a melanina e o dicromato de amônio. Para tensões de até 2,5 V, a reticulação realizada com melanina fornece uma menor densidade de corrente, no entanto, para tensões maiores a densidade de corrente é menor no PVA reticulado pelo dicromato de amônio. Além disso, mesmo após um tratamento térmico de 120 °C por 40 min para eliminar água residual do filme fino, a densidade de corrente foi mantida com a mesma ordem de magnitude. Apesar de pequenas variações, de forma geral as densidades de corrente são similares, evidenciando que a reticulação do PVA utilizando melanina pode substituir de forma efetiva a reticulação obtida através do dicromato de amônio.

A capacitância média por unidade de área obtida foi de $27 \pm 2 \text{ nF/cm}^2$ e $18 \pm 1 \text{ nF/cm}^2$, para o PVA e PVA-0,5%pMEL 6P. Esses valores estão próximos aos obtidos na literatura para o PVA reticulado com dicromato de amônio (MACHADO; HUMMELGEN, 2012).

A Figura 5.6 (b) apresenta a constante dielétrica para os diferentes casos em função da frequência. Sabendo-se as especificações geométricas do capacitor, espessura e capacitância do material dielétrico é possível calcular a constante dielétrica do material (equação 8). A análise da constante dielétrica em função da frequência permite concluir qual processo resulta na melhor reticulação da estrutura polimérica. A diminuição da constante dielétrica indica uma redução na mobilidade de grupos OH em função do campo elétrico, como uma consequência de uma reticulação mais efetiva (BENVENHO et al., 2013; MACHADO; HUMMELGEN, 2012).

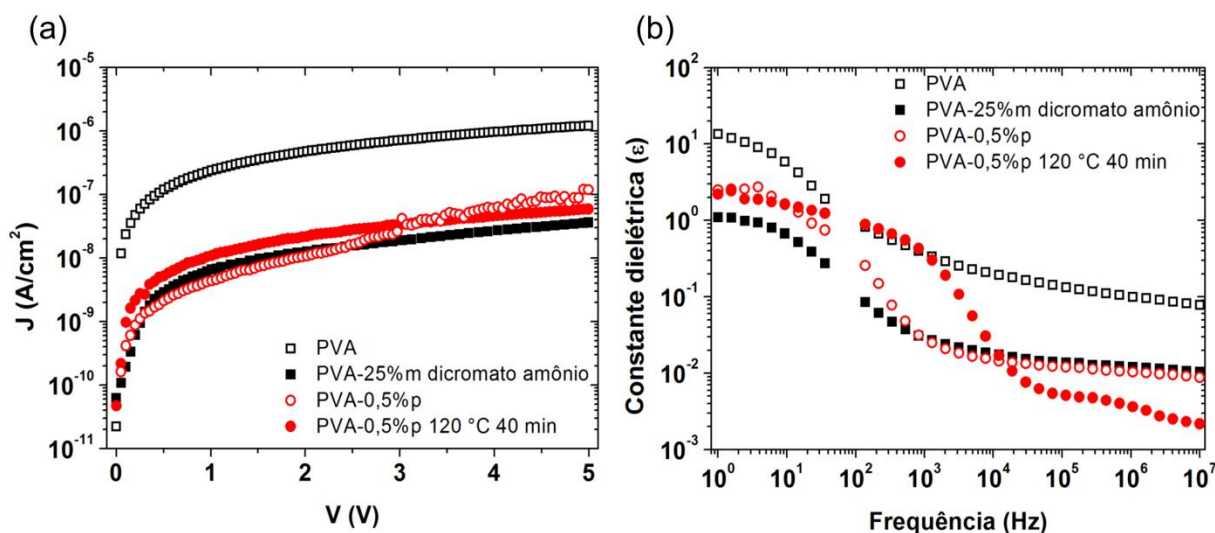


Figura 5.6 – Comparação entre a reticulação do PVA utilizando melanina e utilizando dicromato de amônio: (a) curvas de densidade de corrente (J) em função da tensão (V); (b) constante dielétrica em função da frequência.

Como observado na Figura 5.6 (b), a constante dielétrica em função da frequência para ambos os processos de reticulação apresenta uma similaridade significativa. É possível observar também que após o tratamento térmico de 120 °C por 40 min, a constante dielétrica não varia de forma expressiva, porém, a relaxação no regime de baixas frequências é deslocada para

frequências maiores; efeito que pode estar relacionado com a diminuição de água do filme ou ainda a processos de oxidação de grupos OH do PVA para cetonas devido à temperatura de tratamento térmico.

O tratamento térmico de 120 °C durante 40 min é o mesmo utilizado após a deposição de AgNWs utilizando a técnica de *Mayer rod-coating*. Na Figura 5.6 foi possível observar que este tratamento não altera de forma significativa as propriedades de isolamento elétrico do PVA reticulado com a melanina, podendo também ser utilizado como camada dielétrica nos transistores VOFETs fabricados no Capítulo 2 deste trabalho.

5.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi considerada a utilização da melanina para reticulação do PVA para possíveis aplicações em transistores. Diferentes porcentagens de melanina foram estudadas considerando as características ópticas, morfológicas e elétricas. A melanina utilizada foi sintetizada através da oxidação do L-DOPA sob pressão de oxigênio de 6 atm.

Os filmes finos estudados apresentaram alta transmitância óptica na região do espectro visível, além disso, os resultados morfológicos obtidos através de microscopia óptica confocal mostraram que a rugosidade quadrática média de superfície não é influenciada de forma significativa para porcentagens de até 3 %. As espessuras dos filmes finos também foram avaliadas, foi observado que para porcentagens de até 1 % não houve variações significativas, confirmando a boa solubilidade em água da melanina sintetizada.

Por fim, filmes finos com 0,5 % de melanina apresentaram uma redução na densidade de corrente próxima a duas ordens de magnitude em comparação com os filmes finos de PVA. Este resultado se mostrou equivalente à densidade de corrente obtida com filmes finos de PVA reticulados utilizando dicromato de amônio, processo de reticulação do PVA tradicionalmente utilizado na literatura. Em contrapartida, o isolamento elétrico para porcentagens maiores, a partir de 1%, é prejudicado devido à quantidade residual de espécies redox da melanina que possuem radicais livres. Assim, para aplicações como camada dielétrica em transistores de efeito de campo, os filmes finos com porcentagem de 0,5 % podem ser mais interessantes devido a menor densidade de corrente e capacitância por unidade de área similar ao PVA. Desta forma, o processo de reticulação do PVA utilizando a melanina possibilita novos caminhos para o uso do PVA reticulado como camada dielétrica em transistores, além de favorecer a implementação de novas interfaces devido a sua alta biocompatibilidade.

REFERÊNCIAS

- ACAR, F. N.; MALKOC, E. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis* L. **Bioresource Technology**, v. 94, n. 1, p. 13–15, 2004.
- BENVENHO, A. R. V. et al. Study of poly(3-hexylthiophene)/cross-linked poly(vinyl alcohol) as semiconductor/insulator for application in low voltage organic field effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 21, p. 214509, 2013.
- BRONZE-UHLE, E. S. et al. Melanin synthesis under oxygen pressure. **Polymer International**, v. 65, n. 11, p. 1339–1346, 2016.
- ÇAY, A.; MOHSEN MIRAFATAB. Properties of electrospun poly(vinyl alcohol) hydrogel nanofibers crosslinked with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3140–3149, 2013.
- GRIMM, L.; HILKE, K.-J.; SCHARRER, E. The Mechanism of the Cross Linking of Poly(Vinyl Alcohol) by Ammonium Dichromate with U.V.-Light. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, n. 8, p. 1767–1771, 1983.
- KAMOUN, E. A. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 1–14, 2015.
- KAMOUN, E. A.; KENAWY, E.-R. S.; CHEN, X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. **Journal of Advanced Research**, v. 8, n. 3, p. 217–233, 2017.
- KVITSCHAL, A.; CRUZ-CRUZ, I.; HÜMMELGEN, I. A. Copper phthalocyanine based vertical organic field effect transistor with naturally patterned tin intermediate grid electrode. **Organic Electronics**, v. 27, p. 155–159, 2015.
- MACHADO, W. S.; HUMMELGEN, I. A. Low-Voltage Poly(3-Hexylthiophene)/Poly(Vinyl Alcohol) Field-Effect Transistor and Inverter. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 59, n. 5, p. 1529–1533, 2012.
- NAWAZ, A. et al. Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 26530–26534, 2015.
- NAWAZ, A. et al. High mobility organic field-effect transistors based on defect-free regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). **Organic Electronics**, v. 38, p. 89–96, 2016.
- NAWAZ, A.; KUMAR, A.; HÜMMELGEN, I. A. Ultra-high mobility in defect-free poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) field-effect transistors through supra-molecular alignment. **Organic Electronics**, v. 51, p. 94–102, 2017.

PERESIN, M. S. et al. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: Water interactions and thermomechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, p. 40334, 2014.

ROSSI, L. et al. Low voltage vertical organic field-effect transistor with polyvinyl alcohol as gate insulator. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 9, p. 094508, 2011.

RUDKO, G. et al. Enhancement of polymer endurance to UV light by incorporation of semiconductor nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 81, 2015.

SCHROEDER, R.; MAJEWSKI, L. A.; GRELL, M. High-Performance Organic Transistors Using Solution-Processed Nanoparticle-Filled High-k Polymer Gate Insulators. **Advanced Materials**, v. 17, n. 12, p. 1535–1539, 2005.

WANG, Y. et al. Strong nanocomposite reinforcement effects in poly(vinyl alcohol) with melanin nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 89, p. 72691–72698, 2015.

WANG, Y. et al. Simultaneous Enhancements of UV-Shielding Properties and Photostability of Poly(vinyl alcohol) via Incorporation of Sepia Eumelanin. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 2252–2258, 2016.

WANG, Y. et al. A Novel UV-Shielding and Transparent Polymer Film: When Bio-inspired Dopamine-Melanin Hollow Nanoparticles Join Polymer. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 36281-36289, 2017.

YOON, M.-H. et al. Gate Dielectric Chemical Structure–Organic Field-Effect Transistor Performance Correlations for Electron, Hole, and Ambipolar Organic Semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 39, p. 12851–12869, 2006.

CONCLUSÕES GERAIS A RESPEITO DO TRABALHO

Neste trabalho foi explorado o uso de materiais como o álcool polivinílico, melanina e nanofios de prata em diversas aplicações na eletrônica orgânica. A substituição de materiais inorgânicos por poliméricos e nanomateriais, permite a redução de custos nos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos, além da possibilidade de construir os mesmos em substratos flexíveis. Através da otimização da camada dielétrica de álcool polivinílico reticulado com dicromato de amônio e, do estudo sistemático para a obtenção do eletrodo intermediário de nanofios de prata utilizando *Mayer rod-coating*, foi possível obter transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical com características operacionais comparáveis ao atual estado da arte.

Além dos polímeros e semicondutores orgânicos baseados em moléculas pequenas conjugadas, os corantes naturais são materiais promissores para o desenvolvimento de dispositivos seguindo a perspectiva da eletrônica orgânica. Dentre eles, a melanina merece considerável destaque por apresentar características peculiares, além da sua alta biocompatibilidade. A dificuldade de processamento no passado possibilitou o desenvolvimento de novas rotas sintéticas resultando em melaninas com alta solubilidade em diferentes solventes. Neste trabalho, utilizando melaninas com alta solubilidade em DMSO foi possível obter filmes finos com alta qualidade resultando na fabricação de transistores eletroquímicos. Além disso, foi realizado um estudo de condutividade para diferentes condições de umidade relativa e pHs, os resultados obtidos mostraram evidências que a reação de comproporcionamento governa a sua dependência eletrônica em função da umidade.

Utilizando melaninas com alta solubilidade em água, a possibilidade de fabricar filmes finos com diferentes porcentagens de melanina através de uma matriz de álcool polivinílico,

também foi explorada. Os resultados obtidos mostraram que dependendo da porcentagem, a melanina pode desempenhar diferentes funções como, por exemplo, eficiente proteção contra radiação UV ou ainda como um agente reticulador orgânico das cadeias poliméricas do álcool polivinílico. A reticulação do álcool polivinílico utilizando melanina para aplicação na eletrônica orgânica é uma vertente bastante inovadora que possibilita a substituição do dicromato de amônio, tradicional agente reticulador. Desta forma, o uso da melanina mostra ser uma alternativa bastante interessante para a redução de custos na fabricação de dispositivos eletrônicos, além disso, sua alta solubilidade abre novos caminhos para interfaces biológicas-eletrônicas totalmente compatíveis e multifuncionais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fabricar VOFETs em substratos flexíveis utilizando AgNWs obtidos pela técnica de *Mayer rod-coating*;
- Realizar testes de longo período de exposição à radiação UV nos filtros fabricados;
- Utilizar melaninas sintetizadas com diferentes pressões de oxigênio na matriz de PVA e verificar sua influência na reticulação;
- Fabricar VOFETs utilizando a melanina como agente reticulador da camada dielétrica.

APÊNDICE A – DETALHES ADICIONAIS SOBRE A CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Neste apêndice serão apresentados detalhes adicionais acerca das curvas I vs V, do sistema de resistência de folha e do sistema de caracterização convencional de transistores. Cabe ressaltar, que todos os softwares foram desenvolvidos pelo autor. Esses sistemas de medidas foram utilizados nos Capítulos 2, 4 e 5.

A1. Curvas I vs V de dois terminais

As curvas I vs V de dois terminais foram realizadas utilizando um *source-metter* (Keithley 2400-C) interfaceado com um software desenvolvido na plataforma Agilent VEE Pro 9.2. A Figura A1 mostra a interface do software desenvolvido, o software possibilita o controle de parâmetros como tensão inicial e final, taxa de varredura e corrente máxima de proteção. As medidas foram realizadas utilizando uma gaiola de Faraday conectada por cabos BNC, com intuito de minimizar o máximo possível os efeitos de interferência.

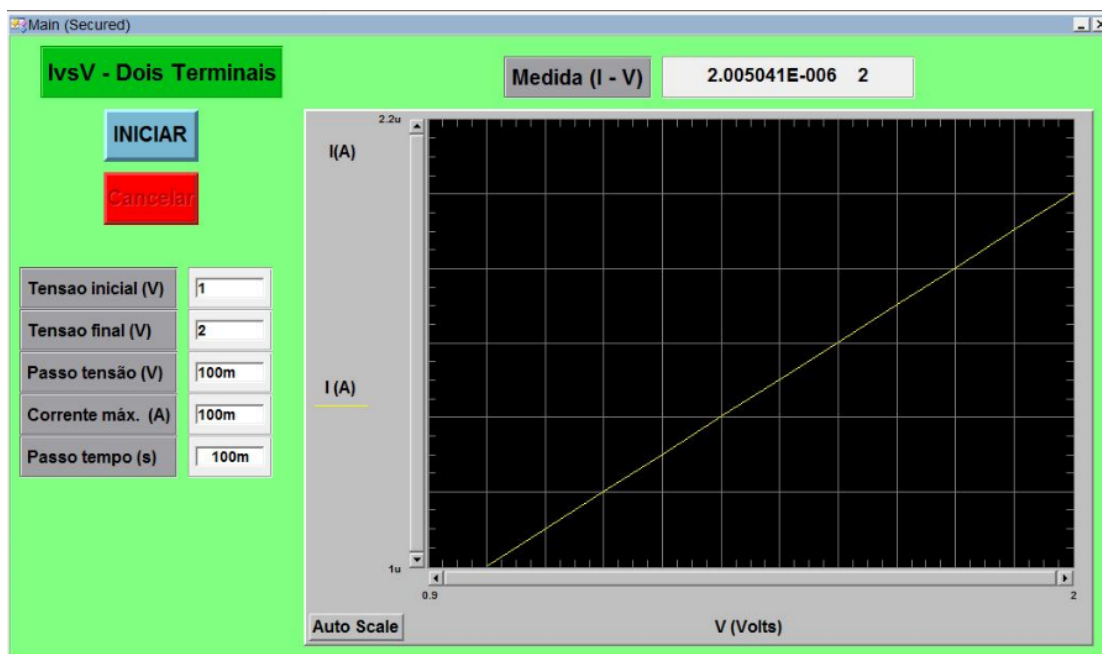


Figura A1 – Interface do software desenvolvido para curvas I vs V de dois terminais. Na figura, um resistor comercial de 1 M Ω foi medido.

A2. Resistência de folha

Dentre os inúmeros métodos para se medir a resistividade bem como a resistência de folha de materiais, o método de van der Pauw (VAN DER PAUW, 1958) é um dos mais conhecidos e utilizados devido sua praticidade e a possibilidade de considerar as duas dimensões do material no processo de medida. A Figura A2 ilustra o fundamento do método.

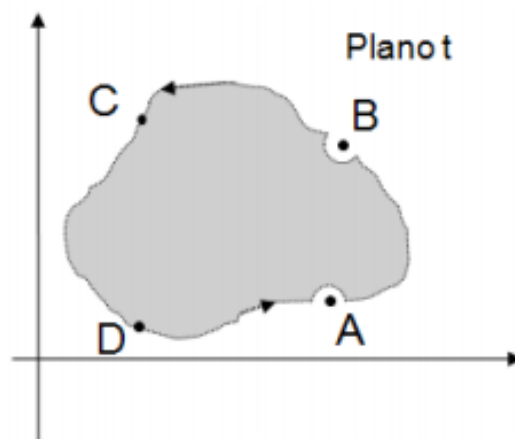


Figura A2 – Ilustração da aplicação do método de van der Pauw.

O método consiste na confecção de quatro contatos elétricos dispostos sobre a borda da amostra e de tamanho muito menor que as outras dimensões envolvidas. No processo de medida, a corrente elétrica é aplicada entre dois contatos da amostra e, posteriormente, a diferença de potencial elétrico que a corrente elétrica aplicada gera em outros dois contatos da amostra é medida.

Apesar de este método ser de grande praticidade, o mesmo é regido por condições que devem ser levadas em consideração durante o processo de medida:

- Amostra isotrópica;
- Espessura menor que as outras dimensões (garantia de bidimensionalidade);
- Medidas nas bordas da amostra.

Através do desenvolvimento algébrico que considera a soma dos potenciais gerados pela injeção de corrente elétrica e utilizando o princípio da superposição, chega-se a seguinte equação, na qual o método é fundamentado:

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (A1)$$

onde: d é a espessura do filme, ρ é a resistividade do material considerado, $R_{AB,CD}$ e $R_{BC,DA}$ são as resistências calculadas através da corrente elétrica aplicada e das respectivas diferenças de potencial medidas nas duas dimensões.

Se considerarmos que as resistências calculadas nas duas dimensões são iguais ou próximas, podemos simplificar a equação com intuito de obter uma solução simples. Desta forma:

$$R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{\pi}{\ln 2} R_{med} \quad (A2)$$

onde: R_s é a resistência de folha e R_{med} é a resistência média obtida através da corrente elétrica injetada e a diferença de potencial gerada nas duas dimensões da amostra.

Ao considerar uma geometria em que as medidas são realizadas no centro da amostra, um fator 2 é adicionado no desenvolvimento da equação que fundamenta o método, e então teremos:

$$\exp\left(-\frac{2\pi d}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{2\pi d}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (A3)$$

Este fator 2 está diretamente associado com a geometria simétrica das linhas equipotenciais e de forma análoga ao método original, considerando que as resistências calculadas nas duas dimensões são iguais ou próximas, podemos escrever:

$$R_s = \frac{\rho}{d} = \frac{2\pi R_{med}}{\ln 2} \quad (A4)$$

Vale ressaltar que com a adição do fator 2 e todo o seu desenvolvimento algébrico, o método se torna ainda mais vantajoso e aplicável, podendo ser utilizado em amostras com diferentes tamanhos e em posições arbitrárias. Mais detalhes sobre a extensão do método são apresentados no trabalho de Lim et al. (LIM; MCKENZIE; BILEK, 2009).

Medidas de resistência de folha utilizando o método de duas e quatro pontas foram realizadas nos eletrodos de AgNWs obtidos. O sistema de medida desenvolvido para o método de quatro pontas é constituído de um *source-meter* (Keithley 2400-C) que trabalha como fonte de corrente elétrica e um multímetro (Agilent 34405A 5^{1/2} DigitMultimeter) para a leitura de potenciais em diferentes pontos da amostra, os dois equipamentos são comunicados com um software de medida (Figura A3) que possibilita a realização de medidas com chaveamento, além de fornecer compatibilidade com equipamentos de diferentes marcas. Devido sua compatibilidade, o software desenvolvido foi registrado pelo INPI.

AutoResf version 1.0		sheet resistance - van der Pauw method	
PARAMETERS Maximum Voltage (V) 30 Electrical Current (A) 10m Permitted Error (%) 10		RESULTS Rs (ohm/sqr) 14.05 Voltage Average (V) Error (%) 16.93m 1.348 Partial Res. (ohm) 1.693	
Start			
COMMANDS Voltage Current Multimeter SOUR:VOLT CURR :READ?		SHOW INFO developed by L. G. S. Albano	

Figura A3 - Interface do software desenvolvido para a determinação de resistência de folha pelo método de quatro pontas. Na figura, um substrato de ITO com resistência de folha nominal de 15 Ω/sq foi medido. Software registrado pelo INPI, nº 000279-6.

O método de duas pontas foi utilizado para verificar a dependência da resistência de folha em função da temperatura de aquecimento (*in situ*) após a deposição dos AgNWs. Vale ressaltar que no método de duas pontas, a resistência medida pelo multímetro e registrada pelo software é considerada como a resistência de folha, uma vez que a resistência de um condutor por definição é dada por:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (A5)$$

Expressando a secção transversal em termos da espessura d e largura W do condutor ($A = Wd$) e considerando o caso em que $L = W$, teremos:

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s \quad (A6)$$

O estudo de resistência de folha em função do tempo e temperatura foi realizado para os eletrodos obtidos pela técnica de deposição *Mayer rod-coating*. As amostras foram preparadas como descrito anteriormente, entretanto, neste caso em especial foram utilizados substratos com tamanho de 2,5 cm x 2,5 cm. Para melhorar as conexões das amostras com as pontas de prova durante as medidas e consequentemente não danificar os nanofios, contatos de cola prata eram realizados em duas extremidades das amostras e secos em glove box (H_2O e $O_2 < 5$ ppm) durante 6 h. Neste caso em específico, nenhum aquecimento ou pré-aquecimento pode ser realizado na amostra, pois isto resultaria numa diminuição precoce no valor de resistência de folha antes da caracterização.

A Figura A4 (a) mostra o sistema de caracterização desenvolvido para medidas de resistência de folha *in situ*. A amostra é aquecida por uma placa aquecedora digital onde é possível fixar a temperatura. A resistência de folha em função do tempo é medida utilizando um

Agilent 34405^a 5^{1/2} Digital Multimeter controlado via USB através de um software desenvolvido na plataforma VEE Pro 9.2, Figura A4 (b).

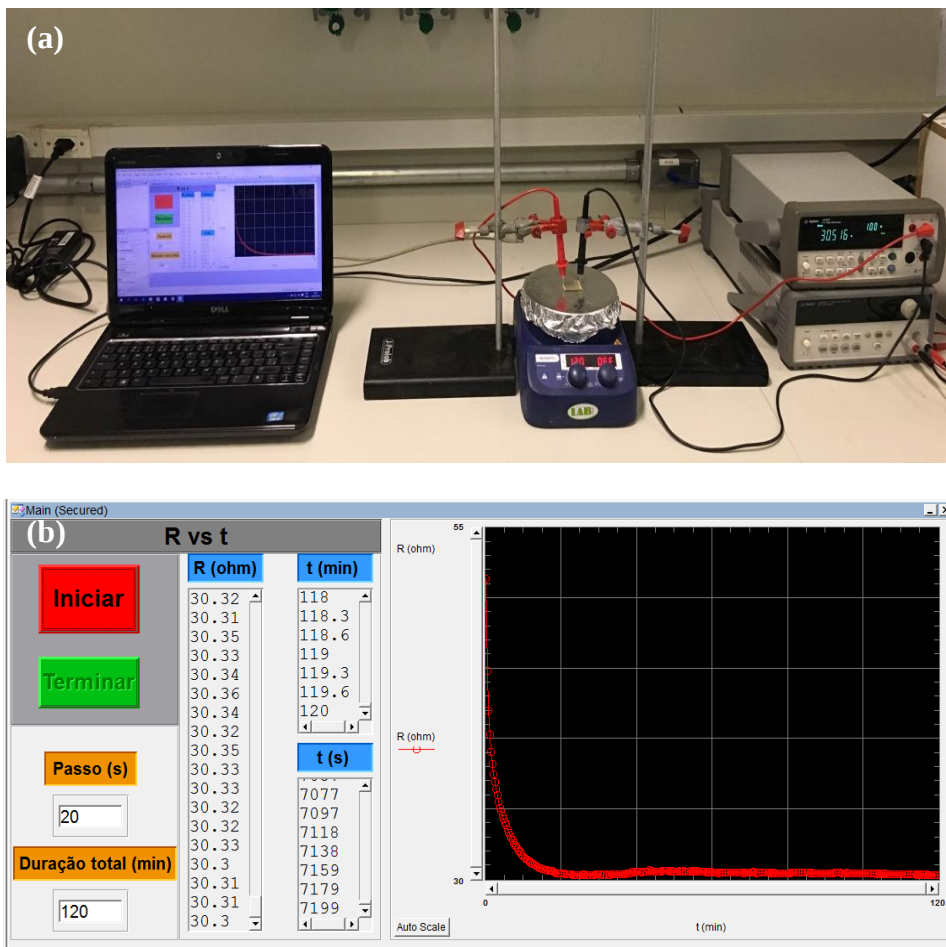


Figura A4 - Resistência de folha (*in situ*) em função da temperatura e tempo para eletrodos de AgNWs: (a) sistema de medida; (b) software desenvolvido para medir resistência de folha em função do tempo.

O software desenvolvido permite determinar o tempo total de duração da medida e o passo em função do tempo.

A3. Caracterização convencional de transistores

A Figura A5 mostra a interface do software desenvolvido para realização das curvas de saída dos transistores. Na interface, ao lado esquerdo é possível definir as tensões que serão

aplicadas entre os eletrodos porta e fonte, além do intervalo entre cada tensão. Ao lado direito, o intervalo de tensão que será aplicado entre os eletrodos fonte e dreno e sua taxa (V/s) podem ser definidos. Após a inserção dos parâmetros, ao clicar no botão “INICIAR”, um diretório é aberto para salvar os dados e a medida é iniciada. A medida pode ser cancelada a qualquer momento clicando no botão “CANCELAR”.

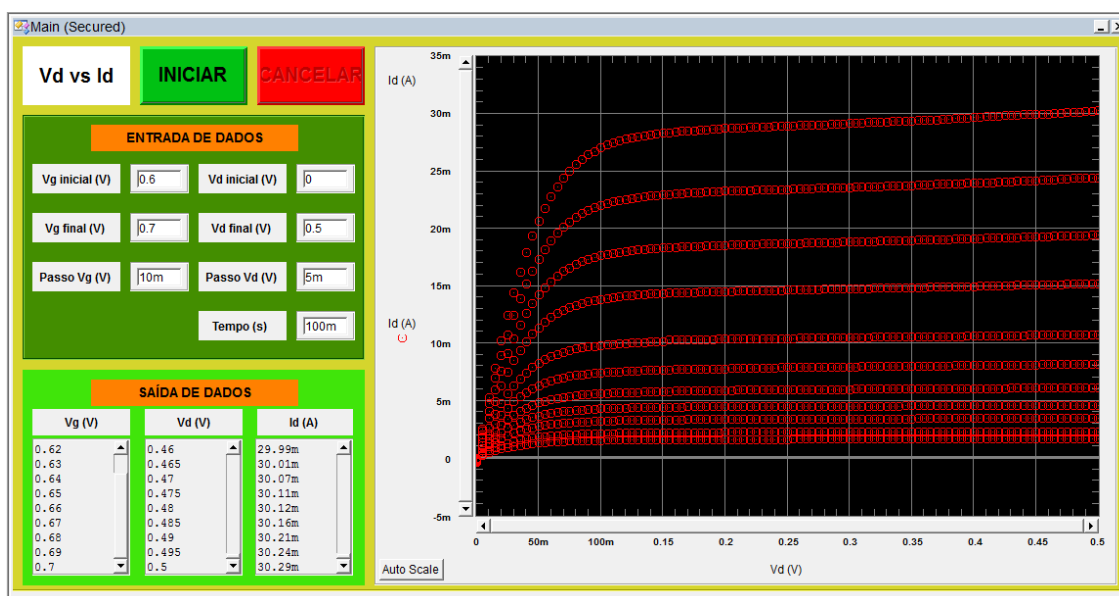


Figura A5 - Interface do software desenvolvido para a realização de medidas de curvas de saída dos transistores.

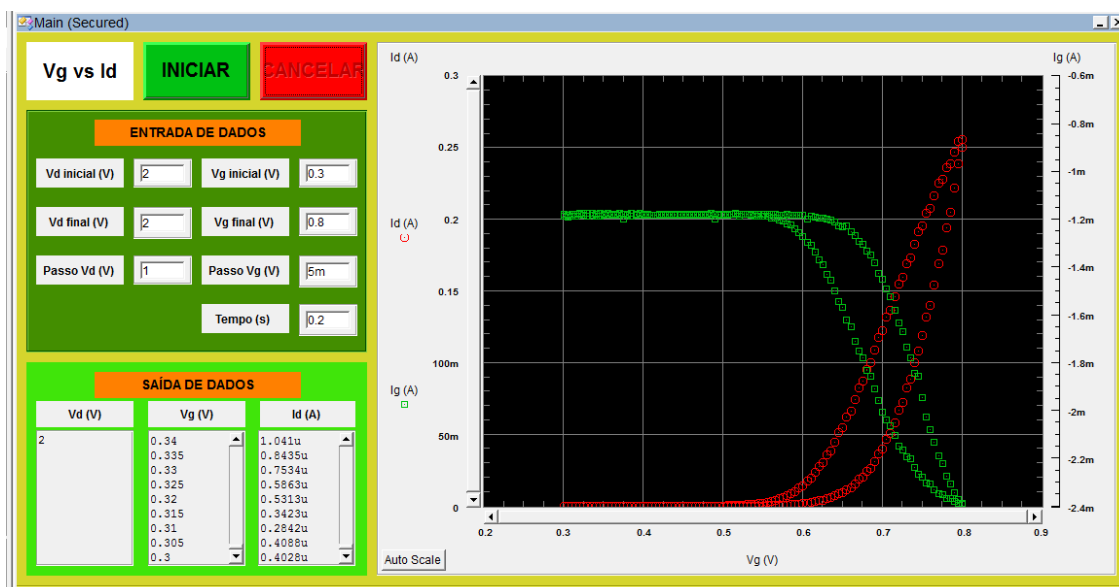


Figura A6 - Interface do software desenvolvido para a realização de curvas de transferência e fuga dos transistores.

Na Figura A6, a interface para realização de curvas de transferência e fuga é mostrada. Ao lado esquerdo é definido a tensão constante que será aplicada entre os eletrodos fonte e dreno, ao lado direito o intervalo de tensão que será aplicado entre os eletrodos porta e fonte e sua taxa (V/s) podem ser definidos. Após a inserção dos parâmetros, ao clicar no botão “INICIAR”, um diretório é aberto para salvar os dados e a medida é iniciada. A medida também pode ser cancelada a qualquer momento clicando no botão “CANCELAR”. Durante a medida, a corrente entre os eletrodos fonte e dreno é registrada em função da tensão aplicada entre porta e fonte, cabe ressaltar que a corrente de fuga (corrente entre os eletrodos porta e fonte) também é medida simultaneamente.

No caso das Figuras A5 e A6, um transistor de junção NPN BC337 da Philips foi utilizado para a realização das curvas.

APÊNDICE B – TRANSISTORES ORGÂNICOS DE EFEITO DE CAMPO EM ARQUITETURA PLANAR

Nessa seção serão apresentados a metodologia e os resultados obtidos para dispositivos OFETs utilizando diferentes semicondutores orgânicos. Esses dispositivos serviram para contornar eventuais problemas que poderiam existir durante a montagem dos dispositivos VOFETs, além de validar o sistema de caracterização.

B1. Fabricação dos OFETs

Para a montagem dos dispositivos OFETs (Figura B1), como eletrodo porta ~ 80 nm de alumínio foi depositado por evaporação térmica em substratos de vidro (2,5 x 1,5 cm) previamente limpos utilizando a rotina de limpeza descrita anteriormente. Esses eletrodos possuem largura de 2 mm. Em seguida, a camada de cr-PVA foi depositada por *spin-coating* seguindo o protocolo estabelecido, essa camada é responsável por isolar todo o eletrodo porta do semicondutor.

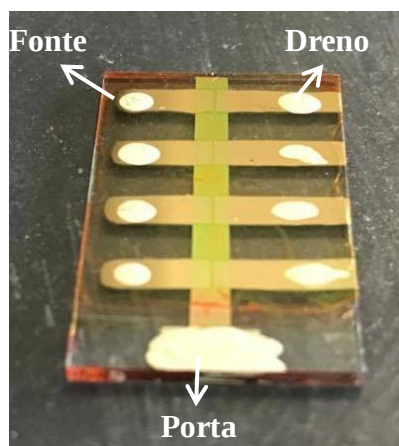


Figura B1 – Fotografia do dispositivo OFET utilizando MEH-PPV (poli[2-metóxi-5-((2-etil-hexil)óxi)-1,4-fenilenovinileno]) como semicondutor.

Como camada ativa, dois semicondutores foram utilizados: MEH-PPV (número de referência 541443) e P3HT (número de referência 445703), ambos obtidos da Sigma-Aldrich, Brazil. As soluções de 7 mg/ml em tolueno (anidro, 99,8%, Sigma-Aldrich, Brazil) foram preparadas dentro da *glove box* (H_2O e $\text{O}_2 < 5$ ppm). Para o MEH-PPV foi utilizado um tempo de agitação magnética de 48 h para melhor dissolução, enquanto que para o P3HT foi utilizado apenas 2 h à 60 °C seguido por um processo de filtração utilizando filtros de seringa com poros de 0,22 μm . A deposição foi realizada por *spin-coating* a 1000 rpm por 60 s em *glove box*.

A montagem dos dispositivos foi finalizada depositando os eletrodos fonte e dreno, ~80 nm de ouro por evaporação resistiva a uma pressão base de $\sim 8 \times 10^{-6}$ torr e taxa entre 4 - 8 nm/s utilizando cadinho de tungstênio. Esses eletrodos foram obtidos utilizando máscaras padronizadas, com fios de tungstênio para bloquear localmente o fluxo de metal evaporado, resultando na formação de canais de 150 μm . No total, 12 dispositivos foram montados e caracterizados para cada semicondutor.

B2. Resultados

B2.1 OFETs utilizando MEH-PPV

A Figura B2 (a) e (b) mostra as curvas de saída e transferência obtidas para dispositivos OFETs utilizando o MEH-PPV como camada ativa. O MEH-PPV é um polímero do tipo p com valores de HOMO de 5,3 eV e LUMO de 3 eV. É frequentemente muito utilizado em dispositivos optoeletrônicos (ALESHIN et al., 2012). Na Figura B2 (a) é possível verificar que houve uma modulação e uma saturação para diferentes valores de tensões no eletrodo porta, indicando que o dispositivo está respondendo efetivamente como um transistor. O funcionamento com tensões negativas reforça a condução preferencial de buracos entre o HOMO do MEH-PPV e nível de

Fermi do ouro (5,1 - 5,5 eV) dos eletrodos dreno e fonte, separados por uma distância de 150 μm . Pode ser também observado que à medida que valores de tensão no eletrodo porta aumentam, a curva cruza o eixo da abscissa a uma maior distância da origem, em especial a partir de $V_P = -10$ V. Este comportamento pode ser interpretado como corrente de fuga do dielétrico devido a altas tensões aplicadas no eletrodo porta.

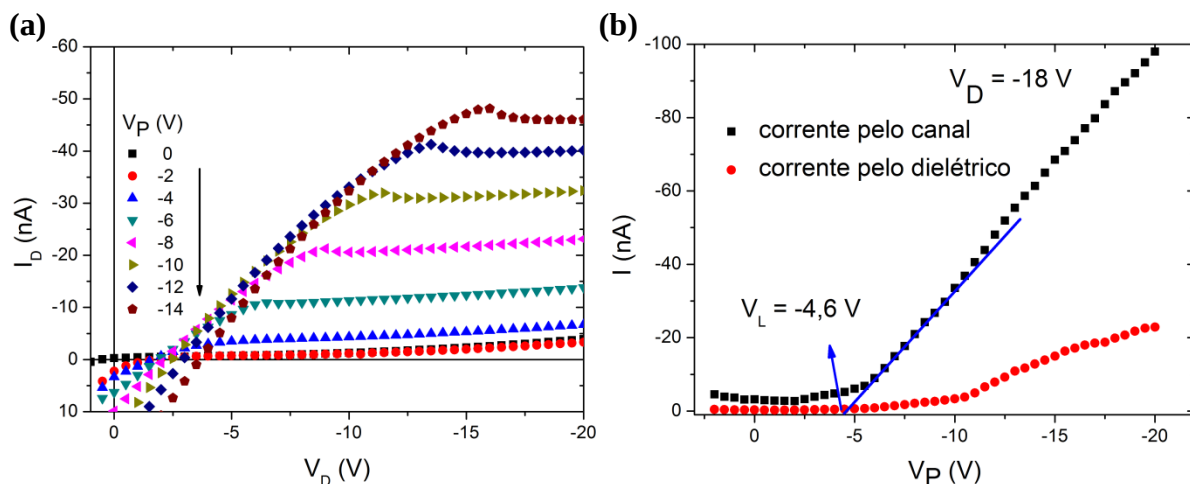


Figura B2 - Dispositivos OFETs utilizando MEH-PPV: (a) curva de saída; (b) curva de transferência.

A Figura B2 (b) mostra a curva de transferência obtida utilizando $V_D = -18$ V entre os eletrodos fonte e dreno. Uma considerável corrente de fuga (I_P) também foi observada para esse caso, em especial para valores acima de -10 V no eletrodo porta, atingindo a mesma ordem de magnitude da corrente passando pelo canal do dispositivo. Este comportamento mostra que a camada de cr-PVA possui uma limitação de operação de até $\sim 8 - 10$ V. Ainda na Figura B2 (b), a corrente medida entre os eletrodos fonte e dreno é maior que a corrente medida pelo dielétrico, principalmente a partir de -4,6 V, caracterizando a tensão limiar do dispositivo (V_P para $I_D = 0$). Além da tensão limiar, a razão on/off também pode ser obtida a partir da curva de transferência através da razão entre a corrente de saturação do estado ligado (I_D para $|V_P| > |V_D|$) e de saturação

do estado desligado (menor valor de I_D na curva de transferência). Para a curva apresentada na Figura B2 (b), foi obtido um on/off de 150 ± 60 .

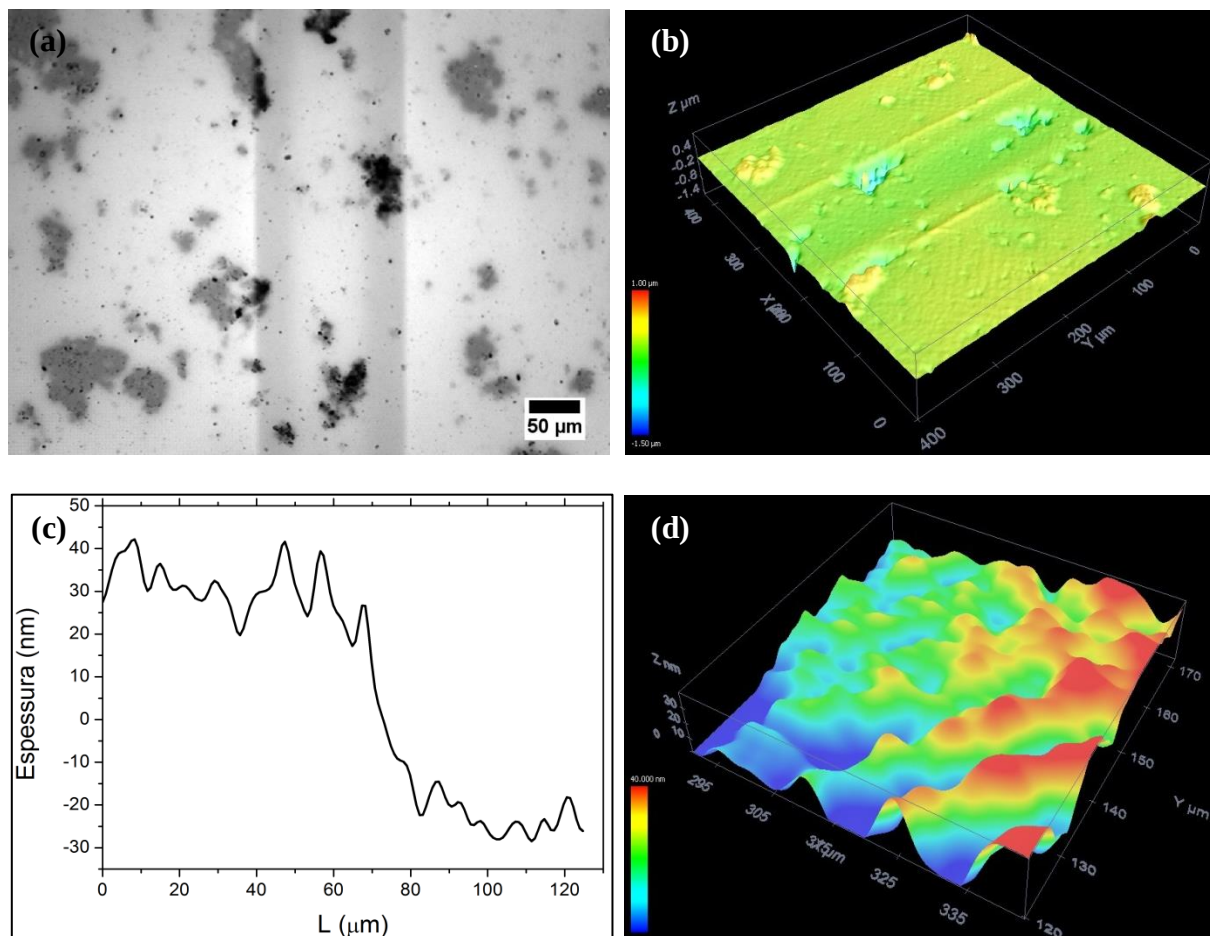


Figura B3 - Microscopia óptica confocal para OFETs utilizando MEH-PPV: (a) imagem óptica do canal; (b) topografia 3D do canal; (c) perfil de espessura do semiconductor; (d) topografia 3D do semiconductor para obtenção de rugosidade.

Para o cálculo da mobilidade utilizando a equação 2, medidas de microscopia óptica confocal no canal do dispositivo foram realizadas com intuito de obter o comprimento do canal, espessura e rugosidade de superfície do semiconductor. A Figura B3 apresenta as imagens obtidas. Os valores encontrados foram $148 \pm 15 \mu\text{m}$ para o comprimento do canal, $60 \pm 13 \text{ nm}$ para a espessura do semiconductor e $46 \pm 10 \text{ nm}$ para sua rugosidade. Sendo assim, para a equação 2 foi

considerado um W de 2 mm, L de 150 μm , capacitância de $9,5 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$, V_p de -20 V e $I_{D\text{sat}}$ de $-98,3 \times 10^{-9} \text{ A}$ obtendo um valor de $6,54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para a mobilidade de portadores de cargas do MEH-PPV, em concordância com valores encontrados na literatura (ASADI et al., 2007).

B2.2 OFETs utilizando P3HT

A Figura B4 (a) e (b) mostra as curvas de saída e transferência obtidas para dispositivos OFETs utilizando o P3HT como semiconductor. Como já argumentado, o P3HT também é um semiconductor transportador de buracos com HOMO de 5 eV e LUMO de 3 eV, utilizado em transistores devido sua alta mobilidade de portador de cargas (NAWAZ et al., 2015).

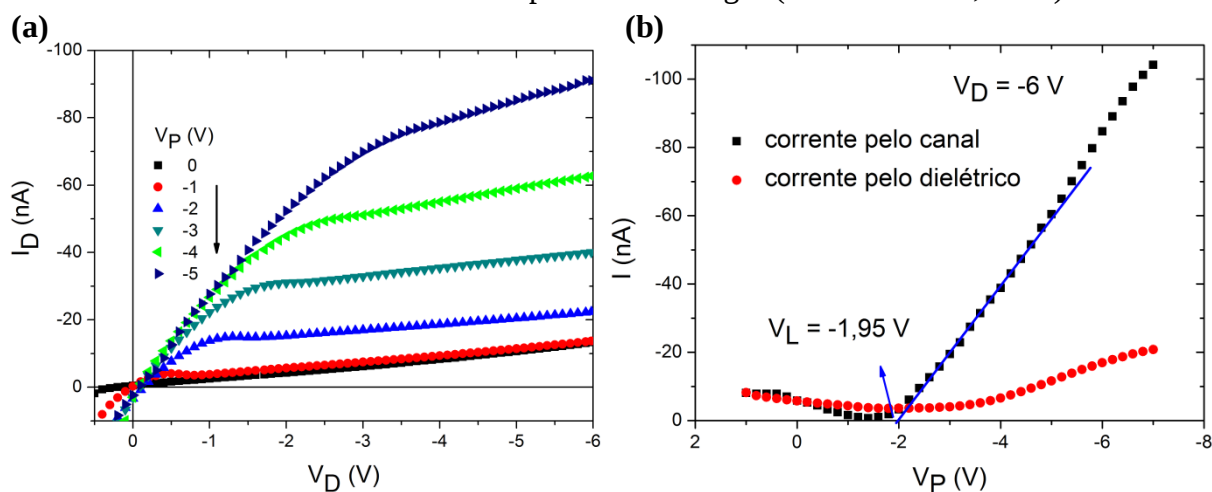


Figura B4 - Dispositivo OFET utilizando P3HT: (a) curva de saída; (b) curva de transferência.

Na Figura B4 (a), a corrente medida entre os eletrodos fonte e dreno aumenta à medida que a tensão no eletrodo porta é aplicada, caracterizando um transistor de efeito de campo. Para tensões diferentes de zero no eletrodo porta, a curva permanece próxima à origem no eixo da abscissa, indicando uma baixa corrente de fuga pelo dielétrico. Na Figura B4 (b), é possível verificar que a corrente do dielétrico permanece constante para valores de até -4 V no eletrodo

porta, acima disso, a corrente de fuga começa aumentar chegando a $\sim 15 \times 10^{-9}$ A para uma tensão de -7 V aplicada no eletrodo porta. Apesar de esse valor ser significativo, a corrente pelo canal foi maior que a corrente de fuga, resultando em tensão limiar de -1,95 V e on/off de 615 ± 27 .

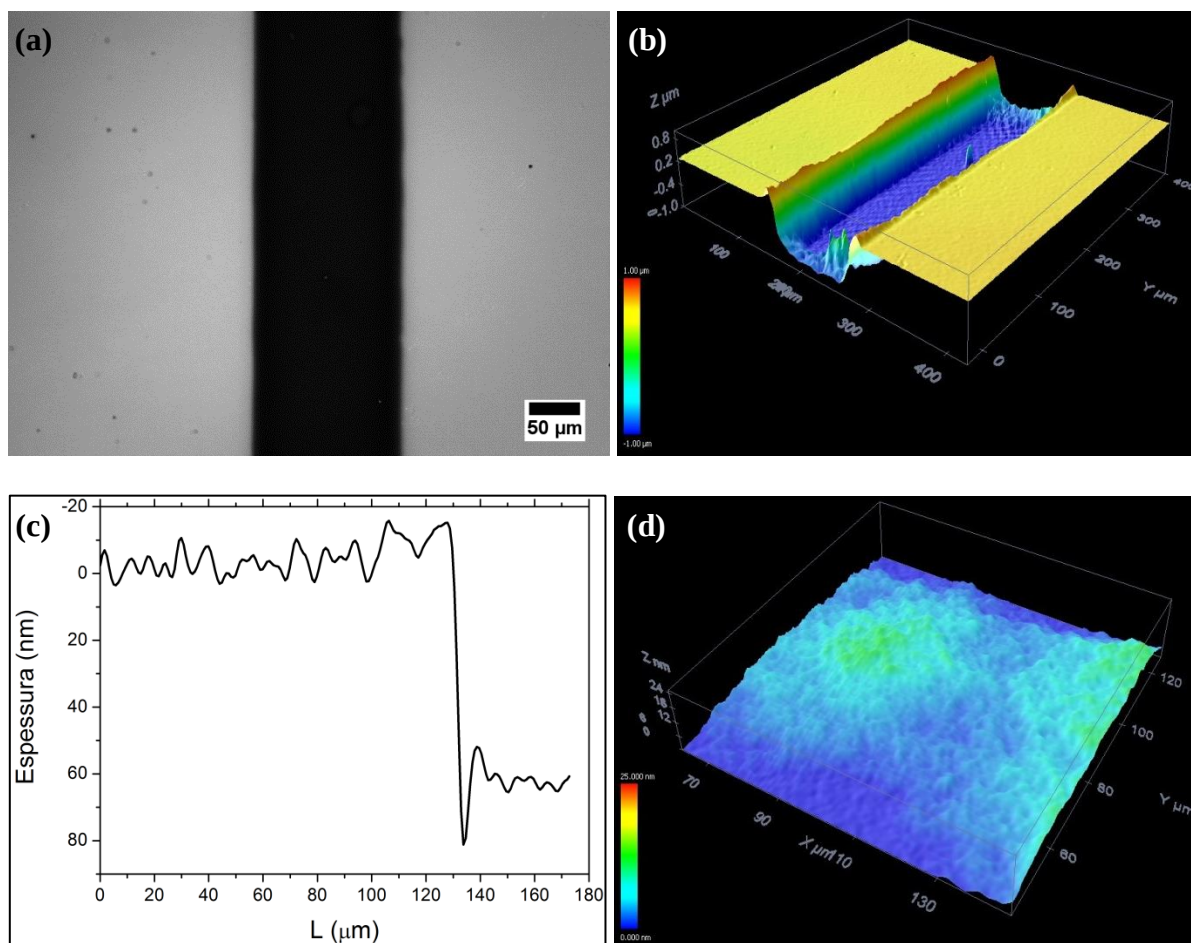


Figura B5 - Microscopia óptica confocal para OFET utilizando P3HT: (a) imagem óptica do canal; (b) topografia 3D do canal; (c) perfil de espessura do semiconductor; (d) topografia 3D do semiconductor para obtenção da rugosidade.

O cálculo de mobilidade do P3HT também foi realizado utilizando a equação 2, para tal, imagens de microscopia óptica confocal foram realizadas com intuito de obter o comprimento do canal, espessura e rugosidade de superfície do semiconductor depositado. A Figura B5 mostra as imagens de microscopia confocal obtidas para o canal do dispositivo e para o filme fino de P3HT, respectivamente. Foi observado um comprimento de 146 ± 11 μm para o canal do dispositivo,

Figura B5 (a) e (b), além de espessura de 72 ± 7 nm e rugosidade de $7,5 \pm 1,2$ nm para o semicondutor, Figura B5 (c) e (d).

Com base nos resultados obtidos, um valor de $0,09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ foi calculado para a mobilidade de portares de cargas do P3HT. Esse valor foi calculado utilizando W de 2 mm para a largura do canal, L de $150 \text{ }\mu\text{m}$ para seu comprimento, capacitância de $9,5 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$, V_p de -6 V e $I_{D\text{sat}}$ de $-100 \times 10^{-9} \text{ A}$.

**APÊNDICE C – ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO
RELACIONADOS DIRETA OU INDIRETAMENTE COM A TESE**

1. Luciana D. Trino, Leonardo F.G. Dias, Luiz G.S. Albano, Erika S. Bronze-Uhle, Elidiane C. Rangel, Carlos F.O. Graeff, Paulo N. Lisboa-Filho. **Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants.** CERAMICS INTERNATIONAL, v. 44, p. 4000-4008, 2018.
2. Luiz G.S. Albano, Miguel H. Boratto, Oswaldo Nunes-Neto, Carlos F.O. Graeff. **Low voltage and high frequency vertical organic field effect transistor based on rod-coating silver nanowires grid electrode.** ORGANIC ELECTRONICS, v. 50, p. 311-316, 2017.
3. Luiz G.S. Albano, Eduardo Di Mauro, Prajwal Kumar, Fabio Cicoira, Carlos F.O. Graeff, Clara Santato. **Novel insights on the physicochemical properties of eumelanins and their DMSO derivatives.** POLYMER INTERNATIONAL, v. 65, p. 1315-1322, 2016.
4. Mirko Congiu, Luiz G.S. Albano, Oswaldo Nunes-Neto, Carlos F.O. Graeff. **Printable ReRAM devices based on the non-stoichiometric junction CuS/Cu_{2-x}S.** ELECTRONICS LETTERS, v. 52, p. 1871-1873, 2016.
5. Mirko Congiu, Luiz G.S. Albano, Franco Decker, Carlos F.O. Graeff. **Single precursor route to efficient cobalt sulphide counter electrodes for dye sensitized solar cells.** ELECTROCHIMICA ACTA, v. 151, p. 517-524, 2015.

REFERÊNCIAS:

ALESHIN, A. N. et al. Electrical and optical properties of light-emitting field-effect transistors based on MEH-PPV polymer composite films with ZnO nanoparticles. **Physics of the Solid State**, v. 54, n. 12, p. 2508–2513, 2012.

ASADI, K. et al. Manipulation of charge carrier injection into organic field-effect transistors by self-assembled monolayers of alkanethiols. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 19, p. 1947–1953, 2007.

HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials**, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998.

LIM, S. H. N.; MCKENZIE, D. R.; BILEK, M. M. M. van der Pauw method for measuring resistivity of a plane sample with distant boundaries. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 7, p. 075109, 2009.

NAWAZ, A. et al. Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 26530–26534, 2015.

VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring the specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**, v. 13, p. 1–9, 1958.