

WAGNER SOUZA MACHADO

**Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de
Carbono e Transistores de Efeito de Campo
Orgânicos de Baixa Tensão de Operação**

Curitiba

2011

WAGNER SOUZA MACHADO

**Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de
Carbono e Transistores de Efeito de Campo
Orgânicos de Baixa Tensão de Operação**

Tese apresentada ao Curso de Pós Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Curitiba

2011

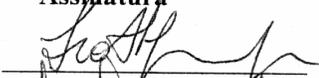
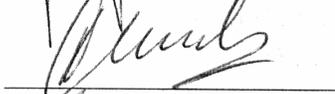
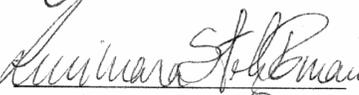
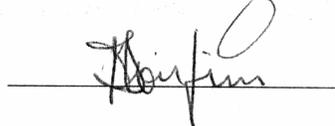
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

TÍTULO: MEMÓRIAS ORGÂNICAS BASEADAS EM ESFERAS DE CARBONO E TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICOS DE BAIXA TENSÃO DE OPERAÇÃO.

WAGNER SOUZA MACHADO

Em sessão pública iniciada às treze horas desta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu atribuir ao candidato o conceito global A

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEN (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Prof. JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI (UNESP)		<u>A</u>
Prof. HENRY IVANOV BOUDINOV (UFRGS)		<u>A</u>
Profa. LUCIMARA STOLTZ ROMAN (UFPR)		<u>A</u>
Prof. MARLIO BOLFIM (UFPR Engenharia Elétrica)		<u>A</u>

Curitiba, 25 de outubro de 2011.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do estudante **Wagner Souza Machado** emitiu parecer favorável e considera aprovada a redação final da Defesa de Tese de Doutorado cujo título é **Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação.**

Curitiba, 25 de outubro de 2011.

Banca Examinadora

Assinatura

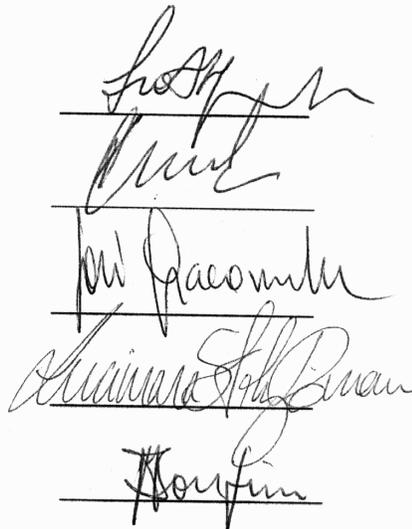
Prof. IVO ALEXANDRE HUMMELGEN
(Orientador/ Presidente) (UFPR)

Prof. HENRY IVANOV BONDINOV
(UFRGS)

Prof. JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI
(UNESP)

Profa. LUCIMARA STOLTZ ROMAN
(UFPR)

Prof. MARLIO BOLFIM
(UFPR Engenharia Elétrica)



A minha esposa Fernanda, pelo apoio e amor incondicional e a Deus, por ter me dado força e perseverança para concluir mais esta etapa de minha vida.

Agradecimentos

Aproveito a oportunidade para agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho, com seus conhecimentos, incentivos, e críticas. Em especial agradeço:

- Ao professor Dr. Ivo Alexandre Hummelgen, por sua orientação, profissionalismo, amizade e permanente dedicação ao meu processo de formação científica.
- Ao doutor Messai Mamo, pela preparação e caracterização das esferas de carbono utilizadas neste trabalho.
- À minha esposa Fernanda, por seu apoio e compreensão incondicional que tem me estimulado nos momentos mais difíceis.
- À minha família, por sua solidariedade, compreensão e incentivo ao meu desenvolvimento.
- Aos amigos do GOOD, que sempre me ajudaram quando precisei.
- Aos colegas de curso, que contribuíram com a amizade e discussões enriquecedoras.
- Aos professores do curso de doutorado pelo desenvolvimento do meu conhecimento teórico e científico.
- Aos funcionários da UFPR, em especial aqueles do Departamento de Física, pela colaboração necessária para realização deste trabalho.
- Ao Cnpq, Renami e CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Nos últimos 20 anos, o grande interesse na construção de dispositivos eletrônicos orgânicos tem proporcionado um rápido avanço na obtenção de dispositivos optoeletrônicos flexíveis, de baixo impacto ambiental e baixo custo, utilizando filmes de semicondutores orgânicos. Atualmente, diversas aplicações de semicondutores orgânicos utilizados na construção de dispositivos podem ser citadas, tais como: diodos emissores de luz orgânicos, transistores de efeito de campo orgânicos (*Organic Field Effect Transistor* – OFET), células fotovoltaicas orgânicas, sensores químicos, memórias orgânicas, entre outras.

Neste trabalho é demonstrada a construção de dispositivos de memória orgânicos irreversíveis utilizando estrutura sanduíche baseados em compósitos de esferas de carbono dispersos em uma matriz polimérica, depositados entre eletrodos metálicos. É demonstrada também a construção de OFETs de baixa tensão de operação e sua aplicação em circuitos lógicos digitais. Estes OFETs foram construídos através da deposição de filmes finos poliméricos a partir de solução, buscando assim processos de baixo custo.

As memórias construídas a partir de um compósito de polivinil fenol e esferas de carbono não dopadas ou dopadas com boro ou com nitrogênio apresentaram um comportamento de memória irreversível. Os melhores dispositivos apresentaram alta razão I_{ON}/I_{OFF} , maiores que 10^7 , baixas tensões de transição, aproximadamente 2 V, tempos de transição menores que 1 μ s e tempos de consolidação de 10 μ s .

Os OFETs apresentaram tensões de operação na faixa de 5 V. O que é um requisito para a integração destes OFETs em aplicações atuais. Os melhores OFETs utilizando poli(3-hexiltiofeno) apresentaram valores de mobilidade de $0,08 \pm 0,01$ cm²/Vs, tensão crítica de -1.1 V e razões *on/off* de aproximadamente 10^3 . Foi demonstrada a aplicação destes transistores orgânicos na construção de circuitos inversores, que apresentaram características de ganho, margem de ruído e amplitude de saída similar a outros circuitos inversores já publicados, indicando assim que o desempenho dos OFETs obtidos é compatível ao desempenho dos melhores OFETs similares, reportados na literatura.

Foi demonstrada a aplicação na construção de transistores de porta flutuantes, onde a utilização de nanopartículas de ouro como porta flutuante levou o aparecimento de uma histerese possivelmente causada pelo armadilhamento de cargas no interior destes

nanopartículas. Demonstrando assim a possibilidade da utilização destes transistores na construção de memórias orgânicas do tipo flash.

Abstract

Over the past 20 years, great interest in the construction of organic electronic devices has provided a rapid progress in obtaining flexible optoelectronic devices, with low cost and with low environmental impact, using organic semiconductor films. Currently, several applications of organic semiconductors used in the construction of devices can be cited, such as organic light emitting diodes, organic field effect transistor (OFET), organic photovoltaics, chemical sensors, organic memories, among others.

This work demonstrated the construction of irreversible organic memory devices, using sandwich structure based on composites of carbon spheres dispersed in a polymer matrix deposited between metal electrodes. It also demonstrated the construction of low operation voltage OFETs and its application in digital logic circuits. These OFETs were constructed by depositing thin films of polymer from solution, thus seeking low-cost processes.

Memories constructed from a composite of polyvinyl phenol and undoped or boron doped or nitrogen doped carbon spheres showed an irreversible memory behavior. The best devices had a high I_{ON}/I_{OFF} ratio, greater than 10^7 , low transition voltage, approximately 2 V, transition time less than 1 μ s and consolidation time of 10 μ s.

The OFETs had operating voltages in the range of 5 V. This is a requirement for the integration of these OFETs in current applications. The best OFETs using poly(3-hexylthiophene) had mobility values of 0.08 ± 0.01 cm^2/Vs , threshold voltage of -1.1 V and *on/off* ratio of about 10^3 . It has been shown the application of organic transistors in the construction of inverter circuit, which showed characteristics of gain, noise margin and output swing similar to other inverter circuits have been published, indicating that the performance of the obtained OFETs is compatible to the best similar OFETs performance reported in the literature.

It was demonstrated in the application of building transistors floating gate, where the use of gold nanoparticles as the floating gate took the appearance of a hysteresis possibly caused by the trapping of charges in within these nanoparticles. Thereby demonstrating possibility of using these transistors in the construction of flash organic memory.

Sumário

Resumo.....	iii
Abstract	v
Sumário	vi
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas	xiii
Apresentação	1
CAPÍTULO 1 - Introdução às Memórias Orgânicas	4
1.1 Características das memórias orgânicas	5
1.2 Estado da arte dos dispositivos de memórias orgânicas	8
CAPÍTULO 2 - Materiais e Métodos – Memória Orgânica WORM	14
2.1 Materiais utilizados	14
2.2 Preparação dos dispositivos de memória WORM.....	19
2.3 Caracterização por microscopia ótica do filme de PVP	21
2.4 Caracterização por microscopia confocal do filme de PVP:CS.....	22
2.5 Caracterização elétrica dos dispositivos de memória.....	22
CAPÍTULO 3 - Resultados e Discussão - Memória Orgânica WORM	24
3.1 Imagens de microscopia ótica dos filmes de PVP e PVP reticulado.....	24
3.2 Curvas $J - V$ dos compósitos CPVP/CS1	25
3.3 Curvas $J - t$ dos compósitos CPVP/CS-1	30
3.4 Curvas $J - V$ dos compósitos CPVP/CS2, CPVP/NCS e CPVP/BCS	32
3.5 Curvas $J - t$ dos compósitos CPVP/CS2, CPVP/NCS e CPVP/BCS.....	35
CAPÍTULO 4 - Conclusão do Trabalho com Memórias Orgânicas WORM	42
CAPÍTULO 5 - Introdução aos Transistores Orgânicos.....	44
5.1 Arquitetura do OFET.....	45
5.2 Modo de Operação	46
5.3 Semicondutores Orgânicos	48
5.4 Camada Isolante	53
5.5 Aplicações de OFETs em circuitos lógicos digitais.....	55
5.6 Memórias Orgânicas Baseada em OFET.....	57

CAPÍTULO 6 - Materiais e Métodos – Transistores e Inversores Orgânicos	63
6.1 Materiais utilizados	63
6.2 Preparação dos transistores	65
6.3 Preparação dos transistores com porta flutuante	66
6.4 Caracterização dos filmes de PVA e PVA-DA por microscopia ótica.....	67
6.5 Caracterização elétrica dos dispositivos	67
CAPÍTULO 7 - Resultados e Discussão – Transistores e Inversores Orgânicos	71
7.1 Microscopia ótica dos filmes de PVA, PVA-DA e P3HT	71
7.2 Curvas $I - V$ dos filmes dielétricos de PVA e PVA-DA	72
7.3 Características elétricas dos transistores com PVA e PVA-DA como isolantes	75
7.4 Construção de circuitos inversores	81
7.4 Construção de transistores orgânicos de porta flutuante	85
CAPÍTULO 8 - Conclusão do Trabalho com Transistores e Inversores Orgânicos	88
CAPÍTULO 9 - Possibilidades de Trabalhos Futuros	90
Trabalhos Publicados e Aceitos para Publicação	91
Referências Bibliográficas	92

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática dos dispositivos de memória orgânicos usuais.....	6
Figura 1.2 – Ilustração de curvas <i>I-V</i> de dispositivos de memória orgânicos usuais. (A) Histerese. (B) Transição abrupta. (C) Região de resistência diferencial negativa.....	7
Figura 1.3 – Ilustração dos parâmetros obtidos da curva <i>I-V</i> de dispositivos de memória orgânicos usuais.....	8
Figura 1.4 – Ilustração esquemática da formação de (a) filamentos ricos em carbono e (b) filamentos metálicos ^[25]	10
Figura 1.5 – Ilustração esquemática do mecanismo de condução de memórias com nanopartículas embebidas em uma matriz polimérica ^[42]	10
Figura 1.6 – Ilustração esquemática dos processos eletrônicos envolvidos na produção de efeitos de memória na molécula PVK-C ₆₀ ^[43]	11
Figura 2.1 – Representação esquemática dos dispositivos de memória WORM.....	14
Figura 2.2 – Fórmula estrutural (a) do poli(vinil fenol); (b) monometil éter do propileno glicol e (c) poly(melamine- <i>co</i> -formaldehyde).....	15
Figura 2.3 – Estrutura de redes do PVP reticulado ^[98]	15
Figura 2.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das esferas de carbono (a) não dopadas (CS1); (b) não dopadas (CS2); (c) dopadas com nitrogênio (NCS) e (d) dopadas com boro (BCS) ^[51,52]	16
Figura 2.5 – Espectroscopia Raman das esferas de carbono não-dopadas (CS1) ^[51]	17
Tabela 2.2 – Concentrações de PVP, PMF e dos diferentes tipos de esferas de carbono utilizadas para a preparação das amostras na segunda etapa.....	19
Figura 2.6 – Esquema representativo do procedimento experimental do método de centrifugação.....	20
Figura 2.7 – (a) Representação esquemática da secção transversa do dispositivo construído e (b) Esquema ilustrativo da memória WORM.....	21
Figura 2.8 – Esquema de medidas utilizado para caracterizar as memórias WORM.....	22
Figura 2.9 – Esquema de medidas utilizado para determinar os tempos de respostas das memórias WORM.....	23
Figura 3.1 – Filme de (a) PVP e (b) PVP reticulado, depositados sobre vidro utilizando velocidades de rotação de 2000 rpm durante 1 min.....	24
Figura 3.2 – Curvas <i>J-V</i> do dispositivo Al/CS1A-10/Au: (a) para tensões negativas; (b) para tensões positivas.....	26
Figura 3.3 – Curva <i>J-V</i> do dispositivo Al/CS1A-10/Al.....	26
Figura 3.4 – Curva <i>J-V</i> do dispositivo Al/CPVP-A/Au e Al/CPVP-B/Au.....	27
Figura 3.5 – Curva <i>J-V</i> dos dispositivos: (a) Al/CS1A(450 nm)/Au e (B) Al/CS1B(300 nm)/Au para diferentes concentrações de esferas de carbono.....	28
Figura 3.6 – Curva <i>J-V</i> de dois dispositivos Al/CS1B-10/Au medidos a diferentes temperaturas.....	30

Figura 3.7 – Curva $J-t$ do dispositivo Al/CS1A-05/Au durante o processo de leitura (-1 V) no estado <i>OFF</i> , durante e depois da aplicação do pulso de escrita (-5 V) e leitura da corrente no estado <i>ON</i> .	31
Figura 3.8 – (a) Medida da densidade de corrente aplicando-se pulsos de leitura a cada 10 min para o dispositivo Al/CS1B-10/Au no estado <i>OFF</i> (inserção: forma do pulso indicando as quatro medidas feitas durante cada pulso, como círculos preenchidos). (b) Mesma medida que em (a) para o estado <i>ON</i> .	31
Figura 3.9 – Curva $J-V$ de dispositivos preparados com diferentes esferas de carbono e concentrações de 10% em peso.	33
Figura 3.10 – (a) Correntes no estado <i>OFF</i> (I_{OFF}) e no estado <i>ON</i> (I_{ON}) com os respectivos desvios padrão. (b) Razão I_{ON}/I_{OFF} determinada a partir do valor médio das correntes I_{ON} e I_{OFF} .	34
Figura 3.11 – Microscopia confocal do dispositivo Al/CS2-10/Au com diferentes escalas (a) 20 μm e (b) 5 μm .	35
Figura 3.12 – Comportamento esperado do circuito da Fig. 3.7 para a memória WORM (a) no estado <i>OFF</i> e (b) no estado <i>ON</i> .	36
Figura 3.13 – (a) Tensão aplicada ao circuito e; (b) corrente passando pela memória WORM Al/CS2-10/Au durante o processo de “leitura”, “escrita” e “leitura” (resistor em série, $R = 1 \text{ k}\Omega$).	37
Figura 3.14 – Análise detalhada do processo de “escrita” da memória WORM Al/BCS-10/Au: (a) Tensão aplicada ao circuito; (b) corrente passando pela memória WORM; (c) queda de tensão sobre a memória WORM. (resistor em série, $R = 100 \Omega$).	38
Tabela 3.1 – Valores médios dos tempos de transição para os dispositivos de memórias preparados com diferentes esferas de carbono e para diferentes concentrações.	39
Figura 3.15 – Corrente através do dispositivo Al/NCS-10/Au. (a) Estado <i>ON</i> consolidado após a aplicação do primeiro pulso. (b) e (c) aplicação de pulsos com largura menor que t_c . (d) Corrente através do dispositivo Al/CS2-10/Au. Todos os pulsos foram de 5 V (resistor em série, $R = 100 \Omega$).	39
Figura 3.16 – Curva TGA das esferas não dopadas (<i>undoped</i>), dopadas com boro (<i>B-CNS</i>) e dopadas com nitrogênio (<i>N-CNS</i>), feitos a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em ar.	40
Figura 5.1 – Vista esquemática da estrutura do OFET com o eletrodo porta sob as demais camadas. (a) Eletrodos fonte e dreno sob o semiconductor; (b) Eletrodos fonte e dreno sobre o semiconductor.	45
Figura 5.2 – Curva de saída (a) e de transferência (b) de um OFET típico. No detalhe de (b) é mostrado a estrutura do pentaceno ^[66] .	46
Figura 5.3 – Esquema de energia da interface ouro-pentaceno ^[66] .	47
Figura 5.4 – Fórmula estrutural do (a) politiofeno e (b) poli(3-hexiltiofeno).	49
Figura 5.5 – Representação esquemática do P3HT (a) regialeatório e (b) regiorregular.	50
Figura 5.6 – Representação esquemática de uma estrutura molecular interdigitada do rr-P3HT.	50
Figura 5.7 – Fórmula estrutural e representação esquemática do poly(3,3-didodecilquatertiofeno) ^[72] .	51

Figura 5.8 – Semicondutores orgânicos de moléculas pequenas: (a) bis(trietilsililetinil)-antradiotieno (b) sexitieno (c) pentaceno (d) fitalocianina de cobre.....	52
Figura 5.9 – (a) Curva de um inversor ideal. (b) Curva de um inversor real.	57
Figura 5.10 – Esquema de um transistor de porta flutuante.....	58
Figura 5.11 – Diagrama da banda de energia do transistor de porta flutuante.....	59
Figura 5.12 – Curva I_D vs V_P de um transistor de porta flutuante quando não há cargas armazenadas na porta flutuante (curva A) e quando uma carga negativa Q está presente na porta flutuante (curva B.)	59
Figura 5.13 – Esquema do mecanismo de gravação (a) e apagamento (b) de uma célula de memória Flash.	60
Figura 5.14 – Tipos de memórias baseadas em OFETs: (a) utilizando eletretos poliméricos; (b) utilizando material ferroelétrico polimérico; e (c) utilizando nanocamadas ou nanocristais como porta flutuante.	61
Figura 6.1 – Fórmula estrutural do poli(3-hexiltiofeno) regiorregular.	63
Figura 6.2 – Fórmula estrutural do (a) álcool polivinílico e (b) dicromato de amônia.	64
Figura 6.3 – Esquema ilustrativo do dispositivo de dois terminais.	66
Figura 6.4 – Esquema ilustrativo do transistor de efeito de campo orgânico.	66
Figura 6.5 – Esquema ilustrativo do transistor de efeito de campo orgânico com porta flutuante.....	67
Figura 6.6 – Esquema de medidas utilizado para caracterizar os dispositivos de dois terminais.	68
Figura 6.7 – Esquema de medidas utilizado para a medição da capacitância.	68
Figure 6.8 – Circuito esquemático utilizado para caracterizar os transistores.	69
Figura 6.9 – Esquema de medidas utilizado para caracterizar os circuitos lógicos orgânicos.	69
Figura 7.1 – Filmes depositados sobre vidro utilizando solução com concentração de 100 mg/mL e utilizando velocidades de rotação de 4000 rpm: (a) PVA (b) PVA-DA.....	72
Figura 7.2 – Filmes depositados sobre vidro utilizando solução com concentração de 60 mg/mL e utilizando velocidades de rotação de 2000 rpm: (a) PVA (b) PVA-DA.....	72
Figura 7.3 – Curva $ J $ vs E do dispositivo Al/PVA/Au.	73
Figura 7.4 – Curva I vs dos dispositivos Al/PVA(ou PVA-DA)/Au para diferentes razões PVA:dicromato de amônia. <i>Inserção:</i> Variação da corrente com a razão de DA para $V = 1$ V.	74
Figura 7.5 – (a) Curva de saída e (b) curva de transferência dos dispositivos baseados em P3HT-PVA com $L = 100 \mu\text{m}$	76
Figura 7.6 – (a) Curva de saída e (b) curva de transferência dos dispositivos baseados em P3HT – PVA-DA com $L = 100 \mu\text{m}$	77
Figura 7.7 – Curva de $I_D^{0.5}$ vs V_P para os dispositivos (a) baseados em P3HT – PVA e (b) baseado em P3HT – PVA-DA. Linha vermelha contínua: ajuste linear da região de saturação.	78
Figura 7.8 – (a) Curva de saída e (b) curva de transferência dos dispositivos baseados em P3HT:ZnO (1:0,2) – PVA-DA com $L = 100 \mu\text{m}$	79
Figura 7.9 – Curva de $I_D^{0.5}$ vs V_P para os dispositivos (a) baseados em P3HT – PVA e (b) baseado em P3HT – PVA-DA. Linha vermelha contínua: ajuste linear da região de saturação.	79

Figura 7.10 – Esquema do circuito utilizado para a construção dos inversores.....	82
Figura 7.11 – Curva de saída dos dispositivos baseados em P3HT – PVA:DA com (a) $L = 100 \mu\text{m}$ e (b) $L = 45 \mu\text{m}$. Em ambas as curvas V_P variou de -5,25 V a 0 com passos de 0,75 V.....	82
Figura 7.12 – Sinal de entrada (curva superior) e sinal de saída (curva inferior) do inversor construído com transistores baseados em (a) PVA-DA e P3HT e (b) PVA-DA e P3HT:ZnO.	83
Figura 7.13 – Curva de saída e janela de margem de ruído dos inversores com (a) P3HT e (b) P3HT:ZnO.	84
Figura 7.14 – Ganho dos inversores com (a) P3HT e (b) P3HT:ZnO.	84
Figura 7.15 – Curva de transferência dos transistores (a) sem porta flutuante e (b) com porta flutuante.....	86
Figura 7.16 – Ajuste linear da região de saturação da curva $ I_D ^{0,5}$ vs V_P do transistor com porta flutuante.....	86
Figura 7.17 – Curva de saída para os transistores de porta flutuante antes e depois da aplicação de um pulso de - 5 V.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Resumo de algumas vantagens e desvantagens das principais memórias utilizadas ^[12]	5
Tabela 2.1 – Concentrações de PVP, PMF e CS-1 utilizadas para a preparação das amostras na primeira etapa.....	18
Tabela 2.2 – Concentrações de PVP, PMF e dos diferentes tipos de esferas de carbono utilizadas para a preparação das amostras na segunda etapa.....	19
Tabela 3.1 – Valores médios dos tempos de transição para os dispositivos de memórias preparados com diferentes esferas de carbono e para diferentes concentrações.....	39
Tabela 7.1 – Valores da capacitância por unidade de área medidos a 1 MHz, e valores calculados das constantes dielétricas dos filmes dielétricos de PVA e PVA-DA.....	74
Tabela 7.2 – Valores das mobilidades, tensão crítica e razões <i>on/off</i> dos transistores baseados em P3HT – PVA e P3HT – PVA-DA.....	79
Tabela 7.3 – Características de saída do inversor.....	84

Lista de Abreviaturas

OFET	Organic Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Orgânico)
WORM	Write once read many times (Grava uma vez lê-se muitas vezes)
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (Metal-Óxido-Semiconductor Complementar)
DRAM	Dynamic Random Access Memory (memórias de acesso aleatório dinâmico)
HDD	Hard Disc Drive (discos rígidos)
MOSFET	Transistores de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semiconductor
HOMO	Mais Alto Orbital Molecular Ocupado
LUMO	Mais Baixo Orbital Molecular Desocupado
PVP	Poli(vinil fenol)
MEPG	Monometil éter do propileno glicol
PMF	Poli(melamina-co-formaldeído)
CS	Esfera de carbono
BCS	Esfera de carbono dopada com boro
NCS	Esfera de carbono dopada com nitrogênio
PVA	Álcool Polivinílico
DA	Dicromato de amônia
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
ZnO	Óxido de zinco

Apresentação

Até a década de 70, os materiais orgânicos eram utilizados principalmente em eletrônica como materiais de excelente isolamento elétrica, devido sua alta resistividade elétrica e sua facilidade de processamento. No entanto, com a descoberta dos polímeros condutores em 1977 por Y. W. Park, aluno de H. Shirakawa^[1], os materiais orgânicos passaram a ser utilizados não só como isolantes elétricos, mas também como semicondutores e condutores orgânicos abrindo inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas.

Nos últimos 20 anos uma grande atenção foi dada ao uso de semicondutores e condutores orgânicos na construção de dispositivos eletrônicos, pois com estes materiais é possível obter-se filmes finos uniformes utilizando processos simples e de baixo custo, tais como centrifugação^[2] e impressão^[3]. Embora estes dispositivos ainda não sejam utilizados em aplicações que necessitem de alto desempenho, as vantagens no processo de fabricação os tornam candidatos ideais para construção de dispositivos eletrônicos flexíveis, transparentes, leves e descartáveis. Atualmente, diversas aplicações de semicondutores orgânicos utilizados na construção de dispositivos podem ser citadas, tais como: diodos emissores de luz orgânicos^[4], transistores de efeito de campo orgânicos (*Organic Field Effect Transistor – OFET*)^[5-6], células fotovoltaicas orgânicas^[7-9], sensores químicos^[10], memórias orgânicas^[11], entre outras.

Uma categoria de dispositivos orgânicos que tem atraído grande atenção nos últimos anos é o dispositivo de memória orgânica. A importância do processamento e armazenamento de dados, atualmente, engloba a maioria das atividades humanas, demandando cada vez mais dispositivos de memórias com diferentes características e custos. Motivado pela percepção de que as tecnologias de memórias existentes atualmente são inadequadas em um ou mais parâmetros de operação^[12], como a baixa velocidade de acesso dos discos rígidos ou o alto custo das memórias flash, a construção de memórias orgânicas visa agregar novas alternativas, desenvolvendo processos e arquiteturas de dispositivos mais simples que os existentes atualmente.

Um outro tipo de dispositivo de memória são as memórias irreversíveis, tais como CDs e DVDs chamadas de memória WORM (*write-once-read-many-times*). Neste dispositivo a operação de escrita é irreversível, permitindo-se que a operação de leitura seja feita muitas

vezes. A utilização de materiais orgânicos na construção deste tipo de memória pode ser uma alternativa para se obter dispositivos de armazenamento de dados flexíveis e de baixo custo. Entre as primeiras memórias orgânicas WORM demonstradas^[13], estão aquelas baseadas em pontes de polímeros condutores ligando dois eletrodos metálicos. Nestes dispositivos quando uma alta corrente passa pela ponte de polímero condutor é gerado um aquecimento que degrada este polímero levando ao rompimento dessa ponte. Isto faz com que haja uma alteração abrupta da resistência elétrica deste dispositivo. Recentemente, memórias WORM baseadas em estruturas de carbono, tais como, cascas esféricas de carbono e negro de fumo^[14,15], foram reportadas. Estes materiais podem ser produzidos a partir de processos simples e de baixo custo, levando a obtenção de dispositivos também de baixo custo. Estes dispositivos apresentam vantagens na sua arquitetura, pois são formados a partir de uma estrutura simples, do tipo sanduíche onde um compósito é depositado entre dois eletrodos metálicos. Esta estrutura vertical ocupa menos espaço que as pontes poliméricas permitindo um grau de integração maior. Nestes dispositivos, a aplicação de uma tensão crítica faz com que a memória passe de um estado de baixa condutância para um estado irreversível de alta condutância.

Outro dispositivo bastante estudado atualmente é o OFET, pois além de ser uma ferramenta muito importante utilizada na investigação do transporte de cargas em semicondutores orgânicos, passaram a ser também uma tecnologia comercialmente viável, permitindo a construção de dispositivos eletrônicos orgânicos em substratos plásticos e flexíveis^[16]. O rápido desenvolvimento na busca de aplicações para estes dispositivos ocorreu graças ao esforço de pesquisas interdisciplinares, que levaram a uma melhor compreensão dos materiais, das técnicas de processamento e das arquiteturas destes OFETs. Estas pesquisas possibilitaram uma melhora do desempenho destes transistores orgânicos mostrando que eles são capazes de atingir e, em alguns casos, até ultrapassar o desempenho dos transistores feitos de silício amorfo^[17,18].

Atualmente, um dos principais problemas existentes nos OFETs é sua tensão de operação relativamente alta, freqüentemente excedendo 20 V, que é muito alta para a maioria das aplicações destes transistores. Assim, é muito importante uma redução destas tensões de operação para a faixa inferior a 5 V, que é mais comum na eletrônica. A operação destes OFETs em baixas tensões permite seu uso na construção de circuitos lógicos digitais que são requeridos em aplicações tais como displays flexíveis^[19], sensores orgânicos^[20] e identificadores por rádio frequência^[21].

Motivado pelas vantagens das memórias construídas em estrutura sanduíche e pela necessidade de se obter OFETs de baixa tensão de operação que possam ser aplicados a circuitos lógicos digitais, o trabalho apresentado nesta tese tem como objetivos construir, caracterizar e aperfeiçoar dispositivos de memória orgânicos e OFETs. Os dispositivos de memórias foram baseados em compósitos de esferas de carbono dispersos em uma matriz polimérica, depositados entre eletrodos metálicos. Os OFETs foram construídos através da deposição de filmes finos poliméricos a partir de solução, buscando assim processos de baixo custo, demonstrando a aplicação destes OFETs de baixa tensão de operação em circuitos lógicos digitais e a possibilidade de se obter efeitos de memória nestes OFETS utilizando uma porta flutuante de nanopartículas de ouro (np-Au).

Organização da Tese

Esta tese será dividida em duas partes, nos 4 primeiros capítulos será descrito o trabalho feito com os dispositivos de memória orgânicos e do capítulo 5 ao 8 será apresentado o trabalho desenvolvido com os transistores e inversores orgânicos.

No capítulo 1 será apresentada uma introdução e uma revisão bibliográfica sobre os dispositivos de memória orgânicos. No capítulo 2 será apresentada, para os dispositivos de memória, os materiais, a metodologia de preparo destes dispositivos e as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 3 os resultados obtidos na caracterização dos dispositivos de memória serão apresentados e discutidos. Por fim no capítulo 4 serão feitas as conclusões a respeito da primeira parte do trabalho que envolveu a construção e caracterização de dispositivos de memória orgânicos.

Na segunda parte, no capítulo 5, será feita uma introdução e revisão bibliográfica dos transistores orgânicos, dos inversores orgânicos e de transistores de porta flutuante. No capítulo 6 serão descritos os materiais, métodos de preparação e de caracterização utilizados no desenvolvimento do trabalho com estes transistores e inversores. No capítulo 7, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização destes transistores e inversores. No capítulo 8 será apresentada as conclusões obtidas a partir desta segunda parte do trabalho, que envolveu o estudo destes transistores e inversores orgânicos.

No final, capítulo 9, serão dadas sugestões de trabalhos futuros com os dispositivos de memórias orgânicos e transistores orgânicos obtidos durante este trabalho.

CAPÍTULO 1

Introdução às Memórias Orgânicas

Atualmente, com o avanço da tecnologia de semicondutores e das comunicações, dispositivos portáteis como celulares, computadores, câmeras, entre outros, fazem parte da vida cotidiana. Em todos estes dispositivos, existe uma parte importante que é utilizada para armazenar dados chamada memória. Todos os diferentes tipos de memórias utilizadas nestes dispositivos são construídos utilizando a tecnologia CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*) baseada em silício. Entretanto, de acordo com a lei de Moore, estes dispositivos CMOS tem seu tamanho diminuído pela metade a cada dois anos^[22]. Atualmente, os dispositivos fabricados com esta tecnologia utilizam processos que envolvem dimensões críticas de 32 nm e, a próxima geração já em desenvolvimento passará a utilizar processos com dimensões críticas de 22 nm^[23]. Se o avanço continuar na mesma taxa que vem tendo, o limite físico de tamanho da tecnologia CMOS será atingido em aproximadamente uma década.

Três tipos de memórias dominam o mercado atual, são elas: memórias de acesso aleatório dinâmico (*Dynamic Random Access Memory – DRAM*), discos rígidos (*Hard Disc Drive – HDD*) e memórias flash (*pen-drives*). Cada um destes tipos de memória apresenta vantagens e desvantagens. Como pode ser visto na Tabela 1.1 estas tecnologias de memórias são inadequadas em um ou mais parâmetros. Portanto, existe a necessidade de uma memória universal que combine as vantagens de todos estes três tipos de memórias apresentadas na Tabela 1.1, que são, baixos tempos de acesso, alto número de ciclos, longo tempo de retenção e baixo custo. Sem a perspectiva de que alguma tecnologia atual de memória seja capaz de apresentar todas estas características, uma grande quantidade de pesquisas vem sendo desenvolvida em novas tecnologias de memórias.

Uma vez que o custo e a complexidade dos dispositivos semicondutores baseados na tecnologia CMOS tende a aumentar, uma área promissora que tem recebido muita atenção é a de materiais orgânicos condutores e semicondutores e sua utilização na construção de dispositivos eletrônicos. As principais vantagens de se utilizar estes materiais na eletrônica orgânica são:

- baixo custo dos materiais e das técnicas envolvidas na fabricação dos dispositivos;
- etapas de fabricação mais simples;
- possibilidade de utilização de técnicas de fabricação em grandes superfícies através de impressão de materiais; e
- Utilização de substratos flexíveis e/ou moldáveis.

Devido a estas vantagens, um grande esforço vem sendo feito para demonstrar a aplicação destes materiais na construção de dispositivos eletrônicos orgânicos, e atualmente, alguns dispositivos já estão disponíveis no mercado, principalmente na área de displays digitais, como a primeira televisão feita com dispositivos orgânicos, XEL-1 da Sony^[24].

Tabela 1.1 – Resumo de algumas vantagens e desvantagens das principais memórias utilizadas^[12].

	Vantagens	Desvantagens
	Ciclos (10^{15})	
DRAM	Tempo de acesso ($\sim 10^{-9}$ s) Simples design (alta densidade)	Custo (\sim R\$ 20/GByte) Volátil
	Ciclos (10^{12})	Tempo de acesso ($\sim 10^{-2}$ s)
HDD	Custo (\sim R\$ 0,05/GBytes) Tempo de retenção (\gg 10 anos)	Possibilidade de falhas mecânicas
		Tempo de acesso ($\sim 10^{-3}$ s)
Flash	Tempo de retenção ($>$ 10 anos) Portátil e pequeno	Ciclos (10^6) Custo (\sim R\$ 5/GByte)

1.1 Características das memórias orgânicas

A forma mais simples de uma célula de memória é uma chave que pode assumir um estado “0” (desligado) e um estado “1” (ligado), e armazenar este estado. As duas

características fundamentais de uma memória, que determinam sua classe, são a volatilidade e a possibilidade de ser regravada. Uma memória não volátil é aquela que mantém uma informação armazenada mesmo quando nenhuma fonte de energia elétrica é aplicada a ela. Uma memória volátil perde a informação armazenada quando a fonte de energia é desligada. Numa memória regravável os estados “0” e “1” podem ser gravados e apagados muitas vezes sem degradação da memória. Em uma memória não regravável, também chamada de memória de somente leitura, a informação gravada uma vez não pode ser mais alterada.

Na maioria dos dispositivos de memórias orgânicos reportados na literatura, os estados “0” e “1” são baseados em estados de diferentes condutividades obtidos como resposta a uma tensão elétrica aplicada. Nestes dispositivos a informação é escrita ou apagada alterando-se a condutividade elétrica do material orgânico. Este tipo de propriedade é chamado de biestabilidade elétrica, na qual a aplicação de uma determinada diferença de potencial muda a condutividade do dispositivo para um valor estável diferente da condutividade inicial. Esta biestabilidade permite a introdução de uma informação binária, “0” ou “1”, relacionado aos valores de condutividade baixa (*off*) e condutividade alta (*on*), respectivamente. Esta informação binária pode então ser lida medindo-se a corrente que flui através do dispositivo quando este é submetido a uma diferença de potencial conhecida^[25].

Os dispositivos de memória orgânicos geralmente têm uma estrutura do tipo sanduíche, na qual um filme fino de material orgânico é depositado entre dois eletrodos sobre um substrato (plástico, vidro, isolante) (Fig. 1.1). Os principais materiais utilizados são: Al, Au, Cu, *p* e *n*-Si e óxido de índio dopado com estanho.

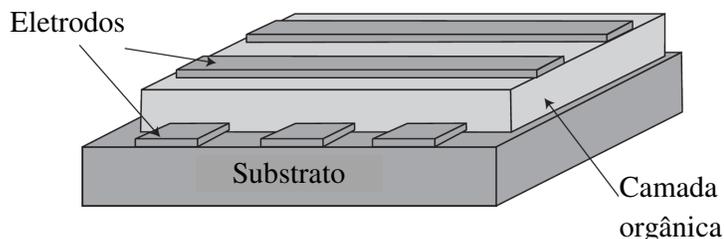


Figura 1.1 – Representação esquemática dos dispositivos de memória orgânicos usuais.

A biestabilidade dos dispositivos de memórias orgânicos é demonstrada através da investigação de sua característica *I-V*. Estas curvas mostram que, para uma dada tensão de

leitura, existem dois diferentes estados de condutividades e consequentemente dois diferentes valores de corrente em uma determinada faixa de tensão aplicada. Na Figura 1.2 (A)-(C) pode ser vista uma ilustração das curvas I - V características comumente obtidas para estas memórias orgânicas.

Na Fig. 1.2 (A) pode ser observada uma curva I - V que apresenta um ciclo de histerese no sentido horário. Esta histerese pode também ser no sentido anti-horário, onde a tensão de escrita pode então aumentar ou diminuir a condutividade do material. Na Fig. 1.2 (B) observa-se uma variação brusca da corrente para uma determinada tensão de transição, e uma tensão de transição oposta é necessária para que o dispositivo volte a sua condutividade inicial. Para alguns materiais o processo de escrita pode ser irreversível, dando origem a memórias WORM. Na Fig. 1.2 (C) é apresentado um comportamento de resistência diferencial negativa, ou seja, a corrente diminui quando a tensão aplicada aumenta. Nos dispositivos com este comportamento, quando uma tensão acima de um limite é aplicada, a condutividade do material diminui dando origem a um novo estado.

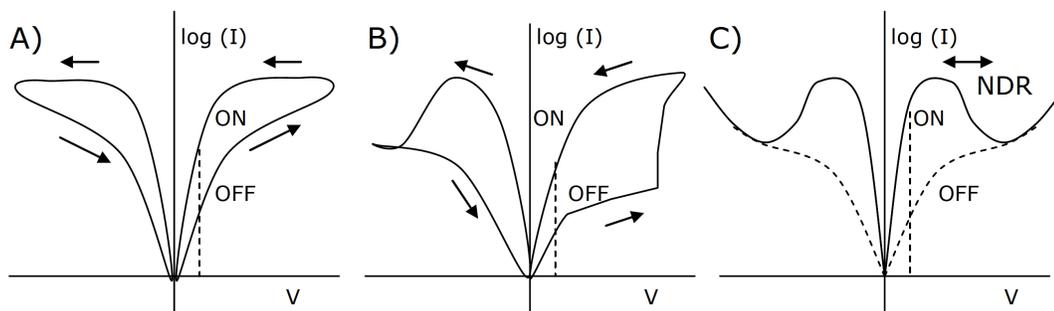


Figura 1.2 – Ilustração de curvas I - V de dispositivos de memória orgânicos usuais. (A) Histerese. (B) Transição abrupta. (C) Região de resistência diferencial negativa.

Na Figura 1.3 é mostrada uma curva I - V típica de uma memória orgânica do tipo WORM. Nesta figura pode ser observado um comportamento simétrico, ou seja, a memória pode operar em qualquer uma das polaridades. A partir desta curva é possível identificar características do dispositivo de memória como a tensão de transição V_T (tensão a partir da qual o dispositivo muda de estado) e, a razão entre as correntes dos estados ON e OFF (razão I_{ON}/I_{OFF}). Conhecendo V_T é possível determinar as tensões de escrita, que devem ser maiores que V_T e as tensões de leitura, menores que V_T para a operação do dispositivo. No caso de

memórias orgânicas reversíveis é possível também determinar a tensão necessária para o apagamento da memória.

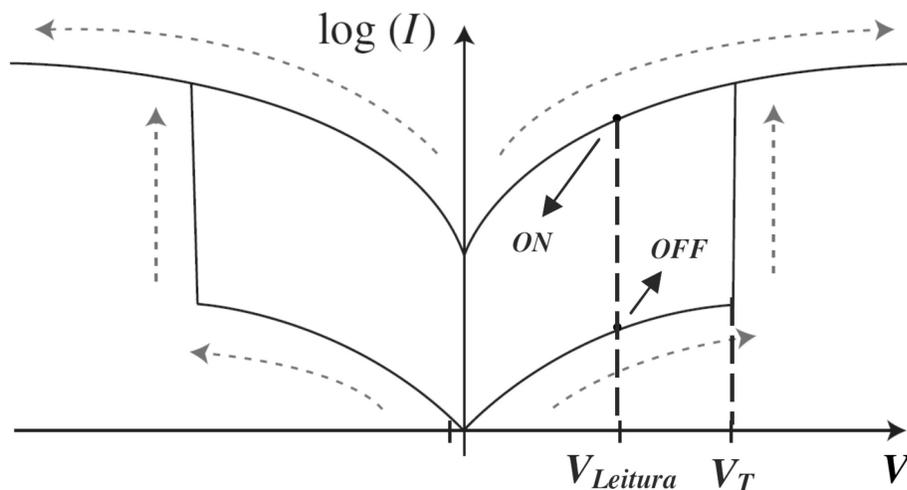


Figura 1.3 – Ilustração dos parâmetros obtidos da curva I - V de dispositivos de memória orgânicos usuais.

1.2 Estado da arte dos dispositivos de memórias orgânicas

A área de memórias orgânicas é relativamente nova, com a maioria dos artigos publicados nos últimos 10 anos. Entretanto, os primeiros trabalhos reportando efeitos de chaveamento em filmes finos de materiais orgânicos são do começo da década de 70^[26-29]. O termo *electroforming* surgiu para descrever o processo onde a condutividade de um material isolante é alterada pela aplicação de uma tensão acima de um valor crítico. A maioria dos trabalhos que tentaram explicar o fenômeno observado diz que existe a formação de filamentos condutores dentro do filme isolante. Entretanto, apesar dos esforços para se fazer imagens destes filamentos, utilizando diversas técnicas, existe apenas evidências circunstanciais da formação destes filamentos.

Os mecanismos propostos para explicar a formação destes filamentos foram muitos, e até hoje ainda não se sabe ao certo quais são os mecanismos responsáveis por este fenômeno. Alguns trabalhos propõem a formação de caminhos filamentosares condutores provenientes da difusão dos eletrodos metálicos, ou pela presença de materiais derivados de carbono na

camada ativa ou até pela introdução de elementos indesejáveis durante a fabricação dos dispositivos^[30-35].

A partir do ano 2000, novos mecanismos passaram a ser propostos e os dispositivos de memórias orgânicos baseados em materiais poliméricos não foram mais considerados como chaves resistivas e sim como dispositivos de memória poliméricos, onde características de memória não voláteis foram medidas, demonstrando assim a utilização destes materiais poliméricos como memórias orgânicas.

O primeiro dispositivo desta classe foi estudado por Ma *et al.*^[111], consistindo de um polímero depositado entre eletrodos de ouro e alumínio. A aplicação de diferentes voltagens ao dispositivo alterava sua condutividade, resultando em uma memória não volátil. O mecanismo proposto para a alteração da condutividade foi o preenchimento de armadilhas dentro do filme polimérico quando um campo elétrico crítico é aplicado.

Entre os principais mecanismos propostos^[36-41] está a formação de filamentos condutivos. Um dos tipos de filamentos condutivos reportados é aquele rico em carbono, causado pela degradação local do filme polimérico. A aplicação de um campo elétrico suficientemente alto em um dielétrico faz com que o aquecimento por efeito Joule exceda a dissipação de calor, então pontos localizados de alta temperatura leva a pirólise do polímero e a formação de filamentos condutores ricos em carbono (Figura 1.4(a)). Outro tipo é o filamento metálico resultante de fusão local ou difusão dos eletrodos para dentro do filme polimérico. A atração eletrostática a altos campos elétricos pode fazer com que filamentos metálicos se formem dentro do filme polimérico (Figura 1.4 (b)). Assim, os efeitos de memória são uma consequência da formação, ruptura e a nova formação destes filamentos.

Efeitos de memória também foram observados em filmes poliméricos com nanopartículas metálicas ou semicondutoras, agindo como armadilhas de cargas^[42]. O transporte de cargas nestes dispositivos pode ocorrer ou através da matriz polimérica ou por tunelamento entre as nanopartículas. Na figura 1.5 pode ser observado, esquematicamente, o mecanismo de condução de um compósito polimérico de poliestireno e nanopartículas de ouro depositado entre eletrodos de Al. Na região (i), para baixas tensões, a corrente é devido aos portadores livres gerados termicamente, apresentando uma dependência linear. Na região (ii), para um maior campo elétrico aplicado, os portadores são injetados no dielétrico através da barreira de potencial a partir de um processo termiônico, o que leva a uma dependência em V^2 . Com o aumento do campo elétrico aplicado, região (iii), tunelamento Fowler-Nordheim também pode ocorrer, aumentando o número de portadores injetados rapidamente e

preenchendo quase todas as armadilhas, levando a uma dependência exponencial da corrente em função da tensão aplicada. Na região (iv) quando o maior campo elétrico é aplicado, praticamente todas as armadilhas são preenchidas a corrente volta a ter uma dependência com V^2 , porém com valores maiores que na região (ii) com armadilhas, caracterizando um novo estado de condutividade^[42].

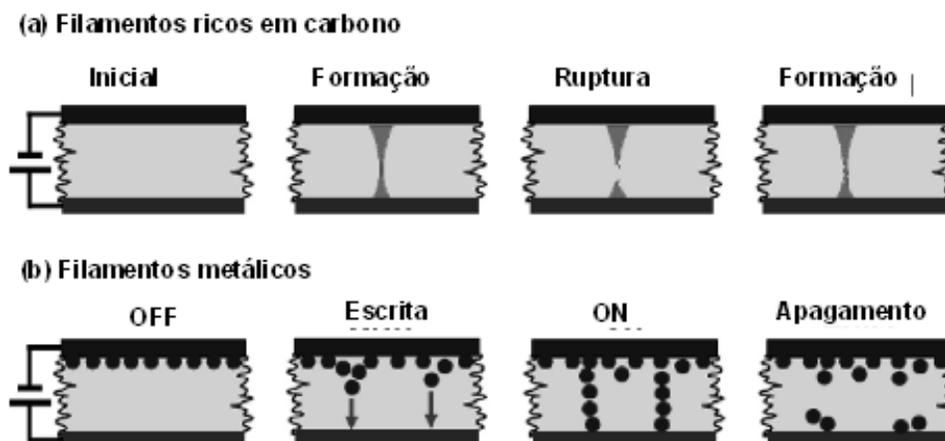


Figura 1.4 – Ilustração esquemática da formação de (a) filamentos ricos em carbono e (b) filamentos metálicos^[25].

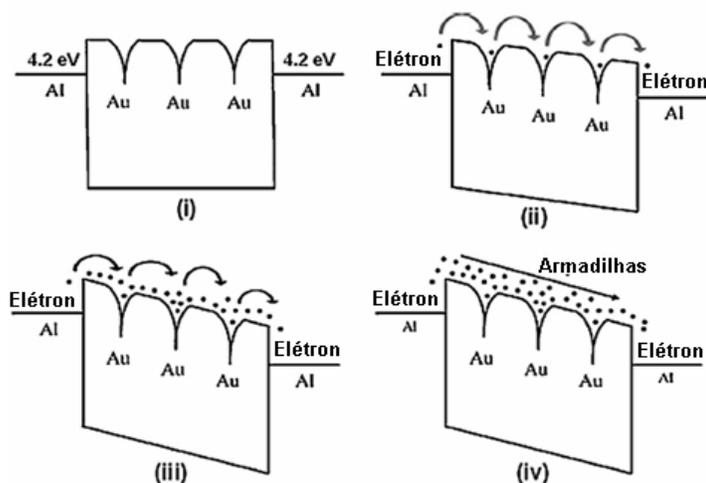


Figura 1.5 – Ilustração esquemática do mecanismo de condução de memórias com nanopartículas embebidas em uma matriz polimérica^[42].

Efeitos memória causados pela transferência de cargas em complexos doadores-aceitadores também tem sido reportados na literatura^[43]. Neste dispositivos a transferência parcial de cargas eletrônicas do doador para o aceitador faz com que o estado de condutividade seja alterado levando assim a uma biestabilidade. No complexo doador-aceitador formado por polivinilcarbazol (PVK) e fulereno (C_{60}), a aplicação de um campo elétrico acima da barreira de energia entre PVK e C_{60} faz com que buracos sejam injetados no HOMO do PVK e elétrons sejam injetados no LUMO do C_{60} . A presença destas cargas forma um canal para os portadores de cargas, levando o dispositivo a um estado de maior condutividade. Devido à boa característica do C_{60} como aceitador de elétron e o intenso momento de dipolo entre PVK e C_{60} , elétrons armadilhados no C_{60} podem ser retidos e coexistir com a região positivamente carregada do PVK, criando assim um campo elétrico interno responsável por manter o estado de maior condutividade. Aplicando-se um campo elétrico reverso, as cargas no C_{60} neutralizam as cargas no PVK e o campo interno desaparece, levando o dispositivo ao seu estado de menor condutividade (Figura 1.6).

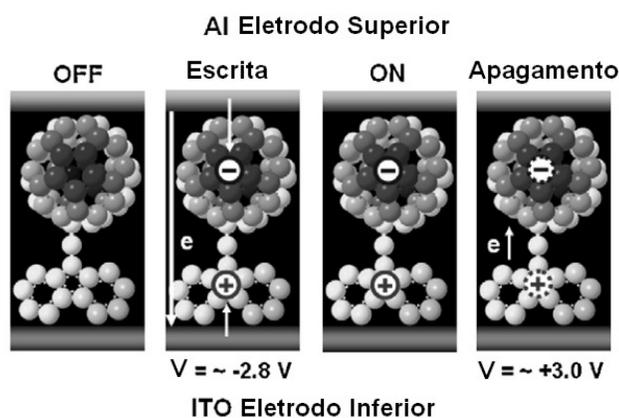


Figura 1.6 – Ilustração esquemática dos processos eletrônicos envolvidos na produção de efeitos de memória na molécula PVK- C_{60} ^[43].

As grandes incertezas nos mecanismos de operação destes dispositivos de memória orgânicos e a possibilidade de, em alguns casos, o modo de operação realmente ser devido a um rompimento físico do dispositivo, faz com que estes dispositivos de memória ainda sejam considerados inadequados para aplicação como memórias não voláteis orgânicas. Na maioria dos trabalhos, as razões I_{ON}/I_{OFF} e a não volatilidade são demonstradas, o que constitui um requisito mínimo para um dispositivo ser chamada de memória. Entretanto, outros parâmetros

importantes tais como tempos envolvidos nos processos de leitura, escrita e apagamento são negligenciados. Isso torna bastante difícil a comparação destas memórias orgânicas com suas concorrentes principais (HDD e memórias flash).

Uma exceção ocorre no caso das memórias orgânicas WORM, onde o dispositivo pode ser rompido intencionalmente e irreversivelmente para mudar o estado de condutividade da memória. Estes dispositivos podem ser utilizados em aplicações onde seja necessário o armazenamento permanente de dados, tornando-se um candidato potencial em aplicações, tais como, código de barras eletrônico e memórias WORMs acopladas a identificadores por rádio frequências.

Dispositivos de memória orgânicos WORM, construídos com vários tipos de polímeros, moléculas e compósitos poliméricos, já foram demonstrados. Moller *et al.*^[44] demonstraram um dispositivo de memória WORM integrando um diodo de silício e um fusível polimérico. O dispositivo apresenta alta condutividade após ser fabricado e com a aplicação de uma determinada tensão ele pode ser programado para um estado de baixa condutividade. Ouyang *et al.*^[45] fabricaram um dispositivo WORM a partir de um filme de poliestireno contendo nanopartículas de ouro e obtiveram razões I_{ON}/I_{OFF} de 10^3 . Song *et al.*^[46,47] obtiveram memória WORM com razões I_{ON}/I_{OFF} de 10^6 utilizando um copolímero conjugado baseado em fluoreno e um complexo de európio. Nestes dispositivos, o tempo de retenção dos estados *ON* e *OFF* para que a informação seja mantida, obtido a partir de extrapolações de curvas de estabilidade, é de anos e a velocidade de acesso dos dados, na faixa de milissegundos, não seria um problema para aplicações em identificadores por rádio frequência.

Recentemente, dispositivos de memória do tipo WORM baseados em compósitos de polímeros e estruturas de carbono foram investigados. Algumas dessas estruturas de carbono tais como, cascas esféricas de carbono, nanotubos de carbono e negro de fumo apresentam a vantagem de serem produzidas a custos muito baixos devido a utilização de processos bastante simples. Outra vantagem de se construir dispositivos de memória orgânicos baseados nestes compósitos é a possibilidade de se controlar variáveis tais como tipo de partículas, tamanhos das partículas e concentrações destas partículas nos compósitos.

Liu *et al.*^[48] prepararam compósitos de um copolímero conjugado e nanotubos de carbono e demonstraram que os dispositivos com nanotubos apresentaram razão I_{ON}/I_{OFF} de 10^5 , quatro ordens de grandeza maiores quando comparados com dispositivos sem nanotubos de carbono. Após a publicação dos resultados apresentados nesta tese, Ávila-Niño *et al.*^[14]

prepararam dispositivos de memórias a partir de compósitos de um polímero condutor e cascas esféricas de carbono funcionalizadas. Eles mostraram que o comportamento dos dispositivos de memória depende da concentração de cascas esféricas no compósito e que para concentrações entre 0,07% e 0,13% em peso o dispositivo apresenta características de memória WORM. Song *et al.*^[15] utilizaram partículas de negro de fumo em compósitos com poli(vinil fenol) (PVP) e também demonstraram que característica de memória WORM eram observadas para razões PVP:negro de fumo iguais a 1:1.

Outro tipo de estrutura de carbono que pode ser preparada de forma simples e com baixo custo é a esfera sólida de carbono^[49]. Vários grupos de pesquisa vêm trabalhando na síntese, na caracterização e em possíveis aplicações para tais esferas^[50], e a utilização dessas esferas na construção de dispositivos eletrônicos, tais como memórias WORM^[51,52] e sensores^[53,54] já foi demonstrada. A preparação de esferas de carbono incorporando impurezas com valência maior e menor que aquela do carbono também é relativamente simples, e esferas de carbono dopadas com nitrogênio e com boro já foram preparadas^[49,55-57]. Assim, a utilização destas esferas em dispositivos eletrônicos possibilita o estudo do efeito destas impurezas.

Diante disso, as memórias orgânicas do tipo WORM estão mais próximas de aplicações no mercado, uma vez que seus concorrentes (CDs, DVDs, etc), não apresentam parâmetros de desempenho tão difíceis de serem alcançados e a possibilidade de aplicações de baixo custo garantiria sua competitividade em áreas onde as memórias tipo WORM atuais não podem ser utilizadas.

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos – Memória Orgânica WORM

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, os métodos de limpeza do substrato, os parâmetros utilizados para a preparação dos filmes finos poliméricos e os métodos utilizados na deposição dos eletrodos e na construção dos dispositivos de memórias WORM. Serão apresentadas também as técnicas utilizadas para a caracterização destas memórias.

2.1 Materiais utilizados

Os dispositivos de memórias WORM foram preparados em estrutura tipo sanduíche a partir de um compósito de esferas de carbono (*Carbon Spheres* - CS) e poli(vinil fenol) (PVP), depositados entre dois eletrodos, conforme esquema mostrado na Figura 2.1.

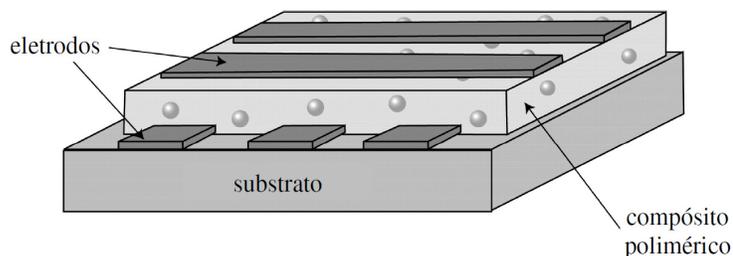


Figura 2.1 – Representação esquemática dos dispositivos de memória WORM.

O PVP (Figura 2.2(a)) utilizado para a construção da camada isolante foi adquirido da Sigma Aldrich, com peso molecular 25000 e número de referência 436224. Utilizou-se o solvente monometil éter do propileno glicol (MEPG) (Fig. 2.2 (b)) também adquirido da Sigma Aldrich com pureza $\geq 99,5\%$, referência 484431. O polímero poli(melamina-co-formaldeído) (PMF) (Figura 2.2(c)) em solução de butanol com concentração de 84% em

peso foi adquirido da Sigma Aldrich, referência 418560, e foi usado como agente de reticulação para promover a formação de uma polimerização cruzada do PVP (Figura 2.3), e assim melhorar suas propriedades elétricas de isolamento^[58].

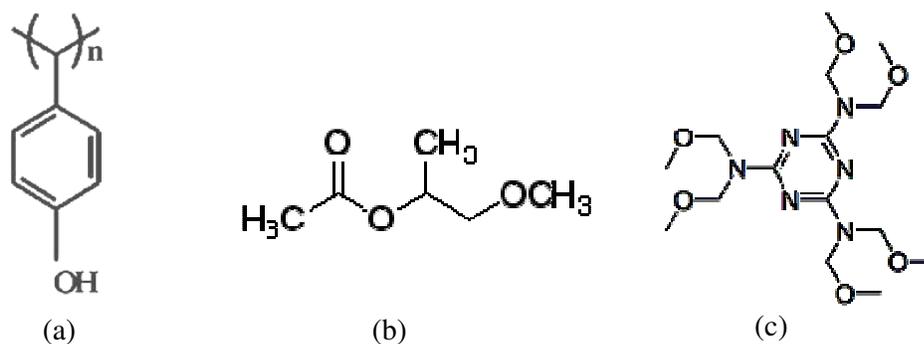


Figura 2.2 – Fórmula estrutural (a) do poli(vinil fenol); (b) monometil éter do propileno glicol e (c) poly(melamine-*co*-formaldehyde)

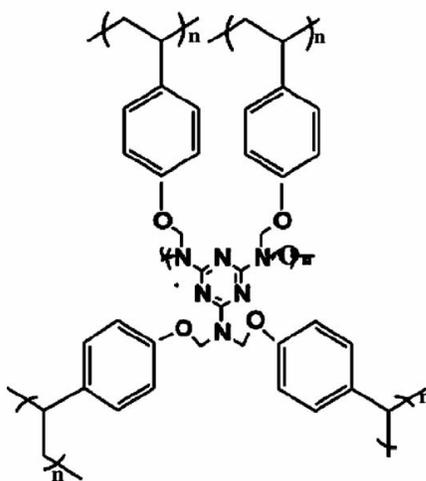


Figura 2.3 – Estrutura de redes do PVP reticulado^[58].

As esferas de carbono utilizadas foram sintetizadas no “Centre of Excellence in Strong Materials, University of the Witwatersrand, Johannesburg, África do Sul”, pelo Doutor Messai Adenew Mamo, baseado no processo reportado por Jin *et al.*^[55]. Foram sintetizadas esferas de carbono não dopadas com diâmetro médio de 124 ± 13 nm (CS1) e 215 ± 23 nm (CS2), esferas de carbono dopadas com nitrogênio (NCS) de diâmetro médio igual a 181 ± 13

nm, e esferas de carbono dopadas com boro (BCS) de diâmetro médio, 264 ± 16 nm. Na figura 2.4 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dessas esferas obtidas pelo Dr. Messai Mamo.

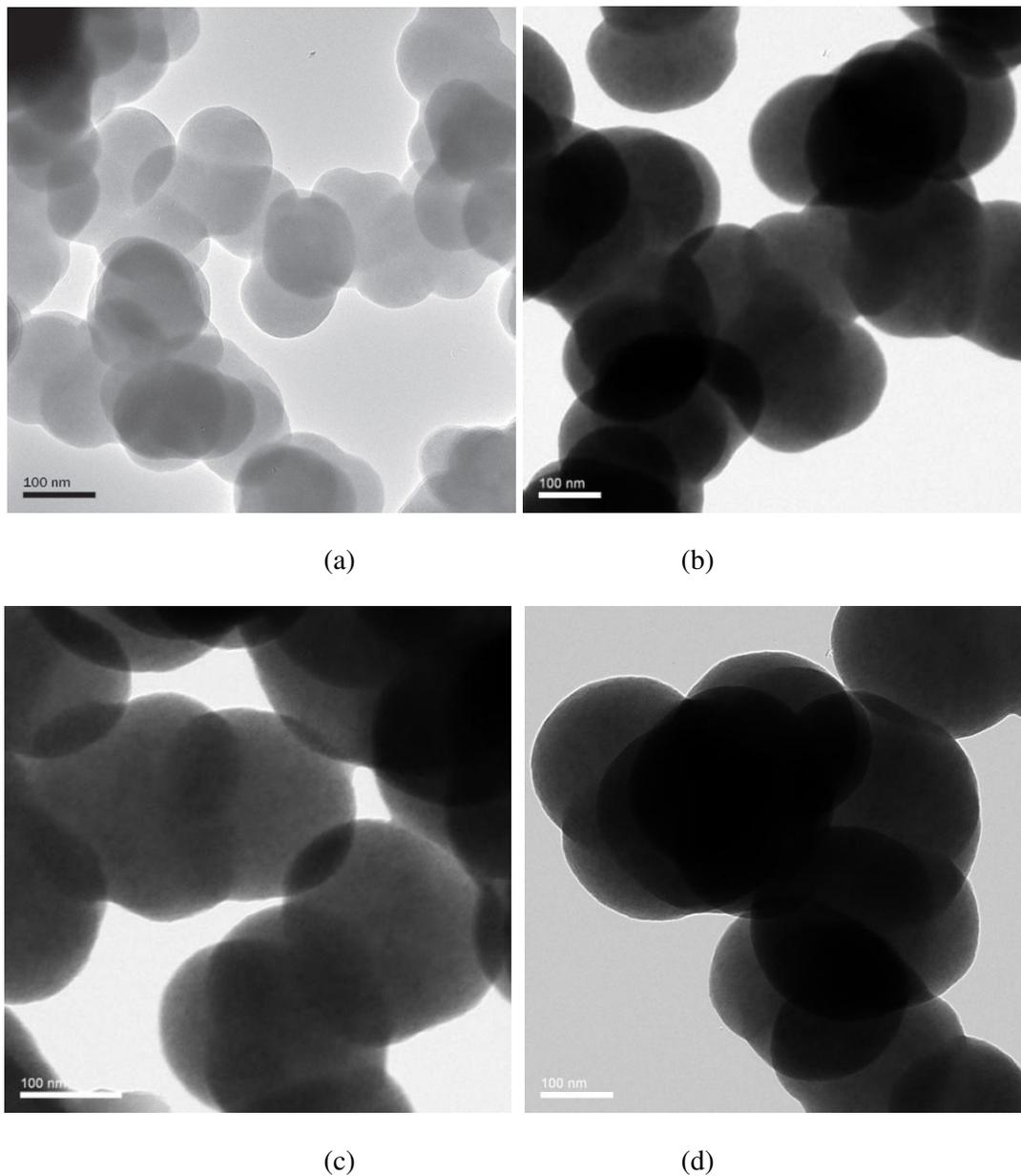


Figura 2.4 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das esferas de carbono (a) não dopadas (CS1); (b) não dopadas (CS2); (c) dopadas com nitrogênio (NCS) e (d) dopadas com boro (BCS)^[51,52].

Estas esferas apresentam uma estrutura interna compostas de uma sequência de cascas esféricas em camadas, parecido com a estrutura interna de uma cebola. O espectro Raman das esferas de carbono é mostrado na figura 2.5. Pode ser observado duas bandas uma a 1356 cm^{-1} (banda D) e outra a 1595 cm^{-1} (banda G), indicando que estas esferas apresentam natureza gráfica^[51].

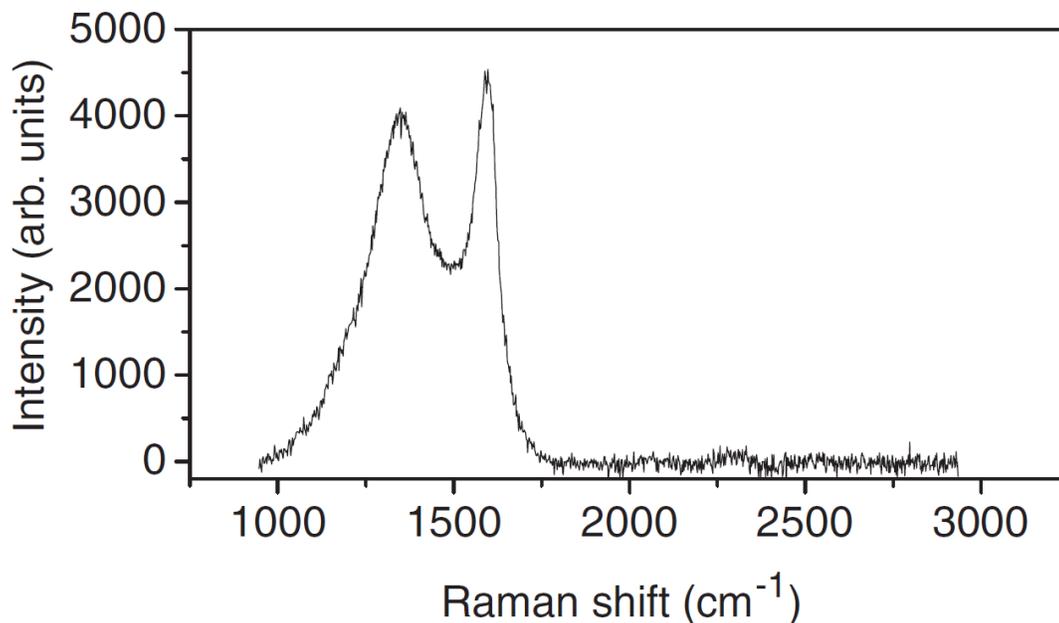


Figura 2.5 – Espectroscopia Raman das esferas de carbono não-dopadas (CS1)^[51].

Na primeira etapa foram preparadas duas soluções com concentrações de PVP iguais a 11% (solução A) e 7% (solução B) em peso, no solvente MEPG^[58-60]. Nestas duas soluções foi adicionado o agente reticulante PMF. A razão PVP:PMF foi mantida constante, igual a 2,75, em ambas as soluções. Variando a concentração da solução foi possível obter filmes de 450 nm (solução A) e 300 nm (solução B). As espessuras dos filmes poliméricos e metálicos depositados foram medidas utilizando um perfilômetro Dektak 3. Após a preparação destas soluções, esferas de carbono, CS1, foram adicionadas em quatro diferentes concentrações, 5, 10, 15 e 20%. Estas soluções foram deixadas em agitação por 3 h à temperatura ambiente. Na tabela 2.1 estão indicadas todas as soluções preparadas.

Na segunda etapa, foram preparadas somente soluções utilizando a concentração de PVP igual a 7.0 % em peso. Após a preparação destas soluções, esferas de carbono, CS2,

NCS e BCS foram adicionadas em três diferentes concentrações, 5, 10 e 15%, para cada tipo de esfera de carbono. Estas soluções foram deixadas em agitação por 3 h à temperatura ambiente. Na tabela 2.2 estão indicadas todas as soluções preparadas na segunda etapa.

Tabela 2.1 – Concentrações de PVP, PMF e CS-1 utilizadas para a preparação das amostras na primeira etapa.

Compósitos	Esferas de Carbono		
	PVP (peso/peso %)	PMF (peso/peso %)	[CS-1]/[PVP+PMF] (peso/peso %)
PVP-A	11.0	4.0	0
CS1A-05	11.0	4.0	5
CS1A-10	11.0	4.0	10
CS1A-15	11.0	4.0	15
CS1A-20	11.0	4.0	20
PVP-B	7.0	2.5	0
CS1B-05	7.0	2.5	5
CS1B-10	7.0	2.5	10
CS1B-15	7.0	2.5	15
CS1B-20	7.0	2.5	20

Na preparação das soluções foi utilizada uma micropipeta para determinar o volume dos solventes e uma balança de precisão Microtec HR-202 para determinação da massa dos polímeros e demais materiais.

Tabela 2.2 – Concentrações de PVP, PMF e dos diferentes tipos de esferas de carbono utilizadas para a preparação das amostras na segunda etapa.

Compósitos	Esferas de Carbono		
	PVP concentr. (peso/peso %)	PMF concentr. (peso/peso %)	[CS]/[PVP+PMF] (peso/peso %)
CS2-05	7.0	2.5	5
CS2-10	7.0	2.5	10
CS2-15	7.0	2.5	15
BCS-05	7.0	2.5	5
BCS-10	7.0	2.5	10
BCS-15	7.0	2.5	15
NCS-05	7.0	2.5	5
NCS-10	7.0	2.5	10
NCS-15	7.0	2.5	15

2.2 Preparação dos dispositivos de memória WORM

Na construção dos dispositivos a interface substrato/polímero desempenha um papel fundamental nas características morfológicas e elétricas dos dispositivos. Assim a limpeza cuidadosa dos substratos deve ser realizada antes da deposição dos filmes poliméricos.

Para a fabricação das memórias foram utilizados como substrato lâminas de vidro. As dimensões das lâminas utilizadas foram de $1,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$. Para a limpeza, primeiramente estas lâminas foram colocadas em um béquer com acetona e agitadas em banho ultrassônico por 20 min para a remoção de sujeira e de gordura. Em seguida elas foram colocadas em um béquer com isopropanol e agitadas em banho ultrassônico por 20 min para remoção de resíduos de acetona. Após esta etapa as lâminas são enxaguadas com água ultra pura para remoção de resíduos de isopropanol. Então estas lâminas são colocadas em uma solução de ácido

sulfúrico (H_2SO_4) + ácido nítrico (HNO_3) na concentração 1:1 durante 20 min para remoção de eventuais contaminantes orgânicos. Por último as lâminas são enxaguadas em água ultra pura e secas utilizando uma pistola de ar comprimido.

Existem vários métodos de preparação de filmes poliméricos finos e homogêneos como, centrifugação, imersão, simples evaporação, entre outros. Neste trabalho o método utilizado foi a centrifugação. Na Figura 2.6 é mostrado um esquema representativo do procedimento experimental utilizado para a deposição dos filmes poliméricos. Neste método uma solução do polímero é depositada sobre um substrato devidamente limpo. Por meio de centrifugação, o excesso de solução sobre o substrato é removido, resultando em um filme polimérico cuja espessura depende principalmente da concentração da solução utilizada e da velocidade de rotação do substrato^[61].

Os eletrodos metálicos utilizados para a construção dos dispositivos foram depositados utilizando a técnica de evaporação. Os eletrodos foram depositados a pressão de aproximadamente 4×10^{-6} torr, utilizando cadinhos de tungstênio. Alguns cuidados foram tomados para que, durante a deposição dos eletrodos sobre os filmes poliméricos, não houvesse a degradação do material orgânico, uma vez que a temperatura de evaporação dos metais utilizados é elevada. O primeiro cuidado foi utilizar um anteparo para proteger o filme polimérico durante a primeira etapa do processo de evaporação, quando partículas contaminantes são evaporadas. Somente quando o material está em seu estado líquido e começa a evaporar, o anteparo pode ser removido e então o material do eletrodo é depositado sobre o filme polimérico. Para a deposição dos eletrodos foi feita uma calibração, tanto da distância entre o cadinho e o substrato, quanto da massa de metal utilizada, possibilitando assim a obtenção de eletrodos com aproximadamente 100 nm de espessura.

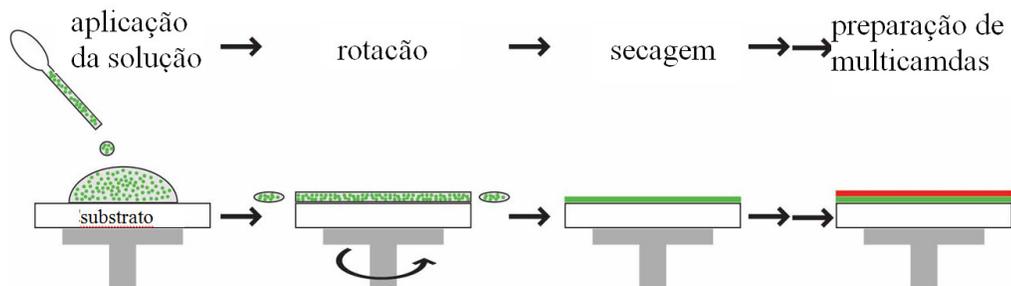


Figura 2.6 – Esquema representativo do procedimento experimental do método de centrifugação.

Os dispositivos de memória foram construídos utilizando um substrato de vidro devidamente limpo, seguindo o procedimento descrito acima. Neste substrato foram depositados eletrodos de alumínio com 2 mm de largura e 100 nm de espessura. Em seguida os filmes dos compósitos PVP-CS foram depositados por centrifugação utilizando velocidade de rotação constante de 2000 rpm durante 60 s. Após a formação dos filmes as amostras foram colocadas em uma estufa à temperatura de 200 °C por 1 h para a realização do processo de reticulação^[58-60]. Após este processo, eletrodos de Au ou de Al, de largura 2 mm e espessura 100 nm, foram depositados sobre os filmes do compósito, a fim de estudar o efeito da utilização de diferentes eletrodos.

Na Figura 2.7(a) é apresentado um esquema da secção transversal do dispositivo. Cada amostra é composta de quatro dispositivos, formados pela intercessão do eletrodo inferior com o eletrodo superior (Fig. 2.7(b)), sendo assim cada dispositivo possui uma área ativa de 4 mm². Na primeira etapa foram construídas quatro amostras para cada um dos 10 compósitos apresentados na tabela 2.1, resultando 16 dispositivos para cada compósito. Na segunda etapa, foram construídas oito amostras para cada um dos 9 compósitos apresentados na tabela 2.1, resultando 32 dispositivos para cada compósito.

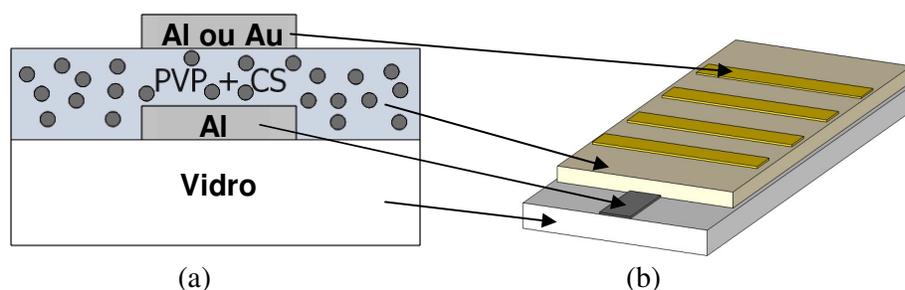


Figura 2.7 – (a) Representação esquemática da secção transversal do dispositivo construído e (b) Esquema ilustrativo da memória WORM.

2.3 Caracterização por microscopia ótica do filme de PVP

As medidas de microscopia ótica dos filmes poliméricos de PVP e do PVP reticulado foram feitas no LabNano - UFPR, utilizando um microscópio ótico modelo Olympus BX51, com resolução de 1 µm para aumento de 1000 vezes.

2.4 Caracterização por microscopia confocal do filme de PVP:CS

Para tentar observar a dispersão das esferas de carbono nos compósitos PVP:CS, foram feitas medidas de microscopia confocal destes compósitos no Departamento de Engenharia Mecânica - UFPR, utilizando um microscópio confocal a laser modelo Olympus LEXT OLS4000, que permite a obtenção de medidas em três dimensões e tem resolução 10 nm para aumento de 17000 vezes.

2.5 Caracterização elétrica dos dispositivos de memória

A caracterização elétrica das memórias WORM foi feita através da medida de curvas de densidade de corrente em função da tensão ($J-V$), medidas de estabilidade elétrica e medidas dos tempos de resposta nos processos de gravação. Para a medida de curvas $J-V$ foi utilizado uma fonte dual (dois canais) programável Keithley 2602. Esta fonte permite aplicação de tensão de -40 a 40 V e leitura de correntes na faixa 1 pA até 3 A. Para o controle desta fonte foi utilizado um programa em linguagem LabVIEW que faz a varredura da tensão entre os eletrodos de alumínio e de ouro (ou alumínio), desde um valor inicial até um valor final, e mede a corrente que flui pelo sistema em função desta tensão, conforme figura 2.8. Foi utilizado passos de tensão de 10 mV e tempo de espera para leitura da corrente de 300 ms.

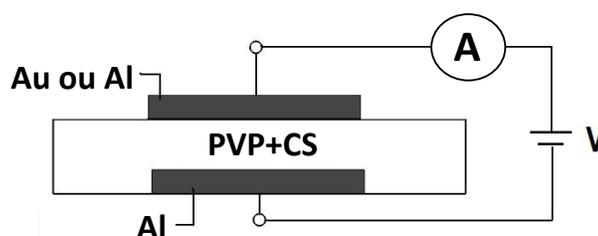


Figura 2.8 – Esquema de medidas utilizado para caracterizar as memórias WORM.

Para a medida da estabilidade foi utilizada a fonte dual programável Keithley 2602, onde um programa em linguagem LabVIEW controla a aplicação de uma ddp a cada 10 min, durante 24 horas, entre os eletrodos e mede a corrente elétrica através da memória.

O tempo de resposta foi determinado aplicando-se um pulso de tensão sobre um resistor em série com a memória e medindo-se a queda de tensão no resistor (Figura 2.9). Utilizou-se para isto um gerador de pulsos Agilent 81101A de 50 MHz. Para medir a queda de tensão sobre o resistor foi utilizado um osciloscópio Agilent DSO 6104A de 10 GHz.

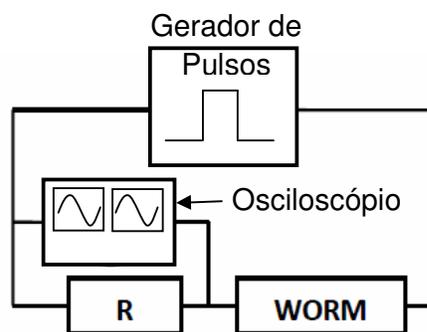


Figura 2.9 – Esquema de medidas utilizado para determinar os tempos de respostas das memórias WORM.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão - Memória Orgânica WORM

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização elétrica dos dispositivos de memórias orgânicos construídos a partir de um compósito de PVP e esferas de carbono. Serão discutidos os resultados para dispositivos preparados com diferentes tipos de esferas de carbono e compósitos com diferentes concentrações.

3.1 Imagens de microscopia ótica dos filmes de PVP e PVP reticulado

A microscopia ótica dos filmes de PVP e PVP reticulado é mostrada na figura 3.1. Como os parâmetros envolvidos na deposição, tais como velocidade de rotação e a concentração utilizada foram seguidos da literatura^[117], já era esperado filmes sem variações bruscas de espessura, como confirmado pela microscopia ótica.

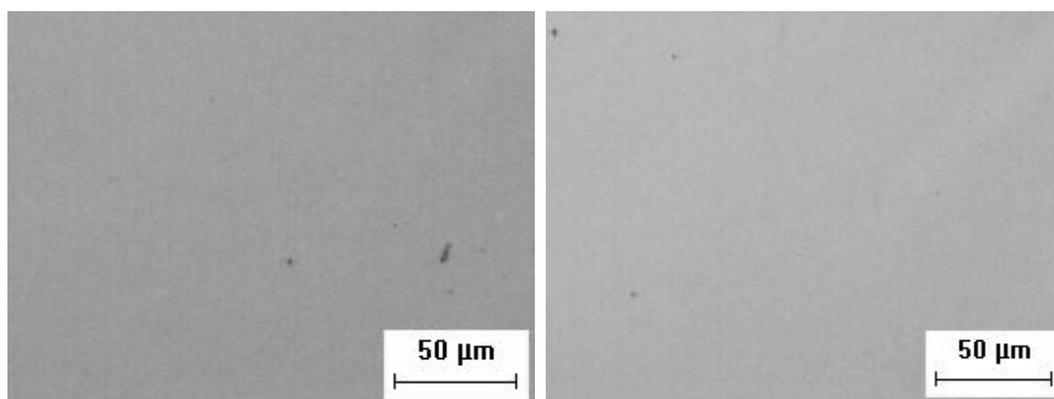


Figura 3.1 – Filme de (a) PVP e (b) PVP reticulado, depositados sobre vidro utilizando velocidades de rotação de 2000 rpm durante 1 min.

3.2 Curvas $J - V$ dos compósitos CPVP/CS1

Para a investigação das propriedades elétricas dos compósitos PVP/CS-1 utilizou-se medidas $J-V$, a fim de identificar os efeitos da aplicação de uma tensão na condutividade dos compósitos. Na figura 3.2a é apresentada a curva $J-V$ do dispositivo Al/CS1A-10/Au. Pode-se observar no gráfico que o dispositivo apresentou dois estados de condutividade, caracterizando assim uma biestabilidade elétrica. Durante a 1ª varredura o dispositivo se encontra em um estado de baixa condutividade (estado *OFF*). Com o aumento da tensão aplicada até -2 V, a densidade de corrente, J , aumentou gradativamente permanecendo na faixa de $10^{-9} - 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Durante a 2ª varredura, quando a tensão aplicada vai de 0 a -5 V, a densidade de corrente aumentou gradativamente até aproximadamente -4 V e então subitamente mudou para valores na faixa de $10^{-4} - 10^0 \text{ A/cm}^2$, correspondente a um estado de alta condutividade (estado *ON*). Portanto, é possível identificar uma tensão crítica de transição, V_T , na qual o dispositivo transitou de um estado de baixa condutividade para um estado de alta condutividade. Durante a 3ª varredura, de -5 V a +5 V, o dispositivo permaneceu no estado de alta condutividade, indicando assim um comportamento de memória irreversível, do tipo WORM. O mesmo efeito ocorreu quando tensões positivas foram aplicadas, como pode ser visto na figura 3.2b.

Na figura 3.3 é apresentada a curva $J-V$ para o dispositivo Al/CS1A-10/Al. Pode-se observar que o uso do alumínio como eletrodo superior não alterou o funcionamento do dispositivo, que continuou a apresentar o efeito de memória. Quantitativamente, a tensão de transição apresentada pelo dispositivo preparado com eletrodo superior de alumínio continuou por volta de -4 V. Entretanto, a razão I_{ON}/I_{OFF} , para $V = -1 \text{ V}$, do dispositivo preparado com eletrodo superior de alumínio é de aproximadamente 10^4 , significativamente menor que aquela do dispositivo preparado com eletrodo superior de ouro, aproximadamente 10^6 . Uma possível razão para isso seria a oxidação do alumínio sobre a superfície do compósito, uma vez que a rugosidade do compósito é alta e conseqüentemente o eletrodo de alumínio terá uma grande área superficial.

Diante disso, os demais dispositivos construídos com diferentes concentrações de esferas de carbono e com espessura menor foram preparados apenas com eletrodos superiores de ouro.

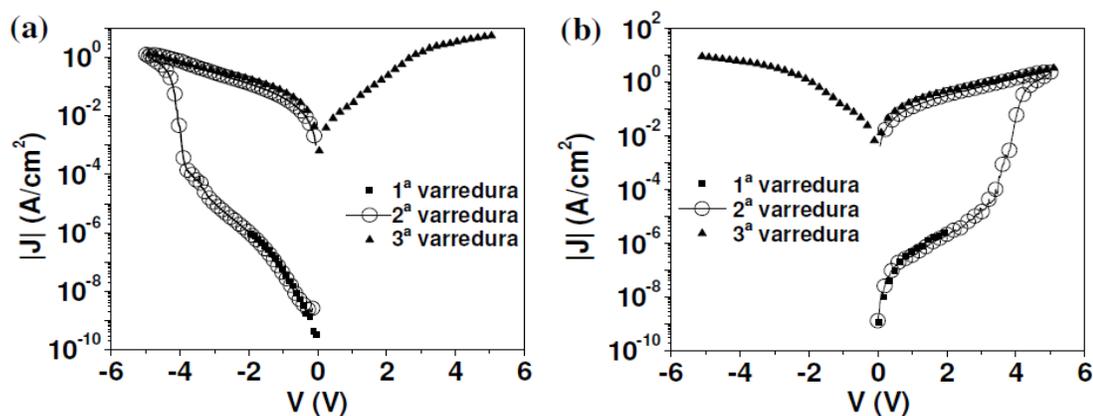


Figura 3.2 – Curvas J - V do dispositivo Al/CS1A-10/Au: (a) para tensões negativas; (b) para tensões positivas.

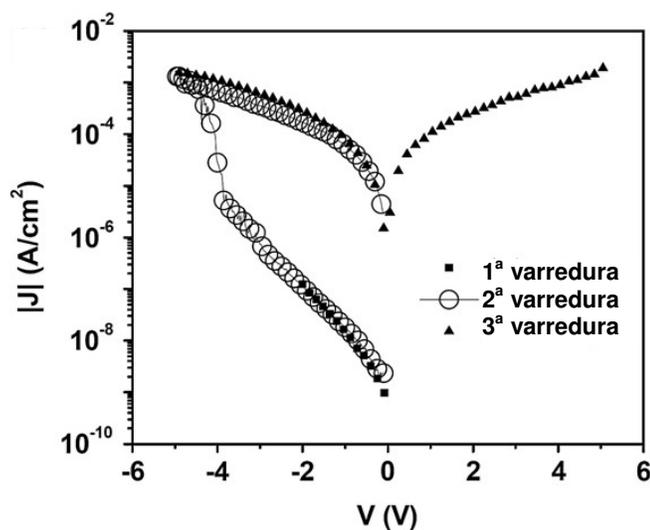


Figura 3.3 – Curva J - V do dispositivo Al/CS1A-10/Al.

A curva J - V dos dispositivos preparados apenas com o polímero PVP reticulado utilizando duas espessuras diferentes, sem a presença de esferas de carbono, é apresentada na figura 3.4. Estes dispositivos apresentaram baixa condutividade durante toda a faixa de tensão investigada, indicando assim que o efeito de memória obtido é devido a presença das esferas de carbono nos compósitos poliméricos preparados. Observa-se que, para as duas diferentes soluções utilizadas, PVP-A e PVP-B, que resultaram na produção de filmes com espessuras de 450 e 300 nm respectivamente, os dispositivos não apresentaram nenhum tipo de transição para tensões variando de -20 até 20 V.

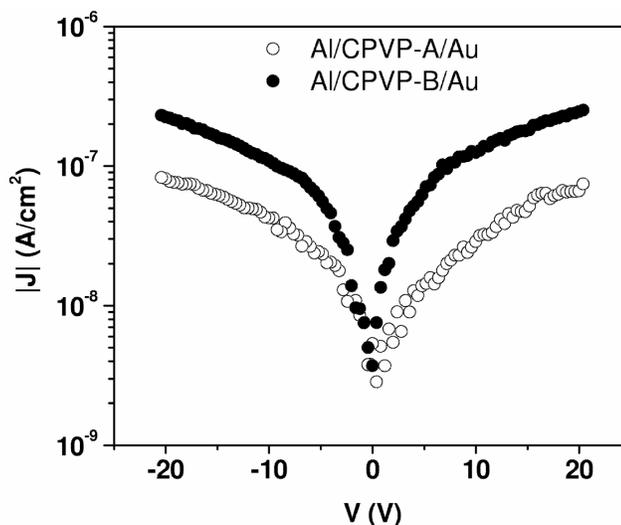


Figura 3.4 – Curva J - V do dispositivo Al/CPVP-A/Au e Al/CPVP-B/Au.

Dispositivos com diferentes concentrações de esferas de carbono foram preparados para a investigação do efeito da sua concentração nas características das memórias. Observa-se na figura 3.5(a) que o comportamento dos dispositivos, para todos os valores de concentrações investigados, foi qualitativamente similar. Estes apresentaram em todos os casos dois estados de condutividade distintos. Contudo, algumas características elétricas da memória foram alteradas em função da concentração de esferas nos compósitos.

Na figura 3.5(a) pode-se observar que V_T apresentou uma variação de aproximadamente 0.5 V para os dispositivos de diferentes concentrações de esferas. Porém esta variação está dentro da margem de erro obtida para diferentes dispositivos. Considerando as densidades de correntes nos estados *OFF* e *ON*, verificou-se que estas dependem da concentração de esferas de carbono no compósito. O aumento da concentração de esferas para 15 e 20%, acarretou um aumento de J no estado *OFF*. Por outro lado, a diminuição da concentração de esferas para 5% levou a uma diminuição de J no estado *ON*. Esta variação de J com a concentração de esferas de carbono produziu uma variação de aproximadamente duas ordens de grandeza na razão I_{ON}/I_{OFF} dos dispositivos. Como consequência, o maior valor de razão I_{ON}/I_{OFF} foi obtido para o compósito com concentração igual a 10%, aproximadamente 5×10^6 .

Para se verificar o efeito da espessura dos filmes nas propriedades elétricas da memória – V_T e a razão I_{ON}/I_{OFF} – construíram-se dispositivos mais finos, utilizando para isto soluções menos concentradas de PVP reticulado. Ao se comparar dispositivos com diferentes

espessuras, observou-se que os dispositivos com espessura de 300 nm (Fig. 3.5(a)) continuaram a apresentar o efeito de memória qualitativamente similar àquele apresentado pelos dispositivos de 450 nm (Fig. 3.5(b)). Entretanto, o valor de tensão crítica, na qual ocorreu a transição do estado *OFF* para o estado *ON*, variou de ~ -4 para ~ -2 V.

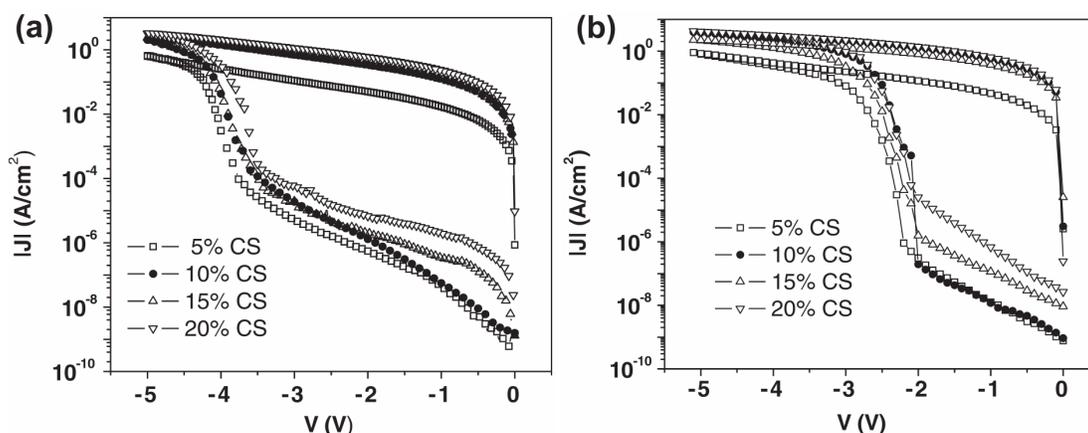


Figura 3.5 – Curva *J-V* dos dispositivos: (a) Al/CS1A(450 nm)/Au e (B) Al/CS1B(300 nm)/Au para diferentes concentrações de esferas de carbono.

Em relação às densidades de corrente nos estados *ON* e *OFF* dos dispositivos de menor espessura pode-se identificar um comportamento semelhante àquele apresentado pelos dispositivos mais espessos. Novamente verificou-se que o dispositivo com concentração de esferas igual a 10% resultou num maior valor de razão I_{ON}/I_{OFF} da ordem de 5×10^7 . Uma pequena variação de V_T também ocorreu em função das concentrações nestes dispositivos, porém esta variação está mais uma vez dentro da margem de erro obtida para diferentes dispositivos.

De acordo com estes resultados a variação da espessura dos filmes e do eletrodo superior possibilitou fazer o controle de V_T e da razão I_{ON}/I_{OFF} dos dispositivos de uma maneira bastante simples, constituindo-se uma vantagem ao se considerar processos de produção em larga escala. Além do mais o baixo valor de V_T , da ordem de 2 V, e a alta razão I_{ON}/I_{OFF} , da ordem de 10^7 , são características elétricas suficientes para permitir a integração destes aos dispositivos eletrônicos convencionais, sem a necessidade da utilização de processos sofisticados, que acarretariam aumento de custos.

A Figura 3.6 mostra o efeito da temperatura no processo de escrita (transição do estado *OFF* para o estado *ON*) do dispositivo de memória. Verificou-se que ocorre uma pequena variação da tensão de transição quando o dispositivo é operado a temperatura de 70 °C e a razão I_{ON}/I_{OFF} permanece praticamente a mesma. Assim é possível afirmar que temperaturas até 70 °C não alteram significativamente o funcionamento do dispositivo.

Também foram construídos dispositivos com concentrações de esferas de carbono maiores que 20%, porém a maioria dos dispositivos apresentou alta condutividade logo na primeira varredura das curvas $J - V$, não apresentando transição de estados. Isto deve ser uma indicação de que existe um limiar de percolação a partir do qual as esferas entram em contato e formam caminhos condutores. Para os dispositivos com concentrações de esferas igual e menores que 20% estas esferas devem estar separadas umas das outras e separadas dos eletrodos por uma camada polimérica isolante. Em um determinado campo elétrico crítico esta camada isolante é rompida ou degradada uma vez que a densidade de corrente local, no ponto de maior proximidade entre duas esferas ou entre uma esfera e o eletrodo, é muito elevada. Esta densidade de corrente é bem maior que a densidade de corrente média, que em alguns casos chega a 1 A/cm², correspondendo a 2 W/cm², no estado *ON*. Isto levaria a temperaturas muito elevadas causando possivelmente a degradação da camada polimérica isolante entre as esferas de carbono de forma a ocorrer uma sinterização destas esferas, o que explica a irreversibilidade destes dispositivos. Assim, pode-se dizer que o processo de escrita ocorre devido à criação de filamentos condutores entre as esferas^[62].

Uma outra indicação para isto é que durante o processo de escrita, quando uma tensão maior que 5 V é aplicado, é possível observar pequenas faíscas, que devem ocorrer no momento em que as esferas se tocam e a densidade de corrente aumenta bruscamente.

Tanto a espessura do compósito quanto a espessura da camada polimérica entre as esferas são proporcionais às concentrações das soluções poliméricas utilizadas. Então, é de se esperar que um campo elétrico crítico menor fosse necessário para a formação destes filamentos quando dispositivos são preparados com soluções menos concentradas. Justificando assim a variação da tensão crítica quando soluções poliméricas de diferentes concentrações são utilizadas. É possível que não só uma camada polimérica isolante se forme entre as esferas, mas também que, devido a temperatura de 200 °C utilizada no processo de reticulação do filme polimérico, ocorra a formação de ligações químicas entre o polímero e as esferas. Esta hipótese não foi investigada, porém deve ser considerada uma vez que não existe uma relação de proporcionalidade simples entre a tensão crítica e a espessura do filme.

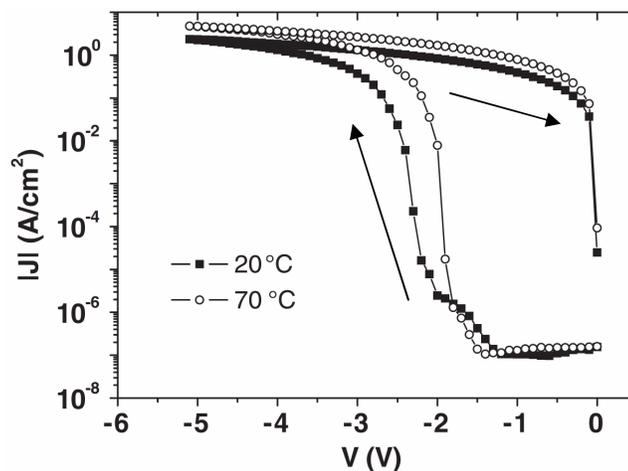


Figura 3.6 – Curva J - V de dois dispositivos Al/CS1B-10/Au medidos a diferentes temperaturas.

3.3 Curvas $J - t$ dos compósitos CPVP/CS-1

Para caracterizar o comportamento das memórias no tempo, curvas de J como função do tempo, t , ($J - t$) foram medidas. Estas curvas permitem estudar a estabilidade destes dispositivos ao longo do tempo e são fundamentais para caracterização de um dispositivo de memória. Na Figura 3.7 é apresentado o comportamento do dispositivo durante os processos de leitura e escrita. Pode-se notar que a tensão de transição serve como o limite inferior da tensão aplicada durante o processo de escrita, e serve como limite superior da tensão aplicada no processo de leitura, ou seja, deve-se aplicar tensões maiores que V_T para escrever uma informação na memória (alterar o estado de *OFF* para *ON*) e uma tensão menor que V_T para se ler o estado em que a memória se encontra (*ON* ou *OFF*). Assim, utilizou-se pulsos de tensão de 1s para a execução destes processos, sendo que para a operação de leitura a tensão aplicada foi de -1 V e para a operação de escrita foi de -5 V. Assim demonstrou-se que este dispositivo apresentam propriedades que permitem sua utilização na codificação dos estados “0” (estado *OFF*) e “1” (estado *ON*) permitindo a aplicação da álgebra booleana. Isto permitiria, por exemplo, sua utilização como identificadores tais como códigos de barra, onde a informação seria lida eletronicamente através da corrente que flui pelos diferentes dispositivos.

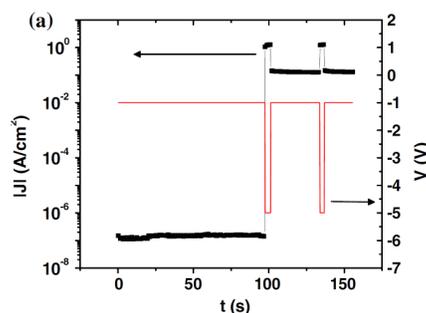


Figura 3.7 – Curva J - t do dispositivo Al/CS1A-05/Au durante o processo de leitura (-1 V) no estado *OFF*, durante e depois da aplicação do pulso de escrita (-5 V) e leitura da corrente no estado *ON*.

Para se verificar a estabilidade destes dispositivos e sua confiabilidade, foram feitos testes de leitura durante 24 horas, aplicando-se pulsos de 1s de duração com tensão igual a 1 V (inserção da Figura 3.8(a)) a cada 10 min, resultando em 144 ciclos de leitura. Estes resultados são apresentados na figura 3.8(a) e 3.8(b) para os estados *OFF* e *ON*, respectivamente. O maior valor de densidade de corrente corresponde à medida durante o processo de leitura (-1 V) e a curva para valores menores correspondem à medida da corrente quando 0 V são aplicados, provenientes de ruídos. Embora tenha ocorrido uma diminuição de 50% da densidade de corrente no estado *ON*, essa variação não acarretaria problemas na diferenciação dos estados *ON* e *OFF*, portanto pode-se dizer que os dispositivos se apresentaram estáveis durante as medidas.

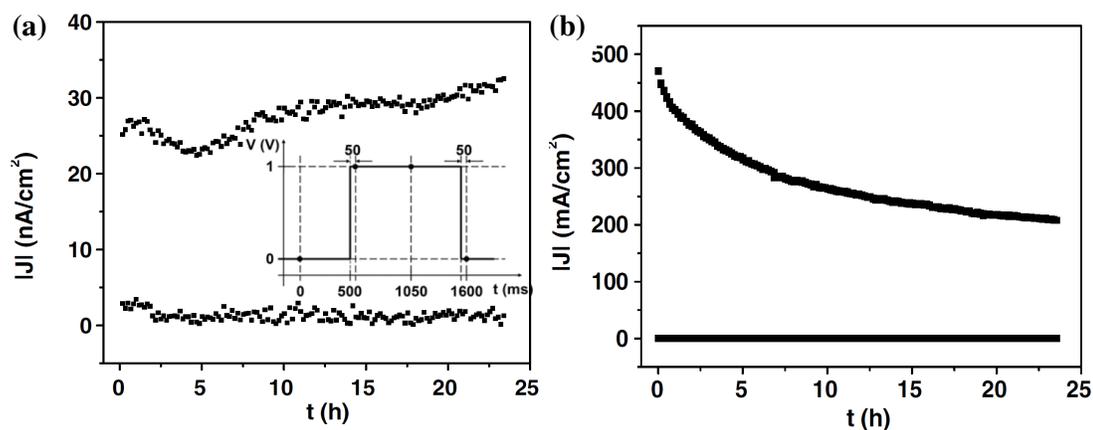


Figura 3.8 – (a) Medida da densidade de corrente aplicando-se pulsos de leitura a cada 10 min para o dispositivo Al/CS1B-10/Au no estado *OFF* (inserção: forma do pulso indicando as quatro medidas feitas durante cada pulso, como círculos preenchidos). (b) Mesma medida que em (a) para o estado *ON*.

O decaimento da densidade de corrente no estado *ON* segue um decaimento exponencial simples com constante de tempo de 7 horas. Pode-se ressaltar que um pulso de 1 s é bastante longo se tratando de dispositivos de memórias, o que pode acelerar a degradação do dispositivo no estado *ON*. Este tempo de leitura foi utilizado devido ao equipamento utilizado limitar o tempo mínimo de leitura.

3.4 Curvas *J – V* dos compósitos CPVP/CS2, CPVP/NCS e CPVP/BCS

Com a intenção de se comparar o efeito causado pela dopagem das esferas de carbono nos dispositivos de memória, foram construídos dispositivos utilizando esferas dopadas com nitrogênio, esferas dopadas com boro e também esferas de carbono não dopadas. Porém, estas últimas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento das esferas dopadas, procedimento este que foi diferente daquele utilizado na preparação das primeiras esferas não dopadas (CS1). Assim as esferas não dopadas, preparadas nesta segunda etapa, apresentaram diâmetro médio de 215 ± 23 nm, sendo assim maiores que as esferas preparadas na primeira etapa, com diâmetro médio de 124 ± 13 nm.

A partir da Figura 3.9 observa-se que os dispositivos preparados com esferas de carbono dopadas apresentaram comportamento similar àquele preparado com esferas não dopadas. Em todos os casos, dois estados distintos de condutividade foram observados. As tensões de transição permaneceram em torno de 2 V para os dispositivos construídos com as diferentes esferas. Entretanto, foi possível identificar uma variação das densidades de correntes nos estados *OFF* e *ON* para os diferentes tipos de esferas de carbono utilizados, o que levou a uma variação na razão I_{ON}/I_{OFF} . Foi utilizado neste gráfico tensões positivas, uma vez que a polaridade não influenciou no processo de caracterização.

Embora não haja possibilidade de se fazer a varredura *J – V* para o mesmo dispositivo duas vezes, a tendência das densidades de correntes para diferentes dispositivos foi a mesma quando uma média de 32 dispositivos de mesma composição foi analisada, como pode ser observado na Figura 3.10.

De acordo com os resultados da Figura 3.9 e da Figura 3.10, os dispositivos preparados com BCS apresentaram a maior razão I_{ON}/I_{OFF} , medido a tensão de 1 V, aproximadamente 1×10^7 . Foram construídos dispositivos com concentrações de 5, 10 e 15% para cada um dos três tipos de esferas. Nos dispositivos preparados com esferas não dopadas,

quando a concentração aumentou de 5% para 10%, a razão I_{ON}/I_{OFF} não mudou significativamente. Contudo, aumentando para 15% a razão I_{ON}/I_{OFF} foi reduzida por um fator de 10 devido a um aumento das correntes no estado OFF. Considerando os dispositivos preparados com BCS, a razão I_{ON}/I_{OFF} dos dispositivos preparados com concentrações de 5% foi 10 vezes menor que os de 10 e 15%, que permaneceram na mesma ordem (10^7). Os dispositivos preparados com NCS apresentaram uma maior variação da razão I_{ON}/I_{OFF} com a concentração, onde esta diminuiu três ordens de grandeza quando a concentração aumentou de 5% para 15%. Isto está relacionado a um aumento brusco das correntes no OFF para estas concentrações. Como pode ser visto na figura 3.10b a variação das correntes no estado ON foi relativamente pequena para todas as concentrações, indicando que a boa razão I_{ON}/I_{OFF} está mais relacionada as pequenas correntes obtidas nos estados OFF.

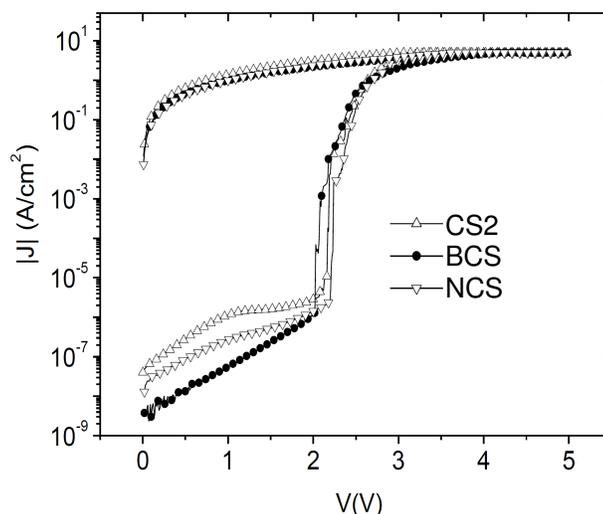


Figura 3.9 – Curva J - V de dispositivos preparados com diferentes esferas de carbono e concentrações de 10% em peso.

Para explicar as variações da razão I_{ON}/I_{OFF} , deve-se recorrer à duas variáveis, a primeira sendo o diâmetro das esferas e a segunda suas diferentes condutividades. Levando-se em consideração a diferença do diâmetro das esferas de carbono não dopadas utilizadas na primeira e segunda etapas, existe uma indicação de que para estas esferas não dopadas um menor diâmetro implicou em uma maior razão I_{ON}/I_{OFF} nos dispositivos de memória, devido a uma menor corrente I_{OFF} . Entretanto, a tendência observada para os dispositivos construídos com esferas de carbono dopadas levou a uma conclusão contrária. Isto porque os dispositivos

preparados com BCS apresentaram o maior valor de razão I_{ON}/I_{OFF} e estas esferas tem o maior diâmetro entre todos os tipos de esferas utilizadas.

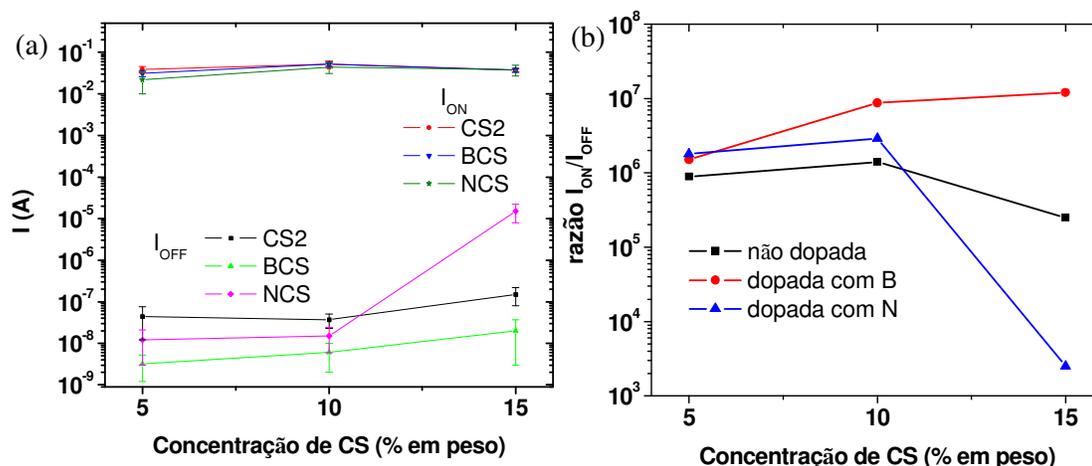


Figura 3.10 – (a) Correntes no estado OFF (I_{OFF}) e no estado ON (I_{ON}) com os respectivos desvios padrão. (b) Razão I_{ON}/I_{OFF} determinada a partir do valor médio das correntes I_{ON} e I_{OFF} .

Então, pode-se dizer que o diâmetro não é a única variável a se considerar, evidenciando que as propriedades dos dispositivos são alteradas pela dopagem destas esferas de carbono. Uma possível causa seria a diferença da condutividade destas esferas, uma vez que já foi observado que esferas de carbono não dopadas apresentam condutividade maior que aquelas dopadas com boro^[63]. Assim, seria necessário um estudo mais detalhado utilizando tanto esferas de diâmetros menores quanto maiores que aqueles utilizados para se ter uma proposta definitiva do efeito do diâmetro nas características físicas dos dispositivos.

Para tentar entender o motivo destas variações nas correntes, foi utilizado uma técnica de microscopia confocal a laser, com o intuito de verificar a distribuição morfológica destas esferas de carbono no compósito PVP:CS. Como pode ser visto na figura 3.11, as esferas de carbono não estão dispersas uniformemente no filme, apresentando regiões com aglomerados. Estes aglomerados fazem com que ocorra uma diferença na concentração e conseqüentemente na densidade de corrente para dispositivos nominalmente similares. Então processos de dispersão melhores devem ser utilizados a fim de se obter uma distribuição mais homogênea destas esferas.

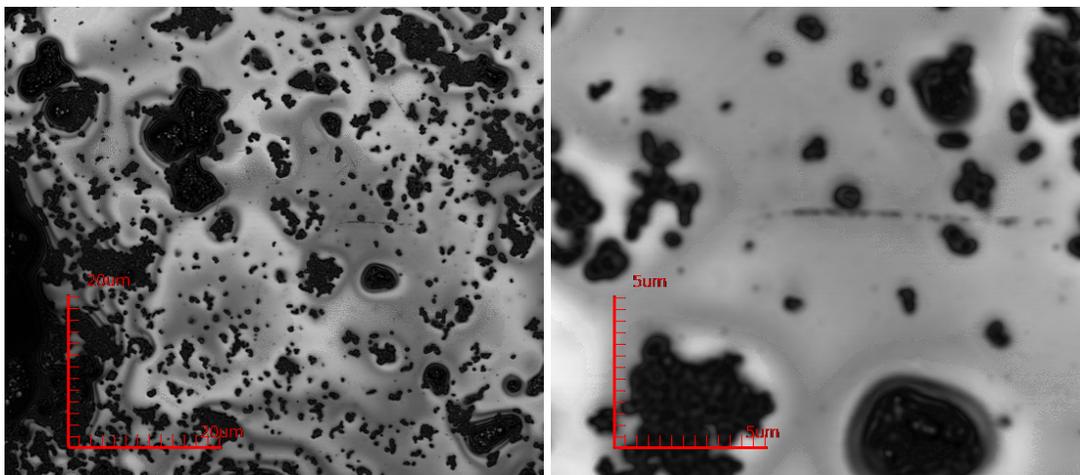


Figura 3.11 – Microscopia confocal do dispositivo Al/CS2-10/Au com diferentes escalas (a) 20 μm e (b) 5 μm .

3.5 Curvas $J - t$ dos compósitos CPVP/CS2, CPVP/NCS e CPVP/BCS

Do ponto de vista de aplicações de um dispositivo de memória, não só a estabilidade e confiabilidade são parâmetros importantes, mas também a rapidez com que estes dispositivos podem ser operados. Esta rapidez pode ser caracterizada pelos tempos necessários para a execução dos processos de “leitura”, “escrita” e “apagamento”. Apesar destes tempos de resposta serem uma característica fundamental num dispositivo de memória, eles são negligenciados na maior parte dos trabalhos envolvendo dispositivos de memória orgânicos tipo WORM. Na literatura é possível encontrar alguns autores que discutiram estes tempos, porém de forma pouco aprofundada^[36,45,64-66]. Num dispositivo de memória WORM, dois tempos importantes que caracterizam a rapidez desta memória são o tempo de transição, t_T , correspondente ao processo de escrita que envolve a transição do estado *OFF* para o *ON* e o tempo de consolidação, t_C , necessário para consolidar o dispositivo no estado *ON*. Quanto mais rápido ocorrer o processo de transição *OFF-ON* e quanto menor o intervalo de tempo para a consolidação do estado *ON*, mais rápida será a memória.

Para medir a variação da corrente nos dispositivos de memória durante o processo de escrita, foi utilizado o circuito elétrico esquematizado na Figura 3.9. Quando a memória WORM está em seu estado de baixa condutividade (*OFF*), esta se comporta como um dielétrico colocado entre dois eletrodos, ou seja, um “capacitor”. Assim, o circuito montado

consiste de um “capacitor” (memória WORM no estado *OFF*) em série com um resistor, ou seja, um circuito RC em série, onde tanto a corrente de carga do “capacitor” quanto a queda de tensão nele devem variar exponencialmente com o tempo, como indicado na Figura 3.12(a). Entretanto, quando a memória WORM está em seu estado de alta condutividade (*ON*), esta se comporta como um resistor e a corrente passando pelo dispositivo, bem como a queda de tensão nele, comportam-se como um circuito puramente resistivo (Fig. 3.12(b)).

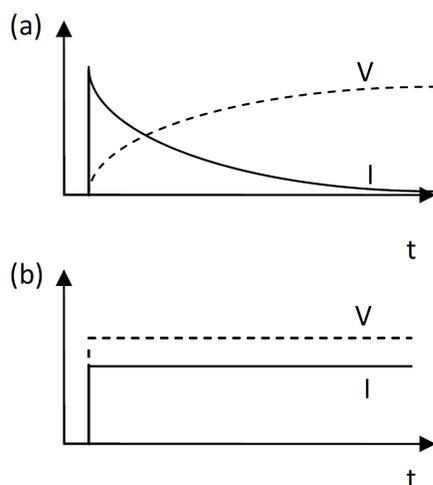


Figura 3.12 – Comportamento esperado do circuito da Fig. 3.7 para a memória WORM (a) no estado *OFF* e (b) no estado *ON*.

Na Figura 3.13 pode ser visto que quando uma sequência de pulsos de “leitura” (1 V), “escrita” (5 V) e “leitura” (1 V) é aplicada ao circuito (Fig. 3.13(a)) com um resistor, $R = 1 \text{ k}\Omega$, a corrente passando pelo dispositivo (Fig. 3.13(b)) muda de um valor pequeno (estado *OFF*), durante a “leitura”, para uma alta corrente durante a “escrita”. Após a “escrita” uma nova “leitura” indica um valor de corrente diferente (estado *ON*), caracterizando assim a transição da memória do estado de baixa condutividade (*OFF*) para o estado de alta condutividade (*ON*), como esperado para uma memória WORM.

Para caracterizar de maneira mais precisa possível o tempo de transição durante o processo de “escrita”, foi utilizado um resistor, $R = 100 \text{ }\Omega$, de forma a diminuir ao máximo a constante de tempo RC do circuito. A utilização de um resistor de menor valor não permite distinguir o sinal do ruído, devido a limitações do osciloscópio. Assim, sabendo que a

utilização de um resistor sempre irá aumentar a constante de tempo do circuito, somente foi possível estimar o limite superior para o tempo de transição.

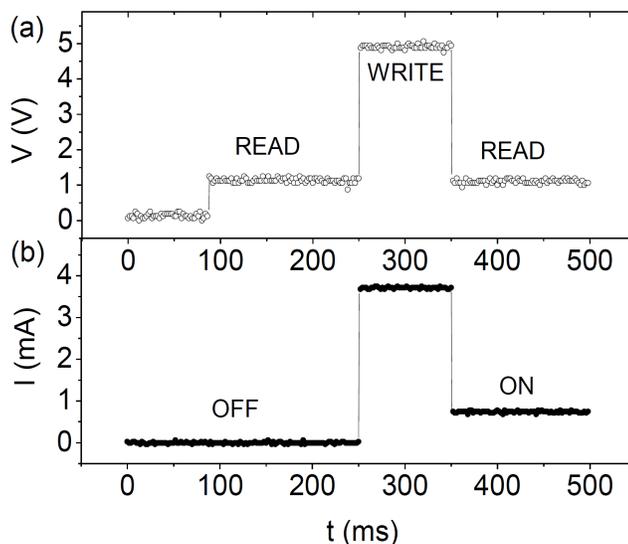


Figura 3.13 – (a) Tensão aplicada ao circuito e; (b) corrente passando pela memória WORM Al/CS2-10/Au durante o processo de “leitura”, “escrita” e “leitura” (resistor em série, $R = 1 \text{ k}\Omega$).

De acordo com a Figura 3.14(a) quando um pulso de tensão, $V = 5 \text{ V}$, é aplicado ao circuito, em $t = 0$, a corrente que passa pela memória (Fig. 3.14(b)) comporta-se como a corrente de carga do capacitor, ou seja, ela aumenta abruptamente e então decai exponencialmente, no intervalo de $t = 50 \text{ ns}$ até aproximadamente $t = 300 \text{ ns}$. Em seguida a corrente aumenta até aproximadamente 700 ns e então se estabiliza, indicando o comportamento de um circuito resistivo. Uma vez que a queda de tensão sobre a memória (Fig. 3.14(c)) atinge a tensão crítica, $\sim 2 \text{ V}$, entre 50 e 100 ns , o tempo total necessário para a ocorrer a transição do estado *OFF* para o estado *ON* é portanto menor que 650 ns . Estas medidas foram feitas para todos os compostos apresentados na Tabela 3.2 e os resultados são apresentados na Tabela 3.1.

Outro importante parâmetro a se considerar numa memória WORM é o tempo de aplicação do pulso de “escrita” necessário para a consolidação do estado *ON*, ou seja, para que o estado *ON* seja irreversível e estável. Para a investigação deste aspecto, foram utilizados trens de pulso com larguras de pulsos, t_p , diferentes. Em todos os casos o intervalo de tempo entre os pulsos foi de 100 ms . Para se estimar o tempo necessário para a consolidação do estado *ON*, t_c , estes trens de pulsos com diferentes t_p foram aplicados ao circuito da Fig. 3.7.

Foram utilizados $t_p = 1000, 500, 100, 10$ e $1\mu\text{s}$, e o tempo de consolidação foi estimado como sendo igual ao menor valor de t_p para o qual a corrente no estado *ON*, durante o processo de “leitura”, atingisse a estabilidade logo depois que o primeiro pulso fosse aplicado.

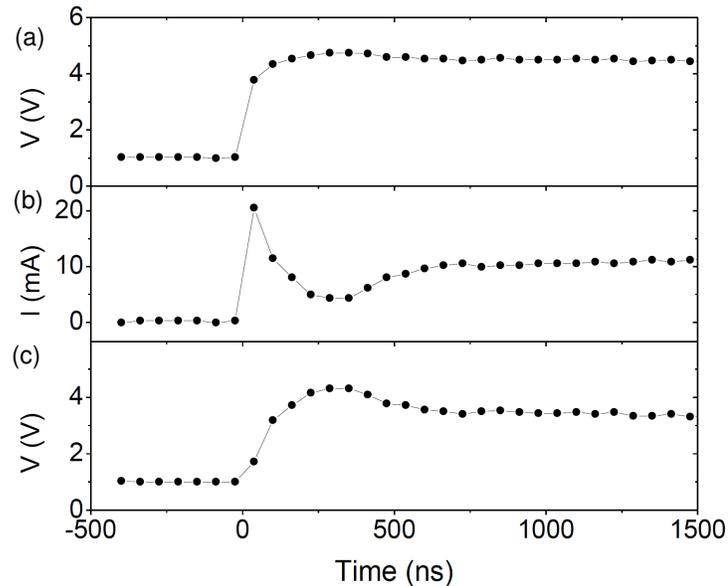


Figura 3.14 – Análise detalhada do processo de “escrita” da memória WORM Al/BCS-10/Au: (a) Tensão aplicada ao circuito; (b) corrente passando pela memória WORM; (c) queda de tensão sobre a memória WORM. (resistor em série, $R = 100\ \Omega$).

Na Figura 3.15 (a, b, c) pode-se observar o que acontece quando pulsos com diferentes t_p são aplicados ao circuito. Nesta Figura, t_C da memória Al/NCS-10/Au é estimado em $500\ \mu\text{s}$, assim quando $t_p < 500\ \mu\text{s}$ são utilizados, o valor de corrente através da memória aumenta gradativamente após a aplicação de cada pulso, indicando que são necessários a aplicação de mais de um pulso para que a corrente no estado *ON* seja estável e conseqüentemente para que se possa considerar o estado *ON* consolidado. Os tempos de consolidação estimados para os dispositivos apresentados na tabela 3.1 são todos da ordem de $500\ \mu\text{s}$, exceto para os dispositivos Al/CS2-10/Au e Al/CS2-15/Au, que apresentaram t_C de aproximadamente $10\ \mu\text{s}$ (Figura 3.15 (d)).

Tabela 3.1 – Valores médios dos tempos de transição para os dispositivos de memórias preparados com diferentes esferas de carbono e para diferentes concentrações.

Compósitos	Tempo de transição,	Tempo de consolidação,
	t_T (μs)	t_C (μs)
CS2-05	< 0,75	500
CS2-10	< 0,75	10
CS2-15	< 0,68	10
BCS-05	< 0,62	500
BCS-10	< 0,62	500
BCS-15	< 0,87	500
NCS-05	< 0,62	500
NCS-10	< 0,58	500
NCS-15	< 0,68	500

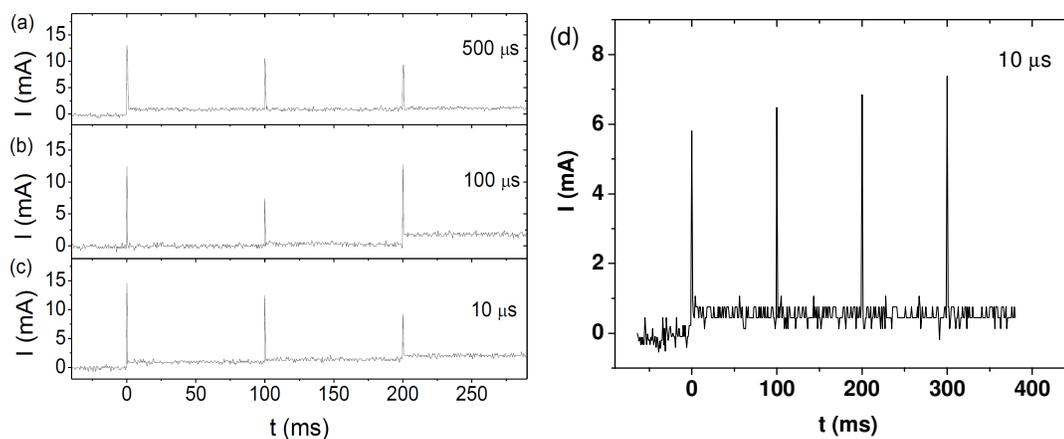


Figura 3.15 – Corrente através do dispositivo Al/NCS-10/Au. (a) Estado *ON* consolidado após a aplicação do primeiro pulso. (b) e (c) aplicação de pulsos com largura menor que t_C . (d) Corrente através do dispositivo Al/CS2-10/Au. Todos os pulsos foram de 5 V (resistor em série, $R = 100 \Omega$).

A diferença dos tempos de consolidação obtidos para os dispositivos preparados com esferas não dopadas com concentrações de 10% e 15% concordam qualitativamente com o modelo proposto para o funcionamento destas memórias. Uma vez que as esferas dopadas são mais estáveis termicamente, como pode ser visto na Figura 3.16, a formação de filamentos condutores, irá requerer uma maior dissipação de energia, conseqüentemente um pulso de largura maior, para que o estado *ON* seja totalmente consolidado, atingindo um estado de corrente estacionário. Nos dispositivos preparados com esferas dopadas, quando pulsos de largura menor que t_C é aplicado ocorre um processo de gravação cumulativo, e assim após certa quantidade de pulsos o dispositivo muda definitivamente para seu estado *ON*.

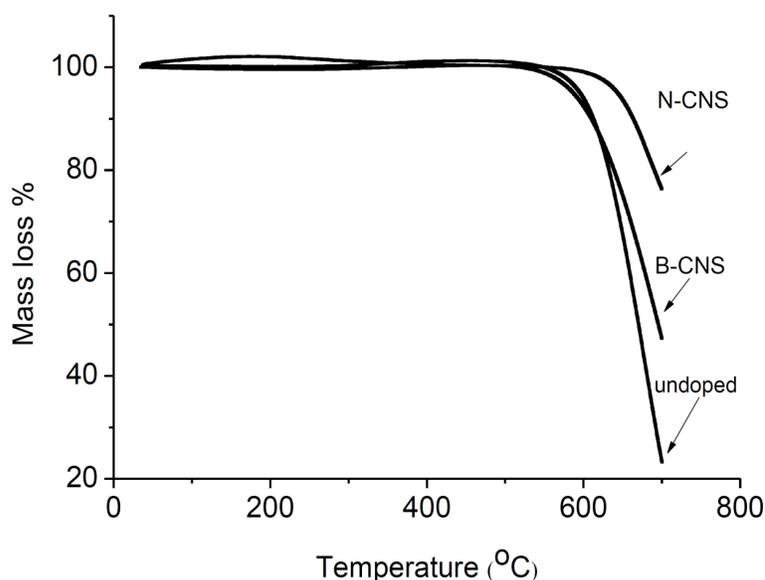


Figura 3.16 – Curva TGA das esferas não dopadas (*undoped*), dopadas com boro (*B-CNS*) e dopadas com nitrogênio (*N-CNS*), feitos a 10 °C/min em ar.

Para testar a confiabilidade do estado *ON* após a aplicação de um pulso de largura igual a t_C , foram feitos testes de leitura, aplicando se pulsos de 1s de duração com tensão igual a 1 V (inserção da Figura 3.8(a)) a cada 1 min, durante 1000 ciclos de leitura (Fig. 3.17). Observando-se a Figura 3.17 é possível concluir que os tempos de consolidação obtidos são confiáveis, e podem ser usados para a execução do processo de “escrita” nesta memória.

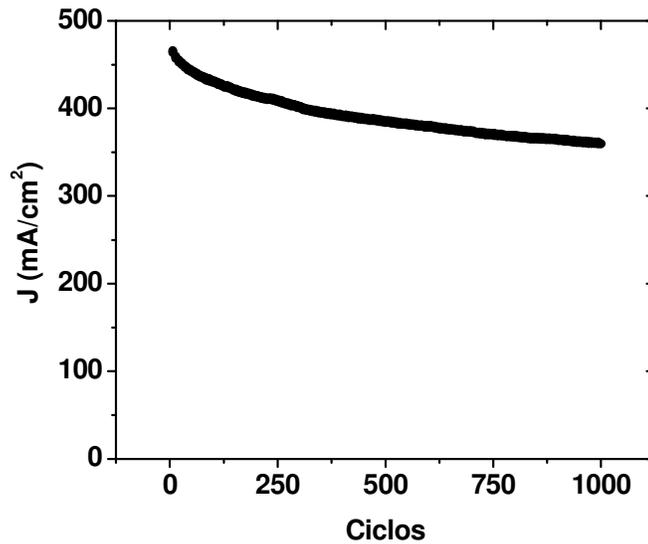


Figura 3.17 – Curva de estabilidade do estado *ON* para o dispositivo Al/CS2-10/Au após a aplicação de um único pulso de “escrita” com a largura do tempo de consolidação obtido, $t_c = 10 \mu\text{s}$.

CAPÍTULO 4

Conclusão do Trabalho com Memórias Orgânicas WORM

Os dispositivos de memória orgânicos construídos neste trabalho foram preparados utilizando uma estrutura simples, do tipo sanduiche, que garante uma ocupação de espaço menor que aqueles dispositivos baseados em pontes poliméricas. A utilização de compósitos poliméricos com esferas de carbono é uma vantagem, uma vez que estas esferas foram produzidas utilizando processos simples e de baixo custo, demonstrando-se assim a construção de memórias orgânicas de baixo custo.

As memórias construídas com esferas de carbono não dopadas apresentaram um comportamento de memória irreversível, sendo chamadas de dispositivos de memória WORM. Estes dispositivos WORM apresentaram alta razão I_{ON}/I_{OFF} , maiores que 10^7 , baixas tensões de transição, aproximadamente 2 V e tempos de operação menores que 1 μ s. Requisitos fundamentais para sua utilização como memórias orgânicas.

As tensões de transição do dispositivo de memória apresentaram uma dependência com a espessura dos filmes poliméricos, indicando assim a possibilidade de se controlar o valor desta tensão ajustando a espessura dos filmes poliméricos. Outra característica importante do dispositivo foi sua estabilidade térmica, mantendo suas características de operação até pelo menos 70 °C.

Outra variável investigada foi a dependência das características da memória com a concentração de esferas de carbono, levando a conclusão de que existiu uma grande influência da concentração de esferas de carbono nas propriedades da memória e que uma concentração ótima de 10% resultou nos melhores resultados.

Memórias orgânicas utilizando esferas de carbono dopadas com boro ou com nitrogênio foram utilizadas a fim de investigar a influência da dopagem no comportamento dos dispositivos. Todos os tipos de esferas de carbono utilizadas resultaram em dispositivos com características de memória WORM com tensões de transição de aproximadamente 2 V.

Porém, as razões I_{ON}/I_{OFF} apresentaram-se bastante dependentes do tipo de esfera utilizada e, como citado acima, das concentrações de esferas. Isso foi devido ao fato das

esferas formarem aglomerado o que leva a uma concentração real diferente da concentração nominal. Com os compósitos preparados com esferas dopadas com boro na concentração de 15% apresentando o maior valor de razão I_{ON}/I_{OFF} , $1,2 \times 10^7$.

Quando os tempos de transição entre os estados OFF e ON e o tempo de consolidação do estado ON foram investigados, foi possível observar que os dispositivos preparados com esferas de carbono dopadas apresentaram tempos de consolidação relativamente maiores que aqueles preparados com esferas não dopadas, o que foi justificado por apresentarem uma maior estabilidade térmica e conseqüentemente necessidade de um maior tempo para formação de filamentos condutores definitivos. Sendo assim, os dispositivos preparados com esferas de carbono não dopadas e concentração de esferas igual a 10% apresentaram o melhor desempenho com tempos de transição menores que 750 ns e tempo de consolidação de aproximadamente 10 μ s.

CAPÍTULO 5

Introdução aos Transistores Orgânicos

Embora o começo da era da eletrônica tenha sido marcado pelo tubo de raio catódico de Karl Braun (1897) e pelo retificador a vácuo de Ambrose Fleming (1904), esta era foi realmente iniciada com o triodo a vácuo de Lee Forest (1906), que tornou possível a comunicação via rádio e a telefonia a longa distância. Em meados da década de 20, devido às inúmeras limitações do triodo a vácuo, surgiu a idéia de substituí-lo por um dispositivo de estado sólido. Isto ocorreu em 1926, quando Julius Edgard Lilienfeld desenvolveu e patenteou um “aparato para controlar a corrente fluindo entre dois terminais de um sólido eletronicamente condutor estabelecendo um terceiro potencial entre os dois terminais citados”^[67]. Porém, mais de 30 anos de pesquisa na área de tecnologia de materiais foram necessários para que seu conceito fosse demonstrado com sucesso, com o desenvolvimento dos transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET – *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*)^[68]. Hoje, existem milhões de MOSFETs em computadores, celulares, e muitos outros dispositivos eletrônicos. O sucesso dos MOSFETs ocorreu graças à continua evolução das técnicas de preparo e obtenção de um material semicondutor, o silício.

Ao lado das numerosas aplicações tecnológicas, o transistor de efeito de campo também tem sido usado como ferramenta no estudo do transporte de cargas de materiais sólidos, pois permite determinar-se a mobilidade dos portadores de carga nestes dispositivos. Um exemplo deste conceito ocorreu com o silício amorfo hidrogenado, que teve sua mobilidade determinada a partir de sua utilização em FETs^[69]. Este tipo de transistor passou a ser considerado importante quando foram necessárias as aplicações em dispositivos com grandes áreas, onde não era possível a utilização do silício cristalino. Hoje, transistores de silício amorfo hidrogenado são fundamentais em matrizes ativas de telas de cristal líquido.

Devido à facilidade de se obter filmes finos e uniformes utilizando semicondutores orgânicos, esses materiais se tornaram candidatos na construção de OFETs. A partir da década de 80, os primeiros trabalhos com OFETs foram publicados utilizando polímeros^[70,71] e pequenas moléculas^[72,73]. O grande avanço nas pesquisas possibilitou uma melhora do

desempenho destes transistores orgânicos mostrando que eles são capazes de atingir e, em alguns casos, até ultrapassar o desempenho dos transistores feitos de silício amorfo^[17,18,74].

5.1 Arquitetura do OFET

O OFET pode ter várias estruturas, mas de forma geral ele é composto de três partes: um isolante, uma camada semicondutora fina e três eletrodos. Dois eletrodos, a fonte e o dreno estão em contato direto com o semicondutor e um terceiro eletrodo, a porta, fica isolado do semicondutor pelo isolante. O esquema de fabricação consiste basicamente na deposição sucessiva de camadas finas de diferentes materiais. Como a maioria dos OFETs utiliza dióxido de silício como isolante, a deposição do semicondutor sobre o material isolante é mais utilizada, de forma que a arquitetura mais comum é aquela onde o eletrodo porta é construído sob as demais camadas. Esta arquitetura pode ser dividida em duas outras categorias, uma onde os eletrodos fonte e dreno são depositados sobre o semicondutor (Figura 5.1a) e outra onde são depositados sobre o isolante (Figura 5.1b). Cada uma destas possíveis configurações possui vantagens e desvantagens. Por exemplo, na configuração onde o eletrodo é depositado antes do semicondutor orgânico se o isolante for inorgânico é possível a padronização destes eletrodos utilizando técnicas de microlitografia. Porém, na estrutura onde os eletrodos são depositados sobre o semicondutor orgânico, tem sido reportado que a resistência de contato é menor.

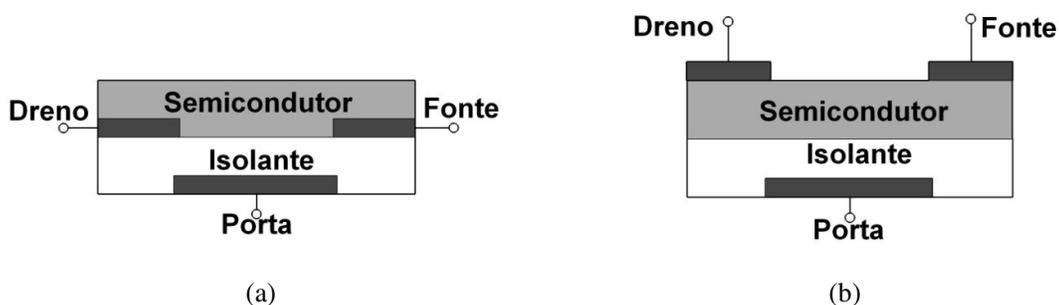


Figura 5.1 – Vista esquemática da estrutura do OFET com o eletrodo porta sob as demais camadas. (a) Eletrodos fonte e dreno sob o semicondutor; (b) Eletrodos fonte e dreno sobre o semicondutor.

5.2 Modo de Operação

Na Figura 5.2 é apresentado um conjunto de curvas I versus V típicas para explicar o modo de operação do OFET. Na Figura 5.2 (a) é apresentada a curva de saída, na qual é possível observar a modulação da corrente que passa no canal a partir da tensão aplicada à porta. Na Figura 5.2 (b) é apresentada a curva de transferência, onde é observado o momento em que o canal condutor é formado e o dispositivo começa a conduzir. Estas curvas foram medidas em um dispositivo onde o semiconductor orgânico é o pentaceno, o isolante é o dióxido de silício (SiO_2), os eletrodos fonte e dreno são de ouro e o eletrodo porta é de n-Si.

O esquema de energias na Figura 5.3 indica as posições respectivas do nível de Fermi do ouro e dos orbitais de fronteira (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital e LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) do pentaceno^[75]. Para a discussão que segue, o eletrodo fonte foi escolhido como referência.

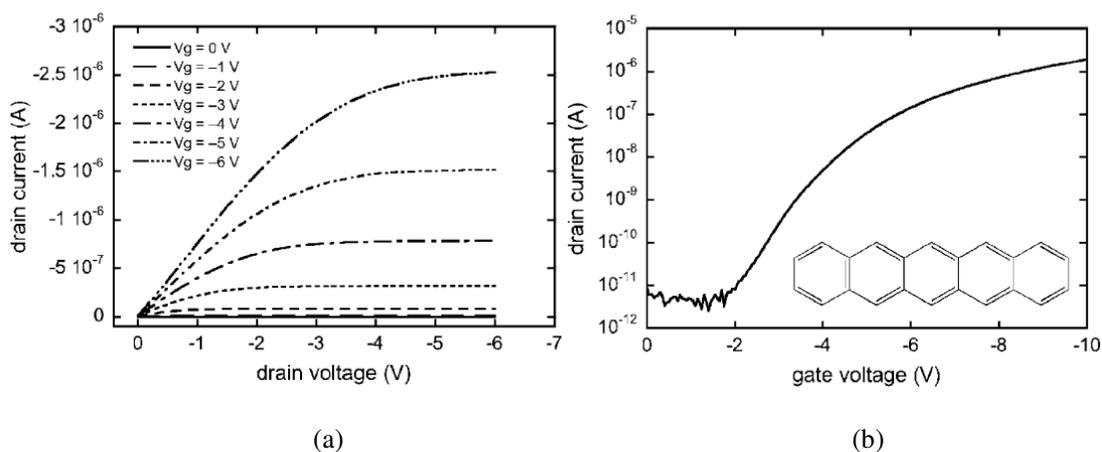


Figura 5.2 – Curva de saída (a) e de transferência (b) de um OFET típico. No detalhe de (b) é mostrado a estrutura do pentaceno^[75].

Basicamente, o OFET funciona como um capacitor: quando uma tensão é aplicada à porta, cargas elétricas são induzidas em ambos os lados da camada isolante. Na interface isolante-semicondutor a carga induzida favorecerá a formação de um canal condutor se os portadores de carga puderem ser transportados no material semiconductor. Uma vez que a

condutância do canal é proporcional à carga induzida, ela também será proporcional à tensão da porta.

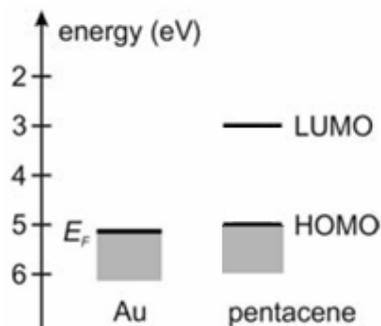


Figura 5.3 – Esquema de energia da interface ouro-pentaceno^[75].

Quando uma tensão positiva é aplicada à porta, cargas negativas são induzidas na interface isolante-semicondutor. Como pode ser visto na Figura 5.3, o nível LUMO do pentaceno está muito longe do nível de Fermi do ouro. Assim a barreira de energia para elétrons é grande e a injeção de elétrons não é favorável. Neste caso a corrente medida é muito pequena e é originária de fugas através do isolante. Em contrapartida, quando uma tensão negativa é aplicada à porta, cargas positivas são induzidas na interface isolante-semicondutor e assim buracos são facilmente transportados, pois o nível de Fermi do ouro está muito perto do nível HOMO do pentaceno e a barreira de energia para injeção de buracos é pequena. Quando uma determinada tensão negativa é aplicada à porta, um canal condutor é formado na interface isolante-semicondutor e portadores de carga são transportados do eletrodo fonte para dreno, quando uma diferença de potencial é aplicada entre estes eletrodos. Na figura 5.2 (b) pode ser observado que somente quando uma tensão menor que aproximadamente -2 V é aplicada à porta, o canal condutor é formado e a corrente pelo canal começa a aumentar.

A tensão a partir da qual o canal condutor é formado é chamada tensão limiar, V_L . Esta tensão caracteriza a tensão necessária para se induzir cargas móveis no canal. Esta tensão então dependerá de vários fatores, sendo um dos principais, a presença de armadilhas, que precisarão ser preenchidas para que enfim cargas móveis sejam induzidas.

Para uma tensão pequena no dreno, a corrente segue a lei de Ohm, sendo portanto proporcional às tensões da porta e do dreno. À medida que a tensão do dreno aumenta, a queda de tensão perpendicular ao longo do canal diminui ocorrendo um estreitamento do

canal devido ao aparecimento uma região de depleção de cargas livres na proximidade do dreno, o que aumenta a queda de tensão e faz com que a corrente do canal se torne independente da tensão do dreno, sendo dito que o transistor está no regime de saturação. Na Figura 5.2(a), pode-se observar claramente a transição do regime linear para o regime de saturação. A corrente nos regimes linear e de saturação pode ser determinada usando as equações (1) e (2), que são derivadas ao se fazer duas hipóteses^[75]:

1. o campo elétrico ao longo do canal é muito menor que o campo elétrico perpendicular proveniente da aplicação de tensão ao eletrodo porta. Isto é válido quando o comprimento do canal é muito maior que a espessura do isolante; e
2. a mobilidade, μ , é constante, considerando que não exista armadilhas profundas.

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

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

onde W e L são a largura e o comprimento do canal. C_i é a capacitância do isolante por unidade de área, V_P e V_D são as tensões de porta e dreno, e V_L a tensão limiar.

5.3 Semicondutores Orgânicos

Um material crítico para a construção de OFETs é o semicondutor do canal, que controla o desempenho do transistor. Semicondutores orgânicos ideais para OFETs de baixo custo são raros, pois a maioria deles não são solúveis em solventes comuns ou são muito sensíveis às condições ambientais. A baixa solubilidade impede o uso da deposição a partir de soluções e a sensibilidade ao ar requer sua fabricação em atmosferas inertes – ambos os fatores levam ao aumento do custo de fabricação, portanto anulando a vantagem econômica fundamental dos OFETs. A produção de semicondutores orgânicos solúveis e com estabilidade suficiente para ser usado no ar possibilitou a construção de OFETs de baixo custo. Estes últimos avanços no desenvolvimento destes semicondutores aumentaram a possibilidade de aplicações destes transistores orgânicos.

Existem duas classes principais de semicondutores orgânicos utilizados em transistores orgânicos: polímeros semicondutores e moléculas pequenas conjugadas. Entre os

polímeros semicondutores, o politiofeno pode ser considerado como um protótipo (Figura 5.4(a)). O politiofeno é insolúvel, sendo difícil de preparar filmes finos^[70], mas adicionando aos anéis de tiofeno um grupo hexil como cadeia lateral (Figura 5.4(b)), faz com que o polímero, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), seja solúvel na maioria dos solventes comuns^[76], sendo possível assim a preparação de filmes finos por diversas técnicas, tais como, centrifugação, imersão, evaporação ou impressão.

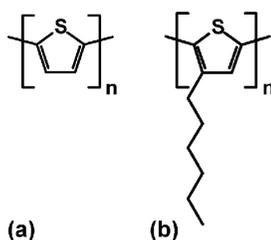


Figura 5.4 – Fórmula estrutural do (a) politiofeno e (b) poli(3-hexiltiofeno).

O P3HT regioaleatório (Figura 5.5(a)), normalmente forma um filme amorfo e conseqüentemente com baixas mobilidades, tipicamente abaixo de 10^{-3} cm^2/Vs . Para a obtenção de altas mobilidades é preciso que este polímero seja sintetizado de forma a permitir que as moléculas se auto-organizem em camadas cristalinas, favorecendo a sobreposição dos orbitais intermoleculares e a transferência de cargas. Em 1996, Bao *et al.*^[77] utilizaram um P3HT cabeça-cauda regiorregular (rr-P3HT) (Figura 5.5(b)). Neste polímero, as fortes interações entre as cadeias laterais, orientadas regularmente, levam à formação de uma estrutura molecular interdigitada (figura 5.6) que permite um aumento da conjugação- π entre as moléculas. Como resultado, uma estrutura cristalina pode ser obtida com mobilidades entre 0,05 e 0,1 cm^2/Vs , em OFETs.

Sirringhaus *et al.*^[78] demonstraram que a orientação dos domínios do rr-P3HT com respeito ao substrato depende do grau de regiorregularidade e da rapidez de formação do filme. Eles concluíram que a utilização de P3HT com alto grau de regiorregularidade e a utilização de condições de deposição que favoreçam uma cristalização lenta do filme polimérico induz a formação de filmes com domínios orientados, melhorando o transporte de cargas e aumentando a mobilidade dos portadores de cargas. Assim, a utilização de solventes de alta temperatura de evaporação é preferida, permitindo uma lenta evaporação do solvente durante a deposição do polímero, dando tempo suficiente para as moléculas se arranjamem de forma mais cristalina^[79].

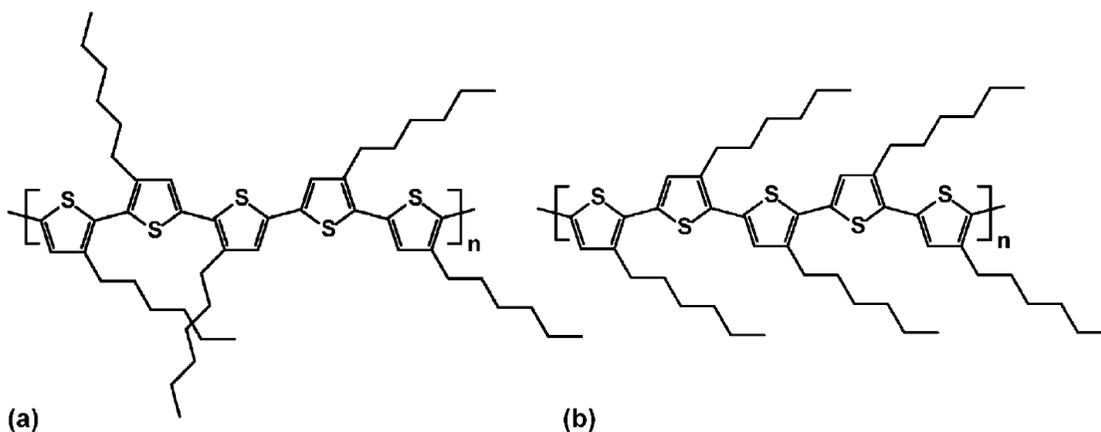


Figura 5.5 – Representação esquemática do P3HT (a) regialeatório e (b) regiorregular.

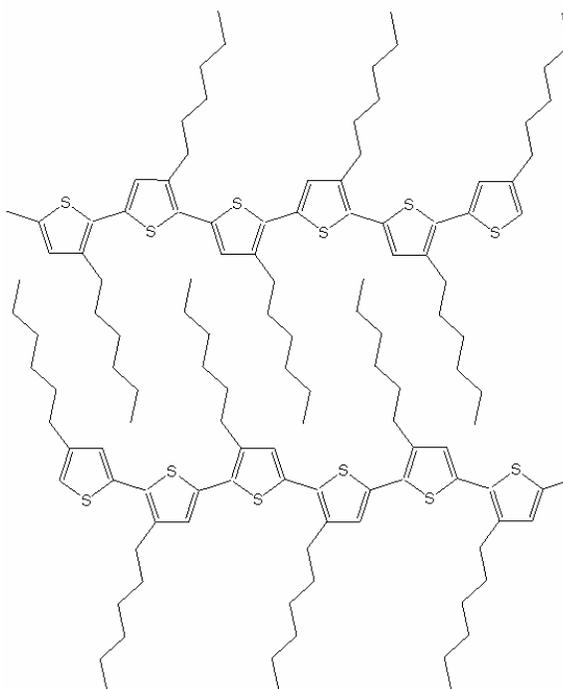


Figura 5.6 – Representação esquemática de uma estrutura molecular interdigitada do rr-P3HT.

Infelizmente, a grande extensão da conjugação- π no rr-P3HT também leva a uma redução significativa do potencial de ionização que faz com que o material seja mais susceptível a dopagem oxidativa fotoinduzida, explicando as instabilidades observadas em transistores de rr-P3HT operados em ar sem encapsulamento^[80].

Assim, novos polímeros têm sido pesquisados, buscando aumentar a estabilidade. Ong *et al.*^[81] demonstraram que introduzindo oligômeros de tiofenos sem as cadeias laterais ao longo da cadeia polimérica, reduz-se o comprimento efetivo de conjugação- π , aumentando assim o potencial de ionização (melhorando bastante a resistência a oxidação e a estabilidade) sem grande efeito na mobilidade. Esta estratégia tem sido empregada com sucesso na fabricação de circuitos orgânicos e mostradores orgânicos utilizando o polímero poly(3,3-didodecilquatertiofeno) (Figura 5.7), onde mobilidades de $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ foram medidas.

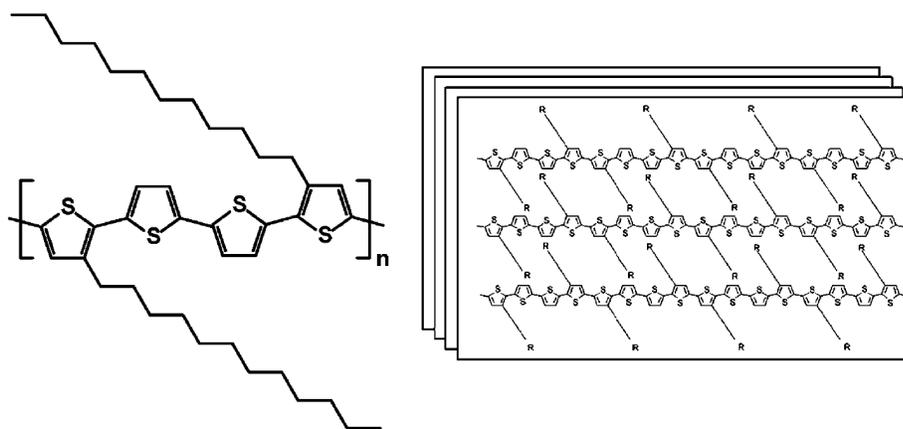


Figura 5.7 – Fórmula estrutural e representação esquemática do poly(3,3-didodecilquatertiofeno)^[81]

Entre os semicondutores de moléculas pequenas, os mais estudados incluem o pentaceno, oligotiofenos e ftalocianina de cobre (Figura 5.8). Com os oligotiofenos apresentando mobilidades de aproximadamente $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[82] e o pentaceno com mobilidades na ordem de $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[83]. A maioria dessas moléculas é insolúvel, mas podem ser depositadas por sublimação térmica em vácuo. Na maioria dos casos estas moléculas se auto-organizam em estruturas policristalinas bem ordenadas durante a deposição dos filmes. Outro material utilizado na construção de transistores orgânicos é o rubreno, que apresentou o maior valor de mobilidade em OFETs, $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[84].

Entre os dispositivos que utilizam moléculas pequenas, os que utilizam pentaceno apresenta as maiores mobilidades, devido à sua estrutura cristalina. Entretanto, assim como rr-P3HT o pentaceno é facilmente oxidado quando exposto ao oxigênio. A oxidação do pentaceno causa uma redução do comprimento de conjugação e consequentemente a redução da mobilidade^[85]. Outras moléculas semicondutoras com maior resistência a oxidação tem

sido investigadas^[86,87], mas por apresentarem estruturas cristalinas não tão bem ordenadas quanto o pentaceno, apresentam mobilidades inferiores.

Uma outra forma de se aumentar a mobilidade destes semicondutores orgânicos tem sido o uso de nanocristais semicondutores inorgânicos em compósitos com polímeros semicondutores orgânicos. Esta integração de materiais orgânicos e inorgânicos em estruturas híbridas pode permitir o desenvolvimento de dispositivos que combinem a diversidade e processabilidade dos materiais orgânicos com as propriedades eletrônicas e ópticas dos nanocristais inorgânicos. Uma possibilidade é o uso de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), que são relativamente não tóxicas e podem ser processadas em solução. O ZnO tem mobilidade de elétrons relativamente alta (aproximadamente $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[88]), boa estabilidade em condições ambiente e alta transparência^[89]. Recentemente foi demonstrado a construção de OFETs com camada ativa preparada a partir de um compósito de polifluoreno e ZnO, onde foi obtido mobilidades de aproximadamente $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[90].

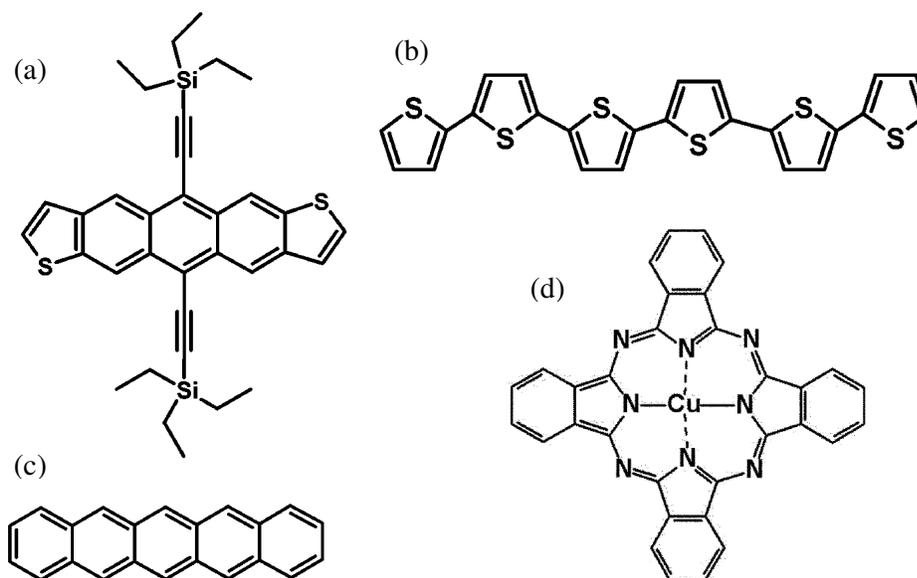


Figura 5.8 – Semicondutores orgânicos de moléculas pequenas: (a) bis(trietilsilietinil)-antradiotiofeno (b) sextiofeno (c) pentaceno (d) fitalocianina de cobre.

Para possibilitar a aplicação destes semicondutores em OFETs a nível comercial, é necessário o desenvolvimento de semicondutores estáveis em condições ambientes e processáveis por solução, características que possibilitam a fabricação destes dispositivos em

larga escala utilizando processos simples e de baixo custo como impressão utilizando tintas poliméricas ou impressão rotativa.

5.4 Camada Isolante

Como OFETs objetivam aplicações potencialmente baratas, dielétricos cujo processo de fabricação seja simples e de baixo custo são de grande interesse. Isto inclui os dielétricos poliméricos^[3,91,92], que podem ser depositados por centrifugação, spray, ou por impressão. O método mais comum é a deposição da solução do polímero e subsequente tratamento térmico para a evaporação do solvente. Alguns exemplos de polímeros usados são a poliimida^[93], o poli(vinil fenol) (PVP)^[94], o poli(metacrilato de metila)^[95], o álcool polivinílico (PVA)^[96], entre outros. As propriedades dos filmes poliméricos obtidos (espessura, rugosidade, estabilidade, etc) são determinadas pela formulação das soluções, pelos processos de deposição utilizados, e pelas características do polímero.

Ao lado das propriedades isolantes, outras características são fundamentais para o uso destes materiais em OFETs, tais como a estabilidade química e térmica, e uma excelente propriedade de formação de filmes finos. Isto limita a utilização de alguns polímeros por não satisfazerem algumas destas condições.

Como visto na equação (1), a corrente de dreno I_D é proporcional à mobilidade dos portadores de carga, às dimensões do transistor, às tensões aplicadas, e à capacitância do isolante. Então, o impacto do material dielétrico no desempenho do transistor é dado pela sua capacitância de acordo com a equação (3).

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon_i \frac{A}{d} \quad (3)$$

Nesta equação A é a área do eletrodo porta, d é a espessura do filme dielétrico, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ϵ_i a constante dielétrica do material. Como consequência, a camada isolante tem um impacto na tensão de operação do transistor; uma camada mais fina ou com alta permissividade irá resultar em tensões de operação menores, para o mesmo semicondutor e mesmas dimensões do transistor.

Um dos principais problemas que limitam a aplicação dos OFETs é sua alta tensão de operação, frequentemente excedendo 20 V. Um possível caminho para se obter transistores

com baixa tensão de operação é aumentar a capacitância por área do dielétrico (C_i). Baseado na equação (3) existem duas formas de se obter um maior C_i : aumentando-se a constante dielétrica do dielétrico (ϵ_i) ou diminuindo-se a espessura do filme dielétrico (d).

Halik *et al.*^[97] mostraram que as tensões de operação podem ser reduzidas drasticamente utilizando monocamadas automontadas, baseadas em silanos, extremamente finas, possibilitando aos OFETs a operar com tensões menores que 1 V, e com correntes de fuga bastante pequenas. Entretanto, a produção de filmes dielétricos muito finos em grandes superfícies é muito difícil, o que é um fator essencial na produção de dispositivos eletrônicos flexíveis de baixo custo.

A segunda forma de se reduzir a tensão de operação do OFET é utilizar filmes dielétricos de alta constante dielétrica, podendo-se assim trabalhar com filmes relativamente espessos. Uma possibilidade é a utilização de filmes de óxidos com alta constante dielétrica, tais como HfO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 e TiO_2 , que já possibilitaram a construção de dispositivos com tensões de operação em torno de 5 V^[19,98-100]. Contudo, esses óxidos metálicos utilizam técnicas e processos de deposição que não são compatíveis com a utilização de substratos plásticos e flexíveis.

Outra opção é a utilização de dielétricos orgânicos com alta constante dielétrica. Um possível candidato é o álcool polivinílico (PVA), pois possui constante dielétrica relativamente alta (entre 5 e 8)^[101] e é solúvel em água, sendo um solvente não poluente. Além disso, é compatível com substratos flexíveis e pode ser depositado a partir de solução.

Alguns trabalhos tem demonstrado a construção de OFETs utilizando filmes de PVA como camada dielétrica, porém a maioria destes dispositivos operam a altas tensões^[102,103]. Isto ocorre devido às pobres propriedades de isolamento deste polímero, o que exige a utilização de filmes espessos, para reduzir as correntes de fuga. Entretanto, um processo de reticulação deste polímero, utilizando um fotossensibilizador e um tratamento UV tem possibilitado a obtenção de filmes finos com melhores propriedades isolantes, o que permitiu a construção de OFETs e inversores operando a baixa tensão^[104,105].

Além dos efeitos na tensão de operação e na mobilidade dos portadores de carga, a camada isolante deve suportar o campo elétrico aplicado à porta, para evitar a corrente de fuga. Esta corrente deveria ser tão pequena quanto possível, preferencialmente não maior que poucos nanoampéres. Para se obter um dispositivo útil, as características elétricas do isolante

devem ser estáveis por um longo tempo e sem degradação causada por estresse elétrico ou do ambiente.

5.5 Aplicações de OFETs em circuitos lógicos digitais

A principal vantagem oferecida pelos OFETs é a possibilidade de ser construído em forma de filmes finos sobre superfícies extensas e flexíveis, utilizando para isso processo de baixo custo como impressão utilizando tintas poliméricas ou impressão rotativa. Baseado nisso e tendo em mente que o desempenho dos OFETs é similar ou até melhor que aquele do silício amorfo, duas aplicações principais podem ser visualizadas: etiquetas de identificação por radiofrequência (RFID – *radiofrequency identification devices*)^[21] e matrizes ativas de displays flexíveis^[19].

Etiquetas RFID são geradores de códigos seqüenciais que podem ser acessados através de uma conexão eletromagnética (via radiofrequência) a uma estação base ^[106]. Esta base envia um sinal AC com um nível de potência considerável e o dispositivo RFID recebe e retifica este sinal para produzir um nível DC necessário para sua operação. Ao receber este sinal, a etiqueta RFID gera um código seqüencial. Isto é feito a partir da leitura de bits seqüenciais armazenados em uma memória. Este código gerado modula o sinal AC recebido. O leitor recebe então este código identificando a etiqueta ou o item onde a etiqueta é colocada.

Atualmente as etiquetas RFID são compostas de um microprocessador de silício, uma bobina de metal que age como antena e um encapsulamento. A etiqueta RFID transmite sinais para o leitor a uma distância determinada pelo tamanho da antena da bobina. Assim, este tipo de RFID é difícil de miniaturizar.

Tanto o baixo custo quanto a flexibilidade fazem da eletrônica orgânica uma escolha interessante para aplicações nesta área, uma vez que etiquetas finas e flexíveis seriam mais facilmente acopladas a embalagens do que etiquetas espessas e rígidas. Para se construir RFIDs orgânicos é necessário a construção de circuitos lógicos digitais orgânicos. Com a redução da tensão de operação dos OFETs para a faixa de 5 V, a construção destes circuitos lógicos digitais orgânicos se torna viável.

A família mais simples de circuitos lógicos é aquela constituída de um resistor e um transistor bipolar. Este tipo de circuito lógico foi usado nos primeiros circuitos integrados. Para aumentar a velocidade os resistores foram substituídos por diodos. Mais recentemente, os diodos foram substituídos por outro transistor bipolar, uma vez que um transistor poderia fazer o mesmo papel de dois diodos, mais rápido e ocupando metade do espaço requerido, dando origem aos circuitos lógicos TTL (*transistor-transistor logic*) atuais. Atualmente, os transistores bipolares utilizados nos circuitos lógicos foram substituído por MOSFETs possibilitando a redução do tamanho e do consumo de energia, levando ao desenvolvimento dos circuitos lógicos complementares CMOS.

O circuito digital mais simples é um circuito inversor. Neste circuito, o sinal de saída representa o nível lógico oposto do sinal de entrada. Supondo que o nível lógico “0” corresponda a 0 V e o nível lógico “1” corresponda a 5 V. Isto significa que a aplicação de uma tensão de 0 V na entrada de um inversor resulta numa saída de 5 V, e o contrário também é verdade, a aplicação de um sinal de 5 V na entrada de inversor resulta num sinal de saída de 0 V.

Para um inversor ideal a curva de transferência característica, V_{OUT} em função de V_{IN} é apresentada na figura 5.9a. Neste gráfico V^+ representa o nível lógico “1” e 0 representa o nível lógico “0”. Observa-se que quando $V_{IN} < V^+/2$ a saída do inversor é sempre igual a V^+ e quando $V_{IN} > V^+/2$ a saída é sempre igual a 0. Para um inversor real, figura 5.9b, existem parâmetros que indicam a qualidade do inversor. Um destes parâmetros é o ganho, definido como o ponto máximo da derivada da curva de transferência. No inversor ideal a mudança de estado é uma função degrau, levando a um ganho infinito, mas em dispositivos reais esta mudança é gradual, e quanto mais abrupta maior é o ganho.

Outro parâmetro importante é a margem de ruído, em um circuito ideal ela é máxima e igual a $V^+/2$, em um circuito real ela pode ser determinada a partir do critério de área máxima^[107], onde se maximiza a área do quadrado inscrito entre as curvas $V_{OUT} = f(V_{IN})$ e $V_{OUT} = f^{-1}(V_{IN})$. Assim, a margem de ruído será igual ao lado do quadrado inscrito. Quanto mais próxima de $V^+/2$ menos susceptível a variações é o inversor. E por último a amplitude de sinal de saída é importante uma vez que se deseja sempre conectar mais de um inversor em cascata. O ideal é que esta amplitude seja de V^+ , porém em um circuito real ela pode ser menor, e é determinada pela diferença entre os sinais de saída para os estados lógicos “0” e “1”.

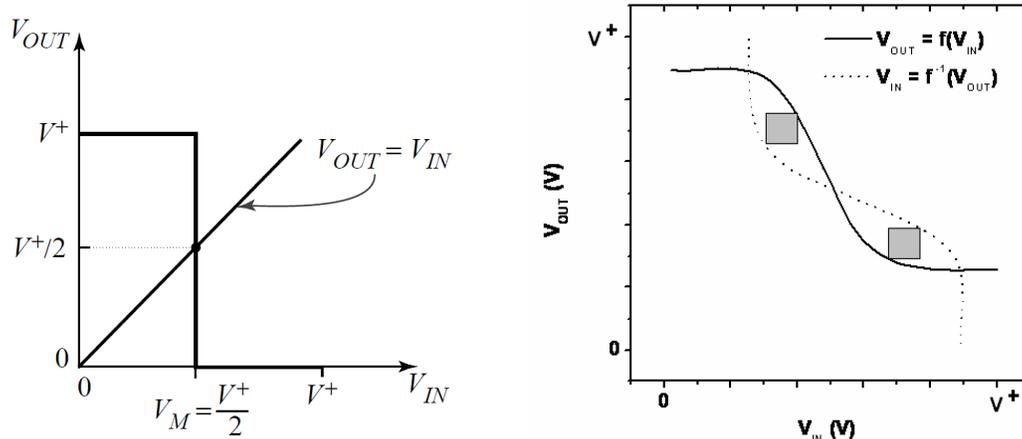


Figura 5.9 – (a) Curva de um inversor ideal. (b) Curva de um inversor real.

Embora o uso de circuitos lógicos digitais complementares, utilizando transistores orgânicos tipo- p e tipo- n , seja atrativo do ponto de vista da eletrônica^[108], existem certas dificuldades relacionadas tanto aos materiais quanto aos processos envolvidos na construção deste tipo de circuito. Uma delas está relacionada a dificuldade de se padronizar de forma separada dispositivos com semicondutores tipo- p e tipo- n . Portanto, esforços tem sido feitos para se construir circuitos lógicos orgânicos, utilizando, na maioria dos casos, somente transistores orgânicos tipo- p , uma vez que estes tem apresentado maiores mobilidades e estabilidade. Recentemente, foram demonstrados progressos na construção de circuitos lógicos orgânicos utilizando unicamente transistores tipo- p , obtendo-se circuitos cada vez melhores^[105].

5.6 Memórias Orgânicas Baseada em OFET

Em 1971, Frohman-BentchKowsky apresentou um transistor de porta flutuante na qual elétrons de alta energia eram injetados e armazenados^[109,110]. A partir deste trabalho, foi desenvolvida uma célula de memória programável somente de leitura e apagável com o uso de luz ultravioleta (EPROM – *Erasable Programmable Read Only Memory*). Esta memória tornou-se a mais importante memória não volátil da década de 80. No mesmo período, uma nova célula de memória foi proposta, com a única diferença de poder ser apagada eletricamente (EEPROM – *Electrically Erasable Programmable Read Only Memory*)^[111]. O

nome Flash foi dado para representar que o conteúdo da memória poderia ser apagado em bloco.

A primeira memória Flash foi produzida em 1988^[112] e passou a ser usada principalmente na substituição das memórias EPROM, oferecendo a vantagem de poder ser apagada eletricamente, evitando a complicada operação por ultravioleta. Porém, somente no final da década de 90 a memória Flash provou ser confiável, tornando-se o tipo de memória não volátil mais utilizado para o armazenamento de códigos e dados, principalmente para aplicações em equipamentos eletrônicos portáteis.

Uma célula de memória Flash é basicamente um transistor de efeito de campo com uma porta flutuante (Figura 5.10), isto é, um transistor com uma porta completamente isolada por dielétricos. Sendo eletricamente isolado, a porta flutuante age como eletrodo de armazenamento no dispositivo; cargas injetadas na porta flutuante são mantidas lá, permitindo a modulação da tensão limiar do transistor. Obviamente a qualidade dos dielétricos garante a não-volatilidade, enquanto a espessura permite a possibilidade de programar ou apagar a célula de memória usando pulsos elétricos.

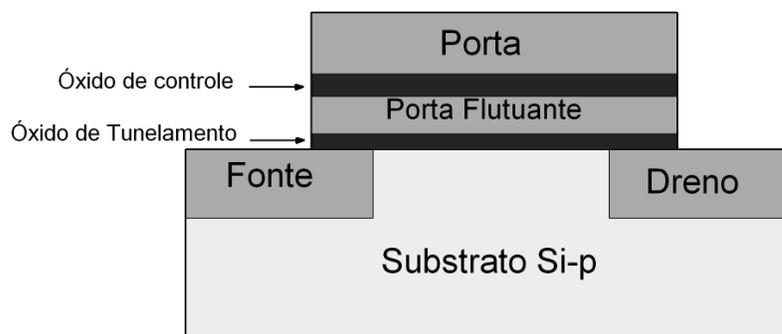


Figura 5.10 – Esquema de um transistor de porta flutuante.

Normalmente, o dielétrico entre o canal do transistor e a porta flutuante é um óxido na faixa de 9-10 nm e os elétrons passam através dele por tunelamento, por isso ele é denominado óxido de tunelamento. O dielétrico que separa a porta flutuante e o eletrodo da porta é formado por uma camada tripla de óxido-nitreto-óxido com espessura na faixa de 15-20 nm, e é chamado óxido de controle. Considerando que o óxido de tunelamento e o óxido de controle se comportam como dielétricos ideais, é possível representar esquematicamente o diagrama da banda de energia do transistor (Fig. 5.11). Pode ser visto que a porta flutuante age como um poço de potencial para a carga. Uma vez que a carga entre na porta flutuante, os

dielétricos formam uma barreira de potencial. O estado neutro (ou positivamente carregado) é associado com o estado lógico “1” e o estado negativamente carregado, correspondendo à elétrons armazenados na porta flutuante, é associado com o estado lógico “0”.

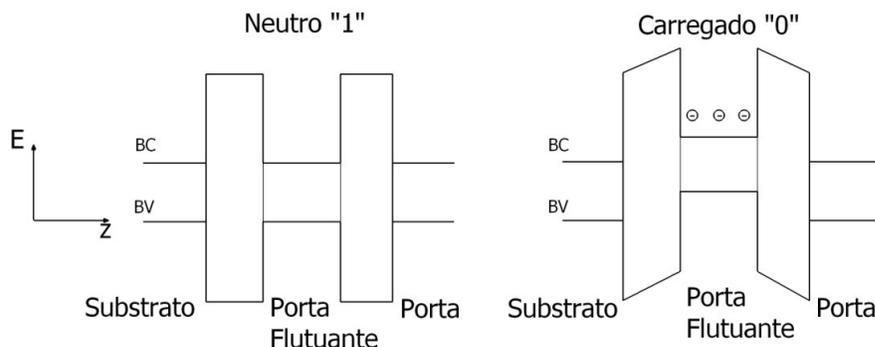


Figura 5.11 – Diagrama da banda de energia do transistor de porta flutuante.

Os dados armazenados na célula de memória podem ser determinados medindo a tensão limiar do transistor (V_L). A forma mais rápida de se fazer isto é ler a corrente do canal a uma tensão fixa na porta. Como mostrado na Figura 5.12, no gráfico da corrente de dreno em função da tensão na porta (I_D vs V_P) são apresentadas duas células de memória, uma no estado “1” e outra no estado “0”. Estas células apresentam curvas iguais, porém deslocadas de uma quantidade ΔV_L que é proporcional à relação entre carga do elétron armazenado (Q) e a capacitância do óxido de controle (C_{OC}).

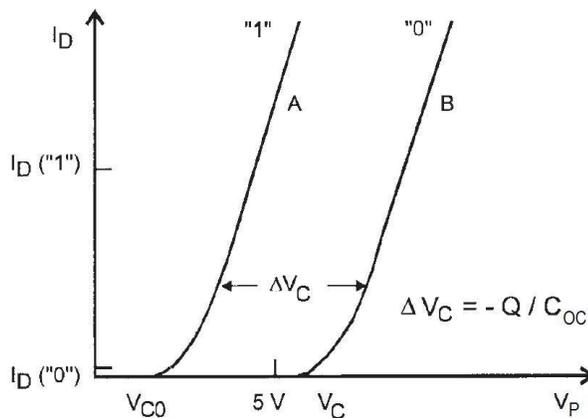


Figura 5.12 – Curva I_D vs V_P de um transistor de porta flutuante quando não há cargas armazenadas na porta flutuante (curva A) e quando uma carga negativa Q está presente na porta flutuante (curva B.)

Assim, uma vez definido uma quantidade de carga Q e um ΔV_L correspondente, é possível fixar uma tensão de leitura na qual a diferença das correntes dos estados “1” e “0” seja suficientemente grande. Deste modo, é definido o estado lógico “1”, do ponto de vista microscópico como aquele onde não há carga armazenada na porta flutuante e do ponto de vista macroscópico (operacional) como aquele que apresenta alta corrente de leitura. Vice versa, o estado lógico “0” é definido quando há carga armazenada na porta flutuante e corrente de leitura zero.

Na Figura 5.13 é apresentado um esquema onde pode-se ver os mecanismos utilizados para a gravação e apagamento de uma célula de memória Flash. Esta célula é programada através da injeção de elétrons na porta flutuante pelo lado do dreno. Isto é feito a partir da aplicação de uma diferença de potencial, $V_d > 0$, suficiente para que elétrons ganhem energia e ultrapassem a barreira de energia do óxido de tunelamento (Figura 5.13 (a)). O processo de apagamento ocorre através do tunelamento de elétrons através do óxido, da porta flutuante para a superfície do silício, com a aplicação de uma diferença de potencial, $V_p < 0$, na porta (Figura 5.13 (b)).

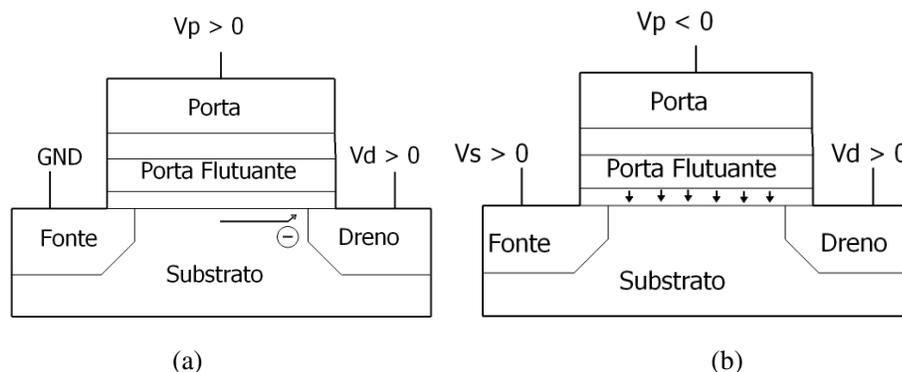


Figura 5.13 – Esquema do mecanismo de gravação (a) e apagamento (b) de uma célula de memória Flash.

Embora a pesquisa em OFETs tenha evoluído bastante nos últimos 20 anos, somente poucas tentativas foram feitas em usar OFETs na construção de memórias não voláteis. A primeira demonstração ocorreu quando Velu *et al.*^[113] usaram oligômeros de sexitiofenos como semicondutor e um material ferroelétrico inorgânico como isolante na construção de uma OFETM. Até agora foram desenvolvidas três classes de OFETM: i) memórias utilizando eletretos poliméricos^[114,115]; ii) memórias ferroelétricas^[116117118119] e iii) memórias de porta flutuante.

Nos dois primeiros tipos, as cargas armazenadas no eletreto (Figura 5.14 (a)) ou a direção da polarização que ocorre no material ferroelétrico (Figura 5.14 (b)) modulam a condutância do canal do transistor. Porém, para a realização de memórias utilizando eletretos poliméricos ou memórias ferroelétricas de alto desempenho, estes eletretos ou materiais ferroelétricos devem possuir boas propriedades mecânicas para serem utilizados como isolantes e, o armazenamento de carga ou a polarização dos dipolos devem ser estáveis para que possam atuar como elemento de memória. Tecnicamente, é difícil encontrar polímeros ferroelétricos que apresentem ambas as características citadas^[64], e no caso de eletretos poliméricos é difícil reduzir a tensão de operação sem aumentar as correntes de fuga e manter o armazenamento de carga estável^[59].

No terceiro tipo, o objetivo é introduzir armadilhas de cargas intencionalmente dentro do dielétrico ou isolado por dois dielétricos, atuando como uma porta flutuante. Esta pode ser produzida utilizando nanocristais ou nanocamadas metálicas (Figura 5.14 (c)). Neste caso, o funcionamento da célula de memória orgânica é idêntico ao de uma memória Flash inorgânica, onde há um deslocamento da tensão limiar quando cargas estão presentes na porta flutuante. Este método é largamente explorado no campo de memórias não voláteis inorgânicas com nanocristais como porta flutuante^[120,121], onde processos de fabricação complexos e de alta temperatura são requeridos, mas somente poucas tentativas foram feitas utilizando OFETs.

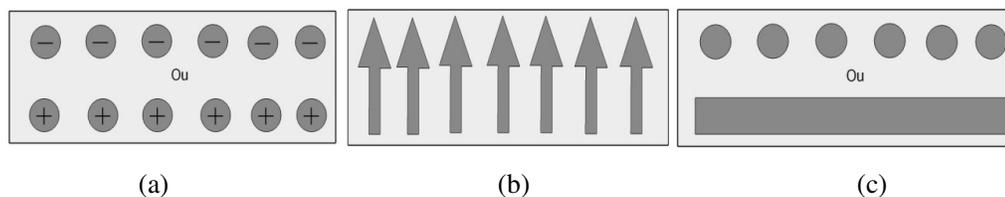


Figura 5.14 – Tipos de memórias baseadas em OFETs: (a) utilizando eletretos poliméricos; (b) utilizando material ferroelétrico polimérico; e (c) utilizando nanocamadas ou nanocristais como porta flutuante.

Recentemente, Liu *et al*^[122] apresentaram uma OFETM com nanopartículas de ouro auto montadas incorporadas em SiO₂ como óxido de controle e PVP como camada de tunelamento. Zhen *et al*^[123] produziram uma OFETM toda orgânica com fitalocianinas de cobre como canal semiconductor e nanocristais de ouro incorporados no dielétrico poliimida como porta flutuante. Wang *et al*^[124] reportaram OFETM com prata, níquel, ou fluoreto de

cálcio como porta flutuante. Esta foi formada por evaporação entre duas camadas isolantes de Nylon 6. Wang *et al*^[125] também construíram uma OFETM usando nanopartículas de alumínio que foram formadas oxidando uma fina camada de alumínio em ar sobre o SiO₂. Baeg *et al*^[126] reportaram a construção de uma OFETM incorporando nanopartículas de ouro na interface entre uma camada de poliestireno e uma camada de PVP.

Como visto, várias tentativas foram feitas com diferentes materiais utilizados como porta flutuante, porém todos os dispositivos citados possuem tensão de operação a partir de 15 V, o que ainda inviabiliza seu uso na microeletrônica atual. Assim, muitos trabalhos ainda serão necessários para tentar melhorar as características deste tipo de memória, tais como tensão de operação, estabilidade, razão I_{on}/I_{off} entre outras, a fim de possibilitar sua utilização comercial.

CAPÍTULO 6

Materiais e Métodos – Transistores e Inversores Orgânicos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as técnicas utilizadas na construção e caracterização dos transistores orgânicos e aplicações destes transistores na construção de inversores orgânicos e memórias de porta flutuantes.

6.1 Materiais utilizados

Os transistores de efeito de campo orgânicos foram construídos utilizando a arquitetura com o eletrodo porta sob a camada isolante e eletrodos fonte e dreno sobre o semicondutor orgânico, conforme mostrado na figura 6.1 (b). Utilizou-se como camada isolante o polímero álcool polivinílico (PVA) e como camada semicondutora orgânica o polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

O P3HT (Figura 6.1) utilizado para construção da camada semicondutora orgânica foi adquirido da Sigma-Aldrich, número de referência 445703, com regiorregularidade maior que 90%, ou seja, mais que 90% dos monômeros são orientados regularmente.

O ZnO utilizado nos compósitos P3HT:ZnO foi adquirido da Sigma-Aldrich, número de referência 677450, com pureza de 97% e tamanho de partículas menores que 50 nm.

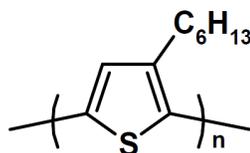


Figura 6.1 – Fórmula estrutural do poli(3-hexiltiofeno) regiorregular.

O PVA (Figura 6.2(a)) utilizado para a construção da camada isolante foi adquirido da Sigma Aldrich, com peso molecular 130000 e número de referência 81365. Foi utilizado o dicromato de amônia (DA) $((\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ (Figura 6.2(b)) como agente de reticulação para promover a formação de uma estrutura reticulada da cadeia polimérica do PVA, melhorando assim suas propriedades elétricas de isolamento.

Para a preparação das soluções de P3HT, 7 mg/mL do polímero foram dissolvidos em tolueno. O tolueno utilizado foi destilado para aumentar a pureza. Dentro desta solução foi colocado um magneto e esta foi deixada em agitação por 2h à temperatura de 60 °C para melhorar a dissolução, sendo em seguida filtrada utilizando filtro da marca Millipore com poros médios de 0,22 μm .

Na preparação do compósito P3HT:ZnO, adicionou-se a solução de P3HT, preparada conforme o parágrafo anterior, uma quantidade de nanopartículas de ZnO de forma a obter uma solução com proporção de P3HT:ZnO igual a 1:0,2. Esta solução foi deixada em agitação por 2 h à temperatura de 60 °C para melhorar a dissolução.

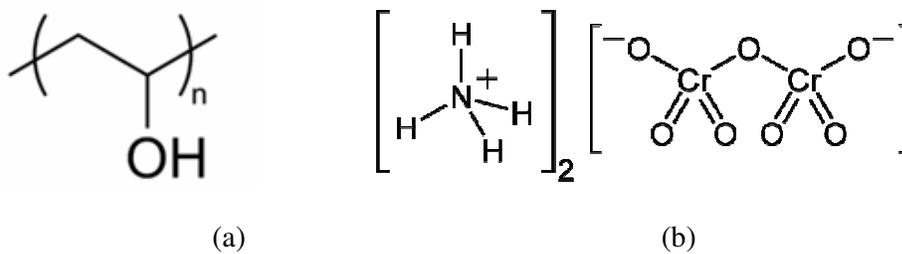


Figura 6.2 – Fórmula estrutural do (a) álcool polivinílico e (b) dicromato de amônia.

Na preparação das soluções de PVA, utilizou-se como solvente água deionizada, obtida utilizando um sistema mili-Q. A concentração da solução de PVA foi de 60 mg/mL. Soluções com concentrações de 100 mg/mL também foram preparadas para estudar o efeito da concentração na morfologia dos filmes de PVA. Para a preparação dos dispositivos utilizando PVA reticulado (PVA-DA), foi utilizado soluções de PVA com 5 diferentes razões PVA:DA, 1:0,15, 1:0,20, 1:0,25, 1:0,30 e 1:0,35. Estas soluções foram deixadas em agitação, em um agitador magnético, por 4 h à temperatura ambiente, em seguida foram filtradas utilizando filtros com poros médios de 0,22 μm .

6.2 Preparação dos transistores

Para estudar as propriedades do PVA ou PVA-DA, foi construído um dispositivo em estrutura sanduíche utilizando um filme polimérico de PVA ou PVA-DA, depositados entre dois eletrodos, conforme esquema mostrado na Figura 6.3. Estes dispositivos foram construídos utilizando um substrato de vidro devidamente limpo de dimensões $1,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$. Neste substrato foram depositados eletrodos de alumínio por evaporação, que foram padronizados através de uma máscara para apresentar largura de 2 mm e espessura de 100 nm. Em seguida a solução de PVA ou de PVA-DA foi depositada por centrifugação utilizando uma velocidade de rotação de 2000 rpm durante 60 s. No caso da solução de PVA-DA, o filme polimérico formado foi colocado sob iluminação UV (365 nm) durante 10 min para que o processo de reticulação ocorresse. Em seguida, os dispositivos foram colocados em uma estufa a vácuo, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas para que toda a água fosse removida. Finalmente, sobre a camada isolante de PVA ou PVA-DA foram depositados eletrodos de ouro por evaporação, com largura de 2 mm e espessura igual a 100 nm, resultando em dispositivos de 4 mm^2 de área ativa.

Para a fabricação dos transistores orgânicos, foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima para a formação do eletrodo de alumínio e da camada isolante de PVA ou PVA-DA. Porém, sobre a camada polimérica isolante a solução de P3HT ou P3HT:ZnO foi depositada por centrifugação, para a formação da camada semicondutora orgânica. A deposição desta solução foi feita em duas etapas: na primeira etapa utilizou-se uma velocidade de rotação constante de 500 rpm durante 3 s e em seguida utilizou-se uma velocidade de rotação constante de 900 rpm durante 60s. Após a deposição, os dispositivos foram colocados em uma estufa a vácuo, durante 6 horas para que todo o solvente fosse removido. Finalmente, sobre a camada semicondutora de P3HT foram depositados eletrodos de ouro por evaporação, com largura de 2 mm e espessura igual a 100 nm. Nesta etapa de evaporação foram usados fios de ouro de $100 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro ou de alumínio de 45 ou $22 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro para bloquear localmente o fluxo do metal evaporado permitindo a formação dos eletrodos dreno e fonte separados, sobre a superfície do P3HT. Na figura 6.4 está representado o esquema dos transistores.

As espessuras dos filmes de PVA, PVA-DA e P3HT, medidas com um perfilômetro Dektak 3, foi de aproximadamente 250 nm, 250 nm e 50 nm, respectivamente.

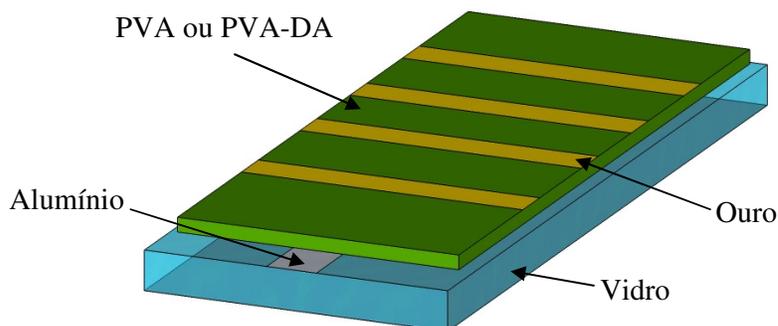


Figura 6.3 – Esquema ilustrativo do dispositivo de dois terminais.

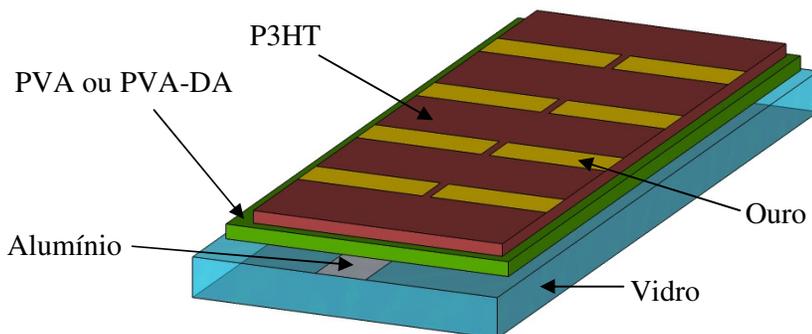


Figura 6.4 – Esquema ilustrativo do transistor de efeito de campo orgânico.

6.3 Preparação dos transistores com porta flutuante

Os transistores com porta flutuante foram preparados utilizando nanopartículas de ouro (np-Au) como porta flutuante. Estas nanopartículas de ouro foram evaporadas sobre a camada de PVA-DA, de 250 nm, com espessuras de 2 nm, controlada utilizando um sensor de quartzo modelo INFICOM Q-pod™, acoplado a evaporadora de metais. De acordo com a literatura filmes de ouro depositados nessa espessura formam nanopartículas^[127].

Após a evaporação da porta flutuante, uma nova camada de PVA-DA foi depositada por centrifugação a velocidade de 2000 rpm, de forma a isolar a porta flutuante e atuar como bloqueador. Esta camada deve apresentar espessuras de aproximadamente 50 nm. Esta espessura foi estimada considerando apenas a concentração da solução de PVA-DA, que foi reduzida de 60 mg/mL para 10 mg/mL. Sobre esta camada bloqueadora o transistor foi

finalizado como anteriormente, depositando o filme de P3HT e por fim os eletrodos de ouro. Na figura 6.5 é apresentado um esquema do dispositivo.

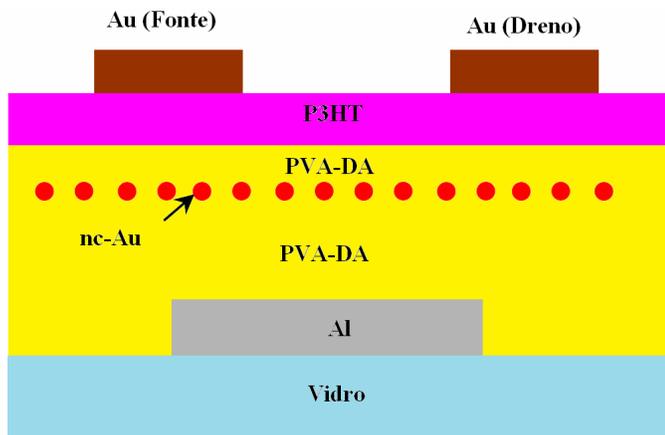


Figura 6.5 – Esquema ilustrativo do transistor de efeito de campo orgânico com porta flutuante.

6.4 Caracterização dos filmes de PVA e PVA-DA por microscopia ótica.

As medidas de microscopia ótica dos filmes poliméricos de PVA e PVA reticulado foram feitas no LabNano - UFPR, utilizando um microscópio ótico modelo Olympus BX51, com resolução de 1 μm para aumento de 1000 vezes.

6.5 Caracterização elétrica dos dispositivos

A caracterização elétrica dos dispositivos de dois terminais foi feita a partir da medida da corrente em função da tensão (I - V). Para isto foi utilizada uma fonte dual (dois canais) programável Keithley 2602. Esta fonte permite aplicação de tensão de -40 a 40 V e leitura de correntes na faixa 1 pA até 3 A. Para o controle desta fonte um programa em linguagem LabVIEW foi utilizado. Para a caracterização dos dispositivos de dois terminais foi utilizado apenas um canal no modo fonte de tensão. Assim, foi aplicada uma diferença de potencial, com taxa de varredura de 0,5 V/s, entre os eletrodos de alumínio e de ouro e a corrente que flui pelo sistema foi detectada em função da tensão (figura 6.6).

Para determinação da capacitância do filme de PVA e PVA-DA foi utilizado uma ponte capacitiva 72B da marca Boonton. Este equipamento permite a medição de capacitâncias na faixa de 1 pF até 3 μ F e opera em 1 MHz. O esquema utilizado é mostrado na figura 6.7.

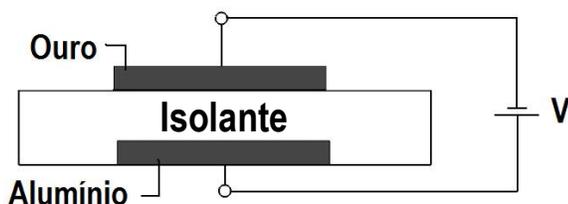


Figura 6.6 – Esquema de medidas utilizado para caracterizar os dispositivos de dois terminais.

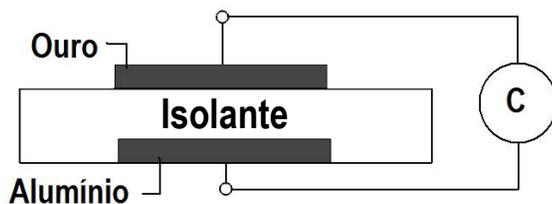


Figura 6.7 – Esquema de medidas utilizado para a medição da capacitância.

A caracterização elétrica dos transistores e dos transistores de porta flutuante foi feita utilizando os dois canais da fonte dual programável Keithley 2602. Para o controle desta fonte um programa em linguagem LabVIEW foi utilizado. Foram feitas medidas para a obtenção da curva de transferência, na qual a tensão entre fonte e dreno (V_D) é mantida constante e a corrente entre fonte e dreno (I_D) é medida em função da tensão entre a porta e a fonte (V_P). Na figura 6.8 está representado o circuito esquemático da caracterização dos transistores. Foi utilizado passos de tensão de 10 mV e tempo de espera para leitura da corrente de 300 ms.

Para a obtenção da curva de saída, a corrente entre dreno e fonte (I_D) é medida em função da tensão entre dreno e fonte (V_D), enquanto a tensão entre a porta e a fonte (V_P) é mantida constante. Foi utilizado passos de tensão de 10 mV e tempo de espera para leitura da corrente de 300 ms.

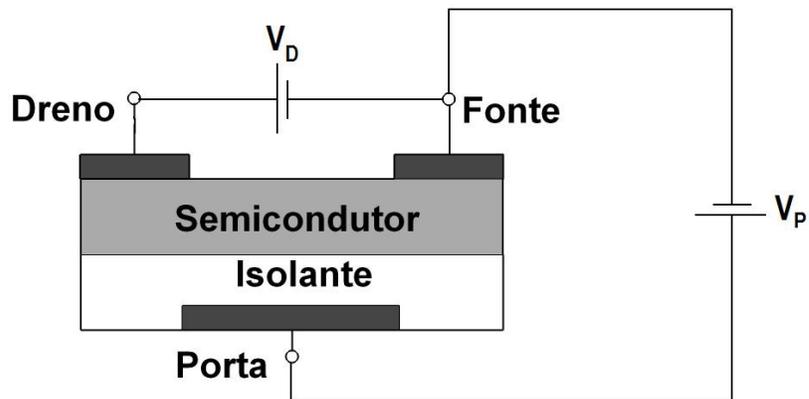


Figure 6.8 – Circuito esquemático utilizado para caracterizar os transistores.

Para a construção de circuitos lógicos e portas lógicas foi feito um arranjo de dois transistores com comprimentos de canais diferentes conforme Figura 6.8. A caracterização destes circuitos no tempo foi feita utilizando um gerador de pulsos Agilent 81101A de 50 MHz, responsável pela aplicação do sinal de entrada e para medir a tensão de saída do circuito foi utilizado um eletrômetro Keithley 6517 acoplado a um osciloscópio Agilent DSO 6104A, conforme Figura 6.9. Na figura 6.8, a tensão de alimentação do circuito, $V_{DD} = -5$ V, GND é o aterramento, o terminal IN corresponde ao sinal de entrada e o terminal OUT corresponde ao sinal de saída do inversor.

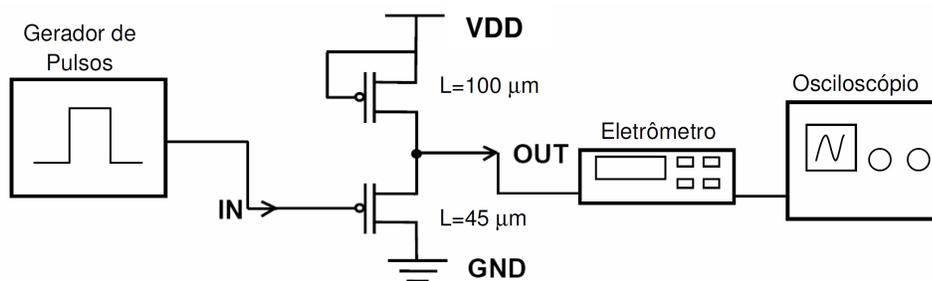


Figura 6.9 – Esquema de medidas utilizado para caracterizar os circuitos lógicos orgânicos.

CAPÍTULO 7

Resultados e Discussão – Transistores e Inversores Orgânicos

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de microscopia ótica dos filmes de PVA, PVA-DA e P3HT. Será também apresentado e discutido a caracterização elétrica dos filmes isolantes PVA e PVA-DA em função da concentração do agente reticulante, dos transistores orgânicos utilizando PVA e PVA-DA como isolante e dos transistores preparados com P3HT:ZnO. Por fim será demonstrada a aplicação destes transistores em inversores e na construção de transistores com porta flutuante formado por nanopartículas de ouro.

7.1 Microscopia ótica dos filmes de PVA, PVA-DA e P3HT

Como mencionado anteriormente, as características da interface isolante-semicondutor são fundamentais para determinar o bom funcionamento do transistor, uma vez que o canal é formado muito próximo da interface. Assim, é necessário que a superfície do isolante seja a mais homogênea possível e possua baixa rugosidade para garantir um bom ordenamento do semicondutor orgânico depositados sobre o isolante.

Nas Figuras 7.1(a) e (b) pode ser vista a microscopia ótica dos filmes de PVA e PVA-DA preparados utilizando concentrações de 100 mg/mL e rotação de 4000 rpm durante o processo de deposição por centrifugação. É possível observar que os filmes apresentam alta rugosidade, o que deve estar relacionado a alta viscosidade da solução polimérica devido a concentração elevada utilizada.

Na figura 7.2 (a) e (b) é mostrada a microscopia ótica de filmes de PVA e PVA-DA preparados utilizando soluções de concentração igual a 50 mg/mL. Neste caso, observa-se que os filmes apresentam uma superfície bastante uniforme para ambas as velocidades de rotação utilizadas. Assim, para a construção dos dispositivos foram escolhidas, a solução com concentração de 60 mg/mL e a velocidade de rotação de 2000 rpm, obtendo filmes de aproximadamente 250 nm. Estes filmes apresentam baixa rugosidade e mostra que a

utilização de soluções menos concentradas e velocidades de rotação menores levaram a produção de filmes de melhor qualidade.

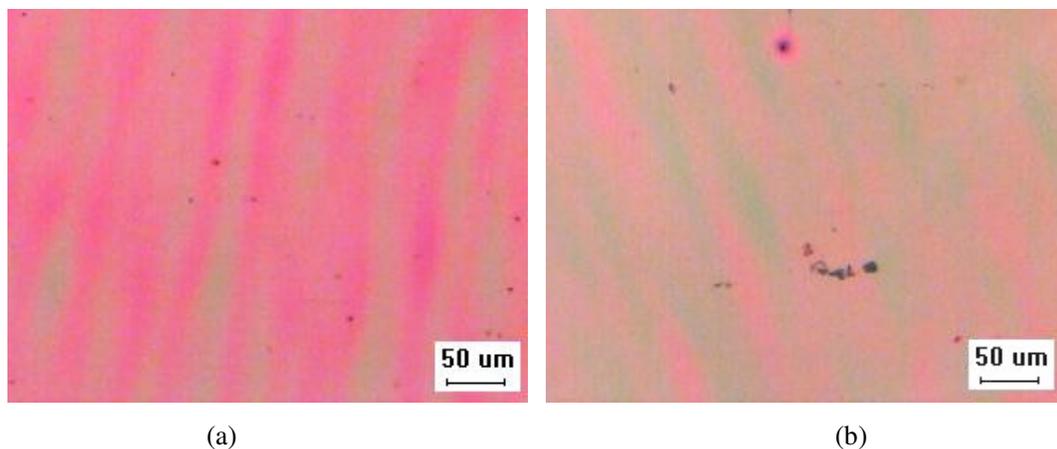


Figura 7.1 – Filmes depositados sobre vidro utilizando solução com concentração de 100 mg/mL e utilizando velocidades de rotação de 4000 rpm: (a) PVA (b) PVA-DA.

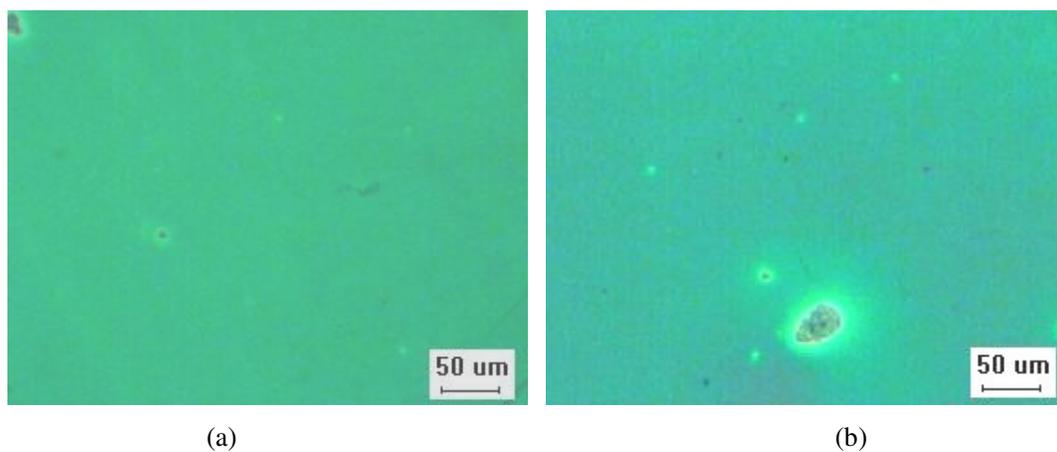


Figura 7.2 – Filmes depositados sobre vidro utilizando solução com concentração de 60 mg/mL e utilizando velocidades de rotação de 2000 rpm: (a) PVA (b) PVA-DA.

7.2 Curvas $I - V$ dos filmes dielétricos de PVA e PVA-DA

Um requisito para o bom funcionamento de um transistor é que o dielétrico apresente boa propriedade de isolamento. Assim, antes de preparar os transistores orgânicos, foram

feitas medidas da corrente, I , em função da tensão aplicada em filmes de PVA e PVA-DA, para verificar esta propriedade.

Na Figura 7.3 é apresentada a curva do módulo da densidade de corrente, J , em função do campo elétrico, E , aplicado a um filme de PVA de 250 nm. Pode-se observar que para campos elétricos em torno de 400 a 500 V/cm ocorre o fenômeno chamado ruptura dielétrica, ou seja, o dielétrico não apresentou boas condições de isolamento acima destes valores de campo elétrico. Para o filme de PVA de 250 nm, este valor de campo elétrico corresponde a tensões aplicadas de aproximadamente 10 V, indicando que o filme dielétrico deva suportar tensões de operação em torno desta faixa de tensão.

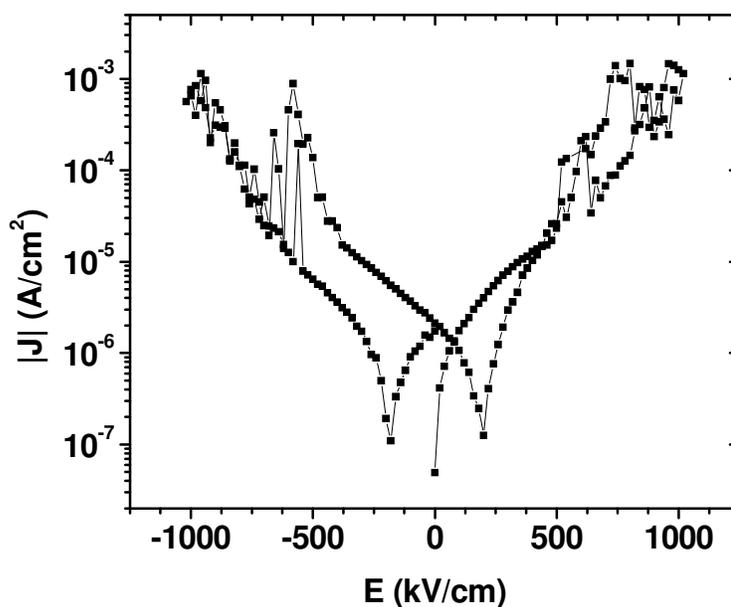


Figura 7.3 – Curva $|J|$ vs E do dispositivo Al/PVA/Au.

Na figura 7.4 é apresentada a curva I vs V dos filmes dielétricos de PVA-DA utilizando diferentes razões de dicromato de amônia. Pode ser visto na inserção desta figura que o aumento da proporção de agente reticulante até 25% resultou em uma diminuição da corrente, e conseqüentemente, numa melhora das propriedades de isolamento dos filmes de PVA reticulados. Quando uma proporção de 30 e 35% foi utilizada, o valor de corrente passando pelo dielétrico começou a aumentar, e isto deve ter ocorrido, provavelmente, pela presença de íons livres, provenientes do excesso de dicromato de amônia que não tenha reagido durante o processo de reticulação. Este resultado coincidiu com um resultado já

publicado^[128], onde os autores afirmam que para razões de 25% obtém-se uma menor corrente passando pelo dielétrico. Entretanto eles utilizaram somente razões de 15, 20, 25 e 50%, deixando uma dúvida se não seria possível melhorar este isolamento ao utilizar razões entre 25 e 50%. Assim foi possível confirmar que, a partir de 25%, as propriedades de isolamento começaram a piorar.

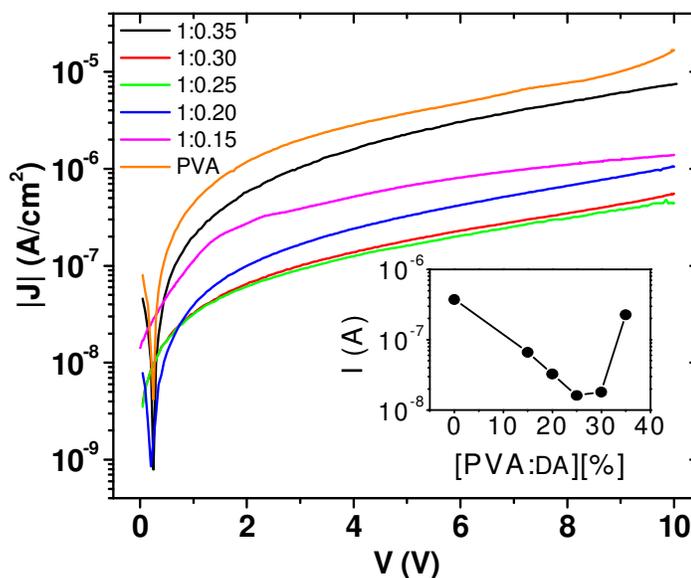


Figura 7.4 – Curva I vs dos dispositivos Al/PVA(ou PVA-DA)/Au para diferentes razões PVA:dicromato de amônia. *Inserção*: Variação da corrente com a razão de DA para $V = 1$ V.

Na tabela 7.1 é apresentado o valor das capacitâncias dos filmes de PVA e PVA-DA com diferentes proporções de DA, onde foi feita média para 10 dispositivos. Sabendo-se a espessura aproximada dos filmes dielétricos, d , e a capacitância por unidade de área, C_d , é possível calcular a constante dielétrica relativa, ϵ_d , destes filmes, utilizando a expressão $C_d = \epsilon_d \epsilon_0 / d$. O valor da constante dielétrica obtida para o filme de PVA foi 7,6 que está de acordo com aquele reportado na literatura (entre 5 e 8)^[101]. Com a adição de dicromato de amônia há uma diminuição da capacitância e conseqüentemente da constante dielétrica.

A melhora nas propriedades elétricas de isolamento do PVA através do processo de reticulação e a manutenção das constantes dielétricas relativamente altas permitiram a obtenção de transistores operando a baixas tensões.

Tabela 7.1 – Valores da capacitância por unidade de área medidos a 1 MHz, e valores calculados das constantes dielétricas dos filmes dielétricos de PVA e PVA-DA.

Filmes Dielétricos	Capacitância (nF/cm ²)	Constante Dielétrica, ϵ_d
PVA	27,0 ± 3,0	7,6 ± 0,7
PVA-DA 15%	24,7 ± 1,2	7,0 ± 0,4
PVA-DA 20%	23,7 ± 2,7	6,7 ± 0,7
PVA-DA 25%	21,9 ± 2,0	6,2 ± 0,6
PVA-DA 30%	21,8 ± 2,2	6,2 ± 0,7
PVA-DA 35%	22,3 ± 2,7	6,3 ± 0,7

7.3 Características elétricas dos transistores com PVA e PVA-DA como isolantes

As Figuras 7.5 (a) e (b) mostram as curvas de saída e de transferência, respectivamente, obtidas de um dispositivo preparado com um filme isolante de PVA no qual não foi feito qualquer processo de reticulação. Pode ser observado na curva de saída (Fig. 7.5 (a)) que houve uma modulação e uma saturação para diferentes valores de tensões, V_P , indicando o funcionamento do transistor. Entretanto, também é observada uma característica indesejada quando a tensão entre dreno e fonte, V_D , é pequeno. Neste caso uma corrente positiva foi medida, sendo que esta corrente aumentou para valores de tensão entre porta e fonte, $|V_P|$, maiores. Na literatura esta corrente é chamada de corrente de dreno deslocada (*drain current offset*) e pode ser causado tanto pela fuga de corrente pelo dielétrico, quanto por uma expansão dos eletrodos fonte e dreno quando o filme de P3HT é depositado uniformemente sobre todo o eletrodo da porta^[129]. Para minimizar este efeito, o eletrodo da porta dos transistores construídos neste trabalho foi padronizado de forma a ter a menor sobreposição possível com os eletrodos fonte e dreno.

Na curva de transferência (Fig. 7.5 (b)) pode ser visto que o aumento da tensão da porta, V_P , causou um aumento considerável da corrente passando pelo dielétrico, atingindo a mesma ordem de grandeza da corrente passando pelo canal. Então, o efeito anormal observado nas curvas de saída deve ser causado principalmente pela fuga de corrente pelo

dielétrico. Nesta medida, tensões de apenas -3 V foram utilizadas, uma vez que para tensões maiores, a corrente de fuga acabou superando os valores de corrente pelo canal e ocultando o funcionamento do dispositivo.

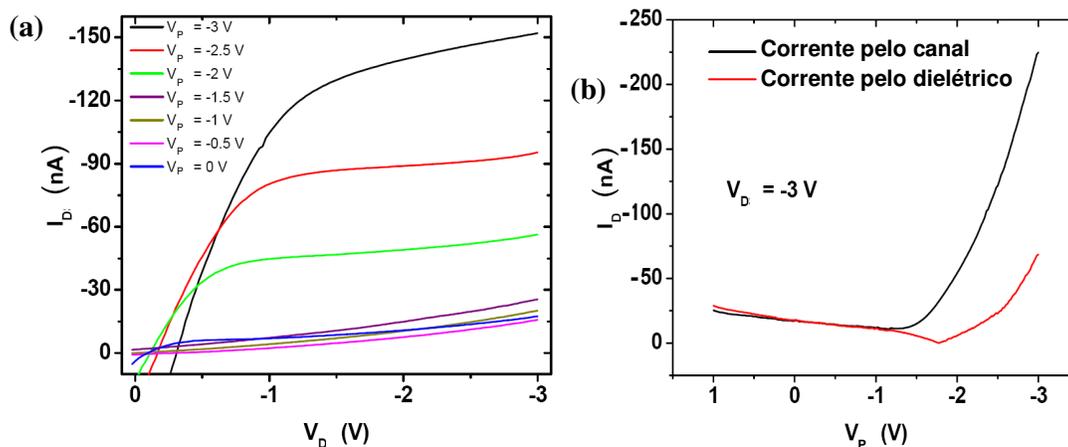


Figura 7.5 – (a) Curva de saída e (b) curva de transferência dos dispositivos baseados em P3HT-PVA com $L = 100 \mu\text{m}$.

Nas Figuras 7.6 (a) e (b) é possível observar as curvas de saída e de transferência, respectivamente, obtidas de um dispositivo preparado com um filme isolante de PVA reticulado, onde foi utilizada uma razão PVA:DA de 1:0,25. Estes dispositivos apresentaram uma curva de saída com boa modulação e saturação e o efeito anormal para baixas tensões, V_D , foi diminuído. A modulação foi observada somente para tensões negativas, indicando um comportamento tipo- p do semiconductor orgânico. Assim, uma acumulação de cargas ocorre na interface semiconductor-isolante quando uma tensão negativa é aplicada à porta, devido ao caráter tipo- p do P3HT^[130]. Na curva de transferência (Fig. 7.6 (b)) é possível observar que a corrente de fuga pelo dielétrico ficou mais de uma ordem de grandeza menor que a corrente, I_D , indicando assim uma melhora no isolamento dos transistores e demonstrando sua operação em baixas tensões.

A partir da curva de transferência (I_D) em função da tensão aplicada na porta (V_P), mantendo a tensão entre fonte e dreno fixa (V_D), é possível determinar as grandezas fundamentais que são utilizadas para caracterizar o OFET, que são a mobilidade dos portadores de carga no canal, μ , e a tensão limiar V_L . A partir da equação (2) pode-se observar que, no regime de saturação, o gráfico de $I_D^{1/2}$ em função de V_P deve ser uma reta:

$$I_D^{1/2} = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_i (V_p - V_L)} \quad (4)$$

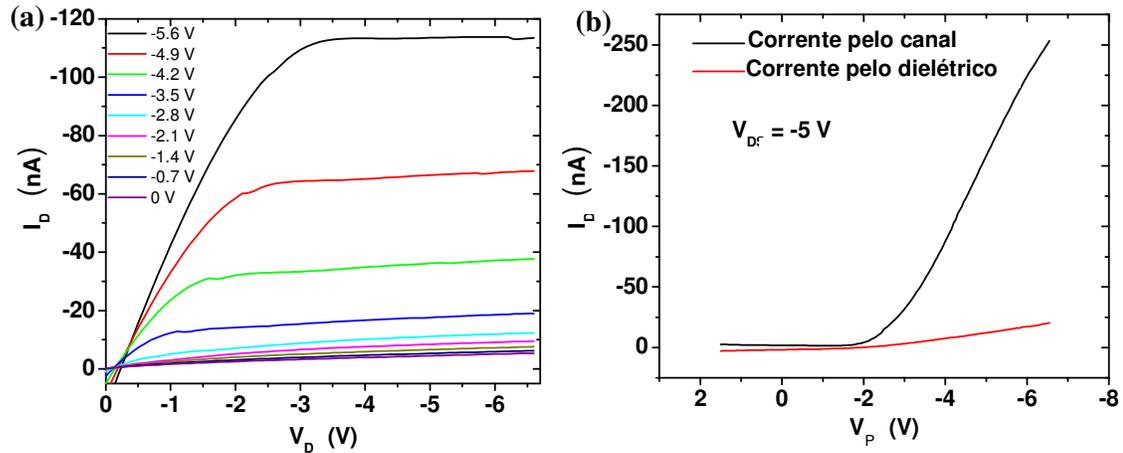


Figura 7.6 – (a) Curva de saída e (b) curva de transferência dos dispositivos baseados em P3HT – PVA-DA com $L = 100 \mu\text{m}$.

Conhecendo os coeficientes angular (B) e linear (A) da reta $I_D^{1/2} = A + BV_p$ é possível obter a mobilidade no regime de saturação e a tensão limiar, conforme as equações (5) e (6).

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} B^2 \quad (5)$$

$$V_L = -\frac{A}{B} \quad (6)$$

Outro parâmetro importante é a razão *on/off*, que é obtida da curva de transferência a partir da razão entre a corrente de saturação do estado ligado (I_D para $|V_p| > |V_D|$) e a corrente de saturação do estado desligado (menor valor de I_D obtido da curva de transferência). Para os dispositivos preparados com PVA a razão *on/off* foi de 25 ± 15 , e para aqueles com PVA-DA foi de 800 ± 90 .

A mobilidade também pode ser determinada utilizando a equação (1), no regime linear, através da transcondutância do canal, para $V_D \ll V_P$. Entretanto, nesta situação, I_D é bastante influenciado pela corrente de fuga, e estes valores podem não ser confiáveis. Esta pode ser a explicação para a maioria dos artigos relacionados à OFETs apresentarem a mobilidade no regime de saturação.

Na figura 7.7 (a) e (b) são apresentadas as curvas de $I_D^{0.5}$ vs V_P para os dispositivos utilizando como isolante o PVA não reticulado e o PVA-DA reticulado com uma razão PVA:DA de 1:0,25, respectivamente. Deste gráfico pode-se observar que foi possível obter um bom ajuste linear da região de saturação. A mobilidade obtida foi de $0,10 \pm 0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os dispositivos com PVA e $0,08 \pm 0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os dispositivos com PVA-DA.

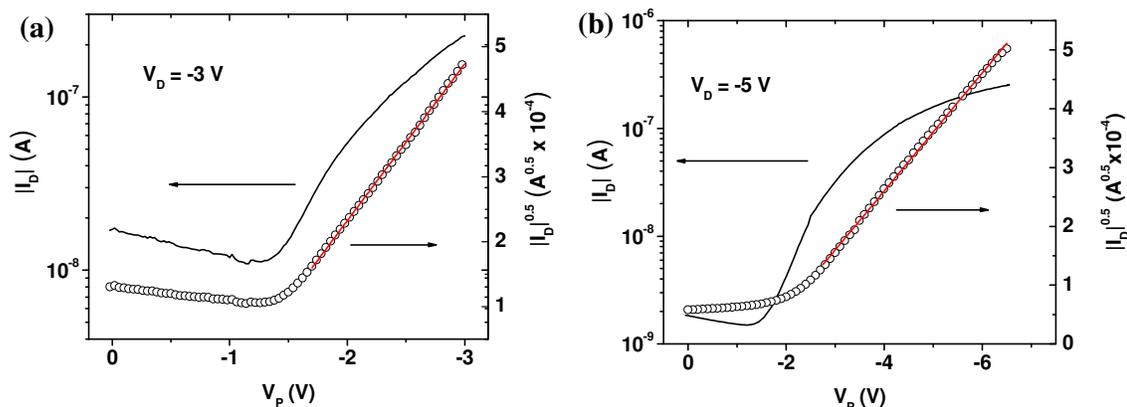


Figura 7.7 – Curva de $I_D^{0.5}$ vs V_P para os dispositivos (a) baseados em P3HT – PVA e (b) baseado em P3HT – PVA-DA. Linha vermelha contínua: ajuste linear da região de saturação.

A fim de verificar o efeito da presença de nanopartículas de ZnO em filmes de P3HT, transistores foram preparados com PVA-DA como camada isolante e um compósito de P3HT:ZnO como camada ativa. Na figura 7.8(a) e (b) são apresentadas as curvas de saída e de transferência para estes transistores, respectivamente. Pode-se observar um aumento considerável da corrente de saída, que atingiu aproximadamente 700 nA para V_P igual a -5 V. Este aumento ocorreu devido a um aumento relativamente grande da mobilidade. Como calculado a partir da curva $I_D^{0.5}$ vs V_P (Figura 7.9), este valor foi de $0,34 \pm 0,06 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Isto pode ter ocorrido devido a uma melhora nas propriedades de transporte causado pela presença destas nanopartículas de ZnO como reportado por outros autores^[90]. As razões *on/off* foram de aproximadamente 10^3 e a tensão limiar foi de -1,3 V.

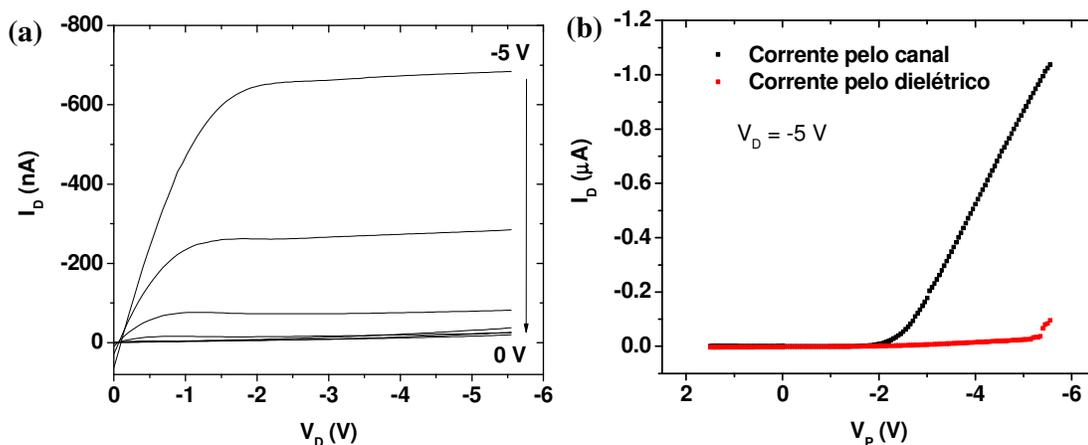


Figura 7.8 – (a) Curva de saída e (b) curva de transferência dos dispositivos baseados em P3HT:ZnO (1:0,2) – PVA-DA com $L = 100 \mu\text{m}$.

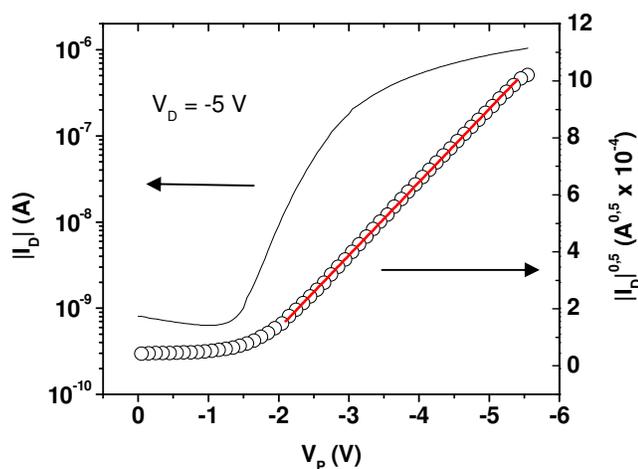


Figura 7.9 – Curva de $I_D^{0.5}$ vs V_P para os dispositivos (a) baseados em P3HT – PVA e (b) baseado em P3HT – PVA-DA. Linha vermelha contínua: ajuste linear da região de saturação.

Na tabela 7.2 são apresentados os valores médios da mobilidade no regime de saturação, μ , a tensão limiar, V_L , e a razão *on/off* obtidos para 10 transistores diferentes em cada caso. As mobilidades e as tensões limiars ficaram bastante semelhantes para os transistores com PVA:P3HT e PVA-DA:P3HT, indicando que as propriedades do semiconductor orgânico não são modificadas significativamente pelo uso do PVA reticulado. Entretanto, as razões *on/off* dos dois transistores foram significativamente diferentes,

indicando que a melhora do isolamento resulta em maiores razões *on/off*. Com a melhora do isolamento conseguiu-se diminuir a corrente *off* do transistor, justificando o aumento da razão *on/off* do transistor com PVA-DA. Ao se construir transistores baseados no composto P3HT:ZnO as mobilidades foram significativamente maiores, sem alterações significativas em V_L e na razão *on/off*.

Tabela 7.2 – Valores das mobilidades, tensão limiar e razões *on/off* dos transistores baseados em P3HT – PVA e P3HT – PVA-DA.

Transistor	Mobilidade ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Tensão limiar (V)	<i>on/off</i> ($\times 10^3$)
P3HT – PVA	$0,10 \pm 0,02$	$-1,02 \pm 0,08$	$0,025 \pm 0,015$
P3HT – PVA-DA	$0,08 \pm 0,01$	$-1,10 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,09$
P3HT:ZnO – PVA-DA	$0,35 \pm 0,06$	$-1,30 \pm 0,11$	$1,0 \pm 0,1$

Os valores de mobilidades obtidos são comparáveis aos melhores obtidos na literatura^[78] para FETs utilizando P3HT, indicando que o uso de PVA como isolante pode ter favorecido a obtenção de filmes de P3HT com alta cristalinidade, o que é um dos principais fatores para a obtenção de altas mobilidades. A baixa tensão de operação é fundamental para a aplicação destes dispositivos. Esta baixa tensão de operação está relacionada à valores relativamente altos de capacitância dos filmes de PVA e PVA-DA. As razões *on/off* estão no limite inferior dos valores reportados na literatura para OFETs preparados a partir de solução e em condições ambiente, que são na faixa de $10^3 - 10^4$. Um dos principais fatores que deve afetar a razão *on/off* é a dopagem do polímero semiconductor^[77], uma vez que o dispositivo foi preparado e medido em condições ambientes, o que acarreta um aumento da corrente no canal quando o transistor está no estado desligado, $V_P = 0$ V.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram uma melhora no desempenho de transistores baseados em PVA/P3HT quando comparado com os resultados obtidos por outros autores. No trabalho de Wang *et al.*^[131] eles usaram o processo de reticulação no filme de PVA, entretanto suas mobilidades ficaram em torno de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, e tensões de operação de aproximadamente 50 V. Lee *et al.*^[102] demonstraram a construção de OFETs com PVA sem reticulação, o que levou a necessidade de aumentar a espessura do filme dielétrico para

minimizar as correntes de fuga e consequentemente levando a tensões de operação próximas a 100 V. Eles obtiveram mobilidades de $0,035 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Assim, foi possível demonstrar a possibilidade de se obter transistores operando a baixa tensão e com mobilidades relativamente altas.

7.4 Construção de circuitos inversores

Uma grande vantagem de se obter transistores operando a baixas tensões é a possibilidade de utilizá-los na construção de circuitos lógicos. Assim, para ilustrar a aplicação destes transistores, foi construído um circuito lógico inversor, utilizando dois transistores como mostrado na figura 7.10. Neste circuito foram utilizados dois transistores: um transistor de comando (*driving transistor*, T_D) e um transistor de carga (*load transistor*, T_L). Tensões negativas foram usadas na entrada (IN) e como alimentação, V_{DD} , do circuito, pois nestes inversores somente transistores com comportamento tipo-p foram utilizados, e somente quando V_P é mais negativo que V_L os transistores estarão em operação. Aplicando -5 V na entrada faz com que o transistor de comando, esteja em seu estado de alta condutância. Então, para $V_{DD} = -5 \text{ V}$, os dois transistores estarão em operação e a tensão entre V_{DD} e o aterramento, GND , será dividida entre T_L e T_D . A tensão de saída (OUT) irá depender da resistência do canal do transistor de comando, que por sua vez depende do comprimento do canal dos transistores, L . Ajustando a resistência do canal de T_L maior que de T_D fará com que, quando $V_{IN} = -5 \text{ V}$ resulte em uma tensão negativa V_{OUT} entre -2,5 e 0 V. Quando $V_{IN} = 0$, T_D está desligado e consequentemente a resistência do canal de T_D é maior que de T_L , logo na saída aparecerá uma tensão negativa V_{OUT} entre -5 e -2,5 V, invertendo assim o sinal.

Na Figura 7.11 (a) e (b) são mostradas as curvas de saída para os dois transistores utilizados na construção do circuito lógico inversor, T_L e T_D , respectivamente. Pode-se observar na figura 7.11 (b) a corrente de saturação do transistor com $L = 45 \text{ }\mu\text{m}$ foi de aproximadamente três vezes a corrente de saturação do transistor com $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$ (Figura 7.7 (a)) indicando assim uma diferença de resistência de aproximadamente três vezes. O valor de mobilidade e de tensão limiar para o transistor com $L = 45 \text{ }\mu\text{m}$ permaneceu praticamente os mesmos que para aquele de canal igual a $100 \text{ }\mu\text{m}$, $\mu = 0,09 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $V_L = -1,13 \text{ V}$. A razão *on/off* teve uma maior variação, caindo para 500, e estando relacionado a uma maior corrente no estado *OFF* devido ao menor comprimento do canal. Transistores com $L = 20 \text{ }\mu\text{m}$ também

foram construídos, porém as correntes no canal ficaram muito altas e os dispositivos não funcionaram corretamente. Portanto eles não foram utilizados nos inversores.

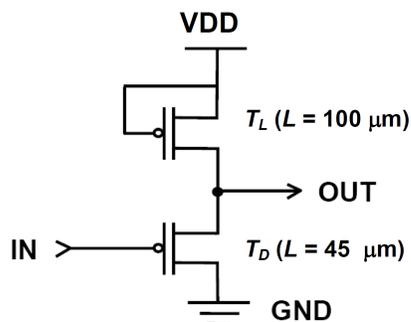


Figura 7.10 – Esquema do circuito utilizado para a construção dos inversores.

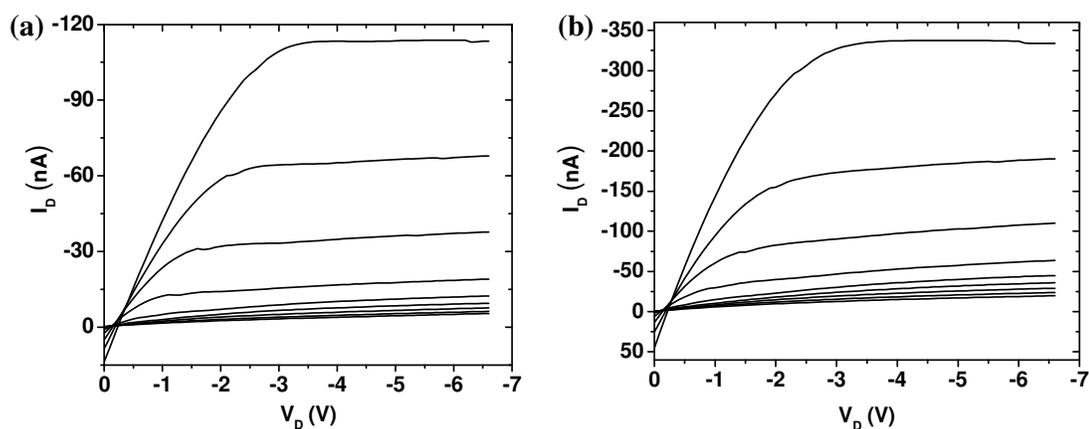


Figura 7.11 – Curva de saída dos dispositivos baseados em P3HT – PVA:DA com (a) $L = 100 \mu\text{m}$ e (b) $L = 45 \mu\text{m}$. Em ambas as curvas V_P variou de $-5,25 \text{ V}$ a 0 com passos de $0,75 \text{ V}$.

Na Figura 7.12 (a) e (b) são apresentados os sinais de entrada e de saída dos inversores construídos com transistores utilizando somente P3HT e utilizando P3HT:Zno, demonstrando seu funcionamento. Um parâmetro importante a se considerar é a frequência de operação destes circuitos, uma vez que aplicações tais como RFID exigem frequências de operação na faixa de dezenas de kHz. Ao observar a figura 7.12, tem-se que a frequência de operação do inversor apresentado está na faixa de centenas de mHz. Assim, algumas estratégias para aumentar esta frequência de operação são: aumento das mobilidades e/ou diminuição das

dimensões do transistor, principalmente a diminuição da sobreposição dos eletrodos fonte e dreno com o eletrodo porta. Por exemplo, considerando OFETs com tensões de operação na faixa de 3 V, dimensões críticas de 10 μm e mobilidades de 1 cm^2/Vs , com uma frequência de operação esperada na faixa de 100 kHz, seria possível aumentar esta frequência de operação para 1 MHz, conseguindo uma melhora na mobilidade de 1 para 10 cm^2/Vs ou diminuindo as dimensões críticas de 10 para 3 μm . É possível projetar uma frequência de operação de 20 MHz para OFETs com mobilidades de 2 cm^2/Vs , tensões de operação de 3 V e dimensões críticas na faixa de 1 μm . Observa-se que os inversores utilizando transistores baseados em P3HT:ZnO foram mais rápidos, isso deve-se a maior mobilidade apresentada por estes transistores.

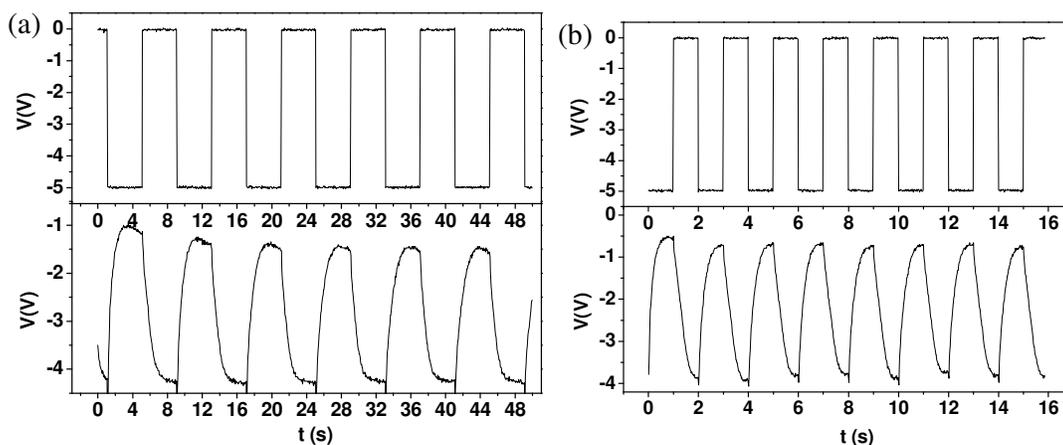


Figura 7.12 – Sinal de entrada (curva superior) e sinal de saída (curva inferior) do inversor construído com transistores baseados em (a) PVA-DA e P3HT e (b) PVA-DA e P3HT:ZnO.

Na Figura 7.13 (a) e (b) são apresentadas as curvas de saída dos inversores com P3HT e com P3HT:ZnO, respectivamente. A partir destas curvas é possível obter as informações a respeito da margem de ruído do inversor, amplitude de saída e ganho, que são apresentados na tabela 7.3. Como pode ser observado na tabela 7.3, a amplitude de saída ficou na faixa de 3 V para os dois inversores. O ideal é que fosse obtido uma amplitude de saída máxima, igual o V_{DD} utilizado, no caso 5 V. A margem de ruído pode ser definida como uma medida da robustez do inversor e corresponde a magnitude do ruído que um inversor pode tolerar na entrada sem alterar sua saída^[108]. Seu cálculo é feito utilizando o critério de área máxima^[132],

onde se maximiza a área do quadrado inscrito entre as curvas $V_{OUT} = f(V_{IN})$ e $V_{OUT} = f^{-1}(V_{IN})$. Assim, a margem de ruído será igual ao lado do quadrado inscrito.

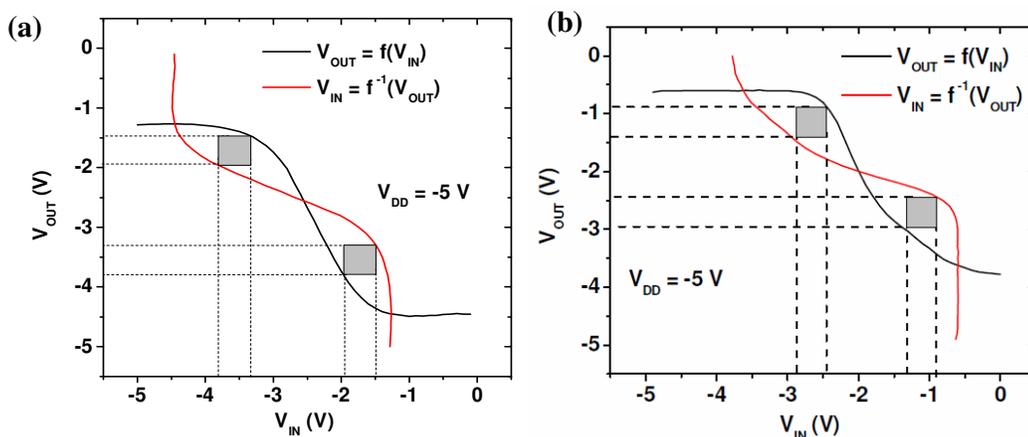


Figura 7.13 – Curva de saída e janela de margem de ruído dos inversores com (a) P3HT e (b) P3HT:ZnO.

Na Figura 7.14 (a) e (b) são apresentadas as curvas de ganho dos inversores com P3HT e com P3HT:ZnO, respectivamente. Pode ser observado que o ganho se manteve praticamente o mesmo e ocorreu um deslocamento do pico de ganho máximo. Este deslocamento deve estar relacionado a diferença da tensão limiar dos transistores de P3HT e P3HT:ZnO.

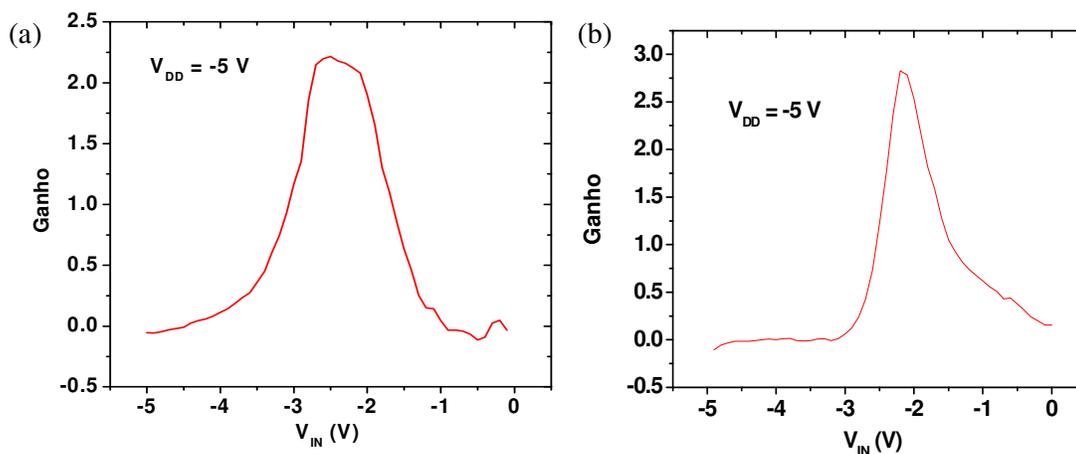


Figura 7.14 – Ganho dos inversores com (a) P3HT e (b) P3HT:ZnO.

Os valores obtidos para este circuito inversor estão na mesma faixa dos valores obtidos por outros grupos^[105], que também mostram que o uso de circuitos mais complexos possibilita a obtenção de uma maior margem de ruído, um maior ganho e uma amplitude de saída máxima.

Tabela 7.3 – Características de saída do inversor baseado em P3HT e P3HT:ZnO.

	P3HT	P3HT:ZnO
$V_{IN} = -5 \text{ V}$	$V_{OUT} = -1,3 \text{ V}$	$V_{OUT} = -0,5 \text{ V}$
$V_{IN} = 0 \text{ V}$	$V_{OUT} = -4,5 \text{ V}$	$V_{OUT} = -3,9 \text{ V}$
Ganho	2,2	2,5
Margem de Ruído	0,51 V	0,52 V
Amplitude de saída	3,2 V	3,4 V

7.4 Construção de transistores orgânicos de porta flutuante

Uma possível aplicação para estes transistores orgânicos ocorre na construção de memórias tipo flash a partir da construção de transistores orgânicos de porta flutuante. Para isto utilizaram-se np-Au como porta flutuante, isoladas entre duas camadas de PVA-DA. Como pode ser visto na Figura 7.15, ao se comparar a curva de transferência dos transistores sem e com np-Au (Figura 7.15 (a) e (b), respectivamente), pode ser observado o aparecimento de uma histerese no sentido anti-horário na curva de transferência dos transistores com porta flutuante de np-Au. Geralmente, histerese ou efeitos de memórias em transistores orgânicos são relacionados ao armadilhamento de cargas no dielétrico^[133,134] e/ou a lenta polarização do dielétrico^[135]. No transistor sem a porta flutuante (Figura 7.15 (a)) somente uma histerese desprezível é observada. Assim sendo, pode-se concluir que esta histerese é causada pela presença da porta flutuante de np-Au.

Esta histerese no sentido anti-horário deve indicar que quando uma tensão negativa é aplicada à porta, buracos devem ser injetados do canal de P3HT para a porta flutuante

composta de np-Au. E quando uma tensão positiva é aplicada à porta estas cargas são removidas das np-Au. Leong *et al.*^[136] demonstraram que np-Au atuam como armadilhas de buracos. A partir da figura 7.16 o deslocamento da tensão limiar pode ser estimado em 0,65 V. Durante a varredura de +1,5 a -6,5 V, $V_L = -1,2$ V e durante a varredura de -6,5 a +1,5 V, $V_L = -1,85$ V.

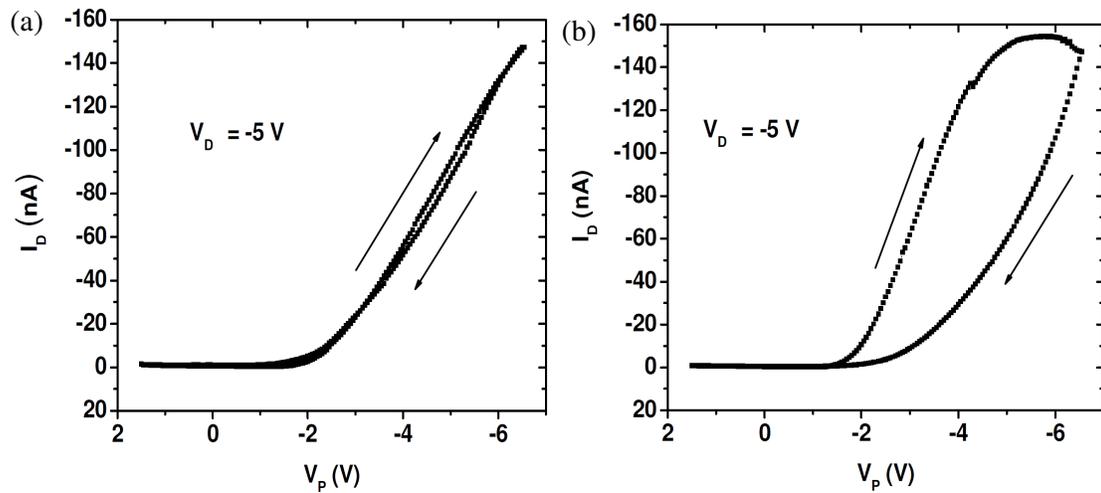


Figura 7.15 – Curva de transferência dos transistores (a) sem porta flutuante e (b) com porta flutuante.

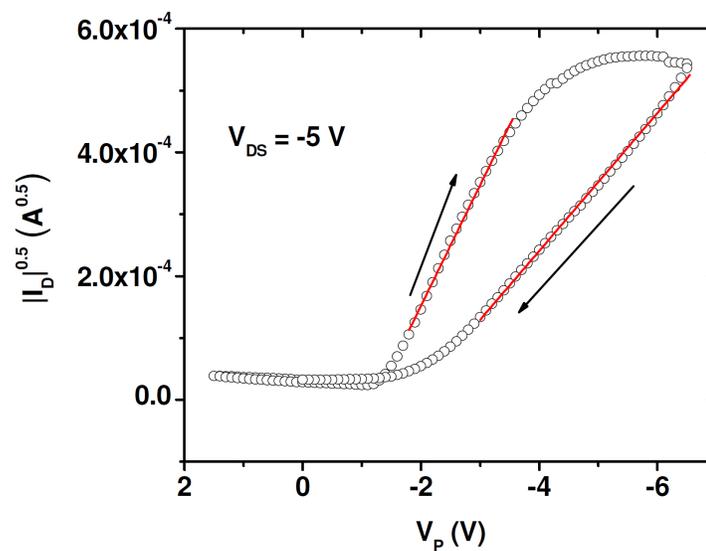


Figura 7.16 – Ajuste linear da região de saturação da curva $|I_D|^{0.5}$ vs V_p do transistor com porta flutuante.

Os três principais mecanismos usados para explicar a troca de carga entre nanocristais e canais semicondutores em transistores inorgânicos baseados em silício são mecanismo de injeção de portadores de alta energia, tunelamento direto ou tunelamento Fowler-Nordheim. Entretanto, como as mobilidades de semicondutores orgânicos são baixas a velocidade de arrasto dos portadores é várias ordens de grandeza menor que dos transistores de silício e portanto, o tunelamento direto e a injeção de portadores de alta energia podem ser excluídos, e assim o tunelamento Fowler-Nordheim deveria dominar o mecanismo de transferência de cargas nestes transistores orgânicos.

Na figura 7.17 é apresentada a curva de saída destes transistores para duas situações. Primeiramente esta curva foi medida para o dispositivo como preparado e em seguida medida após a aplicação de um pulso de -5 V com duração de 1 s à porta. Após a aplicação deste pulso, observa-se uma diminuição da corrente de saída. Indicando assim que a possível presença de cargas acumuladas nesta interface tenha resultado na alteração destas correntes, podendo assim ser utilizados como dois estados distintos numa memória. Infelizmente ao se aplicar tensões positivas à porta o estado inicial não é novamente recuperado como esperado, sendo necessário mais estudo para melhorar o dispositivo.

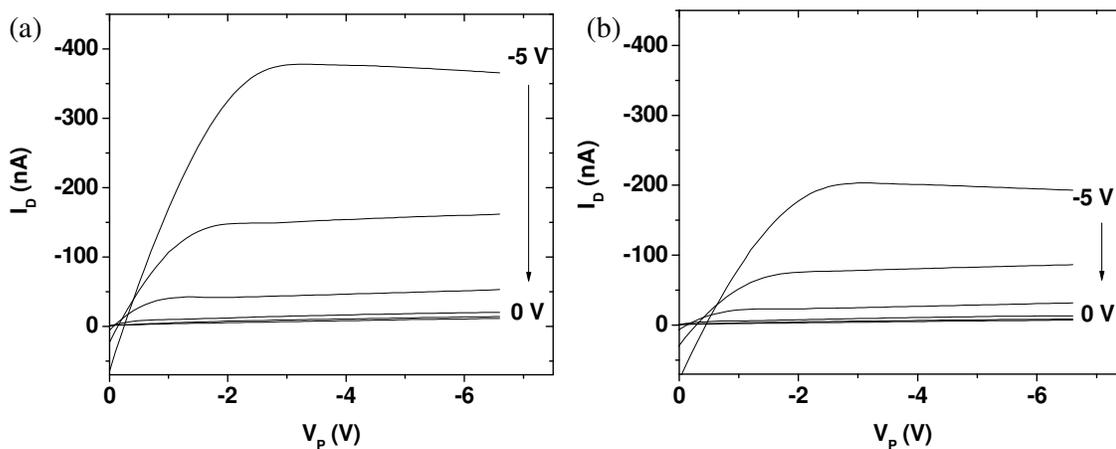


Figura 7.17 – Curva de saída para os transistores de porta flutuante antes e depois da aplicação de um pulso de -5 V .

CAPÍTULO 8

Conclusão do Trabalho com Transistores e Inversores Orgânicos

Neste trabalho demonstrou-se a construção de OFETs utilizando polímeros semicondutores e polímeros isolantes processáveis por solução, o que garante a possibilidade da utilização de processos simples e de baixo custo para sua fabricação.

Foi demonstrado que a utilização do polímero isolante, PVA, por apresentar uma constante dielétrica relativamente alta, possibilita a construção de OFETs operando em tensões na faixa de 5 V, o que é um requisito para a integração destes OFETs na eletrônica inorgânica atual.

Um problema apresentado pelo PVA foi sua pobre propriedade de isolamento, o que levou a obtenção de OFETs com baixas razões *on/off*, devido a alta corrente de fuga. Este problema foi solucionado utilizando um processo de reticulação, o que melhorou as propriedades de isolamento do PVA, possibilitando a obtenção de transistores com razões *on/off* de aproximadamente 10^3 , compatíveis com os resultados apresentados por outros autores.

Apesar da influência das condições ambientais na construção dos OFETs utilizando P3HT, foi possível obter transistores com valores de mobilidade comparáveis àqueles reportados na literatura. Estes valores foram de $0,08 \pm 0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. A construção de OFETs baseados em compósitos P3HT:ZnO possibilitou um aumento da mobilidade para $0,35 \pm 0,11$, sem uma piora significativa de outras características.

Foi demonstrada a aplicação destes transistores orgânicos na construção de circuitos inversores, que apresentaram características de ganho, margem de ruído e amplitude de saída similar a outros circuitos inversores já publicados. Com a utilização de P3HT:ZnO como semicondutor orgânico, obteve-se mobilidades maiores e com isso inversores mais rápidos. Os resultados apresentados indicam que o desempenho dos OFETs obtidos é similar àquele dos melhores OFETs reportados na literatura.

Foi demonstrada a aplicação na construção de transistores de porta flutuantes, onde a utilização de nanopartículas de ouro como porta flutuante levou o aparecimento de uma

histerese possivelmente causada pelo armadilhamento de cargas no interior destas nanopartículas. Demonstrando assim a possibilidade da utilização destes transitores na construção de memórias orgânicas do tipo flash.

CAPÍTULO 9

Possibilidades de Trabalhos Futuros

Para os dispositivos de memórias, uma possibilidade seria a utilização destas esferas na tentativa de construção de dispositivos com características de memórias reversíveis. Para isto seria necessário um estudo com esferas de diferentes diâmetros, com a perspectiva de que para esferas com diâmetros menores, o mecanismo de operação fosse distinto, permitindo assim que a informação armazenada nestes dispositivos de memórias pudessem ser apagados. Isto permitiria um estudo detalhado dos tempos envolvidos em cada processo, escrita, leitura e apagamento da informação no dispositivo, o que seria importante, uma vez que estas características são negligenciadas na maioria dos trabalhos envolvendo dispositivos de memória orgânicos.

Para os transistores orgânicos, o aumento da mobilidade é um fator importante para a diminuição dos tempos de operação de circuitos lógicos. Assim, a utilização dos transistores baseados em compósitos de P3HT:ZnO se mostra promissora na obtenção de circuitos lógicos mais rápidos. Uma nova possibilidade é trabalhar no sentido de se reduzir as dimensões críticas envolvidas de forma a melhorar cada vez mais os circuitos construídos.

Outra possibilidade é a utilização destes transistores na construção de memórias com porta flutuante, uma vez que estas memórias são baseadas em transistores. A utilização de nanopartículas condutoras ou semicondutoras como porta flutuante entre duas camadas poliméricas isolantes permitiria que estes transistores atuassem como memórias, uma vez que as correntes no canal fossem controladas pela presença ou não destas cargas na camada isolante do transistor.

Trabalhos Publicados e Aceitos para Publicação

1. W. S. Machado, P. L. Athayde, M. A. Mamo, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, “*Hydrostatic pressure sensor based on carbon sphere – polyvinyl alcohol composites*”, *Org. Electron.*, **11**, 1736 (2010).
2. M. A. Mamo, W. S. Machado, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, “*Simple write-once-read-many-times memory device based on a carbon sphere-poly(vinylphenol) composite*”, *Org. Electron.*, **11**, 1858 (2010).
3. L. Rossi, K. F. Seidel, W. S. Machado, I. A. Hümmelgen, “*Low voltage vertical organic field-effect transistor with polyvinyl alcohol as gate insulator*”, *J. Applied Physics*, aceito.

Referências Bibliográficas

-
- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- [2] S. R. Forrest, *Nature*, **428**, 911 (2004).
- [3] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000).
- [4] L. S. Hung, C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **39**, 143 (2002).
- [5] Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, K. Yase, *J. Appl. Phys.*, **98**, 074505 (2005).
- [6] J. Ghim, K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, S.-J. Kang, J. Jo, D.-Y. Kim, S. Cho, J. Yuen, K. Lee, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 202516 (2006).
- [7] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, **395**, 257 (1998).
- [8] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **425**, 158 (2003).
- [9] S.-I. Na, S.-S. Kim, J. Jo, S.-H. Oh, J. Kim, D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1 (2008).
- [10] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2229 (2001).
- [11] D. Ma, M. Aguiar, J.A. Freire, I.A. Hümmelgen, *Adv. Mater.* **12**, 1063 (2000).
- [12] J. C. Scott, *Science* **304**, 62 (2004).
- [13] D. M. de Leeuw, C. M. Hart, G. H. Gelinck, Patent WO 01/73845 A1.
- [14] J. A. Ávila-Nino, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, M. Reyes-Reyes, *Mater. Scienc. Eng. B*, **176**, 462 (2011).
- [15] S. Song, T.-W. Kim, B. Cho, Y. Ji, T. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 4492 (2011).
- [16] H. Sirringhaus, M. Ando, *MRS Bull.*, **33**, 676 (2008).
- [17] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. M. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **5**, 328 (2006).

-
- [18] J. E. Anthony, *Chem. Rev.*, **106**, 5028 (2006).
- [19] O. Acton, G. Ting, H. Ma, J. W. Ka, H. L. Yip, N. M. Tucker, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **20**, 3697 (2008).
- [20] M. E. Roberts, A. N. Sokolov, Z. Bao, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3351 (2009).
- [21] E. Cantore, T. C. T. Geuns, A. F. A. Gruijthuijsen, G. H. Gelinck, S. Drews, D. M. de Leeuw, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **42**, 84 (2007).
- [22] G. E. Moore, *Digest of the 1975 International Electron Devices Meeting*, IEEE, New York, 11 (1975).
- [23] http://download.intel.com/newsroom/kits/22nm/pdfs/22nm-Announcement_Presentation.pdf (acessado 24/08/2011)
- [24] <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200710/07-1001E/> (acessado 24/08/2011)
- [25] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 917 (2008).
- [26] L. F. Pender, R. J. Fleming, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3426 (1975).
- [27] J. McGinness, P. Corry, P. Proctor, *Science* **183**, 853 (1974).
- [28] H. Carchano, R. Lacoste, Y. Segui, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 414 (1971).
- [29] H. K. Henisch, W. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 589 (1974).
- [30] C. A. Hogarth, M. Zor, *Thin Solid Films*, **27**, L5 (1975).
- [31] C. A. Hogarth, T. Iqbal, *International Journal of Electronics*, **47**, 349 (1979).
- [32] G. Dearnaley, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **4**, 593 (1970).
- [33] H. Biederman, H. Lehmborg, H. Pagnia, *Vacuum*, **39**, 27 (1989).
- [34] R. Blessing, K. H. Gurtler, H. Pagnia, *Physics Letters A*, **84**, 341 (1981).
- [35] R. E. Thurstans, D. P. Oxley, *Journal of Physics D - Applied Physics*, **35**, 802 (2002).
- [36] L. P. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. F. Xu, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1419 (2003).
- [37] D. Tondelier, K. Lmimouni, D. Vuillaume, C. Fery, G. Haas, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5763 (2004).

-
- [38] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. A. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas, M. C. Petty, *Nano Letters*, **3**, 533 (2003).
- [39] W. L. Leong, P. S. Lee, S. G. Mhaisalkar, T. P. Chen, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 042906 (2007).
- [40] A. Prakash, J. Ouyang, J. L. Lin, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **100**, 054309 (2006).
- [41] Y. Song, Q. D. Ling, S. L. Lim, E. Y. H. Teo, Y. P. Tan, L. Li, E. T. Kang, D. S. H. Chan, C. X. Zhu, *IEEE Electron Device Lett.*, **28**, 107 (2007).
- [42] H. T. Lin, Z. Pei, Y. J. Chan, *IEEE Electron Device Lett.*, **28**, 569 (2007).
- [43] Q. D. Ling, S. L. Lim, Y. Song, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, *Langmuir*, **23** 312 (2007).
- [44] S. Moller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, and S. R. Forrest, *Nature*, **426**, 166 (2003).
- [45] J. Ouyang, C. W. Chu, D. Sieves, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 123507 (2005).
- [46] Y. Song, Q. D. Ling, C. Zhu, E. T. Kang, D. S. H. Chan, Y. H. Wang, D. L. Kwong, *IEEE Electron Device Lett.*, **27**, 154 (2006).
- [47] Y. Song, Y. P. Tan, E. Y. H. Teo, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, Q. D. Ling, K. G. Neoh, E. T. Kang, *J. Appl. Phys.*, **100**, 084508 (2006).
- [48] G. Liu, Q.-D. Ling, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, D.-J. Liaw, F.-C. Chang, C.-X. Zhu, D. S.-H. Chan, *J. Appl. Phys* **102**, 024502 (2007).
- [49] A. A. Deshmukh, S. D. Mhlanga, N. J. Coville, *Mater. Sci. Eng. R*, **70**, 1 (2010).
- [50] Y. Li, J. Chen, Q. Xu, L. He, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10085 (2009).
- [51] M. A. Mamo, W. S. Machado, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, *Org. Electron.*, **11**, 1858 (2010).
- [52] W. S. Machado, M. A. Mamo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, *Thin Solid Films*, submitted.
- [53] W. S. Machado, P. L. Athayde, M. A. Mamo, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, *Org. Electron.*, **11**, 1736 (2010).
- [54] M. A. Mamo, W. S. Machado, N. J. Coville, I. A. Hümmelgen, *Sensor and Actuator B: Physics*, submitted.

-
- [55] Y. Z. Jin, C. Gao, W. H. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, D. R. M. Walton, *Carbon*, **43**, 1944 (2005).
- [56] L. S. Panchakarla, A. Govinaraj, C. N. R. Rao, *ACS Nano*, **1**, 494 (2007).
- [57] Y. Chen, Y. Xu, K. Zhao, X. Wan, J. Deng, W. Yan, *Nano Res.* **3**, 714 (2010).
- [58] K. Sethuraman, S. Ochiai, K. Kojima, T. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 183302 (2008).
- [59] T.-F. Guo, Z.-J. Tsai, S.-Y. Chen, T.-C. Wen, C.-T. Chung, *J. Appl. Phys.*, **101**, 124505 (2007).
- [60] J. Zhou, F. Zhang, L. Lan, S. Wen, J. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 253507 (2007).
- [61] M. C. Petty, *Molecular Electronics: From Principle to Practice*, John Wiley & Sons, New York (2007)
- [62] D. Prime, S. Paul, *Philos. Trans. R. Soc A*, **367**, 4141 (2009).
- [63] K. C. Mondal, A. M. Strydom, Z. Tetana, S. D. Mhlanga, M. J. Witcomb, J. Havel, R. M. Erasmus, N. J. Coville, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 973 (2009).
- [64] J. He, L. P. Ma, J. Wu, Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **97**, 064507 (2005).
- [65] J. Y. Ouyang, C. W. Chu, R. J.-H. Tseng, A. Prakash, Y. Yang, *Proc. IEEE*, **93**, 1287 (2005).
- [66] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, H. L. Gomes, A. J. van den Biggelaar, D. M. de Leeuw, *Org. Electron.*, **9**, 829 (2008).
- [67] J. E. Lilienfeld, *US Patent* 1.745.175 (1930).
- [68] D. Kahng, *US Patent* 3.102.230 (1963).
- [69] W. E. Spear, P. G. Le Comber, *J. Non- Cryst. Solids*, **8**, 727 (1972).
- [70] A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986).
- [71] A. Tsumura, H. Koezuka, Y. Ando, *Synth. Metal*, **25**, 11 (1988).
- [72] G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. G. Xu, F. Garnier, *Solid State Commun.*, **72**, 381 (1989).
- [73] G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.*, **67**, 528 (1990).
- [74] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron. Device Lett.*, **18**, 606 (1997).
- [75] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **41**, 2529 (2003).

-
- [76] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 195 (1988).
- [77] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4108 (1996).
- [78] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685 (1999).
- [79] J. F. Chang, B. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **16**, 4772 (2004).
- [80] S. Ogawa, T. Naijo, Y. Kimura, H. Ishii, M. Niwano, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252104 (2005).
- [81] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3378 (2004).
- [82] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, *Adv. Mater.*, **15**, 917 (2003).
- [83] H. S. Tan, N. Mathews, T. Cahyadi, F. R. Zhu, S. G. Mhaisalkar, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 263303 (2009).
- [84] T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024314, (2009).
- [85] H. Jung, T. Lim, Y. Choi, M. Yi, J. Won, S. Pyo, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 163504 (2008).
- [86] S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N. M. Alpatova, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, *Chem. Mater.*, **18**, 579 (2006).
- [87] J. Locklin, M. M. Ling, A. Sung, M. E. Roberts, Z. Bao, *Adv. Mater.*, **18**, 2989 (2006).
- [88] R. Wang, L. L. H. King, A. W. Sleight, *J. Mater. Res.*, **11**, 1659 (1996).
- [89] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkocd, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
- [90] A. N. Aleshin, I. P. Shcherbakov, V. N. Petrov, A. N. Titkov, *Org. Electron.*, **12**, 1285 (2011).
- [91] G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1487 (2000).
- [92] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, T. Shimoda, *Adv. Mater.*, **13**, 1601 (2001).
- [93] J. A. Rogers, Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Makhija, *IEEE Electron Device Lett.*, **21**, 100 (2000).

-
- [94] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 108 (1998).
- [95] B. Severt, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui, *Chem. Mater.*, **6**, 1809 (1994).
- [96] R. Parashkov, E. Becker, G. Ginev, T. Riedl, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *J. Appl. Phys.*, **95**, 1594 (2004).
- [97] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al. *Nature*, **431**, 963 (2004).
- [98] J. Lee, J. H. Kim, and S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2689 (2003).
- [99] L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1017 (2005).
- [100] Y. Liang, G. F. Dong, Y. Hu, L. D. Wang, Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 132101 (2005).
- [101] R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, *Adv. Mater.*, **17**, 1535 (2005).
- [102] J. H. Lee, S. H. Kim, G. H. Kim, J. Lee, Y. S. Yang, H. Y. Chu, J. Oh, L. Do, T. Zyung, *J. of the Korean Phys. Soc.*, **42**, S614 (2003).
- [103] T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Gunes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.*, **17**, 2315 (2005).
- [104] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 072101 (2006).
- [105] J. Jeon, B. Murmann, Z. Bao, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **31**, 1488 (2010).
- [106] E. Cantatore, C.M. Hart, M. Digioia, G.H. Gelinck, T.C.T. Geuns, H.E.A. Huitema, L.R.R. Schrijnemakers, E. van Veenendaal, D.M. de Leeuw, *ISSCC 2003 Dig. of Technical Papers*, 382 (2003).
- [107] J. R. Hauser, *IEEE Trans. Educ.*, **36**, 363 (1993).
- [108] H. S. Tan, B. C. Wang, S. Kamath, J. Chua, M. Shojaei-Baghini, V. R. Rao, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **31**, 1311 (2010).
- [109] D. Frohman-Bentchkowsky, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 332 (1971).
- [110] D. Frohman-Bentchkowsky, *Solid State Electron.*, **17**, 517, (1974).
- [111] S. Mukherjee, T. Chang, R. Pang, M. Knecht, and D. Hu, *IEDM Tech. Dig.*, 616 (1985)

-
- [112] V. N. Kynett, A. Baker, M. Fandrich, G. Hoekstra, O. Jungroth, J. Kreifels, and S. Wells, *ISSCC Conf. Proc.*, 132 (1988).
- [113] G. Velu, C. Legrand, O. Tharaud, A. Chapoton, D. Remiens, G. Horowitz, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 659 (2001).
- [114] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, N. S. Sariciffci, R. Schwodiauer, S. Bauer, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5409 (2004).
- [115] K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, J. Ghim, S.-J. Kang, H. Lee, D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, **18**, 3179 (2006).
- [116] R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, *Adv. Mater.*, **16**, 633 (2004).
- [117] R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. S. Yesh, D. M. D. Leeuw, *Nature Mater.*, **4**, 243 (2005).
- [118] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Voigt, and M. Grell, *IEEE Electron Device Lett.*, **26**, 69 (2005).
- [119] R. C. G. Naber, B. de Boer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203509 (2005)
- [120] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe, K. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1377 (1996).
- [121] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, E. C. Kan, *IEEE Trans. Electron Devices*, **49**, 1606 (2002).
- [122] Z. Liu, F. Xue, Y. Su, Y. M. Lvov, K. Varahramyan, *IEEE Trans. Nanotechnology*, **5**, 379 (2006).
- [123] L. Zhen, W. Guan, L. Shang, M. Liu, G. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 135111 (2008).
- [124] W. Wang, J. Shi, D. Ma, *IEEE Trans. Electron Devices*, **56**, 1036 (2009).
- [125] W. Wang, D. Ma, *Chin. Phys. Lett.*, **27**, 018503 (2010).
- [126] K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, H. Sirringhaus, D.-Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 224 (2010).
- [127] L. Zhen, W. Guan, L. Shang, M. Liul, G Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 135111 (2008).

-
- [128] C. C. Wang, W. Lee, C. Liu, *Thin Solid Films*, **518**, 7385 (2010).
- [129] H. Jia, G. K. Pant, E. K. Gross, R. M. Wallace, B. E. Gnade, *Organic Electronics*, **7**, 16 (2006).
- [130] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
- [131] X. Wang, S. Ochiai, G. Sawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 1337 (2007).
- [132] J. R. Hauser, *IEEE Trans. Educ.*, **36**, 363 (1993).
- [133] K. J. Baeg, Y. Y. Noh, J. Ghim, S. J. Kang, H. Lee, D. Y. Kim, *Adv. Mater.* **18**, 3179 (2006).
- [134] Z. Liu, F. Xue, Y. Su, Y. Lvov, K. Varahramyan, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **5**, 379 (2006)
- [135] K. N. Unni, R. de Bettignies, S. Dabos-Seignon, J. Nunzi, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1823 (2004)
- [136] W. L. Leong, P. S. Lee, S. G. Mhaisalkar, T. P. Chen, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042906 (2007).