

CARLOS EDUARDO CAVA

**DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA BASEADOS EM NANOTUBOS
DE CARBONO PREENCHIDOS COM ÓXIDO DE FERRO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman

CURITIBA

2006

Dedico este trabalho aos meus pais, Percival e Aparecida

“Antes de tudo, o trabalho é um processo de que participam o homem e a natureza, processo em que o ser humano com sua própria ação impulsiona, regula e controla seu intercâmbio material com a natureza. Defronta-se com a natureza como uma de suas forças. Põe em movimento as forças naturais de seu corpo, braços e pernas, cabeça e mãos, a fim de apropriar-se dos recursos da natureza, imprimindo-lhes forma útil à vida humana. Atuando assim sobre a natureza externa e modificando-a, ao mesmo tempo modifica sua própria natureza. Desenvolve as potencialidades nela adormecidas e submete ao seu domínio o jogo das forças naturais.”

Karl Marx O Capital Volume 1 - Parte III

Agradecimentos

- Ao **LANSEN** - Professor Dr^o Wido Herwig Schreiner pelas evaporações de contatos metálicos.
- Ao **LabNANO** - Professor Carlos Maurício Lepiensi pelo uso do Microscópio Óptico.
- Aos membros da banca, Prof^o Dr^o Wido Herwig Schreiner, Prof^o Dr^o Paulo César de Camargo, Dr^a Marcela Mohallem Oliveira e a Dr^a Daniela Zanchet pela estimada contribuição para este trabalho.
- Professora Lucimara pela orientação, exemplo, apoio e dedicação.
- A todos os amigos do **DiNE** (Carla, Marcela, Valaski, Fabiano, Gustavo, Fábio, Alexandre 1 e Alexandre 2, Natasha) que colaboraram imensamente com este trabalho.
- A todos os amigos, da **ACMM's** (Alisom, Michele, Marcelo, Ana Paula, Silvio) pela paciência e companheirismo.
- A Minha Família (Pai, Mãe, Debora e Daniela) pela apoio e sacrifício, sem o qual não seria possível chegar até aqui.
 - A Larissa pelo apoio, amor, carinho e companheirismo que me ajudou a superar todas as dificuldades.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>iv</i>
<i>Resumo</i>	<i>vii</i>
<i>Abstract</i>	<i>viii</i>
<i>Capítulo 01</i>	<i>9</i>
Introdução	9
1.1 Nanotecnologia e nanociência	9
1.2 Nanotubos de carbono	13
1.2.1 Processo e síntese dos nanotubo de carbono	15
1.2.2 Compósitos de Nanotubos de carbono	15
1.2.3 O nanotubo de carbono em dispositivos	16
1.2.4 Dispositivos eletrônicos nanométricos	19
1.2.5 O futuro para os nanotubos	21
1.3 Dispositivos de memória	23
<i>Capítulo 02</i>	<i>28</i>
2.1 Objetivos gerais	28
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	28
<i>Capítulo 03</i>	<i>29</i>
Procedimentos Experimentais	29
3.1 Materiais utilizados	29
3.1.1 Nanotubos de carbono utilizados no trabalho	30
3.2 O processo de fabricação dos dispositivos	33
3.2.1 O preparo das soluções compósito	33
3.2.2 O preparo dos substratos e montagem dos dispositivos	34
3.3 Medidas Elétricas	37
3.3 Imagens	38
<i>Capítulo 04</i>	<i>40</i>
Resultados e discussões	40
4.1 O trajeto para a construção do dispositivo	40
4.1.1 A curva característica	40
4.1.2 A dispersão dos Nanotubos	43
4.1.3 Medidas de Percolação	45

4.2 Isolando o problema.....	48
4.2.1 A resposta elétrica para o polímero P3HT	48
4.2.2 A resposta elétrica para os nanotubos preenchidos.....	50
4.2.3 A resposta elétrica para o nanotubo vazio.....	51
4.2.4 A resposta elétrica para o preenchimento do nanotubo.	52
4.3 A relação do dispositivo com a atmosfera.....	55
4.4 A mudança na condutividade	59
4.5 O pico de corrente.....	61
4.6 Nanopartículas de Óxido de ferro	63
4.7 Dispositivos de memória	64
<i>Capítulo 05</i>	<i>69</i>
5.1 Conclusões	69
5.2 Trabalhos Futuros.....	70
<i>Referências Bibliográficas</i>	<i>72</i>

Resumo

Neste trabalho é apresentado o estudo de dispositivos de memória construídos em geometria planar. O vidro é utilizado como substrato e sobre ele é evaporado um contato metálico que posteriormente é separado por uma distância micrométrica. Em seguida, é depositado sobre estes contatos os nanotubos de carbono sozinhos ou em forma de compósito com um polímero semiconductor.

Durante o trabalho é discutido o processo físico de transporte de elétrons, resultante dos nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro.

Os resultados apresentam um bom dispositivo de memória com a possibilidade de escrever, ler e apagar uma informação eletricamente. O dispositivo apresentou bons tempos de retenção da informação, com estabilidade entre os estados gravado e desgravado.

Abstract

This work presents memory devices built in a planar geometry. Glass is used as a substrate where metallic contacts are evaporated that are after separated by a micrometric distance. After that, carbon nanotubes alone or in a composite with a semiconductor polymer are deposited on those contacts. The physical process of electrons transport, resulted from the carbon nanotubes filled with iron oxide is also discussed.

The results show a good memory device with the possibility of writing, reading and erasing information electrically. The device presented good information retention times, with stability between states on and off.

Capítulo 01

Introdução

A pesquisa de novos materiais é a base do desenvolvimento tecnológico que traz melhorias na qualidade de vida e permiti sonhar mais longe, na busca do conhecimento da natureza e a utilização de seus recursos de forma sustentável.

1.1 Nanotecnologia e nanociência

Historicamente, o desenvolvimento e o avanço das sociedades estão intimamente ligados às habilidades dos seus membros produzir e manipular materiais para satisfazer as suas necessidades. De fato, as civilizações antigas foram designadas pelo nível de seus desenvolvimentos em relação aos materiais; os exemplos mais usados são os da Idade da Pedra e Idade do Bronze [01].

Muitos séculos de estudo e experimentação científica foram necessários, para que a sociedade conseguisse classificar os elementos átomo por átomo e organizá-los no que conhecemos hoje como tabela periódica.

Também é possível afirmar que o estudo das propriedades destes materiais nos está sendo revelado de cima para baixo, pois, devido a limitações tecnológicas, a comunidade científica tratou de explorar primeiramente as propriedades destes elementos agrupados no seu tamanho natural.

Com o advento dos microscópios (século XVIII até hoje) e microferramentas, nos foi possibilitado enxergar e manipular materiais da ordem de alguns micrometros

(1 μ m ou 10⁻⁶m), onde as propriedades conhecidas do mundo macroscópico, salvo algumas limitações, são as mesmas. Este salto para uma escala micrométrica, nos permitiu uma das mais importantes revoluções na forma de vida do homem moderno; a construção de circuitos integrados (CI's) de tamanho micrométrico, o que permitiu o desenvolvimento de microcomputadores, o qual recebe este nome devido o uso desta tecnologia.

Durante a metade do século XX, a comunidade científica questionava a possibilidade do homem algum dia manipular moléculas, átomos ou até mesmo elétrons. Em 1952, Erwin Schrödinger, um dos mais importantes cientistas da história, escreveu que não seríamos capazes de fazer experimentos com um único elétron, átomo ou molécula [02]. Oito anos mais tarde Richard P. Feynman, um dos físicos mais criativos e respeitados de sua época, em uma das suas palestras, intitulada "There's Plenty of Room at the Bottom"ⁱ citada hoje à exaustão, afirma que com a tecnologia necessária seremos capazes de manipular até átomos [03].

A comprovação deste fato veio na metade década de 80, com o surgimento do microscópio de tunelamento (STM)ⁱⁱ [04], que, apesar de receber o nome de microscópio é capaz de gerar imagens em escala de frações de nanômetros (1nm ou 10⁻⁹m), ou seja, em escala atômica. Assim, ocorreu uma revolução, de forma mais concreta, passou-se a projetar como seria manipular átomos ou moléculas para construir estruturas com as mais variadas funções. Este fato mostrou que Feynman tinha razão.

O termo nano vem do grego e significa anão, o que significa o tamanho de uma junção de uma algumas dezenas de átomos. Nesta escala, está se concentrando uma das mais importantes revoluções tecnológicas vividas em nossa época, devido ao grande número de usos potenciais desta tecnologia para melhorar e agregar novas propriedades a produtos já conhecidos, ou até mesmo para o desenvolvimento de novos produtos com novas funções.

Na figura 01 podemos perceber como, ao descermos em escala podemos visualizar a matéria de forma mais completa e entender melhor o seu funcionamento.

São inúmeras as possibilidades do uso de materiais em escala nano, como por exemplo, nanomolas, nanotubos e nanobastões, que podem ser aplicados ao uso de fármacos nanoencapsulados, armazenamento de gases como hidrogênio

ⁱ Em português: Há muito espaço lá em baixo.

ⁱⁱ STM do inglês: Scanning tunneling microscopy.

aprisionado em nanoestruturas e ainda uma gama enorme de nanodispositivos semicondutores para a construção de uma nanoeletrônica.

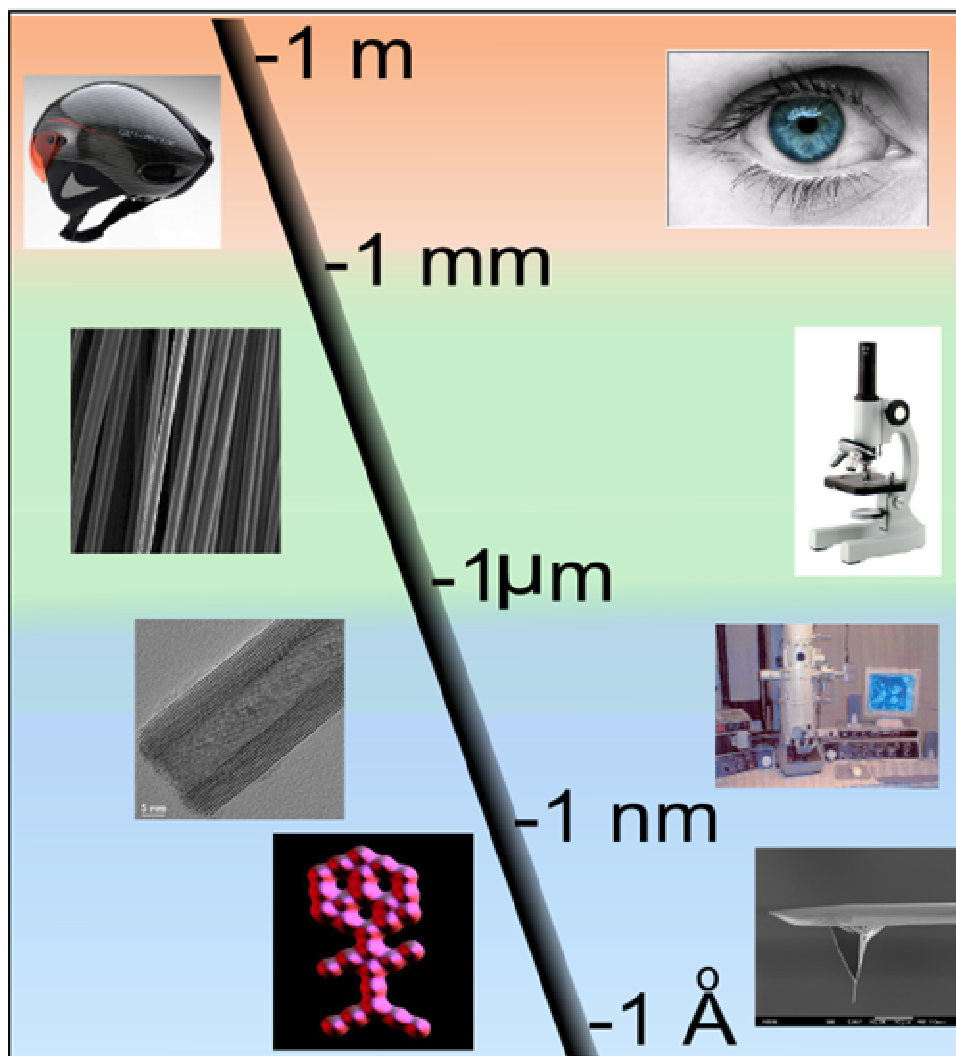


Fig. 01: Vários instrumentos de acordo com a sua escala de alcance e vários materiais de acordo com a sua escala de tamanho: visão humana, capacete que utiliza fibras de carbono em sua composição; microscópio óptico, microfibras de carbono; microscópio de transmissão eletrônica, nanotubos de carbono de múltiplas camadas; microscópio de tunelamento e átomos de carbono manipulados para formar a figura desejada [Montagem feita a partir de vários sites como: <http://www.research.ibm.com/nanoscience/> e ist-socrates.berkeley.edu].

A grande revolução causada pela nanotecnologia está ligada ao fato de que os materiais que apresentavam propriedades bem conhecidas em escala macrométrica, apresentam propriedades novas em escala nanométrica, já que nesta escala a maior parte dos fenômenos são dominados pela mecânica quântica. A exemplo disto temos as nanopartículas de óxido de zinco, usadas como protetor

solar, que são capazes de absorver a radiação UV e ainda assim são transparentes à maior parte da luz visível [05].

Na prática a nanotecnologia contempla todo tipo de construção que utilize pelo menos um material que tenha uma dada propriedade atribuída ao seu tamanho nanométrico.

Atualmente, a pesquisa em escala nano tem realizado grandes feitos, principalmente quando nos referimos a nanopartículas e nanotubos, os quais de alguma forma, já estão sendo empregados na indústria.

Na área médica, nanopartículas de elementos de terra rara [06], estão sendo usadas para auxiliar a remoção de fosfato no sangue de pacientes com hiperfosfatemia. Nanopartículas de ferro, óxido de ferro, cobalto e muitos outros elementos estão sendo testados em tratamentos de tumores para melhorar o contraste em imagens de ressonância magnética [07]. Testes com nanofibras têm apresentado bons resultados na construção de músculos artificiais [08].

Na área de energia, a nanotecnologia tem apresentado soluções para alguns problemas utilizando nanopartículas de lantânio, cério, óxido de manganês, óxido de níquel e algumas outras que se apresentam como uma solução barata para a construção de células combustível de óxido sólido [09]. Nanopartículas de lítio, lítio titanato e tântalo dominarão as futuras gerações de baterias [10]. O uso de nanopartículas e nanotubos para aumentar a eficiência de células solares e fotodetectores tem-se mostrado muito promissor [11].

Atualmente os nanocompósitos plásticos, já são um ramo em forte desenvolvimento, principalmente para a indústria automobilística. Recentemente, uma montadora de automóveis anunciou estar usando nanocompósitos nos seus pára-choques, nos quais foi aumentada em 60%, a resistência ao impacto [12].

Nanopartículas de óxido de cério, platina, ouro, molibdênio, níquel e irídio apresentam uma grande área superficial e apresentam grande eficiência em sínteses químicas, vêm sendo empregado tanto em catalisadores para automóveis, quanto no aumento da eficiência dos motores e controle da emissão de gases [13].

Uma classe especial de materiais para a nanotecnologia é a dos nanotubos de carbono, aos quais será dedicado a seção a seguir, tamanha a sua importância para este trabalho.

1.2 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono são uma nova classe de materiais, que são produzidos a partir de folhas de carbono (grafenosⁱⁱⁱ), que em altas temperaturas, acabam por se enrolarem, formando tubos de diâmetro nanométrico. Assim como o diamante, o fulereno e o grafite, o nanotubo de carbono pode ser considerado uma forma alotrópica do carbono puro, já que em sua composição há apenas ligações carbono-carbono [14].

A descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima, se deu por acaso, quando ao tentar fabricar fulerenos, acabou por encontrar nanotubos de carbono em meio a uma massa de carbono amorfo. A comprovação da formação destas estruturas foi realizada através do uso de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo alta resolução [15].

Várias aplicações para este material são sugeridas, principalmente em relação às suas propriedades de dureza, resistência e condução elétrica [16].

Algumas propostas como: nano-células para o armazenamento de hidrogênio [17]; sensores para gases [18]; leds [19]; displays [20]; fotodetectores [21]; FET's [22]; nanofibras para a construção de músculos sintéticos e compósitos ultra-resistentes [23], se destacam como aplicações que utilizam as propriedades dos nanotubos de carbono, seja individualmente ou em conjunto com outros materiais.

Os nanotubos de carbono podem ser divididos principalmente em duas classes: os que são formados por apenas uma camada de grafeno, chamados de nanotubos de parede única (SWNT)^{iv}, e os nanotubos de múltiplas paredes (MWNT)^v, na figura 02 é possível visualizar os principais tipos de nanotubos.

Nanotubos de carbono de parede única podem ser separados em três categorias, com relação ao ângulo que a folha de grafeno foi enrolada: armchair, zigzag ou chiral. Este ângulo de enrolamento define se os nanotubos são condutores metálicos ou semicondutores. Estas três categorias têm propriedades distintas: todos os armchair apresentam propriedades metálicas e as outras duas estruturas podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo do diâmetro do nanotubo [24].

ⁱⁱⁱ Estrutura planar formada apenas por átomos de carbono.

^{iv} Single wall nanotubes.

^v Multi wall nanotubes.

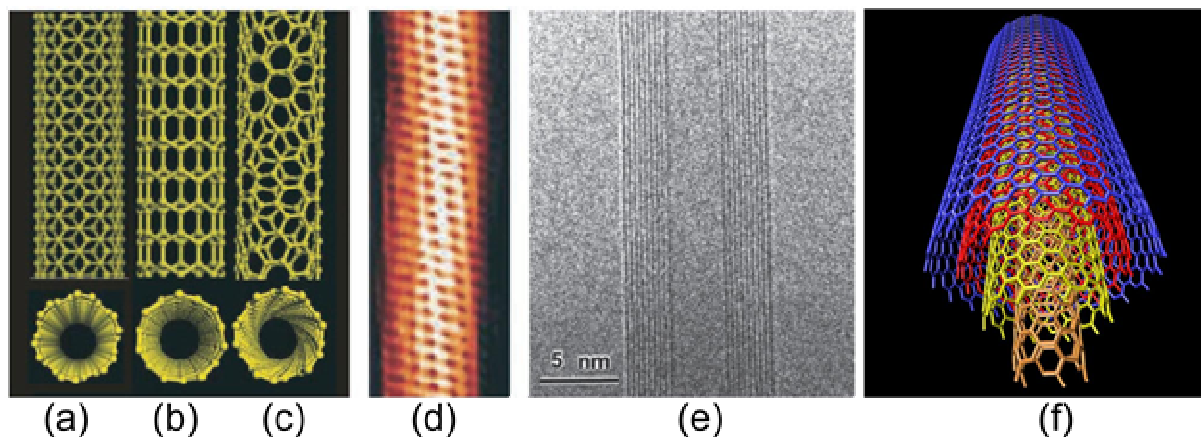


Fig 02: Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono (a) armchair, (b) zigzag e (c) chiral para SWNTs. (d) Imagem de um SWNT feita em um microscópio de tunelamento [25] mostra o ângulo de torção do nanotubo chiral de 1.3 nm de diâmetro. (e) Imagem de um MWNT feita em um Microscópio eletrônico de transmissão em modo alta resolução (HRTEM). (f) Simulação computacional da estrutura de um MWNT. [24]

Os nanotubos de paredes múltiplas com uma estrutura livre de defeitos apresentam propriedades eletrônicas similares aos SWNT. Isto acontece devido a condução ocorrer preferencialmente na direção longitudinal do nanotubo, assim há pouca interação entre as paredes. Esta propriedade permite ao nanotubo suportar uma grande intensidade de corrente elétrica [26].

Medidas de condutividade térmica para nanotubos de paredes múltiplas, apresentaram excelente taxa de transporte de calor (>3000 W/m.K), maior até mesmo que o diamante natural e o grafite (ambos 2000 W/m.K) [27].

Propriedades supercondutoras também foram observadas para nanotubos de carbono em temperaturas de ~ 0.55 K para SWNT com diâmetros de 1,4 nm [28] e em 5K para diâmetros de 0.5 nm [29].

Para aplicações de resistência mecânica, os nanotubos de parede única com um pequeno diâmetro apresentam bons resultados como um alto módulo de Young^{vi} e resistência mecânica [30].

^{vi} Módulo de elasticidade em que a tensão de compressão e a de deformação são lineares.

1.2.1 Processo e síntese dos nanotubo de carbono

Os métodos usuais de fabricação de nanotubos de carbono são: descarga em arco-voltaico, desbaste por laser de alta potência e deposição a partir de vapor químico [31]. O diâmetro destes nanotubos varia entre de 0,4 nm até 3 nm para os SWNTs e de 1,4 nm até 100 nm para os MWNTs [29].

Atualmente, há um grande esforço por parte de indústrias e cientistas, para se fabricar nanotubos em larga escala [23], reduzindo assim o custo final, para tornar viável a sua aplicação industrial.

Qualquer uma das técnicas citada acima produz SWNT ou MWNT com uma grande concentração de impurezas, como o carbono amorfo. Estas impurezas podem ser removidas com um tratamento ácido. Porém isto, além de danificar os nanotubos, introduz outras impurezas no material.

Um desafio para os fabricantes de nanotubos é conseguir uma síntese, na qual todos os nanotubos tenham as mesmas propriedades elétricas, pois isto representa um grande problema para a fabricação de dispositivos, já que em uma certa quantidade de material, podem ser produzidos nanotubos metálicos ou semicondutores com diferentes propriedades.

1.2.2 Compósitos de Nanotubos de carbono

A utilização de materiais nanométricos em compósitos^{vii} é apresentada como uma aplicação imediata para os nanotubos de carbono. Fazendo uso de outro material, é possível utilizar a suas propriedades de forma coletiva. Isto torna viável a fabricação compósitos de tamanho macrométrico, onde uma das fases tem tamanho nanométrico e como resultado, obter uma junção de materiais com novas propriedades [32].

A inserção de nanotubos em uma matriz polimérica é uma das propostas mais visadas comercialmente, tanto para o uso em eletrônica como para o aumento do valor da resistência mecânica dos compósitos [33].

^{vii} Um material em cuja composição entram dois ou mais tipos de materiais, resultando em propriedades novas e diferentes dos materiais isolados.

No caso da construção de compósitos utilizando como matriz polímeros semicondutores^{viii}, o limite na quantidade de nanotubos de carbono que é possível inserir na matriz para que ocorra um aumento na condutividade do material, está entre 5% e 8,5% em peso para os MWNTs [34].

Comercialmente, há uma grande expectativa com relação ao uso de nanotubos de carbono em plásticos usados para revestimento de embalagens que necessitam de blindagem eletrostática, como é o caso do telefone [35].

O uso de SWNT em uma matriz polimérica de alta resistência mecânica apresenta um limite de percolação^{ix} bem pequeno, porém a sua utilização pode aumentar a resistência do compósito em algumas ordens de grandeza. Estudos teóricos mostram que uma malha feita de nanotubos de carbono pode vir a substituir os compósitos mais resistentes e leves comercializados hoje [36].

1.2.3 O nanotubo de carbono em dispositivos

Proporcionalmente ao seu diâmetro, o nanotubo de carbono tem uma grande área ativa e alta densidade de poros. Esta propriedade, junto com as de condutividade e resistência mecânica, faz do nanotubo de carbono um material atraente para o uso como eletrodo em dispositivos ou misturado com a camada ativa com o objetivo de melhorar a injeção de cargas em um dos eletrodos.

Podemos citar como exemplo os supercapacitores feitos a partir de nanotubos, os quais têm uma capacitância gigante em comparação aos capacitores baseados em dielétricos. Esta capacitância tem valores típicos entre ~15 e ~200 F/g [37]. Supercapacitores^x podem ser usados como atuadores eletromecânicos (piezelétrico^{xi}) para realização de trabalho mecânico, pois com o armazenamento de carga, ocorre uma variação no comprimento do nanotubo que pode chegar a mais de 1% de seu tamanho original. Isto é muito utilizado em robótica e possivelmente, devido a sua grande capacidade de injeção de carga, (20 kW/kg para densidades de energia ~7 W.hora/kg), também poderá ser utilizado em automóveis movidos a eletricidade, melhorando a potência de aceleração do motor. Outro fator atraente

^{viii} Materiais que possuem propriedades intermediárias entre condutores e isolantes.

^{ix} Medida do limite para que ocorra uma transição de uma propriedade para outra.

^x Componente que armazena energia num campo elétrico, acumulando cargas elétricas.

^{xi} Materiais que sofrem modificações mecânicas com a aplicação de um potencial elétrico.

para esta função, é o tempo de descarga muito curto dos nanotubos, tipicamente 7ms para 10 MWNT (ligados em série), com uma operação acima de 10V [38].

O uso de nanotubos de carbono como eletrodo em baterias de lítio é uma possibilidade promissora devido à sua alta reversibilidade da componente de capacidade de armazenamento em altas taxas de descarga, com valores como 1000 mA.hora/g para SWNT, este resultado é maior do que os melhores resultado com grafite (708 mA.hora/g). Porém, esta alta taxa de reversibilidade pode criar um limite na liberação de carga e uma histerese entre a carga e a descarga limitando a densidade de energia armazenada e a eficiência de armazenamento quando comparado com outros dispositivos [39].

Os pesquisadores da indústria de dispositivos eletrônicos têm focado na utilização de SWNT e MWNT principalmente em dispositivos emissores de luz ou mais amplamente chamados de emissores de campo (figura 03) [40], como leds [41], displays para painéis flexíveis [49], lâmpadas [42], emissores de raios-X e microondas [43].

O uso potencial do nanotubo de carbono está relacionado com o fato de que sua superfície gera uma região de alto campo, uma vez que o sua área é muito grande em relação com o seu diâmetro, facilitando assim, o tunelamento de elétrons entre os eletrodos [40].

Utilizando um campo elétrico aplicado entre dois eletrodos, onde um destes contém uma célula de cor normalmente feita de fósforo (figura 03), que produzirá luz, e agrupando várias destas células em um sistema RGB^{xii}, é possível se obter um display capaz de formar várias imagens em seqüência. Atualmente o problema está em controlar a descarga elétrica entre o nanotubo e a célula, uma vez que é muito difícil produzir nanotubos com superfícies uniformes.

Superfícies de nanotubos com a finalidade de emissão de luz apresentam grande intensidade por um longo período de tempo em um potencial relativamente baixo [19]. Também foram reportados, altos valores para a intensidade de corrente, como 4 A/cm², quando comparados com os 10 mA/cm², usado para o display comercial de emissão de campo [44].

O display plano é uma das utilizações mais visadas para o uso de nanotubos de carbono, devido aos altos lucros que este ramo oferece para a indústria.

^{xii} Red, Green and Blue (vermelho, verde e azul). Sistema utilizado para a formação de várias cores.

Entretanto, a sua produção é de difícil reprodutibilidade e requer uma eletrônica complexa. As vantagens do uso de nanotubos em relação ao display de cristal líquido são: o baixo consumo de energia, o alto brilho, o alto ângulo de visão, uma rápida taxa de resposta e uma baixa temperatura de operação. A figura 3C mostra um display produzido pela Samsung como um protótipo para o uso de nanotubos, utilizando células RGB, que é capaz de reproduzir filmes e imagens [40].

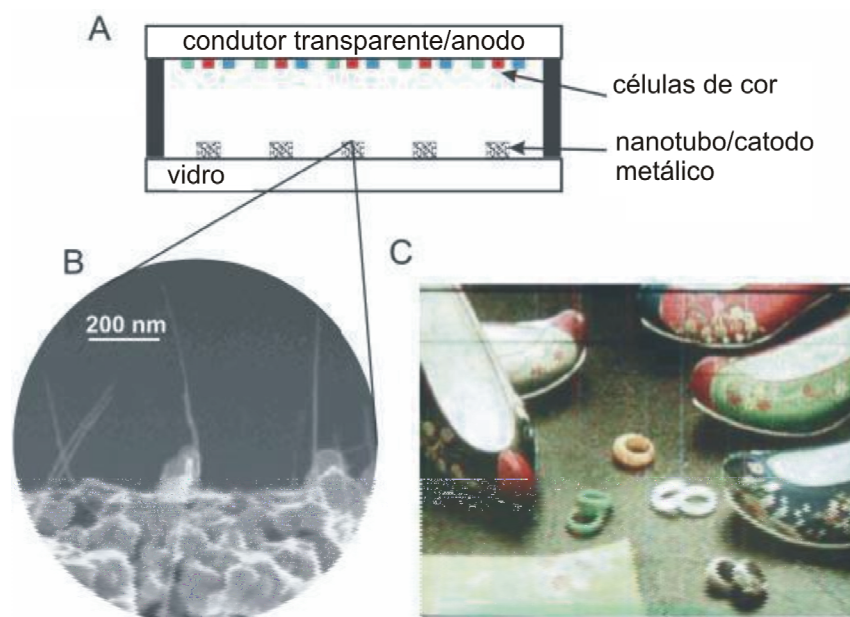


Fig. 03: (A) esquema representando um display que utiliza nanotubos de carbono, (B) Imagem de Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos utilizados na construção dos dispositivos, (C) Imagem formada por uma tela que utiliza a tecnologia proposta pelo dispositivo (A) [J.M. Kim et al. / Diamond and Related Materials 9 (2000) 1184–1189]

Utilizando um alvo de metal no lugar de uma tela fosforescente e aumentando a diferença de potencial ocorre a emissão de raios-X ao invés de luz visível. Este tipo de dispositivo, utilizado como fonte de raios-X, quando construído com nanotubos de carbono, pode obter melhores resultados para imagens médicas, provavelmente, devido ao estreitamento da faixa de energia emitida (resolução), uma vez que o nanotubo de carbono faz o papel de uma fonte termo iônica [43].

A pequena estrutura dos nanotubos nos leva a pensar em outras possibilidades para sua utilização, como endoscópios para exploração médica ou aparelhos que necessitem de emissão de microondas.

A fabricação de lâmpadas que utilizam nanotubos, normalmente recobertos com fósforo, tem um custo de produção menor, devido a possibilidade de utilizar os

mesmos métodos convencionais de fabricação, para lâmpadas comuns. Protótipos de lâmpadas de alta performance utilizando nanotubos de carbono apresentam uma vida útil de mais de 8000 horas e alta eficiência [19].

1.2.4 Dispositivos eletrônicos nanométricos

O tamanho dos dispositivos e circuitos eletrônicos é inversamente proporcional ao poder de processar e armazenar informação dos computadores. Descobertas recentes sugerem o uso de nanotubos de carbono como saída para diminuir ainda mais o tamanho dos dispositivos, utilizando-os como contato, eletrodo ou camada ativa.

Um fator atraente além de seu tamanho nanométrico é a sua capacidade de suportar densidades de corrente maiores que 10^9 A/cm², onde o limite de densidade de corrente para os metais normalmente é de $\sim 10^5$ A/cm² [45].

Infelizmente não é possível aproveitar toda essa densidade de corrente, pois normalmente estes nanotubos estão ligados a um metal e a resistência entre os contatos metálicos e o nanotubo acaba por não permitir tais correntes. Podemos fazer um cálculo simples, a fim de determinar qual a resistência para SWNT, utilizando $h/4e^2$ podemos ter resistências de até 6,5 kilohm, onde “ h ” é a constante de Planck e “ e ” é a carga do elétron [46,]. Esta resistência quantizada é chamada de resistência balística e vem do fato que, o diâmetro de um nanotubo em alguns caso pode ser menor que o livre caminho médio dos elétrons, assim sua passagem se torna quantizada acontecendo apenas em níveis discretos [47]. Isto reforça o fato que quando trabalhamos em escala nanométrica os fenômenos são dominados pela mecânica quântica.

Para construirmos um transistor^{xiii} por efeito de campo baseado em nanotubos de carbono (N-FET), a idéia é colocar o nanotubo entre dois contatos (fonte e dreno) e a “porta” logo abaixo separada por um isolante com a menor espessura possível como mostrado na figura 4. Este tipo de dispositivo é fabricado normalmente por

^{xiii} Dispositivo que limita a passagem de corrente.

litografia^{xiv}, porém para uma fabricação em massa o problema está em manipular o nanotubo utilizando o AFM [48], ou construí-lo de forma que o seu posicionamento seja conhecido, possibilitando colocar os dois contatos metálicos sobre o nanotubo.

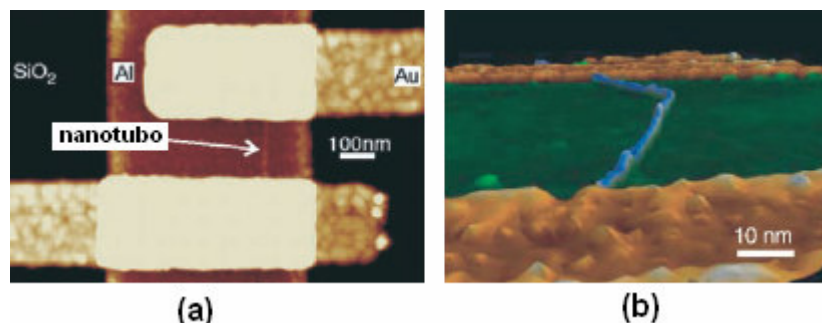


Fig. 04 (a) Imagem feita por STM de um nanotubo entre dois contatos metálicos utilizado como FET. (b) Imagem feita por STM de um nanotubo com diferentes helicidades no qual a função é ser um diodo semiconductor [63].

Ao fabricarmos um nanotubo de carbono de parede única, o linear entre se obter um nanotubo semiconductor ou um metálico é muito pequeno, pois depende fortemente das condições do ambiente no qual ele foi feito, sobre as quais o operador normalmente não tem controle, este fator determina o funcionamento ou não do dispositivo. Uma possível solução para este problema é fazer um desbaste em um MWNT (figura 05) buscando obter as propriedades eletrônicas desejadas, retirando camadas através de um feixe de elétrons, porém este método apresenta grandes dificuldades técnicas de produção em massa [49].

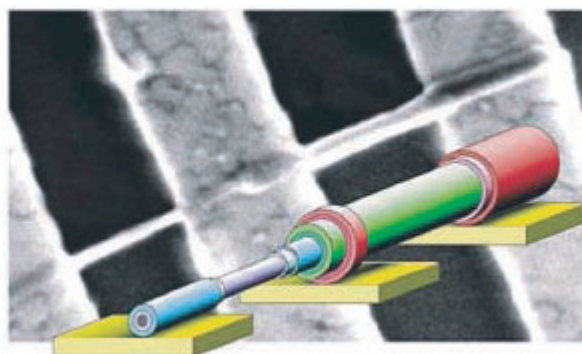


Fig. 05 Esquema representativo sobre uma imagem real de um MWNT desbastado por pulsos de elétrons que removeram algumas camadas dos nanotubos para se alcançar as propriedades desejadas [49].

^{xiv} do grego *Lithos*=pedra *Graphein*=escrever, é um tipo de gravura. Para a eletrônica é uma corrosão do material metálico, deixando apenas as regiões onde é desejado se ter o metal.

Ao cruzarmos nanotubos de parede única um sobre o outro assim como na figura 06, podemos obter um dispositivo de memória de tamanho nanométrico, esta propriedade está relacionada com a transferência de elétrons entre as superfícies dos nanotubos [50, 51].



Fig. 06: Montagem de uma matriz de memória utilizando os nanotubos de carbono sobrepostos [50].

Uma mudança realmente radical na construção de dispositivos nanométricos está baseada no fato de que as propriedades dos nanotubos de carbono são definidas pelo seu ângulo de ligação, como citado no início do capítulo. Algumas vezes podemos chamar esta característica de “helicidade”^{xv} do nanotubo. A idéia esta baseada em que utilizando o desbaste por um feixe de elétrons como na figura 05, será possível construir todo um circuito da forma desejada, intercalando nanotubos MWNT e SWNT ligados entre si, onde o MWNT realiza as funções de condutor e o SWNT as de semicondutor, dependendo da sua “helicidade” [52]. Existe um longo caminho a percorrer até que seja possível a construção deste tipo de “nanodispositivo”, que até o momento, parece ser a solução mais inovadora para uma diminuição real do tamanho dos circuitos integrados (C.I.).

1.2.5 O futuro para os nanotubos

O crescimento exponencial do número de patentes e publicações relacionadas a nanotubos de carbono (figura 07A) [53] demonstra o interesse crescente por esta linha de pesquisa. Porém, o mais interessante, é a súbita diferença entre as patentes e as publicações nos últimos anos, o que denota um grande interesse comercial por nanotubos. Pesquisadores japoneses são

^{xv} Adjetivo relacionado ao ângulo de torção.

responsáveis por 53% das patentes (figura 07B), seguidos por uma divisão quase igual entre pesquisadores de outros países.

Ao analisarmos o país onde essas patentes foram depositadas (figura 07C), encontraremos uma diferença em relação à primeira análise, já que alguns países têm um comércio de tecnologia diferenciado, por serem sede de grandes indústrias do ramo.

De certa forma, a descoberta de nanotubos ainda é recente, uma vez que a maior parte das patentes se refere à síntese de nanotubos (figura 07D) e não a sua utilização, esta última necessita de mais recursos tecnológicos.

A descoberta dos nanotubos de carbono deu um novo fôlego à pesquisa tecnológica, ampliou horizontes e possibilidades de construção de dispositivos e equipamento, mesmo que muitas vezes impulsionado pelo interesse econômico, este acaba por trazer melhorias para a qualidade de vida de todos.

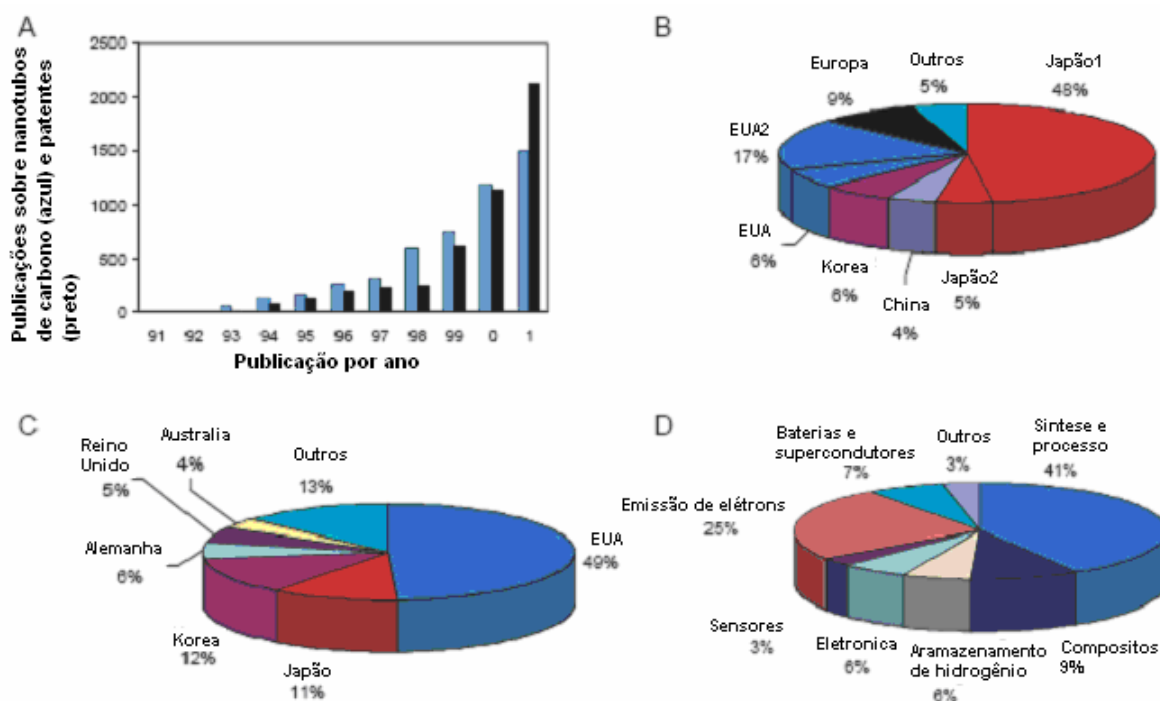


Fig. 07: Representação gráfica: (A) crescimento anual do número de publicações e patentes, (B) relação dos países de origem dos pesquisadores que depositam as patentes. (1) depositados em outros países, (2) depositado no próprio país, (C) Países onde são depositadas as patentes e (D) em qual categoria as patentes são depositadas [53].

1.3 Dispositivos de memória

O homem sempre teve necessidade de armazenar informação, seja em desenhos nas paredes de uma caverna ou em um bloco de notas, e esta informação poderia servir tanto para o uso imediato ou a longo prazo.

A invenção de equipamentos eletrônicos e o desenvolvimento de dispositivos para armazenar informação tornou-se um grande desafio para a ciência e a tecnologia, uma vez que, estes passaram a utilizar microprocessadores em seus circuitos que necessitam armazenar um código ou um *software*.

As memórias para uso em equipamentos eletrônicos são de dois tipos: dispositivos semicondutores ou magnéticos. Os dispositivos de memória magnéticos armazenam informações por tempo indefinido até que seja apagada ou gravada outra informação. Por isso recebem o nome de não-volátil [54].

No dispositivo de memória semicondutor, o tempo de armazenamento depende do modo e da lógica com foi construído. Os que têm tempo de armazenamento de alguns mili-segundos são chamados de voláteis, sendo que outros podem armazenar por muitos anos, os não voláteis. Algumas das vantagens das memórias semicondutoras é que elas possuem maior densidade e maior velocidade de gravação e leitura.

Os dispositivos comerciais podem ser fabricados tanto com tecnologia de transistores bipolares^{xvi} como com tecnologia MOS^{xvii}. Recentemente, a tecnologia MOS dominou completamente a fabricação das memórias por conta da sua capacidade de integração, maior densidade, menor custo e menor consumo de energia, sendo o capacitor MOS seu elemento básico, onde a existência de carga no capacitor representa o bit 1 e a ausência representa o bit 0. Uma célula de memória, em geral, é constituída de capacitores e transistores. A figura 08 representa uma célula de memória simples, formada por um MOSFET em série com um capacitor. Os terminais da fonte e da porta são utilizados para as conexões com os eletrodos de endereçamento. A região *n* (predominância de elétrons) do dreno faz a ligação em série com o capacitor tipo *p* (predominância de buracos) e pelo filme metálico,

^{xvi} Dispositivo construído a partir da junção de um semicondutor tipo *p* e um do tipo *n*.

^{xvii} Do inglês (metal-oxide-semiconductor). Dispositivo construído a partir de um semicondutor tipo *n* (semicondutor), sobre o qual são colocados dois eletrodos (metal) (fonte e dreno) e uma camada isolante (óxido) acima é colocado mais um eletrodo que controla a passagem de corrente nos outros dois eletrodos (porta).

estes são separados pela camada isolante. O terminal do capacitor em geral é aterrado. A região p , a direita é utilizada para isolamento do próximo dispositivo.

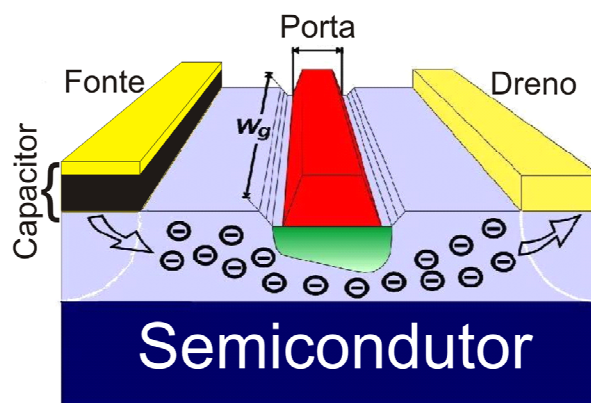


Fig. 08: Célula de memória formada por um MOSFET em série a um capacitor. Após a aplicação de um pulso de tensão a informação permanece gravada enquanto o capacitor estiver carregado.

O armazenamento de informação, bit 1, é feito pela aplicação de dois pulsos de informação, um entre fonte e terra, e outro entre porta e terra. Os valores das tensões devem ser suficientes para criar uma camada de inversão entre a fonte e o dreno, e outra sob o capacitor. Após a aplicação do pulso, a camada de inversão do transistor desaparece, porém a carga no capacitor permanece. O tempo limite, de alguns mili-segundos, depende da geração térmica de portadores, tempo suficiente em operações dinâmicas onde os relógios estão programados para períodos inferiores a 1 ms, como os computadores atuais de GHz. Estas informações são perdidas quando o equipamento é desligado, logo, memória do tipo volátil.

Diversos artigos têm apresentado o uso de nanotubos de carbono, de paredes múltiplas ou não, em FET's para a montagem de circuitos lógicos [55,56, 48, 50, 57]. Ou como já citado, aproveitando propriedades especiais do transporte eletrônico entre nanotubos.

As células de memória são conectadas a circuitos lógicos integrados por meio de malhas metálicas de endereçamento. A figura 09 apresenta um circuito integrado de memória RAM, do inglês Random Access Memory ou memória de acesso

aleatório, que possibilita uma velocidade de gravação e leitura maior que no processo serial magnético.

A malha tem a forma matricial, onde as linhas e colunas são as ligações das palavras, *WL* do inglês, *Word Line*, e dos bits, *BL*, do inglês *Bit Line*. As fontes dos transistores são ligadas às linhas das palavras e os capacitores são ligados a terra. Este arranjo permite o acesso aleatório a qualquer endereço, ou célula.

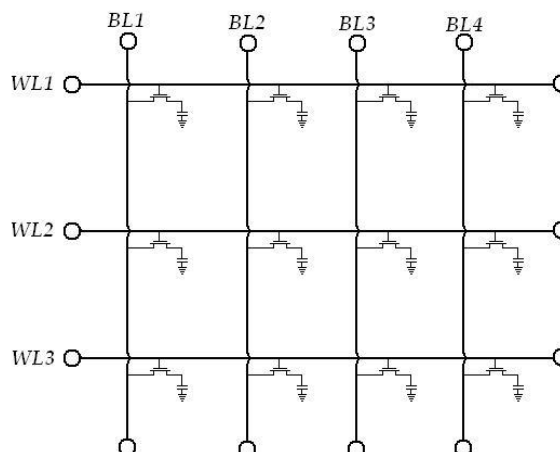


Fig. 09: Matriz de um circuito integrado RAM formado por células de memória. Observe os transistores em série aos capacitores. As fontes dos transistores estão ligadas às linhas de bits, (BL), enquanto o portão dos transistores estão ligados às linhas de palavras (WL).

Mudanças estruturais na célula base, como mostrado na figura 08, podem dar origem a uma série de outros tipos de memórias, voláteis ou não-voláteis, com funções e aplicações diferentes. A figura 10 mostra uma classificação de memórias, representadas por suas siglas em inglês.

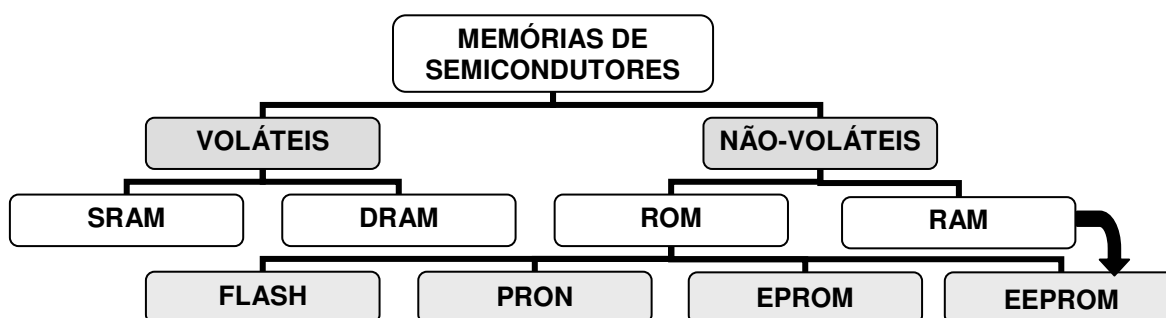


Fig. 10: Classificação dos diferentes tipos de memórias atualmente no mercado.

As memórias voláteis podem ser do tipo SRAM (*Static Random Access Memory*) ou DRAM (*Dynamic Random Access Memory*). A memória dinâmica é como a estrutura mostrada na figura 08 e necessita sempre de uma realimentação através de um pulso elétrico, já a memória estática pode guardar a informação por anos, desde que ela esteja sempre com um campo mínimo aplicado.

A variedade de memórias não-voláteis é maior e pode ser subdividida em dois grupos as ROM (*Read Only Memory*), usadas somente para leitura ou RAM (*Random Access Memory*), que pode ser usada para gravar e leitura. Cada uma destas desenvolve uma função diferente, já que muitas vezes é interessante para o circuito não poder gravar uma nova informação mas sim apenas ler. As EEPROM (*Electrically Erasable-Programmable Read Only Memory*) que podem ser tanto ROM quanto RAM, são usadas apenas para leitura, porém a informação pode ser gravada eletricamente. Já os outros tipos de memória, PROM (*Programmable Read Only Memory*), EPROM (*Electrically Programmable Read Only Memory*), são graváveis eletricamente, porém só podem ser apagadas de uma única vez, por meio elétrico, luminoso (Radiação UV) ou raio-X.

Especialmente um tipo de memória muito utilizada atualmente é a *flash* (pen-drive) ou EEPROM (*Electrically Erasable-Programmable Read Only Memory*) apresentada na figura 11, que utiliza uma segunda camada capaz de armazenar informação indefinidamente, colocada antes do eletrodo porta do transistor, permitindo que a informação seja gravada e lida eletricamente por um longo período de tempo.

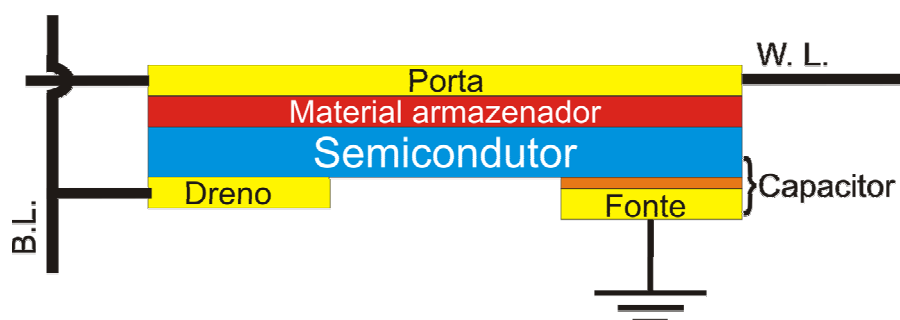


Fig. 11: Esquema representativo de um célula de memória tipo flash.

A necessidade de se construir memórias eletricamente graváveis e cada vez menores e mais versáteis, nos motiva à pesquisa de construção deste tipo de memória utilizando outro tipo de material, com os nanotubos de carbono; não

apenas como um auxílio para melhorar este tipo de memória, mas sim, uma tecnologia inovadora para se construir dispositivos melhores e mais potentes. Toda a tecnologia de armazenamento de informação aqui apresentada está baseada no uso do silício como material ativo dos dispositivos, o qual, atualmente encontra dificuldades para alcançar maiores avanços.

Capítulo 02

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho foi realizado dentro do Grupo de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) do Departamento de Física da UFPR, que tem como objetivo caracterizar materiais de tamanho nanométrico sozinho ou em meio à polímeros, afim de construir dispositivos eletrônicos com melhorias advindas do uso de materiais nanométricos. Especialmente há uma parceria com o Grupo de Química de Materiais do Departamento de Química da UFPR, que sintetiza novos nanomateriais, através de novas rotas sintéticas e que são utilizados neste e em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa.

2.2 Objetivos específicos

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades elétricas de nanotubos de carbono multicamada preenchidos com óxido de ferro, isolados ou em meio a um polímero semiconductor, com o intuito de construir um dispositivo capaz de armazenar, ler e apagar informação eletricamente.

Capítulo 03

Procedimentos Experimentais

Este capítulo apresenta os materiais utilizados neste trabalho e a técnica de construção dos dispositivos empregada neste estudo.

3.1 Materiais utilizados

Com intuito de construir um dispositivo de forma simples, sem a necessidade de se empregar o uso de alta tecnologia, optamos por um estudo das propriedades dos compósitos formados por um polímero semicondutor e nanotubos de carbono em um estrutura planar, onde o compósito é depositado sobre contatos metálicos. Este baixo custo e uma certa facilidade de fabricação permitiu vários testes para encontrarmos a melhor configuração possível para este tipo de dispositivo.

Para o estudo das propriedades elétricas é necessário de alguma forma acessarmos os nanotubos, porém o seu tamanho reduzido não permite a conexão de contatos metálicos como fios, diretamente sobre ele, como é feito na escala macrométrica. Na tentativa de solucionar este problema, a primeira proposta foi construir um compósito, misturando o nanotubo em uma matriz polimérica semicondutora, assim, o nanotubo estará sendo acessado através da massa

polimérica. Desta maneira, a melhor escolha foi a de um polímero comercial e com propriedades bem conhecidas.

O polímero escolhido para esta função foi o Poli(3-hexiltiofeno) - P3HT (figura 12) produzido e comercializado pela Aldrich®. Trata-se de um polímero conjugado apresentando comportamento semicondutor. Suas propriedades elétricas são bem conhecidas:

^{xviii}Condutividade (mobilidade) elétrica = $\sim 10^{-5}$ (cm²/ Vs)

Energia de ativação = 2,3 eV [58].

O solvente utilizado na preparação do P3HT foi o Clorofórmio (CHCl₃).

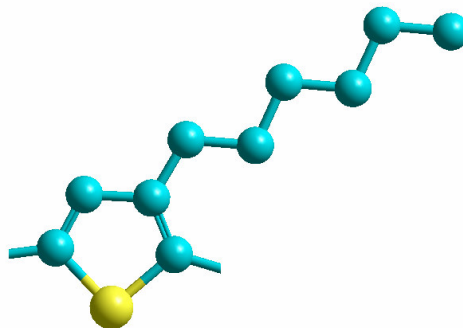


Fig. 12: Estrutura do monômero do polímero Poli(3-hexiltiofeno), o átomo de enxofre é destacado na região mais clara da figura.

Os nanotubos de carbono inseridos na matriz polimérica são fabricados e fornecidos em parceria com o Grupo de química de materiais LabQM da Universidade Federal do Paraná. Dedicamos a seção seguinte à apresentar as propriedades destes nanotubos.

3.1.1 Nanotubos de carbono utilizados no trabalho

Neste trabalho são utilizados nanotubos de carbono com múltiplas camadas (MWNT) preenchidos com óxido de ferro, os quais foram fabricados pela técnica de CVD (do inglês “Chemical vapour deposition”) ou Deposição por Vapor Químico [59].

^{xviii} Resultados obtidos em atmosfera e temperatura ambiente, para deposições por spin-coating.

O processo de fabricação deste nanotubo de carbono consiste na pirólise de um precursor organometálico^{xix}, no caso o ferroceno [60], que é aquecido em um forno a 300 °C onde ocorre a sua sublimação. Através de um fluxo de argônio este ferroceno é direcionado por um tubo de quartzo e transportado até um segundo forno a 900 °C onde ocorre a pirólise^{xx} formando nanotubos de carbono com múltiplas camadas e preenchidos com óxido de ferro. A representação esquemática deste processo pode ser acompanhada na figura 13.

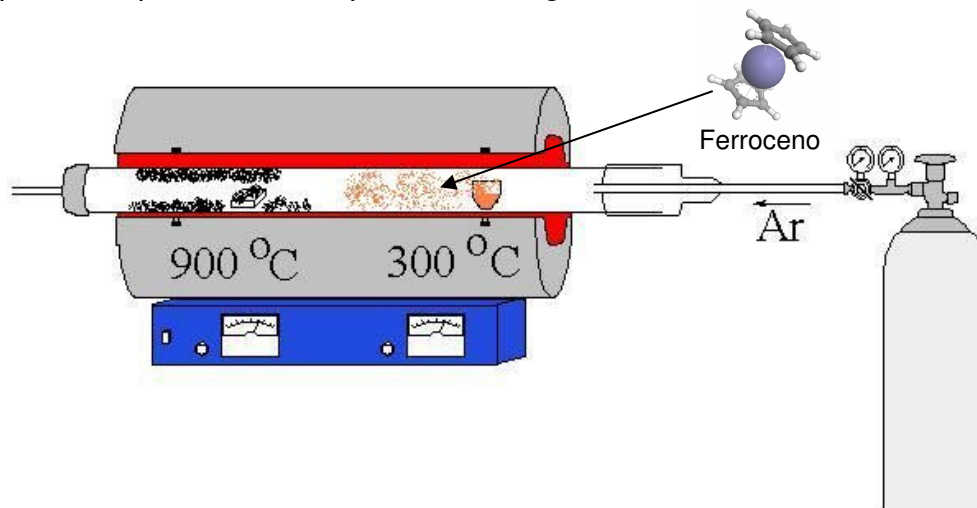


Fig. 13: Representação esquemática da síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD.

Os nanotubos preparados por este método apresentam um bom rendimento ao contrário de outras técnicas, devido ao fato que o catalisador ferroceno é ao mesmo tempo a fonte de carbono para a formação do nanotubo e também o catalisador metálico necessário para a sua formação. De toda a massa produzida, aproximadamente 4% é de carbono amorfo, 36% corresponde a espécies de ferro e o restante (60%) corresponde a nanotubos preenchidos com óxido de ferro ou ferro [59].

A figura 14 mostra imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos nanotubos produzidos por esta técnica. Em (c) e (d) são mostradas imagens de MET no modo alta resolução, onde podemos verificar a distância característica entre cada parede do MWNT. A análise das imagens mostrou a presença de uma grande quantidade de nanotubos de paredes múltiplas (MWNT),

^{xix} Moléculas orgânicas que contêm pelo menos um átomo metálico ligado a um átomo de carbono.

^{xx} Processo onde ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor

dos quais 87% estavam completamente preenchidos com o óxido de ferro. O comprimento destes nanotubos varia de alguns nanômetros até 10 μm , já o diâmetro varia de 8 nm até 140 nm (sendo que 50% apresentaram diâmetros entre 23 e 48 nm).

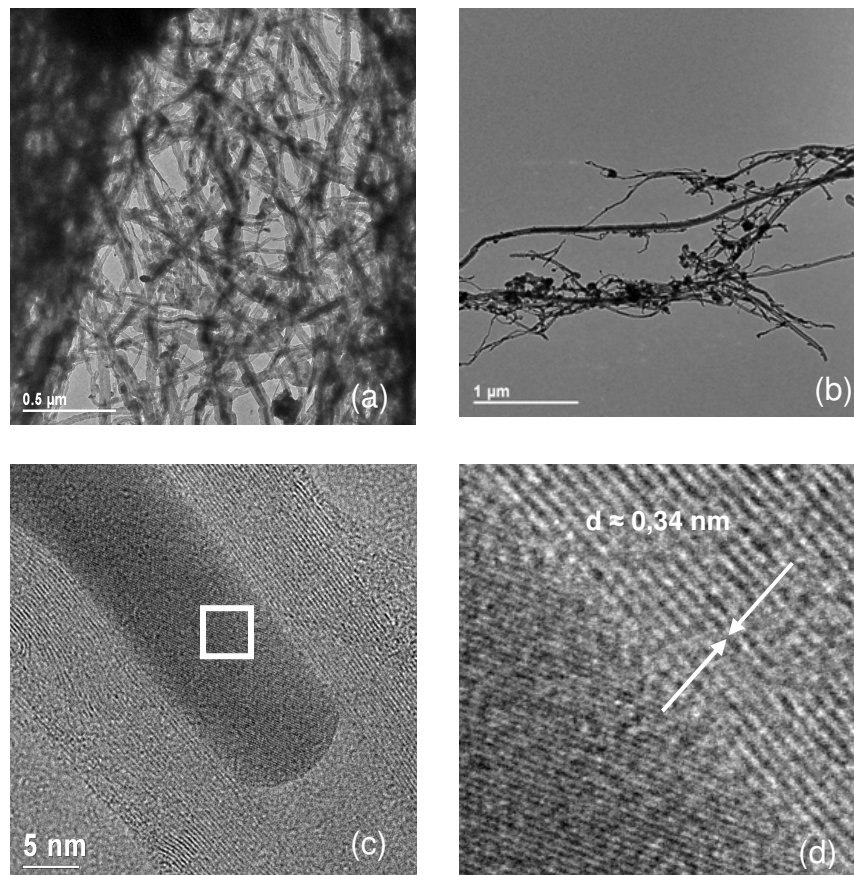


Fig. 14: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (a,b) e Microscopia de Transmissão em modo alta resolução (c,d). A imagem (d) é o aumento da região marcada na imagem (c) [59]

Também foi possível verificar nestas imagens a formação de estruturas tipo cebola, onde um pequeno núcleo de ferro em formato quase esférico é envolvido por algumas camadas de grafeno, estas estruturas estão normalmente grudadas a outros nanotubos. Na figura 15 é possível verificar melhor este tipo de formação.

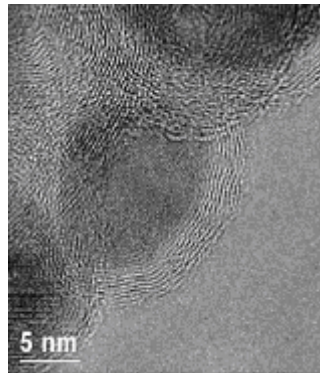


Fig. 15: Estrutura tipo cebola: núcleo de ferro quase esférico, coberto por várias camadas de grafeno [59].

3.2 O processo de fabricação dos dispositivos.

A fabricação dos dispositivos consiste em três fases, o preparo das soluções, o preparo do substrato com o contato metálico e a deposição da solução sobre o substrato, os quais são detalhados nas subseções seguintes.

3.2.1 O preparo das soluções compósito

Para fazer uma solução de P3HT diluído, é necessário estipular antes qual será a concentração utilizada, separando a quantidade certa de solvente. Neste caso utilizamos o clorofórmio (CHCl_3) destilado e adicionamos o polímero no solvente a uma concentração de 5 g/L. Após inserido o polímero no solvente, é feita uma agitação mecânica, até que visualmente o polímero esteja diluído no clorofórmio.

A inserção do nanotubo na dispersão deve ser feita durante o processo, para não prejudicar a dispersão do nanotubo.

O processo é realizado da seguinte maneira: escolhido o volume da solução a ser feita, separamos o mesmo volume de solvente, e inserimos os nanotubos já pesados, segundo a concentração desejada. Após este processo, os nanotubos no clorofórmio são colocados em banho ultrasônico até que este se encontre o mais disperso possível.

A verificação da dispersão do nanotubo pode ser feita visualmente, normalmente este processo leva uma hora, porém dependendo do lote de fabricação do nanotubo poderá durar mais. Rapidamente, a dispersão de nanotubos e retirada do ultrassom, e uma quantidade já pesada de polímero é colocada no recipiente junto como o nanotubo e o clorofórmio. Depois é feito o processo de agitação mecânica até que o polímero se encontre diluído.

O processo descrito acima é realizado para que os nanotubos fiquem envoltos pelo polímero e não decantem no fundo do recipiente. Verificamos que os nanotubos não decantam nem mesmo após um longo período de tempo. Testes feitos com outras formas de fabricação mostraram que o nanotubo após alguns poucos minutos já se encontra decantado.

A concentração dos nanotubos em relação a quantidade de polímero, também foi objeto de estudo deste trabalho e os resultados de percolação serão mostrados no capítulo de resultados.

3.2.2 O preparo dos substratos e montagem dos dispositivos

A base onde será depositado o compósito é de extrema importância para o funcionamento do dispositivo, pois isto influencia diretamente a sua qualidade.

O primeiro passo, com relação aos substratos, é a escolha do material isolante sobre o quais serão colocado os contatos e posteriormente o compósito; e neste trabalho foi escolhido o substrato de vidro (fig. 16a) devido ao seu baixo custo.

Após limparmos o substratos, através de um processo de um banho em uma solução de amônia e peróxido de hidrogênio [61], estes são levados até uma evaporadora de metais a fim de obtermos os contatos metálicos (fig. 16b). Esta evaporação é feita em uma câmara de alto-vácuo, utilizando feixe de elétrons.

Os substratos ficam devidamente delimitados por uma máscara, permitindo a formação de um filme metálico de espessura controlada, nas regiões desejadas.

Este processo de deposição do contato metálico foi realizado com o apoio do Professor Doutor Wido Herwig Schreiner da Universidade Federal do Paraná.

Neste trabalho foram usados vários metais, como o Alumínio, ouro e níquel, a fim de se encontrar melhores resultados, porém não houve nenhuma mudança significativa.

Para se construir um dispositivo em geometria planar foi necessário desenvolver uma técnica para se obter uma separação entre os contatos. Atualmente, como já foi comentado existem uma série de técnicas de litografia, que permitem a corrosão com precisão de alguns micrometros, porém se faz necessário o uso de máquinas e produtos especiais de alto custo, o que atrasaria em muito o trabalho a ser feito. Dentro do possível, testamos três técnicas diferentes, usando o nanoidentador^{xxi}, bisturi, ou sombreamento por microfios.

O uso do nanoidentador se mostrou inviável pela demora em se obter os resultados, pois para “riscar” uma amostra o processo pode levar até 12 horas. As separações obtidas por este método resultaram em uma distância de 7 μm [62].

Já o uso do bisturi (fig. 16c) se mostrou mais eficiente, devido à simplicidade e a facilidade com que obtínhamos as separações entre os contatos. O processo consiste em passar apenas uma vez o bisturi sobre os contatos deixando um sulco ou uma separação de tamanho micrométrico, os resultados obtidos por este processo resultaram em uma distância entre contatos de até 08 μm (figura 16d).

O método de sombreamento o consiste em colocar um microfio sobre o substrato antes da evaporação. Assim ao retirarmos o fio é criada uma separação entre os contatos. O microfio usado neste processo é microfibra de carbono, o seu diâmetro é de 6 μm e foi doado pelo CICECO – Universidade de Aveiro – Pt.

Após o substrato estar com os contatos prontos e separados por uma distância micrométrica é feito o isolamento das regiões onde não é desejável a presença do compósito. Na região desejada a solução é depositada por gotejamento através de uma micropipeta (fig. 16e e 16f). Testes feitos com deposições por “spin coating” mostraram que este método não é muito eficiente, pois devido à aceleração centrípeta, os nanotubos dispersos na solução acabam se concentrando, mais nas bordas do compósito e não na separação entre os contatos, onde realmente o dispositivo tem a sua função.

^{xxi} Equipamento que utiliza uma ponta de raio nanométrico para estudos de dureza superficial.

Dependendo do solvente usado na solução, se faz necessário, um tempo de secagem do dispositivo. Para o clorofórmio este tempo é mínimo.

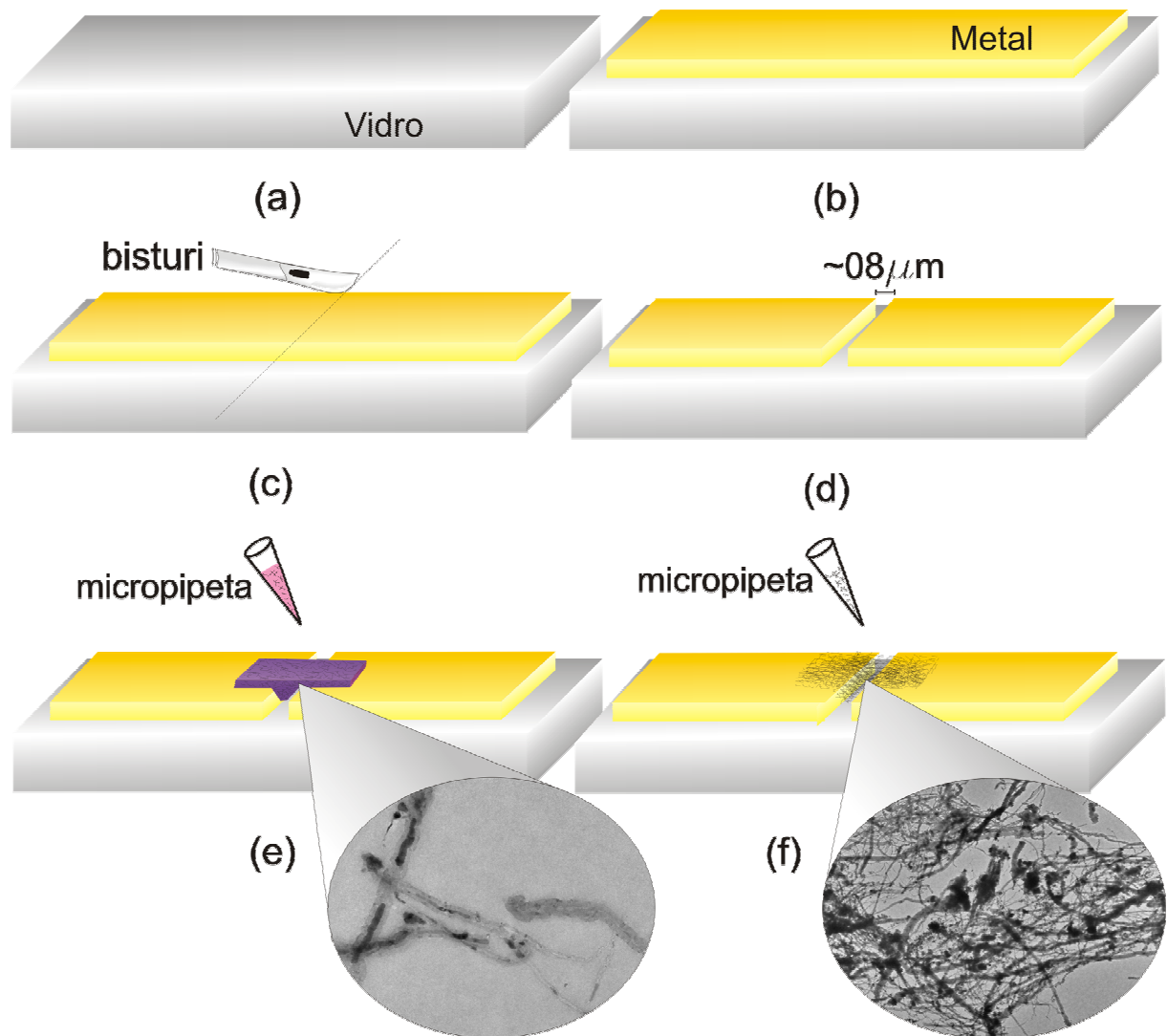


Fig. 16: Representação esquemática da fabricação dos dispositivos: (a) apenas o substrato de vidro limpo; (b) o substrato com o contato metálico evaporado; (c) com o bisturi é feito um risco separando os contatos; (d) o tamanho típico da separação entre os contatos é de $08 \mu\text{m}$; (e) o composto polímero mais nanotubos é depositado sobre a separação dos contatos; em destaque aparece a imagem feita por MET do composto (Imagem: M. M. Oliveira); (f) também é possível depositar apenas nanotubos dispersos em uma solução, em destaque a imagem de MET (Imagem: M. M. Oliveira) dos nanotubos utilizados no trabalho.

3.3 Medidas Elétricas

Para se obter a relação entre a tensão aplicada (V) e a corrente (i), utilizamos um aparelho que aplica tensão sobre um dos contatos, sendo que no outro contato está ligado em série um amperímetro para a leitura da corrente, o esquema básico de medida está representado na figura 17 abaixo.

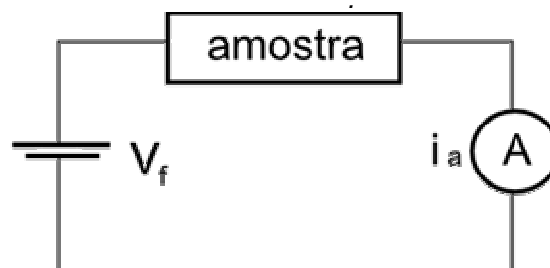


Fig. 17 : Esquema do circuito elétrico para medidas de intensidade de corrente versus tensão ($I \times V$).

A fonte aplica uma tensão V_f sobre a amostra e em seqüência a corrente i_a é lida no amperímetro (A). Em nossas medidas utilizamos um picoamperímetro Keithley modelo 6487.

Este sistema é ligado a um computador por meio de uma porta serial, onde são anotados os valores de tensão e corrente segundo os parâmetros desejados. A coordenação da medida, ou seja, qual a tensão aplicada, o tempo de medida, o passo de leitura ou até mesmo outras medidas como corrente por tempo foram feitas através de um programa desenvolvido durante este trabalho de mestrado em linguagem "Basic[®]".

Em um segundo momento as medidas foram realizadas em um Analisador de Parâmetros Semicondutores, **4155C Semiconductor Parameter Analyser da Agilent Technologies** localizado no Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR. Este equipamento possibilitou a aplicação de tensões maiores, já que o primeiro aparelho, por motivos de segurança, tem sua tensão limitada para 10V. A figura 18 mostra o analisador de parâmetros, que também foi usado para medidas de capacitância.



Fig. 18: Foto do Analisador de Parâmetros Semicondutores, 4155C, da Agilent Technologies usado para medidas IxV dos dispositivos .

3.3 Imagens

O estudo da morfologia do compósito, ou seja, como os nanotubos se arranjam após a deposição, foi realizado através de imagens de microscopia ótica. (Labnano Prof^o Carlos Maurício Lepienski, Dep. Física - UFPR). O acesso a este microscópio nos permitiu um acompanhamento da morfologia amostra à amostra, o que foi muito importante para a evolução do nosso trabalho.

Também utilizamos neste trabalho técnicas de microscopia eletrônica, que como o próprio nome já diz utiliza elétrons ao em vez de luz para realizar as medidas, que podem ser feitas basicamente em dois aparelhos diferentes: o microscópio de transmissão de elétrons (TEM), o qual, utiliza um feixe de elétrons que atravessa uma amostra muito fina e o microscópio eletrônico de varredura (MEV) que utiliza elétrons defletidos pela amostra, sem necessidade de atravessá-la. Estas medidas foram feitas no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo alta resolução (HRTEM) retiradas da referência 59, foram feitas no centro de microscopia do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, feitas a partir dos dispositivos que apresentaram bons resultados, nos ajudaram a visualizar com mais nitidez a disposição do material sobre os contatos.

Para a caracterização do nanotubo utilizado no trabalho, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, para caracterizar a morfologia dos aglomerados de nanotubos e dos nanotubos individualmente.

Testamos a utilização do microscópio de força atômica (citado no capítulo de introdução) para estudar a morfologia do dispositivo, porém devido a grande rugosidade e reentrâncias dos emaranhados de nanotubos não foi possível obter nenhuma imagem.

Capítulo 04

Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentadas as medidas elétricas e morfológicas realizadas durante o trabalho de pesquisa e também são discutidos os resultados e seus significados.

4.1 O trajeto para a construção do dispositivo

4.1.1 A curva característica

A motivação deste trabalho surgiu da tentativa de se construir transistores de efeito de campo (FET) (ver cap 01) utilizando compósitos feitos a partir de polímeros semicondutores e nanotubos de carbono, realizado durante o trabalho de mestrado de Ricardo Possagno [62]. A construção deste dispositivo tinha como primeira etapa realizar o mesmo procedimento descrito no capítulo 03. Após esta etapa era evaporado mais um contato sobre o dispositivo, chamado de “Porta”; porém, um procedimento comum para a construção deste tipo de dispositivo é testá-lo ainda na etapa inicial, para não ocorrer desperdícios do material.

Ao realizar este teste, que consiste em aplicar tensão sobre o dispositivo e ler a intensidade de corrente (ver capítulo 03, medidas elétricas) foi encontrada uma

curva de intensidade de corrente por tensão (figura 19a) atípica em relação aos dispositivos mais comuns.

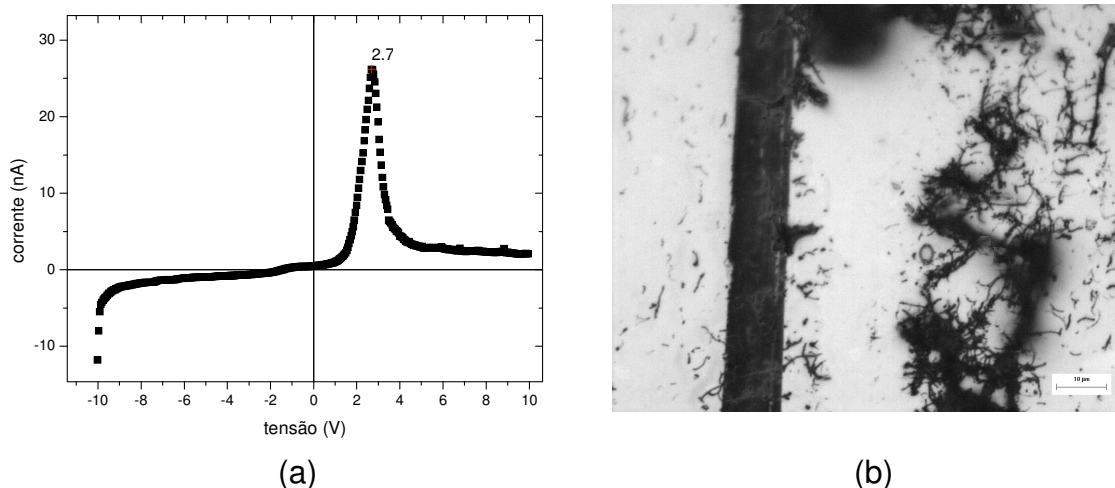


Fig. 19: (a) Curva característica de corrente versus tensão (I×V) de dispositivos planares com camada ativa de P3HT + MWNT; os contatos elétricos são de ouro e o pico de corrente aparece na região de 2,7 volts. (b) Imagem de microscopia óptica do dispositivo, onde os nanotubos (regiões escuras) ficam imersos na matriz polimérica.

A curva da figura 19a mostrou quatro regiões características: na região de tensão negativa a forte subida inicial, quase vertical, é resultado da impedância do sistema; após isto a curva apresenta um aumento na resistência; em seguida encontramos a região do “pico” de corrente que com maior ou menor intensidade aparece sempre próximo à mesma tensão, quando as condições do dispositivo são as mesmas. Após o pico, a próxima região apresenta um suave declínio na intensidade de corrente.

Também realizamos imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ver Cap. 03), no intuito de visualizar a disposição do composto entre os contatos metálicos (Figura 20).

A figura 19 demonstrou que os nanotubos fazem uma conexão entre os contatos, permitindo assim o transporte de elétrons de uma região até a outra. Devido a técnica de imageamento utilizada, não foi possível evidenciar a presença do polímero P3HT que envolve os nanotubos.

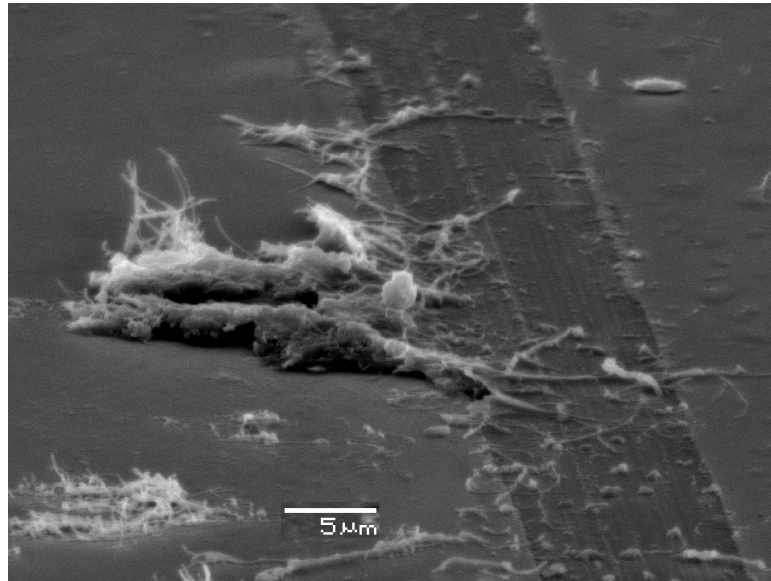


Fig. 20: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do dispositivo onde os MWNT preenchidos com óxido de ferro e imersos na matriz polimérica da P3HT, dispostos entre conatos de alumínio separados por $\sim 10\mu$ de distância. A magnificação é de 3000 vezes.

A primeira preocupação foi testar o funcionamento dos equipamentos de medida e também realizar a mesma medida em outros equipamentos. Os resultados se mostraram os mesmos. Realizamos também uma extensa pesquisa na literatura mas não encontramos algo semelhante.

Também realizamos medidas de intensidade de corrente por tensão cíclica aplicando tensão de -10V à 10V e retornando de 10V à -10V (figura 21) com o mesmo dispositivo da figura 19.

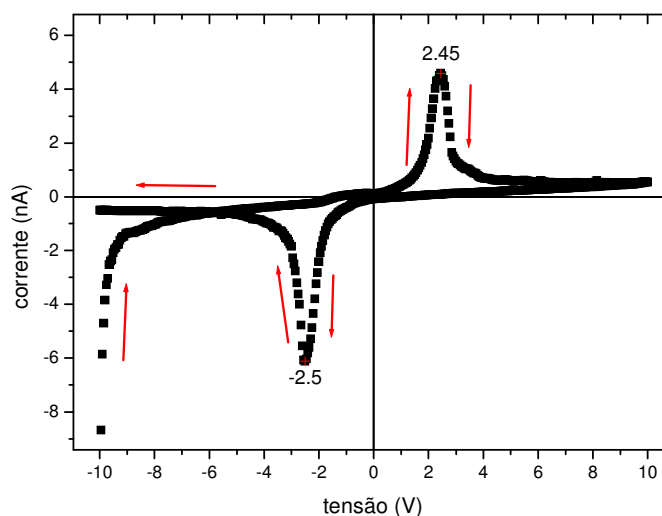


Fig. 21: Curva de intensidade de corrente por tensão cíclica do dispositivo polímero mais nanotubo de carbono multicamadas preenchido com óxido de ferro.

O resultado da figura 21 demonstrou que a curva é simétrica, e o pico de corrente aparece na mesma faixa de tensão em módulo, tanto para a tensão aplicada de -10V à 10V, aparecendo na região de tensão positiva em 2,45V, quanto para a tensão aplicada de 10V à -10V na região negativa em -2,5V.

Durante a análise dos primeiros resultados foi especulado a possibilidade de se construir um dispositivo de memória capaz de escrever, ler e apagar eletricamente. Também foi realizada uma simulação a fim de comparar quais dispositivos comerciais poderiam apresentar este tipo de resposta elétrica. O resultado é mostrado na figura 22.

A junção de dois dispositivos, onde um capacitor MOS é ligado em série com o porta de um FET, é o que representa melhor a curva obtida em nosso dispositivo experimental e justamente esta junção é o modo como é feita uma célula de memória RAM comercial (Ver capítulo 01, seção 1.3).

Este fato nos motivou ainda mais a entender o funcionamento deste dispositivo e como construí-lo da melhor forma possível dentro de nossas condições.

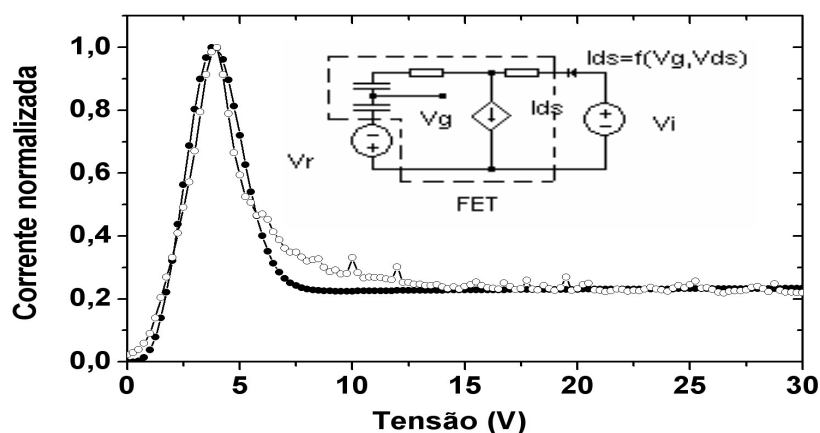


Fig. 22: Modelo elétrico (●) em comparação com a curva obtida (○) o dispositivo que substitui a curva obtida é uma junção de um FET onde o capacitor MOS é ligado ao portão do transistor.

4.1.2 A dispersão dos Nanotubos

Pesquisamos qual a morfologia dos nanotubos que permiti a obtenção de uma resposta elétrica com uma escala de corrente maior, pois até o momento nos pareceu ser o diferencial entre um dispositivo com as propriedades desejadas e os outros.

Realizamos testes (figura 23) para verificar como os nanotubos ficavam dispersos em solução, pois os resultados anteriores mostravam que quanto mais “espraiados” os nanotubos estivessem dispostos entre os contatos, melhor seria a resposta elétrica.

O teste consistiu em utilizar nanotubos de carbono multicamadas preenchidas com óxido de ferro de três lotes de fabricação diferentes e dispersos em clorofórmio, para verificar qual é o melhor tempo de banho ultra-sônico a fim de dispersar estes nanotubos em solução. Para isto, após o tempo desejado, retiramos uma pequena amostra da solução e depositamos por gotejamento em uma lamina de vidro, após a secagem da amostra, fizemos imagens de microscopia óptica de cada uma, respectivamente.

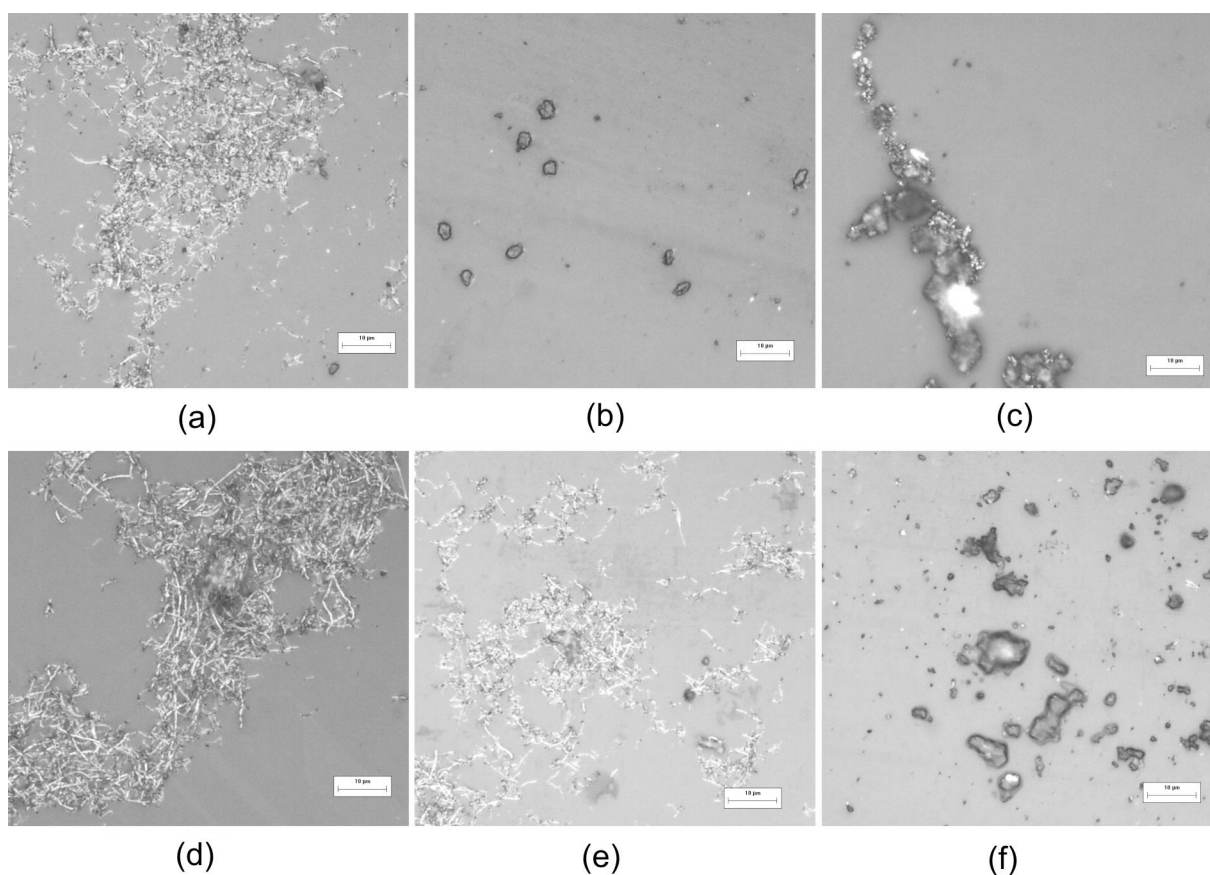


Fig. 23: (escala 10µm) (a) Após 1h de banho ultra-sônico os nanotubos do lote 01 já se mostravam na dispersão desejada. (b) Após 2hs de banho ultra-sônico não é mais possível visualizar os nanotubos do lote 01 dispersos. (c) Após 1h de banho ultra-sônico os nanotubos do lote 02 estão aglomerado; (d) após duas horas de banho ultra-sônico os nanotubos do lote 02 já estavam dispersos. (e) Após 1h de banho ultra-sônico os nanotubos do lote 03 já se encontravam dispersos; (f) após duas horas de banho ultra-sônico não foi mais possível visualizar os nanotubos do lote 03, mas apenas resíduos.

Os resultados demonstraram que para cada lote necessário um tempo diferente de banho ultra-sônico para que ocorra a dispersão.

4.1.3 Medidas de Percolação

Um outro resultado importante que obtivemos foi o teste de percolação (Figura 24) para o dispositivo em geometria planar. Esta medida tem por objetivo determinar a melhor porcentagem de nanotubos em peso de polímeros, que será misturado a matriz polimérica, a fim de obter uma melhor condutividade.

Realizamos esta medida utilizando a mesma geometria planar utilizada nos outros dispositivos, com o nanotubo multicamadas preenchido com óxido de ferro disperso em meio à uma matriz polimérica de P3HT.

Com o dispositivo convencional, não foi possível fazer este teste por que os nanotubos formavam uma ligação entre os dois contatos metálicos, o que não nos dava o resultado desejado, pois a corrente passava direto pelo nanotubo sem passar primeiro pelo polímero. Então, a idéia foi utilizar um dispositivo com um canal muito maior, desta forma poderíamos saber mais do efeito do nanotubo imerso na matriz polimérica. Utilizamos dispositivos feitos a partir de contato de ouro e canal feito por sombreamento com distância de $\sim 60\mu\text{m}$.

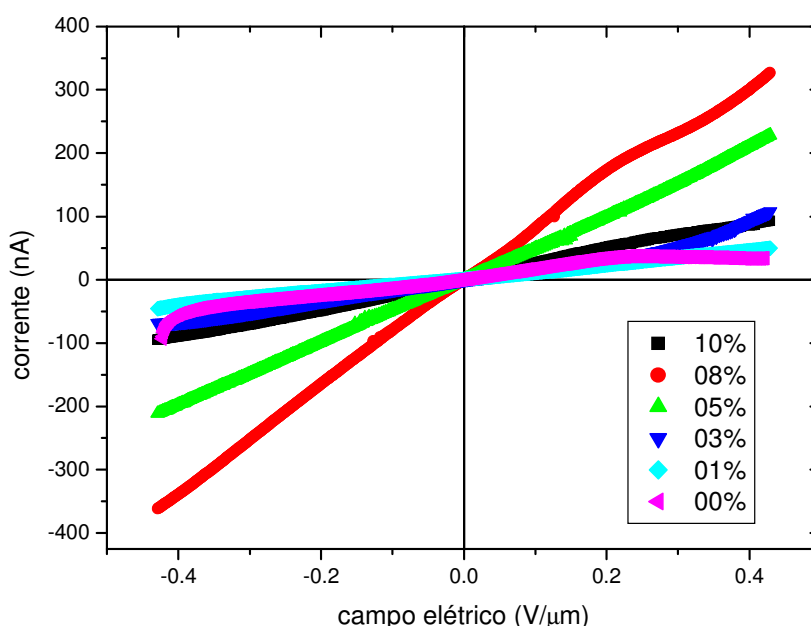


Fig. 24: O gráfico mostra a variação da intensidade de corrente em função do campo elétrico para cada concentração de nanotubos em meio a uma massa de polímero P3HT.

O gráfico da figura 22, mostrou que a concentração de 8% de nanotubo em relação à massa polimérica é o resultado que apresenta maior intensidade de corrente.

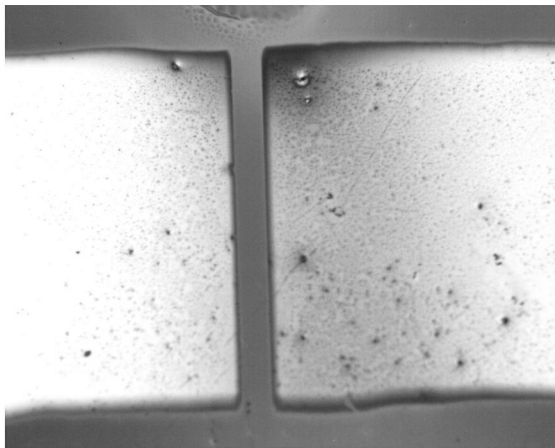
Na figura 25 são mostradas as imagens de microscopia ópticas de transmissão dos dispositivos utilizados na medida anterior.

A análise das imagens evidenciou o fato de que, a disposição dos nanotubos no meio da massa polimérica, determina o aumento da intensidade de corrente. Acima de 8% encontramos dificuldade em dispersar os nanotubos em meio ao polímero.

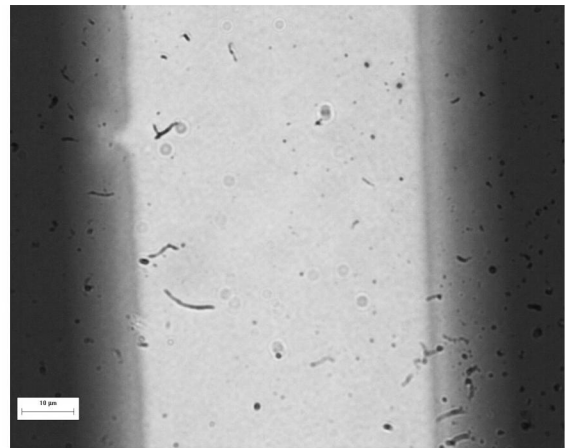
Este fato não nos permite dizer que é impossível obter um compósito de 10% de MWNT em peso em que a resposta da intensidade de corrente seja maior que a de 8%, mas sim, que nas nossas condições de trabalho este valor de 8% é o que apresenta melhores resultados, ou seja, usando outras técnicas de fabricação talvez seja possível dispersar uma concentração maior de nanotubos em uma massa polimérica até um limite maior de saturação.

Podemos também levar em consideração que para dispositivos construídos por geometria sanduíche que utilizam o mesmo nanotubo e o mesmo polímero que este trabalho, os resultados de percolação ficaram abaixo de 5% de concentração de nanotubos em peso [21], o que reforça o nosso resultado, já que para o dispositivo em geometria planar é comum que o limiar de percolação seja um valor mais alto, já que a distância entre os contatos é bem maior.

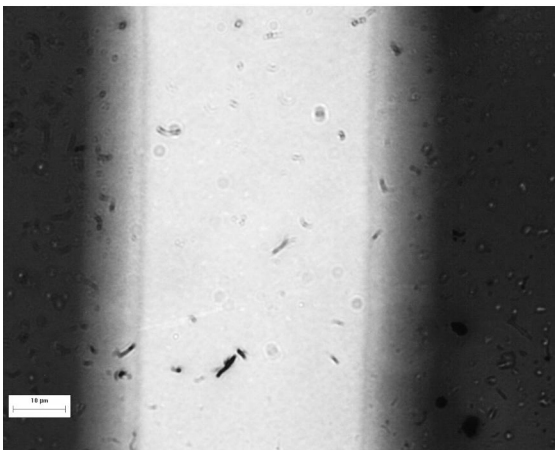
Depois de dominar a técnica de preparo das soluções e fabricação do canal, passamos a testar diferentes dispositivos com o intuito de entender o processo que resultam a curva característica (figura 20). O caminho usado para testar as propriedades deste dispositivo foi eliminar uma por uma as possibilidades, a fim de isolar o material responsável por esta resposta elétrica.



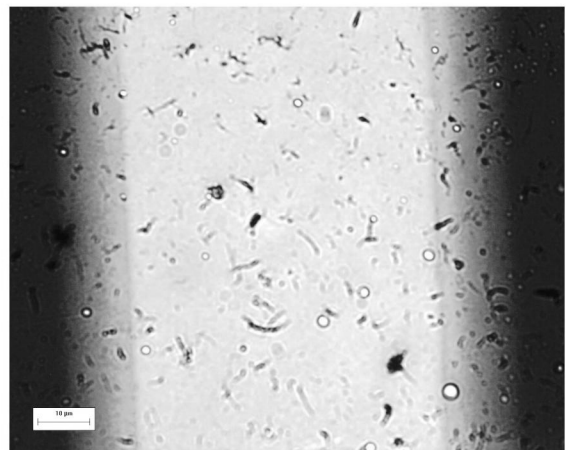
(a) P3HT



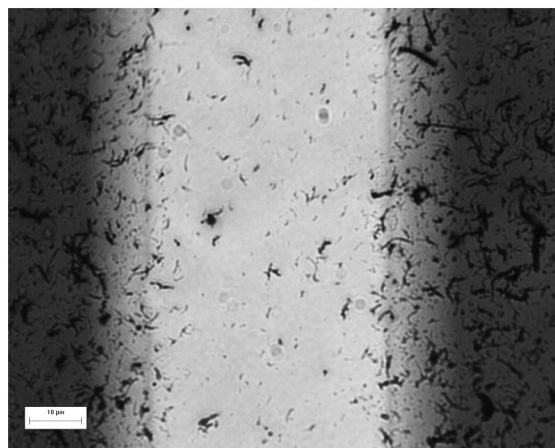
(b) P3HT + 01% NT



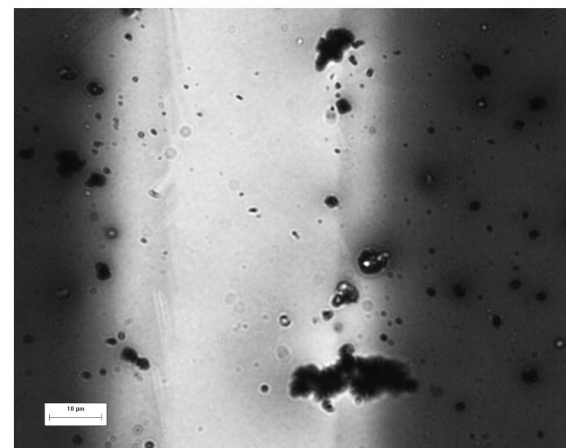
(c) P3HT + 03% NT



(d) P3HT + 05% NT



(e) P3HT + 08% NT



(f) P3HT + 10% NT

Fig. 25: Imagens de microscopia óptica de transmissão dos dispositivos (barra de escala 10 μ m), contatos de ouro com separação de \sim 60 μ m deposição por gotejamento: (a) P3HT; (b) P3HT mais 1% de MWNT; (c) P3HT mais 3% de MWNT; (d) P3HT mais 5% de MWNT; (e) P3HT mais 8% de MWNT; (f) P3HT mais 10% de MWNT

4.2 Isolando o problema

Estudamos a possibilidade de que essa resposta elétrica (figura 19) fosse devido a capacitância entre os dois contatos. Porém, ao calcularmos a capacitância de duas placas paralelas com uma área similar a do nosso dispositivo, encontramos capacitâncias da ordem de $\sim 10^{-21}$ F, que consideramos ser muito pequena para causar tal efeito. Também foram realizadas medidas de capacitância no analisador de parâmetros (cap. 03) que não mostrou resultados significativos, pois as medidas estavam fora da capacidade de resolução do aparelho.

Outro fato que reforça a impossibilidade de que os contatos causem este efeito, é que foram testados vários tipos de contatos metálicos diferentes e estes não apresentaram nenhuma influência sobre o resultado final.

Quando trabalhamos com compósitos de duas fases, como é o nosso caso, a propriedade principal pode estar ligada à junção dos dois materiais ou à apenas um deles. Para tanto é necessário testá-los individualmente sob as mesmas condições.

Ao analisarmos o dispositivo (figura 19) encontramos que este é composto por: contatos metálicos, polímero P3HT, nanotubos de carbono com múltiplas camadas preenchidos com óxido de ferro, alguns poucos nanotubos vazios, algumas estruturas tipo cebola e também é encontrado em meio a massa de nanotubos uma pequena quantidade de carbono amorfo e algumas variações do óxido de ferro (ver cap. 03).

Assim, dentro de nossas condições, passamos a testar um de cada vez os dispositivos construídos apenas com o polímero P3HT, Nanotudos preenchidos, Nanotubos vazios e o Óxido de ferro. Os resultados serão apresentados na secção seguinte.

4.2.1 A resposta elétrica para o polímero P3HT

A primeira proposta foi testar individualmente as propriedades elétricas do polímero semicondutor P3HT (figura 26), a fim de saber qual era a sua contribuição à curva característica de nosso dispositivo. Para isto deveríamos testá-lo nas mesmas condições de medida que as apresentadas anteriormente.

A curva de intensidade de corrente por tensão do polímero P3HT (figura 26b) entre contatos de ouro com uma separação de 4,6 μm , apresentou propriedades semicondutoras (ver cap. 03) de um diodo, reforçando o fato que utilizamos um polímero semicondutor [58].

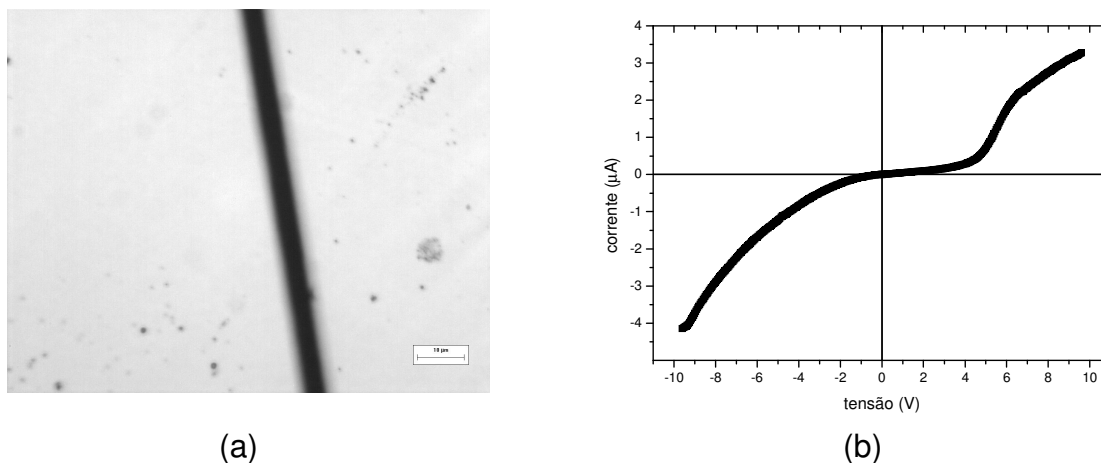


Fig. 26: (a) Microscopia óptica do dispositivo utilizando somente P3HT como camada ativa a separação entre os contatos é de 4,6 μm . (b) Curva IxV, não aparece o pico de corrente característico do composto.

O resultado apresentado na figura 20 demonstrou que possivelmente o polímero não contribuí para o transporte de carga já que a figura mostra os nanotubos formando uma conexão entre os dois contatos, assim entre o polímero que é um semicondutor e o nanotubo, utilizado neste trabalho, que é um condutor metálico, a maioria dos elétrons preferencialmente escolhem o caminho do nanotubo e não o polímero.

Mesmo que o polímero sozinho não apresente a curva característica, ela ainda pode ser resultado da junção polímero mais nanotubos ou somente dos nanotubos. Para tanto, deveríamos testar os nanotubos sozinhos a fim de verificar se estes apresentariam também este efeito.

A partir deste pensamento testamos dispersar os nanotubos em uma solução de clorofórmio e também em água e depositá-los sobre contatos de níquel, alumínio e ouro com uma separação de alguns poucos micrometros.

4.2.2 A resposta elétrica para os nanotubos preenchidos.

A figura 27b mostra a curva característica para o dispositivo construído com nanotubos multicamadas preenchidos com óxido de ferro depositados sobre contatos de ouro com uma separação de $\sim 10\mu\text{m}$, a figura 27a mostra como os nanotubos (regiões escuras) ficam disposto entre os contatos.

A intensidade de corrente para esta construção do dispositivo é maior do que para a construção do dispositivo utilizando o compósito polímero mais nanotubo. Notou-se que isto se deve à morfologia do dispositivo. O polímero dificultou a sua distribuição sobre os contatos, pois quanto maior a área de nanotubos que fazem a ligação entre os contatos, maior a intensidade de corrente para uma mesma tensão aplicada.

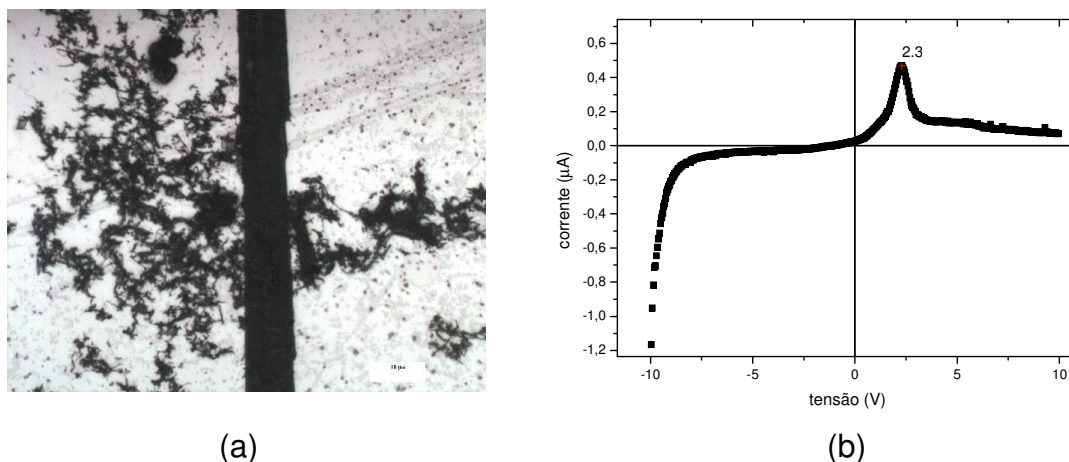


Fig. 27: (a) Microscopia óptica do dispositivo (barra de escala $10\mu\text{m}$) utilizando somente Nanotubos de carbono multicamadas preenchidos com óxido de ferro como camada ativa; o emaranhado de nanotubos forma uma rede que liga os dois contatos (regiões mais clara), a separação entre os contatos é de $10\mu\text{m}$. (b) curva $I \times V$, o pico de corrente característico do compósito aparece na região de 2,3V.

A morfologia do dispositivo (figura 27) analisada por imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 28), mostrou que, utilizando os nanotubos dispersos em água por duas horas de banho ultra-sônico, os nanotubos ficam “espraiados”, formando uma área de ligação maior sobre os contatos. Este fato é

responsável pelo aumento na intensidade de corrente em relação ao dispositivo que utiliza polímero mais nanotubo de carbono.

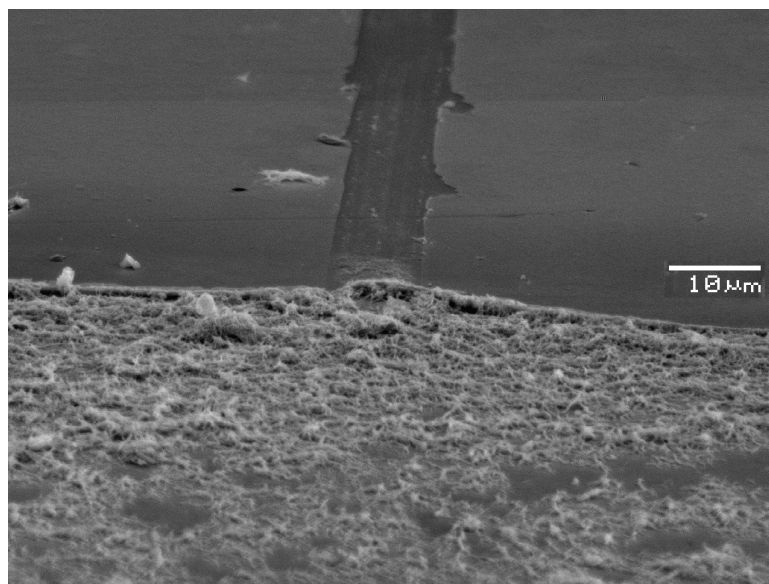


Fig. 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do dispositivo MWNT depositado sobre contatos de ouro com uma separação de $\sim 9\mu\text{m}$, a magnificação é de 3000 vezes, a região mais clara é os nanotubos, e linha mais escura é a separação entre os contatos.

Neste momento, após ter certeza de que o nanotubo era o responsável por tal efeito, passamos a tentar identificar qual elemento do nanotubo seria o causador desta resposta elétrica.

4.2.3 A resposta elétrica para o nanotubo vazio

Levando em consideração que o nanotubo era do tipo multicamadas, preenchido com óxido de ferro, testamos nanotubos de carbono vazios, depositados sobre contatos de alumínio com uma distância entre os contatos de $\sim 12\mu\text{m}$. Os resultados são apresentados na figura 29.

Este dispositivo apresentou uma curva quase ôhmica, porém, com uma intensidade de corrente muito baixa, mostrando que estes nanotubos possivelmente não formam uma conexão entre os dois contatos (figura 29b). Infelizmente não conseguimos imagens de microscopia eletrônica deste dispositivo, mas normalmente devido ao método pelo qual este foi produzido (arco voltaico) a porcentagem de nanotubos em relação a massa produzida é muito pequena. Desta forma é possível

dizer que a figura 29a não representa um dispositivo com nanotubos vazios em geometria planar entre dois contatos metálicos.

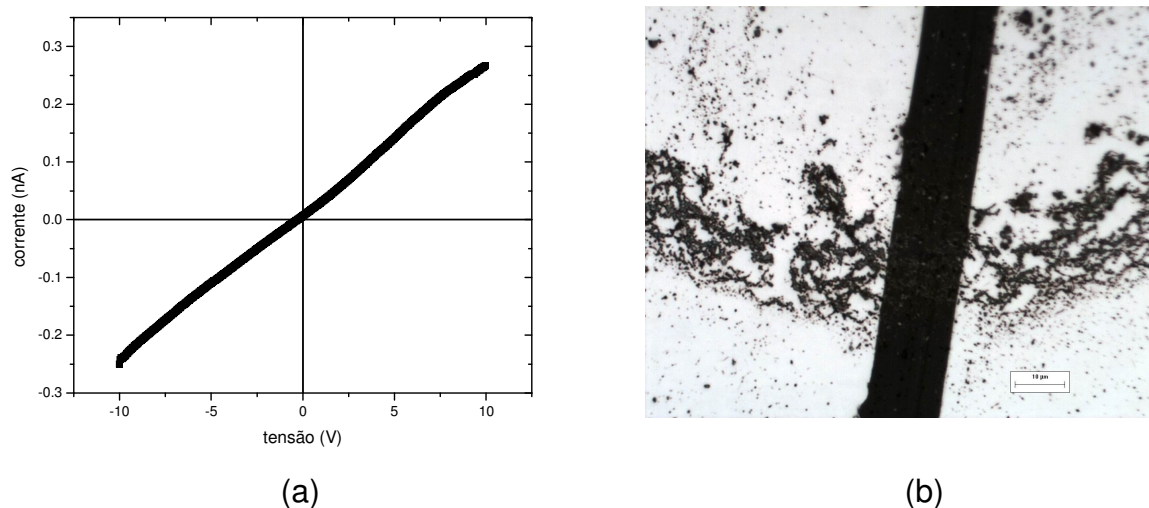


Fig. 29: (a) Curva $I \times V$ do dispositivo, formado por nanotubos vazios depositados sobre contatos de alumínio, a separação entre os contatos é de $\sim 12 \mu\text{m}$. (b) Imagem óptica do dispositivo, as regiões escuras são os nanotubos entre os contatos metálicos (região clara).

4.2.4 A resposta elétrica para o preenchimento do nanotubo.

O próximo passo foi testar o preenchimento do nanotubo na sua forma natural. Embora a maior parte do nanotubo é preenchido por óxido de ferro tipo, Magnetita (Fe_3O_4) [63] utilizamos a hematita (Fe_2O_3) [64] em pó, pois também é um dos constituintes da massa de nanotubos e tínhamos a nossa disposição para usá-la, e também não conseguimos encontrar a Magnetita da forma desejada para utilizá-la. Ambos são óxidos com propriedades elétricas bem parecidas [65].

Os resultados iniciais não demonstraram nenhum efeito parecido com o apresentado pelos dispositivo da figura 19, isto pode ser visto na figura 30.

As amostras foram preparadas como aquelas que apresentaram bons resultados (figura 19 e 23), a hematita foi dispersa em solução de clorofórmio durante 1 hora em ultra-som.

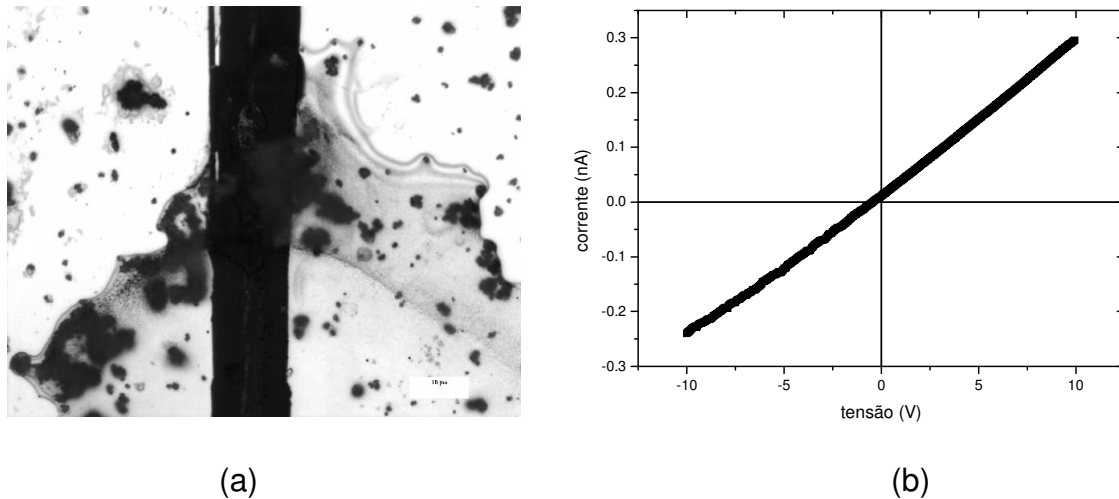


Fig. 30: (a) Imagem de microscopia óptica (barra de escala 10µm) do Fe₂O₃ disperso em clorofórmio 1 hr de Ultra-som, e depositado entre eletrodos de alumínio. Na imagem aparece aglomerados do material recobertos por um tipo de filme; a separação entre os contatos é de 16µm. (b) Curva IxV do dispositivo (a), resultado e quase ohmico com uma corrente muito baixa.

Em uma segunda tentativa construímos o dispositivo com partículas de hematita após duas horas de banho ultra-sônico e depositadas sobre contatos de ouro. Os resultados são mostrados na figura 31, que apresentou uma curva semelhante àquela mostrada no início deste capítulo.

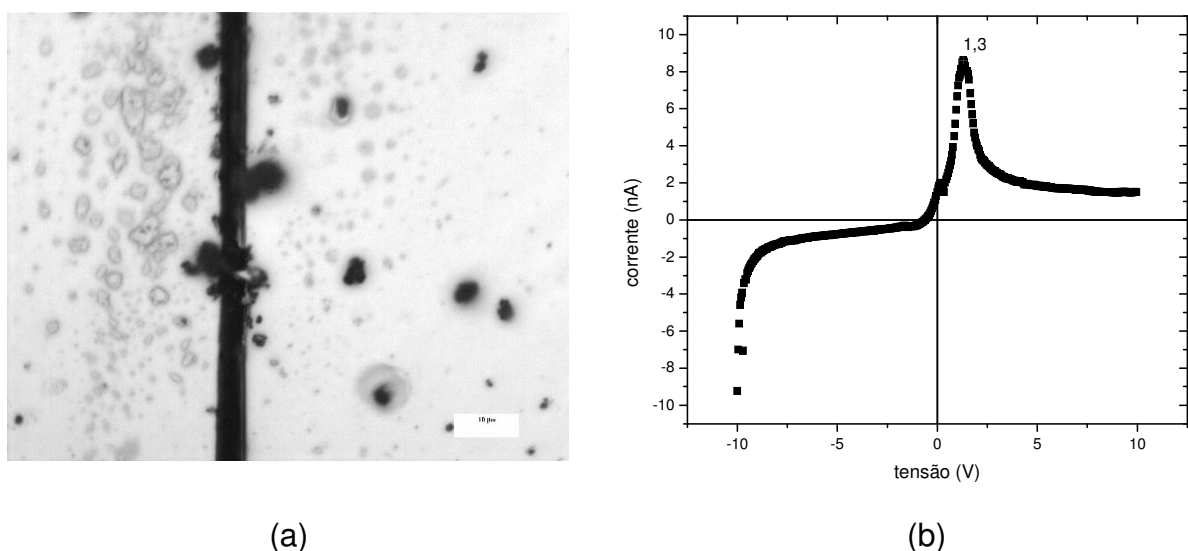


Fig. 31: (a) Imagem de microscopia óptica (barra de escala 10µm) do Fe₂O₃ disperso em clorofórmio 2 hs de Ultra-som, entre eletrodos de alumínio. A imagem mostra aglomerados micrométricos do material, sendo a separação entre os contatos de 8µm. (b) Curva IxV do dispositivo (a), o pico de corrente característico aparece na região de 1,5 V.

Este resultado mostrou que ao diminuirmos substancialmente o tamanho das partículas de Fe_2O_3 e a distância entre os contatos o efeito do pico de corrente aparece, porém em uma região de tensão um pouco menor que os resultados anteriores.

Analisando as imagens de microscopia eletrônica de varredura (figura 32) podemos perceber que os microcristais de Fe_2O_3 estão espalhados entre os contatos. Alguns acabam por se localizar entre os contatos metálicos fazendo o papel de uma conexão. Através destes microcristais é que ocorre a passagem de elétrons.

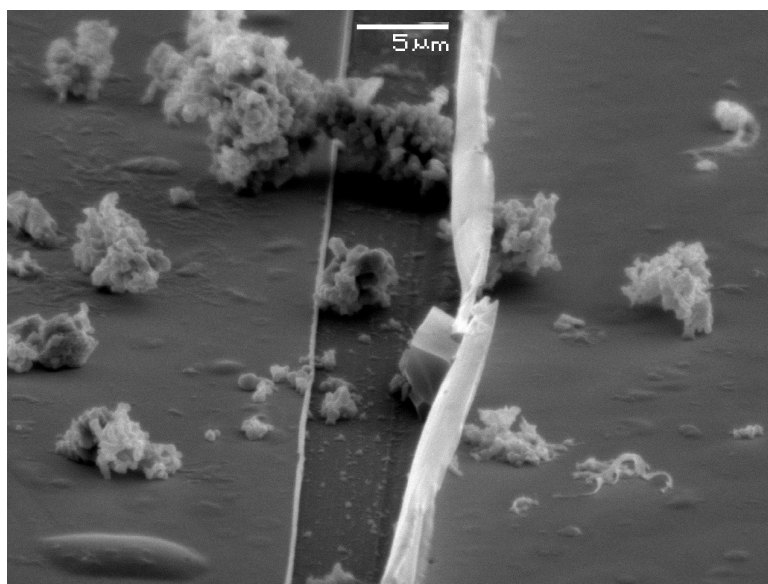


Fig. 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de micro cristais de Fe_2O_3 depositados sobre contatos de ouro com uma separação de $\sim 05\mu\text{m}$, a magnificação é de 3000 vezes.

Esta imagem também nos ajuda a visualizar que uma área muito pequena de microcristais acaba por fazer a ligação entre os contatos, o que explica a baixa intensidade de corrente apresentada na figura 31b.

Um outro resultado interessante é a curva de corrente por tensão cíclica, ou seja, percorrendo um caminho de ida e volta como mostrado na figura 33. A curva de corrente por tensão no sentido direto e no sentido reverso se mostrou simétrica, tanto para o óxido de ferro, quanto para o polímero mais nanotubo (figura 21), mostrando que o processo é reversível, e que o dispositivo pode trabalhar tanto na região de tensão positiva quanto na região de tensão negativa.

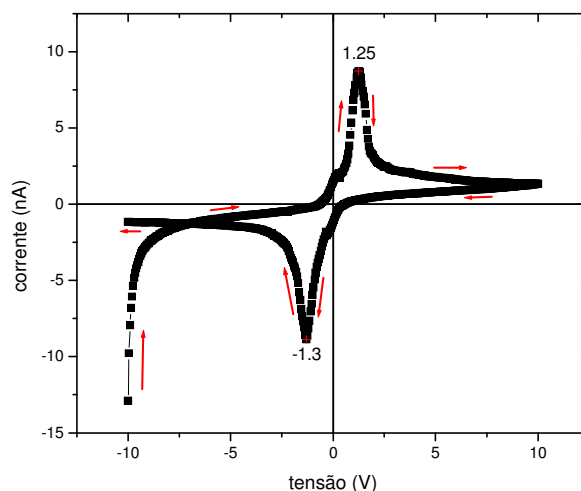


Fig. 33: Curva de intensidade de corrente por tensão (IxV) cíclica (a) do mesmo dispositivo da figura 31, o pico de corrente aparece em 1,25V para a região de tensão positiva e em -1,3V para a região de negativa.

Inúmeros trabalhos na literatura realizam estudos sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas e filmes de Fe_2O_3 [66; 67; 68], até o momento não foi possível realizar medidas da variação da resistência em função do campo magnético, por dificuldades técnicas.

4.3 A relação do dispositivo com a atmosfera

O estudo do comportamento elétrico do dispositivo em baixa temperatura não foi possível, devido ao fato que a amostra apresentou uma intensidade de corrente muito baixa, da ordem de picoampere, quando era colocada em vácuo. Esta redução da intensidade de corrente é resultado da ausência de atmosfera, pois a medida de baixa temperatura necessita ser realizada em vácuo. Este fato nos levou a fazer testes alternando entre a atmosfera comum e uma atmosfera rica em nitrogênio (figura 34), este processo é feito apontando um fluxo de nitrogênio direcionado à amostra.

Os resultados da figura 34 mostram uma mudança abrupta da corrente relacionada com a mudança de atmosfera. Quando a amostra se encontra em ar a corrente é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que quando esta em envolta pelo nitrogênio.

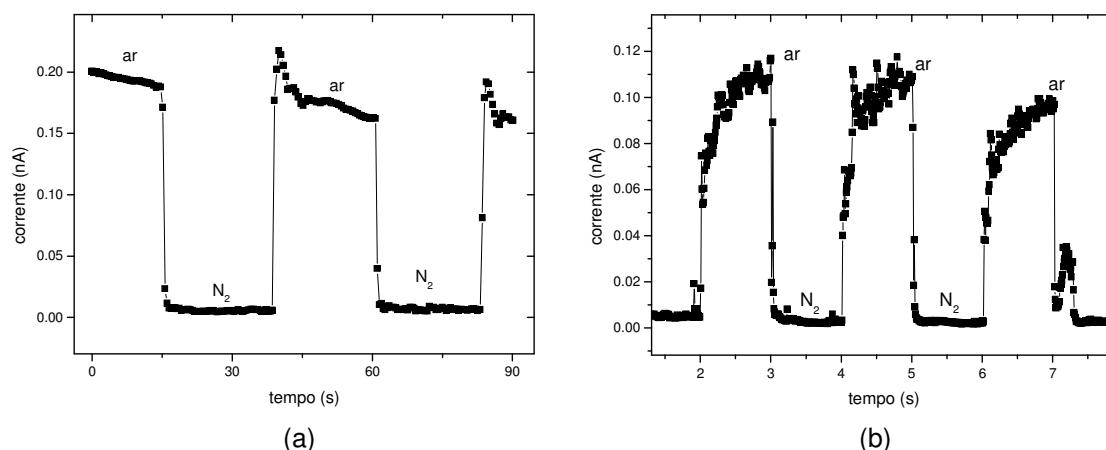


Fig. 34: Medida da corrente elétrica versus tempo alternado atmosfera comum e atmosfera rica em nitrogênio: **(a)** dispositivo Fe_2O_3 , o mesmo da figura 29. **(b)** Nanotubos de carbono multicamadas preenchidos com óxido de ferro; separação entre os contados é de $\sim 09\mu\text{m}$.

O contato com o gás nitrogênio causa uma forte redução na intensidade de corrente, o efeito do gás então seria expulsar da superfície da amostra os outros gases da atmosfera, por isto, passamos a focar no oxigênio como responsável por este processo, devido a sua alta reatividade com o ferro.

Como as nossas medidas são feitas em atmosfera ambiente e os resultados da figura 34 mostravam que uma pequena variação neste meio gasoso causa uma brusca variação da intensidade de corrente, sugerimos então, que este aumento na intensidade de corrente ocorra devido às moléculas de oxigênios adsorvidos na superfície do material.

O resultado da figura 34 mostra que também é possível construir um sensor excelente elétrico para gases, porém, isto será objeto de estudo para trabalhos futuros.

Uma comparação interessante que podemos fazer é com as medidas de voltametria cíclica da hematita.

A voltametria é uma técnica eletroquímica (normalmente feita em meio eletrolítico) que consiste em aplicar sobre um eletrodo de trabalho (material de estudo) um potencial, que varia com o tempo, ocasionando reações de oxidação e redução nas espécies presentes na solução eletrolítica. As informações que são obtidas a partir desta técnica são representadas em uma curva de corrente por

potencial chamada de voltamograma, que compara o potencial em um eletrodo que não reage com a solução, com um que reage oxidando^{xxii} ou reduzindo^{xxiii}.

Cada voltametria cíclica deve apresentar um resultado diferente dependendo da forma como foi feita a medida. Como os eletrodos foram construídos e qual o meio eletrolítico utilizado (normalmente um sal em solução).

Os resultados de voltametria cíclica para o Fe₂O₃ [69], mostram como ocorre os processo de transferência de elétrons da superfície do material com meio eletrolítico.

No caso da hematita ao aplicar um potencial negativo sobre o eletrodo ocorre a redução íon Fe³⁺ passando para o íon Fe²⁺, com um aumento do potencial aplicado este íon volta ao seu estado inicial Fe³⁺ liberando um elétron para o meio eletrolítico.

Podemos então comparar a nossa curva de intensidade de corrente por tensão cíclica (figura 33) em meio ao gás atmosfera. Analisando melhor podemos dizer que ao aplicarmos um potencial negativo causamos uma redução no Ferro, que acaba por se tornar Fe²⁺. Aumentando este potencial, ocorre uma oxidação do Ferro que perde um elétron, e se torna o íon Fe³⁺, este processo só ocorre quando é aplicada uma diferença de potencial e na presença de oxigênio. Segundo a reação:



Ao aumentarmos o potencial aplicado, o material passa a utilizar cada vez mais as moléculas de oxigênio adsorvidas na sua superfície no processo de condução até encontrar um ponto máximo (pico de corrente), restando após o pico de corrente uma pequena intensidade de corrente residual.

No caso dos diferentes dispositivos que trabalhamos, também existe a mesma característica de resposta elétrica. Com relação à presença do oxigênio nestes dispositivos, temos que para o nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro, é possível que o oxigênio circule entre as paredes dos nanotubos, que tem uma separação de 0,34 nm (figura 14) e o diâmetro de uma molécula de oxigênio é de 0,24 nm [70]. Outros estudos mostram que o nanotubo de carbono também é muito reativo ao oxigênio [71], devido a processos de quimissorção uma vez que o

^{xxii} Remoção de pelo menos um elétron de um material.

^{xxiii} Transferência de pelo menos um elétron de um material.

nanotubo esteve em contato com o oxigênio é praticamente impossível deixar o nanotubo de carbono livre das moléculas de oxigênio agregadas à sua estrutura.

Para o dispositivo que utiliza o polímero semiconductor P3HT e o nanotubo de carbono a situação é semelhante já que a difusividade do oxigênio no material é de $1,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [72] o que torna possível a interação do oxigênio com o óxido de ferro contido no nanotubo. Na figura 20 é mostrado, a disposição das estruturas de nanotubos de carbono em meio ao polímero, onde é possível perceber que uma camada muito fina de polímero recobre estas estruturas. Desta forma o oxigênio tem um caminho livre praticamente igual à quando não está envolto pelo polímero.

Realizamos também a medida de intensidade de corrente por tensão de 0 à 20V (figura 35). O pico de intensidade de corrente do material não aparece. Em seguida é feita a mesma medida com a tensão variando de -20V à 20V e o pico de corrente volta a aparecer.

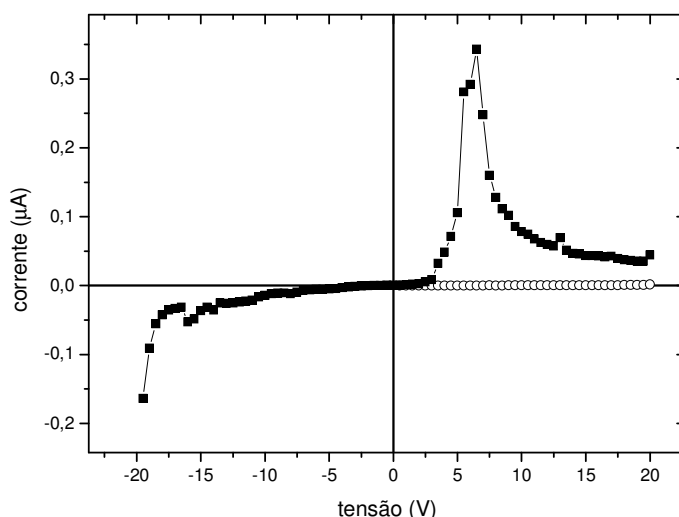


Fig. 35: Curva de intensidade de corrente por tensão ($I \times V$) do dispositivo contendo somente MWNT preenchidos com óxido de ferro e dispersos em clorofórmio sobre contatos de alumínio separados por uma distância de $\sim 35 \mu\text{m}$. (□) tensão aplicada de 0V à 20V. (■) Tensão aplicada de -20V à 20V..

Esta curva mostra que, para ocorrer o pico de intensidade de corrente é necessário que seja aplicada uma tensão na região oposta (negativa ou positiva) para que os oxigênios adsorvidos façam parte do processo de condução, aumentando assim a condução na região oposta à primeira tensão aplicada. Até o momento estamos trabalhando para uma caracterização mais completa deste fenômeno.

4.4 A mudança na condutividade

Um dos artigos dos primeiros trabalhos publicados sobre as propriedades elétricas do Fe_2O_3 em 1954, por F. J. Morin do *Bell Telephone Laboratories* [64] utiliza dois modelos para explicar a condutividade deste material.

O primeiro modelo admite que a condução ocorre entre os elétrons e os buracos do subnível energético d dos íons de ferro, porém, este fato resultaria em uma baixa condutividade do material, o que diverge dos resultados experimentais [73].

Este problema pode ser resolvido, se levarmos em conta a concentração de impurezas no material, que pode provocar um aumento na condutividade de 10^{-5} para $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{volts}$. Isto é comprovado quando aumentando a temperatura do material a concentração de impurezas adsorvidas diminui exponencialmente e a condutividade acompanha essa queda.

No segundo modelo deste mesmo trabalho é considera-se que os níveis de energia sp do oxigênio, preenchidos e não preenchidos, estão próximos ao nível d do Ferro. Este fato permitiria uma condutividade maior no material.

Na figura 36 é mostrado o diagrama dos níveis de energia para o primeiro modelo; no qual os níveis sp ocupados e desocupados do oxigênio se localizam na extremidade do diagrama. Os níveis d do Fe^{3+} ocupados e desocupados vem logo a seguir separados pelos níveis de aceitadores e doadores de elétrons que estão separados ao centro pelo nível de Fermi. Neste modelo os níveis de energia do oxigênio, que estão ligados ao ferro, se encontram tão distantes dos níveis de energia dos íons de Ferro que ele não participa do processo de condução.

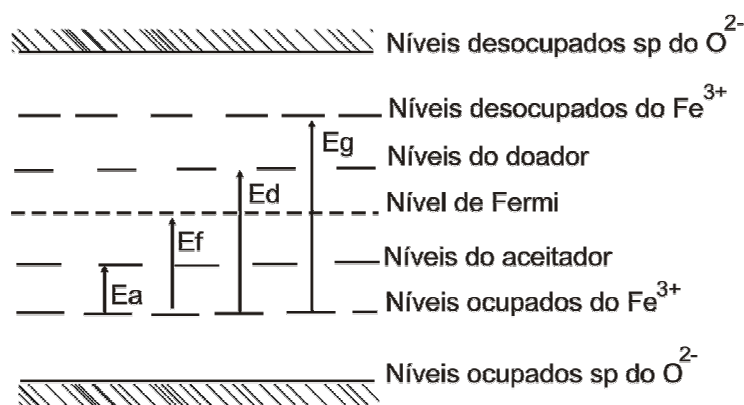


Fig. 36: Diagrama dos níveis de energia do Fe_2O_3 proposto na referência [64].

Morin considerou que E_a e E_d são as energias de ionização para os aceitadores e doadores, E_f como sendo a energia de Fermi e E_g é a energia necessária para mover um elétron no nível d do ferro de um estado ocupado para um desocupado.

Ocupando com elétrons os níveis sp do oxigênio ocorrem várias mudanças nos níveis de energia do óxido de ferro, podendo ocasionar uma mudança na condutividade do material.

Em uma última análise o trabalho expõe que no segundo modelo proposto, onde o oxigênio participaria do processo de condução, não poderia ser estudado quantitativamente devido ao excesso de parâmetros envolvidos.

Trabalhos experimentais e teóricos mais recentes que utilizam técnicas computacionais e computadores poderosos para realizar cálculos de densidade de estados^{xxiv} [74 e 75] apontam que o oxigênio adsorvido pela superfície da hematita, provoca perturbações nos níveis de energia aproximando os estados ocupados e desocupados dos íons de Ferro, aumentando desta forma a condutividade do material.

O gráfico da figura 35 demonstra justamente a discussão dos artigos citados anteriormente, pois na presença do oxigênio adsorvido ocorre um aumento na densidade de portadores, o que resulta em uma condutividade maior.

No resultado da curva de intensidade de corrente por tensão, de nosso trabalho, ocorre um súbito aumento da intensidade de corrente. Relacionando com os trabalhos citados acima, em que um aumento de impurezas leva a um aumento da condutividade e também relacionando que a área abaixo da curva denota um ganho de carga de outro material, concluímos que, para ocorrer um rápido aumento da intensidade de corrente, o material (Fe_2O_3) deve utilizar temporariamente um outro átomo no processo de condução, como por exemplo, as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do óxido de ferro.

^{xxiv} Cálculo fundamentado na teoria quântica para determinar o número densidade de estados.

4.5 O pico de corrente

Ao analisarmos a região de tensão (1,3V) onde encontramos o pico de intensidade de corrente para o dispositivo construído a partir da hematita (figura 31) acreditamos que este valor esteja ligado diretamente a uma energia de ativação necessária para o material utilizar as moléculas de oxigênio adsorvidas na sua superfície no processo de condução de elétrons.

Medidas de intensidade de corrente por tensão, onde a tensão inicial aplicada é maior [62] mostraram que o pico de intensidade de corrente aparece sempre na mesma região, independente da tensão inicial aplicada. Este fato reforça a idéia de que este valor tensão está ligado a energia necessária para ativar um processo de condução utilizando outros átomos, como os oxigênios adsorvidos na superfície de material.

A diferença no valor máximo de intensidade de corrente, alcançado pelo pico, é maior quando é aplicada uma tensão inicial maior, este fato está ligado a quantidade de material que participa do processo de condução, ao aplicar um potencial negativo maior, como -30V, um número maior de átomos de ferro irá participar deste processo de condução, desta forma o valor máximo de intensidade de corrente do pico será maior do que quando aplicamos um potencial negativo de -20V ou -10V, porém, sempre na mesma faixa de tensão.

Materiais diferentes apresentam picos de intensidade de corrente, em regiões diferentes. Em nosso trabalho testamos três variações de dispositivos que de alguma forma continham óxido de ferro, sozinho ou no interior dos nanotubos de carbono. Desta forma esperamos que o pico de corrente, que está diretamente ligado a energia necessária para que ocorra o processo de condução utilizando os oxigênios adsorvidos na superfície do material, apareça em regiões diferentes para cada dispositivo.

Na figura 19 onde temos a mistura nanotubos preenchidos com óxido de ferro mais polímero, o pico de intensidade de corrente fica na região de 2,7V; já na figura 27 onde temos apenas nanotubos de carbono, o pico de corrente fica na região de 2,3V; já na figura 31 onde temos apenas o Fe_2O_3 o pico de corrente fica na região de 1,3V, estes resultados reforçam o fato de que, em cada dispositivo o processo de condução do material depende da relação com os átomos da sua vizinhança.

Analisando por um outro ponto de vista ao encapsularmos as nanopartículas de óxido de ferro com nanotubo de carbono temos uma reação mais lenta, assim o potencial necessário para que o processo ocorra acaba tendo que ser maior, e quando inserirmos mais um material, o polímero, estaremos retardando ainda mais a reação, e por isso a tensão necessária terá um valor ainda maior.

Concluindo que o processo elétrico em nosso dispositivo ocorre devido ao óxido de ferro contido dentro do nanotubo, consideramos que os dispositivos construídos a partir de nanotubos preenchidos com óxido de ferro tem uma corrente pelo menos duas ordens de grandeza maior que os dispositivos construídos apenas com óxido de ferro.

Um outro fato importante, quando utilizamos nanotubos, é que temos mais facilidade de obter uma área maior de material entre os contatos, e também temos que, o óxido de ferro contido no interior destes nanotubos tem um tamanho de alguns nanômetros (figura 37), e como discutido no capítulo 01, materiais de tamanho nanométrico acabam por ter maior reatividade, fato importante para o nosso dispositivo já que dependemos diretamente de uma reação com os oxigênios da atmosfera com a superfície da amostra.

Estes fatos nos levaram a continuar a construir os dispositivos de memória utilizando o nanotubo de carbono preenchido com óxido de ferro. Os resultados serão discutidos na sessão seguinte.

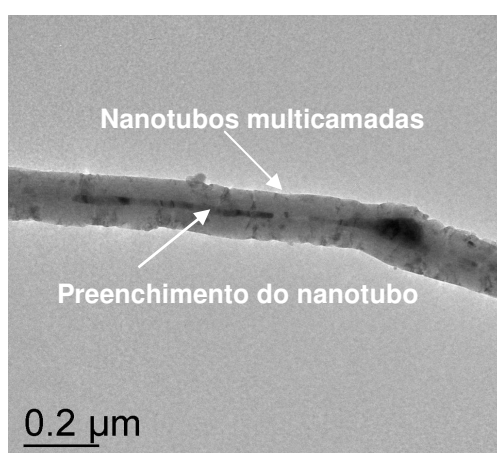


Fig. 37: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um nanotubo de múltiplas camadas preenchido com óxido de ferro, as regiões mais escuras é o óxido de ferro e a região cinza claro corresponde ao nanotubo multicamada. (Imagem: M. M. Oliveira).

4.6 Nanopartículas de Óxido de ferro

Realizamos testes para o dispositivo feito sobre a mesma construção utilizando nanopartículas de óxido de ferro Fe_2O_3 (Amosíra) recobertas com scr cobina com um diâmetro entre 6 e 7 nm.

As nanopartículas foram dispersas em tolueno P. A. com banho ultra-sônico, após este processo, a dispersão foi depositada sobre dois contatos metálicos separados a uma distância micrométrica.

Os resultados de intensidade de corrente por tensão apresentaram o pico de corrente característico na região 5V com valores na região de nanoampère.

O dispositivo também apresentou uma forte relação com a atmosfera, ao realizar a leitura da intensidade de corrente em relação ao tempo e alternando a atmosfera ao redor do dispositivo (Figura 38), a intensidade de corrente apresenta bruscas variações.

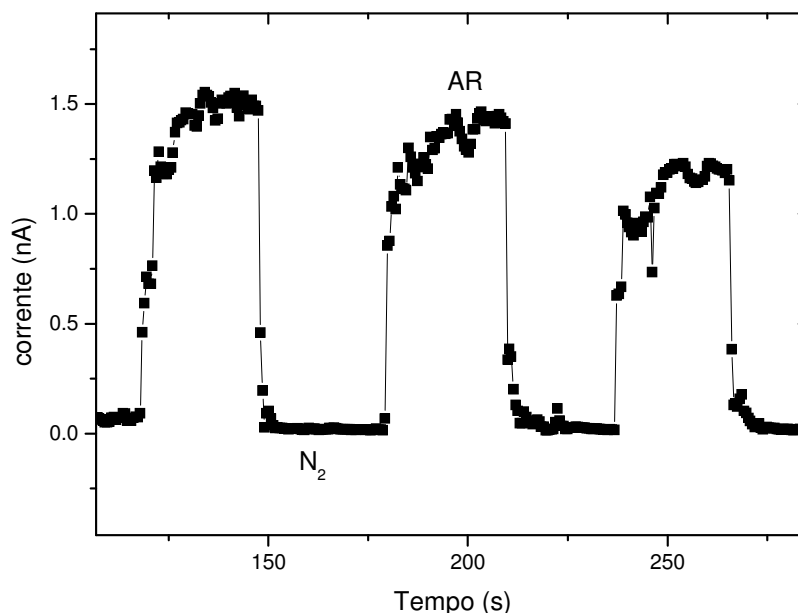


Fig. 38: Resultado da leitura da intensidade de corrente pelo tempo variando a atmosfera ao redor do dispositivo entra Ar e nitrogênio.

4.7 Dispositivos de memória

O funcionamento do nosso dispositivo tem a necessidade de uma reação com a atmosfera, isto não impede o seu uso como uma aplicação tecnológica, podemos encontrar disponíveis no mercado vários dispositivos que necessitam de um meio gasoso ou líquido para trabalhar (Ex: plasma, eletrolíticos,...). Um fato interessante é que nosso dispositivo não necessita de encapsulamento com os dispositivos comuns.

Com o objetivo de construir uma célula de memória, utilizamos o dispositivo da figura 27, que apresentou bons resultados para a intensidade de corrente. O primeiro teste que realizamos foi o de decaimento da corrente com o tempo (figura 37), para saber durante quanto tempo o dispositivo mantinha a mesma intensidade de corrente, o que nos mostrou um decaimento exponencial de alguns segundos seguido de uma pequena intensidade de corrente residual.

O resultado da figura 39 nos permite entender quais seriam as possíveis aplicações ou para qual tipo de memória este dispositivo servirá; neste caso o dispositivo se mostra capaz de ser usado como memória permanente, devido a corrente residual que permanece no sistema, porém, esta corrente se apresentou sempre muito pequena em todos os dispositivos que construímos e para fazer uso desta corrente seria necessário o uso de amplificadores de corrente.

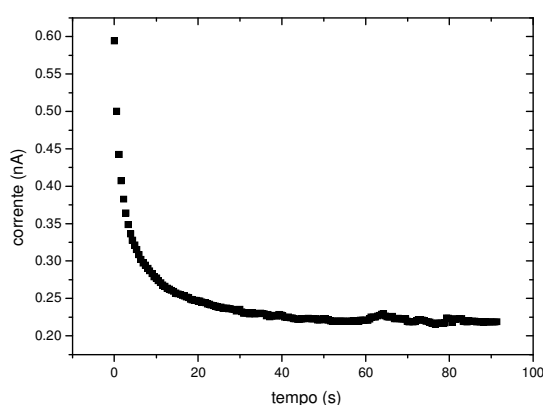


Fig. 39: Curva de decaimento de corrente em relação ao tempo do dispositivo polímero mais nanotubos com separação entre contatos de 09 μ m.

Uma das características de uma memória volátil como as memórias RAM (cap. 01) é a necessidade de uma contínua realimentação da memória para que ela

mantenha a informação gravada, para isto a curva da figura 39 aparece como uma boa opção para a construção deste tipo de dispositivo, pois ao continuarmos alimentando o dispositivo, aplicando tensão, ele manterá uma corrente relativamente alta.

Para colocarmos o dispositivo em funcionamento fizemos testes para gravar uma informação onde o nosso dispositivo é uma única célula de memória, ou seja, um bit na linguagem de armazenamento de dados. Essa medida é mostrada na figura 39.

A medida da figura 40, realizada no picoamperímetro, consiste em aplicar um pulso de tensão negativa no dispositivo, para escrever a informação, em seguida aplicar outro pulso em uma tensão acima do pico de corrente, para ler a informação, posteriormente, aplicar uma tensão igual a tensão de escrita porém positiva, para apagar a informação, depois para saber se a informação foi apagada, voltamos a aplicar a tensão de leitura, que deve apresentar uma intensidade de corrente menor como resposta. O fato de existir uma diferença na intensidade de corrente para uma mesma tensão é o que caracteriza a informação gravada ou desgravada.

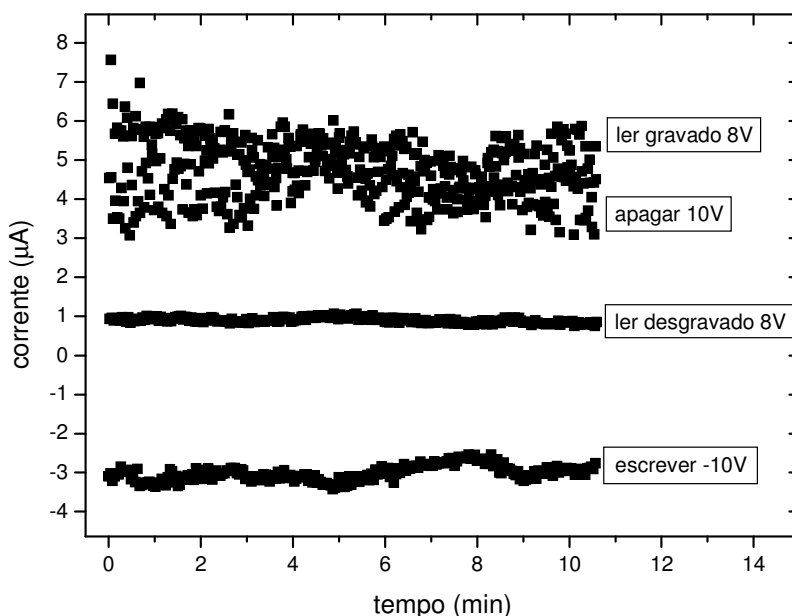


Fig. 40: Medida para gravar, ler e desgravar uma informação no dispositivo de MWNT entre contatos de ouro, mostrado na figura 21; a medida aparece estável por bastante tempo, a diferença de intensidade de corrente entre ler gravado e ler desgravado permanece $\sim 5\mu\text{A}$.

O sistema que registra a informação pode entender uma corrente mais alta como sendo o bit de informação gravada e uma corrente baixa como sendo o bit de informação desgravado, ou usando a linguagem binária, comum em circuitos eletrônicos, o bit de informação gravada é o bit 1 e o bit de informação desgravada é o bit 0.

Para analisar melhor o comportamento da medida de gravação e leitura, podemos realizar um aumento na figura 40, mostrado na figura 41.

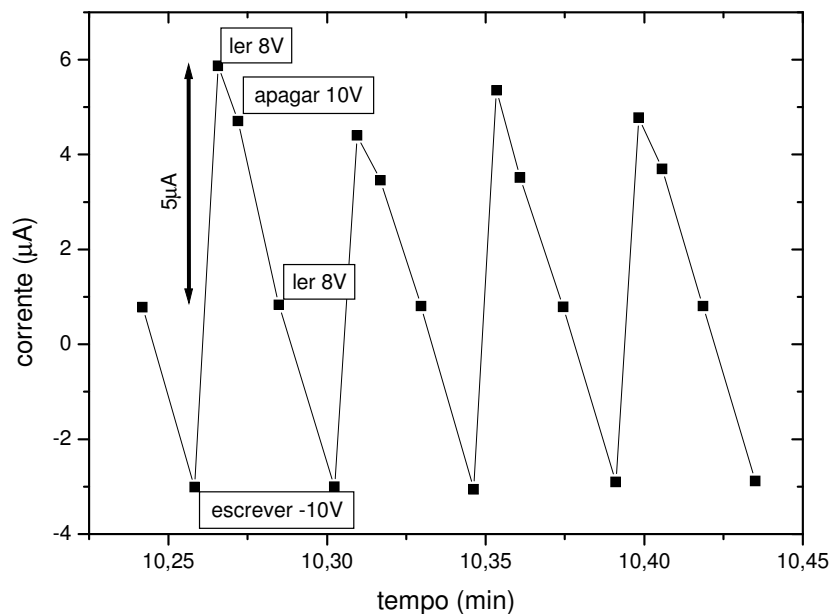


Fig. 41: Zoom da figura 40, mostrando passo a passo o processo de escrever, ler e apagar, a distância entre a informação gravada e a informação desgravada é de $5\mu\text{m}$.

Na figura 41 é possível analisar passo a passo o processo de gravação, leitura e desgravação da informação, para isto foi utilizada uma tensão específica aplicada a cada processo.

Na figura 40 e 41 podemos perceber pequenas variações entre os patamares de leitura para a informação gravada. Isto se deve ao fato que, o aparelho utilizado para estas medidas necessita de um tempo para integrar a informação, por isto o intervalo de tempo entre uma medida e outra não é constante; a cada período de aproximadamente dois segundos o aparelho apresenta um tempo de atraso entre fazer a medida e enviar a informação ao computador neste meio tempo a intensidade de corrente tem uma pequena queda (figura 39).

Quanto maior a diferença da intensidade de corrente entre a informação gravada, também chamada de estado ON, e a informação desgravada, também chamada de estado OFF, mais barata será a aplicação tecnológica para estes sistemas, pois haverá a necessidade de um menor uso de amplificadores de sinal, para tanto, podemos realizar melhorias em nosso dispositivo aplicando novas técnicas de construção do dispositivo. Um exemplo está na figura 42, onde para o mesmo dispositivo da figura 27, porém no início da medida, conseguimos uma diferença de corrente ainda maior.

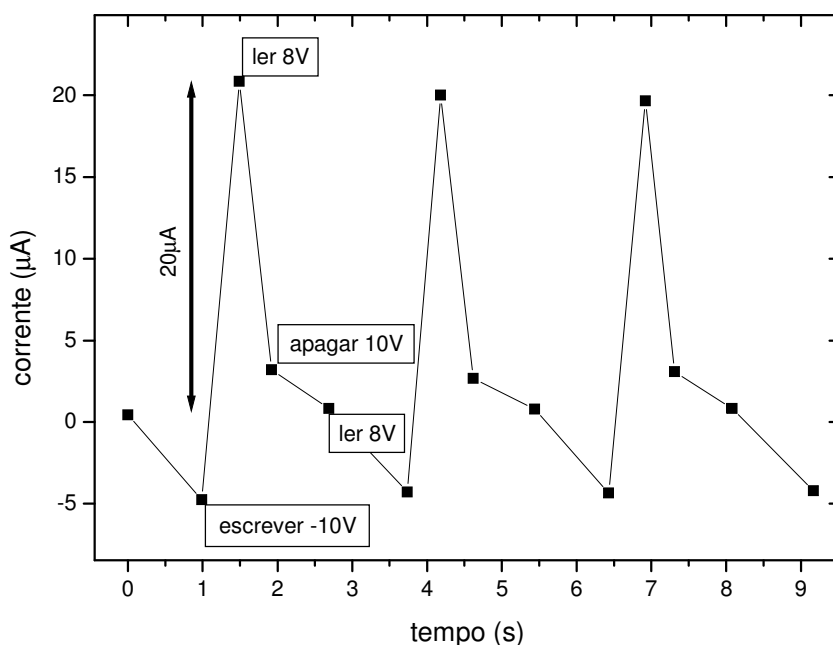


Fig. 42: Dispositivo MWNT entre contatos de ouro (Figura 21). Para uma medida rápida o o dispositivo apresenta uma diferença de corrente entre a informação gravada e a informação desgravada de $20\mu\text{A}$.

Neste caso o dispositivo apresenta valores de intensidade de corrente maiores do que as outras medidas, porém com o passar do tempo este valor começa a diminuir devido a um equilíbrio químico entre o material e as moléculas de oxigênio do ar, ou seja, a reação fica mais estável, apresentando intensidades de corrente menores como mostrado na figura 41.

Realizamos medidas para gravar informação nos outros dispositivos apresentados neste trabalho, como o polímero mais nanotubo (figura 19) e somente Fe_2O_3 (figura 29), porém os resultados apresentam as mesmas características, a não ser o fato que a intensidade de corrente apresentou uma escala de

nanoampère, enquanto o dispositivo construído com nanotubos está na escala de microampère. Isto reforça a importância de utilizar os nanotubos na construção dos dispositivos.

Capítulo 05

5.1 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi a construção de uma célula de memória utilizando nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro foi realizado e também conseguimos avançar alguns passos na compreensão do processo de condução que resulta em tais propriedades elétricas.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- A técnica utilizada para construir dispositivos de memória, utilizando nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro se mostrou viável e eficiente.
- O tempo de banho ultra-sônico necessário para que ocorra a dispersão do nanotubo utilizado neste trabalho, depende de sua origem ou lote de produção.
- Os testes de percolação demonstraram que 8% é a concentração em peso ideal para os nanotubos multicamadas preenchidos e misturados em uma massa de polímero P3HT, para que ocorra um aumento da condutividade.
- O óxido de ferro no interior do nanotubo de carbono é o responsável pela curva de intensidade de corrente por tensão encontrada em nossos dispositivos e também pelas propriedades de memória.

- A condutividade depende fortemente da atmosfera ao redor da amostra. As moléculas oxigênicas adsorvidas na superfície do óxido de ferro são os responsáveis pela variação abrupta na intensidade de corrente.
- Os dispositivos construídos com nanotubos de carbono preenchido com óxido de ferro apresentam uma melhor condutividade devido a um maior quantidade de material que realiza a conexão entre os contatos.
- O dispositivo construído com nanopartículas de Óxido de Ferro apresenta as propriedades de retenção da informação pela mudança na condutividade, isto é provocado pela mudança na atmosfera ao redor do dispositivo, igualmente ao caso do dispositivo construído com nanotubos preenchidos, porém com uma intensidade de corrente pequena, na ordem de nanoampère.
- O dispositivo de memória construído a partir dos nanotubos multicamadas preenchidos apresentam melhores resultados como um dispositivo de memória RAM, devido ao rápido descarregamento em relação ao tempo.
- A diferença entre os patamares ON e OFF se mostraram estáveis ao longo de um grande período de tempo, com diferenças de $5\mu\text{A}$ e $20\mu\text{A}$ dependendo do tempo de medida.

5.2 Trabalhos Futuros

Os resultados e conclusões obtidos neste trabalho abriram novas possibilidades de estudo e aplicações, dentre as quais podemos destacar:

- Estudar as propriedades e construir sensores para gases utilizando nanotubos de carbono preenchidos. Pois, este material apresentou uma excelente resposta à mudanças de atmosfera e também um procedimento de construção simples.
- Testar novos métodos de construção, para tornar o dispositivo, mais robusto e versátil.
- Estudar a fundo as características magnéticas deste material, afim de agregar novas propriedades ao dispositivo.
- Obter o detalhamento das propriedades elétricas para um único nanotubo deste tipo, afim de construir um dispositivo com apenas um nanotubo de carbono.

- Construir um modelo teórico satisfatório que contemple as propriedades de condução eletrônica destes nanotubos.

Referências Bibliográficas

-
- [01] W. D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais*, LTC, **5ª ed.**, 04 (2002).
- [02] E. Schrödinger, *Br. J. Philos.*, 233 (1952).
- [03] R. P. Feynman, *Sci. Eng.*, **23**, 22 (1960).
- [04] G. Binng, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- [05] H. C. Korting, T. Maier, *S. Phar. and Phy.*, **18**, 253 (2005).
- [06] F. A. Luzzio, W. D. Figg, *www.expertopin.com*, **14**, 2, 215 (2004).
- [07] M. F. Kircher, U. Mahmood, R. S. King, R. Weissleder and L. Josephson, *Cancer Research*, **63**, 8122 (2003).
- [08] X. M. Mo, C.Y. Xu, M. Kotaki e S. Ramakrishna, *Biomaterials*, **25**, 1883 (2004).
- [09] Y. Zhang, G. Xu, Z. Yan, Y. Yang, C. Liao e C. Yan, *J. Mater. Chem.*, **12**, 970 (2002).
- [10] J. M. Tarascon e M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
- [11] H. Hoppe e N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, **19**, 7 (2004).
- [12] S. Bourbigot, E. Devaux e X. Flambard, *Polym. Degrad. and Stab.*, **75**, 397 (2002).
- [13] A. T. Bell, *Science*, **299**, 1688 (2003).
- [14] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports*, **47**, 409 (2005).
- [15] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).

-
- [16] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *SCIENCE* **297**, 787 (2002).
- [17] A.C. Dillon, M.J. Heben, *Appl. Phys. A*, **72**, 133 (2001).
- [18] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, **287**, 1801 (2000).
- [19] Y. Saito, S. Uemura, *Carbon*, **38**, 169 (2000).
- [20] L. Yukui, Z. Changchun, L. Xinghui, *Diamond Relat. Materials* **10**, 265 (2001).
- [21] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. J.G. Zarbin, M. G. E. da Luz, L. S. Roman, *Applied Surface Science*, **252**, 5575 (2006)
- [22] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, - *Science* **294**, 1317 (2001).
- [23] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, *Science*, **309**, 1215 (2005).
- [24] S. G. Louie, *Top. Appl. Phys.*, **80**, 113 (2001).
- [25] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, *Science*, **273**, 483 (1996).
- [26] W. Liang, M. Bockrath e H. Park, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 126801 (2000)
- [27] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
- [28] M. Kociak, A.Yu. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini e H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2416 (2001).
- [29] Z. K. Tang, Lingyun Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, Ping Sheng, *Science*, **292**, 2462 (2001).
- [30] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, **277**, 1971 (1997).
- [31] R. G. Ding, G. Q. Lu, Z. F. Yan, M. A. Wilson, *J. Nanosci.Nanotechnol.*, **1**, 7 (2001).
- [32] R. Gangopadhyay e A. De, *Chem. Mater.* **12**, 608 (2000).
- [33] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson e J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2767 (2002).
- [34] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, e R. C. Barklie, *Phy. Rev. B* **58**, **12** PRB 58 R7492 (2002).
- [35] P. Glatkowski *et al.*, U.S. Patent 6,265,466 (24 July 2001).
- [36] A. Kosuri, Tese submetida ao Departamento de Engenharia Mecanica, Universidade do Estado da Florida - USA (2005).
- [37] C. Niu, E. K. Sickel, R. Hoch, D. Moy e H. Tennent, *Appl.Phys. Lett.* **70**, 1480 (1997).
- [38] R. H. Baughman, *Science* **284**, 1340 (1999).
-

-
- [39] F. Disma, C. Lenain, B. Beaudoin, L. Aymard e J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **98**, 145 (1997).
- [40] L. Yukui, Z. Changchun e L. Xinghui, *Diamond Relat. Materials*, **10**, 265 (2001).
- [41] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend e A. B. Holmes - *Nature* **365**, 628 (1993)
- [42] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai, *Science*, **283**, 512 (1999).
- [43] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi e F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2578 (2001).
- [44] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 873 (1999).
- [45] Z. Yao, C. L. Kane, C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2941 (2000).
- [46] Y. Imry e R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, S306, (1999).
- [47] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer e H. Park, *IEEE*, **1**, 1, 78 (2002).
- [48] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science*, **294**, 1317 (2001).
- [49] P. G. Collins, M. S. Arnold, Ph. Avouris, *Science*, **292**, 706 (2001).
- [50] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **289**, 94 (2000).
- [51] M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y. Yoon, M. S. C. Mazzoni, Hyounghoon Choi, Jisoon Ihm, Steven G. Louie, A. Zettl e Paul L. McEuen, *Science*, **288**, 494 (2000).
- [52] Z. Yao, H. Ch. Postma, L. Balents e C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [53] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **297**, 787 (2002).
- [54] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, **2ª Ed**, Editora Livraria da Física, (2004).
- [55] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller e P. Avouris, *Nano Lett.*, **1**, 453 (2001).
- [56] X. Liu, C. Lee, C. Zhou e J. Han, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3329 (2001).
- [57] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren e C. Dekker, *Nature*, **393** 49 (1998).
- [58] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander e O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 195 (1998).
- [59] M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte, A. J. G. Zarbin, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 541 (2003).

-
- [60] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **168**, 1039 (1951).
- [61] W. Kern e D. A. Poutine., *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
- [62] R. Possagno, Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná. (2005).
- [63] J.Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf e C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55**, 12813 (1997a).
- [64] M. Hill, N. Jersey, *Phys Rev*, **93**, 1195 (1954).
- [65] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, e J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **69**, 165107 (2004).
- [66] F. Bødker, M. F. Hansen, C. Bender Koch, K. Lefmann, *Phys. Rev. B*, **61**, 6826 (2000).
- [67] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, *Physical Review B*, **51**, 7441 (1995).
- [68] S. Gangopadhyay, B. Dale, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou e A. Kostikas, *Physical Review B*, **45**, 9778 (1992).
- [69] KJ McKenzie e F Marken, *Pure Appl. Chem*, **73**, 1885 (2001).
- [70] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, **51 ed**, F151 (1970).
- [71] S. H. Jhi, S. G Louie, M. L. Cohen, *Physical Review Letters*, **85**, 1710 (2000).
- [72] M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son e S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4518 (1997).
- [73] F. J. Morin, *Physical Review*, **83**,1005 (1951).
- [74] H. Huang e J. Hermanson, *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **32**, 6312 (1985).
- [75] Y. Sakisaka, T. Miyano, M. Onchi, *Physical Review B*, **30**, 6849 (1984).