

Desenvolvimento de um nariz eletrônico a partir de transistores orgânicos para análise de água

Marco Roberto Cavallari^{1,2}, José Enrique Eirez Izquierdo¹,
Dennis Cabrera García¹, Fernando Josepetti Fonseca¹

¹ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil

² Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, Brasil
fjfonseca@usp.br

Resumo—A habitação irregular e, conseqüentemente, o despejo de esgoto em reservatórios de água do estado de São Paulo acarretam a proliferação de algas. Após sua decomposição, estas liberam substâncias que causam sabor e odor à água. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) para análise de água da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP). Empregou-se substratos de vidro, sobre os quais foi realizada a deposição e fotogração dos eletrodos. Buscando-se maior compatibilidade com substratos flexíveis, poli(4-vinilfenol) de elevada constante dielétrica (~ 5) foi utilizado como dielétrico. Demonstrou-se que, somente com a reticulação de suas cadeias, foi possível obter a gravação dos eletrodos e a deposição do semiconductor polimérico. Posteriormente, investigou-se o desempenho de OTFTs de poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT) como sensores de gás. A remoção do dispositivo da glovebox acarretou na dopagem do filme semiconductor e, conseqüentemente, no aumento da mobilidade ($8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e da tensão de limiar ($> 20 \text{ V}$). No entanto, resultados obtidos em regime triodo ($\leq 1 \text{ V}$) apresentaram alta sensibilidade a álcoois. Observou-se uma variação de corrente superior a 20 % em resposta a 10 ppm de isoborneol. Sua detecção representa mais uma etapa no desenvolvimento de um nariz eletrônico de baixo custo para análise de água em tempo real.

I. INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos a partir de materiais orgânicos apresentam potencial transparência ótica, flexibilidade mecânica, processamento em grandes superfícies e baixo custo [1]. Transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) com estrutura *bottom-gate/bottom-contact* mostrada na Fig. 1 são desejáveis para aplicação em sensores, visto que expõem o semiconductor aos analitos gasosos que se deseja detectar. Embora em detrimento de sua flexibilidade mecânica, OTFTs são frequentemente processados sobre silício altamente dopado ou vidro. O primeiro tipo de substrato vem, geralmente, acompanhado de um óxido de porta (SiO_2). Este dielétrico apresenta uma superfície lisa (rugosidade RMS de 0,2 nm), baixa corrente de fuga ($\sim 10 \text{ nA/cm}^2$ a 0,2 MV/cm), e um campo elétrico de ruptura

superior a 10 MV/cm [2,3]. Além disso, suporta processos fotolitográficos para definição dos eletrodos de fonte e dreno, assim como a deposição do semiconductor. Este óxido, no entanto, é frágil, translúcido, caro e crescido acima de 1000 °C [2]. Deve-se levar em conta também que este substrato dopado atua como eletrodo de porta comum para todos os transistores da pastilha. Adicionalmente, uma monocamada automontada (SAM) é necessária para diminuir o aprisionamento de portadores de carga e, conseqüentemente, aumentar a mobilidade efetiva no canal semiconductor [4,5]. Um substrato de vidro, por sua vez, necessita de um filme dielétrico alternativo. Além da busca por novos materiais, alguns dos desafios persistem, tais como possuir resistência química aos processos de gravação dos eletrodos e formação do filme semiconductor, oferecendo interfaces com baixa densidade de armadilhas e de baixa resistência série [6].

Em trabalhos anteriores, observou-se que derivados de politiofeno são excelentes candidatas para a fabricação de narizes eletrônicos [7,8]. Em 2015, Cavallari et al. investigaram os efeitos de estresse por polarização em OTFTs de poli(3-hexitiofeno) (P3HT) [7]. No entanto, o canal semiconductor estava encapsulado pelo dielétrico de poli(metil metacrilato) (PMMA) e o eletrodo de porta em uma estrutura *top-gate/bottom-contact*. Apesar da baixa histerese e elevada estabilidade, uma estrutura *bottom gate* era necessária para o desenvolvimento de sensores de gás. Em um trabalho contemporâneo, foram demonstrados

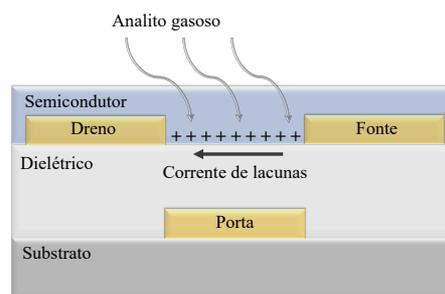


Fig. 1. Diagrama esquemático de um OTFT *bottom gate/bottom contact* atuando como sensor de gás.

OTFTs de P3HT funcionando a 1 V sobre Si para o diagnóstico não-invasivo de doenças em estágio inicial (e.g. patologias relacionadas a fígado e rins), além do monitoramento do ar em ambientes fechados (e.g. granjas) [8]. Cabe ressaltar que a exposição ao O₂ e H₂O presentes na atmosfera acarreta preocupações adicionais relacionadas ao estresse por polarização elétrica e à degradação química do semicondutor [7]. Finalmente, a substituição do óxido de silício para aplicação em sensores só foi obtida posteriormente, a partir da reticulação do dielétrico polimérico [9,10].

Neste contexto, este trabalho teve por foco o desenvolvimento de sensores de gás a partir de transistores de politiofeno para análise de água fornecida pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP). A detecção de álcoois representa mais um passo na construção de um nariz eletrônico capaz de detectar metilisoborneol e geosmina. Tais substâncias são consideradas as principais responsáveis pelo sabor e odor desagradáveis da água para abastecimento urbano [11].

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Fabricação de dispositivos orgânicos

OTFTs foram fabricados sobre substratos de vidro BK7 (2,5 × 2,5 × 0,1 cm³, Opto Eletrônica S/A, São Carlos, SP, Brasil). A limpeza inicial foi realizada através de banhos ultrassônicos sequenciais de 10 min em acetona, água deionizada (DI), e álcool isopropílico. Eletrodos de Au com 95 nm de espessura foram depositados por sputtering DC (BAE 370, Balzers, EUA). Um filme de Ni:Cr com espessura igual a 5 nm foi necessário para aumentar a aderência do ouro sobre o substrato e o dielétrico orgânico. Todos os contatos foram definidos por fotolitografia, seguida de corrosão. Para tal, depositou-se AZ1518 (1,2 μm, fotoresiste positivo, Clariant, NJ, EUA) por spin coating a 3000 rpm por 30 s. Após pre-baking a 80°C por 20 min, expôs-se as amostras através de uma fotomáscara de vidro/Cr a uma lâmpada UV de mercúrio (350 W) por 6 s em uma fotoalinhadora Karl Süss KG. A revelação foi realizada por imersão em AZ35 e água DI a 1:5 por 30 s. Finalmente, o post-baking foi a 100°C por 30 min. Filmes de Au foram corroídos em banho de iodeto de potássio (KI) e iodo (I₂) em água DI a 1 μm/min e 30°C por 5 s. Filmes de Ni:Cr foram corroídos em nitrato cério (IV) amoniacal (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) em ácido perclórico (HClO₄) e água DI a 60 nm/min e ca. 27°C por 10 s. O fotoresiste foi removido em solventes orgânicos, assim como na limpeza inicial. O canal dos OTFTs possuía largura (*W*) de 300 nm e comprimento (*L*) de 4 – 20 μm. Para tal, foram utilizados 50 pares de dígitos de 10 μm de largura e 3 mm de comprimento.

O dielétrico poli(4-vinilfenol) (PVP, Mw = 25 kg/mol, Aldrich, EUA) foi misturado ao agente reticulante poly(melamine-co-formaldehyde) methylated (PMF) (Mn ~ 432, 84 wt.% em 1-butanol, Aldrich) a uma razão mássica de 1:5 e dissolvido em propileno glicol éter metil acetato (PGMEA, Mn = 132,16 g/mol, 99,5 %, Aldrich) a 16,4 – 25,0 wt.%. Filmes de 346 – 830 nm de espessura

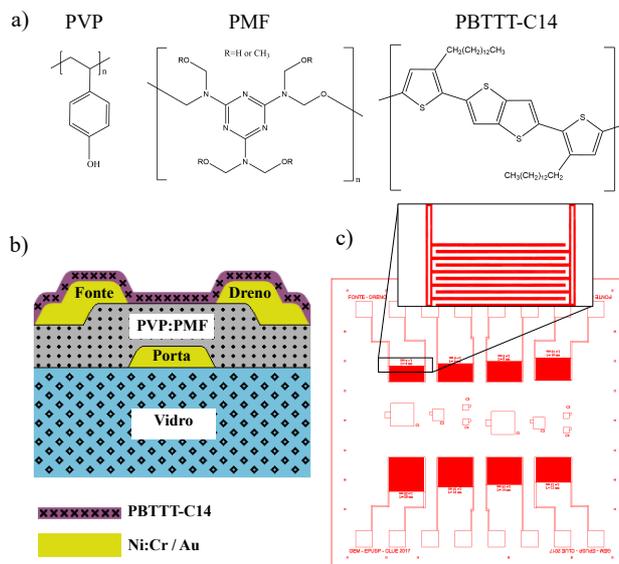


Fig. 2. (a) Moléculas orgânicas, (b) estrutura e (c) fotomáscara dos eletrodos superiores empregadas na fabricação dos OTFTs.

foram obtidos a 2000 rpm por 60 s, seguido de secagem a 100°C por 10 min e reticulação a 175°C por 120 min.

O semicondutor poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) (PBTTT, Mn = 50 kg/mol, PD = 3, Aldrich) foi processado dentro de uma glovebox com atmosfera de N₂. O polímero foi dissolvido em 1,2-diclorobenzeno (Mn = 147 kg/mol, HPLC, 99 %, Aldrich) a 6 – 10 mg/mL, depositado a 600 rpm por 60 s e seco a 150°C por 20 min para a obtenção de uma espessura de 25 – 65 nm. Mais detalhes da fabricação são apresentados na Fig. 2. Estruturas de capacitores metal/isolante/metal (MIM) foram obtidas na região central da máscara.

B. Caracterização elétrica de capacitores e transistores orgânicos

Medições elétricas foram realizadas com um analisador parâmetros semicondutores (B1500A, Keysight, EUA) e um potenciostato (FRA32, AutoLab302N, Metrohm, Holanda). A impedância (*Z*) de capacitores foi obtida de 0,1 Hz a 1MHz para uma tensão pico-a-pico de 0,5 V. A constante dielétrica (*k*) foi extraída de:

$$Z = 1/(2\pi fC) \quad (1),$$

onde $C = k\epsilon_0 d/A$ é a capacitância, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, d é a espessura e A é a área do capacitor MIM. As curvas características do OTFT, i.e. a corrente de dreno (I_D) em função da tensão de porta-fonte (V_{GS}) para uma tensão de dreno-fonte (V_{DS}) constante, foram extraídas para V_{GS} de 10 a -10 V em ambiente inerte e de 25 a 0 V exposto à atmosfera para $V_{DS} = -2$ V. A mobilidade dos portadores de carga (μ) foi obtida através do máximo da transcondutância (g_m) em regime triodo:

$$g_m = dI_D/dV_{GS} = \mu C_{ins}(W/L)V_{DS} \quad (2),$$

onde C_{ins} é a densidade de capacitância da porta. A tensão de limiar (V_T) foi obtida a partir do mínimo de d^2I_D/dV_{GS}^2 .

A modulação de corrente ($I_{ON/OFF}$) foi definida como a razão entre o máximo (I_{ON}) e o mínimo (I_{OFF}) de corrente. A inclinação de sublimiar (SS) foi obtida a partir do mínimo de $dV_{GS}/d[\log(|I_D|)]$ para $V_{GS} > V_T$. Maiores detalhes sobre a extração destes parâmetros podem ser obtidos em [12].

C. Caracterização de OTFTs como sensores de gás

O aparato experimental era composto de uma câmara de gás, um multiplexador, um analisador de parâmetros, um fluxo gasoso, rotâmetros, regulador de pressão, um misturador de gases, sensores de temperatura e umidade relativa (UR), além de um cilindro de N_2 seco (alta pureza, Praxair). O analito aquoso em um borbulhador foi arrastado por um fluxo de N_2 para dentro da câmara. Um fluxo secundário de N_2 seco foi empregado para ajustar a UR.

Solventes orgânicos foram dissolvidos a uma concentração de 10 ppm em água DI e arrastados para a câmara de gás a 15 % de UR: metanol (MET, 0,79 g/mL, 99 %, Casa Americana, São Paulo, Brasil), etanol (ETA, 0,789 g/mL, 99,5 %, Aldrich), isopropanol (IPA, 0,785 g/mL, 99,7 %, Aldrich) e isoborneol (IB, 93 %, ACROS Organics, NJ, EUA). A resposta dos sensores foi monitorada através da corrente média em triodo para $V_{DS} = -0.5$ V e V_{GS} de 1 a -1 V. $\Delta X/X_0$ foi definido como a variação relativa e normalizada do parâmetro X (μ , V_T e I_D) em relação ao valor inicial (X_0). Devido ao curto intervalo de varredura de V_{GS} , V_T foi aproximado pelo intercepto da aproximação linear de I_D versus V_{GS} com o eixo x.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Capacitores de PVP:PMF

A impedância de um capacitor MIM orgânico é apresentada na Fig. 3. Aplicando o modelo de capacitor de placas paralelas para uma frequência superior a 1 kHz, obtém uma constante dielétrica (k) igual a 5. Note que, para a obtenção deste capacitor orgânico, foi necessário o polímero dielétrico resistir a processos fotolitográficos para definição de eletrodos. Além disso, a reticulação das cadeias acarretou em um material de elevado k com potencial para operar a baixa tensão [13,14].

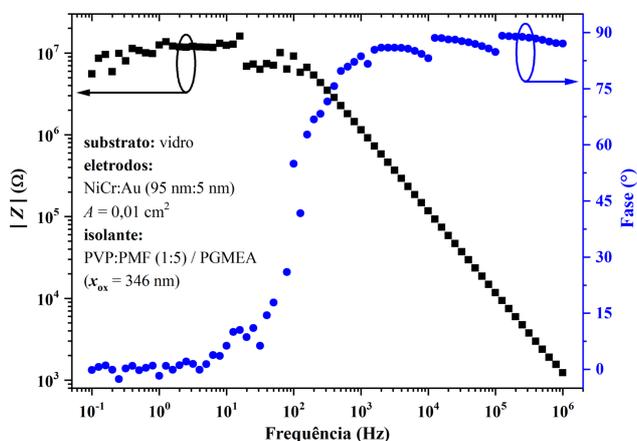


Fig. 3. Impedância de capacitores MIM de PVP:PMF.

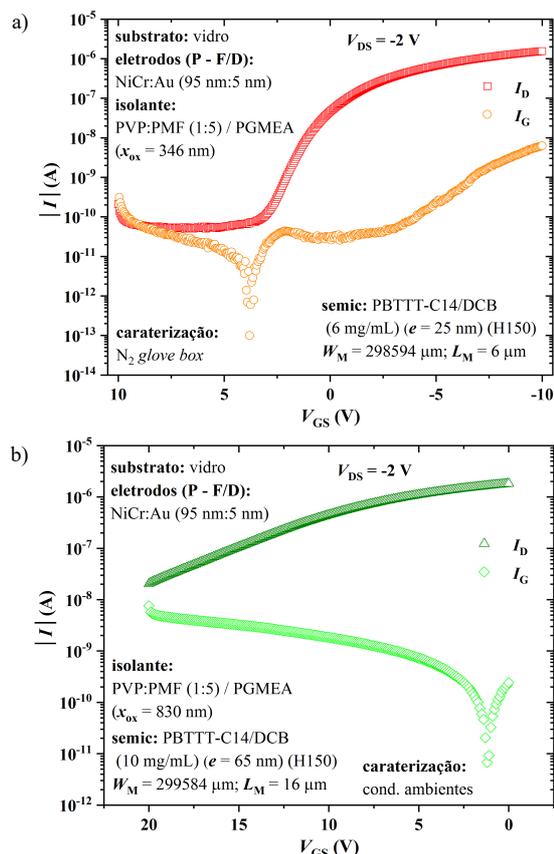


Fig. 4. Curvas de corrente por tensão de TFTs de PBTTT (a) em ambiente inerte e (b) após exposição à atmosfera.

B. Transistores de PBTTT

As curvas de I_{DS} por V_{GS} para OTFTs são apresentadas na Fig. 4. Os parâmetros obtidos a partir destas curvas estão resumidos na Tabela 1. Em ambiente inerte de N_2 , obteve-se $\mu \approx 2 \times 10^{-4}$ cm^2/Vs , $V_T \approx 0,8$ V, $I_{ON/OFF} \approx 3 \times 10^4$ e $SS \approx -0,8$ V/déc na Fig. 4(a). Após a exposição à atmosfera, se μ , V_T e SS aumentam, enquanto que $I_{ON/OFF}$ diminui. A menor modulação pode estar relacionada também ao aumento da espessura dos filmes semiconductor e dielétrico na Fig. 4(b). Embora existam OTFTs poliméricos com $\mu > 0,1$ cm^2/Vs para fabricação de circuitos analógicos e digitais [7,15], o transistor apresentado é compatível com aplicações em sensores. No futuro, espera-se que o tratamento químico dos eletrodos de ouro leve a um aumento da mobilidade efetiva dos portadores de carga, através da redução na resistência série com o canal semiconductor [16]. Destacase que baixos valores de V_{DS} foram empregados visando o desenvolvimento de sensores de baixa tensão de operação e, conseqüentemente, de menor complexidade. No entanto, fez-se necessário aplicar V_{GS} positivos e elevados, devido à dopagem pela atmosfera [7,8].

TABELA 1. RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ELÉTRICOS DE OTFTs DE PBTTT SOBRE PVP:PMF

Ambiente	μ (cm^2/Vs)	V_T (V)	$I_{ON/OFF}$ (A/A)	SS (V/déc.)
N_2	2×10^{-4}	0,8	3×10^4	-0,8
Ar	8×10^{-4}	17,3	4×10^2	-7,0

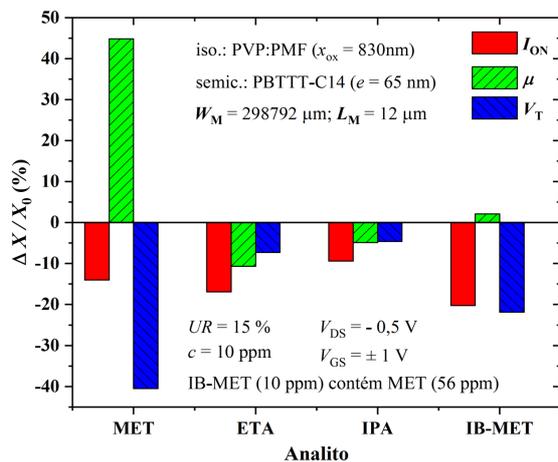


Fig. 5. Resposta dos sensores de gás a 10 ppm de álcoois.

C. Detecção de álcoois

A variação relativa e normalizada dos parâmetros elétricos de OTFTs em resposta a 10 ppm de álcool são apresentados na Fig. 5. O dispositivo apresenta uma resposta superior a 40 % para μ em metanol e 20 % para I_{ON} e V_T em isoborneol. A grande maioria dos artigos sobre OTFTs de politiofeno na literatura focaram na sensibilidade à compostos nitrogenados (e.g. amônia e óxido nitroso) [17]. Neste trabalho, demonstrou-se que tais dispositivos apresentam potencial para detectar níveis inferiores a 1 ppm para análise de água. O despejo de esgoto irregular em reservatórios urbanos para abastecimento de água é responsável pela proliferação de algas. Apesar da presença de uma ramificação a mais em relação à molécula empregada neste trabalho, metilisoborneol é justamente um dos principais compostos liberados durante a decomposição dessas algas, ocasionando gosto e odor à água tratada [11].

IV. CONCLUSÃO

O polímero dielétrico desenvolvido para aplicação em capacitores e transistores orgânicos permitiu a fabricação de uma estrutura *bottom-gate/bottom-contact* com fotogração de todos os eletrodos. Além disso, PVP:PMF reticulado foi processado a 175 °C e 1 atm, sendo, portanto, compatível com substratos mecanicamente flexíveis. O polímero semiconductor, PBTTT, mostrou-se sensível a álcoois, enquanto operando em uma tensão máxima de 1 V. Em um futuro próximo, a integração de transistores a partir destes materiais permitirá a fabricação de um nariz eletrônico de baixo custo para monitoramento da qualidade de água em tempo real.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelas agências Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES 8882.333362/2019-01), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 168249/2018-9), e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2013/19420-0 e 13/50440-7). Reconhece-se o trabalho dos funcionários da sala limpa do LME (EPUSP, Brasil) neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] H.-J. Yun et al., "Additive effect of poly (4-vinylphenol) gate dielectric in organic thin film transistor at low temperature process," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol.13, 2013, pp. 3313-3316.
- [2] A.H. Carim, and A. Bhattacharyya, "Si/SiO₂ interface roughness: structural observations and electrical consequences," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, 1985, pp. 872-874.
- [3] G. Zhang, P. Zhang, H. Chen, and T. Guo, "Modification of polymer gate dielectrics for organic thin-film transistor from inkjet printing," *Appl. Phys. A*, vol. 124, 2018, pp. 481.
- [4] M. Lafkioti et al., "Graphene on a hydrophobic substrate: doping reduction and hysteresis suppression under ambient conditions," *Nano Lett.*, vol. 10, 2010, pp. 1149-1153.
- [5] X. Zhang et al., "Ultrasensitive Field-Effect Biosensors Enabled by the Unique Electronic Properties of Graphene," *Small*, vol. 16, 2020, pp. 1902820.
- [6] H. Kim et al., "An effective method to minimize the leakage current in organic thin-film transistors by using blends of various molecular weights," *Org. Electron.*, vol.13, 2012, pp. 1255-1260.
- [7] M.R. Cavallari et al., "On the performance degradation of poly (3-hexylthiophene) field-effect transistors," *IEEE Trans.Dev. Mater. Rel.*, vol.15, 2015, pp.342-351.
- [8] M.R. Cavallari et al., "Enhanced Sensitivity of Gas Sensor Based on Poly(3-hexylthiophene) Thin-Film Transistors for Disease Diagnosis and Environment Monitoring," *Sensors*, vol. 15, 2015, pp. 9592-9609.
- [9] M.R. Cavallari et al., "Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors," in *4th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, 2019, IEEE, pp. 1-3.
- [10] D.C. García et al., "Organic Dielectric Films for Flexible Transistors as Gas Sensors," *J. Integr. Circ. Syst.*, vol 15, no. 2, 2020, pp. 1-7.
- [11] G.S. Braga, L.G. Paterno, and F.J. Fonseca, "Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 171, 2012, pp.181-189.
- [12] J.A. Martino, M.A. Pavanello, and P.B. Verdonck, 2004. *Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS*. Cengage Learning Editores.
- [13] F.Y. Yang et al., "High-performance poly (3-hexylthiophene) top-gate transistors incorporating TiO₂ nanocomposite dielectrics," *Org. Electron.*, vol. 11, 2010, pp. 81-88.
- [14] S. Singh, and Y.N. Mohapatra, "Dielectric optimization for inkjet-printed TIPS-pentacene organic thin-film transistors," *IEEE 2nd International Conference on Emerging Electronics (ICEE)*, December, 2014, pp. 1-4.
- [15] A.F. Paterson et al., "Recent progress in high - mobility organic transistors: a reality check," *Adv. Mater.*, vol. 30, 2018, pp. 1801079.
- [16] Y.Y. Noh, X. Cheng, M. Tello, M.J. Lee, and H. Sirringhaus, "Controlling contact resistance in top-gate polythiophene-based field-effect transistors by molecular engineering," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, 2011, pp. 034003.
- [17] A.K. Singh, A. Pandey, and P. Chakrabarti, "Poly [2, 5-bis (3-tetradecylthiophen-2-yl) thieno [3, 2-b] thiophene] Organic Polymer Based-Interdigitated Channel Enabled Thin Film Transistor for Detection of Selective Low ppm Ammonia Sensing at 25°C," *IEEE Sensors J.*, vol. 20, 2019, pp.4047-4055.