

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA ELETRÔNICA

HENRIQUE SCHAVARSKI

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TRANSISTORES ORGÂNICOS DE
EFEITO DE CAMPO COM PORTA ELETROLÍTICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2021

HENRIQUE SCHAVARSKI

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TRANSISTORES ORGÂNICOS DE
EFEITO DE CAMPO COM PORTA ELETROLÍTICA**

**Fabrication and characterization of eletrolyte-gated organic field-effect
transistor**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Eletrônica da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Douglas José Coutinho

TOLEDO
2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TERMO DE APROVAÇÃO

Fabricação e caracterização de transistores orgânicos de efeito de campo com porta eletrolítica

por

Henrique Schavarski

Esse Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado às 9:00h do dia **10 de maio de 2021** como requisito parcial para a obtenção do título **Bacharel em Engenharia Eletrônica**. Após deliberação da Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados, o trabalho foi considerado **APROVADO**.

Prof. Dr. Ricardo Schneider
(UTFPR-TD)

Prof. Dr. Alberto Vinicius de Oliveira
(UTFPR-TD)

Prof. Dr. Douglas José Coutinho
(UTFPR-TD)
Orientador

Prof. Dr. Felipe Walter Dafico Pfrimer
Coordenador da COELE

Dedico este trabalho a todos os “gigantes”, dos quais sobre os ombros me apoiei.

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que me estenderam a mão quando precisei, aos que continuam ao meu lado e também aos que agora estão longe, pois tornaram essa jornada ainda mais fascinante.

“When you lose small mind, you free your life”

(SYSTEM OF A DOWN)

RESUMO

SCHAVARSKI, Henrique. **Fabricação e caracterização de transistores orgânicos de efeito de campo com porta eletrolítica**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Eletrônica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2020.

Com o crescente avanço da área de eletrônica orgânica, além de aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos, há uma nova vertente para a área, relacionada aos biossensores. Os materiais eletrônicos orgânicos possuem a capacidade de biocompatibilidade, propriedade essa fundamental para a transdução de sinais elétricos e iônicos. Este trabalho teve objetivo fabricar e investigar as propriedades elétricas de um transistor orgânico de efeito de campo com porta eletrolítica (*Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor* - EGOFET). Foram fabricados dispositivos com terminais dreno e fonte do transistor composto de um filme fino interdigitado de ouro. A camada semicondutora, foi formada por P3HT, um polímero semicondutor. A camada dielétrica foi composta por uma solução aquosa e um fio condutor de Ag/AgCl. Entre as propriedades que foram avaliadas estão a tensão de chaveamento do transistor (V_G), razão ON/OFF para diferentes valores de tensão de dreno (V_D), a corrente de condução do canal, transcondutância gm, entre outras. Com este trabalho, foi mostrado um transistor orgânico de efeito de campo, com performance equivalente aos valores encontrados na literatura, gerando assim, com tais dispositivos, a competência necessária para a fabricação de biossensores.

Palavras-chave: Polímeros. Detectores. Semicondutores.

ABSTRACT

SCHAVARSKI, Henrique. **Fabrication and characterization of electrolyte-gated organic field-effect transistor**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Eletrônica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2020.

With the growing progress in the area of organic electronics, in addition to applications in the manufacture of electronic devices, there is a new trend for the area, related to biosensors. Organic electronic materials have the ability to biocompatibility, a fundamental property for the transduction of electrical and ionic signals. This work aims to manufacture and investigate the electrical properties of an Electrolyte-Gated Organic Field-Effect transistor (EGOFET). Devices with drain and source terminals of the transistor made of an interdigitated thin film of gold were manufactured. The semiconductor layer, was formed by P3HT, a semiconductor polymer. The dielectric layer was composed of an aqueous solution and an Ag/AgCl conductor. Among the properties that were evaluated are the transistor switching voltage (V_G), ON/OFF ratio for different drain voltage values (V_D), the conduction current of the channel, transconductance g_m , among others. With this work, an organic field effect transistor was included, with performance equivalent to the values found in the literature, thus generating, with such devices, the necessary competence for the manufacture of biosensors.

Keywords: Polymers. Detectors. Semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Células fotovoltaicas orgânicas (OPVCs). (b) Transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). (c) Biossensor. (d) Diodo emissor de luz orgânico	15
Figura 2 – Condutividade elétrica dos polímeros conjugados	19
Figura 3 – Diagrama de energia de um metal, um isolante e um semicondutor extrínseco	20
Figura 4 – (a) Monômero de poliacetileno. (b) Cis-poliacetileno. (c) Trans-poliacetileno	21
Figura 5 – (a) Ligações σ e π do eteno. (b) Níveis de energia em uma molécula conjugada. A menor excitação eletrônica ocorre entre o orbital π e a sua anti-ligação, o orbital π^*	21
Figura 6 – Movimento de um sóliton através de uma cadeia polimérica	22
Figura 7 – Estrutura de um monômero de P3HT	24
Figura 8 – Transistor de efeito de campo	25
Figura 9 – Arquiteturas mais comuns encontradas na literatura para dispositivos eletrônico-orgânicos utilizados como sensores e biossensores	26
Figura 10 – Transistores orgânicos de efeito de campo com porta eletrolítica	27
Figura 11 – Na funcionalização do semicondutor, uma camada de anticorpo monoclonal é fisisorvida no polímero, na presença do analito alvo do anticorpo, uma resposta elétrica pode ser medida	28
Figura 12 – Processo de fotolitografia	30
Figura 13 – Mascara fotolitográfica	31
Figura 14 – Substrato com interdigitado	32
Figura 15 – Representação do duplo capacitor	34
Figura 16 – Regiões de operação dos FET	35
Figura 17 – <i>Spin-coater</i>	37
Figura 18 – Esquema de funcionamento do <i>spin-coater</i>	38
Figura 19 – <i>Hotplate</i>	39
Figura 20 – Esquema de medição	40
Figura 21 – Exemplos de (a) curva de saída e de (b) transferência	40
Figura 22 – Curva de transferência para diferentes velocidades de leitura	45
Figura 23 – Curva de saída para diferentes eletrodos (a) Fio curto. (b) Fio Longo. (c) Pellet.	46

Figura 24 – Mascara utilizada na fabricação do substrato alternativo	47
Figura 25 – Curva de (a) transferência e (b) saída obtidas do substrato alternativo	47
Figura 26 – Curvas obtidas de um mesmo substrato para diferentes valores de W/L. São apresentadas curvas de saída para W/L igual a (a) 300. (b) 240. (c) 200. São apresentadas ainda, curvas de transferência para W/L igual a (d) 300. (e) 240. (f) 200.	49
Figura 27 – Ajuste da linearidade encontrada para valores de $V_G = -0,5$ V	49
Figura 28 – Curvas da saída para frequência em rpm de (a) 3500. (b) 3000. Curvas de transferência para frequência em rpm de (c) 3500. (d) 3000.	50
Figura 29 – Curva de saída para solução de eletrólito contendo (a) H ₂ O-Deionizada. (b) KCl. (c) NaClO ₄ .	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações da máscara fotolitográfica	31
Tabela 2 – Especificações da velocidade de leitura	44
Tabela 3 – Dados de caracterização da velocidade de varredura	44
Tabela 4 – Dados de caracterização elétrica da variação de eletrodo	45
Tabela 5 – Dados de caracterização elétrica do substrato alternativo	48
Tabela 6 – Dados de caracterização elétrica da variação da relação W/L	49
Tabela 7 – Dados de caracterização elétrica da variação de espessura	51
Tabela 8 – Dados de caracterização elétrica da variação de eletrólito	51

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

BC	<i>Bottom Contact</i>
BG	<i>Bottom Gate</i>
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i>
ECP	<i>Electrically Conducting Polymers</i>
EGOFET	<i>Electrolyte Gated Field-Effect Transistor</i>
FET	<i>Field-Effect Transistors</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbit</i>
ISOFET	<i>Ion-Sensitive Organic Field-Effect Transistor</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MOSFET	<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor</i>
OECT	<i>Organic Electrochemical Transistor</i>
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistors</i>
OPVC	<i>Organic Photovoltaic Cell</i>
OS	<i>Organic Semiconductor</i>
P3HT	<i>Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)</i>
PANI	<i>Polianilina</i>
PEDOT:PSS	<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate</i>
PET	<i>Polietileno tereftalato</i>
RFID	<i>Radio-Frequency Identification</i>
SMU	<i>Source Measure Unit</i>
TC	<i>Top Contact</i>
TG	<i>Top Gate</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

F	Amplitude do campo elétrico
C	Capacitância
AgCl	Cloreto de prata
L	Comprimento do canal
I_{DS}	Corrente de dreno/fonte
D	<i>Drain</i>
G	<i>Gate</i>
H	Hidrogênio
OH	Hidroxila
W	Largura do canal
μC	Produto entre mobilidade de portadores e capacitância
μ_{FET}	Mobilidade dos portadores
μ_{lin}	Mobilidade no regime linear
μ_{sat}	Mobilidade no regime saturado
Au	Ouro
Ag	Prata
I_{ON}/I_{OFF}	Razão entre a corrente de dreno em regime saturado e a corrente de dreno em regime de corte
Si	Silício
S	<i>Source</i>
V_{DS}	Tensão de dreno/fonte
V_S	Tensão de fonte
V_{th}	Tensão de limiar
V_G	Tensão de porta
V_{GS}	Tensão de porta/fonte
g_m	Transcondutância
v	Velocidade das cargas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	SEMICONdutoRES ORGÂNICOs.....	18
2.1.1	P3HT.....	23
2.2	TRANSISTOREs DE EFEITO DE CAMPO.....	24
2.2.1	Transistores Orgânicos de Efeito de Campo.....	25
2.2.2	Transistores Orgânicos de Efeito de Campo Com Porta Eletrolítica.....	26
2.2.3	Substrato.....	29
2.2.4	Dreno, Fonte e Eletrodo de Porta.....	32
2.2.5	Material Dielétrico.....	33
2.2.6	Modo de Operação dos Transistores.....	34
2.3	TÉCNICAs DE DEPOSIÇÃO DE FILMEs ORGÂNICOs.....	37
2.4	EXTRAÇÃO DE PARÂMETROs DAS CURVAs DE TRANSISTOREs	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕEs.....	44
4.1	TAXA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	44
4.2	VARIAÇÕES DE ELETRODO.....	45
4.3	VARIAÇÕES DE SUBSTRATO.....	46
4.4	VARIAÇÕES DA RELAÇÃO W/L.....	48
4.5	VARIAÇÕES DE ESPESSURA.....	50
4.6	VARIAÇÕES DE ELETRÓLITO.....	51
5	CONCLUSÕEs.....	52
	REFERÊNCIAs.....	53

1 INTRODUÇÃO

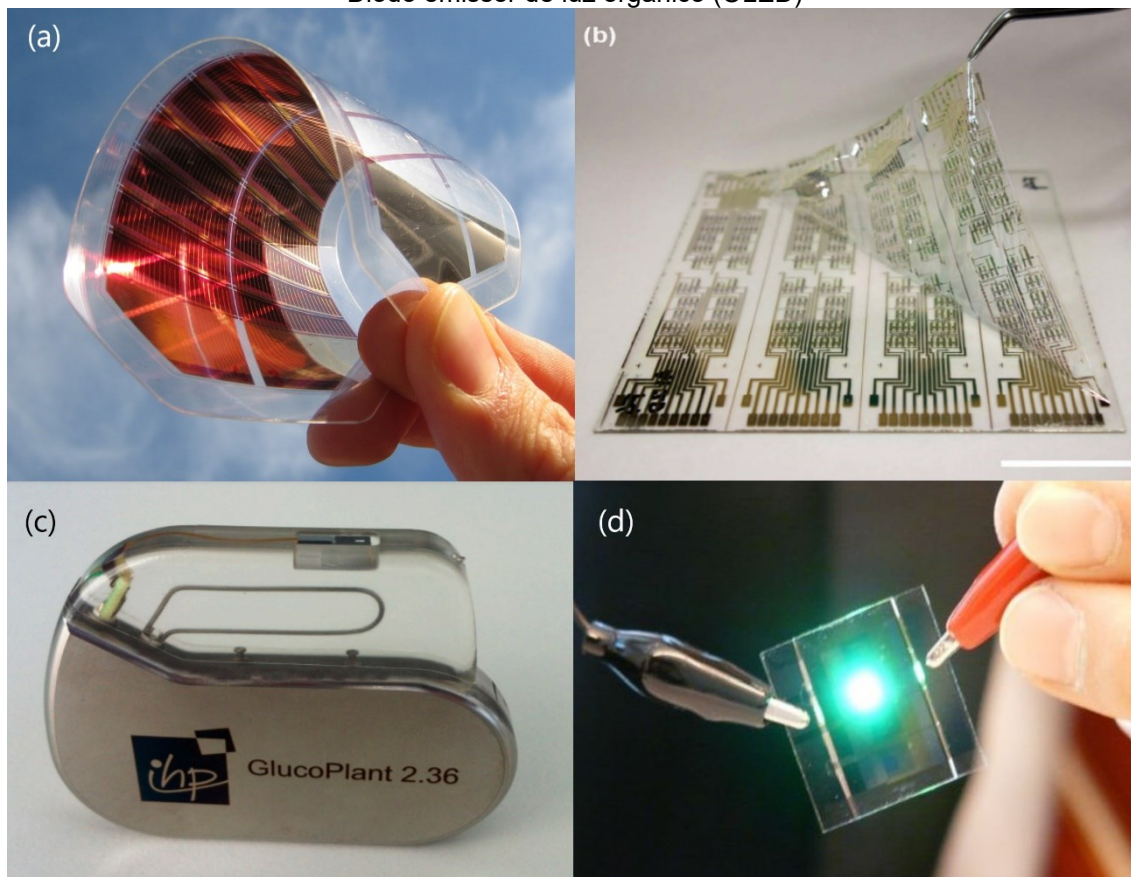
A eletrônica é de importância fundamental nos dias atuais, resultado de anos de pesquisa e desenvolvimento em diversas áreas do conhecimento, tais como a química, física e engenharia de materiais, e ganha especial importância a partir da criação do transistor, em 1947 (BARDEEN; BRATTAIN, 1948). O transistor é uma das peças essenciais da eletrônica por ter como função o chaveamento; E a amplificação de um sinal, que é a base para criação de circuitos, tanto analógicos como digitais. Pode-se citar os microprocessadores e as memórias semicondutoras como exemplos de aplicação (SZE; NG, 2006).

O campo da eletrônica, desde sua criação, já teve imenso desenvolvimento, especialmente quando se fala de transistores a base de silício (Si), que se tornam cada vez mais otimizados e miniaturizados (DESAI *et al.*, 2016). Constantemente surgem novas pesquisas e tecnologias a fim de aprimorar os conceitos já existentes, assim como criar novas áreas de pesquisa dentro da própria eletrônica.

Uma área que tem ganhado espaço neste cenário é a eletrônica orgânica, criada na década de 1970, com a descoberta dos polímeros condutores por Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger. O trabalho consistia em aumentar exponencialmente a condutividade do poliacetileno por meio da dopagem com vapor de iodo (SHIRAKAWA *et al.*, 1977), trabalho este que os rendeu o prêmio Nobel de química no ano 2000.

Em 1989 houve novos avanços significativos dentro da eletrônica orgânica, quando pesquisas que empregaram polímeros orgânicos como semicondutores em diodos emissores de luz (LED, do inglês *Light-Emitting Diodes*) ofereceram ao mercado dispositivos com características aplicáveis e competitivas (FRIEND *et al.*, 1999). Nos anos seguintes foram desenvolvidas diversas tecnologias como transistores orgânicos de efeito de campo (OFET, do inglês *Organic Field-Effect Transistors*) (KERGOAT *et al.*, 2012), células fotovoltaicas orgânicas (OPV, do inglês *Organic Photovoltaic Cells*) (ZHOU *et al.*, 2012), entre outros, o que deu ainda mais destaque para os componentes orgânicos. Algumas dessas tecnologias podem ser vistas na Figura 1.

Figura 1 – Dispositivos fabricados utilizando tecnologias orgânicas: (a) Células fotovoltaicas orgânicas (OPVs). (b) Transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). (c) Biossensor. (d) Diodo emissor de luz orgânico (OLED)



Fonte: (a) ZIMMERMANN *et al.* (2011) (b) TAKEDA *et al.* (2016) (c) BIRKHOLZ *et al.* (2016) (d) CARTER (2012).

Desde então, este campo tem sido amplamente desenvolvido e apresenta características que são de grande importância para a competitividade do mercado, tais como baixo custo e rápida produção. Além disso, apresenta diversas técnicas de fabricação que são notavelmente mais simples e em temperaturas muito inferiores as utilizadas com o silício, das quais se pode citar a estampagem, *screen-printing* e impressão *inkjet* (HOROWITZ, 2006).

A eletrônica orgânica abrange aplicações em que a eletrônica convencional, baseada em Si, não se adapta devidamente. É exemplo disso a fabricação de telas flexíveis (KHANNA, 2019), na eletrônica complementar, na fabricação de biossensores (BIRKHOLZ *et al.*, 2016) e em etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID) (SOU *et al.*, 2014). Em contra partida, existem diversos desafios a serem superados como a completa compreensão da interação entre diferentes polímeros, interação dos compostos com o ambiente e a sua degradação.

Os semicondutores orgânicos, peças fundamentais neste campo de pesquisa, podem ser encontrados em pequenas moléculas e polímeros baseados em carbono e hidrogênio combinados com outros átomos. Em suas composições destacam-se ligações pi conjugadas, estruturas com baixa excitação eletrônica (HEEGER, 2001). Os polímeros orgânicos são substâncias formadas por moléculas orgânicas longas e repetitivas, comumente encontradas em soluções processadas. Estas soluções apresentam propriedades que viabilizam a formação de filmes, o que possibilita a criação destes por diversos métodos. Além disso, são simultaneamente condutores eletrônicos e iônicos (HEEGER, 2001). Quando íons são aprisionados em sua estrutura, a sua condutividade elétrica é alterada de modo que passam a operar como um transdutor, propriedade que será explorada na sequência do trabalho.

Os transistores que contêm polímeros orgânicos em suas estruturas são semelhantes aos MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) da eletrônica convencional, em que o eletrodo de porta controla a corrente elétrica que circula entre os contatos de fonte e dreno, e por isso, são uma boa base de comparação.

Durante este trabalho, foi fabricado uma estrutura particular de transistor, o transistor orgânico de efeito de campo com porta eletrolítica (EGOFET, do inglês *Electrolyte Gated Field-Effect Transistor*). Trata-se de uma estrutura composta por um semicondutor depositado entre os contatos de dreno e fonte, onde foi formado o canal. Como contato de porta, foi adotado um eletrodo posicionado em contato com a solução, que por sua vez, se encontrará sobre o semicondutor. O princípio de funcionamento desta arquitetura dá-se pela formação de um duplo capacitor, porta/isolante e isolante/semicondutor, controlado pela tensão de porta. Em síntese, o conjunto de uma estrutura simples e biocompatível, torna o EGOFET um promissor dispositivo para aplicação em biossensores (MULLA *et al.*, 2015). Como objetivos específicos, a fabricação de dispositivos usando o P3HT como polímero semicondutor, variando alguns aspectos construtivos como o eletrodo adotado, a espessura do filme e o substrato adotado; e a caracterização elétrica destes transistores, através da obtenção dos parâmetros que descrevem o comportamento destes dispositivos, como a transcondutância (g_m), razão I_{ON}/I_{OFF} e a mobilidade das cargas (μ).

Este trabalho está estruturado em 5 seções: a seção 1, apresenta uma introdução a eletrônica orgânica, assim como objetivos e justificativa do trabalho; a seção 2 abordará a revisão bibliográfica, a fim de demonstrar conceitos que serão vistos ao longo do texto, isso facilitará o entendimento do leitor; a seção 3 aborda a metodologia utilizada para o estudo e a fabricação dos transistores; a seção 4 trata de discutir os resultados dos experimentos realizados ao longo do trabalho. Por fim, na seção 5 será apresentado uma breve conclusão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

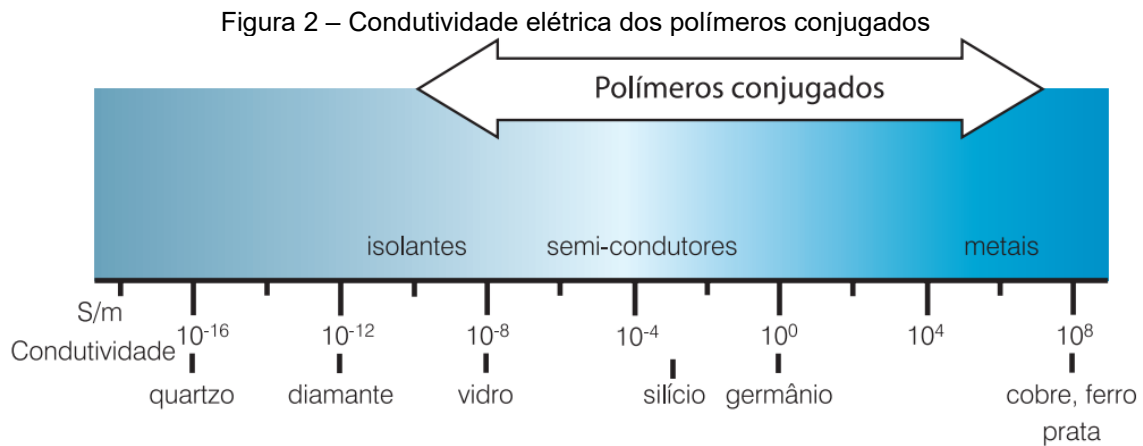
Esta seção tem por objetivo apresentar brevemente alguns conceitos e materiais que foram utilizados no decorrer do projeto, bem como processos e métodos que foram empregados no trabalho.

Entre os aspectos que a revisão abrange estão os materiais orgânicos que foram adotados na produção dos transistores, as diferentes estruturas que foram abordadas, modos de operação, componentes dos dispositivos, as técnicas de fabricação e os parâmetros que foram obtidos.

2.1 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os semicondutores são materiais que apresentam valores de condutividade elétrica intermediários, isso é, entre os de materiais condutores e isolantes, como demonstra a Figura 2. Mais precisamente, um semicondutor é um isolante com uma banda de passagem pequena o suficiente para que a sua banda de condução esteja habitada em temperatura ambiente (HOROWITZ, 2006). Esta segunda definição corresponde aos semicondutores intrínsecos.

O principal motivo para o uso desses materiais é a possibilidade da dopagem, ou seja, alterar suas propriedades de condução através da adição controlada de outras substâncias em sua composição. Esse conceito é utilizado na construção de diodos, LEDs, transistores (SHARMA; RAWAL, 2019) e outros componentes eletrônicos e geram a ideia de semicondutores extrínsecos. Em condições normais, ou seja, quando os polímeros ainda não estão dopados, não apresentam propriedades semicondutores aplicáveis. Uma vez dopado, o polímero tem suas propriedades alteradas, em especial, o aumento da condutividade, o que também pode alterar propriedades mecânicas, ópticas e eletroquímicas, em função do método adotado (SALZMANN, 2006).

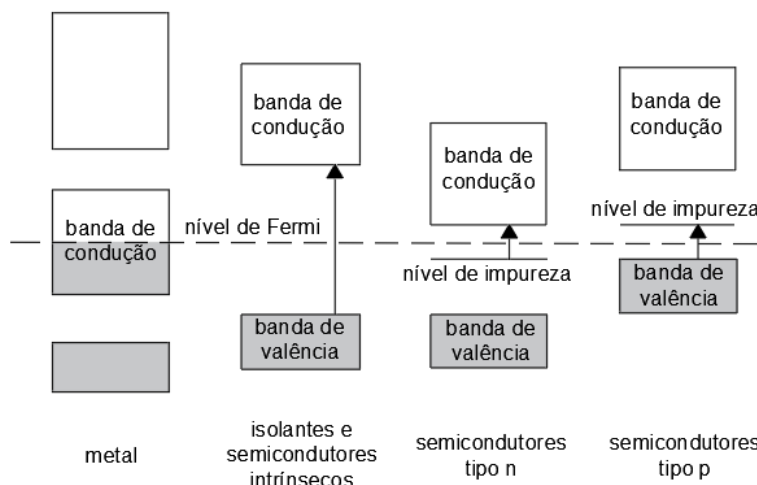


Fonte: ROCHA-FILHO (2000).

Na teoria das bandas, o metal tem sua banda de condução parcialmente preenchida enquanto os isolantes apresentam uma banda de valência cheia e sua banda de condução vazia, como pode ser visto na Figura 3. Todavia, os isolantes são perfeitamente isolantes apenas a temperatura T de 0 K. Conforme a sua temperatura aumenta, elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, fenômeno que pode ser observado em semicondutores intrínsecos. No processo de dopagem de um semicondutor, aproxima-se o nível de Fermi a banda de condução, de modo que se passa a gastar muito menos energia para excitar um elétron (ou lacuna) ao ponto de o processo praticamente independe da temperatura (HOROWITZ, 2006).

Os polímeros são macromoléculas formadas por correntes de unidades menores chamadas monômeros. Os monômeros se conectam por meio de ligações covalentes, são repetidos inúmeras vezes e tem suas propriedades atreladas as dos polímeros dos quais fazem parte. O poliacetileno é o polímero orgânico mais simples existente (HEEGER, 2001), apresentando apenas dois elementos químicos, o hidrogênio e o carbono.

Figura 3 – Diagrama de energia de um metal, um isolante e um semiconductor extrínseco

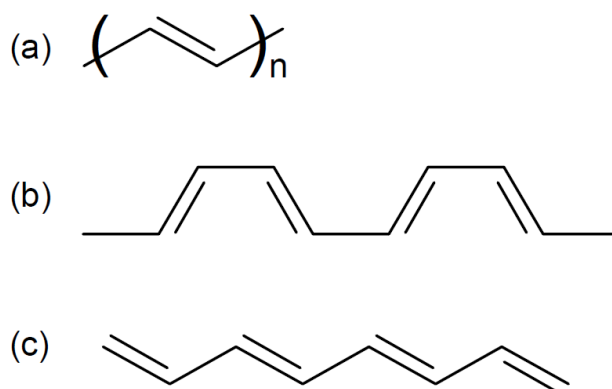


Fonte: Adaptado de HOROWITZ (2006).

No processo de síntese de um polímero, um monômero é associado a um outro composto, o que resulta em um monômero reativo, esse pode ter um radical livre: um ânion (negativo) ou um cátion (positivo). Esse monômero reativo reage com o monômero seguinte de modo a formar ligações duplas, que estabelecerão as cadeias poliméricas (CANEVAROLO, 2002).

O poliacetileno é um polímero de geometria plana conjugada, em que as ligações entre átomos de carbono se alternam entre duplas e simples com ângulos de 120° (HEEGER, 2001). Além disso, apresenta duas formas isoméricas, cis e trans, sendo a segunda termodinamicamente mais estável e susceptível a dopagem, que oferece a possibilidade do controle da sua condutividade. O poliacetileno pode ser encontrado em compostos com ambos os isômeros e compostos em que apenas um deles está presente, estes são chamados cis-poliacetileno e trans-poliacetileno, apresentados na Figura 4:

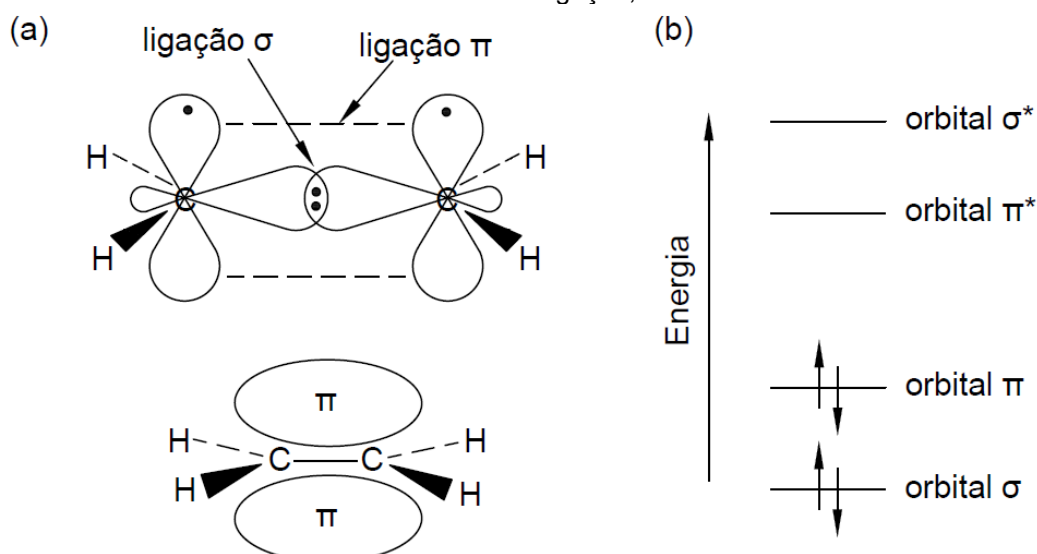
Figura 4 – Moléculas de poliacetileno: (a) Monômero de poliacetileno. (b) Cis-poliacetileno. (c) Trans-poliacetileno



Fonte: Adaptado de HEEGER (2001).

As ligações que se alternam entre duplas e simples no trans-poliacetileno são a chave para a suas propriedades condutoras. Nessa estrutura, alguns elétrons estão livres para se moverem através do polímero. Existem dois tipos de ligações nos polímeros conjugados, ligações sigma (σ) e ligações pi (π), que podem ser vistas na Figura 5. As ligações sigma são encontradas em ligações simples e duplas, já as ligações pi são caracterizadas por ocorrem apenas em ligações duplas e consistem em uma sobreposição dos orbitais pi dos átomos de carbono, o que causa uma deslocalização dos elétrons através das ligações (BRÜTTING, 2005). Como o polímero está repleto destes dois tipos de ligações, esse efeito se estende por todo o polímero.

Figura 5 – Ligações moleculares e diagrama de níveis de energia: (a) Ligações σ e π do eteno. (b) Níveis de energia em uma molécula conjugada. A menor excitação eletrônica ocorre entre o orbital π e a sua anti-ligação, o orbital π^*



Fonte: Adaptado de BRÜTTING (2005).

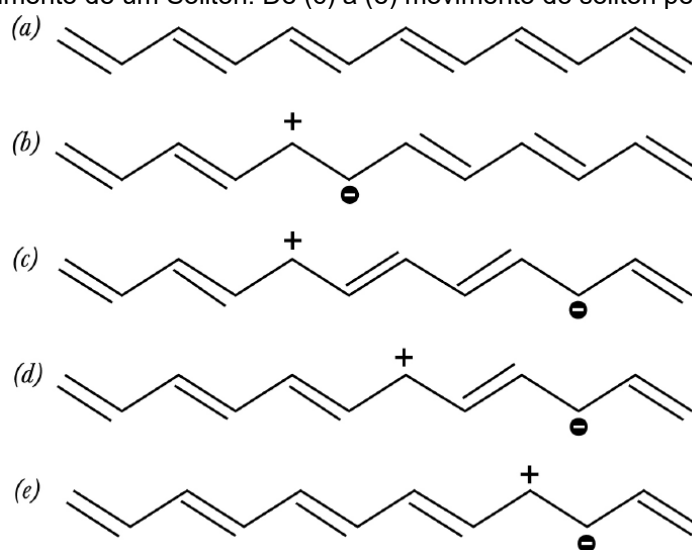
Mesmo com tais condições, elétrons não se movem tão facilmente pelo polímero em virtude de todos os orbitais estarem preenchidos com elétrons. Quando adicionados ou removidos os elétrons por meio da oxidação ou redução, a condutividade enfim se torna notavelmente maior, esse processo recebe o nome de dopagem (BRÜTTING, 2005).

Existem dois tipos de dopagem, a positiva (p), que envolve oxidar o polímero removendo elétrons; e a negativa (n), que envolve redução do polímero através da adição de elétrons (CHIANG *et al.*, 1978). A partir da dopagem, os elétrons das duplas ligações podem se mover através do polímero de modo a levar cargas e criar um fluxo de cargas.

Quando um polímero é fortemente dopado, é possível que cargas positivas estejam aptas a se mover através das cadeias poliméricas por meio de um mecanismo em que os radicais se condensam em moléculas chamadas de sólitons. Uma vez que a energia necessária para a formação de um sóliton é menor do que a necessária para criar uma excitação de banda, os sólitons assumem um papel de grande importância no mecanismo de transporte de cargas (SU *et al.*, 1979).

O sóliton é uma região que delimita a fronteira entre as duas possíveis configurações de um composto trans, a fase “A” e fase “B” e é considerado um erro na cadeia polimérica. Os sólitons movem-se pelas cadeias poliméricas pareando-se aos elétrons adjacentes (HEEGER, 2001), conforme Figura 6:

Figura 6 – Movimento de um sóliton através de uma cadeia polimérica: (a) Cis-poliacetileno. (b) Surgimento de um Sóliton. De (c) a (e) movimento do sóliton pela cadeia.



Fonte: HEEGER (2001).

Quando um polímero passa por um processo de ionização, o que está associado aos defeitos nas cadeias poliméricas, é criada uma lacuna ou é adicionado um elétron no topo da banda de valência, essa estrutura é chamada polaron. O polaron pode ser visto como um íon radical de *spin* $\frac{1}{2}$ que distorce a cadeia em que está inserido ao passo que é móvel através desta mesma cadeia, possibilitando o transporte de cargas (BREDAS et al., 1985).

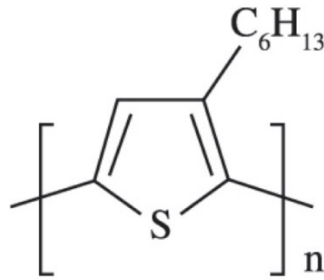
Ao remover um segundo elétron (ou adicionar um segundo elétron, caso se trate de um polaron negativo) neste mesmo ponto da cadeia polimérica, ocorre a formação de um bipolaron, que apresenta *spin* nulo e maior estabilidade do que um polaron isolado. O surgimento de sólitons, polaron e bipolarons está associada a níveis elevados de dopante no polímero (BREDAS et al., 1985), sendo estes os principais mecanismos de transporte de cargas nos polímeros.

2.1.1 P3HT

O *Poly(3-hexylthiophene)* (P3HT) (HOLLIDAY et al., 2014) é um dos polímeros semicondutores mais utilizados em eletrônica orgânica por apresentar boa solubilidade, alta estabilidade térmica e características notáveis de mobilidade em filmes finos, podendo variar entre 10^{-2} a 10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (HOLLIDAY et al., 2014). Além disso, o P3HT é muito usado na literatura na fabricação de células solares (HOLLIDAY et al., 2016; JUNG et al., 2019; LUDWIGS, 2014), o que o torna uma boa fonte de comparação, visto que suas características são conhecidas.

O P3HT, Figura 7, apresenta compatibilidade com diversos solventes como clorofórmio, 2-clorotolueno e tolueno (ROESING et al., 2017), o que viabiliza técnicas rápidas e baratas de deposição líquidas, como o *spin-coating*. Além disso, apresenta boa estabilidade em contato com a água, apresentando-se como um condutor eletrônico-iônico.

Figura 7 – Estrutura de um monômero de P3HT



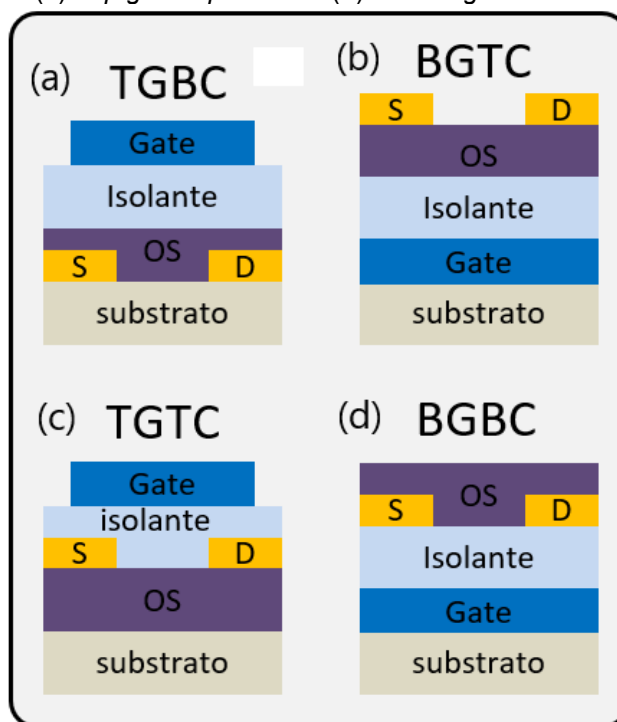
Fonte: OLIVEIRA (2014).

2.2 TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO

Transistores são componentes eletrônicos que exercem função sobre outros dispositivos e por isso são de grande importância para a indústria eletrônica. Os transistores de efeito de campo (FET, do inglês *Field-Effect Transistors*) levam esse nome pois se utilizam de um campo elétrico criado através da aplicação de tensão no contato de porta para controlar a corrente que atravessa entre os terminais de fonte e dreno. A corrente que flui entre a fonte e o dreno se dá por meio da formação de um canal.

Existem uma grande diversidade de tipos, construções e classificações de FETs, entre essas podemos citar a classificação quanto a carga portadora, que podem ser elétrons, íons ou lacunas. Em uma perspectiva física, as lacunas são interpretadas como a ausência de elétrons, uma região onde deveriam haver um elétron, mas que foi removido por algum fenômeno físico. Outra classificação pertinente é com relação a sua construção. Em geral, transistores apresentam três contatos, uma camada semicondutora e uma camada isolante, esses podem ser reorganizados de quatro diferentes formas, apresentadas na Figura 8, com base na posição do contato de porta, que pode estar em cima (*Top Gate -TG*) ou em baixo (*Bottom Gate - BG*), tendo como referência a camada semicondutora; E dos contatos de dreno e fonte, que podem estar por cima (*Top Contact -TC*) ou por baixo (*Bottom Contact - BC*) do semicondutor. Cada estrutura com suas próprias vantagens e desvantagens.

Figura 8 – Transistor de efeito de campo: (a) *Top gate bottom contact*. (b) *Bottom gate top contact*. (c) *Top gate top contact*. (d) *Bottom gate bottom contact*.



Fonte: Autoria Própria (2020).

No campo da pesquisa, o FET é comumente utilizado como base para estudos e caracterização de novos materiais, pois sua estrutura viabiliza a investigação da mobilidade dos portadores (μ_{FET}) e a movimentação dos elétrons, íons e lacunas. Dentre os transistores de efeito de campo mais conhecidos e aplicados na indústria pode-se citar o MOSFET, que como o nome sugere, apresenta em seu eletrodo de porta uma camada de metal, seguida por uma camada isolante, sendo essas estruturas sobrepostas ao corpo do dispositivo, que é o semicondutor.

2.2.1 Transistores Orgânicos de Efeito de Campo

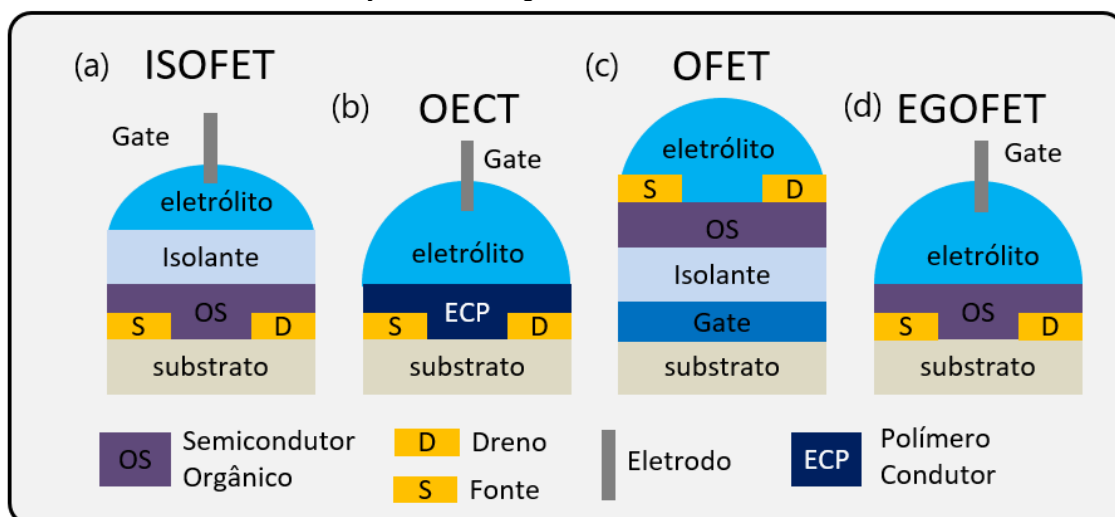
Os transistores orgânicos funcionam de maneira semelhante aos FETs inorgânicos. São dispositivos de três terminais, que em geral, podem apresentar as mesmas arquiteturas dos demais transistores. A diferença construtiva está na substituição do semicondutor por um composto orgânico, pode-se ainda substituir a camada isolante e o substrato.

Grande parte dos semicondutores orgânicos apresentam portadores majoritários do tipo-p, ou seja, o processo de formação do canal se dá através

da acumulação de portadores p na superfície dielétrico-semicondutor. A aplicação de tensão negativa no terminal de porta resulta na atração das lacunas para este terminal. Conforme a tensão é elevada, mais lacunas são atraídas a ponto da formação de um canal condutor.

São diversas as estruturas adotadas na construção de transistores orgânicos de efeito de campo, sendo que algumas adotam a porta eletrolítica, como pode ser visto na Figura 9.

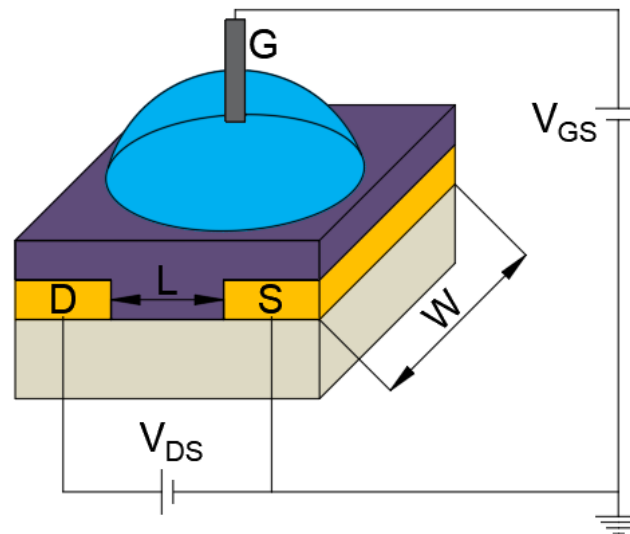
Figura 9 – Arquiteturas usualmente empregadas para dispositivos eletrônico-orgânicos utilizados como sensores e biossensores: (a) *Ion-Sensitive Organic Field-Effect Transistor*. (b) *Organic ElectroChemical Transistor*. (c) *Organic Field-Effect Transistor*. (d) *Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor*



2.2.2 Transistores Orgânicos de Efeito de Campo com Porta Eletrolítica

Os EGOFETs, visto na Figura 10, evidencia uma arquitetura notavelmente diferente das mais convencionais, como os MOSFET, pois apresenta água como dielétrico de porta. Entre os seus benefícios estão a alta sensibilidade a variação de cargas na superfície do semicondutor, baixa tensão de operação (por volta de 1 V), biocompatibilidade e baixo custo de fabricação (MELLO, 2019), além das diversas vantagens que um dispositivo orgânico apresenta em relação aos dispositivos convencionais baseados em silício, como o uso de substratos flexíveis e/ou transparentes e uma processabilidade mais acessível.

Figura 10 – Transistores orgânicos de efeito de campo com porta eletrolítica

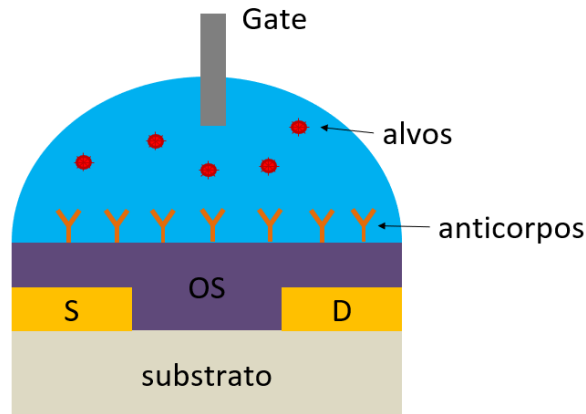


Fonte: Aatoria Própria (2020).

Em virtude das características apresentadas, especialmente da biocompatibilidade (não ter efeitos tóxicos ou prejudiciais a tecidos vivos) (WILLIAMS, 2006), propriedade essa fundamental para a transdução de sinais elétricos e iônicos. O EGOFET se apresenta como uma interessante tecnologia biofuncional, tendo a capacidade de executar a sua função em contato íntimo com tecidos vivos (WILLIAMS, 2006).

Biodetecção mostra-se como uma possibilidade uma vez que esta arquitetura apresenta uma alta sensibilidade a variações de carga na superfície entre o dielétrico (água) e o semicondutor, ou seja, seria possível detectar moléculas carregadas como o DNA (KARGES, 2017), por exemplo. A Figura 11 representa um EGOFET no qual o semicondutor está funcionalizado com anticorpos responsáveis por fazer a detecção de uma molécula específica (alvo). Além disso, podem ser aplicados outros mecanismos mais convencionais de seleção e detecção de corpos dentro do dielétrico aquoso como a biofuncionalização do eletrodo de porta (CASALINE *et al.*, 2013).

Figura 11 – Na funcionalização do semiconductor, uma camada de anticorpo monoclonal é fisisorvida no polímero, na presença do analito alvo do anticorpo, uma resposta elétrica pode ser medida (KARGES, 2017)



Fonte: Adaptado de KARGES (2017).

Uma vez que a polarização da porta ocorre, se forma uma dupla camada elétrica, na interface entre o semiconductor e o isolante, e entre o isolante e o eletrólito de porta. O circuito equivalente de um EGOFET pode ser modelado como dois capacitores em série, que representam as duas interfaces elétricas de dupla camada que denotam uma alta capacitância. Esse valor elevado de capacitância permite que o dispositivo opere em valores notavelmente baixos de tensão quando comparado a transistores orgânicos em estado sólido, entorno de 0,5 V. É conveniente a operação do dispositivo em baixa tensão (0,5 V) uma vez que esse contém água e deseja-se evitar fenômenos como a eletrólise da água, que ocorre por volta de 1 V, o que danifica o semiconductor (CRAMER *et al.*, 2013).

Em condições normais, a água ultrapura exibe concentração de H^+ e OH^- em torno de 10^{-7} mol/L e condutividade iônica da ordem de 10^{-5} S/m (CRAMER *et al.*, 2013), ou seja, mesmo a água sendo deionizada, ela apresenta certa concentração de íons, sendo estes os portadores do eletrólito.

Esta estrutura requer especial atenção com relação a degradação do filme orgânico, uma vez que este costuma apresentar maior degradação quando sob aplicação de tensão em ambiente aquoso, o que tornaria um dispositivo construído nesta arquitetura adequado para um teste rápido, mas não para aplicações repetitivas ou de longo prazo (KARGES, 2017).

2.2.3 Substrato

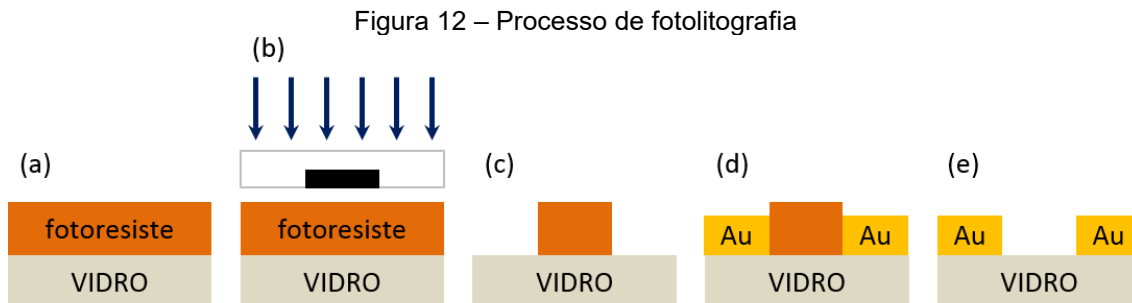
O substrato é a base de sustentação mecânica em que serão depositadas as demais camadas que compõem o dispositivo. Entre as características que devem ser consideradas está o coeficiente de expansão térmica, haja visto que em geral os processos envolvem altas temperaturas e a variação da área de superfície é indesejável. Entre outras que devem ser observadas estão a rugosidade da superfície, a transição vítrea e, nos casos onde se utilizam substratos baseados em compostos orgânicos, a solubilidade destes compostos com relação ao solvente utilizado no semicondutor (VAN ETTEN, 2017).

A escolha do substrato é de grande importância, pois afeta diretamente os processos de produção dos dispositivos, uma vez que alguns materiais podem apresentar limitações, como a inviabilidade em altas temperaturas que podem ser observadas em alguns métodos de produção, como é o caso do PET, que se deforma com algumas dezenas de graus celsius. Se faz necessário avaliar a compatibilidade entre os materiais e os procedimentos.

A arquitetura adotada, convencionalmente empregada para EGOFET, permite a utilização da fotolitografia para impressão dos contatos no substrato. Por se tratar de um processo mecanizado e controlado, tem maior fator de reprodutibilidade e não corre o risco de danificar o filme semicondutor que é sensível a deformação mecânica. A proteção do filme deve ser levada em consideração a todo momento uma vez que os dispositivos não apresentam nenhum tipo de encapsulamento.

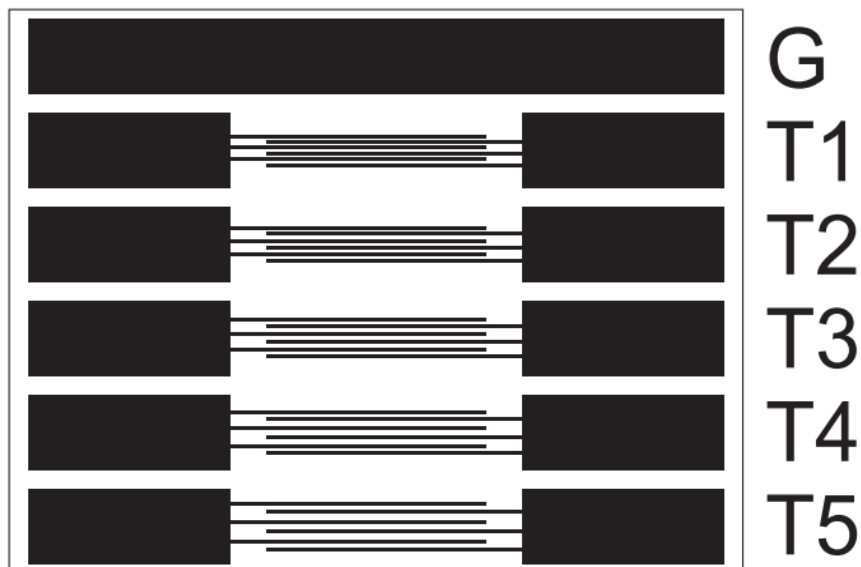
O processo de deposição dos contatos de dreno e fonte são feitos por meio da fotolitografia, muito comumente utilizado para fabricação de filmes finos por apresentar alta precisão, realizar geometrias na casa das dezenas de nanômetros e viabilizar uma ampla gama de formas. Em contrapartida, requer um alto grau de controle do ambiente de produção dos filmes (VAN ETTEN, 2017). Os substratos que foram usados no escopo deste trabalho foram adquiridos no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), via aprovação de um projeto de pesquisa, e apresentam os contatos e os interdigitados já impressos.

Como explica Coutinho (2015) em seu trabalho, no processo de fotolitografia, os substratos são inicialmente limpos em banho ultrassônico com detergente, seguido de banho em acetona e por fim, álcool isopropílico, tendo a duração de 10 minutos em cada etapa. O fotoresiste é depositado nas amostras via *spin-casting* a 3000 rpm durante 20 s, criando um filme de aproximadamente 2 μm , Figura 12a. Na sequência, a máscara fotolitográfica, que pode ser vista na Figura 13 e tem suas especificações na Tabela 1, é posicionada sobre o filme e essa configuração é exposta por dois minutos à luz ultravioleta com o comprimento de onda por volta de 10 nm, de modo que a máscara delimita as regiões em que a luz incide, Figura 12b. Em seguida, é realizado um tratamento térmico a 120 °C por três minutos a fim de evaporar o solvente. O substrato é então submetido a um banho em um revelador com o intuito de remover a área do fotoresiste que fora exposta à luz, Figura 12c. Então repete-se o processo inicial de limpeza com detergente, acetona e álcool isopropílico. Com o objetivo de proteger o processo, a iluminação do laboratório é privada do espectro entre azul e o ultravioleta.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 13 – Máscara fotolitográfica



Fonte: Autoria Própria (2020).

Tabela 1 – Especificações da máscara fotolitográfica

	L (μm)	W/L
T1	50	600
T2	75	400
T3	100	300
T4	125	240
T5	150	200

Fonte: Autoria Própria (2020).

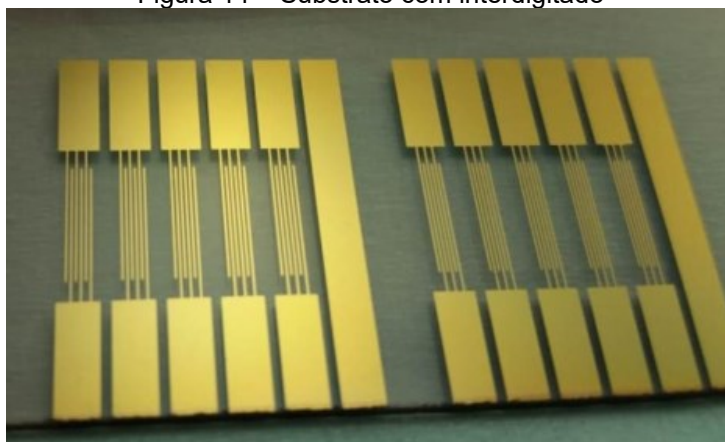
Para a deposição dos contatos de ouro, o substrato é preso em um suporte fixado na parte superior de uma câmara de evaporação. O substrato é coberto com uma máscara, a fim de delimitar a região coberta pelo metal. O processo envolve baixa pressão e temperatura, o que resulta num filme com alto controle de espessura, Figura 12d. Por fim, remove-se o fotoresiste, Figura 12e.

A fabricação de transistores orgânicos é muito flexível com relação ao ambiente de fabricação quando comparado aos transistores convencionais que requerem uma elevada tecnologia, encontrada em poucos lugares no mundo, e de um ambiente extremamente controlado de produção. Essa situação evidencia, entre outros motivos, uma boa vantagem para os dispositivos orgânicos, em que se pode utilizar uma ampla gama de substratos na composição dos transistores, entre estes, substratos flexíveis, PET, tecido e até

mesmo outros polímeros orgânicos, o que torna os dispositivos mais baratos e acessíveis.

A estrutura escolhida por conveniência de fabricação é definida como *top-gate bottom-contacts*, que indica que os terminais de dreno e fonte se encontram na parte inferior do dispositivo, diretamente acima do substrato, enquanto a porta encontra-se na parte superior. Esses são separados pela camada isolante. A representação da estrutura pode ser observada na Figura 10 e o substrato com o interdigitado de ouro pode ser visto na Figura 14.

Figura 14 – Substrato com interdigitado



Fonte: Autoria Própria (2020).

2.2.4 Dreno, Fonte e Eletrodo de Porta

Os contatos de dreno e fonte são os terminais por onde fluirá a corrente depois da formação do canal. Neste tipo de dispositivo, o objetivo é controlar o fluxo de corrente que atravessa estes terminais. Para isso, é aplicada uma diferença de potencial entre a porta e a fonte (V_{GS}) e uma diferença de potencial entre o dreno e a fonte (V_{DS}), como representado na Figura 10, deste modo, cria-se um campo elétrico que agirá sobre a condutividade do semiconductor, que permite a formação do canal.

Os terminais de dreno e fonte são invariavelmente fabricados em material condutor, apresentam-se então diversos materiais como candidatos. Na eletrônica convencional o mais comum é o uso do silício dopado, por apresentar boas propriedades e por ser um material de baixo custo. Entre os metais, são mais comumente encontrados o cromo, a prata e o ouro. Ainda dentro do campo da eletrônica orgânica, podem ser adotados filmes de polianilina (PANI)

(LEFENFELD *et al.*, 2003) ou poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) (PFATTNER *et al.*, 2014), que são polímeros condutores que apresentam boa processabilidade e por isso são amplamente estudados. Uma vez que a corrente que circula no canal é devido a injeção de cargas, a escolha do material que formará esses terminais é de suma importância, devido a sua interação com o semicondutor.

O eletrodo porta, isolado eletricamente do semicondutor devido a água, tem a função de gerar um campo elétrico para formação do canal e, em termos gerais, quanto maior a condutividade, mais eficiente se torna o eletrodo. Nas aplicações em biossensores, o eletrodo é funcionalizado de modo a servir a determinados fins e receber a função de detecção ou quantização de materiais orgânicos.

A tensão de limiar dos dispositivos é diretamente afetada pela função trabalho do material do eletrodo (KERGOAT, 2012), convencionalmente, o ajuste é feito substituindo o material do eletrodo para um que se adeque a aplicação desejada.

Neste trabalho, foram adotados três diferentes eletrodos sendo um fio curto, um fio longo e um *pellet*, todos de prata (Ag) e cloreto de prata (AgCl), suas diferenças serão tratadas na seção de resultados. O eletrodo de porta é posicionado com uma de suas pontas dentro da solução aquosa do dielétrico, de modo a não entrar em contato com o filme semicondutor.

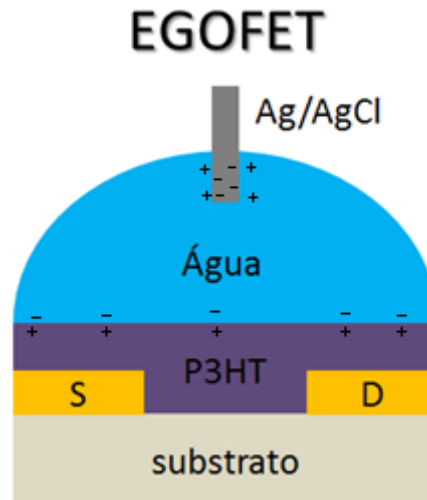
2.2.5 Material Dielétrico

O material dielétrico, ou isolante elétrico, é um material que não apresenta grande quantidade de cargas livres e que por esse motivo, não conduz corrente elétrica quando submetido a uma diferença de potencial, ao contrário do que ocorre nos metais, por exemplo.

Em contrapartida, quando se encontra sob a influência de um campo elétrico, os pequenos dipolos elétricos se alinham ao campo, de modo a fazer com que o material passe para um estado polarizado. Devido a essa polarização e em função das tensões negativas aplicadas no contato de porta, os portadores majoritários tipo p se acumularão na interface semicondutor/isolante, bem como cátions dispersos no isolante são repelidos pelo semicondutor, de modo a formar

uma interface isolante/eletrodo, conforme a Figura 15. Este processo recebe o nome de regime de acumulação (KERGOAT *et al.*, 2012).

Figura 15 – Representação do duplo capacitor



Fonte: Autoria Própria (2020).

Nesta arquitetura, o dielétrico tem por finalidade isolar eletricamente o eletrodo de porta dos contatos de dreno e fonte, assim evita que haja passagem de corrente entre estes. Assume ainda papel na formação do campo elétrico que induz ao efeito de campo e na funcionalização, no caso de aplicações em biossensores.

Entre as diferentes estruturas de transistores são utilizados diversos materiais como isolante, dos quais pode-se citar o silício dopado, óxidos, água deionizada e polímeros, incluindo polímeros orgânicos.

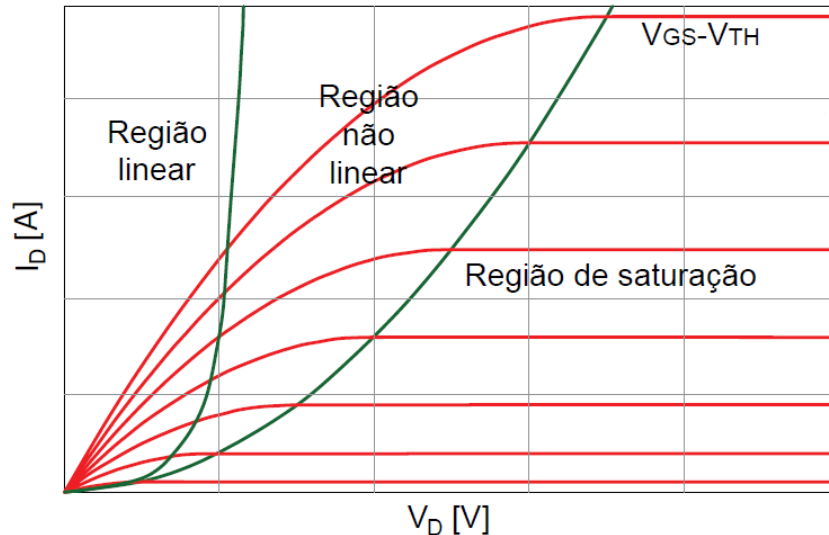
Do uso da água como isolante destaca-se alta constante dielétrica, disponibilidade abundante, biodegradável, não tóxico, facilidade de processamento, uma boa faixa de temperatura de trabalho além de ser um material do qual a ciência conhece a fundo todas as suas propriedades e comportamentos.

2.2.6 Modo de Operação dos Transistores

Os dispositivos MOSFETs operam em três diferentes regiões de interesse em função do potencial sob o qual são submetidos os terminais: região de corte, região linear e a região de saturação, representadas na Figura 16.

Existe ainda a região não linear, mas é de menor interesse, pois não apresenta controle preciso da corrente (SZE; NG, 2006).

Figura 16 – Curva de saída idealizada ($I_D \times V_D$) de um MOSFET. As curvas em verde representam a fronteira entre as regiões linear, não linear e região de saturação



Fonte: Adaptado de SZE; NG (2006).

A região de corte ocorre quando V_{GS} , que é a diferença de tensão entre a porta (V_G) e a fonte (V_S), é menor que V_{th} , que é a tensão de limiar. Esta é a região de não operação do transistor, em que existe apenas uma pequena fração de corrente entre os terminais de dreno e fonte.

A região linear, também chamada de ôhmica, ocorre sob duas condições, sendo $|V_{GS}| > |V_{th}|$ e $|V_{DS}| < |V_{GS} - V_{th}|$, em que V_{DS} , representa a tensão entre dreno e fonte. Com as condições satisfeitas, forma-se o canal de condução entre o dreno e fonte, no qual a corrente é controlada pela tensão de porta.

Na caracterização dos dispositivos FET orgânicos geralmente adota-se as equações de corrente derivadas da modelagem MOSFET. A Eq. 1 que descreve o comportamento da corrente de dreno no regime linear é (HOROWITZ, 2006):

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{lin} C (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} \quad (1)$$

onde I_{DS} é a corrente que atravessa os terminais de dreno e fonte, W é a largura do canal, L é o comprimento do canal, C é a densidade de capacitância da

interface dielétrico-semicondutor, μ_{lin} é a mobilidade no regime linear. A tensão de limiar V_{th} deve ser entendida como a tensão mínima aplicada a porta para que haja a condução no canal através do acúmulo de cargas.

Já a região de saturação ocorre quando $|V_{GS}| > |V_{th}|$ e $|V_{DS}| \geq |V_{GS} - V_{th}|$. Nesta região o transistor está ligado e ocorre o estrangulamento do canal, então a influência da tensão de dreno passa a ser desprezível e o dispositivo passa a ser controlado majoritariamente pela tensão de porta. Na região de saturação o comportamento da corrente de dreno é descrito segundo a Eq. 2 (HOROWITZ, 2006), na qual μ_{sat} é a mobilidade no regime de saturação.

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (2)$$

É evidente que a modelagem é realizada levando em consideração um sistema ideal. Na prática, existem diversos fatores que distorcem estes resultados, tais como correntes de fuga, resistências de contato, capacitâncias parasitas, semicondutores não homogêneos, entre outros aspectos que tornam o processo de análise não ideal.

A mobilidade é um parâmetro de grande importância, visto que age diretamente sobre a corrente. Refere-se a capacidade das cargas elétricas se moverem por um meio, sob a influência de um campo elétrico e pode ser obtida através da razão apresentada na Eq. 3 (VAN ETTEN, 2017).

$$\mu = \frac{v}{F} \quad (3)$$

onde a velocidade das cargas é dada por (v), a amplitude do campo elétrico é dada por (F) e é expressa em $m^2/V.s$. Valores elevados de mobilidade são desejados dentro da microeletrônica, pois determinam o tempo de transição entre os modos de operação dos dispositivos, quanto maior a mobilidade, melhor será o componente.

2.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES ORGÂNICOS

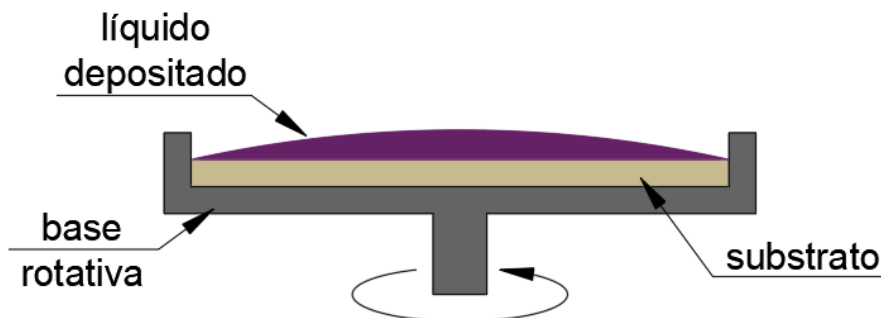
Ainda que muito progresso tenha sido obtido nos últimos anos, os processos de fabricação que envolvem semicondutores orgânicos ainda esbarram em uma série de dificuldades. Em geral, os procedimentos adotados na eletrônica convencional não podem ser diretamente empregados, em virtude das diferenças físico-químicas entre os compostos orgânico e o silício, sendo que a técnica de filmes finos demonstra grande sensibilidade a degradação, umidade, solvente e outros compostos, fazendo-se necessário a adaptação de outras técnicas para a viabilização destes processos.

O método de centrifugação, ou *spin-coating*, é um método simples e de baixo custo de deposição de filmes finos poliméricos e fotoresiste e se utiliza de um equipamento chamado *spin-coater*, visto na Figura 17. Inicialmente prepara-se a solução que contém o polímero e o solvente, em seguida, essa solução é depositada sob o substrato, que deve estar fixado sobre a base rotatória do equipamento, como esquematizado na Figura 18. Na sequência é aplicado uma rotação por determinado tempo a fim de que a solução se espalhe radialmente de maneira uniforme por toda a superfície do substrato, sendo velocidade e tempo variados conforme os materiais utilizados.

Figura 17 – *Spin-coater*



Fonte: Autoria Própria (2020).

Figura 18 – Esquema de funcionamento do *spin-coater*

Fonte: Adaptado de WIDMANN (2000).

A centrifugação oferece resultados satisfatórios com relação a uniformidade dos filmes e oferece a possibilidade de controle, ainda que não preciso, da espessura do filme, através do monitoramento da velocidade de rotação e viscosidade da solução.

Esse processo também apresenta suas limitações, como limites máximos e mínimos da espessura de filme que pode ser obtida, em virtude da rotação do equipamento e das propriedades do semicondutor adotado. A violação destes limites pode levar a obtenção de filmes irregulares, o que compromete o funcionamento dos dispositivos. Também podem ser citados o desperdício de solução e a restrição quanto a forma e tamanho do substrato.

Convencionalmente a centrifugação é seguida de um processo de secagem em um prato quente (*hotplate*), que pode chegar a 200°C (WIDMANN *et al.*, 2000). Esse processo apresenta diversas vantagens, tais como a eliminação parcial do solvente, redução da tensão mecânica do filme, aumento da aderência do filme ao substrato, aumento da uniformidade, aumento da resistência a corrosão e a diminuição da fotossensibilidade.

Os equipamentos que foram utilizados na fabricação dos filmes, *spin-coater* e *hotplate*, foram construídos pelo grupo de pesquisa de eletrônica orgânica da UTFPR-Toledo, orientados pelo professor Douglas José Coutinho. Em geral, foram construídos a partir da reutilização de materiais de equipamentos danificados e sem uso.

Figura 19 – Hotplate



Fonte: Autoria Própria (2020).

2.4 EXTRAÇÃO DE PARÂMETROS DAS CURVAS DE TRANSISTORES

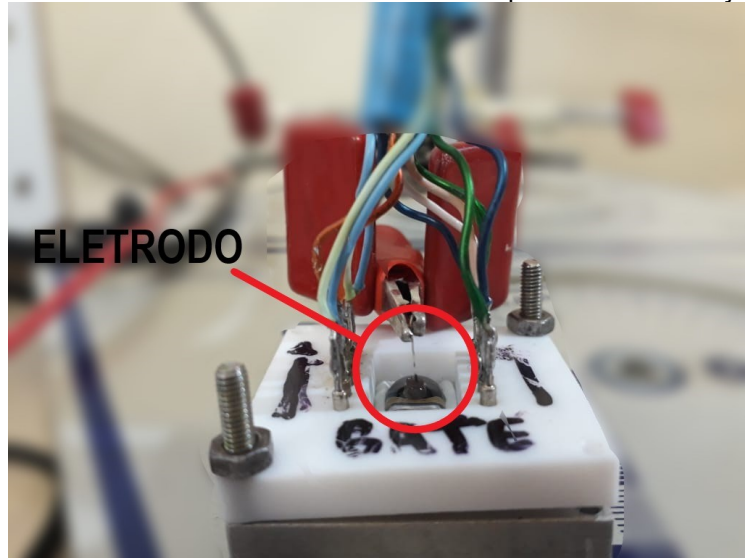
O comportamento dos dispositivos foi avaliado a partir de uma *Source Measure Unit* (SMU) KEITHLEY 2614B, um equipamento que exerce as funções de fonte e medição simultaneamente, de modo a supervisionar e controlar em tempo real uma grande quantidade de variáveis. Essas variáveis são controladas via software, o que gera uma grande confiabilidade nos resultados e nas caracterizações obtidas.

Para realizar a avaliação, as amostras foram fixadas em uma base polimérica fabricada exclusivamente para essa finalidade. Os contatos da base são retráteis e foram cuidadosamente posicionados a fim de não danificar os contatos do transistor. A base de medição pode ser vista na Figura 20.

Uma vez fixado o dispositivo, adicionou-se a água deionizada, sobre o filme semicondutor, na região delimitada pela fita que a confinou ali. Por fim, com ajuda de uma garra fixa, posicionou-se o eletrodo de Ag/AgCl com uma de suas pontas em uma posição central e submersa na água deionizada, mas sem entrar em contato com o semicondutor. Com isso, o dispositivo estava pronto para ser caracterizado.

Existem diversas formas diferentes de se avaliar o comportamento de um transistor, convencionalmente as mais relevantes são através das curvas de saída e das curvas de transferência.

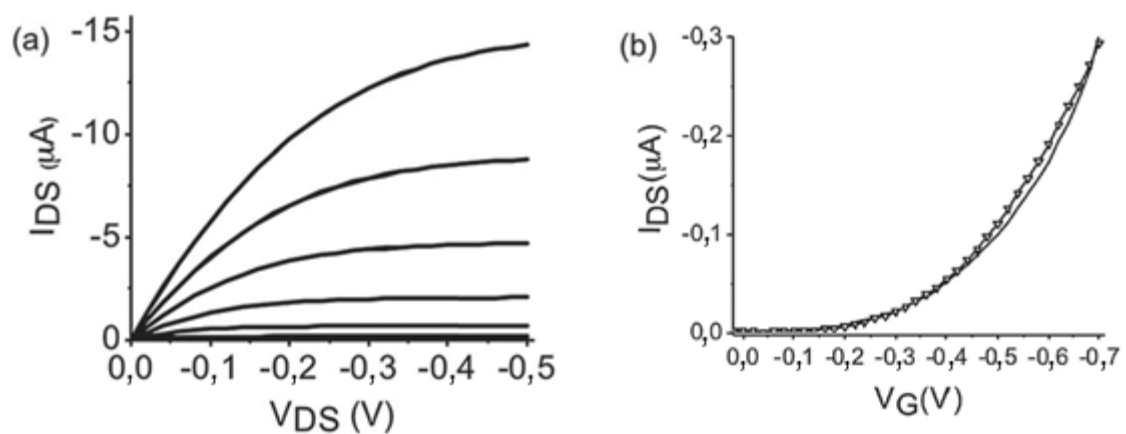
Figura 20 – Base onde são fixados os transistores para a caracterização elétrica



Fonte: Aatoria Própria (2020).

As curvas de saída são obtidas observando-se a corrente de dreno quando o transistor é submetido a uma tensão V_{GS} constante e varia-se os valores de V_{DS} . Já as curvas de transferência são obtidas quando V_{DS} é mantido constante e varia-se os valores de V_{GS} . O parâmetro avaliado continua sendo a corrente de dreno. Exemplos das duas curvas podem ser observados na Figura 21. Em geral, destas curvas podem ser obtidas características de chaveamento, mobilidade dos portadores e estabilidade dos dispositivos, através dos parâmetros que serão extraídos, como razão I_{ON}/I_{OFF} , transcondutância e tensão de limiar.

Figura 21 – Curvas do comportamento elétrico de um transistor: (a) Curva de saída. (b) Curva de transferência



Fonte: Adaptado de MULLA *et al.* (2015).

Por via de regra, as curvas de saída, que relacionam corrente de dreno (I_D) com a tensão de dreno (V_D), foram obtidas variando a tensão de porta (V_G) de 0V a -0,5 V em 6 passos e variando V_D de 0 V a -0,5 V em 21 passos.

A razão I_{ON}/I_{OFF} é um parâmetro que indica a capacidade de chaveamento do transistor e é de grande importância para obtenção de dispositivos de alta eficiência (JANGID *et al.*, 2018). Nessa razão, I_{ON} representa a corrente de dreno com o dispositivo ligado e é obtido quando V_{DS} e V_{GS} são máximos. I_{OFF} é a corrente de dreno quando o dispositivo está desligado ($V_{DS} = 0$ e $V_{GS} = 0$), idealmente o valor deveria ser zero, mas em função da não idealidade da dopagem, das resistências não infinitas e da corrente de fuga da porta, esse valor acaba sendo diferente de zero (LUDWIGS, 2014). Quanto maior a razão I_{ON}/I_{OFF} , melhor o desempenho do transistor, ou seja, deseja-se maximizar I_{ON} e minimizar I_{OFF} .

Outro parâmetro de grande importância na caracterização de transistores é a transcondutância (g_m), propriedade elétrica que relaciona a taxa de variação da corrente obtida em função da tensão aplicada e representa a capacidade de amplificação de sinais elétricos. A transcondutância pode ser obtida através de uma relação com a corrente, Eq. 4, ou por meio da derivada da curva de transferência, como na Eq. 5 (KLAUK, 2010).

$$g_m = \frac{W}{L} \mu C (V_{th} - V_G) \quad (4)$$

$$g_m = \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}} \quad (5)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho aplicou as técnicas usualmente empregadas na fabricação de transistores a fim de obter dispositivos funcionais e com boa reprodutibilidade. Com os dispositivos prontos, realizou-se a caracterização elétrica, a análise do comportamento e a investigação acerca dos fenômenos degradantes envolvidos. Por questões estruturais, no escopo deste trabalho, apenas o semicondutor era de origem orgânica.

Foram utilizados substratos de vidro, visto que são os que apresentam melhores características para o processamento, pois não possuem uma deformação relevante com a variação de temperatura, são rígidos, oferecem uma base para uma boa adesão e não interagem com os solventes que virão a ser usados em conjunto com o semicondutor.

Em suma, trata-se de uma placa de vidro com dimensões 3 cm x 1,5 cm x 1,1 mm que serviu como base para os contatos e camadas que compõem os dispositivos. Os terminais dreno e fonte do transistor compõem-se de um filme fino interdigitado de ouro, que pode ser visto na Figura 14, fabricado diretamente em cima do substrato de vidro através das técnicas de fotolitografia e evaporação térmica.

O comprimento total do interdigitado é de 3 cm e a distância entre os filamentos que formam o canal variam entre 50 μm e 125 μm . Essa distância entre filamentos pode ser a mesma para os 5 transistores contidos em um mesmo substrato ou apresentar distâncias diferentes, o que depende apenas da máscara utilizada para sua fabricação.

Os terminais dreno e fonte foram impressos em ouro pois apresenta excelente condutividade elétrica, resistência a corrosão, estabilidade e têm propriedades físicas que permitem a aplicação por meio da fotolitografia. Água deionizada (água milli-q) foi adotada como camada dielétrica depositada sobre o filme semicondutor. Uma vez que o filme de P3HT é hidrofóbico e tende a repelir a solução aquosa, antes de aplicar a camada dielétrica, foi posicionado uma fita espessa e com formato adequado, a fim de represar esta solução sobre o filme semicondutor e sobre o interdigitado.

Em um primeiro momento, as soluções de P3HT foram preparadas a 10 mg/mL em diclorobenzeno e passaram 24 h em *hotplate* com agitador, a fim de obter a completa diluição do polímero no solvente.

Com as soluções prontas, o substrato foi limpo em acetona a fim de retirar o fotoresiste, que é um filme fino que envolve o substrato e tem a finalidade de proteger os contatos depositados via fotolitografia. O processo de limpeza continuou com água deionizada e álcool isopropílico com o intuito de remover resíduos.

A rotação do *spin-coating* para a deposição dos polímeros foi definida como 3500 rpm durante 60 s. A rotação é escolhida de modo a produzir o filme mais uniforme possível.

Um tratamento térmico, também conhecido como *soft bake*, foi realizado logo após a deposição dos filmes, com o substrato sendo mantido em um *hotplate* à temperatura de 90 °C por 15 min, a fim de evaporar o solvente e melhorar o desempenho do dispositivo. Após o tratamento térmico, o polímero sobre os contatos de dreno e fonte são removidos com acetona, de modo a manter o filme somente sobre o interdigitado.

O processo de medida foi mantido o mais padronizado possível, a fim de não enviesar os resultados. Com os dispositivos já prontos e operantes, faz-se necessário a observação da corrente que atravessa a camada isolante, entre a fonte e o eletrodo de porta. Esse fluxo é chamado de corrente de fuga e é indesejado nos dispositivos, contudo, estabelece-se uma faixa aceitável na casa dos nano amperes.

A mobilidade de ajuste apresentada nos resultados foi obtida por meio de software matemático, através de interpolações da Eq. (6).

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C ((V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2}) \quad (6)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TAXA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O primeiro ponto a ser analisado é referente à taxa de aquisição de dados e sua influência nos resultados. A SMU apresenta a possibilidade de ajuste de *delay* em cada medida, oferecendo três diferentes taxas, conforme Tabela 2. Nessa tabela também é apresentada o tempo total de leitura, considerando que a curva foi obtida com 26 passos.

Tabela 2 – Especificações da velocidade de leitura

Identificação da curva	<i>Delay</i> em cada medida	Tempo total de medida
	(s)	(s)
Lenta	1	26
Média	0,1	2,6
Rápida	0,01	0,26

Fonte: Aatoria Própria (2021).

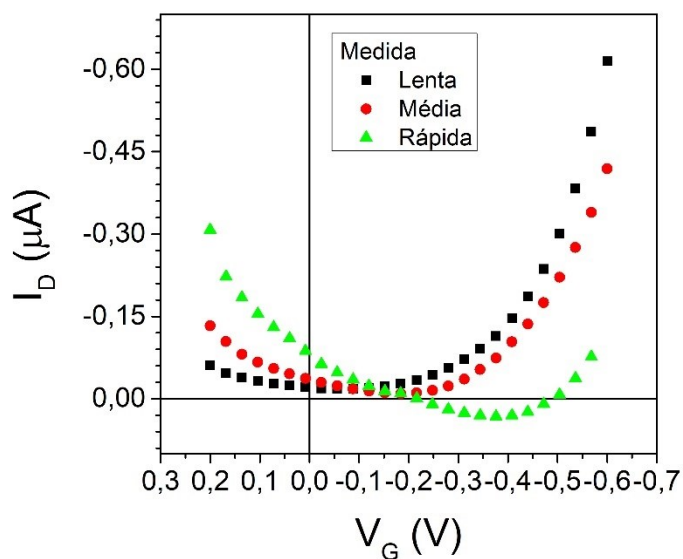
A Figura 22 apresenta as curvas obtidas para uma tensão de dreno constante $V_D = -0,5$ V e tensão de porta V_G variando entre 0,2 V e -0,6 V, para as três diferentes taxas. A partir da Figura 22, extraiu-se os dados presentes na Tabela 3, onde se pode observar que quanto mais lenta a taxa de aquisição, maior será a razão ON/OFF. O aumento da corrente em velocidades reduzidas está relacionado a estrutura utilizada, em que a corrente se dá por meio de transporte iônico, que é um processo acumulativo lento, isto é, uma vez aplicado a diferença de potencial na porta, os íons contidos na água tendem a se dispor na superfície do eletrodo e na superfície do filme de P3HT, fenômeno que causa o efeito de campo, mas que não ocorre instantaneamente. Logo conclui-se que a leitura lenta é mais adequada e será adotada em todas as medidas.

Tabela 3 – Dados de caracterização da velocidade de varredura

	Lenta	Média	Rápida
I_{ON}	-0,616 μ A	-0,419 μ A	-0,0768 μ A
I_{OFF}	-0,0209E μ A	-0,0371 μ A	-0,0874 μ A
ON/OFF	29,4	11,3	0,879

Fonte: Aatoria Própria (2021).

Figura 22 – Curva de transferência para diferentes velocidades de leitura



Fonte: Autoria Própria (2021).

4.2 VARIAÇÕES DE ELETRODO

Após definir a taxa de aquisição das medidas, se buscou estudar o comportamento de três diferentes eletrodos disponíveis no laboratório, sendo estes um fio curto, um fio longo e um pellet, todos de Ag/AgCl.

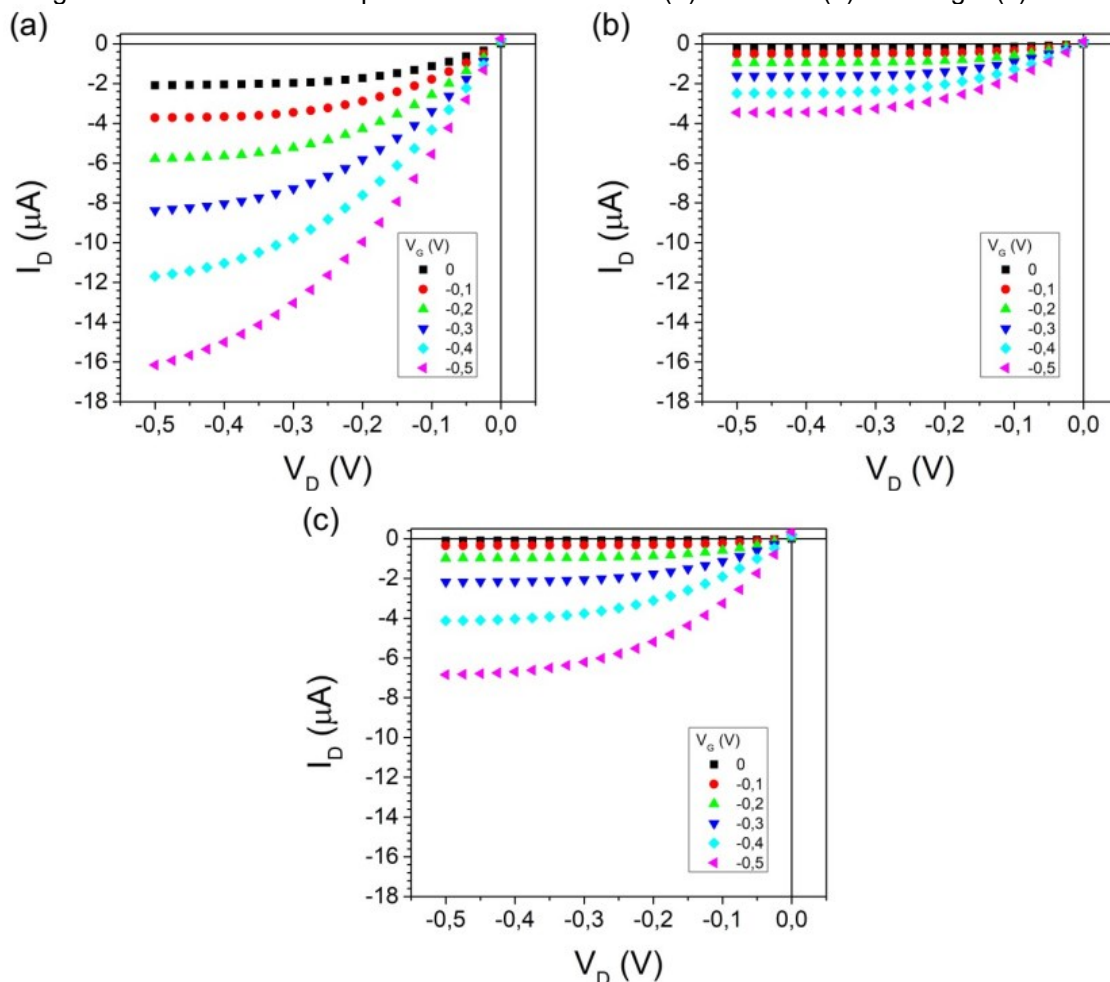
A análise partiu da curva de saída obtida de um mesmo transistor, variando apenas o eletrodo entre uma medida e outra. O resultado é mostrado na Figura 23, onde o fio curto apresentou maiores valores de corrente (Figura 23a), que é um resultado desejável, uma vez que minimiza relativamente os efeitos da degradação, ou seja, quanto mais elevadas as correntes de trabalho, menos relevantes são os efeitos da degradação. Em contra partida, apresentou uma corrente de fuga proporcionalmente elevada, afetando negativamente a razão ON/OFF, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados de caracterização elétrica da variação de eletrodo

	Curto	Longo	Pellet
I_{ON}	-16,2 μA	-3,45 μA	-6,84 μA
I_{OFF}	-2,08 μA	-0,243 μA	-0,104 μA
ON/OFF	7,75	14,2	65,8

Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 23 – Curva de saída para diferentes eletrodos (a) Fio curto. (b) Fio Longo. (c) Pellet.



Fonte: Autoria Própria (2021).

O pellet se mostrou uma boa alternativa (Figura 23c), apresentando as mais baixas correntes de fuga e razão ON/OFF mais alta. Por fim, apesar das baixas correntes, o fio longo apresentou uma característica que não foi observada nos outros eletrodos (Figura 23b), que foi a completa saturação da curva, propriedade fundamental na aplicação em sensores. Por esse motivo, o fio longo de Ag/AgCl foi considerado o mais relevante e adotado como padrão no restante do trabalho.

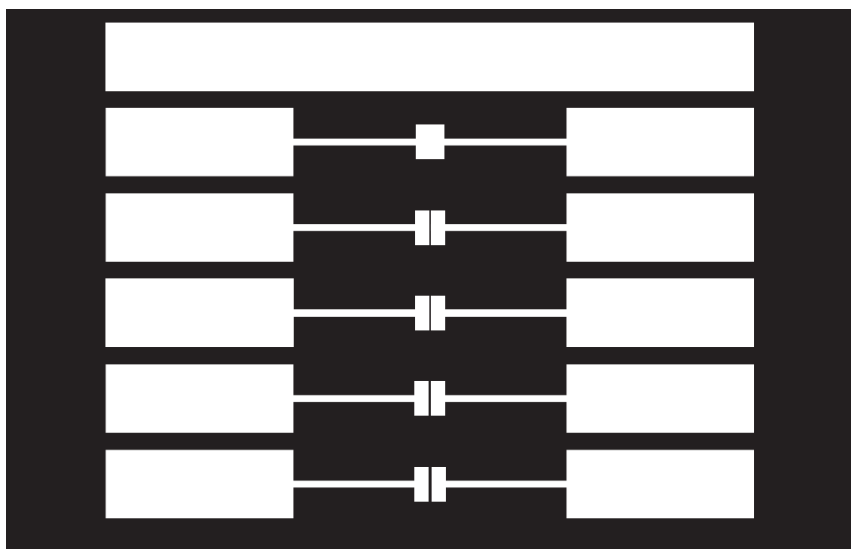
4.3 VARIAÇÕES DE SUBSTRATO

O próximo passo foi testar um novo substrato que ainda não havia sido usado pelo grupo de pesquisa de eletrônica orgânica do *campus*. A máscara usada na fabricação deste substrato pode ser vista na Figura 24. Com essa nova

geometria esperava-se obter uma corrente de fuga menor devido a um menor comprimento de canal e conseqüentemente uma razão ON/OFF maior.

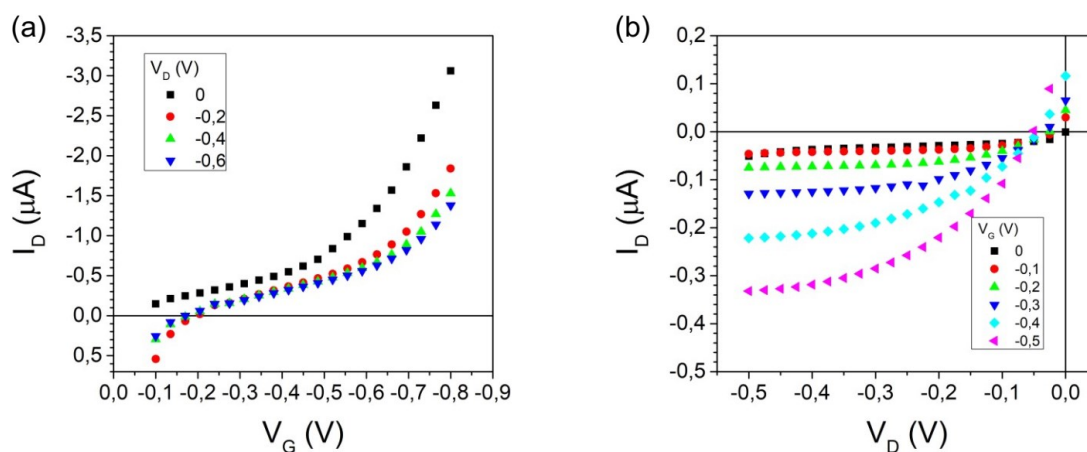
Adotando os métodos apresentados na seção 3, os transistores não apresentaram boa reprodutibilidade, uma vez que a maioria das tentativas de fabricação não resultou em dispositivos funcionais. Nas tentativas “bem sucedidas” (onde algum dos dispositivos funcionou), apenas um transistor do substrato se mostrava funcional, um destes pode ser visto na Figura 25, com seus dados apresentados na Tabela 5.

Figura 24 – Mascara utilizada na fabricação do substrato alternativo



Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 25 – Curva de (a) transferência e (b) saída obtidas do substrato alternativo



Fonte: Autoria Própria (2021).

Tabela 5 – Dados de caracterização elétrica do substrato alternativo

Característica	Valor
I_{ON}	-0,332 μA
I_{OFF}	-0,0509 μA
ON/OFF	6,53
V_{th}	-0,54 V
W	1 mm
L	70 μm
gm	6,86 μS
μC linear	1,46 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$
μC saturação	29,0 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$
μC ajuste	0,056 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$

Fonte: Autoria Própria (2021).

Como visto anteriormente, a nova geometria apresentou valores de corrente relativamente baixos e corrente de fuga elevada, contrariando as expectativas, além de dificuldades na sua fabricação e reprodução. Desse modo, optou-se por deixar de lado a geometria aqui apresentada e seguir com o substrato interdigitado como padrão.

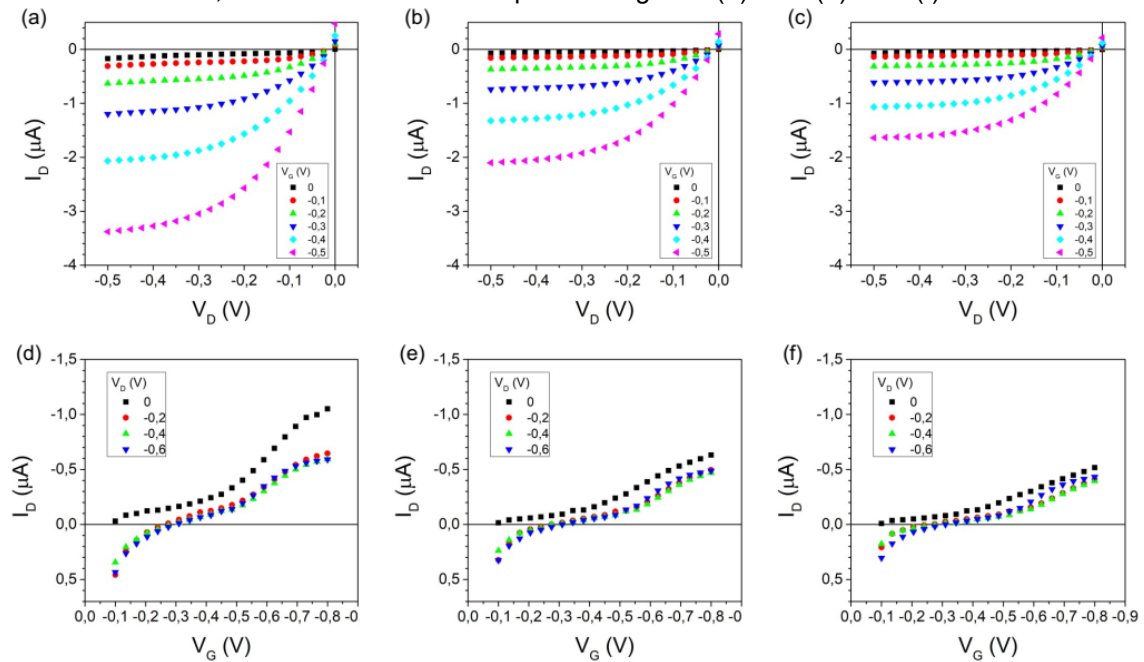
4.4 VARIAÇÕES DA RELAÇÃO W/L

Neste experimento se propôs verificar a correlação entre os fatores geométricos representados pelo comprimento e largura do canal, e a corrente de dreno. Essa relação pode ser verificada nas Eqs. (1) e (2), onde a corrente é diretamente proporcional a largura (W) e inversamente proporcional ao comprimento do canal.

A Figura 26 apresenta as curvas de saída e transferência para transistores fabricados em um mesmo substrato, com diferentes valores de W/L. Na Tabela 6 são apresentados os parâmetros obtidos da caracterização elétrica, dos quais se pode observar uma linearidade nos resultados, justamente como o esperado. Na Figura 27 é exemplificada esta linearidade, apontando os valores de corrente encontrados para $V_G = -0,5 V$ e $V_D = -0,5 V$.

Por fim, observa-se nestes dispositivos que em configurações que elevam os valores da corrente de dreno, a saturação é insatisfatória. Isso se dá principalmente ao fato de os transistores trabalharem em valores muito baixos de tensão (por volta de -0,5 V), não podendo ultrapassar este limite devido a eletrólise de água.

Figura 26 – Curvas obtidas de um mesmo substrato para diferentes valores de W/L. São apresentadas curvas de saída para W/L igual a (a) 300. (b) 240. (c) 200. São apresentadas ainda, curvas de transferência para W/L igual a (d) 300. (e) 240. (f) 200.



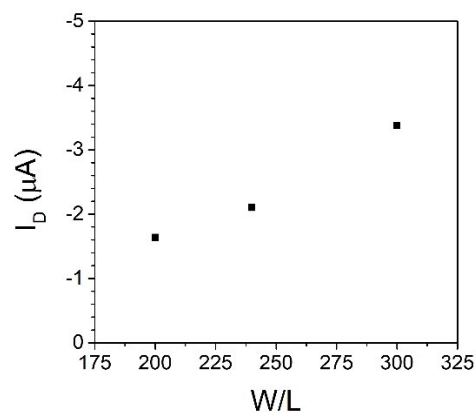
Fonte: Autoria Própria (2021).

Tabela 6 – Dados de caracterização elétrica da variação da relação W/L

W/L	300	240	200
I_{ON}	-3,38 μA	-2,10 μA	-1,64 μA
I_{OFF}	-0,17 μA	-0,071 μA	-0,074 μA
ON/OFF	19,8	29,2	22
V_{th}	-0,43 V	-0,47 V	-0,47 V
g_m	2,29 μS	1,99 μS	1,68 μS
μC linear	1,68 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	0,94 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	1,15 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$
μC saturação	25,0 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	19,4 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	18,2 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$
μC ajuste	0,16 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	0,15 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	0,15 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$

Fonte: Autoria Própria (2021).

Figura 27 – Ajuste da linearidade encontrada para valores de $V_G = -0,5$ V



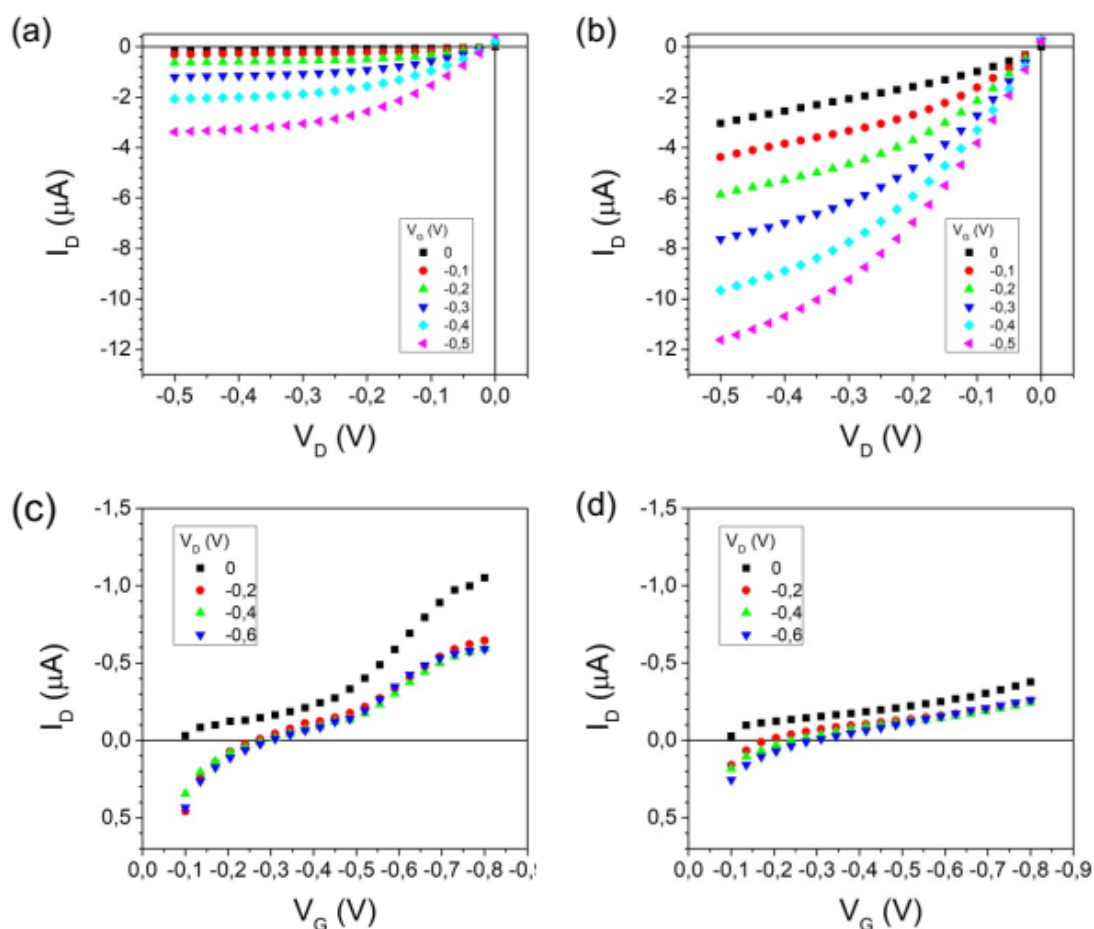
Fonte: Autoria Própria (2021).

4.5 VARIAÇÕES DE ESPESSURA

Nesta etapa, propôs-se variar a espessura do filme de P3HT através do controle de velocidade do *spin-coater*, variando entre 3000 rpm e 3500 rpm, a fim de determinar qual destas fornece os melhores parâmetros elétricos. Os resultados podem ser observados na Tabela 7 e na Figura 28.

Como o esperado, em filmes mais finos, fabricados com maiores velocidade, os dispositivos perdem capacidade de armazenar íons, de modo que a corrente circulando se torna menor (FRIEDLEIN *et al.*, 2018). Por outro lado, os dispositivos em 3500 rpm apresentam uma curva mais saturada e maior razão ON/OFF, se mostrando como uma melhor opção.

Figura 28 – Curvas da saída para frequência em rpm de (a) 3500. (b) 3000. Curvas de transferência para frequência em rpm de (c) 3500. (d) 3000.



Fonte: Autoria Própria (2021).

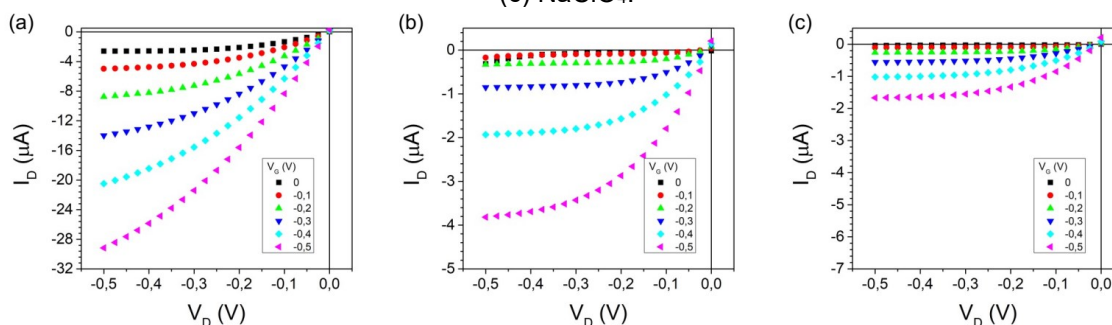
Tabela 7 – Dados de caracterização elétrica da variação de espessura

rpm	3500	3000
I_{ON}	-3,38 μA	-11,6 μA
I_{OFF}	-0,17 μA	-3,04 μA
ON/OFF	19,8	3,83
V_{th}	-0,43 V	-0,29 V
gm	2,29 μS	0,74 μS
μC linear	1,68 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	0,63 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$
μC saturação	25,0 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	1,76 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$
μC ajuste	0,16 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$	0,247 $\mu F \cdot cm^2/V \cdot s$

Fonte: Autoria Própria (2021).

4.6 VARIAÇÕES DE ELETRÓLITO

Neste experimento testou-se a adição de sais a água deionizada com o objetivo de aumentar controladamente a concentração de cargas no eletrólito. Foram experimentadas soluções em 1 M de KCl e 0,1 M $NaClO_4$, os resultados podem ser observados na Figura 29 e na Tabela 8.

Figura 29 – Curva de saída para solução de eletrólito contendo (a) H_2O -Deionizada. (b) KCl. (c) $NaClO_4$.

Fonte: Autoria Própria (2021).

Tabela 8 – Dados de caracterização elétrica da variação de eletrólito

	H_2O -DI	KCl	$NaClO_4$
I_{ON}	-29,2 μA	-3,82 μA	-1,67 μA
I_{OFF}	-2,61 μA	-0,31 μA	-0,042 μA
ON/OFF	11,2	12,2	39,5

Fonte: Autoria Própria (2021).

O esperado era que com a adição destes sais houvesse uma dopagem do polímero devido a um aumento de íons disponíveis na solução (FLAGG *et al.*, 2018). Os testes realizados verificaram uma redução da corrente de dreno, tornando o experimento inconclusivo.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados transistores orgânicos de efeito de campo com porta eletrolítica, operando em baixas tensões (-0,5 V), extraíndo alguns de seus parâmetros de operação e avaliando a influência de características básicas da montagem dos experimentos, como características geométricas e parâmetros de leitura, servindo de base para estudos futuros dentro do *campus*.

Entre as principais observações estão a necessidade de uma leitura lenta dos valores de corrente, em virtude do transporte iônico que é gradual e que as formas de montagem dos transistores podem ser variadas de diversas formas, mas a saturação do sistema se mostra tanto menos satisfatória quanto maior for a corrente observada.

O estudo apresentou dispositivos funcionais, com bons valores de mobilidade e transcondutância, somado ao fato de se tratar de um transdutor orgânico, apresentam-se como tecnologia aplicável na fabricação de sensores e biossensores, ficando em aberto para trabalhos futuros, a aplicação destes sensores e o estudo da degradação e encapsulamento destes dispositivos.

REFERÊNCIAS

BARDEEN, John; BRATTAIN, Walter Hauser. The transistor, a semi-conductor triode. **Physical Review**, v. 74, n. 2, p. 230, 1948.

BEAUPRÉ, Serge; LECLERC, Mario. PCDTBT: en route for low cost plastic solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 37, p. 11097-11105, 2013.

BIRKHOLZ, Mario et al. Continuously operating biosensor and its integration into a hermetically sealed medical implant. **Micromachines**, v. 7, n. 10, p. 183, 2016.

BLOUIN, Nicolas; MICHAUD, Alexandre; LECLERC, Mario. A low-bandgap poly (2, 7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2295-2300, 2007.

BREDAS, Jean Luc; STREET, G. Bryan. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

BRÜTTING, Wolfgang. Introduction to the physics of organic semiconductors. **Physics of organic semiconductors**, p. 1-14, 2005.

CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.

CARTER, Jamie. Why the iPhone 5 doesn't have an AMOLED screen. **Techradar**, 2012. Disponível em: <https://www.techradar.com/news/phone-and-communications/mobile-phones/why-the-iphone-5-doesn-t-have-an-amoled-screen-1099642>. Acesso: 7 out. 2020.

CASALINI, Stefano et al. Organic field-effect transistor for label-free dopamine sensing. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 156-163, 2013.

CHIANG, C. K.; GAU, S. C.; FINCHER, C. R. Jr., YW Park, AG MacDiarmid and AJ Heeger. **Appl. Phys. Lett**, v. 33, p. 18, 1978.

COUTINHO, Douglas José. **Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CRAMER, T. et al. Water-gated organic field effect transistors—opportunities for biochemical sensing and extracellular signal transduction. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 1, n. 31, p. 3728-3741, 2013.

DESAI, Sujay B. et al. MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths. **Science**, v. 354, n. 6308, p. 99-102, 2016.

FLAGG, Lucas Q. et al. Anion-dependent doping and charge transport in organic electrochemical transistors. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 15, p. 5380-5389, 2018.

FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, n. 6715, p. 121-128, 1999.

FRIEDLEIN, Jacob T.; MCLEOD, Robert R.; RIVNAY, Jonathan. Device physics of organic electrochemical transistors. **Organic Electronics**, v. 63, p. 398-414, 2018.

HEEGER, Alan J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. 2001.

HOLLIDAY, Sarah; DONAGHEY, Jenny E.; MCCULLOCH, Iain. Advances in charge carrier mobilities of semiconducting polymers used in organic transistors. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 647-663, 2014.

HOLLIDAY, Sarah et al. High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. **Nature communications**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2016.

HOROWITZ, Gilles. Organic transistors. **Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications**, p. 1-32, 2006.

JANGID, Poonam; PATHAN, Dawuth; KOTTANTHARAYIL, Anil. Graphene nanoribbon transistors with high ION/IOFF ratio and mobility. **Carbon**, v. 132, p. 65-70, 2018.

JUNG, Eui Hyuk et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene). **Nature**, v. 567, n. 7749, p. 511-515, 2019.

KARGES, Saskia Katharina. **Organic Bio-Electronics for Interfacing, Stimulating and Recording of Neural Cells**. 2017. Tese de Doutorado. alma.

KERGOAT, Loïc et al. Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 402, n. 5, p. 1813-1826, 2012.

KHANNA, Vinod Kumar. **Flexible Electronics, Volume 1**. IOP Publishing, 2019.

KLAUK, Hagen. Organic thin-film transistors. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 7, p. 2643-2666, 2010.

KOWALSKI, Sebastian; ALLARD, Sybille; SCHERF, Ullrich. Synthesis of Poly (4, 4-dialkyl-cyclopenta [2, 1-b: 3, 4-b] dithiophene-alt-2, 1, 3-benzothiadiazole)(PCPDTBT) in a Direct Arylation Scheme. **ACS Macro Letters**, v. 1, n. 4, p. 465-468, 2012.

LEFENFELD, Michael; BLANCHET, Graciela; ROGERS, John A. High-Performance Contacts in Plastic Transistors and Logic Gates That Use Printed Electrodes of DNNSA-PANI Doped with Single-Walled Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 15, n. 14, p. 1188-1191, 2003.

LIANG, Yongye et al. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. **Advanced materials**, v. 22, n. 20, p. E135-E138, 2010.

LIU, Feng et al. Understanding the morphology of PTB7: PCBM blends in organic photovoltaics. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 5, p. 1301377, 2014.

LUDWIGS, Sabine (Ed.). **P3HT Revisited-From Molecular Scale to Solar Cell Devices**. Springer Berlin Heidelberg, 2014.

MELLO, Hugo José Nogueira Pedroza Dias. **Solid-state biosensors and field-effect transistor devices based on organic semiconductors**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2019.

MOET, D. J. D. et al. Enhanced dissociation of charge-transfer states in narrow band gap polymer: fullerene solar cells processed with 1, 8-octanedithiol. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 21, p. 213506, 2010.

MORANA, Mauro et al. Bipolar Charge Transport in PCPDTBT-PCBM Bulk-Heterojunctions for Photovoltaic Applications. **Advanced functional materials**, v. 18, n. 12, p. 1757-1766, 2008.

MULLA, M. Y. et al. UV crosslinked poly (acrylic acid): a simple method to bio-functionalize electrolyte-gated OFET biosensors. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 25, p. 5049-5057, 2015.

OLIVEIRA, Eliezer Fernando; LAVARDA, Francisco Carlos. Effect of the length of alkyl side chains in the electronic structure of conjugated polymers. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1369-1374, 2014.

PFATTNER, Raphael; ROVIRA, Concepció; MAS-TORRENT, Marta. Organic metal engineering for enhanced field-effect transistor performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 26545-26552, 2015.

RATCLIFF, Erin L. et al. Energy level alignment in PCDTBT: PC70BM solar cells: Solution processed NiOx for improved hole collection and efficiency. **Organic electronics**, v. 13, n. 5, p. 744-749, 2012.

ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000. Polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na escola**, v. 12, p. 11-4, 2000.

ROESING, Miranda; HOWELL, Jason; BOUCHER, David. Solubility characteristics of poly (3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 55, n. 14, p. 1075-1087, 2017.

ROLDÃO, Juan Carlos; OLIVEIRA, Eliezer Fernando; LAVARDA, Francisco Carlos. Electronic structure of polythieno [3, 4-b]-thiophene-co-benzodithiophene (PTB7) derivatives for organic solar cell applications. **Organic Electronics**, v. 33, p. 246-252, 2016.

SALZMANN, Ingo et al. Molecular electrical doping of organic semiconductors: fundamental mechanisms and emerging dopant design rules. **Accounts of chemical research**, v. 49, n. 3, p. 370-378, 2016.

SHARMA, R. K.; RAWAL, D. S. (Ed.). **The Physics of Semiconductor Devices: Proceedings of IWPSD 2017**. Springer, 2019.

SHIRAKAWA, Hideki et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977.

SOU, Antony et al. Programmable logic circuits for functional integrated smart plastic systems. **Organic Electronics**, v. 15, n. 11, p. 3111-3119, 2014.

SU, W.P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical review letters**, v. 42, n. 25, p. 1698, 1979.

SYSTEM OF A DOWN. **Aerials**. Hollywood: American: 2002. (3:54 min).

SZE, Simon M.; NG, Kwok K. **Physics of semiconductor devices**. John Wiley & sons, 2006.

TAKEDA, Yasunori et al. Fabrication of ultra-thin printed organic TFT CMOS logic circuits optimized for low-voltage wearable sensor applications. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2016.

VAN ETTEN, Eliana Antunes Maciel Aquino. **Fabricação de transistor orgânico de efeito de campo sobre substrato plástico flexível**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2017.

WANG, Tao et al. Competition between substrate-mediated π - π stacking and surface-mediated T_g depression in ultrathin conjugated polymer films. **The European Physical Journal E**, v. 35, n. 12, p. 129, 2012.

WIDMANN, Dietrich; MADER, Hermann; FRIEDRICH, Hans. **Technology of integrated circuits**. Springer Science & Business Media, 2000.

WILLIAMS, David F. Biofunctionality and biocompatibility. **Materials Science and Technology**, 2006.

WITZ, G. Organic Transistors. In: KLAUK, Hagen (Ed.). **Organic electronics: materials, manufacturing, and applications**. John Wiley & Sons, 2006.

ZHOU, Huaxing; YANG, Liqiang; YOU, Wei. Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells. **Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 607-632, 2012.

ZIMMERMANN, B. et al. ITO-free flexible inverted organic solar cell modules with high fill factor prepared by slot die coating. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1587-1589, 2011.