



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física Gleb Wataghin

**Guilherme Segolin Selmi**

**Transistores de Filmes Finos para Sinapse Artificial e Aplicações  
Neuromórficas**

**Thin Film Transistors for Artificial Synapse and Neuromorphic  
Applications**

CAMPINAS  
2025

**Guilherme Segolin Selmi**

**Transistores de Filmes Finos para Sinapse Artificial e Aplicações  
Neuromórficas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física Aplicada*

Dissertation presented to the Institute of Physics Gleb Wataghin of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Physics, in the area of Applied Physics

Orientador: Prof. Dr. Rafael Furlan de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Riul Júnior

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO  
GUILHERME SEGOLIN SELMI, E ORIENTADA PELO  
DR. RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA

CAMPINAS  
2025

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8-9174

Se49t Selmi, Guilherme Segolin, 1998-  
Transistores de filmes finos para sinapse artificial e aplicações neuromórficas / Guilherme Segolin Selmi. – Campinas, SP : [s.n.], 2025.

Orientador: Rafael Furlan de Oliveira.  
Coorientador: Antonio Riul Júnior.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Transistores. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Sinapse. I. Oliveira, Rafael Furlan de, 1986-. II. Riul Júnior, Antonio, 1968-. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações complementares

**Título em outro idioma:** Thin film transistors for artificial synapse and neuromorphic applications

**Palavras-chave em inglês:**

Transistors

Reduced graphene oxide

Synapses

**Área de concentração:** Física Aplicada

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Rafael Furlan de Oliveira [Orientador]

Mônica Alonso Cotta

Neri Alves

**Data de defesa:** 14-04-2025

**Programa de Pós-Graduação:** Física

**Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)**

Não se aplica

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0002-7645-9398>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6800076372401367>

- Prof. Dr. Rafael Furlan de Oliveira (Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)) – Presidente e Orientador
- Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta (IFGW/ UNICAMP)
- Prof. Dr. Neri Alves (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho)

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*Para meus pais, Luciana Segolin e Ronaldo Selmi, que sempre me apoiaram, independentemente da qualidade da escolha, e me lembram que a vida é feita um dia após o outro.*

## AGRADECIMENTOS

Sempre que alguém se propõe a fazer uma lista de agradecimentos, citando pessoas nominalmente, abre a possibilidade de cometer duas injustiças: esquecer de citar alguém; citar alguém importante apenas no final dos agradecimentos. Em relação ao primeiro problema, já deixo aqui meu agradecimento geral a todos os que, diretamente ou indiretamente, possibilitaram a conclusão deste trabalho. Para contornar o segundo ponto, tentarei citar as pessoas na ordem cronológica que entraram no projeto, evitando majorar o valor de suas contribuições. A verdade é que o resultado final só foi possível graças à ajuda de todos aqui mencionados. Naturalmente, erros e imprecisões são de responsabilidade exclusiva do autor.

Agradeço ao Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW), à Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), por toda a infraestrutura fornecida para a realização deste estudo. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 - Processo nº 88887.822432/2023-00 e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações por meio do Processo nº 155402/2023-4 do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a ambas as instituições também agradeço.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rafael Furlan de Oliveira, sempre presente no dia-a-dia e que me ensinou muito sobre ciência dos materiais e outras habilidades para a vida. Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. Antonio Riul Júnior, que possibilitou a execução do projeto. Agradeço à Gabrielle Coelho Lelis, que me ajudou quando entrei no laboratório e com a fabricação dos transistores. Agradeço ao Dr. Anderson Kenji Okazaki, especialmente pela ajuda com a redução do óxido de grafeno. Agradeço aos funcionários do LNNano pela grande assistência técnica durante todo o desenvolvimento do projeto: Leirson Daniel Palermo, Me. Pedro Vitor Ferreira do Rosário, Ma. Mariane Peres Pereira, Matheus Mendes, Gustavo Oliveira Silva, Dante Galluzzi Polesi, Dr. Marcelo Rizzo Piton, Nicolli de Freitas e Dr. Carlos Alberto Rodrigues Costa. Agradeço ao Eduardo Rodrigues Lourenço Neto pela ajuda com o programa de análise de dados. Agradeço à Dra. Maria Luisa Braunger pela grande ajuda e ensinamentos, particularmente na parte de escrita científica.

## RESUMO

Transistores eletrolíticos (EGTs) são amplamente empregados em bioeletrônica devido à sua capacidade de conectar fenômenos iônicos e eletrônicos em um único dispositivo. Em particular, tais dispositivos estão sendo explorados no contexto dos transistores sinápticos, uma classe de dispositivos desenvolvida para imitar o comportamento das sinapses biológicas, com um consumo eficiente de energia. Entre os materiais candidatos, o óxido de grafeno reduzido (rGO) ganhou destaque devido à sua resposta de corrente ambipolar e condutividade ajustável. No entanto, o comportamento dinâmico do EGT rGO permanece significativamente inexplorado. Aqui, a resposta dependente do tempo dos EGTs rGO é sistematicamente investigada sob a aplicação de pulsos de tensão na porta em diferentes escalas de tempo (100  $\mu$ s a 40 s) e amplitudes (até  $|\pm 0,8$  V). É observada memória relacionada aos estímulos elétricos progressivos. Para pulsos curtos, respostas de curta duração são observadas. Respostas de longa duração ocorrem para pulsos longos (40 s) a 0,8 V, com efeitos também evidentes para estímulos mais curtos (1 s) e mais fracos (0,6 V). Trem de pulsos rápidos de baixo nível (0,1 V e 100 ms) demonstram ainda a retenção de carga pós-estímulo. Todas essas características são atribuídas a uma interação complexa entre o aprisionamento de íons no filme rGO, a formação de dupla camada elétrica e os processos de transferência de carga. A estabilidade dos EGTs rGO sob aplicação de tensão prolongada também é examinada, visando contribuir para o desenvolvimento de dispositivos mais robustos. Essas descobertas revelam o papel complexo dos íons e dos portadores eletrônicos que governam a transdução íon-elétron e os efeitos de memória induzidos pelas cargas. Isto posiciona os EGTs rGO como componentes promissores para aplicações que exigem pulsos operacionais sustentados, como tecnologias de detecção avançadas e transistores sinápticos, abrindo caminho para sua integração em dispositivos de bioeletrônicos e computação neuromórficos de próxima geração.

## ABSTRACT

Electrolyte-gated transistors (EGTs) have been widely employed in bioelectronics due to their ability to bridge ionic and electronic phenomena in a single device. In particular, such devices are being explored in the context of synaptic transistors, a class of devices developed in order to mimic the behavior of biological synapse with efficient energy consumption. Among potential materials, reduced graphene oxide (rGO) has gained significant attention due to its ambipolar current response, and tunable conductivity. However, the rGO EGT dynamic behavior remains significantly unexplored. Here, the time-dependent response of rGO EGTs is systematically investigated under gate voltage pulsing across different time scales (100  $\mu$ s to 40 s) and amplitudes (up to  $|\pm 0.8$  V). Significant charge memory is observed. For short pulses, short-term memory is observed. Long-term responses occur for long (40 s) pulses at 0.8 V, with effects also evident for shorter (1 s) and weaker stimuli (0.6 V). Multiple low-level fast pulsing (0.1 V and 100 ms) further demonstrate charge retention post-stimulation. All these characteristics are attributed to a complex interplay between ion entrapment within the rGO film, electrical double-layer formation, and charge transfer processes. The stability of rGO EGTs under prolonged bias stress is also examined, aiming to contribute to the development of more robust devices. These findings revealed the complex role of electrolyte ions and electronic carriers governing the ion-to-electron transduction and charge memory effects. This positions rGO EGTs as promising components for applications requiring sustained operational pulses, such as advanced sensing technologies and synaptic transistors, paving the way for their integration into next-generation bioelectronic and neuromorphic computing devices.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1:** (A) Representação da arquitetura de um EGT típico e (B) visão da sua seção transversal, operando como tipo P. (C) Curva de saída e (D) transferência de um transistor do tipo N. Modificada de [1]. .....20
- Figura 2:** Dispositivos neuromórficos e seus princípios de funcionamento. (A) Memoristor cuja condutância é alterada pela formação/quebra de uma “ponte” condutiva – nesse caso, de prata – e seu equivalente biológico para a sinapse. Modificado [43]. (B) Arquitetura de um transistor sináptico coplanar do tipo ECT e seu mecanismo de modulação da resistência do canal por injeção de cátions movidos por um pulso pré-sináptico na porta. Modificada de [9]. .....22
- Figura 3:** Áreas de aplicações de dispositivos neuromórficos. (A) Atuando como peso modulável em chips utilizados para treinamento e inferência de ANNs. Modificada de [53]. (B) Transdução de sinal mecânico (pressão) em sinal elétrico capaz de dobrar a pata de uma barata. Modificada de [51]. (C) Detecção de analito em meio aquoso com estímulos pulsados. Modificada de [50]. .....23
- Figura 4:** (A) Estrutura química de uma folha de grafeno, óxido de grafeno, e do óxido de grafeno reduzido. Modificada de [56]. (B) Estrutura eletrônica de bandas simplificada de cada material. Modificada de [57]. (C) Resistividade do grafeno em função da tensão aplicada no gate do transistor, mostrando a variação na sua energia de Fermi e sua ambipolaridade. Retirada de [58]. .....26
- Figura 5:** Exemplos de transistores de G e rGO com funções neuromórficas. (A) Dispositivo com duas camadas de G e um reservatório de Li, e sua resposta em função de pulsos de corrente. Retirado de [23]. (B) Dispositivo de rGO e suas respostas STP e LTP para altos pulsos negativos. Retirado de [59]. (C) Dispositivo de G que tem sua curva de transferência alterada após altos potenciais de estímulo. Retirado de [60]. .....27
- Figura 6:** Passo-a-passo da fabricação dos eletrodos utilizados para a fabricação do transistor. Etapas para: (1) Deposição do fotoresiste; (2) Fotolitografia; (3) Deposição dos eletrodos; (4) Lift-off; (5) Ilustração do resultado final. Modificado de [61]. .....29
- Figura 7:** Passo-a-passo da deposição do filme. Etapas: (1) Dispositivo inicial; (2) Delimitação da região do filme; (3-4) Formação do filme de PDDA; (5-6) Formação do filme de GO; (7) Remoção do fotoresiste; (8) Redução térmica do GO. ....30

<b>Figura 8:</b> Detalhes do sistema das medidas elétricas (A) Imagem do chip com 3 dispositivos após sua fabricação. (B) Porta-amostra com o chip inserido aberto e (C) fechado com solução apenas sobre o dispositivo à esquerda. (D) Dispositivo montado e conectado para medidas na configuração de transistor e (E) visão interna da estação de provas utilizada para as medidas de caracterização elétrica, com o dispositivo no centro do estágio. ....	32
<b>Figura 9:</b> Imagens de microscopia ótica realizadas na configuração de campo claro de dispositivos com diferentes camadas depositadas de PDDA/rGO sobre o canal do transistor. O número no canto superior esquerdo de cada imagem indica o respectivo número de bicamadas (0 a 5). A escala do canto superior direito indica uma faixa de 200 $\mu\text{m}$ . ....	36
<b>Figura 10:</b> Imagens de microscopia ótica realizadas na configuração de campo escuro de dispositivos com diferentes camadas depositadas de PDDA/rGO sobre o canal do transistor. O número no canto superior esquerdo de cada imagem indica o respectivo número de bicamadas (0 a 5). A escala do canto superior direito indica uma faixa de 200 $\mu\text{m}$ . ....	37
<b>Figura 11:</b> (A) Dados extraídos de 4 regiões medidas por perfilometria de contato dos filmes de 3-5 bicamadas de PDDA/rGO (pontos pretos) e o ajuste linear realizado $y = ax$ para extrair a espessura média de um filme com 1 bicamada. (B) Dado bruto de uma medida típica, ilustrando a região considerada como o filme (verde-escuro) e o substrato utilizado para o alinhamento (regiões em verde-claro e vermelho). Foi desconsiderado os picos próximos das bordas. ....	38
<b>Figura 12:</b> Imagens de AFM dos filmes de PDDA (esquerda) e PDDA/rGO (direita). Ambos com áreas de varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . ....	39
<b>Figura 13:</b> Imagens dos filmes de PDDA/rGO em função do número de bicamadas do filme (1-5) para diferentes ampliações. (A) Imagem dos filmes com uma objetiva de 10x, mostrando uma grande área de recobrimento. (B) Imagem com uma objetiva 150x, mostrando a variação do recobrimento entre dois dígitos e (C) mesma imagem, com as regiões mais altas destacadas em vermelho. ....	40
<b>Figura 14:</b> Resistência média e desvio padrão de três dispositivos medidos em função do número de bicamadas. Inset: Ilustração do filme (fora de proporção) medido pelo método de duas pontas para a extração dos dados apresentados. Retirada de [65]. ....	41

<b>Figura 15:</b> Respostas típicas de um dispositivo de 1 bicamada de rGO em KCl 100 mM. (A) Curva de transferência típica de um dispositivo, mostrando baixa histerese na região de análise. O ponto de mínimo, denominado como CNP (do inglês, charge neutrality point), está indicado pela linha pontilhada vertical (B) Corrente de fuga, entre porta e fonte, para os diferentes sentidos de varredura do potencial. (C) Transcondutância do transistor, extraída do gráfico da curva de transferência. (D) Ilustração do dispositivo e da configuração dos estímulos. Retirada de [65].	42
<b>Figura 16:</b> Curva de saída típica de um EGT rGO. (A) Curva de saída para diferentes tensões no gate. Inset: correntes de fuga para cada potencial. (B) e (C) apresentam as correntes para tensões positivas e negativas, respectivamente. As resistências mostradas foram calculadas pela regressão linear dos pontos na faixa de tensão do respectivo gráfico.	43
<b>Figura 17:</b> Curva de transferência para diferentes números de bicamadas de PDDA/rGO. As curvas foram deslocadas no eixo y pelo seu valor de corrente mínima (assim, todas têm 0 A na tensão de CNP) para facilitar a comparação entre dispositivos. Inset: região em que a modulação para os dispositivos com > 2 bicamadas é significativa, indicando perda de modulação com o aumento do número de bicamadas. Retirada de [65].	44
<b>Figura 18:</b> Capacitância e fase em função da frequência para o dispositivo de 1 bicamada de PDDA/rGO. A capacitância foi extraída utilizando o circuito equivalente mostrado no inset, a partir dos dados de impedância e fase medidos diretamente.	45
<b>Figura 19:</b> Curvas de transferência utilizadas para a extração dos valores de $m_{lin}$ usados nos cálculos das mobilidades dos buracos e elétrons do filme de rGO. Retirada de [65].	46
<b>Figura 20:</b> Corrente no canal em função do tempo para estímulo pulsado com diferentes durações (10 ms e 100 ms). Cada coluna é referente a um conjunto de pulsos de mesma largura temporal. A primeira linha é dada pelos gráficos da corrente pelo tempo para pulsos positivos de um dispositivo típico. A segunda linha é a resposta típica para os pulsos negativos. Já a terceira linha é o valor da diferença média entre a corrente pós e antes o estímulo (corrente média durante 5 segundos, 10 s após o estímulo). Esses valores são a média e desvio padrão de três dispositivos. Retirada de [65].	47
<b>Figura 21:</b> Corrente no canal em função do tempo para estímulo pulsado com diferentes durações (1 s, 10 s e 40 s). Cada coluna é referente a um conjunto de	

pulsos de mesma largura temporal. A primeira linha é dada pelos gráficos da corrente pelo tempo para pulsos positivos de um dispositivo típico. A segunda linha é a resposta típica para os pulsos negativos. Já a terceira linha é o valor da diferença média entre a corrente pós e antes o estímulo (corrente média durante 5 segundos, 10 s após o estímulo). Esses valores são a média e desvio padrão de três dispositivos. Retirada de [65]. ..... 49

**Figura 22:** (A) Ilustração dos estímulos aplicados no dispositivo sequencialmente, e (B) sua resposta da corrente em função do tempo. (C) Possível explicação fenomenológica para o aumento e diminuição da corrente após a aplicação dos pulsos longos de alto potencial, indicando a intercalação dos cátions e a não intercalação dos ânions. (D) Curvas de transferência realizadas entre os pulsos quadrados aplicados. (E) Medida da corrente do dispositivo ao longo do tempo, mostrando o comportamento pós-estímulo, por 10 min, 2 horas e 50 min, para os estímulos de 0, +0,8 V e -0,8 V, respectivamente. (F) Resposta no tempo do estímulo positivo, indicando um efeito de longa duração. Retirada de [65]. ..... 50

**Figura 23:** (A) Corrente de fuga ( $I_{GS}$ ) medida durante a aplicação de pulsos de 40 s e para os potenciais 0, +0,8 V e -0,8 V. (B) Corrente de fuga durante as curvas de transferência, após cada um dos pulsos aplicados. Retirada de [65]. ..... 52

**Figura 24:** Módulo da transcondutância do dispositivo, extraída da curva de transferência, após cada um dos estímulos de pulso quadrados de 0 V, +0,8 V e -0,8 V, pela sua derivada em função de  $V_{GS}$ . Retirada de [65]. ..... 53

**Figura 25:** Resposta ao estresse elétrico do dispositivo a múltiplas medidas. (A) Variação na curva de transferência de um dispositivo na 5ª e 200ª curva. (B) Corrente de mínimo de um dispositivo e variação do CNP (este último para dois dispositivos). (C) Exemplo do trem de pulso aplicado ao dispositivo ao longo do tempo. (D) Resposta da corrente pós-estímulo (após 30 s) para estímulos de módulo 0,1 V (bola) e 0,8 V (estrela). Retirada de [65]. ..... 54

**Figura 26:** Dados diretamente extraídos da corrente entre fonte e dreno do EGT para múltiplos pulsos de (A)  $\pm 0,1$  V e (B)  $\pm 0,8$  V. Retirada de [65]. ..... 56

**Figura 27:** Região do filme de PDDA/rGO no meio de dois fingers do interdigitado (sobre  $SiO_2$ ), (A) Antes de realizar estímulo elétrico, (B) após a aplicação de 45 pulsos de 40 s de duração e  $\pm 0,8$  V e (C) após mais 52 estímulos de mesma duração. Retirada de [65]. ..... 56

<b>Figura 28:</b> Região do filme de PDDA/rGO sobre o interdigitado, (A) antes de realizar estímulo elétrico, (B) após a aplicação de 45 pulsos de 40 s de duração e $\pm 0,8$ V e (C) após mais 52 estímulos de mesma duração. Retirada de [65].	57
<b>Figura 29:</b> Medidas com dois pulsos para análise das respostas de curta duração do dispositivo. (A) Resposta típica para um par de pulsos de 100 $\mu$ s cada e os parâmetros relevantes analisados. (B) Resposta PPD em função do tempo $\Delta t$ entre o primeiro e segundo estímulo e o ajuste da curva a equação $1 - A1/A2 = ke^{-\Delta t/\tau}$ . Média e desvio padrão de 3 dispositivos.	58
<b>Figura 30:</b> Resposta dos EGTs rGO a um trem de pulsos de largura 1 s e período de 20 s. Em vermelho está indicada a corrente média de cada estado (calculada após a estabilização da corrente). (A) $V_{GS} = 0,8$ V e (A) $V_{GS} = -0,8$ V.	59
<b>Figura 31:</b> (A) Pulsos aplicados na porta do dispositivo para verificar sua resposta temporal a um trem de pulsos. (B) Dado registrado para um dispositivo mostrando o aumento da corrente após a sequência de 50 estímulos. (C) Relação da variação da corrente pré e pós estímulos, em função do número de pulsos e do potencial aplicado (média e desvio padrão de 3 dispositivos). Retirada de [65].	61
<b>Figura 32:</b> Experimento realizado com pulsos de 100 ms e potencial de 0,1 V. (A) Ilustração do estímulo. (B) Resposta típica de um dispositivo e (C) variação da condutância em função do número de pulsos aplicados (média e desvio padrão de 3 dispositivos). Retirada de [65].	62
<b>Figura 33:</b> Corrente em função do tempo para o protocolo introduzido na Figura 22, porém com água DI como eletrólito. Retirada de [65].	64
<b>Figura 34:</b> Curvas de transferência de um EGT rGO para janelas de potencial de (A) $V_{GS} \leq 0,5$ V e (B) $V_{GS} \leq 0,8$ V. Cada linha foi realizada com uma velocidade de varredura distinta, iniciando da maior para a menor. Retirada de [65].	66
<b>Figura 35:</b> Média e desvio padrão de 3 medidas de um mesmo dispositivo do seu $V_{CNP}$ em função da velocidade de varredura para janelas de potencial de 0,5 V, e 0,8 V e diferentes sentidos de varredura. Retirada de [65].	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AFM	Microscópio de força atômica
ANN	Rede neural artificial
CNP	<i>Charge neutrality point</i>
DMSO	<i>Dimethyl sulfoxide</i>
ECT	Transistor eletroquímico
EDLT	Transistor de dupla camada elétrica
EGT	Transistor eletrolítico
FET	Transistor de efeito de campo
G	Grafeno
GO	Óxido de grafeno
LTM	Memória de longa duração
MOS	Metal-óxido-semicondutor
PA	Pro analysis
PDDA	<i>poly-(diallylmethylammonium chloride)</i>
PDMS	Dimetil polissiloxano
PPD	<i>Paired-pulse depression</i>
PSC	Corrente pós-sináptica
PVD	<i>Physical vapor deposition</i>
rGO	Óxido de grafeno reduzido
RMS	<i>Root mean square</i>
SMU	<i>Source measure unit</i>
SNN	<i>Spiking neural network</i>
STM	Memória de curta duração
VLSI	<i>Very-large-scale integration</i>

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Objetivo .....</b>	<b>17</b>
<b>2. Fundamentação teórica .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Transistores eletrolíticos .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Dispositivos neuromórficos .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Óxido de grafeno reduzido .....</b>	<b>24</b>
<b>3. Metodologia .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Fabricação do transistor .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Caracterização elétrica .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3 Análise de dados .....</b>	<b>34</b>
<b>3.4 Outras caracterizações do filme de rGO .....</b>	<b>35</b>
<b>4. Resultados e discussão .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Caracterização morfológica do filme .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 Medidas elétricas .....</b>	<b>40</b>
<b>4.3 Resposta temporal .....</b>	<b>46</b>
<b>4.4 Mecanismos de memória .....</b>	<b>63</b>
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>68</b>
<b>6. Perspectiva .....</b>	<b>69</b>
<b>Referências .....</b>	<b>71</b>

## 1. Introdução

Os transistores eletrolíticos (EGT, do inglês *electrolyte-gated transistor*) surgiram como um dos dispositivos mais empregados em sensoriamento químico e bioeletrônica devido à sua capacidade distinta de transdução íon-elétron [1–3]. Transdutores íon-elétron eficazes devem ser capazes de detectar mudanças sutis no ambiente, como o tipo de íon, concentração, mobilidade do portador de carga e variações de pH [4,5]. Essa função é crucial para conectar sistemas iônicos e eletrônicos em um único dispositivo [6], permitindo assim uma variedade de aplicações, incluindo sensores químicos e biossensores [7,8], computação neuromórfica [9,10], gravação e estimulação de células [1,11], e dispositivos biomiméticos [12–15].

As características distintas que tornam os EGTs excelentes transdutores íon-elétron incluem operação inerente em meios aquosos, modulação de corrente elétrica em baixas tensões ( $< 1$  V), alta sensibilidade a perturbações de interface e capacidade de amplificação de sinal [16–18]. Esses recursos permitem respostas rápidas, sensíveis e em tempo real, tornando os EGTs ideais para aplicações que exigem detecção dinâmica de sinais transitórios [19]. Por exemplo, a computação neuromórfica exige processamento de sinal rápido e transitório na ordem de milissegundos [20], enquanto para dispositivos que simulam o metabolismo celular, é necessária uma resposta sustentada além de segundos [14,15]. Isso ressalta a importância de entender as respostas de corrente dependentes do tempo de transdutores íon-elétron em diferentes escalas de tempo e estímulos.

Na busca por transdutores eficientes, a escolha da camada ativa do dispositivo é fundamental. O óxido de grafeno reduzido (rGO, do inglês *reduced graphene oxide*) oferece um conjunto de características que são essenciais para EGTs e transdutores íon-elétron relacionados [21–23]. O rGO exibe excelente processabilidade a partir de dispersões aquosas de óxido de grafeno (GO, do inglês *graphene oxide*) [24], permitindo a cobertura de grandes áreas a baixo custo e fácil integração em vários substratos [25–27]. Mais importante, propriedades eletrônicas – como a condutividade – e as características da superfície – ou como a densidade e variedade de grupos funcionais – podem ser ajustadas dependendo do método de redução do GO [28,29]. O rGO também exibe grandes proporções superfície-volume, tornando-o altamente sensível a perturbações de superfície (por exemplo, polarização

de interface e adsorção) [30,31]. Finalmente, os EGTs rGO exibem operação ambipolar, o que fornece um grau adicional de liberdade no desenvolvimento de sensores e dispositivos relacionados, uma característica não facilmente encontrada em EGTs feitos com outros materiais semicondutores [7].

Neste trabalho, foi realizada uma investigação dos EGTs rGO com foco em seu comportamento elétrico sob condições variadas de polarização elétrica para explorar as implicações mais amplas de suas capacidades de transdução íon-elétron. Atenção especial é dada ao desempenho desses dispositivos sob estresse de polarização prolongado, um fenômeno crítico para avaliar sua estabilidade e confiabilidade ao longo do tempo. Além disso, a adaptabilidade de EGTs rGO sob condições temporais variadas é de interesse científico significativo, refletindo seu potencial em diversas aplicações, da computação neuromórfica à bioeletrônica e dispositivos para diagnósticos.

## 1.1 Objetivo

O objetivo deste estudo é fabricar transistores eletrolíticos de óxido de grafeno reduzido e analisar sua resposta elétrica em função do tempo. Em particular, medir sua corrente em função de estímulos pulsados de potencial elétrico para avaliar sua resposta no contexto de dispositivos sinápticos, e discutir a origem física por trás da mesma.

## 2. Fundamentação teórica

### 2.1 Transistores eletrolíticos

Transistores são dispositivos eletrônicos de 3 terminais, sendo que um dos terminais, a porta – ou *gate*, pelo anglicismo –, regula a densidade de corrente que flui através do canal que conecta os outros 2 terminais, a fonte e o dreno [32]. A fonte é o terminal pelo qual as cargas saem em direção ao dreno. Caso os portadores majoritários que participam da condução tenham carga negativa, usualmente os elétrons, os transistores são classificados como tipo N. Quando os portadores possuem carga positiva, usualmente buracos, são classificados como tipo P. Existem ainda os transistores ambipolares; neste caso, dependendo do potencial aplicado na porta, o tipo de portador majoritário pode ser o de uma polaridade ou de outra.

Uma ampla lista de tipos de transistores existe na literatura. Os mais comumente empregados em uma grande variedade de aplicações são os de efeito de campo (FET, do inglês *field effect transistor*). Em particular, os transistores do tipo metal-óxido-semicondutor (MOS, do inglês *metal-oxide-semiconductor*) são amplamente utilizados na indústria de computadores, sendo o artefato com mais unidades fabricadas pela humanidade [33].

Nos últimos anos, uma classe de transistores denominados eletrolíticos, voltou a receber grande atenção por parte da comunidade científica. Sua origem, que remete ao artigo seminal de Henry S. White publicado a mais de 40 anos [34], traz uma mudança fundamental na arquitetura do dispositivo. O dielétrico sólido foi substituído por uma solução eletrolítica – apesar de existirem outros eletrólitos possíveis, como o gel [35] –, e o eletrodo submerso na solução apresenta a função de porta. Dessa forma, a aplicação de um potencial elétrico entre a porta e os outros terminais causa a movimentação dos íons na solução. Tal arquitetura apresenta como características distintas a baixa tensão de operação ( $< 1$  V), a operação em meio líquido, ideal para sensoriamento químico e integração com sistemas biológicos, e a simplicidade da arquitetura, uma vez que a etapa de crescimento da camada isolante sobre o semicondutor é removida.

A baixa tensão de operação é uma consequência das altas capacitâncias atingidas devido a formação da dupla camada elétrica, com valores típicos na ordem de dezenas de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [36]. A teoria da dupla camada elétrica tem uma longa história e diversos modelos foram propostos – começando por Gouy em 1909 – para descrever a distribuição iônica de espécies na interface eletrodo/eletrólito [37]. O modelo de Graham, por exemplo, considera que existem duas camadas na interface da solução com o eletrodo. Na mais interna, chamada de plano interno de Helmholtz, estão moléculas do solvente e especificamente adsorvidos algumas espécies da solução. Já na parte mais externa, conhecida como plano externo de Helmholtz, estariam os íons solvatados mais próximos da interface. A região entre o plano externo de Helmholtz até o resto da solução é conhecida como camada de difusão e tem espessura  $< 100$  Å para soluções com concentrações maiores que 0,01 M [36].

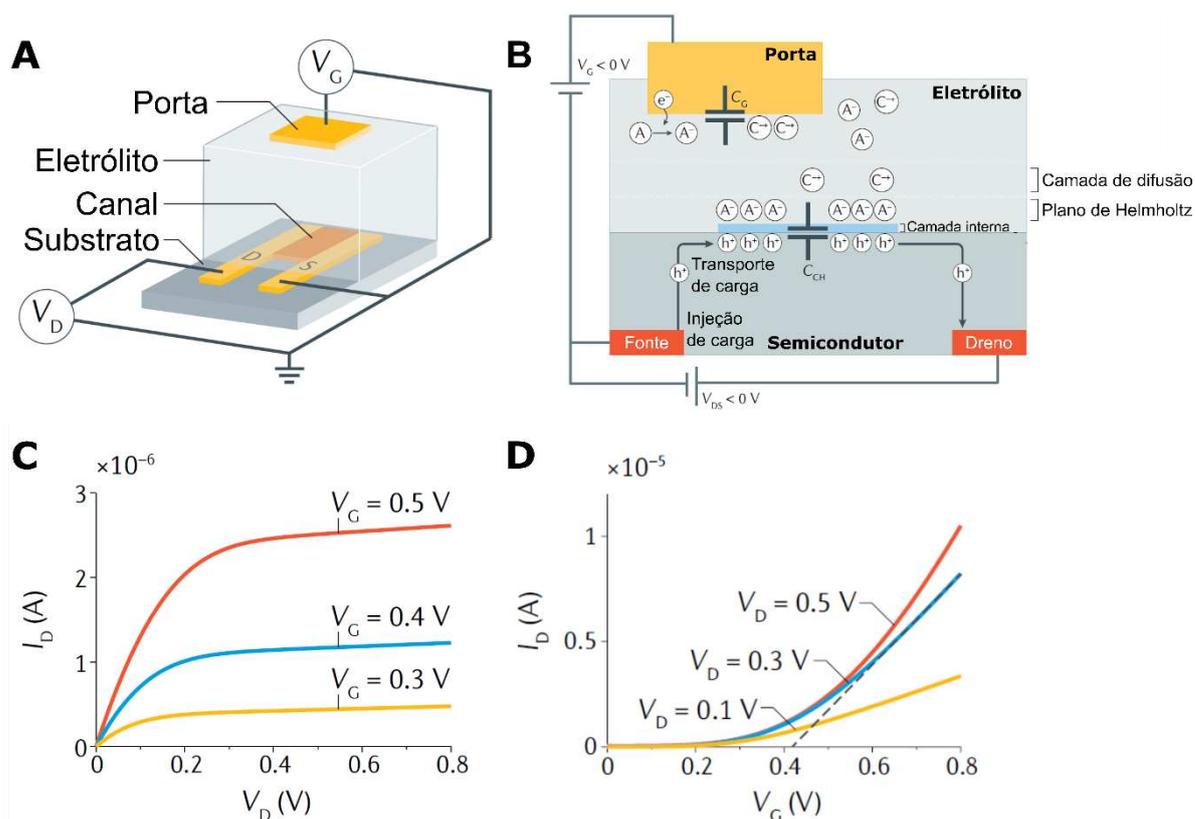
EGTs são geralmente divididos em duas grandes classes, os EDLTs (do inglês, *electric-double-layer transistor*) e ECTs (do inglês, *electrochemical transistor*). Os EDLs funcionam a partir da formação da dupla camada elétrica na interface entre

o canal – e entre a porta – e o eletrólito. De maneira simplificada, os íons do eletrólito se aproximam da superfície do canal movidos pelo campo elétrico, gerando um acúmulo de portadores de sinal oposto na superfície do material do canal. Tal variação da densidade de portadores culmina em um aumento da condutividade do semiconductor, e conseqüentemente, no aumento da corrente. Já para os ECTs, existiria também a penetração dos íons no filme do canal, gerando uma dopagem do filme, dominada por uma capacitância volumétrica. Apesar de existir essa divisão conceitual, um trabalho recentemente publicado, no contexto de transistores orgânicos sugere que os ECTs surgem como caso limite associado à alta desordem energética e baixo *bandgap* do material que compõe o filme [38]. Dessa forma, a abordagem fenomenológica de adicionar uma capacitância volumétrica seria eliminada.

Seja  $i$  a corrente através do canal,  $V$  o potencial aplicado entre fonte e dreno,  $L$  o comprimento do canal e  $A$  a área da seção transversal do canal. Seja ainda  $\sigma$  a condutividade do filme, determinada por  $\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p)$ , onde  $q$  é a carga elementar,  $\mu$  a mobilidade do portador e  $n$  e  $p$  são, respectivamente, a concentração de elétrons e buracos (na hipótese de condução puramente eletrônica). Supondo que a concentração de elétrons é muito maior que a de buracos, no caso de um transistor tipo N ligado, segue que  $n \gg p$ , e, portanto,  $R = L/\sigma A \wedge V = Ri \Rightarrow i = \frac{VAq\mu_n n}{L}$ . Logo, na situação de mobilidade constante, temos uma relação direta entre a concentração de portadores e  $i$ . Cabe ressaltar que essa relação pode não ocorrer na prática, uma vez que a resistência  $R$  será a soma em série da resistência do canal com outras resistências, como a de contato e dos cabos, no caso da medida utilizando o método duas pontas.

A Figura 1 ilustra de maneira simplificada a arquitetura do dispositivo e suas respostas típicas. Além dos potenciais aplicados para as medidas, podemos observar a presença da dupla camada elétrica formada na superfície da porta e do canal, representada pelos capacitores. Esses são carregados e descarregados pelo movimento dos íons do eletrólito, que, pela influência do campo elétrico, se redistribuem próximos dessa região. Na Figura 1C-D são apresentadas as curvas de saída e transferência, respectivamente. A primeira é obtida fixando um valor de tensão na porta ( $V_G$ ) e variando a tensão entre fonte e dreno ( $V_D$ ). Como pode ser observado, tipicamente em transistores com um portador majoritário bem definido, a curva de

saída apresenta 3 regimes, o linear (em que a corrente aumenta linearmente com a variação de  $V_D$ ,  $i_D = \left(\frac{Z}{L}\right)\mu C \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2}\right)V_D$ , para  $V_D \ll V_G - V_T$ , o regime não linear e de saturação (corrente constante  $i_D = \left(\frac{Z}{2L}\right)\mu C (V_G - V_T)^2$  [32]. Já a curva de transferência é medida mantendo a tensão entre fonte dreno constante e variando a tensão na porta. Pode-se observar que a corrente não flui no canal até  $V_G$  atingir um limiar de tensão ( $V_D$ ), a partir do qual o dispositivo passa a estar no seu estado ligado.



**Figura 1:** (A) Representação da arquitetura de um EGT típico e (B) visão da sua seção transversal, operando como tipo P. (C) Curva de saída e (D) transferência de um transistor do tipo N. Modificada de [1].

Uma parte importante do entendimento desses dispositivos é sua resposta a estímulos no tempo. Alguns modelos publicados na área de transistores orgânicos apresentaram resultados capazes de ajustar dados publicados em outros trabalhos da literatura. Em particular, o modelo apresentado por Bernards formula a resposta transiente para a tensão a partir de tempos característicos do sistema iônico,  $\tau_i$ , e eletrônico  $\tau_e$ , e de um fator geométrico  $f$ . Qualitativamente, a corrente será apresentada como um decaimento monótono quando  $\tau_i > f \tau_e$  e uma forma de pico e

recuperação quando  $\tau_i < f \tau_e$  [39]. Um outro modelo publicado recentemente, chamado de modelo Faria-Duong, utiliza também o fator geométrico, mas é capaz de extrair parâmetros importantes do dispositivo, como a resistência e capacitância do canal do dispositivo [40].

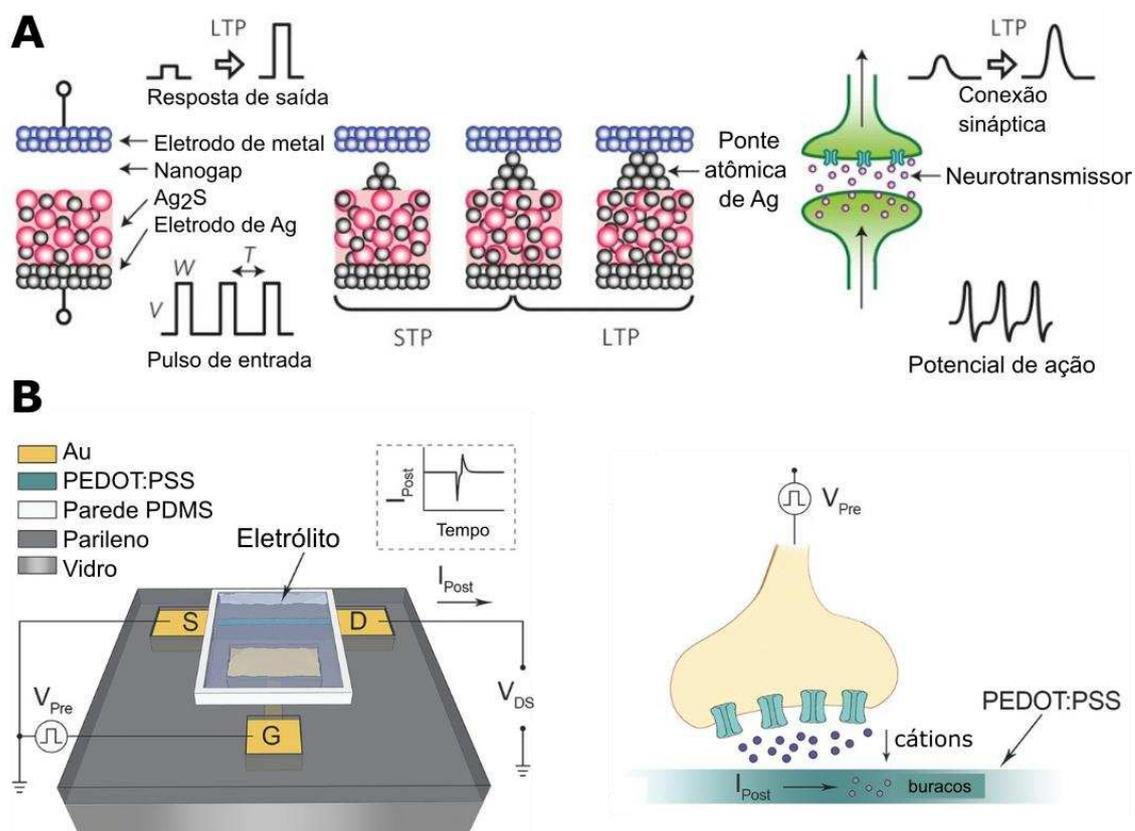
## 2.2 Dispositivos neuromórficos

No início da década de 90, o cientista Carver Mead propôs um dispositivo que processasse informação de maneira similar as células do cérebro [41]. Os neurônios, como são chamadas essas células, operam de maneira bastante distinta dos computadores baseados na arquitetura de von Neumann, formados por transistores e que utilizam a lógica digital. No cérebro, a manipulação dos sinais é altamente paralelizada e operações são feitas na mesma região em que se armazena a informação. A principal vantagem desse novo paradigma de computação é o baixo custo energético por operação realizada. Mead estimou que o gasto de energia do cérebro humana seria cerca de 1 bilhão de vezes mais eficiente que os computadores da época.

Cabe aqui uma ressalva. Apesar do nome e da proposta, a ideia aqui é recriar dispositivos inspirados no cérebro, todavia, imitando a essência de suas unidades mais básicas, as sinapses e os neurônios. O sistema nervoso central, entretanto, é bastante complexo, e a modesta tentativa aqui apresentada não busca abranger toda a complexidade já conhecida de tal sistema. Questões de especialização de áreas conhecidas são muito interessantes e ainda tópicos bastante pesquisados dentro da neurociência [42], assim como qual o papel de cada uma das regiões (e.g., do córtex, sistema límbico, área tegmental central, entre muitas outras), e uma tentativa de imitar tal sistema, está fora do escopo desta dissertação.

Neste trabalho, em particular, o foco será dado às sinapses. A sinapse é a região que conecta dois neurônios e o elemento responsável por modular a informação passada entre eles. Existem duas principais categorias de dispositivos utilizados para simular a sinapse do cérebro: os memoristores (do inglês, *memory + resistor*), que são dispositivos de dois terminais cuja resistência é uma função não-linear da tensão de entrada; e os transistores sinápticos, que são dispositivos de três terminais cuja resistência do canal é modulada, de forma (semi-)permanente, por tensões aplicadas anteriormente na porta. A Figura 2 ilustra as arquiteturas e os

princípios de funcionamento de um memoristor e um transistor sináptico encontrados na literatura.



**Figura 2:** Dispositivos neuromórficos e seus princípios de funcionamento. (A) Memristor cuja condutância é alterada pela formação/quebra de uma “ponte” condutiva – nesse caso, de prata – e seu equivalente biológico para a sinapse. Modificado [43]. (B) Arquitetura de um transistor sináptico coplanar do tipo ECT e seu mecanismo de modulação da resistência do canal por injeção de cátions movidos por um pulso pré-sináptico na porta. Modificada de [9].

Os dispositivos sinápticos têm como aplicação basilar a computação, em particular, como componentes das redes ANN (do inglês, *artificial neural network*) [44,45] e SNN (do inglês, *spiking neural network*) [46,47]. De maneira simplificada, os pesos das redes, que hoje são implementados dentro da lógica digital, por meio de computadores de propósito geral, seriam substituídos por *hardware* dedicado mais eficiente. Cabe reforçar que essa busca por arquiteturas mais eficientes não é necessariamente vinculada à pesquisa em novos materiais. Já existem, por exemplo, *chips* sinápticos baseados em silício [48,49] (Figura 3A). Dispositivos com novos materiais, entretanto, podem se beneficiar de características únicas destes, permitindo

a realização de tarefas de forma energeticamente mais eficientes e com novas funcionalidades (Figura 3B).

Dentre estas novas aplicações está o uso desses dispositivos para a detecção de analitos em solução, como mostrado recentemente para o caso de detecção de dopamina em um eletrólito utilizando sinais pulsados [50] (Figura 3C). A integração com sistemas biológicos é uma área de grande interesse, tanto para o estudo do funcionamento das sinapses biológicas quanto para o controle de suas ações por meio de estímulos externos. Recentemente, artigos publicados mostraram circuitos que empregavam transistores sinápticos capazes de moverem um membro de um inseto (*Blaberus discoidalis*) por meio de um sensor de pressão [51] e controlar a abertura dos lóbulos de uma planta (*Dionaea muscipula*) por meio da variação da corrente elétrica [52].

### A Computação

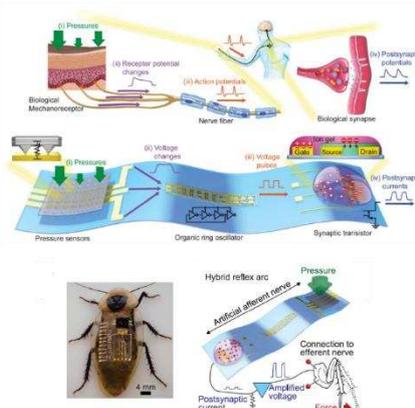
Eficiência energética



Intel Loihi 2

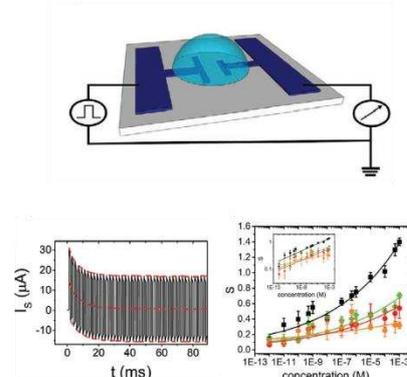
### B Bioeletrônica

Interface entre sistemas biológicos e dispositivos eletrônicos



### C Sensoriamento

Resposta temporal sensível a pequenas variações



**Figura 3:** Áreas de aplicações de dispositivos neuromórficos. (A) Atuando como peso modulável em *chips* utilizados para treinamento e inferência de ANNs. Modificada de [53]. (B) Transdução de sinal mecânico (pressão) em sinal elétrico capaz de dobrar a pata de uma barata. Modificada de [51]. (C) Detecção de analito em meio aquoso com estímulos pulsados. Modificada de [50].

Medidas elétricas são o principal meio para caracterizar a operação de dispositivos sinápticos. O principal ponto avaliado na resposta desses componentes é a capacidade de emular a memória em algum grau. Assim, como a memória nesses dispositivos é representada por sua condutância, segue que medidas devem ser realizadas para verificar a mudança desse valor por curtos e longos períodos de tempo

(conhecidas como *short-term memory*, STM, e *long-term memory*, LTM). A variação do tipo STM é da ordem de poucos segundos enquanto variações de pelo menos alguns minutos já podem ser consideradas do tipo LTM [9].

Para verificar a variação da condutância do dispositivo o mais comum é a aplicação de pulsos quadrados de tensão, chamados de pulsos pré-sinápticos. A resposta do dispositivo dependerá do número de pulsos, sua largura, altura, polaridade da tensão e frequência. A aplicação de um único pulso é um método comum e pode ajudar no conhecimento da plataforma. A variação da tensão aplicada e a largura do pulso pode resultar na transição de um estado cuja resposta é volátil para uma não-volátil e de longa duração. Esse é o caso de alguns dispositivos do tipo EDLT que, para determinada faixa de tensão e tempo, sua resposta é dominada pela formação da dupla camada elétrica entre o canal e eletrólito. Quando um desses valores é excedido ocorre uma reação química, como a eletrólise da água, por exemplo, e a variação na condutância do canal já passa a ser de longa duração [54,55].

A resposta da variação da condutância do dispositivo pode ser vista também pela mudança da corrente, desde que a tensão entre dreno e fonte ( $V_{DS}$ ) seja mantida constante no caso dos transistores (ou a tensão entre os terminais seja igual antes e depois do pulso para os memoristores). Avaliando a corrente pós-sináptica (PSC, na sigla em inglês), podemos extrair mais alguns parâmetros de interesse, como a diferença da corrente antes e após curtos e longos períodos de tempo.

Em particular para transistores, medidas da corrente dreno-fonte ( $I_{DS}$ ) em função da tensão  $V_{GS}$  podem oferecer informações importantes em relação à resposta neuromórfica do dispositivo. A presença de histerese na curva de transferência indica que o dispositivo pode apresentar resposta de longo prazo, uma vez que a diferença de corrente para uma mesma tensão nada mais é do que uma mudança na condutância do canal (desde que essa corrente não seja proveniente da porta).

### **2.3 Óxido de grafeno reduzido**

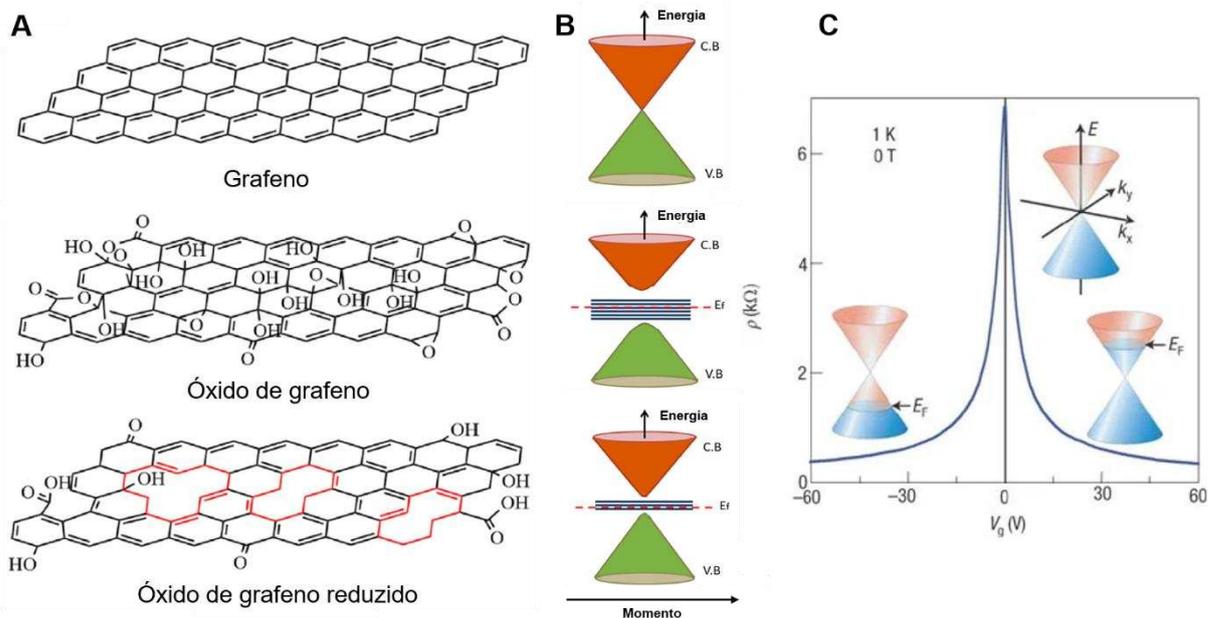
A descoberta experimental do grafeno (G) atraiu grande atenção da comunidade científica na primeira década do século XXI devido à ideia vigente à época de que materiais atômica espessos seriam instáveis. O grafeno é conhecido por ter um conjunto de propriedades dificilmente encontradas em um

mesmo material: alta condutividade elétrica, térmica, e altos valores de transparência e resistência mecânica. Além disso, sua baixa dimensionalidade propiciou a descoberta de novos fenômenos físicos, que surgem em materiais 2D.

Tal revolução levou a uma busca por novas rotas de produção do G. Uma dessas rotas é a partir do GO. A grafite, material amplamente encontrado na natureza, é composto de um empilhamento de várias camadas de grafeno. A partir de processos químicos é possível realizar a esfoliação dessas camadas, introduzindo nelas novos elementos químicos, gerando uma dispersão de GO. Diferentemente do G, o GO apresenta um grande número de grupos funcionais na sua superfície. Tais grupos podem ser removidos por um processo conhecido como redução, gerando o rGO. Tal processo consiste em remover parte desses grupos funcionais e restaurar (parcialmente) a estrutura antes da sua oxidação. Existe um amplo número de métodos de redução do GO, sendo o térmico, químico e o eletroquímico alguns dos mais empregados.

A Figura 4 apresenta uma comparação entre o G, GO e o rGO. Enquanto o G apresenta uma estrutura ideal com a configuração dos carbonos no formato de favo de mel, que gera a estrutura eletrônica de bandas no formato de cones de Dirac sem *bandgap*, o GO apresenta carbonos ligados com uma série de grupos funcionais (hidroxila, carboxila e epóxido sendo apenas alguns dos mais comuns) que geram um *bandgap* com estados localizados no seu centro. A redução do GO por sua vez causa a remoção de parte desses grupos, juntamente com a criação de defeitos (remoção de átomos de carbono) do basal. Tal modificação restaura parcialmente a estrutura de bandas do rGO para uma situação mais próxima do G.

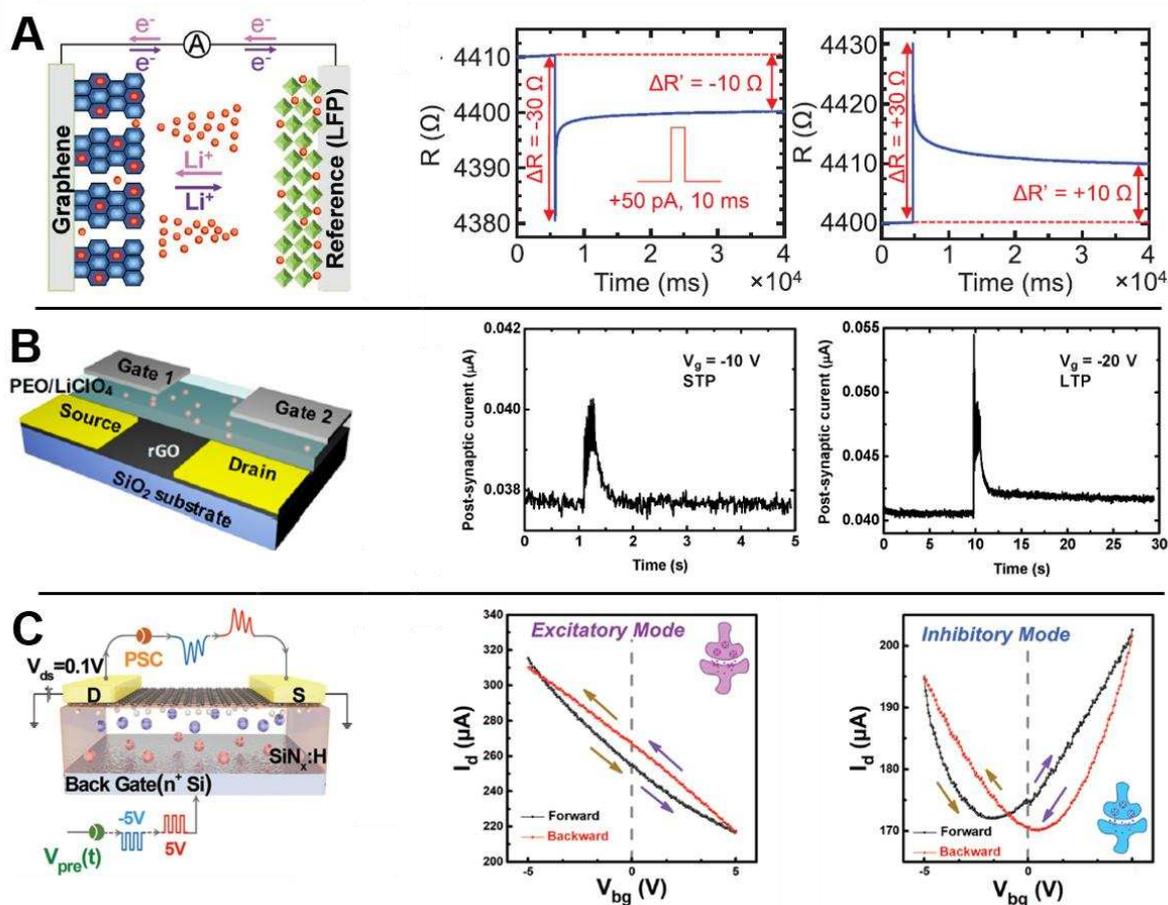
Uma consequência dessa estrutura de bandas do G e do rGO é sua condução ambipolar. De fato, devido ao inexistente *bandgap*, um transistor de grafeno nunca desliga, já que sempre existirão elétrons na banda de condução excitados termicamente. Ainda mais, sua condução é ambipolar, podendo conduzir tanto por buracos como por elétrons, dependendo do potencial aplicado (Figura 4C).



**Figura 4:** (A) Estrutura química de uma folha de grafeno, óxido de grafeno, e do óxido de grafeno reduzido. Modificada de [56]. (B) Estrutura eletrônica de bandas simplificada de cada material. Modificada de [57]. (C) Resistividade do grafeno em função da tensão aplicada no *gate* do transistor, mostrando a variação na sua energia de Fermi e sua ambipolaridade. Retirada de [58].

O rGO e o G têm sido amplamente utilizados na fabricação de transistores eletrolíticos para aplicações neuromórficas. A Figura 5 apresenta alguns trabalhos apresentados na literatura com esses materiais. Todos apresentam em comum a intercalação de íons como mecanismo principal para o aumento da corrente de longa duração, uma propriedade conhecida para esses materiais. Tipicamente utilização de um gel iônico permite que os dispositivos atuem em duas faixas de potencial. Na primeira, com menores valores de tensão, a resposta é de curta duração. Quando os potenciais atingem maiores valores, entretanto, a intercalação passa a dominar a resposta elétrica observada.

Tais estudos, entretanto, não trabalham em eletrólitos aquosos, em que a faixa de potencial possível de se trabalhar sem que efeitos indesejados como a eletrólise da água é menor ( $< 1,23$  V). Além disso, os íons solvatados introduzem uma variável a mais de dificuldade. Explorar tal situação é importante para avaliar a viabilidade de tais dispositivos em cenários mais próximos aos encontrados em interfaces biológicas.



**Figura 5:** Exemplos de transistores de G e rGO com funções neuromórficas. (A) Dispositivo com duas camadas de G e um reservatório de Li, e sua resposta em função de pulsos de corrente. Retirado de [23]. (B) Dispositivo de rGO e suas respostas STP e LTP para altos pulsos negativos. Retirado de [59]. (C) Dispositivo de G que tem sua curva de transferência alterada após altos potenciais de estímulo. Retirado de [60].

### 3. Metodologia

#### 3.1 Fabricação do transistor

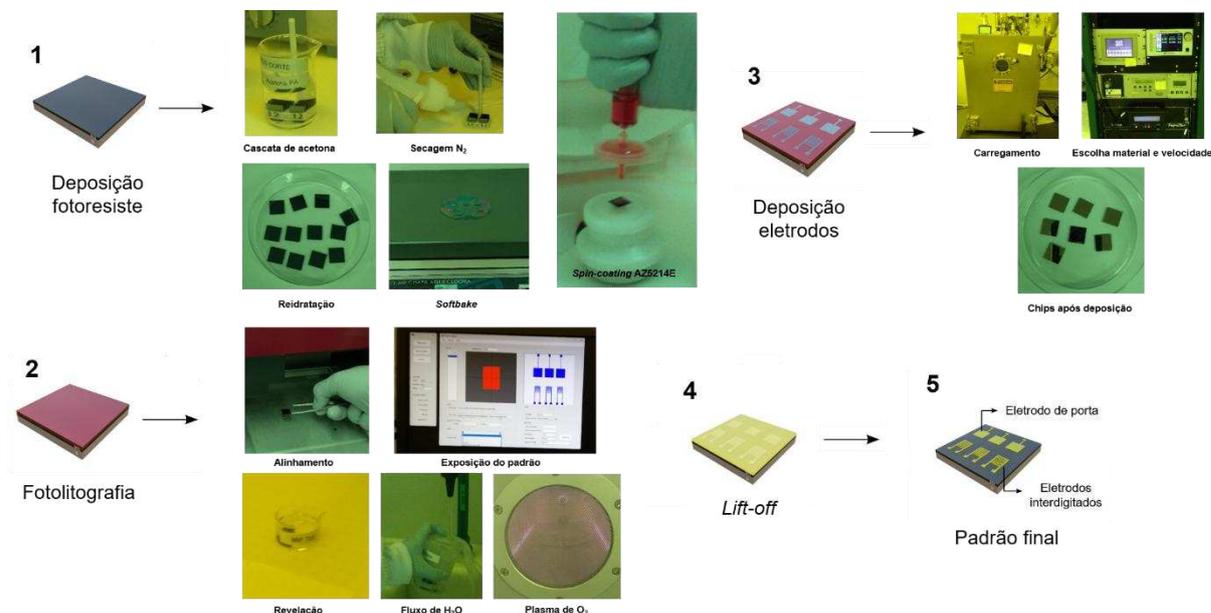
A primeira etapa para a fabricação dos transistores é a deposição dos eletrodos sobre o substrato. Aqui, foram utilizados *wafers* de silício dopado tipo P com uma camada de dióxido de silício de 2  $\mu$ m acima. A formação do padrão de eletrodos interdigitados de fonte/dreno e porta deu-se pela técnica de fotolitografia. Nessa técnica, é necessário a utilização de um fotoresiste, que servirá como delimitador da região que se quer expor. Aqui, foi empregado o fotoresiste AZ5214E (Microchemicals), sensibilizado ao ser exposto a uma fonte UV com pico de espectro de 385 nm, potência de 75 mJ/cm<sup>2</sup>, com a máquina de escrita direta MicroWriter3

(Durham Magneto Optics). Esse equipamento é capaz de utilizar um desenho feito em *software* e expor apenas a região delimitada pela máscara virtual, utilizando para isso um conjunto de pequenos espelhos que focalizam a região desejada. Antes de ser exposto, o fotoresiste foi depositado sobre o substrato por *spin coating* (Laurell WS-650MZ-23NPPB), com uma etapa de 4000 rpm por 40 s seguida de uma de 6000 rpm por 5 s, gerando um filme com espessura próxima de 1,4  $\mu\text{m}$ , e passou pelas etapas de *softbake* e reidratação antes de ser exposto à fonte UV. Durante a etapa de exposição, a região do fotoresiste que se quer sensibilizar (no caso de fotoresistes positivos) é exposta à fonte de comprimento de onda apropriado, que gera uma modificação no mesmo e o torna solúvel em um revelador. Após essa etapa, o substrato com o fotoresiste é mergulhado no revelador AZ 726 MIF (Merck) por cerca de 1 minuto e depois é enxaguado com água deionizada e seco com fluxo de nitrogênio. Uma última etapa com plasma de  $\text{O}_2$  (Diener) é realizada para limpar a superfície.

Na etapa seguinte, foi realizada a deposição dos eletrodos de cromo (5 nm) e ouro (40 nm) pelo método de evaporação térmica por feixe de elétrons (AJA Internacional). A deposição por feixe de elétrons é uma técnica PVD (do inglês, *physical vapor deposition*), na qual o material desejado é atingido por um feixe de elétrons e sublima devido à energia transferida. Como a câmara está em alto vácuo, o vapor do material desejado se deposita sobre a superfície (substrato) de interesse. Os dispositivos são então submersos em acetona para a remoção do fotoresiste e o metal depositado sobre ele, etapa denominada de *lift-off*. Dessa forma, apenas é mantido o metal depositado na região cujo fotoresiste foi previamente retirado com o revelador.

No caso da fabricação de múltiplos dispositivos em um *waffer*, uma etapa extra de corte é necessária, para isso, é adicionado uma camada mais espessa de fotoresiste para proteção e é realizado o corte da área total em chips quadrados de 12x12  $\text{mm}^2$ . Na sequência, o fotoresiste de proteção é removido com uma cascata de acetona, que consiste em deixar o dispositivo submerso em acetona PA (do inglês, *pro analysis*), acetona VLSI (do inglês, *very-large-scale integration*) e isopropanol VLSI por 10 min em cada, sendo agitado no ultrassom. O corte do substrato pode ser realizado antes ou depois da deposição dos eletrodos. A Figura 6 ilustra o passo-a-passo dessa primeira etapa da fabricação do transistor. Ao final, para a arquitetura de

dispositivo adotada nesse trabalho, a porta coplanar apresenta área de 4 mm<sup>2</sup>, distante 2 mm dos eletrodos interdigitados com 24 dígitos com a separação de 30 μm entre eles. A largura equivalente do canal é de 2 cm.

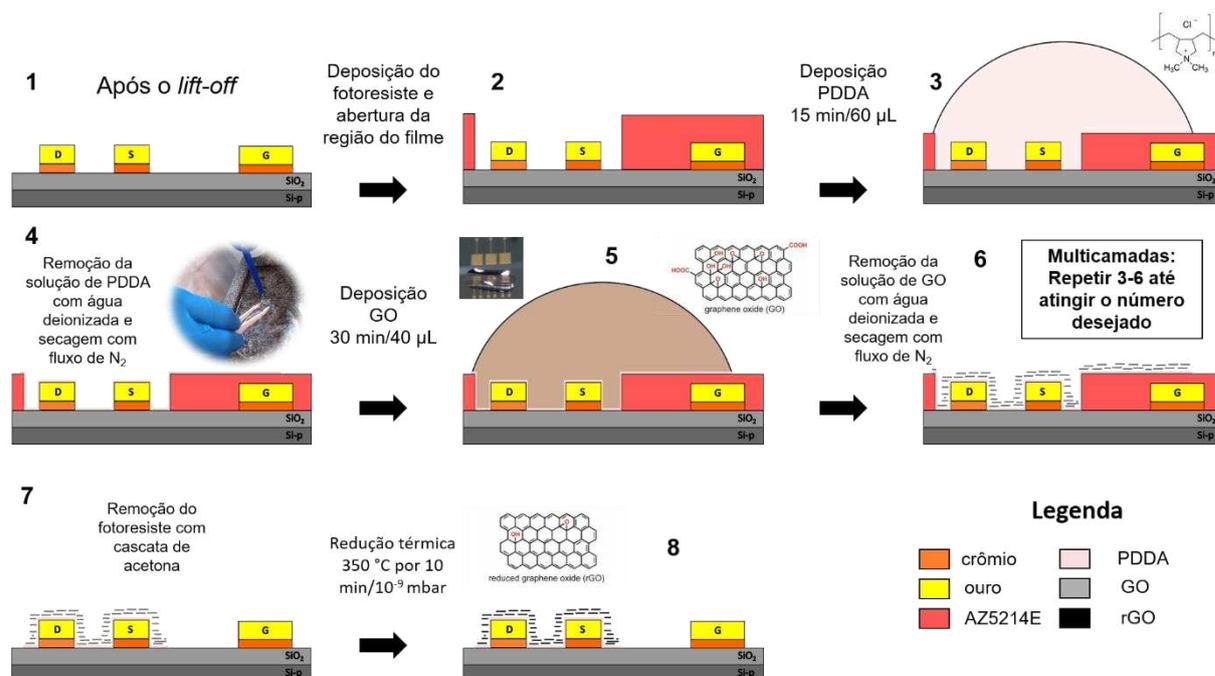


**Figura 6:** Passo-a-passo da fabricação dos eletrodos utilizados para a fabricação do transistor. Etapas para: (1) Deposição do fotoresiste; (2) Fotolitografia; (3) Deposição dos eletrodos; (4) *Lift-off*; (5) Ilustração do resultado final. Modificado de [61].

A próxima etapa é a deposição do material de interesse, como ilustrado na Figura 7. Antes da deposição propriamente dita, é feita uma nova etapa de fotolitografia, semelhante à etapa descrita acima. Nesse caso, porém, as janelas abertas são das regiões que conterão o filme de rGO. Sobre cada conjunto de eletrodos interdigitados é aberta uma janela quadrada de dimensão 2x2mm<sup>2</sup> (2). O chip é então retirado da sala limpa. O filme é auto-montado eletrostaticamente camada por camada. A primeira camada é formada pelo polímero *poly-(diallylmethylammonium chloride)* (PDDA, Sigma-Aldrich), usando uma solução de 100 μL de PDDA, 1,9 mL de água deionizada e 60 mg de NaCl. O PDDA é um polímero catiônico forte e servirá como camada adesiva para o rGO, impedindo que o mesmo desprenda da superfície quando entrar em contato com água. A solução é agitada por 15 minutos em ultrassom antes de ser depositada (60 μL por chip com 3 dispositivos) e mantida por 15 minutos (3). Após esse tempo, a solução é removida com fluxo de água deionizada e seca com N<sub>2</sub> (4). O processo é repetido com a suspensão de GO. Nesse caso é utilizada a suspensão de 4 g/L de GO (monolayer content > 95%,

Graphenea) na proporção de 1:10 em água deionizada (0,4 mg/mL). A suspensão é agitada por 3 minutos para melhorar a homogeneidade e depositada por 30 min (5-6). O chip volta então para a sala limpa e é novamente submetido a limpeza por uma cascata de acetona para remoção do fotoresiste (7). Cabe notar que a cascata de acetona não é agressiva o suficiente a ponto de remover o filme de PDDA/GO, sendo possível confirmar sua presença tanto por AFM (do inglês, *atomic force microscopy*) quanto por microscopia óptica. No caso do filme com múltiplas camadas de PDDA/rGO, o processo descrito acima é repetido o número de vezes necessário para se chegar ao número desejado de bicamadas (3-6). Nesse trabalho foram estudados filmes com até 5 bicamadas de PDDA/rGO.

Por fim, a redução do GO é feita utilizando um tratamento térmico. Os chips são inseridos em uma câmara de ultra-alto-vácuo ( $10^{-9}$  mbar) e é empregada uma rampa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , até que a temperatura na câmara alcance os  $350^{\circ}\text{C}$  e então é mantida nessa temperatura por 10 min. Após esse tempo, a fonte de calor é desligada e os dispositivos são removidos quando se aproxima da temperatura ambiente (8).

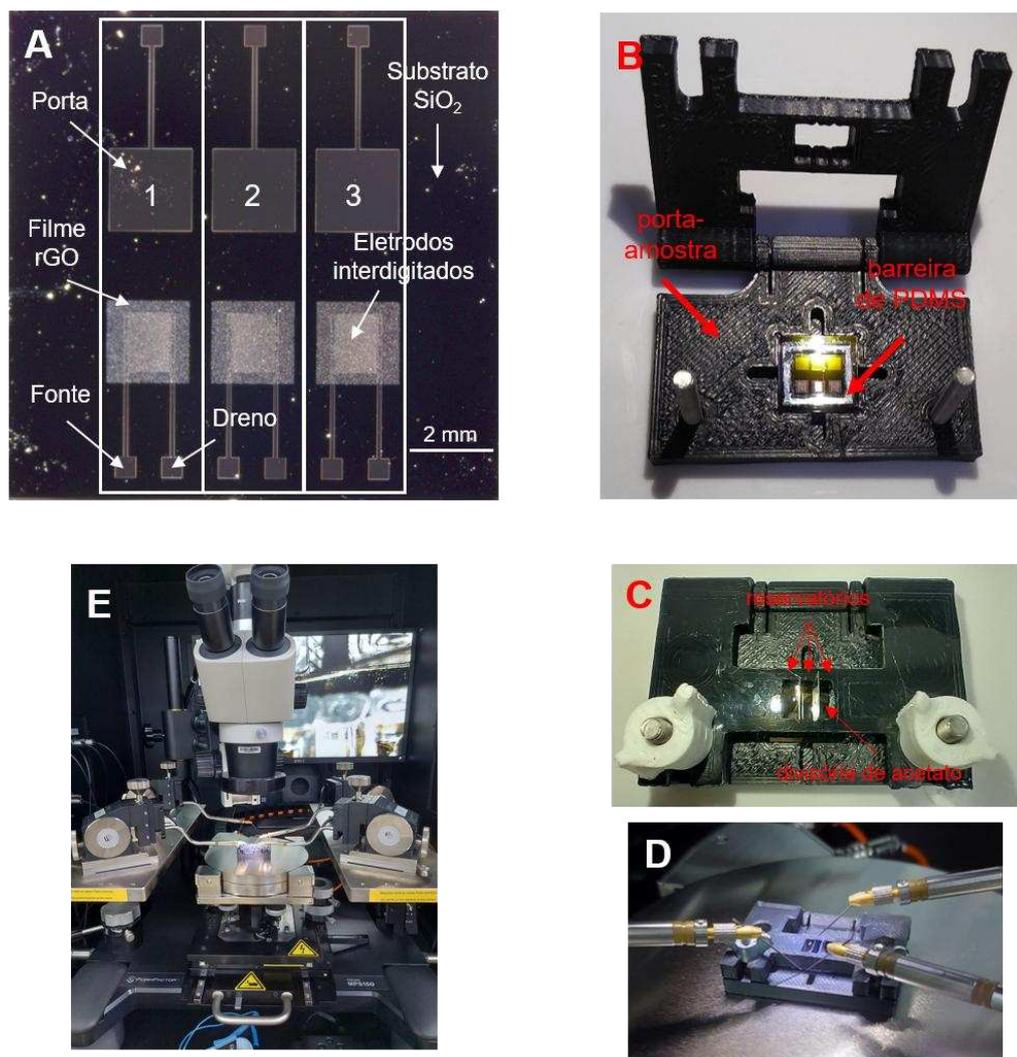


**Figura 7:** Passo-a-passo da deposição do filme. Etapas: (1) Dispositivo inicial; (2) Delimitação da região do filme; (3-4) Formação do filme de PDDA; (5-6) Formação do filme de GO; (7) Remoção do fotoresiste; (8) Redução térmica do GO.

### 3.2 Caracterização elétrica

Antes de iniciar a caracterização dos dispositivos como transistores, a resistência do canal foi medida pelo método duas pontas. A caracterização dos EGTs rGO na configuração de três terminais foi feita em uma estação de provas Cascade MPS150 (FormFactor™) com conexão por cabos triaxiais (Figura 8D-E). Todas as medidas foram realizadas em condição ambiente (temperatura ~23 °C). As curvas de transferência, saída e pulsadas foram medidas com um Keithley 2636 *source measure unit* (SMU) controlado por um programa LabVIEW *homemade*. Algumas medidas pulsadas, em particular as realizadas com pulsos quadrados de largura menor que 10 ms, foram realizados com um Keithley 4200A-SCS analisador de parâmetros equipado com uma unidade de medidas pulsadas (PMU).

Um porta-amostra de ABS (Acrilonitrila butadieno estireno) foi fabricado com uma impressora 3D para comportar o chip e o eletrólito sobre o canal e o *gate* (Figura 8C). Um reservatório de *polydimethylsiloxane* (PDMS) foi adicionado entre o porta-amostra e o chip (Figura 8B) para evitar vazamento e filmes de acetato separaram os dispositivos no mesmo chip. As medidas foram conduzidas adicionando 100 µL de eletrolítico (caso não especificado o contrário, solução KCl 100mM sobre o dispositivo e esperando 15 minutos para que processos transitórios fossem finalizados antes do início das medidas). Cabe notar que algumas medidas realizadas no presente trabalho duraram algumas horas. Apesar desse tempo poder induzir variação no volume de solução presente no final das medidas, foi constatado visualmente que mesmo após mais de 5 horas (tempo máximo das medidas apresentadas), mais de 80% do volume da solução ainda estava presente sobre o dispositivo, indicando que possíveis flutuações devido à evaporação da solução não são significativas para os resultados apresentados.



**Figura 8:** Detalhes do sistema das medidas elétricas (A) Imagem do chip com 3 dispositivos após sua fabricação. (B) Porta-amostra com o chip inserido aberto e (C) fechado com solução apenas sobre o dispositivo à esquerda. (D) Dispositivo montado e conectado para medidas na configuração de transistor e (E) visão interna da estação de provas utilizada para as medidas de caracterização elétrica, com o dispositivo no centro do estágio.

As medidas de curva de transferência foram realizadas varrendo 3 vezes  $V_{GS}$  de  $-0,6$  V até  $0,6$  V (cada varredura do valor inicial até o final, e do final até o inicial) enquanto a tensão entre dreno-fonte permaneceu constante em  $V_{DS} = 100$  mV. A curva de transferência foi realizada no início de cada experimento descrito abaixo para verificar se o dispositivo estava operando corretamente. Cabe notar ainda que a eletrólise da água ocorre tipicamente em torno de  $1,23$  V [62], assim, para evitar a interferência de tal fenômeno nas respostas obtidas foi mantido a janela de potencial entre os eletrodos sempre menor que  $< 1$  V. Por fim, também foram realizadas

medidas de potencial quadrado pulsados na porta enquanto a tensão entre dreno e fonte era mantida fixa em 100 mV. A seguir será apresentado com mais detalhes o protocolo de medidas elétricas realizado com os dispositivos.

Protocolo de medidas elétricas realizadas:

- i) Curvas de transferência com velocidade de varredura de 80 mV/s com o intervalo de  $V_{GS}$  sendo -0,6 V até 0,6 V, ida e volta, com incrementos de 0,02 V a cada 0,25 s;
- ii) Curvas de saída fixando  $V_{GS}$  de -0,5 V até 0,5 V, passo de 0,1 V, com  $V_{DS}$  de -0,4 V até 0,4 V, com velocidade de 2 V/s (iniciando em 0 V, indo até o valor positivo, depois até o negativo e de volta em 0);
- iii) Medidas de pulso único com diferentes potenciais e larguras foram realizadas iniciando com os pulsos de 10 ms. Um *boot* foi utilizado para realizar as medidas sequencialmente e separadas por um intervalo de tempo fixo entre elas. Após cada medida de pulso único, o Keithley 2636 desliga e um arquivo no formato TXT com os dados é gerado. A primeira medida foi feita com o pulso de +0,1 V. Para cada largura de pulso fixa, não foi variado a frequência de aquisição de pontos. Após a medida positiva, sempre uma medida com tensão negativa e mesmo módulo é seguida, dessa forma, após o pulso de +0,1 V, foi realizado o de -0,1 V. Esse processo se repetiu para os potenciais até -0,8 V, com incrementos de -0,1 V por etapa. A sequência foi então repetida para pulsos de 100 ms, 1 s, 10 s e 40 s;
- iv) Rotina de medidas com pulsos de 40 s e potencial de 0V, +0,8 V e -0,8 V. A corrente pós-estímulo foi medida por 100 s. Após cada um dos estímulos, foi realizada uma medida de transferência com quatro varreduras rápidas entre -0,6 V até 0,6 V, apenas ida, com velocidade de varredura de 800 mV/s, com passos de 0,02 V a cada 0,025 s;
- v) A resposta de longa-duração foi avaliada para pulsos únicos de 40 s com  $V_{GS} = 0$  V, +0,8 V e -0,8 V aplicados.  $I_{DS}$  pós-estímulo foi registrado por 10 min, 2 horas e 50 minutos, respectivamente;
- vi) Sequência de 25 pulsos no *gate* de 1 s ligado e 19 s desligado. Primeiro foi aplicado os pulsos positivos, +0,8 V e em seguida 25 pulsos -0,8 V;
- vii) O efeito do estresse elétrico sobre o dispositivo foi avaliado por duas medidas diferentes. Na primeira, 200 curvas de transferência foram medidas de forma consecutiva, no intervalo de -0,6 V até +0,6 V, apenas ida, com velocidade de

varredura de 800 mV/s. Por fim, em parte dos dispositivos uma sequência de 100 pulsos com largura de 40 s e tensão alternada de  $\pm 0,1$  V foi aplicada na porta. A outra parte recebeu o mesmo trem de pulsos, mas com a tensão alternada de  $\pm 0,8$  V;

viii) Sequência de dois pulsos curtos (100  $\mu$ s largura e  $- 0,8$  V de potencial) para 10 diferentes tempos entre eles ( $1 \mu\text{s} \leq \Delta t \leq 1000 \mu\text{s}$ );

ix) Medidas com trens de 10, 20 e 50 pulsos em sequência, sempre com o mesmo potencial ( $\pm 0,5$  V e  $\pm 0,8$  V). O período dos pulsos foi mantido constante em 250 ms (100 ms de largura e 150 ms entre os pulsos);

x) Medidas com trens de 10, 20 e 40 pulsos utilizando baixa amplitude de potencial ( $\pm 0,1$  V) com período de 200 ms (100 ms de largura e 100 ms de intervalo). Uma resistência de 10 M $\Omega$  foi acoplada em série com a porta para possibilitar ciclos de carga e descarga mais lentos, prática comum na análise de transistores sinápticos [63];

xi) Medidas de curvas de transferência variando o intervalo de potencial ( $|V_{GS}| \leq 0,5$  V ou  $|V_{GS}| \leq 0,8$  V) e a velocidade de varredura ( $0,0167$  V/s  $\leq V_{var} \leq 1$  V/s).

As medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas com o analisador ModuLab® XM MTS da Solartron Analytical. Para isso, os terminais de fonte e dreno do dispositivo foram curto-circuitados e as medidas foram feitas em relação ao terminal de porta. A impedância foi registrada no intervalo de 1 até 10<sup>6</sup> Hz, varrendo da maior para menor frequência e aplicando uma tensão senoidal AC de amplitude 25 mV (valor eficaz). A impedância complexa ( $Z^* = Z' + jZ''$ ) foi convertida em capacitância (C) e condutância usando um modelo RC paralelo ( $G_p = Z'/|Z^*|^2$  e  $C_p = -Z''/(2\pi f|Z^*|^2)$ ) [64].

### 3.3 Análise de dados

A extração dos dados de muitas medidas iguais pode ser um trabalho entediante e sujeito a erros por parte do seu realizador. Visando mitigar tais problemas, desenvolvemos um programa para a extração dos dados das curvas de transferência e dos valores das correntes para as medidas pulsadas. Além de calcular os valores médios e o desvio padrão de uma única medida, o programa é capaz de agrupar as informações mais importantes em uma tabela, calculando o valor médio

para a mesma medida de diferentes dispositivos. O programa, desenvolvido em Python, assim como um breve manual de como utilizá-lo, está disponível no repositório do *GitHub* [https://github.com/Piadista/EGT\\_data\\_analysis](https://github.com/Piadista/EGT_data_analysis). Além de extrair os dados, o programa está integrado com bibliotecas que fazem a interface com o Origin e PowerPoint, permitindo a visualização dos dados de diversas medidas por meio de gráficos inseridos automaticamente em apresentações após poucos minutos de processamento.

### 3.4 Outras caracterizações do filme de rGO

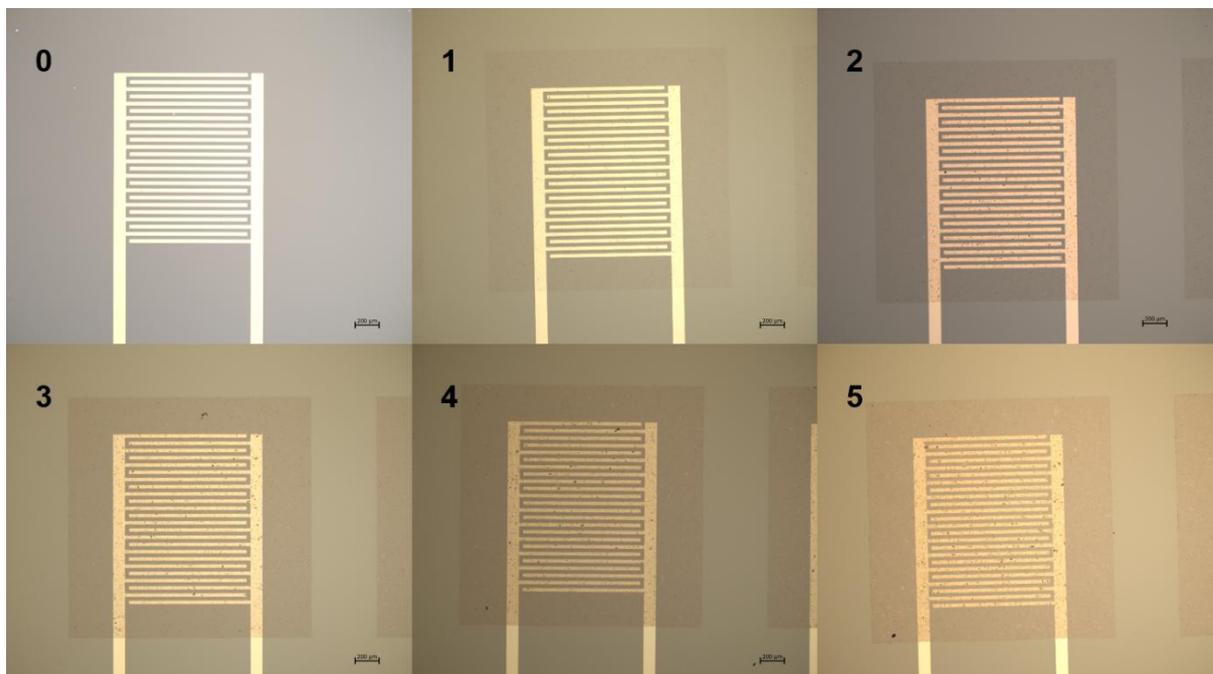
Outras caracterizações do filme de rGO, para além daquelas por medidas elétricas, incluem AFM, perfilometria de contato e microscopia óptica e confocal. A morfologia do filme foi caracterizada por AFM utilizando o equipamento Park NX10 (Park Systems), operando em modo de contato intermitente. O *software* Gwyddion (versão 2.66) foi utilizado para tratamento das imagens e a extração da rugosidade RMS (do inglês, *root mean square*) ( $S_q$ ) de cada imagem salva. A espessura dos filmes de mais camadas (3-5) foi obtida pela medida direta de sua espessura com um perfilômetro DektakXT® (Bruker). Em alguns chips foram abertas janelas auxiliares para a deposição de PDDA/GO na configuração de uma fita de 10  $\mu\text{m}$  de espessura, permitindo o alinhamento da altura final pelo substrato antes e depois do filme. Por meio do cálculo da média e desvio padrão de quatro locais diferentes dessa estrutura, a espessura do filme de uma bicamada foi obtida pela regressão linear dos dados de 3-5 bicamadas. Imagens dos filmes multicamadas foram obtidas usando microscópio óptico (Zeiss) e, para verificar qualidade do recobrimento e sua regularidade, por meio da microscopia confocal a laser com um LSCM VK-X200 (Keyence).

## 4. Resultados e discussão

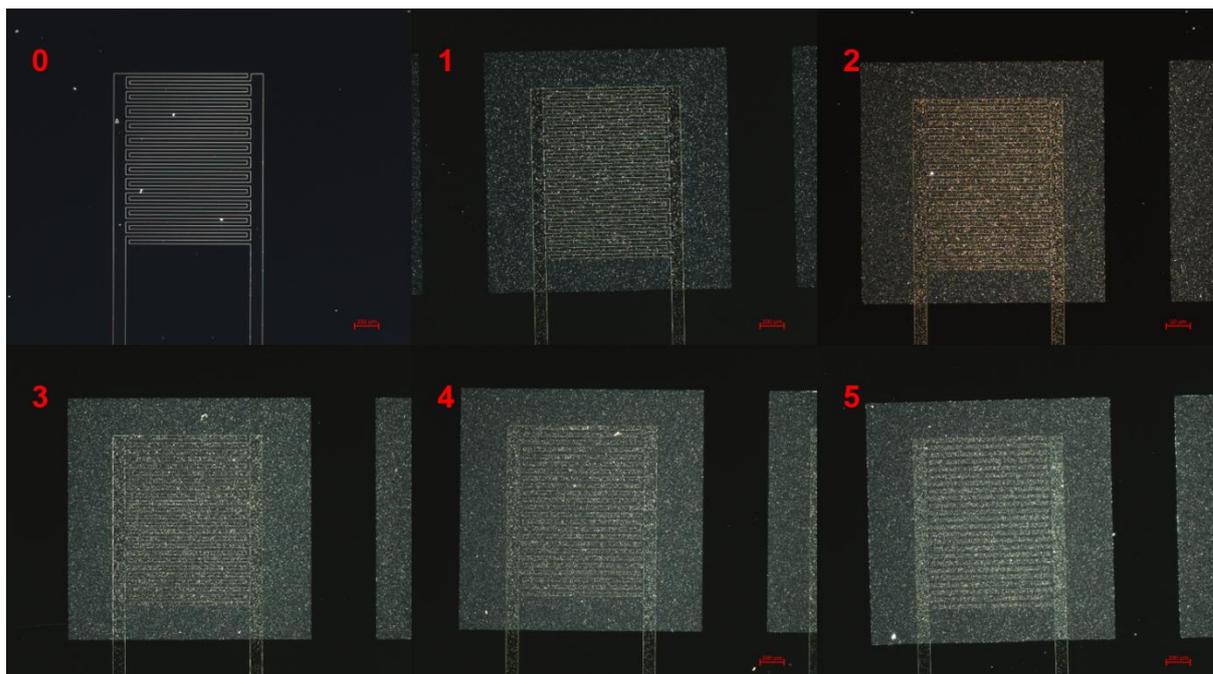
### 4.1 Caracterização morfológica do filme

Para validar a formação dos filmes de PDDA/rGO sobre os interdigitados, uma série de caracterizações morfológicas dos mesmos foi realizada. As Figuras 9 e 10 abaixo mostram os interdigitados sob 0-5 bicamadas de PDDA/rGO, utilizando uma lente objetiva 5x. Enquanto a Figura 9 foi realizada na configuração campo claro e tempo de exposição de 1 ms, a Figura 10 foi medida com a configuração campo escuro e 200 ms de tempo de exposição. O número de camadas influência

diretamente a aparência do filme. Em particular, quanto maior o número de camadas, mais espesso aparenta ser o filme e maior o número de particulados na região delimitada.

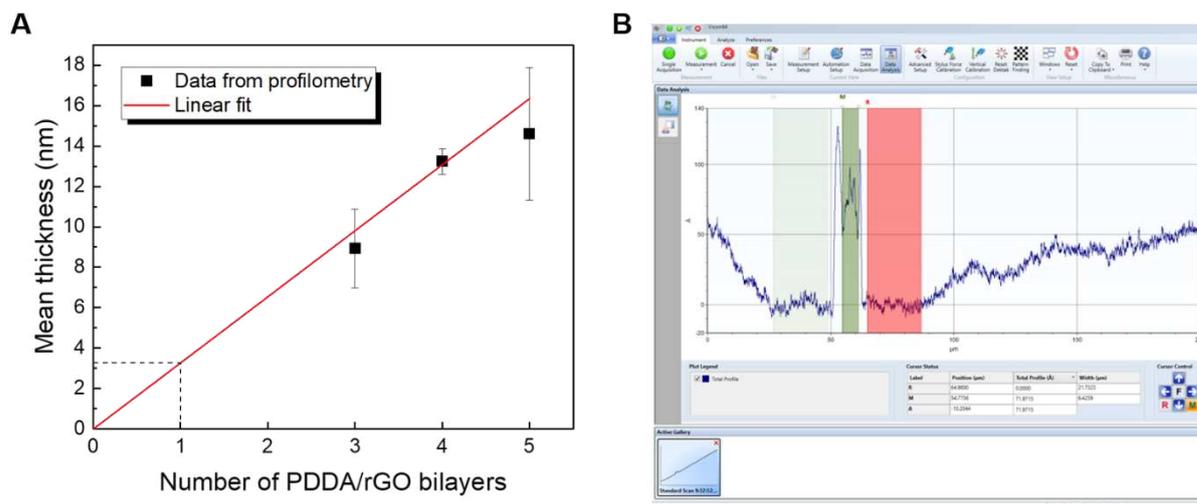


**Figura 9:** Imagens de microscopia ótica realizadas na configuração de campo claro de dispositivos com diferentes camadas depositadas de PDDA/rGO sobre o canal do transistor. O número no canto superior esquerdo de cada imagem indica o respectivo número de bicamadas (0 a 5). A escala do canto superior direito indica uma faixa de 200 µm.



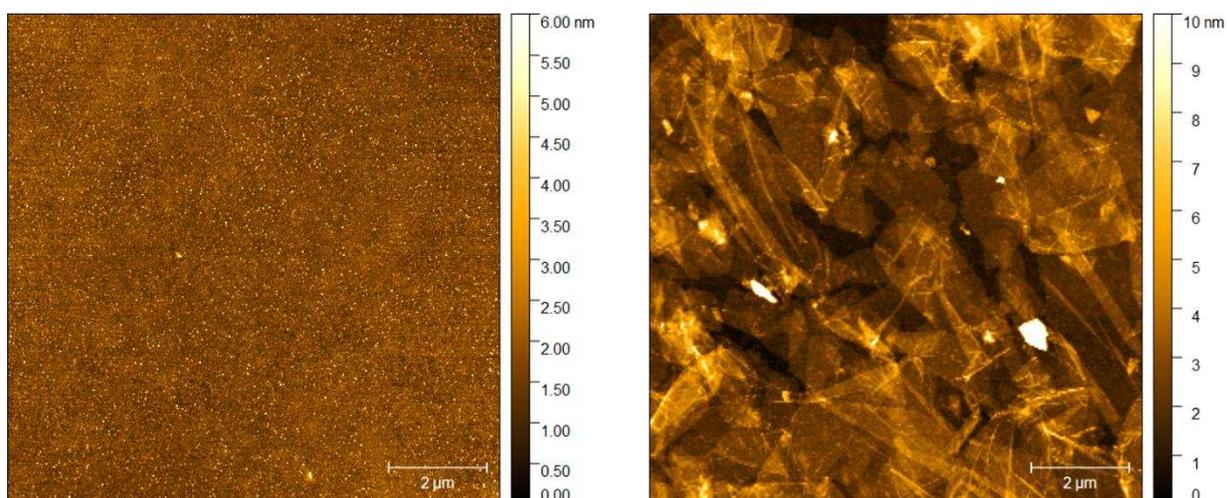
**Figura 10:** Imagens de microscopia óptica realizadas na configuração de campo escuro de dispositivos com diferentes camadas depositadas de PDDA/rGO sobre o canal do transistor. O número no canto superior esquerdo de cada imagem indica o respectivo número de bicamadas (0 a 5). A escala do canto superior direito indica uma faixa de 200  $\mu\text{m}$ .

Para verificar diretamente as espessuras dos filmes multicamadas, foi empregada a técnica de perfilometria de contato. Devido à limitação do equipamento, apenas foram consideradas as espessuras dos filmes com mais multicamadas ( $n > 2$ ). Foi observada uma relação linear. Dessa forma, por meio de uma regressão linear, como mostrado na Figura 11 e considerando que o coeficiente linear é 0, foi possível estimar a espessura de um filme com uma bicamada de PDDA/rGO como  $3,27 \pm 0,08$  nm, concluindo, portanto, que o filme de uma bicamada é composto por um empilhamento multicamadas de *flakes* de rGO [27].



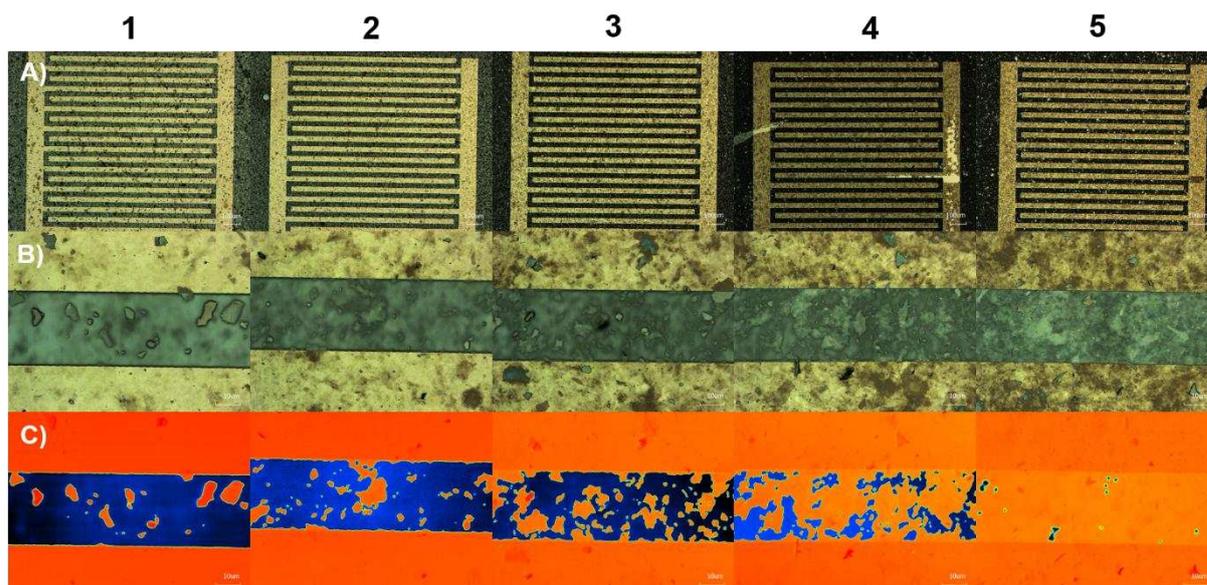
**Figura 11:** (A) Dados extraídos de 4 regiões medidas por perfilometria de contato dos filmes de 3-5 bicamadas de PDDA/rGO (pontos pretos) e o ajuste linear realizado  $y = ax$  para extrair a espessura média de um filme com 1 bicamada. (B) Dado bruto de uma medida típica, ilustrando a região considerada como o filme (verde-escuro) e o substrato utilizado para o alinhamento (regiões em verde-claro e vermelho). Foi desconsiderado os picos próximos das bordas.

Para verificar a topografia local do filme, foi empregada a técnica de AFM. Medidas com filme de PDDA e com 1 bicamada de PDDA/rGO foram realizadas, como na Figura 12. Como pode ser observado, o filme de PDDA é bastante homogêneo em toda a região de observação. A rugosidade RMS da camada foi estimada em 500 pm. Já o filme de PDDA/rGO apresenta maior variação, sendo possível observar regiões onde parecem existir dobras nos *flakes* e regiões com ausência de filme, apesar de existir um caminho de percolação nítido para a passagem de corrente. A rugosidade do filme de PDDA/rGO é bem mais acentuada, na ordem de 1,35 nm.



**Figura 12:** Imagens de AFM dos filmes de PDDA (esquerda) e PDDA/rGO (direita). Ambos com áreas de varredura de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

Uma outra técnica utilizada para caracterizar filmes finos é por meio da microscopia confocal a laser. De maneira simplificada, a utilização de um laser acoplado com o microscópio óptico permite a geração de imagens 3D de filmes com espessuras de dezenas micrometros. Infelizmente, o filme de PDDA/rGO, como indicado pela medida de perfilometria de contato, apresenta dimensões na ordem de poucos nanómetros. Dessa forma, a medida com tal técnica nos permite obter apenas informações qualitativas quanto ao recobrimento do filme em toda a área dos interdigitados, juntamente com sua uniformidade, sem, entretanto, ser possível extrair estimativas quantitativas, como um perfil de altura. A Figura 13 apresenta imagens de microscopia confocal a laser para os filmes de 1-5 bicamadas de PDDA/rGO. A última linha da figura apresenta um mapa de calor para a espessura do filme, sendo as regiões vermelhas as de maior altura. Como a posição escolhida foi entre dois pares de eletrodos, é possível notar o aumento da altura média dos filmes com o número de bicamadas e como essa altura tem altas variações em pequenas regiões, como é o caso entre os dígitos.



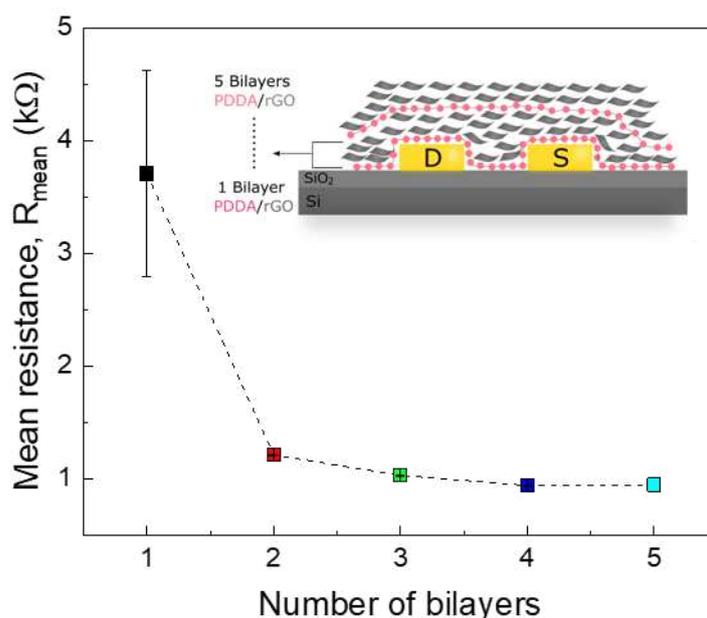
**Figura 13:** Imagens dos filmes de PDDA/rGO em função do número de bicamadas do filme (1-5) para diferentes ampliações. (A) Imagem dos filmes com uma objetiva de 10x, mostrando uma grande área de recobrimento. (B) Imagem com uma objetiva 150x, mostrando a variação do recobrimento entre dois dígitos e (C) mesma imagem, com as regiões mais altas destacadas em vermelho.

## 4.2 Medidas elétricas

Antes de iniciar a caracterização do dispositivo no domínio do tempo, algumas medidas elétricas em função do potencial foram realizadas para verificar o correto funcionamento do transistor. As resistências dos canais pelo método duas pontas foram medidas antes de operar o dispositivo como um transistor. O gráfico da Figura 14 ilustra a resistência média obtida para 3 dispositivos em um mesmo chip em função do número de camadas. Como observado pelo desvio padrão apresentado, os dispositivos de uma bicamada apresentam maior variação da resistência inicial entre si.

Conforme o número de bicamadas aumenta, a variação entre dispositivos fica tão baixa que é difícil observar no gráfico suas barras de incerteza. Além disso, é possível observar que a resistência do filme não segue o comportamento de resistores iguais em paralelo em função do número de camadas ( $R_{eq} = R/n$ ). Pelo contrário, existe uma queda acentuada da resistência do filme de uma para duas bicamadas. Entretanto, o aumento do número de camadas a partir desse ponto não gera diminuição significativa na resistência do canal, ficando limitada inferiormente à

resistência de 0,95 k $\Omega$ . Visto que o tamanho dos eletrodos não parece ser o limitante, uma vez que o filme de maior espessura média é cerca de 3x menor que a espessura do eletrodo de Cr/Au (45 nm), segue que a saturação na condutância deve ter outra origem. Uma hipótese é de que o filme de PDDA dificulta a injeção de portadores. Logo, com o aumento do número de camadas do polímero entre as camadas de condução superiores e o eletrodo, menos corrente passará através das mesmas em comparação com as primeiras camadas depositadas.

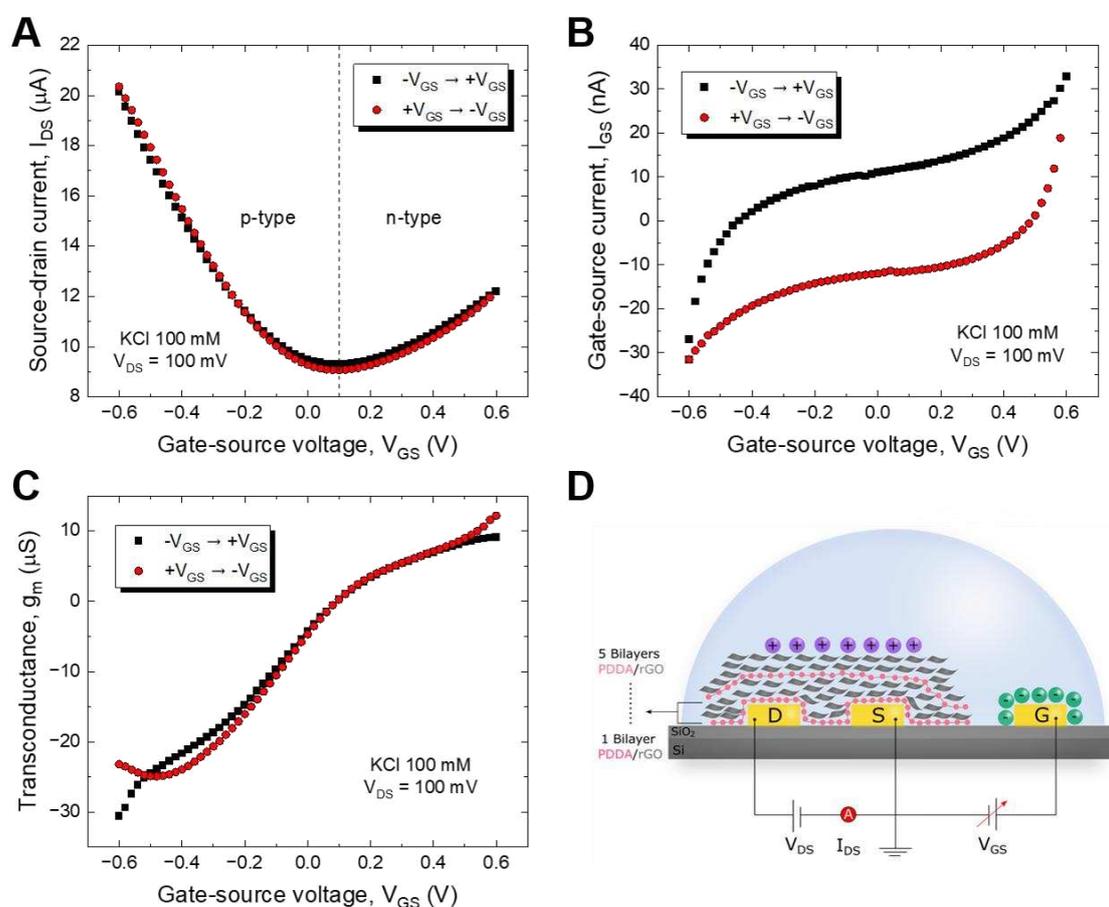


**Figura 14:** Resistência média e desvio padrão de três dispositivos medidos em função do número de bicamadas. *Inset:* Ilustração do filme (fora de proporção) medido pelo método de duas pontas para a extração dos dados apresentados. Retirada de [65].

Após as medidas de resistência do canal, foi possível verificar que a redução do GO foi bem sucedida, uma vez que a resistência dos filmes de GO, antes da remoção de seus grupos oxigenados é pelo menos 3 ordens de magnitude maior que as aqui observadas (> 1 M $\Omega$ ).

Para validar a operação dos dispositivos como transistores eletrolíticos, antes de avaliar suas respostas neuromórficas, medidas de curvas de transferência e saída foram realizadas para extrair parâmetros importantes da operação do dispositivo. Como ilustrado na Figura 15, podemos verificar a estabilidade da curva de transferência para o dispositivo de 1 bicamada, mostrando uma histerese mínima para

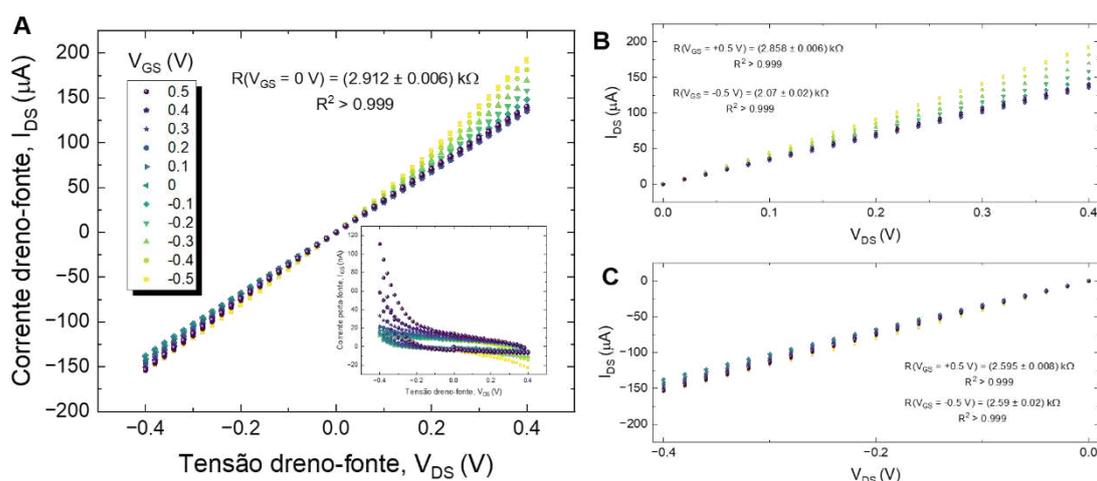
medidas com diferentes direções de varredura. A corrente de fuga é estável na ordem de dezenas de nA, cerca de 3 ordens de grandeza menor do que a corrente no canal, indicando boa operação do dispositivo. Por fim, a transcondutância, extraída pela derivação numérica da curva de transferência, indica que seu valor aumenta linearmente na região próxima ao zero (indicando um formato parabólico para a curva de transferência) e fica constante próximo das tensões mais altas medidas ( $|V_{GS}| \sim 0,6$  V). A ilustração do transistor indica tanto o espessamento do filme com mais camadas de PDDA/rGO (fora de proporção com os eletrodos) bem como o dispositivo em operação para um potencial positivo aplicado no *gate*, com o acúmulo de cátions ( $K^+$ ) na superfície do filme de rGO e o acúmulo de ânions ( $Cl^-$ ) na superfície do *gate*. Em um EGT esse acúmulo de cargas gera no material do canal um acúmulo de portadores de carga contrária, aumentando, conseqüentemente, sua condutividade.



**Figura 15:** Respostas típicas de um dispositivo de 1 bicamada de rGO em KCl 100 mM. (A) Curva de transferência típica de um dispositivo, mostrando baixa histerese na região de análise. O ponto de mínimo, denominado como CNP (do inglês, *charge neutrality point*), está indicado pela linha pontilhada vertical (B) Corrente de fuga, entre porta e fonte, para os diferentes sentidos de varredura do potencial. (C)

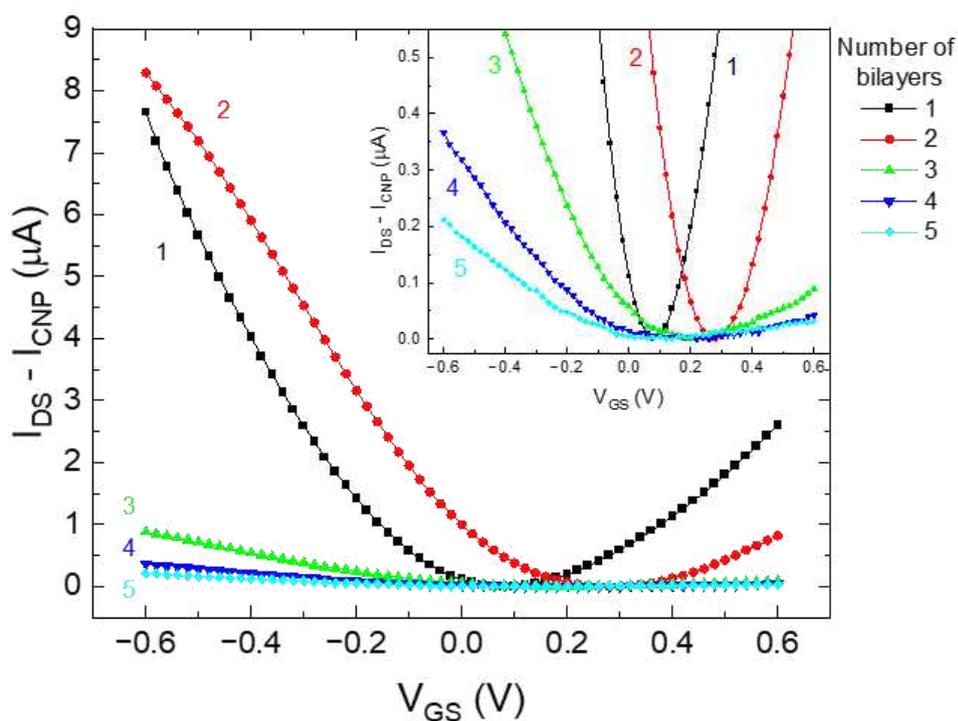
Transcondutância do transistor, extraída do gráfico da curva de transferência. (D) Ilustração do dispositivo e da configuração dos estímulos. Retirada de [65].

A outra curva típica do transistor, a curva de saída, é apresentada na Figura 16. Como pode ser observado, diferente da curva típica apresentada para os FETs na seção de fundamentação teórica, sua resposta é linear para todos os potenciais utilizados, apesar de não ser simétrica em relação à origem. A curva é simétrica em relação à origem apenas quando o potencial no *gate* é nulo, indicando que a origem de tal fenômeno está relacionada com alguma perturbação no sistema causada por este potencial. A corrente de fuga apresentou um aumento expressivo apenas para  $V_{GS} = 0,5$  V para os mais baixos valores de  $V_{DS}$ , indicando a existência de um processo de transferência de cargas. Para as medidas com  $V_{DS} > 0$ , notamos que a maior variação da resistência é verificada para os potenciais negativos do *gate* (de 2,91 k $\Omega$  para 2,07 k $\Omega$ ), enquanto praticamente permaneceu estável para o potencial positivo (diminuindo para 2,86 k $\Omega$ ). Isso é compatível com a curva de transferência apresentada na Figura 15, na qual o maior aumento de corrente é dado para buracos. Por outro lado, quando  $V_{DS} < 0$ , as variações das resistências são próximas para os potenciais  $|V_{GS}| = 0,5$  V (ambos com 2,59 k $\Omega$ ).



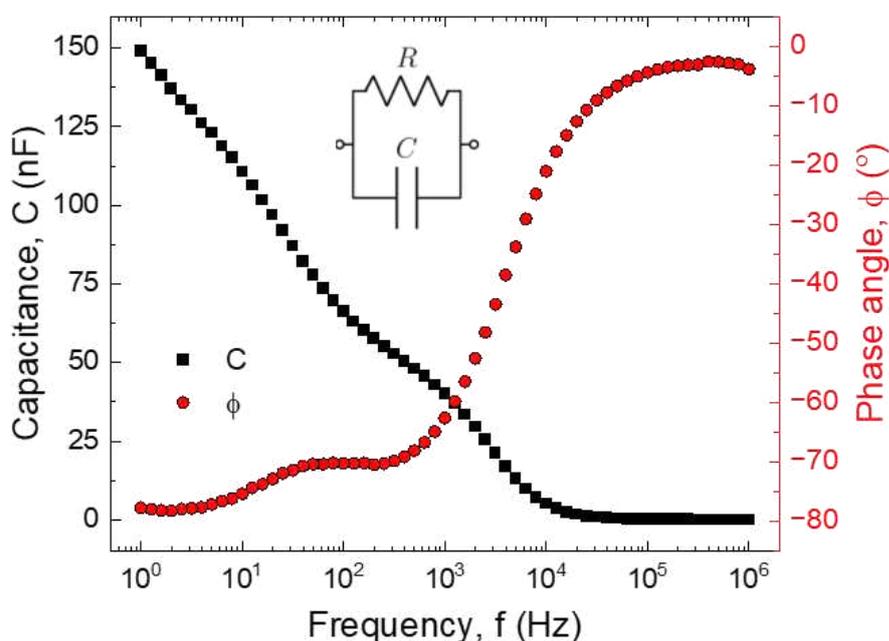
**Figura 16:** Curva de saída típica de um EGT rGO. (A) Curva de saída para diferentes tensões no *gate*. Inset: correntes de fuga para cada potencial. (B) e (C) apresentam as correntes para tensões positivas e negativas, respectivamente. As resistências mostradas foram calculadas pela regressão linear dos pontos na faixa de tensão do respectivo gráfico.

As curvas de transferência também foram feitas para os dispositivos com multicamadas. Enquanto todos apresentaram comportamento ambipolar, algumas mudanças foram observadas. Como indicado pela Figura 17, o dispositivo com 2 bicamadas apresentou um deslocamento do seu CNP para a direita (indício de uma maior dopagem tipo P) enquanto a partir de 3 bicamadas a capacidade de modulação do dispositivo caiu significativamente, com a transcondutância do dispositivo de 5 bicamadas chegando a valores máximos na ordem de centenas de nS, mais de uma ordem de grandeza menor que os valores para 1 bicamada. Tal resultado corrobora com a hipótese da baixa influência das camadas superiores do filme na condução. Em particular, na modulação do transistor, as camadas superiores apenas dificultariam o aumento de cargas nas camadas inferiores, acarretando menor aumento de corrente.



**Figura 17:** Curva de transferência para diferentes números de bicamadas de PDDA/rGO. As curvas foram deslocadas no eixo y pelo seu valor de corrente mínima (assim, todas têm 0 A na tensão de CNP) para facilitar a comparação entre dispositivos. Inset: região em que a modulação para os dispositivos com > 2 bicamadas é significativa, indicando perda de modulação com o aumento do número de bicamadas. Retirada de [65].

Um parâmetro importante para avaliar esses dispositivos é a sua mobilidade dos portadores de carga. Tal valor indica a facilidade com que as cargas se deslocam dentro do material. Além disso, é utilizado para encontrar a condutividade do material. Para fazer o seu cálculo é necessário conhecer a capacitância do sistema. Assim, uma medida de espectroscopia de impedância foi feita curto-circuitando os terminais fonte e dreno e aplicando uma tensão alternada entre esse terminal e o *gate*. Um circuito RC paralelo foi utilizado para extrair a capacitância do dispositivo em função de sua frequência. Como pode ser visto na Figura 18, a capacitância extraída dessa expressão não chega em um platô para baixas frequências, podendo ser um indicativo tanto da simplicidade excessiva do modelo empregado para extrair a capacitância como da possibilidade de existir um processo de intercalação dos íons no filme, fazendo com que parte desses íons continuem a ocupar espaços no filme mesmo após tempos longos.

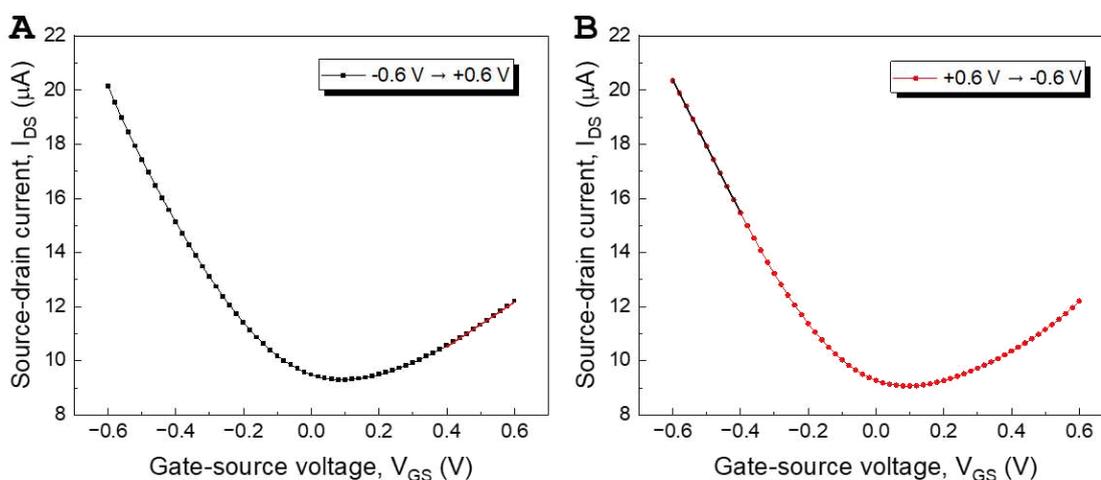


**Figura 18:** Capacitância e fase em função da frequência para o dispositivo de 1 bicamada de PDDA/rGO. A capacitância foi extraída utilizando o circuito equivalente mostrado no inset, a partir dos dados de impedância e fase medidos diretamente.

Como o objetivo é apenas ter um valor estimado da capacitância total do sistema para calcular a mobilidade dos portadores no material, foi escolhido a capacitância extraída na menor frequência medida (1 Hz,  $1,49 \times 10^{-7}$  F) para utiliza-la

como parâmetro. Dividindo pela área dos interdigitados, chegamos ao valor estimado de capacitância por unidade de área de  $C_i = 8,58 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Com o valor encontrado de capacitância do sistema, é possível estimar a mobilidade dos elétrons e buracos. Para isso, foi utilizada a equação  $\mu_{\text{eff}} = m_{\text{lin}} \frac{L}{W V_{\text{DS}} C_i}$ , [66] em que  $m_{\text{lin}}$  é o coeficiente linear do ajuste da curva de transferência,  $W$  e  $L$  são a largura e o comprimento do canal, respectivamente, e  $V_{\text{DS}} = 100 \text{ mV}$ . Como discutido anteriormente, a curva de transferência apresenta comportamento linear apenas nas regiões mais distantes do seu ponto de mínimo. Dessa forma, a partir do gráfico, foram escolhidas as regiões de 0,4 V até 0,6 V (para os elétrons, e o intervalo com valores negativos para os buracos), como indicado na Figura 19, como as adequadas para o ajuste linear para o cálculo das mobilidades efetivas. Os valores encontrados foram  $4,29 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para buracos e  $1,45 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para elétrons, em boa concordância com os valores encontrados na literatura [27,61].

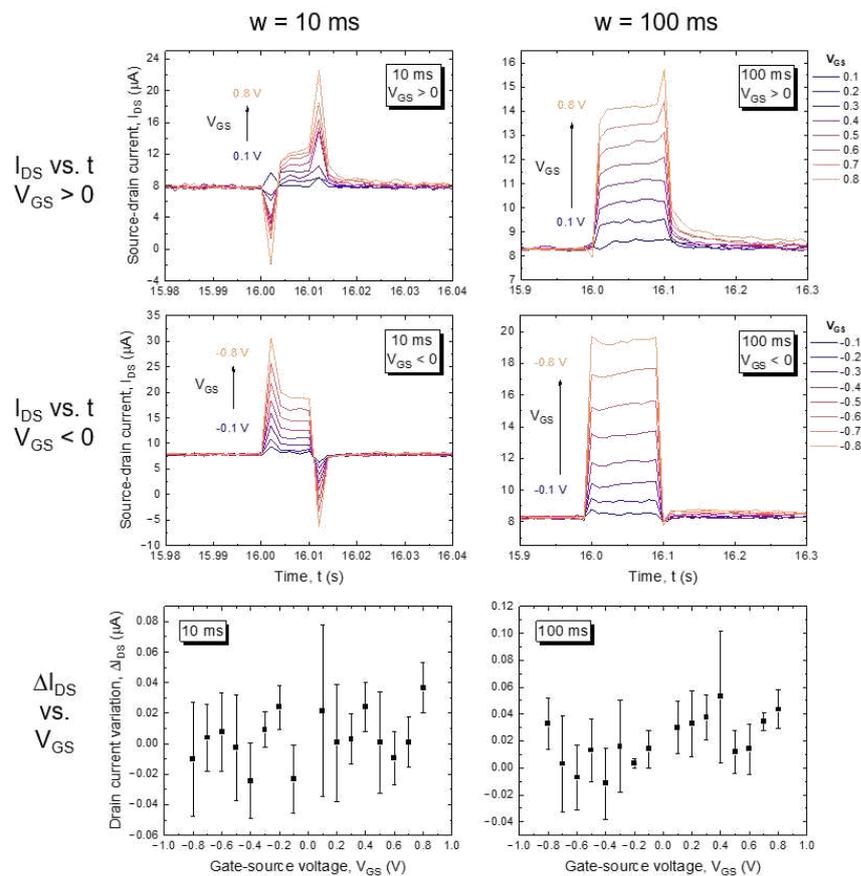


**Figura 19:** Curvas de transferência utilizadas para a extração dos valores de  $m_{\text{lin}}$  usados nos cálculos das mobilidades dos buracos e elétrons do filme de rGO. Retirada de [65].

### 4.3 Resposta temporal

A principal digital procurada em um dispositivo que tem pretensões em ser neuromórfico é seu comportamento de memória no tempo. Para avaliar tal comportamento, uma prática comum na literatura é a utilização de pulsos quadrados de tensão (também de corrente, mas esses não foram aplicados aqui) e o

monitoramento da resposta pós-estímulo. A medida mais simples possível em tal cenário é aplicar um único pulso e avaliar a corrente após o estímulo. Tal estímulo seria o análogo dos potenciais de ação no sistema biológico [67]. Ainda mais, sua simplicidade permite um controle maior do tempo e do potencial necessário para que um fenômeno particular aconteça. Procurando uma caracterização completa do dispositivo, foi realizada a medida de um pulso quadrado para diferentes potenciais (-0,8 V até +0,8 V) e tempos,  $w$ , (10 ms até 40 s) como ilustrado nas Figuras 20 (10 ms e 100 ms) e 21 (1 s, 10 s e 40 s). Como é possível observar, menores tempos ( $< 1$  s) e potenciais baixos ( $< 0.6$  V) geram uma variação praticamente nula na corrente após o estímulo. Entretanto, ao ultrapassar tais limiares, é possível notar uma variação. Tal fenômeno é um indicativo de que o dispositivo apresenta uma espécie de memória eletrônica, em relação ao seu histórico antes dos estímulos sofridos.



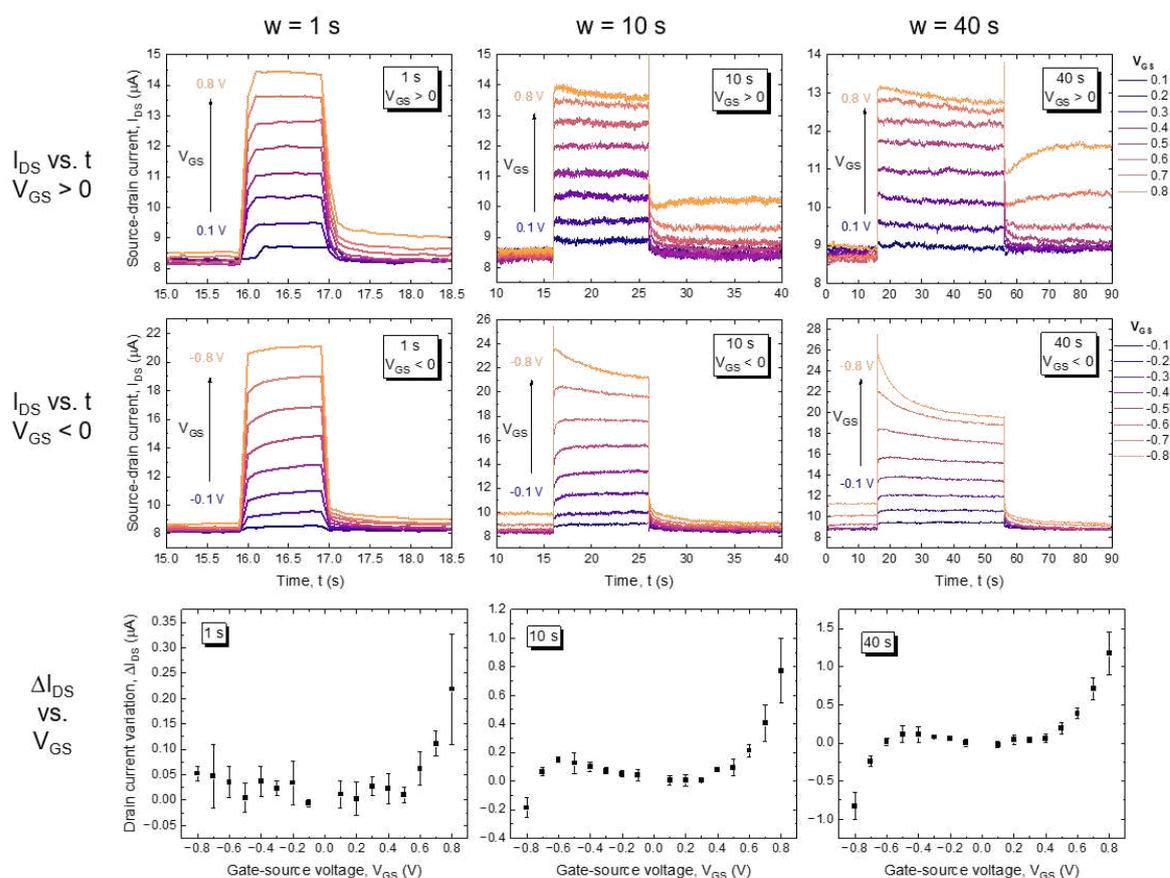
**Figura 20:** Corrente no canal em função do tempo para estímulo pulsado com diferentes durações (10 ms e 100 ms). Cada coluna é referente a um conjunto de pulsos de mesma largura temporal. A primeira linha é dada pelos gráficos da corrente pelo tempo para pulsos positivos de um dispositivo típico. A segunda linha é a resposta típica para os pulsos negativos. Já a terceira linha é o valor da diferença média entre a corrente pós e antes o estímulo (corrente média durante 5 segundos, 10 s após o

estímulo). Esses valores são a média e desvio padrão de três dispositivos. Retirada de [65].

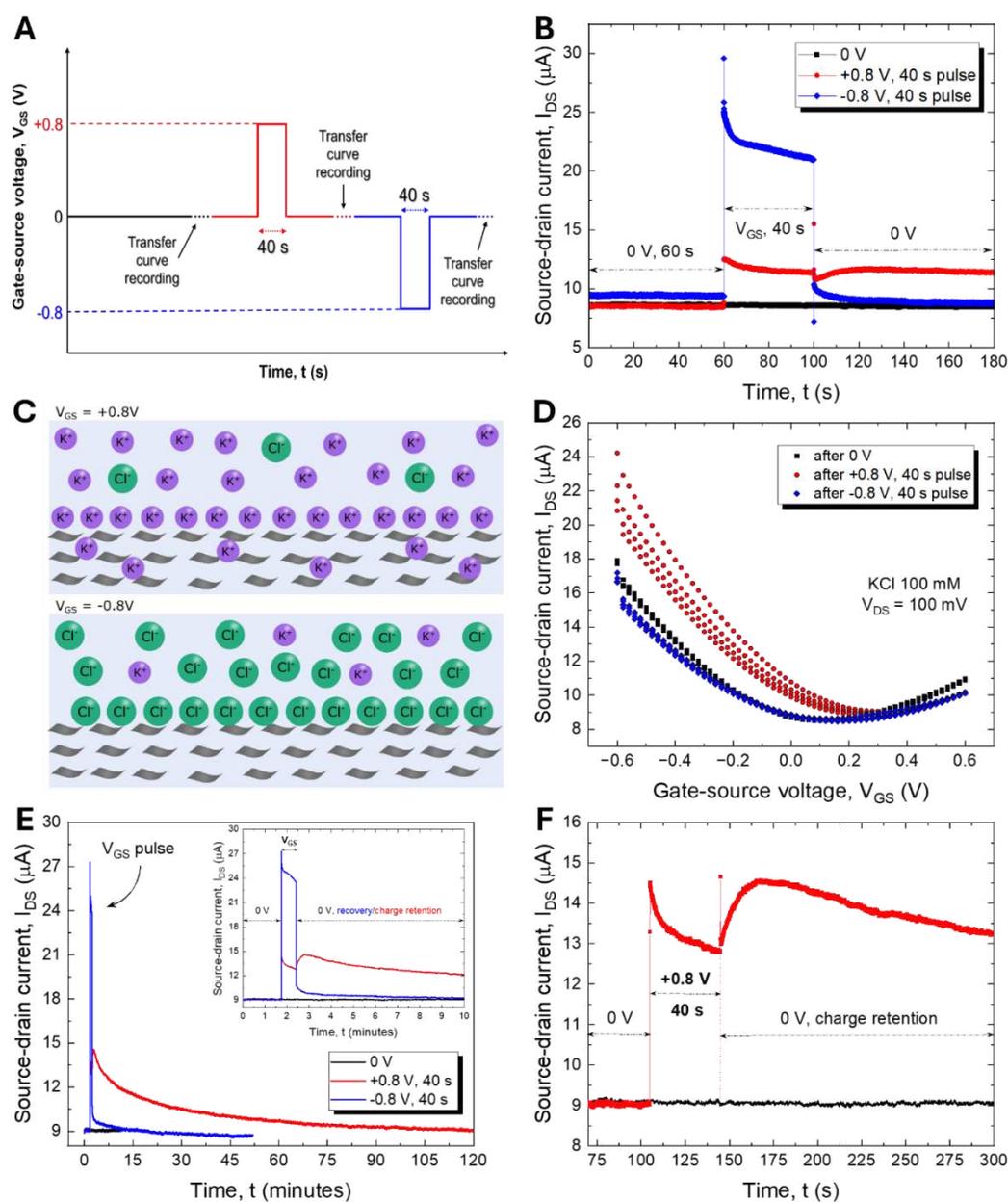
As correntes transitórias apresentam dois comportamentos de diferentes origens. Os primeiros picos de corrente, verificados nas medidas de curta duração, que podem ser melhor visualizados nas medidas com menor tempo entre aquisições de pontos, apresentados na Figura 29, são característicos do carregamento de um capacitor (no caso a dupla camada elétrica nas interfaces do Au ou rGO com o eletrólito). Tais picos têm um tempo característico  $< 1$  ms devido à alta condutividade da solução salina e aparecem em pares (quando o pulso é ligado e quando é desligado, com sinais opostos). Por outro lado, existe uma corrente referente ao tempo do canal “ligar”. Tal tempo é mais pronunciado nas medidas de 1 s e 10 s. Um ponto interessante é como durante esse tempo existe um aumento de corrente para menores valores de tensão e uma queda até estabilização para os maiores potenciais. ( $|V_{GS}| > 0,6$  V). Cabe notar que essa mudança ocorre de maneira mais acentuada para os pulsos negativos, quando o dispositivo já havia sido estimulado anteriormente por altos estímulos positivos ( $> 0,6$  V).

As medidas com um pulso único nos permitem concluir que o efeito memória observado no dispositivo tem maior intensidade para os pulsos longos ( $w = 40$  s) e mais intensos ( $|V_{GS}| = 0,8$  V). Foi então realizada uma sequência de medidas para entender melhor como esse fenômeno interfere na resposta do dispositivo. Uma série de três pulsos, com tensões de 0, 0,8 V e -0,8 V foi aplicada no dispositivo e sua corrente foi monitorada. Entre os pulsos, curvas rápidas de transferência eram medidas para verificar possíveis mudanças em seu formato devido aos estímulos realizados. Como pode ser observado na Figura 22, sem estímulo, a corrente no dispositivo é estável, o pulso positivo gera um aumento na corrente residual e o pulso negativo parece ser capaz de reverter o processo rapidamente. A curva de transferência do dispositivo sofre um deslocamento para a direita após o pulso positivo, e retorna parcialmente para sua posição inicial após o pulso negativo, indicando possíveis dopagens do tipo P e N (ou, de maneira equivalente, desdopagem tipo P), respectivamente. Existem dois tipos de fenômenos que podem ser responsáveis pela variação da corrente, não necessariamente excludentes. Já é conhecido na literatura que altos potenciais positivos geram a transferência de cargas

do G com a solução [68] (nesse caso, a troca de elétrons do rGO para a solução), essa transferência poderia gerar um aumento da corrente lida pelo aumento da densidade de buracos disponíveis. Outro mecanismo, ilustrado na Figura 22C, é a penetração dos íons de potássio ( $K^+$ ) entre as camadas de *flakes* de rGO, que geraria a dopagem tipo P do filme.



**Figura 21:** Corrente no canal em função do tempo para estímulo pulsado com diferentes durações (1 s, 10 s e 40 s). Cada coluna é referente a um conjunto de pulsos de mesma largura temporal. A primeira linha é dada pelos gráficos da corrente pelo tempo para pulsos positivos de um dispositivo típico. A segunda linha é a resposta típica para os pulsos negativos. Já a terceira linha é o valor da diferença média entre a corrente pós e antes o estímulo (corrente média durante 5 segundos, 10 s após o estímulo). Esses valores são a média e desvio padrão de três dispositivos. Retirada de [65].



**Figura 22:** (A) Ilustração dos estímulos aplicados no dispositivo sequencialmente, e (B) sua resposta da corrente em função do tempo. (C) Possível explicação fenomenológica para o aumento e diminuição da corrente após a aplicação dos pulsos longos de alto potencial, indicando a intercalação dos cátions e a não intercalação dos ânions. (D) Curvas de transferência realizadas entre os pulsos quadrados aplicados. (E) Medida da corrente do dispositivo ao longo do tempo, mostrando o comportamento pós-estímulo, por 10 min, 2 horas e 50 min, para os estímulos de 0, +0,8 V e -0,8 V, respectivamente. (F) Resposta no tempo do estímulo positivo, indicando um efeito de longa duração. Retirada de [65].

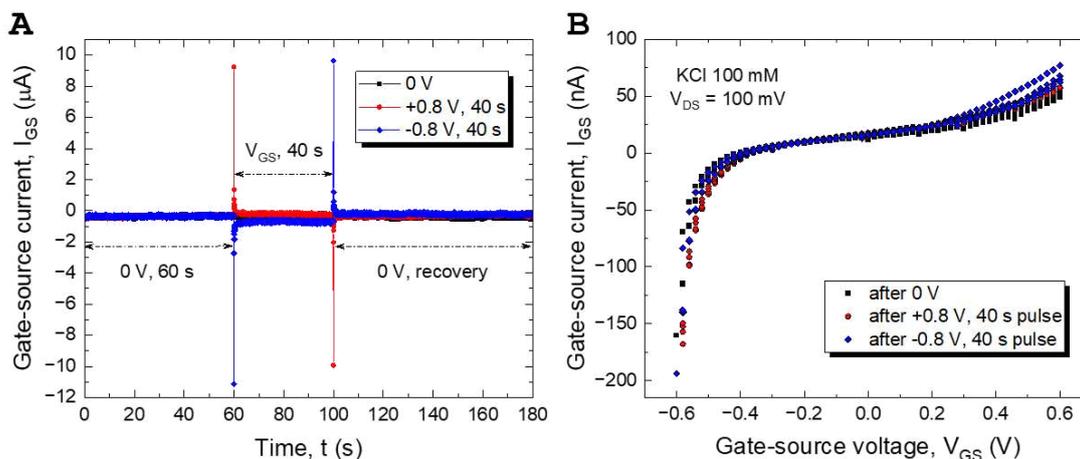
Cabe notar uma questão importante sobre a corrente pós-estímulo. Nem sempre os portadores majoritários serão os mesmos se comparado com os portadores

enquanto o estímulo na porta está ligado. No caso do pulso positivo (Figura 22B), quando o potencial está aplicado, o portador majoritário é tipo N, enquanto após a sua remoção o portador passa a ser tipo P, sendo essa uma possível explicação do porquê da transição lenta da corrente. Esse fato também explica o porquê de a corrente pós-estímulo ser maior do que quando o potencial está ligado. Quando o potencial de 0.8 V está sendo aplicado, os cátions em excesso estão induzindo um aumento do número de elétrons que participam da condução, gerando o aumento da corrente. Ao contrário, quando o potencial é removido, apenas alguns cátions (aqueles que penetrariam entre os *flakes*), continuam induzindo uma variação na corrente. Nesse caso, a resposta sugere que esses cátions estão gerando uma dopagem tipo P do material. Já no caso do potencial negativo, não existe essa variação do portador majoritário, uma vez que o portador tanto no momento ligado quanto no desligado é tipo P.

Por fim, os pulsos foram refeitos mantendo a tensão  $V_{GS} = 0$  V por um longo período após a aplicação do pulso (Figura 22E). Como pode ser observado, a corrente para o caso do pulso de 0 V indica uma estabilidade da corrente ao longo do tempo. Após o aumento da corrente após o pulso positivo, entretanto, é possível notar um retorno da corrente ao seu valor pré-estímulo após cerca de 2 horas. Já o pulso negativo apresenta um leve aumento na sua corrente quando parte de um estado não “excitado” e retorna a corrente pré-estímulo cerca de 15 minutos após a retirada do potencial negativo.

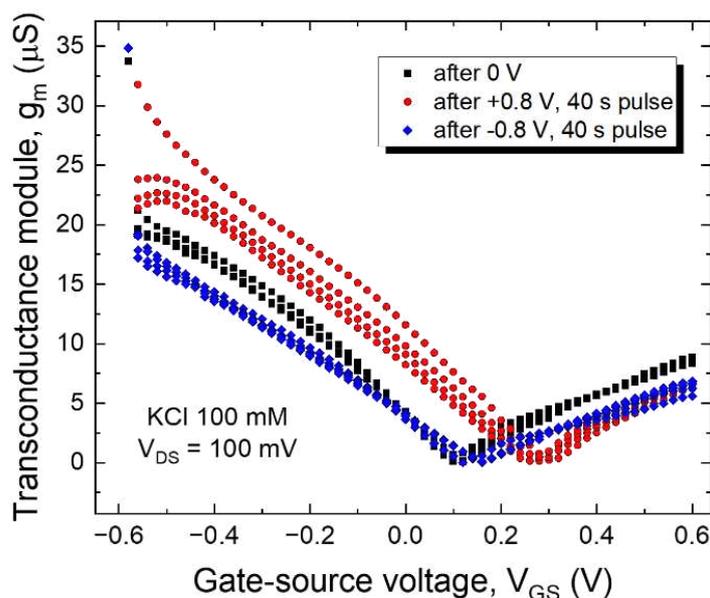
Além de registrar as correntes  $I_{DS}$  (que, na realidade, estavam sendo medidas no terminal de dreno, logo, podem ter, a priori, contribuição do terminal de porta) também foi registrado a corrente  $I_{GS}$  (mas deve possuir certa contribuição do dreno também). Como observado na Figura 23, a corrente não apresenta grandes variações durante a aplicação dos pulsos (apenas durante a transição vemos picos de correntes durante a transição do potencial aplicado no dispositivo, e de módulo contrário quando removemos o potencial do dispositivo, associados a formação e remoção da dupla camada elétrica). Cabe notar que a corrente de fuga apresentou leve queda quando o pulso negativo estava aplicado. Já as correntes de fuga do dispositivo durante a curva de transferência não apresentaram variações significativas depois de cada um dos estímulos empregados, diferentemente da curva de transferência propriamente dita. As correntes apresentadas são maiores que as

correntes de fuga da curva da Figura 15 devido à velocidade de varredura, aqui cerca de 10x maior.



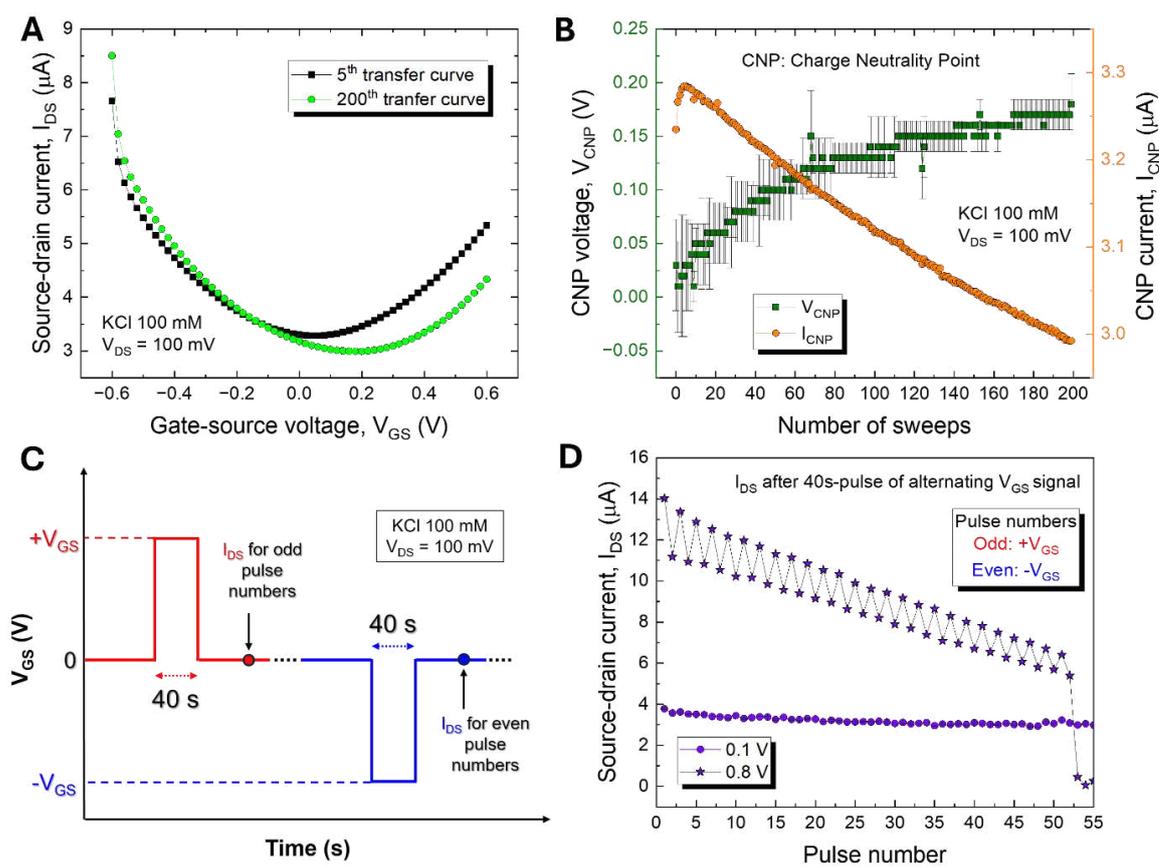
**Figura 23:** (A) Corrente de fuga ( $I_{GS}$ ) medida durante a aplicação de pulsos de 40 s e para os potenciais 0, +0,8 V e -0,8 V. (B) Corrente de fuga durante as curvas de transferência, após cada um dos pulsos aplicados. Retirada de [65].

Outra maneira de observar o possível doping do dispositivo é olhando o valor do módulo da transcondutância, como medido na Figura 24. Diferentemente da curva de transferência, que apresenta um formato abaulado próximo do mínimo, o módulo da transcondutância apresenta um ponto de transição mais perceptível no seu CNP. Como é possível observar, o ponto de mínimo desloca de 0,1 V antes do estímulo positivo para 0,3 V, indício de doping tipo P. Após aplicar o pulso negativo, o mínimo retorna quase que para o mesmo ponto. Cabe notar, entretanto, a pequena queda do valor da transcondutância do dispositivo tanto para o lado P quanto para o N.



**Figura 24:** Módulo da transcondutância do dispositivo, extraída da curva de transferência, após cada um dos estímulos de pulso quadrados de 0 V, +0,8 V e -0,8 V, pela sua derivada em função de  $V_{GS}$ . Retirada de [65].

Após caracterizarmos a resposta do dispositivo em função de um único pulso aplicado, procuramos avaliar a robustez do dispositivo ao ser estimulado múltiplas vezes. Tal análise pode contribuir tanto para a avaliação do dispositivo como uma eventual sinapse artificial como ajudar em trabalhos que queiram utilizar a plataforma como um sensor. Estes necessitam uma avaliação prévia de sua resposta ao longo do tempo para garantir sempre o seu bom nível de detecção. Assim, a primeira medida realizada foi a realização de 200 curvas de transferência rápidas, como indicado na Figura 25A-B. Como indicado pela curva de transferência, tanto o valor da tensão do  $V_{CNP}$  (deslocado para valores mais positivos) como a corrente de mínimo (deslocada para baixo) variaram com o passar dos estímulos. Enquanto a variação do  $V_{CNP}$  foi mais intensa nas primeiras curvas, ela tende a alcançar um platô em aproximadamente 0,2 V. Já a corrente de mínimo tem uma queda com o passar das medidas.



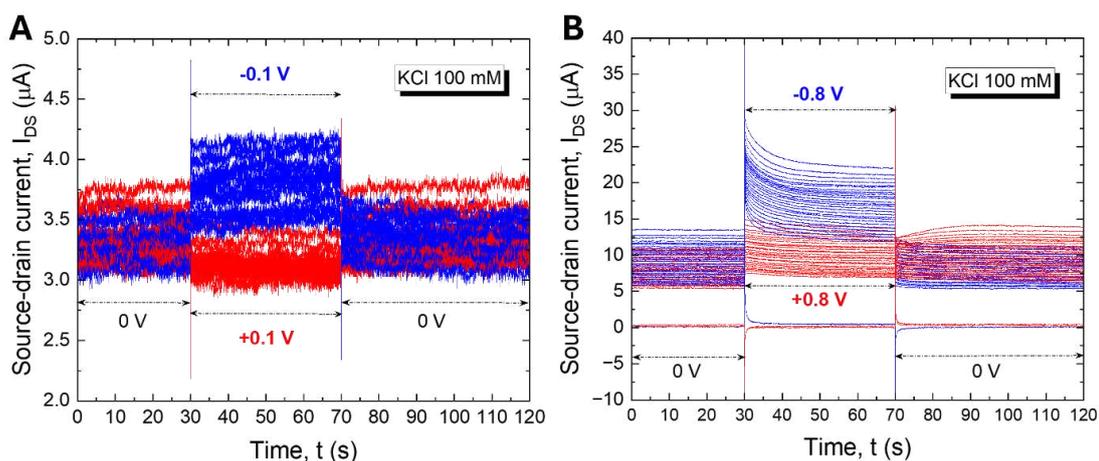
**Figura 25:** Resposta ao estresse elétrico do dispositivo a múltiplas medidas. (A) Variação na curva de transferência de um dispositivo na 5<sup>a</sup> e 200<sup>a</sup> curva. (B) Corrente de mínimo de um dispositivo e variação do CNP (este último para dois dispositivos). (C) Exemplo do trem de pulso aplicado ao dispositivo ao longo do tempo. (D) Resposta da corrente pós-estímulo (após 30 s) para estímulos de módulo 0,1 V (bola) e 0,8 V (estrela). Retirada de [65].

A Figura 25C apresenta o estímulo aplicado na porta do EGT para verificar a possibilidade de o dispositivo operar como uma memória de dois estados (mesmo que volátil). Para tal, é importante verificar como o dispositivo responde a múltiplos estímulos dos pulsos de tensão que apresentaram maior resposta pós-estímulo. Como indicado na Figura 25C, a corrente foi tomada como uma média da corrente pós-estímulo durante 10 s pós-estímulo. Uma medida correspondente foi realizada para uma sequência de estímulos de menor potencial, 0,1 V, para verificar a dependência dessa variável na resposta do dispositivo. O gráfico da Figura 25D indica um cenário complexo. Enquanto o potencial de 0,8 V permite o dispositivo alcançar dois estados distintos, é notório a queda de corrente do dispositivo ao longo das medidas, até o momento em que, após 55 ciclos, a corrente passa a ser praticamente

nula. Por outro lado, quando o ciclo é realizado com pulsos de 0,1 V, nota-se que a polaridade do potencial não altera a corrente pós-estímulo medida. Além disso, a corrente é estável durante praticamente todo o experimento, de tal forma que podemos afirmar que o estresse elétrico causado por tal potencial, mesmo que durante horas, não altera significativamente a capacidade de condução, diferentemente dos potenciais mais altos.

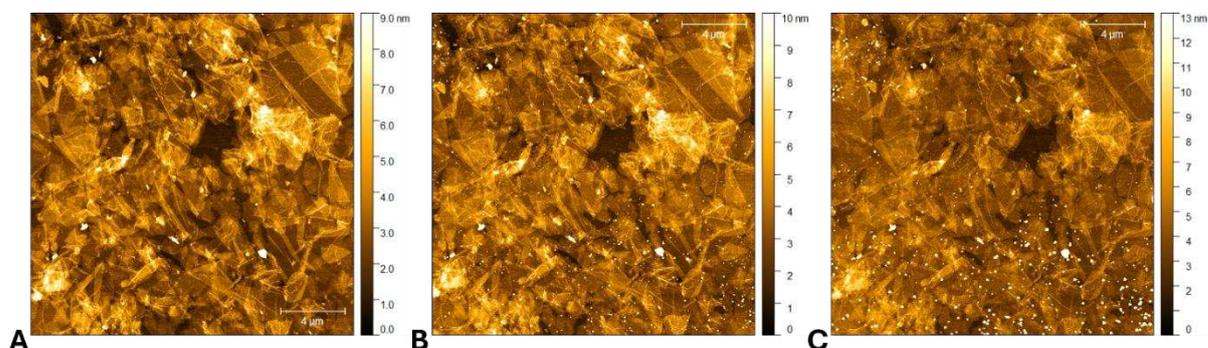
Surge aqui mais uma evidência favorável a hipótese de termos um processo de intercalação de cargas, uma vez que tal fenômeno é conhecido na literatura pela sua irreversibilidade parcial [69] e só é alcançado uma vez que o potencial mínimo seja atingido. As múltiplas curvas de transferência sugerem que tal fenômeno está ocorrendo, mesmo que de maneira mais lenta, para a janela de 0,6 V. Seria necessário, então, uma avaliação minuciosa desse potencial para escolher a janela de varredura de transferência que acarrete a menor variação devido ao processo de transferência de carga, para se alcançar EGTs mais robustos para aplicações como sensores, fora do escopo dessa dissertação. Por outro lado, no caso da memória, temos uma troca: por um lado o mesmo mecanismo que aparentemente governa o aumento de corrente, e conseqüentemente, a resposta sináptica, é o mesmo que a longo prazo deteriora a resposta elétrica do dispositivo.

A Figura 26 mostra os dados brutos das medidas de corrente após o estímulo positivo e negativo dos pulsos de diferentes ordens de magnitude. Como observado, apesar da variação para o estímulo de 0,1 V, sua corrente se mantém estável durante todo o processo. Em contrapartida, a corrente para o potencial de módulo 0,8 V apresenta grande variação entre os estímulos positivo e negativo. Entretanto, após cerca de 50 estímulos, a corrente apresenta uma queda abrupta para 0 A.



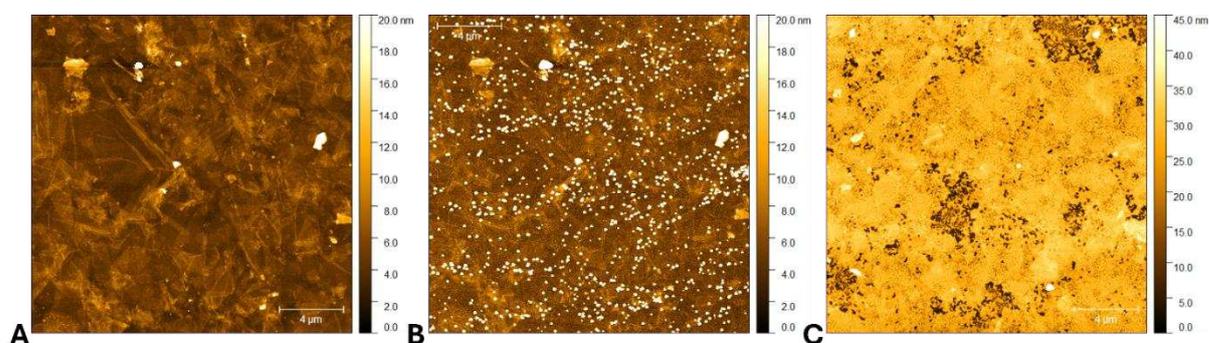
**Figura 26:** Dados diretamente extraídos da corrente entre fonte e dreno do EGT para múltiplos pulsos de (A)  $\pm 0,1$  V e (B)  $\pm 0,8$  V. Retirada de [65].

Em busca de melhor compreender a resposta elétrica do dispositivo por técnicas complementares, medidas de AFM foram realizadas no filme de PDDA/rGO para verificar a sua variação morfológica ao longo do processo de estresse elétrico. Foram feitas imagens de AFM  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  para uma região sobre os eletrodos interdigitados e outra no meio dos interdigitados, para verificar se alguma mudança morfológica seria responsável pela queda abrupta de corrente. Como pode ser observado na Figura 27, a estrutura do filme de rGO não muda de maneira significativa após a sequência de estímulos pulsados. A única diferença notável é o aumento de pequenos aglomerados nas extremidades mais próximas dos eletrodos, indicando uma possível deposição de material que foi removido dessas regiões.



**Figura 27:** Região do filme de PDDA/rGO no meio de dois *fingers* do interdigitado (sobre  $\text{SiO}_2$ ), (A) Antes de realizar estímulo elétrico, (B) após a aplicação de 45 pulsos de 40 s de duração e  $\pm 0,8$  V e (C) após mais 52 estímulos de mesma duração. Retirada de [65].

Por outro lado, a situação é bastante diferente quando olhamos para o filme depositado sobre os eletrodos de Au (Figura 28). Antes do estímulo, o filme apresenta seu formato *multi-flakes* convencional. Entretanto, após uma longa sequência de pulsos de  $\pm 0,8$  V, verificamos o aumento significativo de pequenas regiões de particulados na superfície, bem mais significativo e homogêneo do que se comparado com o filme da Figura 27. Dessa forma, já fica evidente, que independente da origem desses agrupamentos, o seu acúmulo é bem mais intenso no filme sobre o ouro. Por fim, após mais de 52 estímulos, é observado que o filme perdeu completamente sua configuração inicial, indicando que o alto potencial ( $\pm 0,8$  V) aplicado por longos períodos de tempo (40 s x 52) é responsável por uma degradação do eletrodo. Uma inspeção por microscopia óptica revelou ainda que a deterioração foi mais substancial no eletrodo que estava com potencial de 100 mV aplicado para a possível medição da corrente. Dessa forma, indicando que a região com maior diferença de potencial em relação à porta (100 mV - (-800 mV) = 900 mV) é a área do dispositivo mais afetada por tal fenômeno.

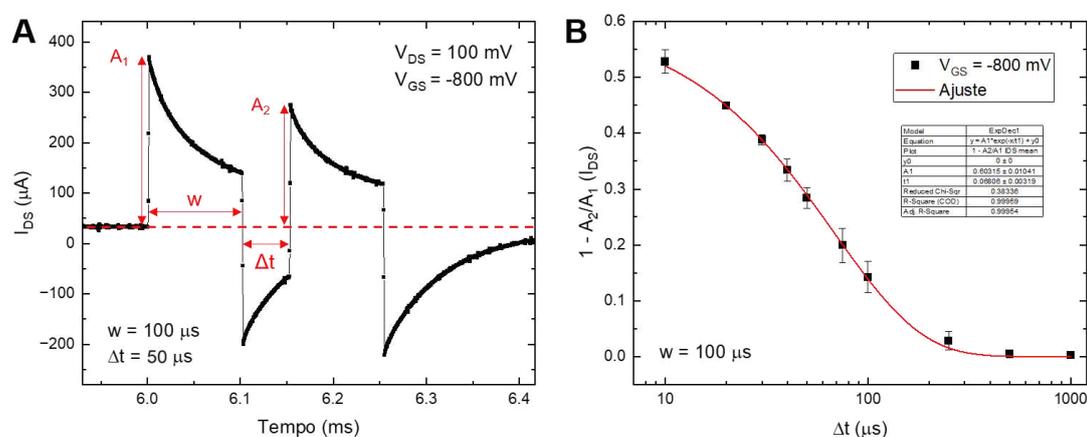


**Figura 28:** Região do filme de PDDA/rGO sobre o interdigitado, (A) antes de realizar estímulo elétrico, (B) após a aplicação de 45 pulsos de 40 s de duração e  $\pm 0,8$  V e (C) após mais 52 estímulos de mesma duração. Retirada de [65].

Além das respostas de longa duração, um importante aspecto considerado para dispositivos neuromórficos é a sua resposta de curta duração. Nesse caso, essa memória estaria ligada à formação da dupla camada elétrica, logo terá tempos característicos menores que os considerados até então. A Figura 29 apresenta medidas realizadas para extrair o índice PPD (do inglês, *paired-pulse depression*) do dispositivo. Nesse caso foram aplicados estímulos de 100  $\mu$ s de -0,8 V espaçados por 10 diferentes valores  $10 \mu\text{s} \leq \Delta t \leq 1000 \mu\text{s}$ . Conforme o tempo entre os pulsos diminui menor é a corrente inicial do segundo pulso, como pode ser caracterizado pelo índice

PPD, dado por  $1 - A_1/A_2$ , sendo  $A_i$  a variação de corrente após o  $i$ -ésimo estímulo. Tal fenômeno tem um comportamento de uma exponencial com expoente negativo, com tempo característico na ordem de  $68 \pm 3 \mu\text{s}$ . É importante notar que tal fenômeno já foi reportado em outros trabalhos, em geral, com a utilização de materiais que conhecidamente apresentam o fenômeno de penetração de íons na matriz do canal [9,70].

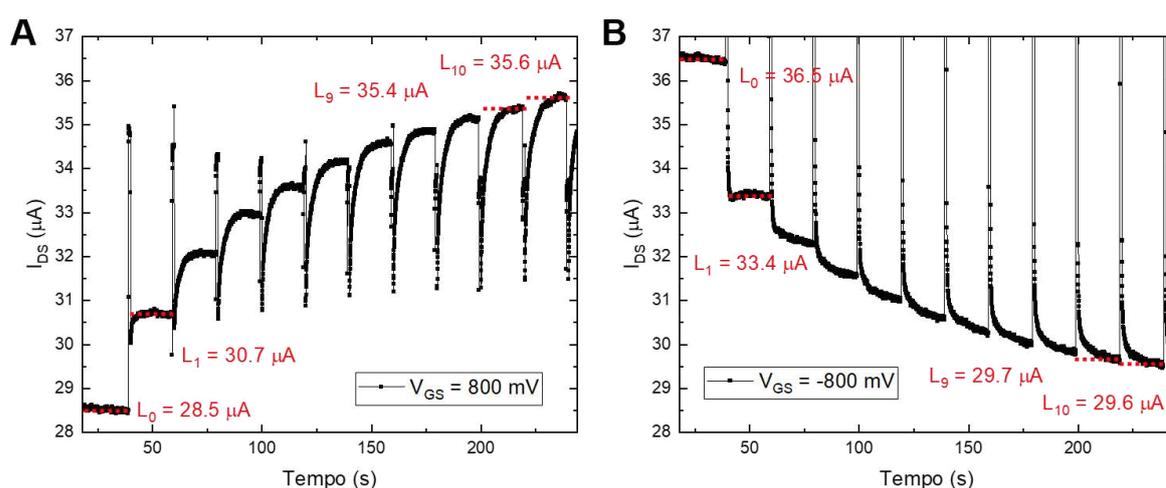
Aqui, tal fenômeno pode ser observado tanto para as correntes medidas no amperímetro conectado ao canal quanto no amperímetro da porta, ambos com mesmo tempo característico. Ainda mais, testes realizados com o dispositivo sem material no canal apresentaram tal fenômeno, apesar de seu tempo característico ser cerca de duas vezes menor que o apresentado. Medidas com outros potenciais (-0,5 V, 0,5 V e 0,8 V) indicaram baixas variações no tempo característico do índice PPD para os EGTs rGO.



**Figura 29:** Medidas com dois pulsos para análise das respostas de curta duração do dispositivo. (A) Resposta típica para um par de pulsos de  $100 \mu\text{s}$  cada e os parâmetros relevantes analisados. (B) Resposta PPD em função do tempo  $\Delta t$  entre o primeiro e segundo estímulo e o ajuste da curva a equação  $1 - A_1/A_2 = ke^{-\Delta t/\tau}$ . Média e desvio padrão de 3 dispositivos.

O alcance de múltiplos estados é um elemento essencial para um transistor sináptico. Pelas respostas com os pulsos únicos foi possível verificar que a menor variação de corrente observada ocorre para estímulos de pulso único de 1 s com potencial de 0,8 V. Assim, um trem de 25 pulsos de 1 s e período de 20 s foi aplicado nos dispositivos, primeiro com o potencial de 0,8 V e depois com o potencial de -0,8

V. A Figura 30 indica as respostas para os 10 primeiros pulsos positivos e negativos. Ao mesmo tempo que é possível observar que o dispositivo é capaz de acessar mais de um estado de memória, existe uma não linearidade na resposta. Enquanto que para o primeiro pulso o aumento da corrente foi de cerca de  $2 \mu\text{A}$  para a décima o aumento foi de apenas  $0,1 \mu\text{A}$ . Algo semelhante ocorre para os pulsos negativos. A não linearidade em si não é um impeditivo para a criação de ANN com uma alta acurácia em testes para a classificação de imagens, desde que ruídos de escrita e leitura sejam minimizados [71]

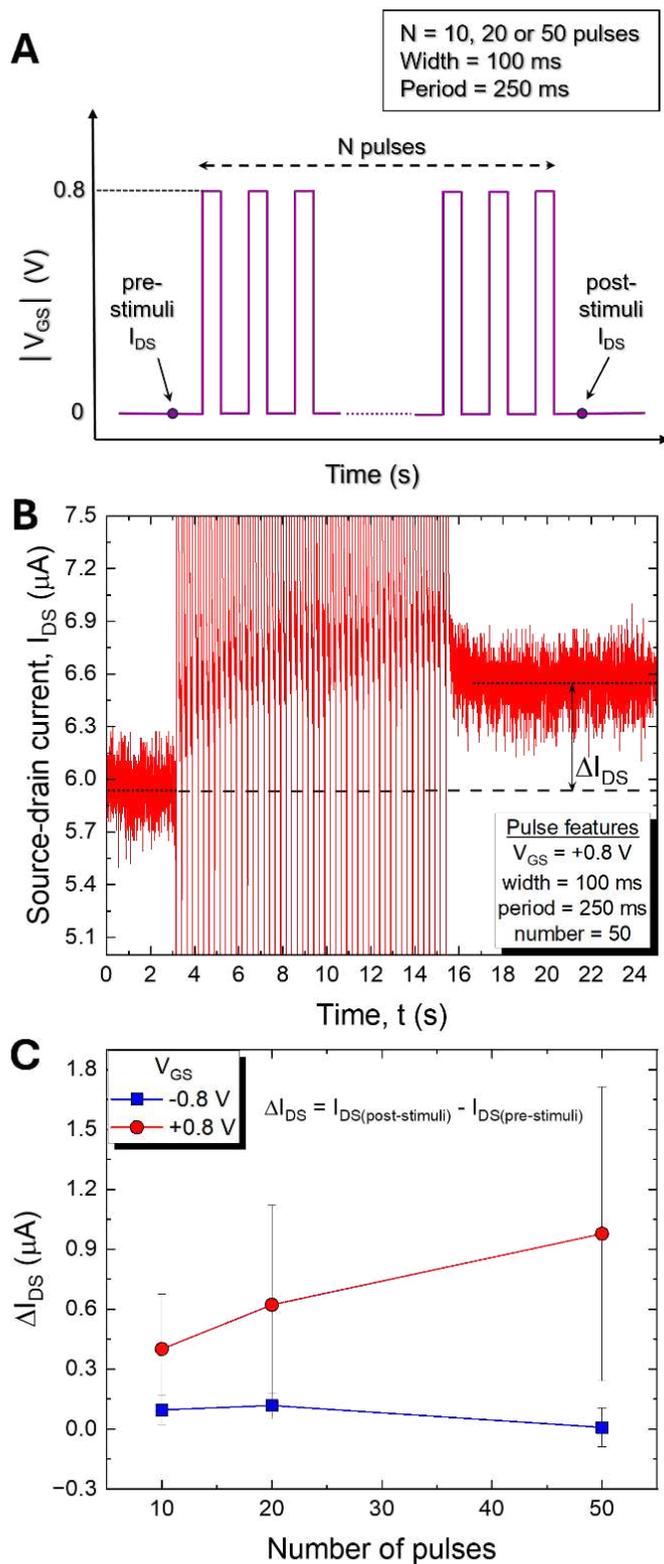


**Figura 30:** Resposta dos EGTs rGO a um trem de pulsos de largura 1 s e período de 20 s. Em vermelho está indicada a corrente média de cada estado (calculada após a estabilização da corrente). (A)  $V_{GS} = 0,8 \text{ V}$  e (B)  $V_{GS} = -0,8 \text{ V}$ .

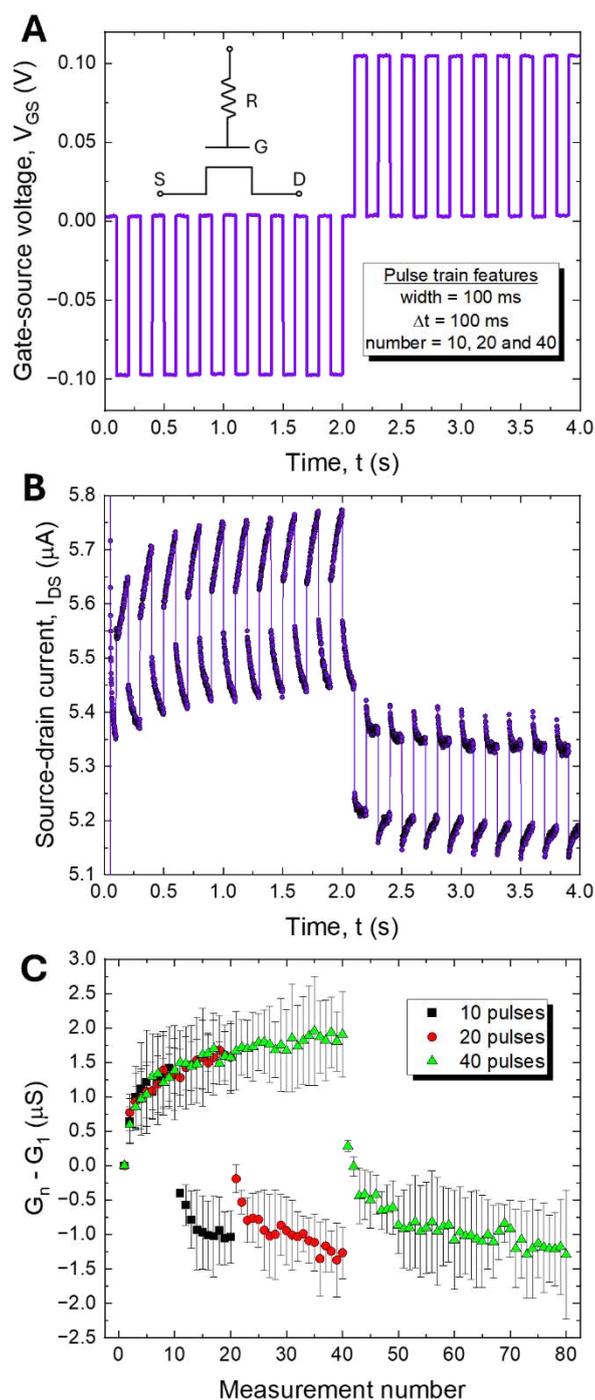
Uma questão central para verificar a potencialidade de um dispositivo para atuar na função de uma sinapse artificial é a sua resposta em função de uma sequência de estímulos mais curtos. Foi então aplicado um trem de pulsos curtos (100 ms ligado e período de 250 ms ou 4 Hz) para verificar a sua resposta a esse tipo de estímulo. Os resultados estão apresentados na Figura 31 abaixo. Conforme observado, a aplicação de uma sequência de estímulos positivos acarreta aumento da corrente pós-estímulo, de forma dependente com o número de pulsos aplicados. Ao contrário, a utilização de pulsos negativos não gera aumento da corrente, mantendo seu patamar praticamente o mesmo depois do estímulo. Dessa forma, foi possível observar o efeito de memória de longa duração ( $> 5 \text{ s}$ ) mesmo utilizando pulsos mais curtos, abrindo a possibilidade de conseguir um aumento de corrente em

um cenário mais próximo dos estímulos biológicos. Medidas foram realizadas também com potenciais de  $\pm 0,5$  V, apresentando também  $\Delta I_{DS}$  na ordem de 0 para os trens de 10, 20 e 50 pulsos.

Por fim, foi avaliada a resposta do dispositivo a pulsos de menor intensidade. Uma prática comum na comunidade de transistores sinápticos é o acoplamento de um resistor em série com a porta. Tal cenário leva a duas consequências imediatas: supondo que a resistência do eletrólito é muito menor que a resistência acoplada, passamos a ter um aumento significativo na constante RC do circuito que liga a fonte com a porta; levando em consideração que toda a diferença de potencial é mantida no resistor ( $R \gg R_{ele}$ ), segue que ao aplicar um pulso de tensão, este se comportará, do ponto de vista do EGT, praticamente como um pulso quadrado de corrente, dessa forma, possibilitando um acúmulo de cargas nas interfaces com o eletrólito mais controlado. Foi então aplicado uma série de pulsos de 100 ms (*duty cycle* 50%) com um resistor acoplado de 10 M $\Omega$  para pulsos de tensão de 0,1 V. Como observado na Figura 32, nesse cenário existe uma diferença em relação à resposta inicialmente observada. Tal mudança pode ser explicada levando em consideração o mecanismo gerador de cada efeito. Enquanto que as repostas de aumento de corrente nos dados apresentados até o momento indicam que o aumento de corrente é gerado por uma transferência de carga atingida a partir de valores de limiar de potencial e tempo, aqui, o efeito eletrostático parece governar a variação da corrente. Nesse cenário, o grande valor do  $\tau = RC$  implica no aumento da corrente mesmo após a remoção do estímulo, com maior tempo para a transição ao estado anterior. Entretanto, vale ressaltar que ao aplicar o potencial inverso, nesse caso o positivo, a corrente já cai rapidamente, sem apresentar a linearidade e simetria desejada para dispositivos competitivos na área de computação neuromórfica. Dessa forma, assim como apresentado pela Figura 32C, é possível verificar que apesar de apresentar também uma dinâmica de aumento/diminuição de corrente pós-estímulo semelhante à encontrada para sinapses artificiais, sua resposta não é a ideal para tal dispositivo.



**Figura 31:** (A) Pulsos aplicados na porta do dispositivo para verificar sua resposta temporal a um trem de pulsos. (B) Dado registrado para um dispositivo mostrando o aumento da corrente após a sequência de 50 estímulos. (C) Relação da variação da corrente pré e pós estímulos, em função do número de pulsos e do potencial aplicado (média e desvio padrão de 3 dispositivos). Retirada de [65].

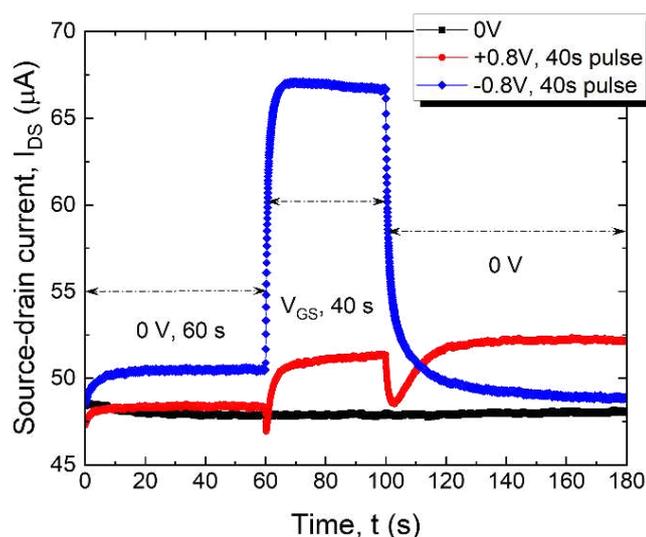


**Figura 32:** Experimento realizado com pulsos de 100 ms e potencial de 0,1 V. (A) Ilustração do estímulo. (B) Resposta típica de um dispositivo e (C) variação da condutância em função do número de pulsos aplicados (média e desvio padrão de 3 dispositivos). Retirada de [65].

#### 4.4 Mecanismos de memória

Nesta seção serão discutidos mais a fundo os possíveis mecanismos responsáveis pelo aumento da corrente de longa duração. Como já mencionado anteriormente, o fenômeno de curta duração está diretamente relacionado com a formação da dupla camada elétrica, e por conta de ser um fenômeno essencialmente superficial, sua memória está na ordem dos microssegundos. Aqui serão apresentadas algumas medidas extras que corroboram com uma ou outra hipótese.

Com o intuito de verificar o papel dos íons  $K^+$  dissolvidos na solução para a resposta de longa duração, o mesmo protocolo empregado na Figura 22A-B foi realizado em transistores utilizando água deionizada – água DI – com condutividade  $< 1,5 \mu S/cm$  como eletrólito. Como pode ser observado na Figura 33, a resposta, apesar de apresentar algumas diferenças, continua com seu principal aspecto, o aumento da corrente pós-estímulo. Este resultado sugere que os íons de  $K^+$ , apesar de influenciarem a resposta, não são elementos necessários para alcançar o aumento da resposta elétrica. Antes de entrar em possíveis explicações para tal fenômeno vale a pena destacar algumas diferenças entre as curvas. A primeira, o aumento do tempo para a estabilização da corrente após iniciar a medida, considerando apenas o potencial entre dreno e fonte. Como pode ser observado, existe uma região de transição de aproximadamente 5 segundos antes da corrente entrar em um regime estacionário. Esse fato pode estar relacionado com a velocidade (ou número de) de deslocamento dos íons dentro do eletrólito, uma vez que este é naturalmente mais isolante que uma solução salina tão concentrada como a utilizada anteriormente. Esse mesmo aumento pode ser observado tanto no momento em que o dispositivo está ligando (não apresenta os picos característicos da formação da dupla camada elétrica, mas curvas que vão saturando, em um formato que se assemelha a de uma exponencial) e após o estímulo positivo ser desligado (a corrente tem uma queda abrupta e lentamente alcança seu valor máximo).

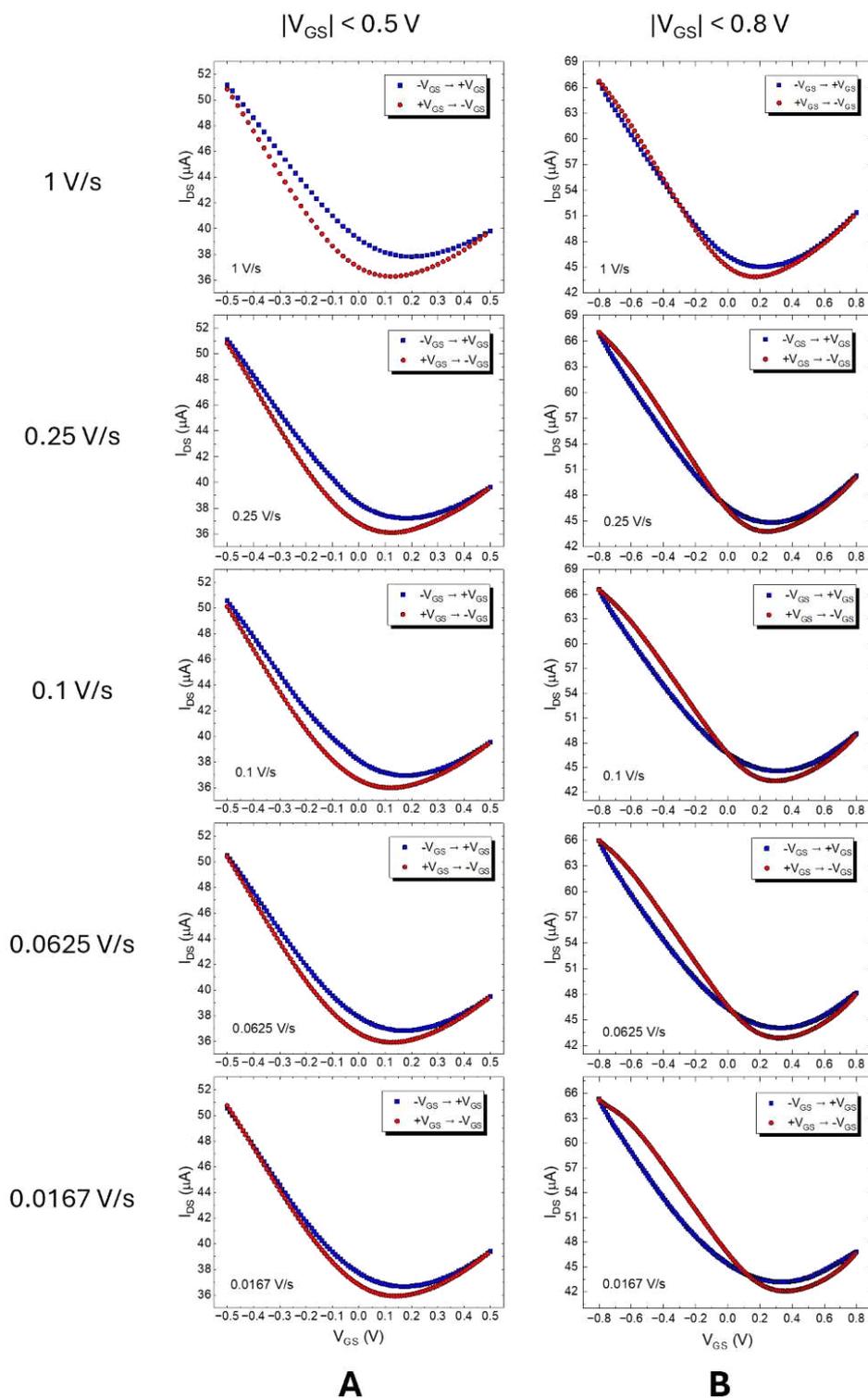


**Figura 33:** Corrente em função do tempo para o protocolo introduzido na Figura 22, porém com água DI como eletrólito. Retirada de [65].

Agora, olhando para o inicialmente contra intuitivo fato da corrente pós-estímulo ser observada mesmo quando o eletrólito utilizado não possui uma alta concentração de íons solvatados, uma corrente persistente pode ser observada. A primeira possibilidade é a de que a intercalação não seja a única responsável pelo aumento pós-estímulo, mas sim um fenômeno denominado transferência de carga, no qual o rGO cederia elétrons para o agente oxidante no seu retorno [72,73]. Uma outra possibilidade seria a existência de íons disponíveis na água DI, no caso  $H^+$ , que estariam exercendo o papel do  $K^+$ , e mesmo em baixas concentrações (o pH da solução foi verificado em torno de 7, ou seja, 6 ordens de grandeza menor de concentração dos íons que a da solução de KCl utilizada), serem estes os íons participando da intercalação do processo. Esse processo, inclusive, já foi sugerido em outros trabalhos com dispositivos neuromórficos [55,74].

Para avaliar o processo de transferência de carga, discutido em outros trabalhos presentes na literatura [68,75], medidas de curva de transferência foram realizadas variando a velocidade de varredura, bem como a janela de potencial utilizada. Como pode ser observado nos gráficos da Figura 34, a histerese é fortemente dependente tanto da velocidade de varredura quanto da janela de potencial escolhida. As curvas com potencial menor que 0,5 V indicam uma histerese de sentido horário, com as duas curvas se tocando apenas nos extremos. Ao diminuir

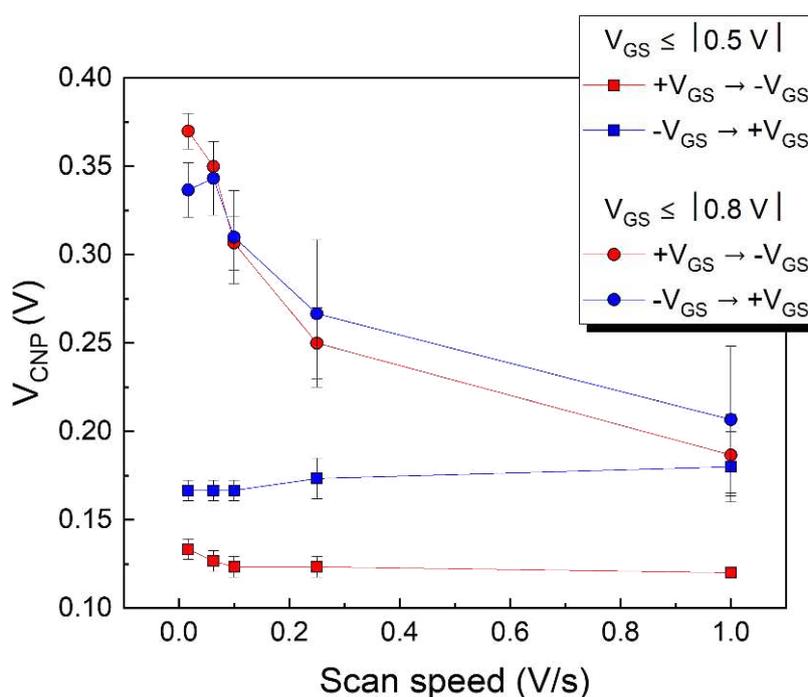
a velocidade de varredura o único efeito obtido foi diminuir a distância entre as curvas de ida e volta. Esse fato é um indicativo de que parte da histerese observada durante altas velocidades de varredura é resultado de fenômenos capacitivos, uma vez que para tal elemento de circuito ideal, vale a relação  $i = C \, dV/dt$ , com  $dV/dt$  sendo diretamente proporcional a velocidade de varredura. Com relação à corrente no ponto de tensão nula na porta, verificamos que a corrente é sempre maior quando iniciamos a varredura do potencial negativo. Porém, conforme se diminui a velocidade de varredura, essa parte da curva vai se aproximando da curva abaixo, referente a varredura iniciada do potencial positivo e indo até -0,5 V. Um comportamento distinto, entretanto, pode ser observado ao utilizarmos como janela de potencial valores de tensão na porta de  $\pm 0,8$  V. Como mostrado, para uma velocidade alta de varredura, 1 V/s, a curva de transferência não apresenta grandes diferenças em função do sentido da varredura de potencial. Além disso, a curva passa a apresentar uma região de intersecção, na qual a varredura da volta passa o valor de corrente da ida (em aproximadamente -0,3 V). Conforme a velocidade de varredura vai diminuindo, a posição desse valor de transição se desloca para valores mais positivos, até chegar em 0,1 V para a velocidade de 0,0167 V/s. Com essa mudança, a corrente que parte da região de *gate* positiva está maior que a corrente que parte da região negativa, compatível com os resultados obtidos para um pulso único com tensões iguais às usadas como limites de varredura.



**Figura 34:** Curvas de transferência de um EGT rGO para janelas de potencial de (A)  $V_{GS} \leq 0,5$  V e (B)  $V_{GS} \leq 0,8$  V. Cada linha foi realizada com uma velocidade de varredura distinta, iniciando da maior para a menor. Retirada de [65].

Tal análise reforça a hipótese de que o dispositivo apresenta uma tensão de limiar, na qual novos fenômenos passam a contribuir decisivamente na resposta do dispositivo. Cabe notar aqui, novamente, que o deslocamento do ponto de transição (e conseqüentemente, do ponto de mínimo) para a direita é um indicativo de dopagem tipo P do filme de rGO.

Um outro ponto importante a ser destacado é o deslocamento do CNP em função da velocidade de varredura, como indicado na Figura 35. Enquanto que para a varredura no intervalo de  $|V_{GS}| < 0,5$  V o ponto de mínimo permanece estável, independentemente da velocidade utilizada (0,18 V positiva e 0,13 V negativa), para o intervalo de  $|V_{GS}| < 0,8$  V, vemos uma dependência forte entre a velocidade e o ponto de mínimo. Quanto menor a velocidade de varredura, maior é o valor do  $V_{CNP}$ . Podemos notar que para a menor janela de varredura o mínimo para o sentido positivo é sempre maior do que para o negativo. Já para a maior janela de varredura, para as maiores velocidades a mesma relação se mantém, porém, ao diminuir a velocidade é possível ver uma inversão, até que na menor velocidade vemos uma inversão nos pontos de mínimo (mesmo considerando o desvio padrão).



**Figura 35:** Média e desvio padrão de 3 medidas de um mesmo dispositivo do seu  $V_{CNP}$  em função da velocidade de varredura para janelas de potencial de 0,5 V, e 0,8 V e diferentes sentidos de varredura. Retirada de [65].

Mesmo com as medidas apresentadas até o momento não é possível afirmar qual efeito é o predominante para as respostas obtidas. A transferência de carga é um efeito bastante conhecido na literatura, dado pela reação  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$  [72], ou seja, o rGO cede elétrons para a solução e fica dopado tipo P, sendo esse um processo não instantâneo [73]. Por outro lado, a intercalação de íons é um fenômeno conhecido entre filmes de rGO [69], apesar de não ocorrer em qualquer cenário para íons hidratados e ser observado para íons com ambas polaridades [76,77]. Um trabalho ainda apresenta explicitamente a intercalação de  $H^+$  como responsável pelo aumento de corrente, porém com filmes de  $WO_3$  [55]. Quando a intercalação ocorre com o G ou rGO a situação parece se inverter, cargas positivas geram uma diminuição da corrente [23] e negativas um aumento [59]. Esses indicativos apontam para a escolha da transferência de carga como a responsável pela variação de corrente. Porém, questões como o retorno da corrente após 2 h e a persistência da corrente por mais tempo para filmes com mais camadas são argumentos favoráveis para a intercalação. Existe ainda o processo de degradação dos eletrodos que não pode ser desconsiderado como fator para a queda de corrente com estímulos negativos.

## 5. Conclusão

O presente trabalho avaliou a resposta temporal de EGT rGO com objetivo de medir seu potencial para aplicações neuromórficas. Em particular, uma caracterização elétrica abrangente, com medidas de espectroscopia de impedância, curvas de transferência e saída, cálculo da mobilidade dos portadores e medidas no tempo para estímulos de pulso quadrado, permitiram um maior entendimento da plataforma, tanto dos seus potenciais quanto suas limitações.

Olhando do ponto de vista de respostas sinápticas, o dispositivo apresenta como virtudes a resposta de curta duração, a capacidade do aumento da corrente pós estímulo por longa duração, capacidade de escrever e apagar seu estado e resposta dinâmica dependente do número de pulsos e do tempo entre eles. Entretanto, algumas limitações encontradas estão relacionadas ao baixo número de estados atingidos, robustez insatisfatória e falta de linearidade e simetria em respostas com potenciais mais baixos.

## 6. Perspectiva

Diante dos conhecimentos adquiridos da plataforma apresentada durante o desenvolvimento desta dissertação e de uma revisão bibliográfica de trabalhos que se sobrepõem ao tema, duas frentes claras, mas que se inter cruzam, se apresentam para a continuidade do trabalho. Uma, de caráter mais científico e outra voltada para uma visão mais da engenharia do dispositivo.

Da perspectiva científica, seria interessante entender melhor o fenômeno de corrente de longa duração, ou seja, conseguir desacoplar os fenômenos, de tal forma a notar com maior precisão qual a contribuição de cada um dos efeitos. Dividindo em pontos temos:

- Investigar outros eletrólitos e outras concentrações, menor concentração do eletrólito implica em maior RC, que modificará a dinâmica da transição no sistema;
- Medir um dispositivo com um eletrólito sem moléculas de água, para verificar a hipótese da intercalação (removendo o H<sup>+</sup>) em atmosfera inerte. Medidas com DMSO anidro (*Dimethyl sulfoxide*) foram realizadas, mas não foram conclusivas, uma vez que durante a medida foi visualmente observado a vapor de água acumulando sobre o dispositivo;
- Descrição da resposta ao longo do tempo com alguma teoria que seja menos fenomenológica, a partir de modelos temporais já existentes, ou novos.

Do ponto de vista da engenharia, a proposta seria otimizar a plataforma para alcançar o maior número de estados estáveis, de maneira linear e simétrica e com o menor custo energético possível. Além disso, seria importante ter dispositivos mais robustos e com menor variação entre eles. Outros materiais poderiam ser testados para otimizar tais pontos. Os principais pontos seriam:

- Diminuir a variabilidade quantitativa das respostas apresentadas. Apesar dos dispositivos responderem de maneira consistente, os de 1 bicamada possuem variação maior do que o desejado para serem compatíveis com dispositivos de *hardware* para ANN. Dispositivos com 2 bicamadas apresentaram respostas promissoras;
- Tentar tornar o dispositivo mais robusto. Em particular, encontrar o ponto ótimo de operação para minimizar a queda de corrente. Para isso seria possível

realizar teste com polímeros como revestimentos das partes expostas dos eletrodos ao eletrólito, verificar a operação em potenciais mais baixos (em particular sem o potencial de -0,8 V) e testar eletrólitos com menor concentração salina;

- Encontrar ponto ótimo para maior número de estados com maior linearidade e simetria possível (potencial do pulso e sua largura);
- Revestimento do *gate* com algum material que reconhecidamente consiga intercalar os íons.

## Referências

1. Torricelli, F. *et al.* Electrolyte-gated transistors for enhanced performance bioelectronics. *Nat Rev Methods Primers* **1**, 66 (2021).
2. Kim, S., Keisham, B. & Berry, V. Cellular nano-transistor: An electronic-interface between nanoscale semiconductors and biological cells. *Materials Today Nano* **9**, 100063 (2020).
3. Coutinho, D. J. *et al.* Distinctive Behavior of Field-Effect and Redox Electrolyte-Gated Organic Transistors. *J. Phys. Chem. C* **127**, 24443–24451 (2023).
4. Kergoat, L., Piro, B., Berggren, M., Horowitz, G. & Pham, M.-C. Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors. *Anal Bioanal Chem* **402**, 1813–1826 (2012).
5. Ersöz, B., Schmitt, K. & Wöllenstein, J. Electrolyte-gated transistor for CO<sub>2</sub> gas detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical* **317**, 128201 (2020).
6. Carrad, D. J. *et al.* Hybrid Nanowire Ion-to-Electron Transducers for Integrated Bioelectronic Circuitry. *Nano Lett.* **17**, 827–833 (2017).
7. Sensi, M. *et al.* How Biorecognition Affects the Electronic Properties of Reduced Graphene Oxide in Electrolyte-Gated Transistor Immunosensors. *Adv Funct Materials* 2313871 (2024) doi:10.1002/adfm.202313871.
8. Bandiello, E., Sessolo, M. & Bolink, H. J. Aqueous electrolyte-gated ZnO transistors for environmental and biological sensing. *J. Mater. Chem. C* **2**, 10277–10281 (2014).
9. Gkoupidenis, P., Schaefer, N., Garlan, B. & Malliaras, G. G. Neuromorphic Functions in PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistors. *Adv. Mater.* **27**, 7176–7180 (2015).
10. Li, Y. *et al.* Electrolyte-gated transistors with good retention for neuromorphic computing. *Applied Physics Letters* **120**, 021901 (2022).
11. Cramer, T. *et al.* Organic ultra-thin film transistors with a liquid gate for extracellular stimulation and recording of electric activity of stem cell-derived neuronal networks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3897 (2013).

12. Zhu, Y., Koley, G., Walsh, K., Galloway, A. & Ortinski, P. Application of ion-sensitive field effect transistors for measuring glial cell K<sup>+</sup> transport. in *2016 IEEE SENSORS* 1–3 (IEEE, 2016). doi:10.1109/ICSENS.2016.7808540.
13. Borrachero-Conejo, A. I. *et al.* Electrical Stimulation by an Organic Transistor Architecture Induces Calcium Signaling in Nonexcitable Brain Cells. *Adv Healthcare Materials* **8**, 1801139 (2019).
14. Maiolo, L. *et al.* Glial Interfaces: Advanced Materials and Devices to Uncover the Role of Astroglial Cells in Brain Function and Dysfunction. *Adv Healthcare Materials* **10**, 2001268 (2021).
15. Méhes, G. *et al.* Organic Microbial Electrochemical Transistor Monitoring Extracellular Electron Transfer. *Advanced Science* **7**, 2000641 (2020).
16. De Oliveira, R. F. *et al.* Water-gated organic transistors on polyethylene naphthalate films. *Flex. Print. Electron.* **1**, 025005 (2016).
17. Macchia, E. *et al.* About the amplification factors in organic bioelectronic sensors. *Mater. Horiz.* **7**, 999–1013 (2020).
18. Bonafè, F. *et al.* AC amplification gain in organic electrochemical transistors for impedance-based single cell sensors. *Nat Commun* **13**, 5423 (2022).
19. Thomas, M. S., White, S. P., Dorfman, K. D. & Frisbie, C. D. Interfacial Charge Contributions to Chemical Sensing by Electrolyte-Gated Transistors with Floating Gates. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1335–1339 (2018).
20. Yang, Y. *et al.* Long-Term Synaptic Plasticity Emulated in Modified Graphene Oxide Electrolyte Gated IZO-Based Thin-Film Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 30281–30286 (2016).
21. Bisri, S. Z., Shimizu, S., Nakano, M. & Iwasa, Y. Endeavor of Iontronics: From Fundamentals to Applications of Ion-Controlled Electronics. *Advanced Materials* **29**, 1607054 (2017).
22. Xiao, K., Wan, C., Jiang, L., Chen, X. & Antonietti, M. Bioinspired Ionic Sensory Systems: The Successor of Electronics. *Advanced Materials* **32**, 2000218 (2020).
23. Sharbati, M. T. *et al.* Low-Power, Electrochemically Tunable Graphene Synapses for Neuromorphic Computing. *Adv. Mater.* **30**, 1802353 (2018).

24. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. & Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chem* **1**, 403–408 (2009).
25. Hensel, R. C. *et al.* Cu-modified electrolyte-gated transistors based on reduced graphene oxide. *J. Mater. Chem. C* **11**, 8876–8884 (2023).
26. Furlan De Oliveira, R. *et al.* Selective Ion Sensing in Artificial Sweat Using Low-Cost Reduced Graphene Oxide Liquid-Gated Plastic Transistors. *Small* **18**, 2201861 (2022).
27. Furlan De Oliveira, R. *et al.* Liquid-Gated Transistors Based on Reduced Graphene Oxide for Flexible and Wearable Electronics. *Adv Funct Materials* **29**, 1905375 (2019).
28. Pei, S. & Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* **50**, 3210–3228 (2012).
29. Agarwal, V. & Zetterlund, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* **405**, 127018 (2021).
30. Singh, N. S., Mayanglambam, F., Nemade, H. B. & Giri, P. K. Facile synthetic route to exfoliate high quality and super-large lateral size graphene-based sheets and their applications in SERS and CO<sub>2</sub> gas sensing. *RSC Adv.* **11**, 9488–9504 (2021).
31. Shahzad, S. *et al.* The Effect of Thin Film Fabrication Techniques on the Performance of rGO Based NO<sub>2</sub> Gas Sensors at Room Temperature. *Chemosensors* **10**, 119 (2022).
32. Sze, S. M. & Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices*. (Wiley-Interscience, 2007). doi:10.1002/0470068329.
33. tluong. 13 Sextillion & Counting: The Long & Winding Road to the Most Frequently Manufactured Human Artifact in History. *CHM* <https://computerhistory.org/blog/13-sextillion-counting-the-long-winding-road-to-the-most-frequently-manufactured-human-artifact-in-history/> (2018).
34. White, H. S., Kittlesen, G. P. & Wrighton, M. S. Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: fabrication of a molecule-based transistor. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5375–5377 (1984).

35. Cunha, I. *et al.* Reusable Cellulose-Based Hydrogel Sticker Film Applied as Gate Dielectric in Paper Electrolyte-Gated Transistors. *Adv Funct Materials* **27**, 1606755 (2017).
36. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. (Wiley, 2001).
37. Wu, J. Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics. *Chem. Rev.* **122**, 10821–10859 (2022).
38. Zanotti, R. *et al.* Charge Carrier Density in Organic Semiconductors Modulates the Effective Capacitance: A Unified View of Electrolyte Gated Organic Transistors. *Advanced Materials* 2410940 (2024) doi:10.1002/adma.202410940.
39. Bernardis, D. A. & Malliaras, G. G. Steady-State and Transient Behavior of Organic Electrochemical Transistors. *Adv Funct Materials* **17**, 3538–3544 (2007).
40. Faria, G. C., Duong, D. T. & Salleo, A. On the transient response of organic electrochemical transistors. *Organic Electronics* **45**, 215–221 (2017).
41. Mead, C. Neuromorphic electronic systems. *Proc. IEEE* **78**, 1629–1636 (1990).
42. Sapolsky, R. M. *Behave: the biology of humans at our best and worst*. (Penguin Press, 2017).
43. Ohno, T. *et al.* Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses. *Nature Mater* **10**, 591–595 (2011).
44. Schranghamer, T. F., Oberoi, A. & Das, S. Graphene memristive synapses for high precision neuromorphic computing. *Nat Commun* **11**, 5474 (2020).
45. Van Doremalee, E. R. W. *et al.* Hardware implementation of backpropagation using progressive gradient descent for in situ training of multilayer neural networks. *Sci. Adv.* **10**, eado8999 (2024).
46. Li, Y. *et al.* One Transistor One Electrolyte-Gated Transistor Based Spiking Neural Network for Power-Efficient Neuromorphic Computing System. *Adv Funct Materials* **31**, 2100042 (2021).
47. Bouvier, M. *et al.* Spiking Neural Networks Hardware Implementations and Challenges: A Survey. *J. Emerg. Technol. Comput. Syst.* **15**, 1–35 (2019).

48. Frenkel, C., Lefebvre, M., Legat, J.-D. & Bol, D. A 0.086-mm  $\times$  12.7-pj/SOP 64k-Synapse 256-Neuron Online-Learning Digital Spiking Neuromorphic Processor in 28nm CMOS. *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* 1–1 (2018) doi:10.1109/TBCAS.2018.2880425.
49. Davies, M. *et al.* Loihi: A Neuromorphic Manycore Processor with On-Chip Learning. *IEEE Micro* **38**, 82–99 (2018).
50. Giordani, M. *et al.* Neuromorphic Organic Devices that Specifically Discriminate Dopamine from Its Metabolites by Nonspecific Interactions. *Adv Funct Materials* **30**, 2002141 (2020).
51. Kim, Y. *et al.* A bioinspired flexible organic artificial afferent nerve. *Science* **360**, 998–1003 (2018).
52. Harikesh, P. C. *et al.* Organic electrochemical neurons and synapses with ion mediated spiking. *Nat Commun* **13**, 901 (2022).
53. Neuromorphic, O. Loihi 2 - Intel. <https://open-neuromorphic.org/neuromorphic-computing/hardware/loihi-2-intel/>.
54. Ling, H. *et al.* Electrolyte-gated transistors for synaptic electronics, neuromorphic computing, and adaptable biointerfacing. *Applied Physics Reviews* **7**, 011307 (2020).
55. Yang, J.-T. *et al.* Artificial Synapses Emulated by an Electrolyte-Gated Tungsten-Oxide Transistor. *Adv. Mater.* **30**, 1801548 (2018).
56. Zhou, A., Bai, J., Hong, W. & Bai, H. Electrochemically reduced graphene oxide: Preparation, composites, and applications. *Carbon* **191**, 301–332 (2022).
57. Abid, Sehwat, P., Islam, S. S., Mishra, P. & Ahmad, S. Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Sci Rep* **8**, 3537 (2018).
58. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater* **6**, 183–191 (2007).
59. Park, M.-J., Park, Y. & Lee, J.-S. Solution-Processed Multiterminal Artificial Synapses Based on Ion-Doped Solid Electrolytes. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 339–345 (2020).

60. Yao, Y. *et al.* Reconfigurable Artificial Synapses between Excitatory and Inhibitory Modes Based on Single-Gate Graphene Transistors. *Adv Elect Materials* **5**, 1800887 (2019).
61. Lelis, G. C. *et al.* Harnessing Small-Molecule Analyte Detection in Complex Media: Combining Molecularly Imprinted Polymers, Electrolytic Transistors, and Machine Learning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* [acsami.3c16699](https://doi.org/10.1021/acsami.3c16699) (2023) doi:10.1021/acsami.3c16699.
62. El-Shafie, M. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results in Engineering* **20**, 101426 (2023).
63. Barbosa, H. F. P., Higuira, G. D. G., Günther, F. & Faria, G. C. Tunable Charge-Density PEDOT:PSS for Application in Post-Synaptic Organic Neuromorphic Electrodes. *Adv Elect Materials* **8**, 2100864 (2022).
64. Montes-García, V. *et al.* Harnessing Selectivity and Sensitivity in Ion Sensing via Supramolecular Recognition: A 3D Hybrid Gold Nanoparticle Network Chemiresistor. *Adv Funct Materials* **31**, 2008554 (2021).
65. Selmi, G. S. *et al.* Pulse Dynamics in Reduced Graphene Oxide Electrolyte-Gated Transistors: Charge Memory Effects and Mechanisms Governing the Ion-To-Electron Transduction. *Adv Elect Materials* [2400791](https://doi.org/10.1002/aelm.202400791) (2024) doi:10.1002/aelm.202400791.
66. Reiner-Rozman, C., Larisika, M., Nowak, C. & Knoll, W. Graphene-based liquid-gated field effect transistor for biosensing: Theory and experiments. *Biosensors and Bioelectronics* **70**, 21–27 (2015).
67. Christensen, D. V. *et al.* 2022 roadmap on neuromorphic computing and engineering. *Neuromorph. Comput. Eng.* **2**, 022501 (2022).
68. Wang, H., Wu, Y., Cong, C., Shang, J. & Yu, T. Hysteresis of Electronic Transport in Graphene Transistors. *ACS Nano* **4**, 7221–7228 (2010).
69. Wan, J. *et al.* Sodium-Ion Intercalated Transparent Conductors with Printed Reduced Graphene Oxide Networks. *Nano Lett.* **15**, 3763–3769 (2015).

70. Yamamoto, S. & Malliaras, G. G. Controlling the Neuromorphic Behavior of Organic Electrochemical Transistors by Blending Mixed and Ion Conductors. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 2224–2228 (2020).
71. Agarwal, S. *et al.* Resistive memory device requirements for a neural algorithm accelerator. in *2016 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)* 929–938 (IEEE, 2016). doi:10.1109/IJCNN.2016.7727298.
72. Pinto, H. & Markevich, A. Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1842–1848 (2014).
73. Levesque, P. L. *et al.* Probing Charge Transfer at Surfaces Using Graphene Transistors. *Nano Lett.* **11**, 132–137 (2011).
74. Huang, H. *et al.* Electrolyte-Gated Synaptic Transistor with Oxygen Ions. *Adv Funct Materials* **29**, 1902702 (2019).
75. Svetlova, A., Kireev, D., Beltramo, G., Mayer, D. & Offenhäusser, A. Origins of Leakage Currents on Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistors. *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 5355–5364 (2021).
76. Li, Y., Lu, Y., Adelhelm, P., Titirici, M.-M. & Hu, Y.-S. Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 4655–4687 (2019).
77. Shao, W. *et al.* Hydration Energy-Dependent Ion Intercalation on Graphite and the Asymmetric Electrowetting. *Langmuir* **39**, 17680–17687 (2023).