

RICARDO POSSAGNO

**TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO E DISPOSITIVOS DE
MEMÓRIA BASEADOS EM POLÍMEROS E COMPÓSITOS DE
POLÍMEROS E NANOTUBOS DE CARBONO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA
2005

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos às pessoas e instituições seguintes, pois devido a sua interferência direta ou indireta, este trabalho pode ser concluído:

□ Família:

- A Keilly, Leticia, Vinícios e Laura - Pela dedicação, apoio e alegrias desse longo tempo;
- Meus pais, Aldo e Maria das Graças - Pela minha existência;
- Aos meus irmãos - Pelo apoio nesse período;

□ Professores:

- A Professora Lucimara - Pela orientação, dedicação, paciência, seriedade, luta, amizade e compreensão o tempo todo;
- Ao Professor Alexandre Camilo - Pelos conhecimentos da iniciação científica e grande amizade;
- Ao Professor Carlos Maurício Lepiensi - Pela orientação quando cheguei na pós-graduação e pelo uso do nanoidentador;
- Ao Professor Marlio - Pelas orientações no uso do APS e incentivo inicial na área de FETs;
- Ao Professor Marlus Koehler - Pelas orientações e discussões em FETs;
- Ao Professor Aldo J. Zarbin, amigas Marcela Oliveira e Mariane Schnitzler - Pela produção dos NT, imagens de TEM, encaminhamentos e discussões;
- Ao Good - Pelo uso do laboratório na parte inicial do trabalho.

□ Aos amigos:

- Da pós-graduação - José Danilo, Fábio, Ângela, Santana, Fernando Nadal (Eng. elétrica) pelas longas conversas, estudos e discussões;
- Do DINE - Gustavo, Fabiano, Andréia, Carlos Eduardo, Alexandre e Rodolfo, pelas alegrias e longas horas de trabalho;
- Fernanda Nodari - pelo exemplo de dedicação e luta demonstrado durante seu trabalho e pela grande amizade. Obrigado B1;
- Carla Canestraro - pela ajuda nas disciplinas, trabalho experimental e discussões durante todo o mestrado. Obrigado B2;
- José Ricardo Galvão - por me convencer na escolha da área e orientadora. Obrigado pela amizade de tantos anos;
- Do “Fim-de-Semana”: Luciane, Ariana, Éverson, Márgio, Cláudio, Wilson e Adriane por alegrarem as longas horas de portal. Amigos antes de tudo e para sempre;
- Paulo Roman - pelo feeling em perceber o que estava evidente; pelo desprendimento em todas as frentes e enorme competência nos trabalhos junto ao grupo;
- Do Good - pelo aprendizado;
- As secretárias do departamento e pós-graduação - Tânia, Anice e Gislaine pela presteza e carinho no seu trabalho.

□ Agências financiadoras:

- CNPq, CAPES, RENAMI, CT-ENERG, REMAN, Portal Educacional, Escola Palmares e Ciesc-Sagrado;

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iv
Abstract	v
Capítulo 1	6
Introdução	6
1.1 Introdução Geral	6
1.2 Transistores	7
1.2.1 Transistor de Junção Bipolar	8
1.3 Transistor de Efeito de Campo	9
1.3.1 Transistor de Efeito de Campo de Junção	10
1.3.2 Transistor de Efeito de Campo Metal-Semicondutor	12
1.3.3 Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor	14
1.3.4 Capacitor MOS	15
1.3.5 Comportamento IxV de um MOSFET	17
1.4 Dispositivos de Memória	20
1.5 Polímeros conjugados	23
1.5.1 Transporte de cargas em polímeros conjugados	30
1.6 Nanotubos de Carbono	31
1.6.1 A Estrutura	32
1.6.2 Processos de Síntese	34
1.6.3 Propriedades Elétricas Gerais dos Nanotubos de Carbono	34
CAPÍTULO 2	36
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	36
2.1 Materiais	36
2.1.1 Poli(3-hexiltiofeno) - P3HT	36
2.1.2 Poli(metilmacrilato) - PMMA	37
2.1.3 Nanotubos de Carbono	37
2.2 Geometrias usada para os FETs e dispositivos de memória	39
2.2.1 Geometria tipo I - FET	39
2.2.2 Geometria tipo II - FET	43
2.2.3 Geometria tipo III - Geometria Planar	47
2.3 Medidas Elétricas	47
CAPÍTULO 3	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1 Propriedades Morfológicas do P3HT	50
3.1.1 Morfologia	50
3.1.2 Características elétricas do FET	51
3.1.3 FET Geometria Tipo I	54
3.1.4 Curva $I_{F-D}^{1/2} \times V_P$ para obtenção da tensão Limiar	55
3.1.5 Fet Geometria Tipo II	56
3.1.6 $I_{F-D} \times V_P$ para obtenção da transcondutância	57
3.1.7 Geometria Planar - IxV do Compósito de P3HT:Nanotubos	59
CAPÍTULO 4	68
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	68
4.1 Transistores de Efeito de Campo	68
4.2 Células de Memória	69
Apêndice A	71
Referências Bibliográficas	74

Resumo

Nesta dissertação apresentam-se os resultados da investigação da mobilidade de portadores de carga do poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) em transistores de efeito de campo (FETs) usando duas geometrias construídas de forma não convencional. No dispositivo o poli(metilmacrilato) (PMMA) é utilizado como camada isolante e são empregados contatos elétricos de níquel ou ouro. A mobilidade por efeito de campo pode ser obtida através das características corrente versus tensão aplicada, $I \times V$, e das dimensões do canal dos dispositivos.

Também é apresentado um dispositivo que pode ser usado como dispositivo de memória, em geometria planar, facilmente fabricado pela deposição de uma mistura em solução de P3HT e nanotubos de carbono multicamadas preenchidos com Fe_3O_4 . Neste dispositivo os processos de gravar, ler e apagar são realizados eletricamente. Dispositivos semelhantes construídos com nanotubos de carbono vazios não apresentaram características de uma célula de memória. Dada a complexidade das curvas características apresentadas abre-se um leque de possibilidades para trabalhos a serem desenvolvidos.

Abstract

This dissertation presents the results of an investigation about charge mobility in poly (3-hexiltiofeno) (P3HT) in field effect transistor (FETs) devices. Two geometries building in a non-conventional way, using poly methyl methacrylate (PMMA) insulating layer and electric contacts of nickel or gold, are discussed. The mobility for the field effect can be obtained from the current versus voltage (IxV) characteristics and from the geometry of the devices.

It also presented devices based on mixtures of polymer P3HT and carbon nanotubes films as active layers. Those devices are constructed in planar geometry and can be used as memory device when the carbon nanotubes are filled with iron oxide. The memory effect was not obtained when using mixtures of P3HT and empty nanotubes.

Due the complexity of the IxV characteristics, several possibilities of work might be developed.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução Geral

Os polímeros semicondutores apresentam atualmente grande interesse comercial devido seu baixo custo aliado a razoáveis características elétricas, ópticas e mecânicas.

Um parâmetro importante para os materiais usados em camadas ativas de dispositivos eletrônicos é a mobilidade dos portadores de carga. Em geral, os dispositivos poliméricos são construídos em geometria sanduíche onde a camada ativa se encontra entre dois eletrodos metálicos e a mobilidade pode ser estimada quando se atinge o regime de carga espacial usando espessuras variadas. Outra maneira usual de medir a mobilidade é fabricando-se transistores de efeito de campo. Neste trabalho resolveu-se testar duas geometrias inovadoras de transistores de efeito de campo usando-se um polímero comercial de características elétricas conhecidas, para testar a viabilidade de se obter valores de mobilidade em materiais que não se possa construir dispositivos em geometria sanduíche. Também se estudou as propriedades elétricas de filmes formados por uma mistura de poli(3-hexiltiofeno) P3HT e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro e se propôs o seu uso em dispositivos de memória.

Neste capítulo serão apresentadas as características que permitem aos polímeros conjugados serem utilizados em dispositivos eletrônicos e as características dos transistores por efeito de campo (FET). Também serão apresentadas características dos nanotubos de carbono utilizados em dispositivos planares tornando-os células de memória semicondutoras.

1.2 Transistores

A era da eletrônica semicondutora começou em 1948 com a invenção do transistor. Até essa época o principal instrumento de amplificação e controle era a válvula triodo. Apesar do seu uso, apresentava problemas como volume e aquecimento que em geral acarretavam gastos com as constantes mudanças devido à queima dos filamentos. Em 1945 M. J. Kelly, então diretor de pesquisa dos Laboratórios Bell, anteviu que as comunicações telefônicas à distância necessitariam de dispositivos de comutação eletrônica ao contrário das eletromecânicas da época. Assim criou um grupo de pesquisa com o intuito de substituir a válvula. Em uma experiência em dezembro de 1947, Brattain e Bardeen colocaram duas pontas de fio de ouro próximas conectadas em uma superfície de um cristal de germânio, observando que a tensão de saída na ponta chamada de coletor em relação à base de germânio era maior que a tensão de entrada na ponta chamada de emissor. Nascia assim o amplificador de estado sólido. J. R. Pierce mais tarde batizou o dispositivo de TRANSISTOR, pela contração das palavras em inglês "Transfer Resistor", ou seja, resistência de transferência.

O transistor é um dispositivo eletrônico de três terminais usado para controlar sinais elétricos. Seu uso mais comum é o controle de amplificação e de chaveamento. No uso de amplificação, o sinal de saída é igual ao de entrada, mas com maior amplitude, devido à potência fornecida pela fonte de alimentação *dc*. Devido a essa capacidade de converter energia de uma fonte *dc* em energia de um sinal controlado, o transistor é chamado de dispositivo ativo [1].

Até os anos 50, o dispositivo de controle de maior uso era o *triodo*. O triodo é formado por um tubo de vácuo com um cátodo aquecido emissor de elétrons, um ânodo que os recebe e, entre eles, uma malha de fios metálicos chamada grade. Uma tensão variável aplicada entre a grade e o cátodo controla o fluxo de elétrons que chegam ao ânodo. Desta forma, uma diferença de potencial, *ddp*, entre a grade e o cátodo controla a corrente de saída no ânodo, tornando o triodo um dispositivo de controle ativo. A partir dos anos 50 as válvulas de vácuo deram gradativamente lugar aos transistores e diodos semicondutores, chamados dispositivos de estado sólido.

Existem atualmente dois tipos de transistores, o de junção e o transistor de efeito de campo.

1.2.1 Transistor de Junção Bipolar

Uma junção $p-n$ consiste basicamente na zona de transição entre uma região de material semiconductor cuja condutividade elétrica é dominada por portadores de carga tipo- p (buracos) e uma região cuja condutividade é dominada por portadores de carga tipo- n (elétrons).

O transistor bipolar é composto por duas junções $p-n$ na mesma pastilha de semiconductor, sendo que a corrente na primeira controla a injeção de portadores minoritários na segunda. Estes portadores podem ser positivos ou negativos, logo, bipolar. A Figura 1.1 é um esquema de um transistor de junção bipolar, onde os contatos são metálicos e apresentam as regiões de emissor, E, base, B e coletor, C. A camada isolante é de óxido de silício, SiO_2 .

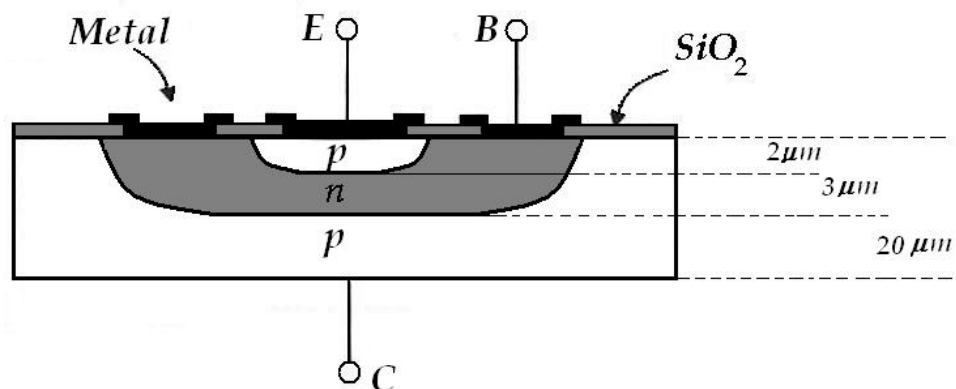


Figura 1.1: Esquema de um transistor planar de junção do tipo $p-n-p$, inteiramente análogo ao $n-p-n$ sendo os papéis dos portadores trocados entre si. As dimensões indicadas representam dimensões típicas [1].

O transistor bipolar é um dos dispositivos semicondutores mais importantes da atualidade; pode ser fabricado usando tecnologia planar numa mesma pastilha semicondutora, formando um único dispositivo de três terminais, ou muitos outros, formando um circuito integrado. Sua estrutura básica é mostrada na Figura 1.2. Basicamente consiste em três camadas de dopagens diferentes, formando duas junções $p-n$ com polarização oposta. As três camadas, chamadas emissor, base e coletor são ligadas ao circuito externo através de contatos metálicos.

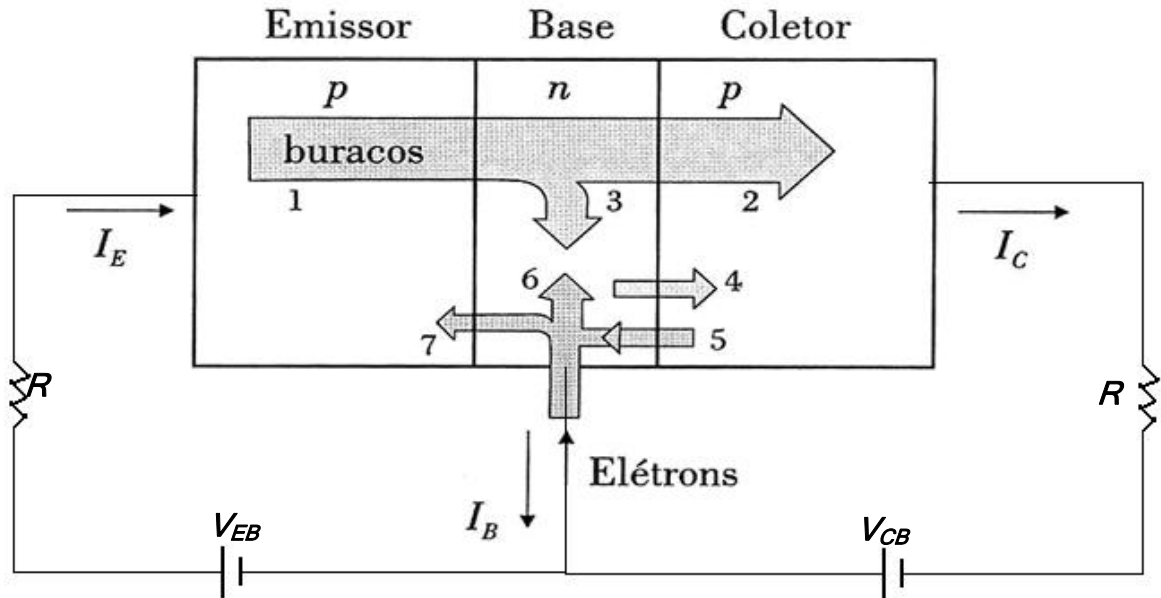


Figura 1.2: Ilustração do fluxo de portadores em um transistor de junção do tipo p-n-p. 1. Buracos em movimento de deriva no emissor; 2. Buracos que atingem o coletor em movimento de difusão; 3. Buracos perdidos na base devido recombinação; 4 e 5. Buracos e elétrons gerados termicamente formando corrente de saturação reversa da junção do coletor; 6. Elétrons que recombina com os buracos da componente 3; 7. Elétrons injetados da base para o emissor formando a corrente de emissor [1].

Devido a proporcionalidade entre as correntes, uma pequena variação na corrente de base aparece ampliada na corrente de emissor e, portanto, no coletor. A condição essencial para função de amplificação do transistor é que a corrente de base seja pequena, na ordem de 10^{-2} da corrente do emissor. Para minimizar a corrente de base os fabricantes estreitam a base, diminuindo assim a recombinação e a dopagem em relação à do emissor, reduzindo assim a corrente do emissor. Devido a condições físicas de fabricação o limite para espessura da base não pode ser muito menor que $1 \mu\text{m}$, que ainda é significativo em relação às recombinações.

1.3 Transistor de Efeito de Campo

O princípio do transistor de efeito de campo (FET) foi proposto inicialmente por Lilienfeld em 1930 [2]. Do mesmo modo que os transistores bipolares, são

dispositivos com três terminais utilizados para amplificação e chaveamento. Do ponto de vista do circuito, a grande diferença é que o sinal de saída do bipolar é controlado por uma corrente de entrada, enquanto nos FETs ela é controlada por uma tensão de entrada.

Ao contrário dos transistores bipolares onde o controle do sinal de saída é feito através dos portadores minoritários em movimento de difusão na base, em direção ao coletor, nos FETs o controle é feito sobre os portadores majoritários em movimento de deriva, do contato fonte, F, ao contato dreno, D, através do canal de semicondutor. Esse controle é feito por um campo criado por uma tensão aplicada por um terceiro contato chamado de porta, P [3].

Existem três tipos de transistores de efeito de campo: o de junção, o de metal-semicondutor e o de porta isolada.

Algumas propriedades importantes dos FETs são alta densidade de componentes por chip em um circuito integrado, chegando a cem mil FETs metal óxido semicondutor, conhecidos por MOSFETs e também baixo gasto e ruído.

1.3.1 Transistor de Efeito de Campo de Junção

No transistor de efeito de campo de junção, referido com sua abreviatura do inglês JFET, uma tensão variável aplicada à porta controla a espessura do canal semicondutor por onde fluem portadores majoritários [4]. A Figura 1.3 mostra a pastilha de um JFET com contatos de fonte e dreno sobre o semicondutor tipo n e o contato da porta sobre dois pontos de semicondutor tipo p , ligados eletricamente. Devido à simetria, a estrutura de duas portas é a mais simples de ser analisada, mas os fabricantes também produzem estruturas com apenas uma porta.

A diferença de potencial V_D entre fonte e dreno cria uma corrente I_D no canal, formada predominantemente por elétrons, que se movem por deriva da fonte para o dreno. O valor dessa corrente é determinado pelo valor da tensão V_D aplicada, pela resistência do canal (devido às impurezas), do comprimento e da área da secção reta do mesmo.

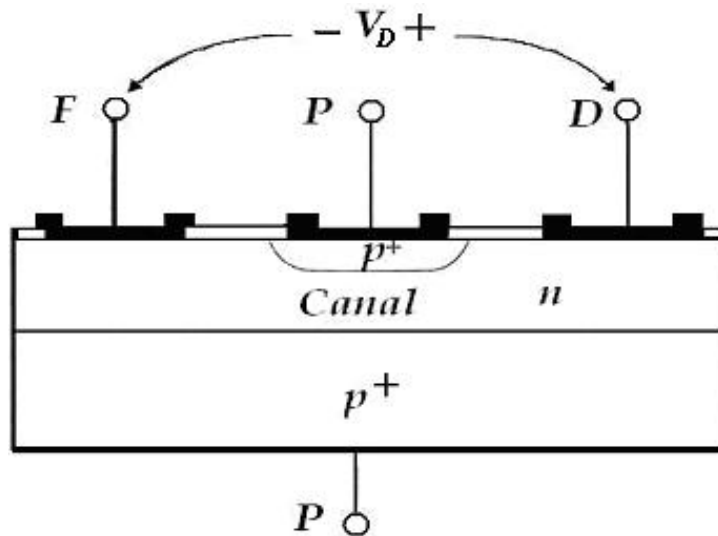


Figura 1.3: Transistor de efeito de campo de junção com canal tipo n, estrutura planar [1].

A figura 1.4 mostra um modelo simétrico para a região do canal, onde o comprimento é dado por L , a profundidade por D (perpendicular ao plano da figura) e a altura efetiva $h(x)$. A altura efetiva é dada por $h = 2(a - \ell)$, sendo ℓ a espessura da região de depleção a qual depende da tensão reversa na junção. Esta tensão varia com x , pois a corrente I_D do dreno para a fonte produz uma queda de potencial ao longo do canal. O controle da área é dado pelo tamanho das regiões de depleção dos contatos p - n entre a porta e o canal, uma vez que nestas não existem elétrons. Como a região de depleção depende da tensão reversa na junção, a corrente de dreno I_D varia com a tensão V_P entre porta e fonte.

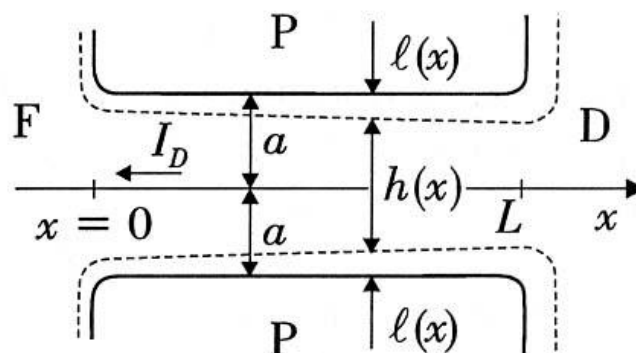


Figura 1.4: Estrutura simétrica do JFET para a região do canal [1].

As curvas características do JFET são muito parecidas com as do transistor bipolar só mudando o parâmetro de controle. A Figura 1.5 apresenta a característica I_D vs V_D de um transistor de efeito de campo de junção. A linha pontilhada indica o lugar geométrico dos pontos de saturação para tensão da porta diferente de zero. A equação 1.1 define o comportamento da corrente em função da tensão aplicada

$$I_D = G_0 V_C \left[\frac{V_D}{V_C} + \frac{2}{3} \left(\frac{-V_P}{V_C} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{2}{3} \left(\frac{V_D - V_P}{V_C} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1.1)$$

onde G_0 é o inverso da resistência, chamada de condutância e V_C é o valor crítico da tensão, onde $\ell = a$, também conhecido como tensão de constrição do canal.

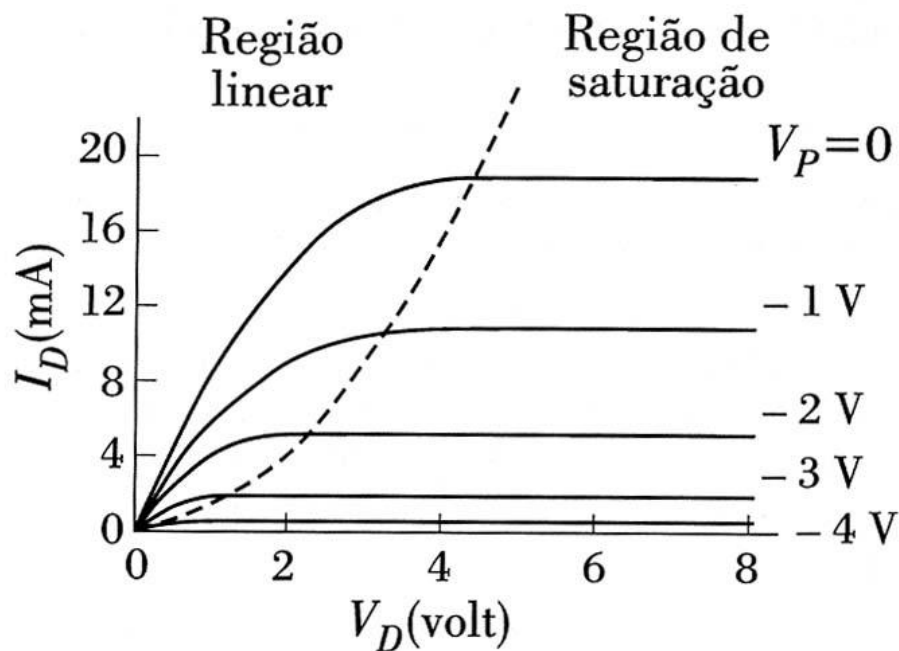


Figura 1.5: Curva característica I_D vs V_D de um JFET [1].

1.3.2 Transistor de Efeito de Campo Metal-Semicondutor

A diferença entre o JFET e o transistor de efeito de campo metal-semicondutor, da sigla em inglês MESFET, é que nesse o contato metálico da porta está diretamente fixado sobre o semicondutor do canal, formando uma junção Schottky, em vez de uma junção $p-n$. Como na junção Schottky não há participação de portadores minoritários, a resposta na variação da espessura do

canal devido à variação da tensão na porta é mais rápida que nas junções p-n. Como o GaAs tem maior mobilidade de portadores negativos que o silício, ele é o semiconductor mais utilizado na fabricação de MESFETs inorgânicos convencionais.

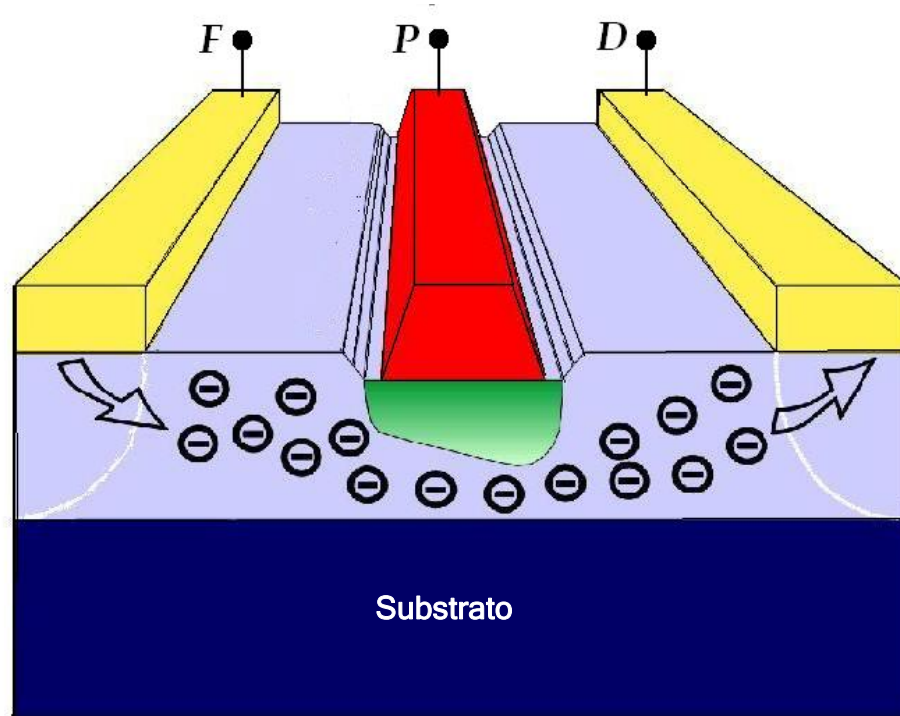


Figura 1.6: Contatos metálicos fonte, porta e dreno depositados diretamente sobre camada que forma o canal.

O contato da porta é formado em geral por Al ou ligas de Ti, W ou Au, que são adequadas para formar uma barreira Schottky em GaAs. Para contatos de fonte e dreno em geral usa-se Au, por fornecer um contato ôhmico. O processo de fabricação atualmente é bem preciso, construindo estruturas com espessura e comprimentos inferiores a $1\ \mu\text{m}$, o que permite minimizar o tempo de deslocamento dos elétrons e a capacitância da porta, requisito importante para aplicações de alta-freqüência. Como o potencial varia ao longo do canal, a espessura da região de depleção também varia, formando a região triangular indicada na Figura 1.6.

1.3.3 Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor

O MOSFET, do inglês Metal-Oxide-Semiconductor FET, também chamado de porta isolada, é um dispositivo de importância tecnológica maior que o JFET. O primeiro MOSFET foi fabricado em 1960 por Kahng e Atala [5]. As primeiras descrições de FETs orgânicos vem da década de 1970 [6-7]. Mas seu potencial na eletrônica orgânica foi realmente identificado em 1987, numa estrutura de politiofeno reportada por Koezuka et al [8].

O controle de corrente no canal é feito por meio de um capacitor, formado pelo contato metálico da porta e pelo semicondutor do canal, isolados por uma camada, que em geral é constituída de óxido de silício. O transistor é formado por duas regiões tipo n , a fonte e o dreno, ambas num substrato tipo p . A tensão aplicada a porta induz a formação de um canal no semicondutor.

Se uma tensão for aplicada à fonte ou dreno em qualquer sentido, uma das junções $p-n$ ficará diretamente polarizada enquanto a outra reversamente. Nesse caso se não existir tensão na porta, a corrente no canal será desprezível devido a presença da junção reversa. Quando uma tensão positiva é aplicada à porta uma camada de cargas negativas é induzida no semicondutor, criando um canal condutor entre fonte e dreno, resultando numa corrente que varia de acordo a amplitude da tensão da porta. A Figura 1.7 apresenta um esquema da estrutura planar do MOSFET de canal n .

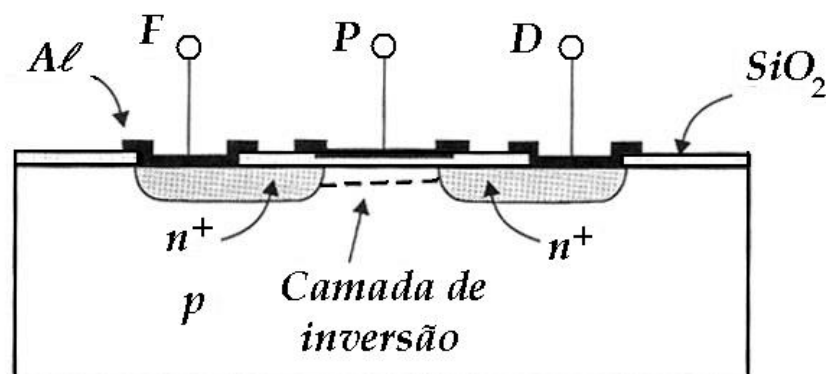


Figura 1.7: Estrutura plana de um MOSFET de canal tipo n [1].

Para entender o mecanismo de ação do MOSFET é necessário conhecer o funcionamento do capacitor MOS, parte integrante do transistor.

1.3.4 Capacitor MOS

Os diagramas de energia nas três regiões de um capacitor MOS estão representados na Figura 1.8. Em (a) temos a situação de equilíbrio com $V = 0$, com os níveis de Fermi no contato metálico e no semiconductor sendo iguais. As funções trabalho $e\phi_m$ do metal e $e\phi_s$ do semiconductor estão definidas em relação ao nível da banda de condução do óxido, onde e é o valor da carga do elétron. Por isso essas grandezas são também chamadas funções trabalho modificadas para a interface metal-óxido. Para simplificar a análise da tensão aplicada consideramos $e\phi_m = e\phi_s$. Em (b) temos o efeito da tensão aplicada $V < 0$, entre metal e semiconductor, surgindo cargas negativas no metal e positivas no semiconductor, comportamento de um capacitor. Desta forma, cria-se um campo elétrico \mathcal{E} do semiconductor para o metal. Considerando um semiconductor tipo p , o aparecimento de cargas positivas na interface semiconductor-óxido corresponde à acumulação de buracos. Com uma tensão aplicada, $V < 0$, a banda de condução do óxido fica inclinada e o nível de Fermi no metal E_{Fm} fica acima do E_{Fs} no semiconductor, sendo a diferença entre eles dada por eV . Logo temos uma inclinação para cima das energias da banda de valência E_v , da banda de condução E_c e do nível de Fermi intrínseco E_i na interface. Como a camada de óxido é um isolante, a aplicação de tensão não resulta em corrente no semiconductor, desta forma o nível de Fermi do semiconductor E_{Fs} não varia fazendo com que a energia do nível de Fermi intrínseco E_i do semiconductor se afaste do mesmo, na região próxima a interface. A equação 1.2 apresenta a concentração de buracos na interface com o óxido

$$p = n_i e^{(E_i - E_{Fs})/k_b T} \quad (1.2)$$

onde p cresce exponencialmente com a diferença entre $E_i - E_{Fs}$ e n_i é a concentração de elétrons na banda de condução do semiconductor, explicando a acumulação de buracos na interface do semiconductor.

Quando aplicamos uma tensão positiva, as energias dos elétrons no metal diminuem em relação ao nível de equilíbrio, de maneira que as curvaturas E_c , E_v e E_i próximas à interface são opostas às da Figura (b). Desse modo E_i se aproxima de E_{Fs} indicando que a concentração de buracos diminui nas proximidades do óxido. Em (c) temos $V > 0$, mas menor que um valor crítico V_c , que será definida a frente, de forma que a diferença $E_i - E_{Fs}$ é menor em relação ao valor de equilíbrio, mas ainda positivo em todos os pontos. Mas a concentração p é pequena em relação ao equilíbrio, deixando uma fração de impurezas aceitadoras descompensadas. Portanto, o semiconductor fica carregado negativamente e o metal positivamente. A ausência de buracos próximos a interface é um fenômeno análogo ao que ocorre na região de carga espacial, ou de depleção, de uma junção $p-n$.

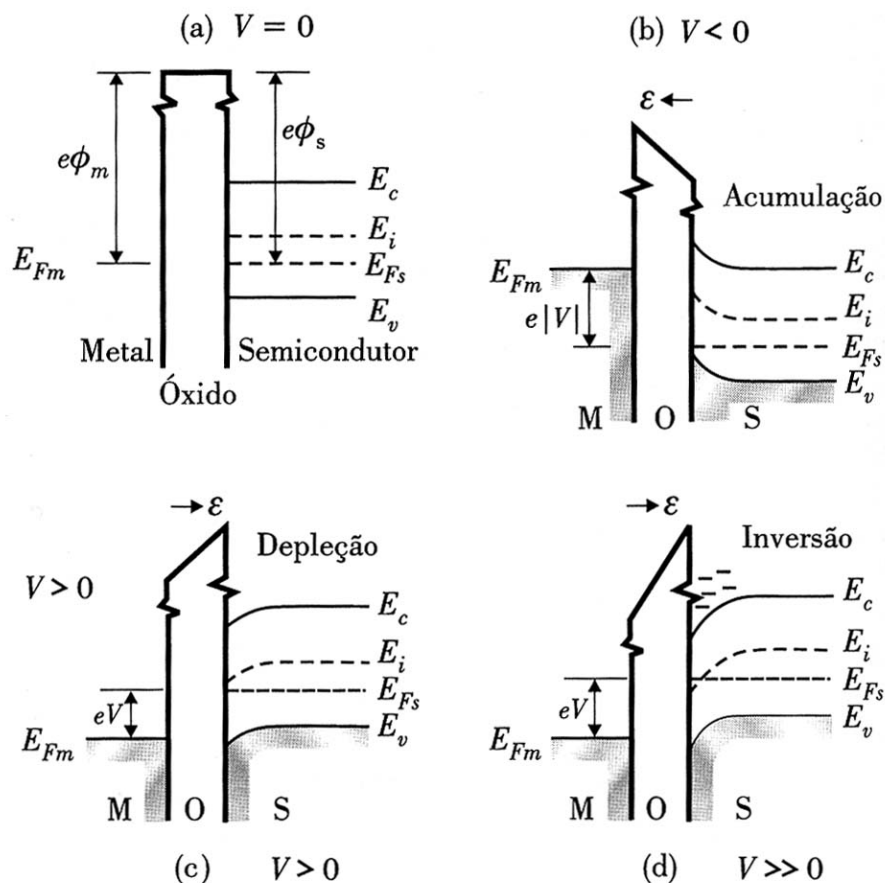


Figura 1.8: Diagramas de energia no capacitor MOS para diversos valores de tensão aplicada entre metal e o semiconductor (tipo p)[1].

Se a tensão V ultrapassa a tensão crítica V_c , também conhecida como tensão de "threshold" ou de limiar, V_T , a energia E_i na interface cai abaixo do nível E_{Fs} , como mostrado em (d). Pela equação 1.2, $p < n_i$, e assim os elétrons passam

a ser portadores majoritários. O comportamento é devido a tensão aplicada e não à dopagem. A atração de elétrons em direção à superfície do substrato cria uma camada de inversão do tipo n na mesma. Com o aumento da tensão aplicada, ainda mantendo-se as condições de equilíbrio, aumenta-se a concentração de elétrons na superfície do substrato. Após o valor crítico a largura da camada de inversão torna-se constante, alcançando um valor máximo.

Qualquer aumento da tensão aplicada além do valor de tensão crítica não resulta no aumento da largura da região de depleção e sim num crescimento da carga de inversão.

Desta forma define-se a tensão de “threshold” ou limiar como a menor tensão aplicada pela porta necessária para criar uma camada de inversão na interface semiconductor/isolante, induzindo um canal de condução entre os contatos de dreno e fonte [9].

Esta é a chave do surgimento do canal n no semiconductor tipo p do transistor MOSFET.

1.3.5 Comportamento I_D vs V_G de um MOSFET

Se uma diferença de potencial $V_D > 0$ for aplicada entre dreno e fonte, a junção $p-n$ entre substrato e dreno estará polarizada reversamente, logo, haverá corrente do dreno para a fonte, ou elétrons da fonte para o dreno, se houver uma camada de inversão entre o isolante e semiconductor. Tal camada deve ser induzida por uma tensão V_P , maior que um dado valor crítico. Este valor é diferente da tensão crítica, V_c , devido à tensão de dreno elevar o potencial do semiconductor em relação ao metal da porta. Devido à corrente I_D , o potencial do semiconductor aumenta gradualmente da fonte para o dreno. Esta variação da tensão é responsável por uma variação gradual da espessura da camada de inversão da fonte para o dreno. Logo a tensão mínima da porta para que haja um canal de condução é determinado pelo valor da tensão crítica na extremidade do dreno.

Uma típica curva I_D vs V_G de um FET é mostrada na Figura 1.9, onde temos o dispositivo operando em dois regimes diferentes [3,12]. Para um semiconductor tipo p , se a tensão da porta V_P é negativa tem-se uma camada de acumulação de portadores formada na interface isolante-semiconductor. O aumento da corrente I_D

pode ser atribuído ao aumento da concentração de portadores na camada de acumulação. Para baixas tensões V_D , temos uma variação linear de I_D em função de V_D . Quando o valor de V_D se aproxima ao de V_P , I_D tende a saturação devido a um estreitamento final da camada de acumulação. Usando a teoria clássica dos FETs [10, 11, 12, 13], a corrente de dreno é dada por

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu \cdot C_i (V_P - V_D)^2 \quad (1.3)$$

para a região de saturação e

$$I_D = \frac{W}{L} \mu \cdot C_i (V_P - V_T) \cdot V_D \quad (1.4)$$

para a região linear.

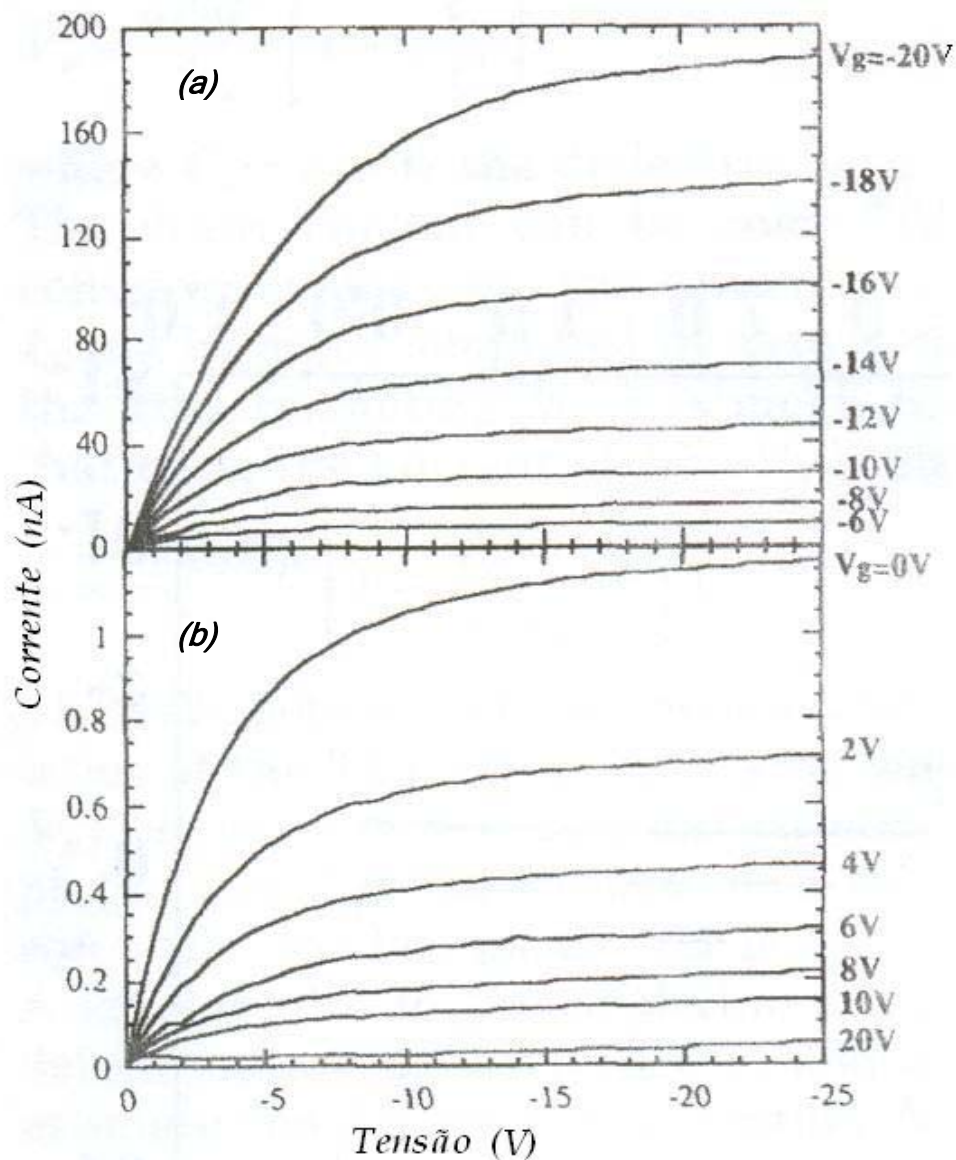


Figura 1.9: *Curvas características I-V de FETs na região de acumulação, (a) $V_P < 0$, e região de depleção, (b) $V_P > 0$. [12, 14]*

W é o comprimento do canal, L é a largura, μ é a mobilidade de portadores para o FET, C_i é a capacitância por unidade de área da camada isolante e V_T é a tensão limiar. Este último parâmetro é importante e pode ser obtido através da curva entre $I_D^{1/2} \times V_P$ [9].

Quando V_P é maior que zero, o dispositivo opera no regime de depleção. Nesse caso I_D diminui com o aumento da tensão V_P .

Usando a região linear das curvas características, pode-se encontrar a mobilidade do polímero semiconductor usando a transcondutância [15]

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_P} \right) = \frac{WC_i}{L} \mu V_D \quad (1.5)$$

O procedimento consiste em fixar um valor para corrente de dreno, I_D , e montar um gráfico $I_D \times V_P$. Isto possibilita calcular da mobilidade por efeito de campo através do coeficiente angular da reta e das medidas características de cada dispositivo.

1.4 Dispositivos de Memória

Desde a sua invenção, a cerca de meio século, os dispositivos que armazenam informação tornaram-se uma grande área de desenvolvimento científica e tecnológica devido seu crescente uso nos equipamentos eletrônicos que incorporam microprocessadores em seus circuitos. As memórias internas são de dois tipos: dispositivos semicondutores e magnéticos. Os dispositivos de memória magnéticos armazenam informação por tempo indefinido, até que seja apagada ou gravada outra informação, por isso o nome não-volátil [1,4].

No dispositivo de memória semicondutor o tempo de armazenamento depende do seu tipo. Os que têm tempo de armazenamento de alguns milissegundos são chamados de voláteis, outros podem armazenar por muitos anos, os não voláteis. Algumas das vantagens das memórias semicondutoras é que possuem maior densidade, maior velocidade de gravação e leitura.

Os dispositivos podem ser fabricados tanto com tecnologia de transistores bipolares como com tecnologia MOS. Recentemente a tecnologia MOS dominou completamente a fabricação das memórias por conta da sua capacidade de integração, maior densidade (miniaturização) [16], menor custo e menor consumo de energia, sendo o capacitor MOS seu elemento básico. 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 1.10 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, feitos com filmes finos metálicos. A região n do dreno faz a ligação em série com o capacitor tipo p e pelo filme

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

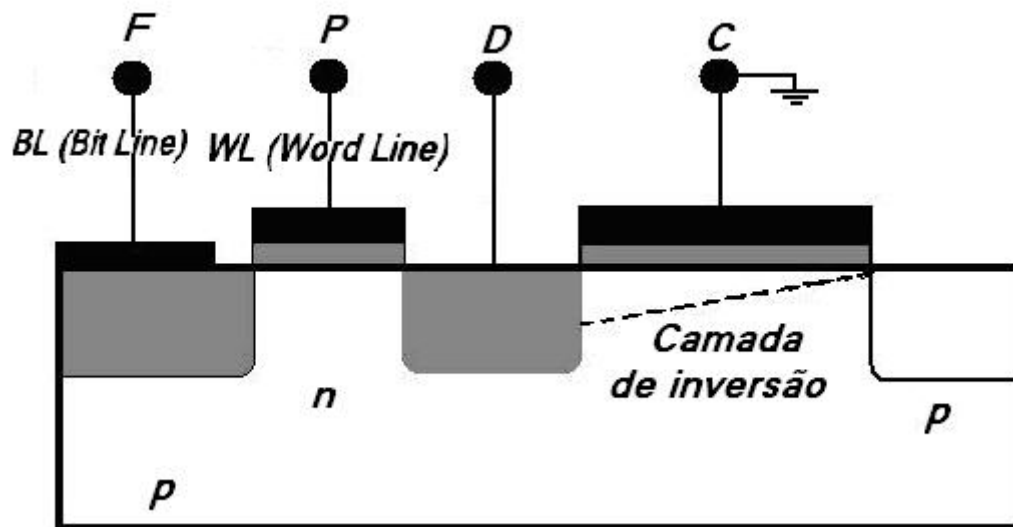


Figura 1.10: Célula de memória formada por um MOSFET em série a um capacitor MOS. Após a aplicação de um pulso de tensão a camada de inversão sob a porta desaparece, mas a carga na camada de inversão do capacitor permanece.

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 o suficiente 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, esse tempo é 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, tem-se uma memória do tipo volátil.

As células de memória são conectadas a circuitos lógicos integrados por meio de malhas metálicas de endereçamento. A figura 1.11 apresenta um circuito integrado de memória RAM, do inglês Random Access Memory, memória de acesso aleatório, a qual 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. Onde 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.

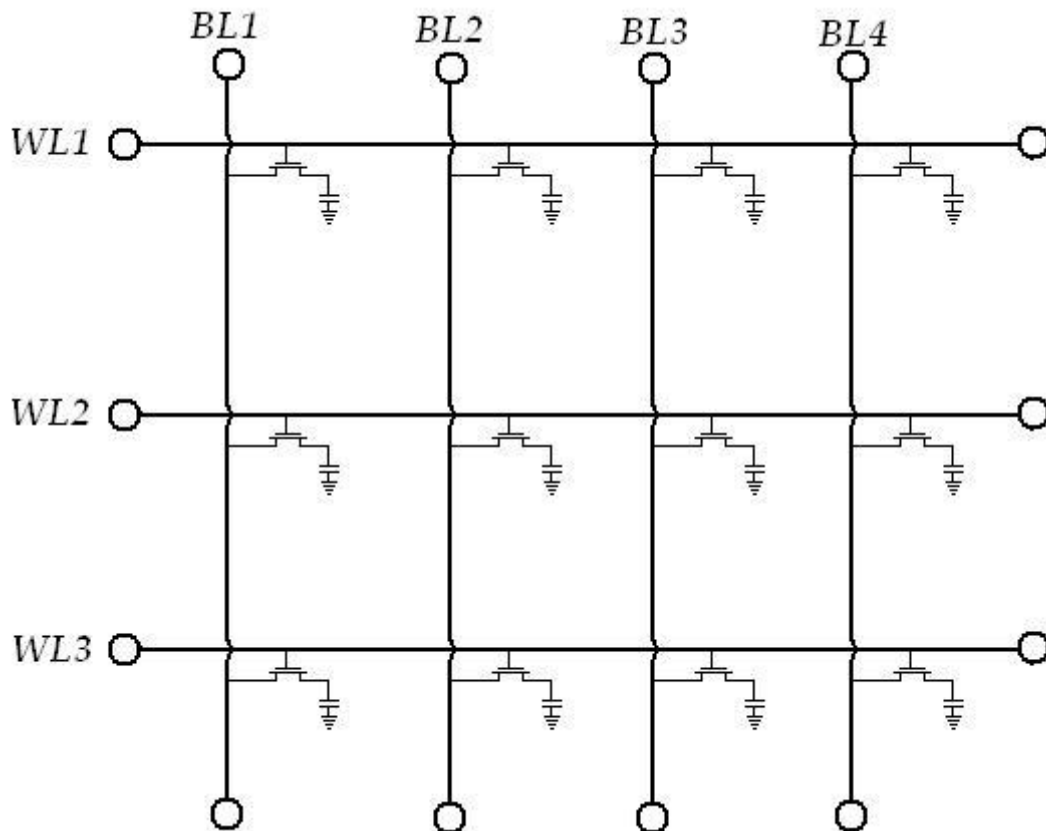


Figura 1.11: Matriz de um circuito integrado RAM formado por células de memória. Observe os transistores em série aos capacitores. As fontes dos transistores estão ligadas às linhas de bits, *BL*, enquanto os capacitores estão aterrados.

Ultimamente diversos artigos têm reportado o uso de nanotubos de carbono em FETs para a montagem de circuitos lógicos [17,18,19,20].

1.5 Polímeros conjugados

Os materiais poliméricos têm uma enorme variedade de aplicações no cotidiano. Os polímeros consistem de moléculas com estrutura em cadeias longas, formadas pela repetição de unidades mais simples, chamadas monômeros. Estas cadeias são formadas por átomos de carbono e hidrogênio e pequenas alterações na constituição dos monômeros resultam em profundas modificações em suas propriedades físico-químicas.

Os materiais poliméricos utilizados nos setores tradicionais da indústria são isolantes elétricos. Na eletrônica eles são essenciais para a fabricação de partes e peças diversas, tais como: capas de fios e cabos elétricos; suportes isolantes; caixas de equipamentos; botões; teclas; e invólucros diversos. Como os polímeros tradicionais são isolantes, causou grande surpresa no fim da década de 1970 a descoberta de propriedades condutoras do poliacetileno quando dopado com iodo por H. Shirakawa e seus colaboradores [21]. A partir daí, novos polímeros condutores têm sido estudados apresentando propriedades elétricas que se assemelham às de metais e semicondutores. Esses materiais também são conhecidos como polímeros não-convencionais ou “metais sintéticos”. A possibilidade de obter materiais de uso prático, combinando propriedades elétricas típicas de materiais inorgânicos com as propriedades mecânicas e ópticas específicas dos polímeros, tem motivado uma grande atividade de pesquisa na área de polímeros condutores. Tais características permitem aplicações na eletrônica, dentre elas diodos emissores de luz orgânicos, os OLED's, do inglês *Organic Light Emitting Diode*, [22-25], transistores [12,26], diodos [27], lasers [28,29], fotodiodos [30,31], células solares [32,33] e memórias [34,35]. O rápido avanço nesta nova linha de pesquisa está possibilitando produções em larga escala de alguns desses dispositivos tornando-os comercializáveis, como, por exemplo, telas fabricadas com OLEDs vistas na Figura 1.12.



Figura 1.12 : *Imagens de algumas aplicações de polímeros condutores na eletrônica orgânica. (a) TV com tela de OLEDs da Sony, (b) TV com mesma tecnologia da Epson.*

Estes polímeros condutores pertencem à classe dos *polímeros conjugados*, cuja principal característica é a alternância de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia. Alguns polímeros conjugados apresentam também anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados polímeros conjugados aromáticos, como por exemplo, o poli(para-fenileno vinileno) PPV, mostrado na Figura 1.13.

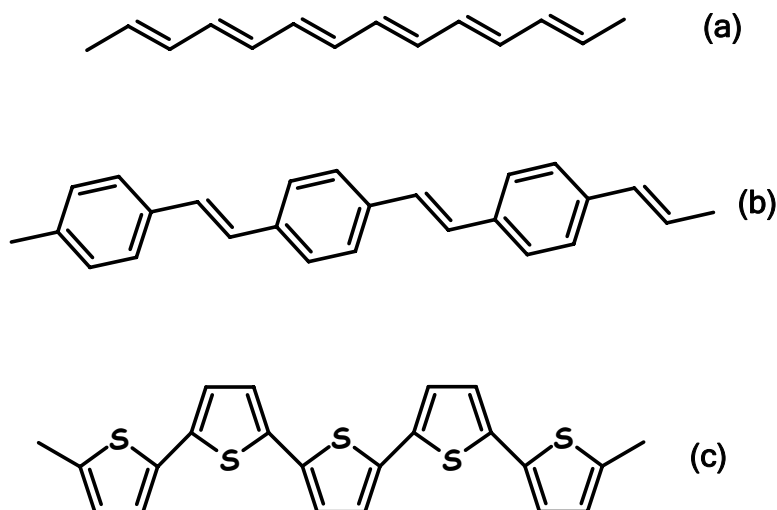


Figura 1.13 : *Exemplo de alguns polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) poli(para fenileno vinileno) e (c) politiofeno.*

Para se entender um sistema conjugado, que leva essa classe de polímeros a apresentar características condutoras, ou semicondutoras, é necessário compreender primeiramente como o átomo de carbono comporta-se em ligações químicas. Em seu estado fundamental o átomo de carbono possui a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons 1s localizam-se mais próximos ao núcleo e são chamados “elétrons do caroço”; os elétrons 2s e 2p são mais externos e chamados “elétrons de valência”, os quais participam das ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização do tipo sp^3 , sp^2 ou sp . A mais comum é a sp^3 onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples. Nesta configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, metano) e as ligações são denominadas ligações “ σ ”.

A configuração eletrônica de menor energia em sistemas conjugados é aquela em que o átomo de carbono apresenta três orbitais sp^2 (que acomoda três elétrons - ligação σ) e um orbital remanescente p_z , que se localiza perpendicularmente ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p_z de átomos de carbono adjacentes leva a criação de uma ligação “ π ”. A dupla ligação entre dois átomos de carbono é composta por uma ligação σ e outra π . A Figura 1.14 mostra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais sp^2 forma a ligação σ e os dois orbitais p_z , a ligação π .

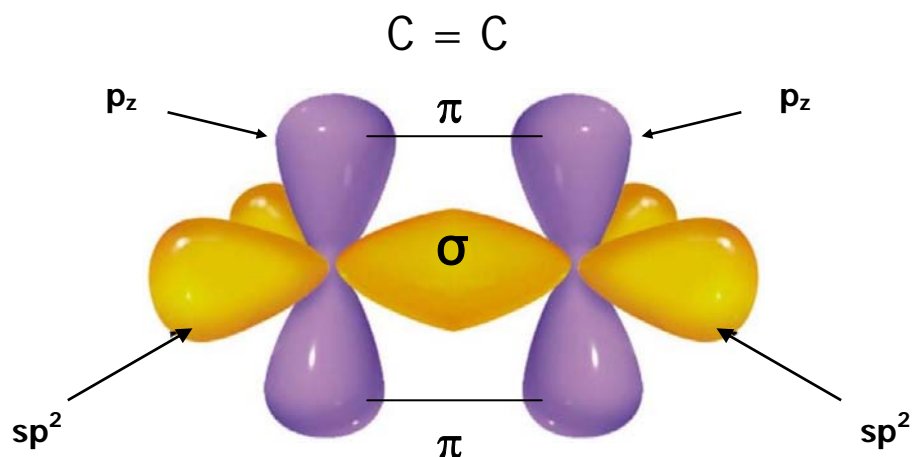


Figura.1.14: *Ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente para a formação de uma ligação σ e os dois orbitais remanescentes p_z formam a ligação π pela aproximação lateral.*

A superposição das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação pode ser construtiva ou destrutiva e o resultado é um orbital ligante ou antiligante, denotada através do símbolo (*). O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio [36]. A Figura 1.15 mostra os níveis de energia para um diagrama de orbital molecular da dupla ligação entre carbonos. Observa-se que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e antiligante é maior que a diferença entre os orbitais π ligante e antiligante, indicando que as ligações π são mais fracas que as ligações σ .

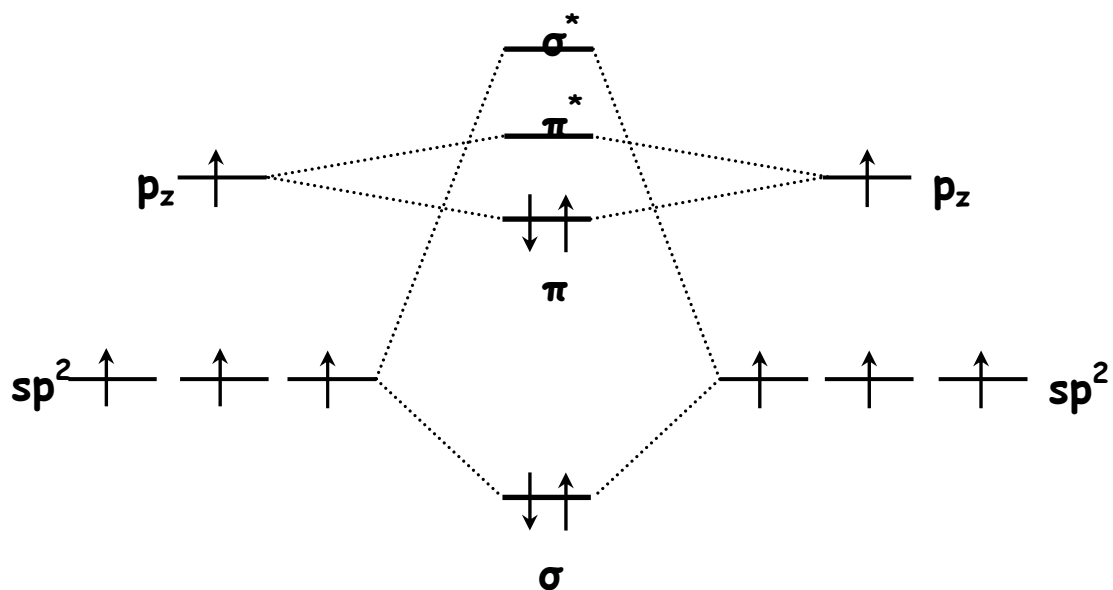


Figura 1.15: *Níveis de energia para um diagrama de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos. A diferença em energia é menor em uma ligação π .*

O sistema conjugado mais simples é a molécula de benzeno, composta por três ligações simples e três ligações duplas. A Figura 1.16 representa essa molécula. Como as ligações π são mais fracas que as σ , os elétrons das ligações π estão delocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações σ que se encontram localizados entre dois átomos de carbono (no estado fundamental). A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas, como pode ser visto no diagrama de energia. O orbital molecular mais alto ocupado, do inglês highest occupied molecular orbital, HOMO, está relacionado à ligação π ligante, e o orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês lowest unoccupied molecular orbital, LUMO, está relacionado à ligação π^* (antiligante).

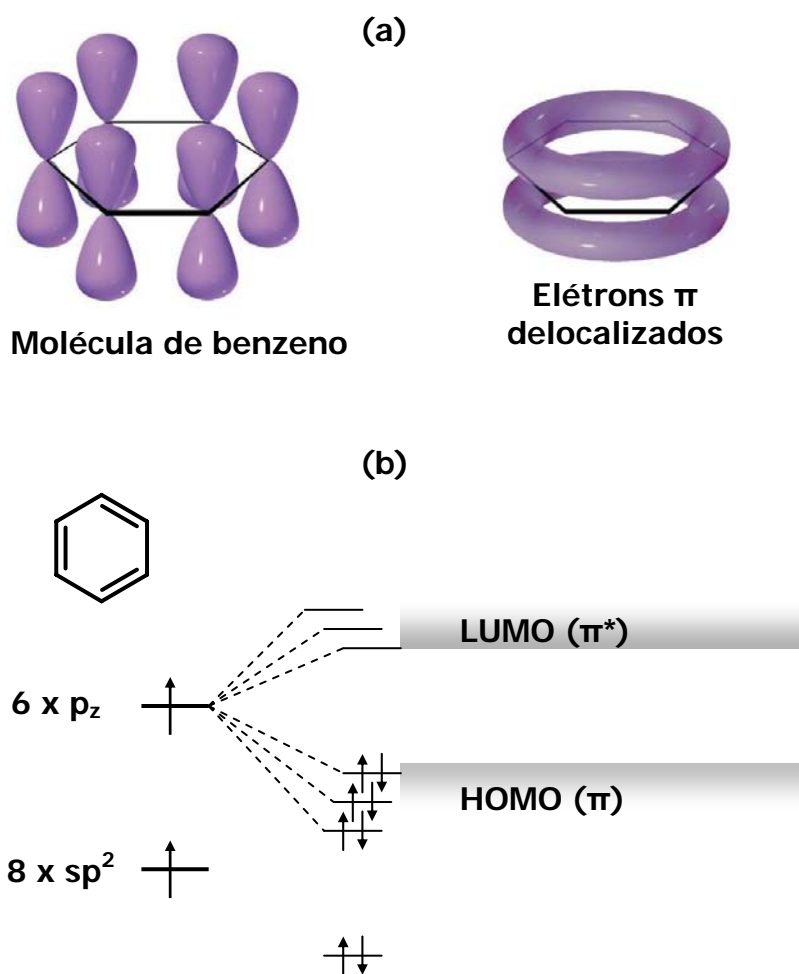


Figura 1.16: (a) molécula de benzeno com a representação dos elétrons π delocalizados no anel aromático. (b) diagrama de energia para esta molécula. A interação entre orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas. (HOMO: equivalente a uma banda de valência, LUMO: equivalente a uma banda de condução).

Em uma cadeia polimérica infinita, a interação coulombiana entre os orbitais π irá fazer com que o elétron fique totalmente delocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre sistema π irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais π ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (HOMO) e a interação entre orbitais π^* antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO). A Figura 1.17 representa um sistema simples e idealizado para esta configuração. Trata-se de uma cadeia infinita do polímero poli (para fenileno vinileno) (PPV).

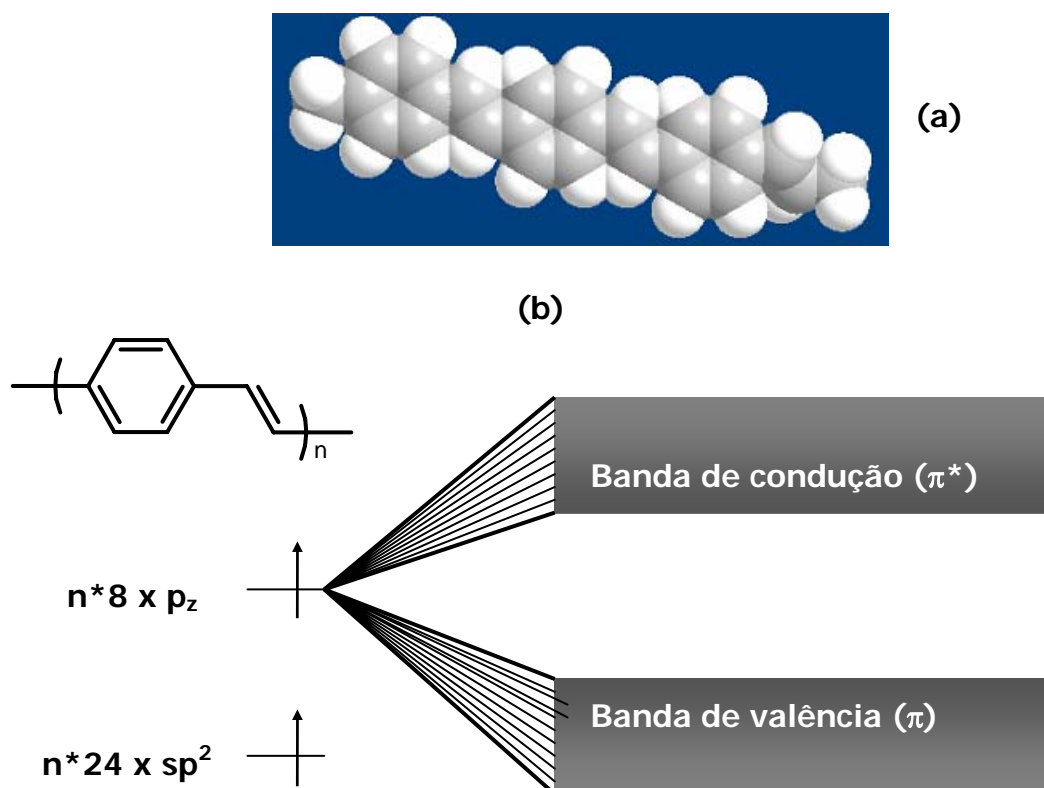


Figura 1.17: (a) estrutura de uma cadeia de PPV. (b) formação de bandas contínuas. Os elétrons em uma cadeia de PPV estão totalmente delocalizados e irão produzir uma distribuição contínua de estados, resultando em um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais π ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (HOMO) e a interação entre orbitais π antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (LUMO).

A diferença entre os valores do topo da banda de valência e o fundo da banda de condução irá fornecer o valor de energia proibida do material (gap). A maior parte dos polímeros conjugados possui essa diferença de energia entre 1,5 eV e 3,5 eV, que é muito maior que KT (energia relacionada a excitação térmica e K é a constante de Boltzmann), e são frequentemente chamados *semicondutores orgânicos*.

1.5.1 Transporte de cargas em polímeros conjugados.

Um fator muito importante no estudo de polímeros conjugados para aplicação em dispositivos optoeletrônicos é o transporte de cargas. Como polímeros conjugados são materiais altamente desordenados, não é muito simples descrever o comportamento elétrico desses materiais. É necessário levar em conta não apenas a morfologia do polímero e os diferentes tipos de portadores de cargas envolvidos, mas a dimensionalidade do sistema polimérico e os efeitos ocorridos nos diferentes níveis de dopagem [37].

As teorias do transporte de cargas, em polímeros, podem ser divididas em dois principais grupos: condutividade metálica e *condutividade por tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido por "hopping"* [38]. Esses dois diferentes tipos de mecanismo de condução geralmente são adequados para diferentes níveis de dopagem, onde a teoria de condução metálica é usada para explicar o comportamento de polímeros conjugados altamente dopados e a teoria por tunelamento quântico assistido por fônons para não dopados ou levemente dopados. Tanto cálculos teóricos como experimentais mostram que as propriedades eletrônicas intrínsecas de polímeros conjugados altamente dopados são metálicas [39,40]. Para explicar que também existe um comportamento do tipo semicondutor com dependência da temperatura na condutividade, um modelo onde pequenas ilhas condutoras (estados localizados) distribuídas aleatoriamente dentro da banda proibida do material e separadas por barreiras isolantes é utilizado. Essas barreiras podem ser de diferentes tipos, como defeitos na conjugação ou segmentos não dopados na cadeia. O transporte de carga através do material será então limitado pelo fato de que os portadores terão que tunelar através dessas barreiras. Nos polímeros conjugados o transporte de elétrons entre as ilhas é feito através do *tunelamento quântico assistido por fônons*. A Figura 1.18 mostra um diagrama esquemático de uma estrutura de bandas com os estados localizados na banda proibida, distribuídos em espaço e energia. O nível de energia de Fermi se encontra no centro da banda proibida; os estados abaixo deste nível estão ocupados e os estados acima deste nível estão vazios.

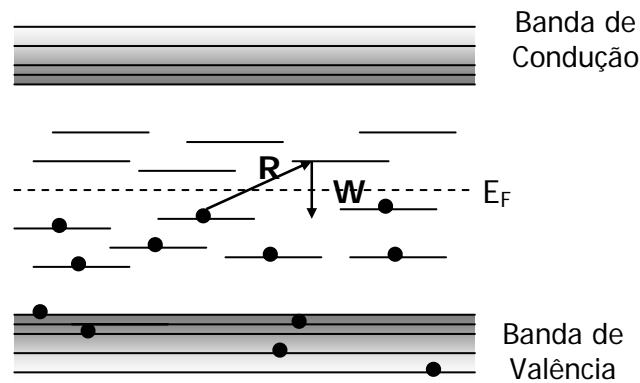


Figura 1.18: Esquema de níveis eletrônicos de um sólido desordenado para demonstrar a condutividade por tunelamento quântico assistido por fônons. E_F : Energia de Fermi, R : distância espacial entre os estados, W : separação em energia entre os estados.

1.6 Nanotubos de Carbono

Um outro material usado neste trabalho foram os nanotubos de carbono. Eles são considerados como uma nova classe de carbono puro, que podem ser visualizados como redes hexagonais de carbono enrolados (folhas de grafite, ou grafenos) e fechadas por anéis pentagonais de carbono. As estruturas formadas apenas por uma folha de grafeno são denominadas “nanotubos de camada simples”, do inglês “single walled nanotube” conhecidas pela sigla SWNT. Aquelas que apresentam planos de grafite concêntricos são denominadas “nanotubos de múltiplas camadas”, do inglês “multi walled nanotube”, conhecidas pela sigla MWNT [41].

As pesquisas em nanotubos de carbono iniciaram-se em 1991, quando Iijima, usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTM) e difração de elétrons, detectou a existência de SWNTs e MWNTs em uma matriz de carbono amorfo [42]. Desde então, a pesquisa nesta área cresce exponencialmente. Alguns exemplos de aplicações que incluem o uso de nanotubos podem ser citados como: pontas em microscopia de varredura por tunelamento (STM) [43], capacitores eletroquímicos de alta potência [44],

sensores químicos [45], nanocompósitos [46-48], dispositivos opto-eletrônicos [49- 53], entre outros.

No início dos anos 90, dois grupos de pesquisa calcularam propriedades eletrônicas de SWNTs pela primeira vez [54,55]. Tais resultados previam que os SWNTs poderiam ser metálicos ou semicondutores, dependendo da quiralidade (a maneira de como os hexágonos estão arranjados ao longo do eixo tubular) e do diâmetro. Ao final da década de 1990, estas características particulares foram comprovadas experimentalmente [56,57].

1.6.1 A Estrutura

Teoricamente é possível construir uma estrutura tubular de carbono enrolando uma folha de grafeno hexagonal que leva a estruturas “não-quiral” e “quiral” (Figura 1.19). Na geometria não-quiral, as estruturas hexagonais, localizadas do topo ao fundo do tubo, estão sempre paralelas ao eixo tubular (essas configurações são chamadas “armchair” e “zig-zag”). Todas as outras conformações nas quais as ligações de carbono formam um ângulo diferente de 90° ou 0° em relação ao eixo do tubo, são conhecidas como estruturas quirais [Figura 1.19(c)].

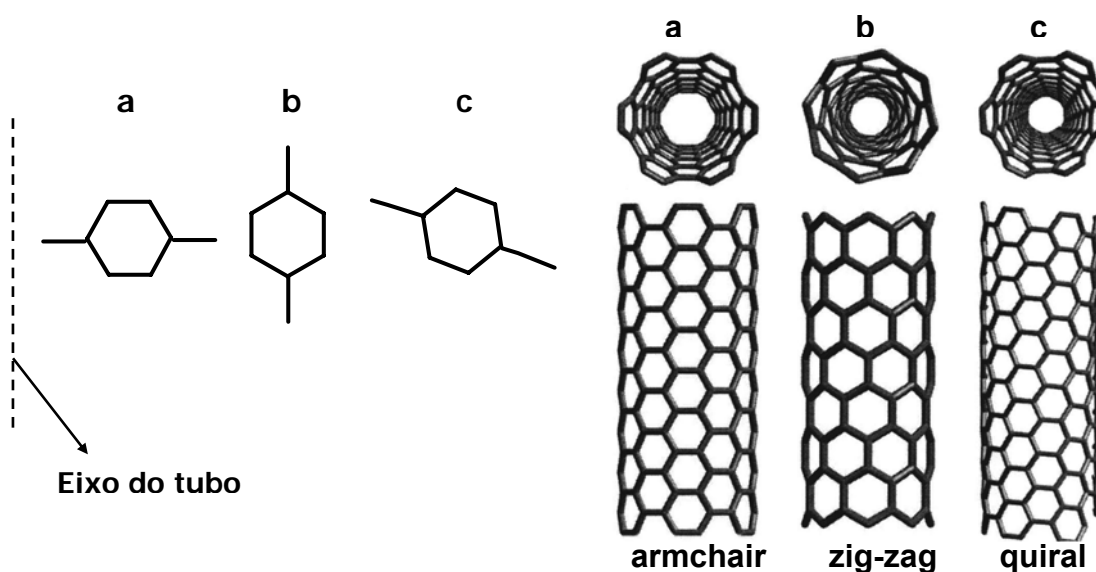


Figura 1.19: Modelos moleculares de SWNTs exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair, (b) arranjo zig-zag e (c) conformação quiral.

Matematicamente, é possível determinar o diâmetro tubular, assim como propriedades eletrônicas dos nanotubos SWNT, através da quiralidade [41]. Estudos teóricos em propriedades eletrônicas indicam que todos os nanotubos armchair são metálicos e os zig-zag, metálicos ou semicondutores [58]. Os nanotubos de carbono de parede simples podem ser metálicos ou semicondutores dependendo da quiralidade, embora não exista diferença nas ligações químicas entre os átomos de carbono no tubo e a ausência de impurezas ou dopagens. Esta propriedade singular dos nanotubos é causada pelo confinamento quântico dos elétrons normais ao eixo do nanotubo. Na direção radial, os elétrons estão confinados pela espessura da monocamada da folha de grafeno. Conseqüentemente, elétrons podem se propagar somente ao longo do eixo tubular [41].

1.6.2 Processos de Síntese

Nanotubos de carbono (SWNT ou MWNT) podem ser produzidos através de várias técnicas: descarga de corrente [59], vaporização a laser em alvos de grafite [60], eletrólise [61], pirólise de hidrocarbonetos sobre metais (também conhecida por “deposição por vapor químico”, do inglês “chemical vapour deposition”) [41,62]. A síntese utilizada na produção de nanotubos de carbono para esta dissertação é uma das novas técnicas de obtenção de nanotubos MWNT preenchidos com óxido de ferro (Fe_3O_4), baseada na pirólise da molécula de ferroceno (processo CVD) [62]. Uma descrição mais detalhada da síntese é feita no capítulo 2.

1.6.3 Propriedades Elétricas Gerais dos Nanotubos de Carbono

As primeiras medidas elétricas feitas em nanotubos de carbono foram realizadas em 1994 e o resultado mostrou uma dependência da resistência elétrica com a temperatura em amostras de MWNTs aglomerados. Mais tarde, outros autores realizaram medidas em MWNTs dispostos em eletrodos coplanares, observando um comportamento elétrico termicamente ativado [41]. Estudos mais recentes em amostras de nanotubos alinhados [63] mostraram que o material comporta-se como hastes condutoras e exibem anisotropia com relação às propriedades de transporte em diferentes configurações de alinhamento [63].

Estudos sobre as propriedades elétricas em diferentes amostras de MWNT dependem fortemente do método de preparação utilizado [41]. Uma das melhores maneiras na determinação do mecanismo de condutividade em MWNTs e SWNTs é a medida direta através da técnica de 4 pontas (ou 2 pontas) em tubos individuais cristalinos [64]. Resultados mostraram que tubos individuais MWNT exibem propriedades únicas em condutividade que podem levar a ambos comportamentos, metálico e semicondutor (resistividades em 300 K de $\approx 1,2 \times 10^{-4}$ - $5,1 \times 10^{-6}$ ohm.cm; energias de ativação < 300 meV para tubos semicondutores) [49]. Estes resultados foram os primeiros a sugerir que diferenças na geometria

(p.ex., defeitos, quiralidade, diâmetros, etc.) e grau de cristalinidade (perfeição hexagonal da rede) das estruturas tubulares são fatores relevantes nas respostas elétricas dos nanotubos de carbono. Algumas medidas feitas em aglomerados de SWNTs mostraram comportamento metálico com resistividades da ordem de $0,34 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ ohm.cm [65]. Nanotubos de carbono são fortes candidatos ao uso em dispositivos que envolvem os FETs, devido suas excepcionais propriedades elétricas e mecânicas [16].

Também é reportado que o uso de nanotubos de carbono em canais de FETs aumentando a condutividade dos mesmos em 2 ou mais ordens de grandeza em relação aos FETs sem nanotubos [66].

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia empregada na construção e caracterização dos dispositivos desde a preparação dos substratos às medidas elétricas realizadas.

2.1 Materiais

2.1.1 Poli(3-hexiltiofeno) - P3HT

O P3HT é produzido e comercializado pela Aldrich[®], tratando-se de um polímero conjugado apresentando comportamento semicondutor. Como na maioria dos polímeros conjugados o transporte majoritário é por buracos. Suas características principais são [67]:

- eletroafinidade (χ) = 3,2 eV;
- potencial de ionização (I_p) = 5,2 eV;
- energia de banda proibida (gap) = 2,0 eV.

O solvente utilizado na preparação do P3HT foi o Clorofórmio ($CHCl_3$) com concentração de 5 mg/mL. A Figura 2.1 apresenta a estrutura química do P3HT.

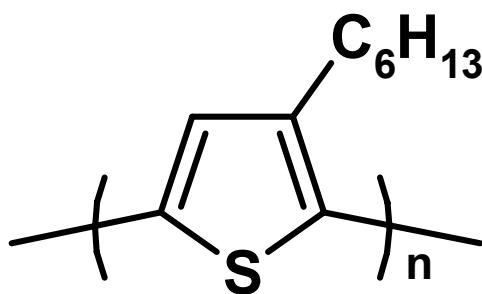


Figura 2.1 : P3HT Regioregular [12]. Fabricado e comercializado pela Aldrich[®].

2.1.2 Poli(metilmetacrilato) - PMMA

O PMMA também é fabricado e comercializado pela Aldrich®, e apresenta características importantes de um bom isolante. Isso devido à baixa concentração de portadores móveis [14].

Os solventes utilizados foram o Clorofórmio (CHCl_3) e a Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) dependendo da geometria do dispositivo utilizada na fabricação dos FETs. Idealmente as camadas de isolamento devem ser muito finas, dessa forma utilizou-se o PMMA de peso molecular 120.000 μ por apresentar melhor isolamento para camadas mais finas. Após dissolvido e depositado, o polímero apresenta-se cristalino e transparente, dependendo da espessura da camada utilizada no dispositivo. A Figura 2.2 apresenta a estrutura química do PMMA.

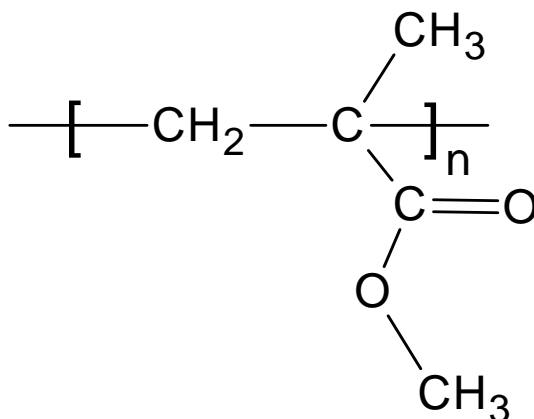


Figura 2.2 : Poli(metilmetacrilato) - PMMA. Fabricado e comercializado pela Aldrich®.

2.1.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono utilizados nesse trabalho foram produzidos no laboratório de Química de Materiais da UFPR, através do processo de deposição por vapor químico (CVD) [62]. O processo consiste de um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento) colocado em um sistema de aquecimento de dois estágios, onde um fluxo de argônio, 99% puro, passa por ele a uma taxa de 260 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Aproximadamente 0,7 g de Ferroceno (molécula precursora composta por dois anéis ciclo-pentadienos e um átomo de ferro central, Figura 2.3, é colocada no primeiro forno. O Ferroceno é sublimado aumentando-se a temperatura do forno um até 300 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O fluxo de

argônio conduz o vapor ao forno dois mantido a uma temperatura de 900 °C. Após duas horas o sistema é desligado.

Os nanotubos de carbono são então formados nas paredes do segundo forno e sobre substratos que existirem no sistema de aquecimento. Eles possuem múltiplas camadas (MWNT), apresentam diâmetros externos de 8 a 140 nanômetros, onde 50% estão entre 23 e 48 nm e comprimentos entre 2 e 5 micrômetros, sendo a sua maioria preenchida com óxido de ferro (Fe_3O_4).

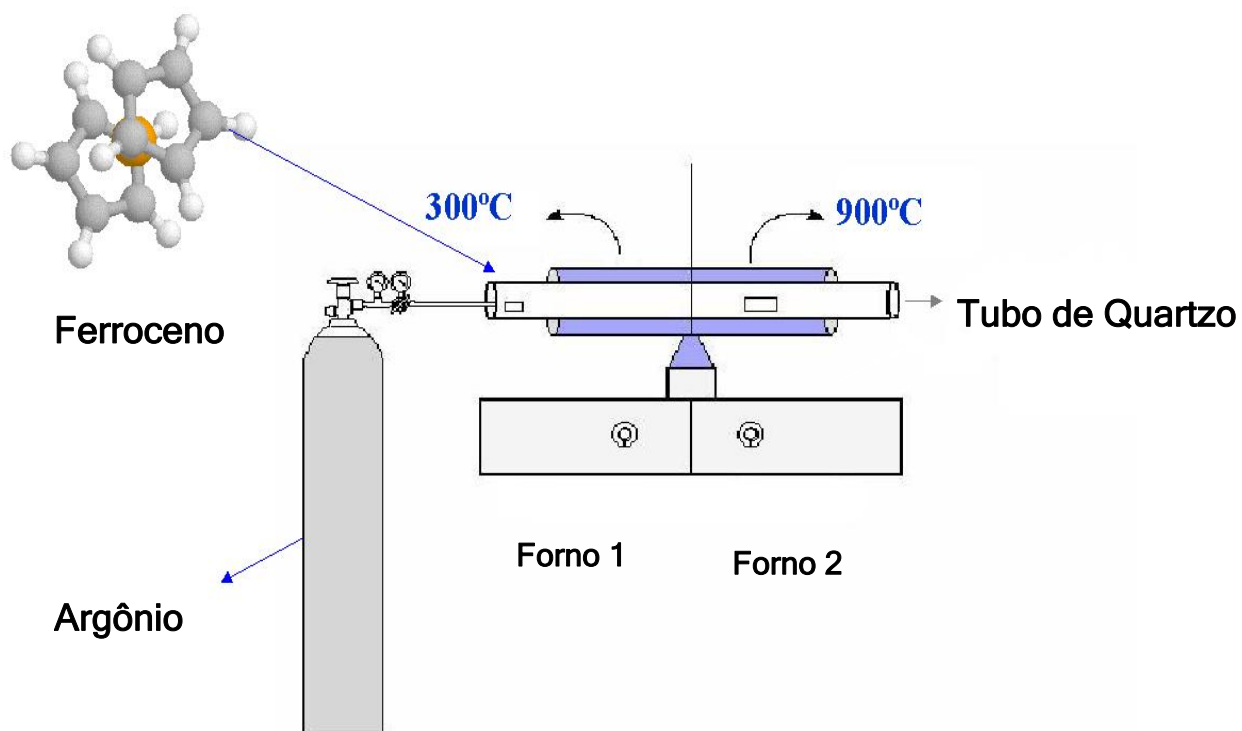


Figura 2.3 : *Representação esquemática da síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD. (Imagem cedida por Mariane C. Schnitzler).*

A Figura 2.4 mostra imagens feitas por microscopia eletrônica de transmissão [do inglês TEM, “*Transmission Electron Microscopy*” (a) e (b) e HRTEM, “*High Resolution Transmission Electron Microscopy*” (c) e (d)] das amostras de nanotubos obtidas por este método. As imagens (a) e (b) são amostras de nanotubos. A imagem (c) mostra a região interna dos nanotubos preenchidos com óxido de ferro e suas multicamadas de grafenos, a imagem (d) apresenta a ampliação da (c) indicando a distância característica entre as camadas de grafenos das multicamadas. Essa distância característica é de aproximadamente 0,34 nm.

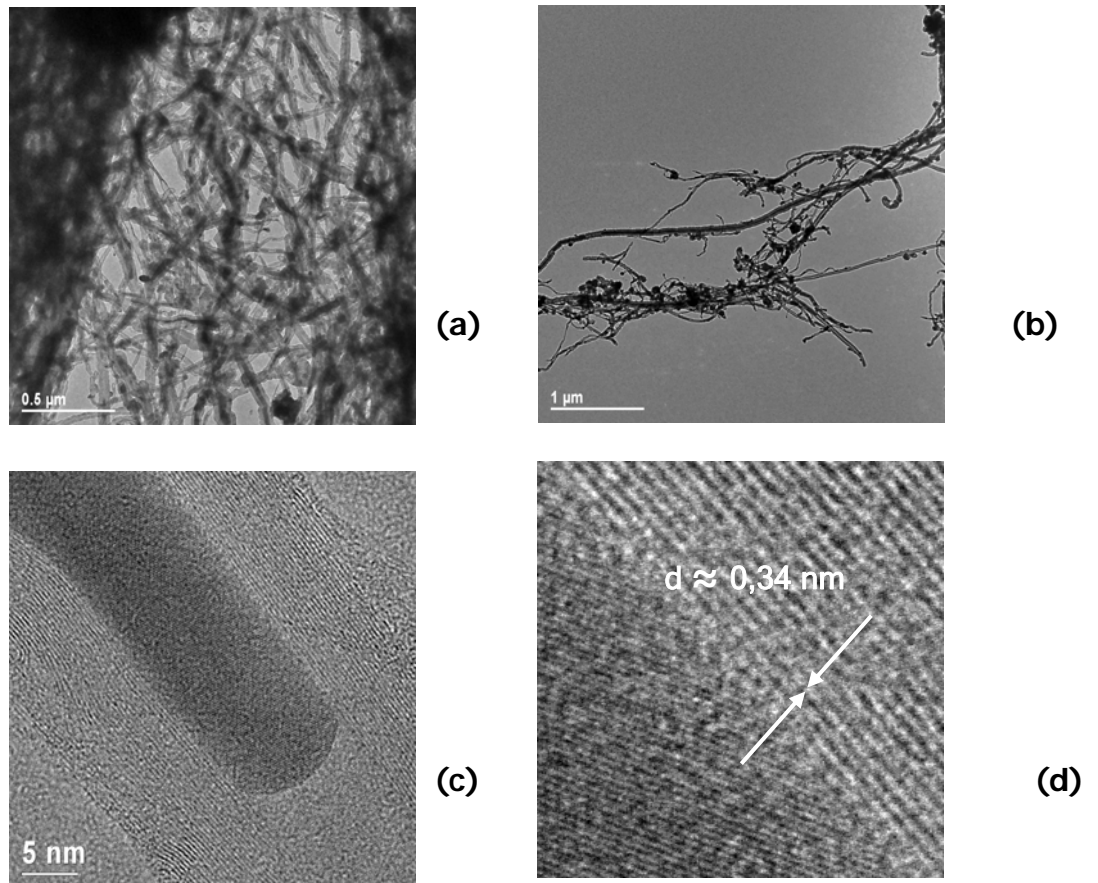


Figura 2.4 : *Imagens de TEM (a, b) e HRTEM (c, d) das amostras de MWNT [62]. A imagem (c) mostra a região interna dos nanotubos preenchida com óxido. Em (d) observa-se à ampliação da imagem (c), a qual mostra a distância característica de 0,34 nm entre grafenos em MWNT.*

2.2 Geometrias usada para os FETs e dispositivos de memória

2.2.1 Geometria tipo I - FET

Na geometria tipo I, o primeiro contato que compõe o FET é uma camada de óxido de estanho dopado com flúor, do inglês “*FTO - fluorine doped tin oxide*”, comercializado pela Flexitec - Eletrônica Orgânica Ltda, depositada sobre uma lâmina de vidro [68]. Cada lâmina passa por um processo de *litografia* para que o

FTO se molde às dimensões do dispositivo, já que as lâminas têm toda a sua superfície coberta com FTO. Esse processo consiste na corrosão do óxido usando-se pó de zinco (Zn) e ácido clorídrico (HCl). A região onde se quer o FTO é delimitada por fita teflon e protegida com esmalte. Após a secagem, retira-se a fita teflon e deposita-se Zn sobre o FTO com auxílio de um pincel umedecido em água. Usando-se uma pinça coloca-se a lâmina em uma solução de HCl e água na proporção 1:1 por alguns segundos. Após o processo de corrosão enxágua-se com água. Repete-se o processo de 4 a 5 vezes até retirar toda a camada do óxido.

Para a limpeza da lâmina utiliza-se banho ultra-sônico de 30 minutos para cada um dos seguintes solventes (trocando-se o solvente a cada 10 minutos): acetona, álcool isopropílico e água deionizada. A Figura 2.5 apresenta os passos do processo de corrosão do FTO.

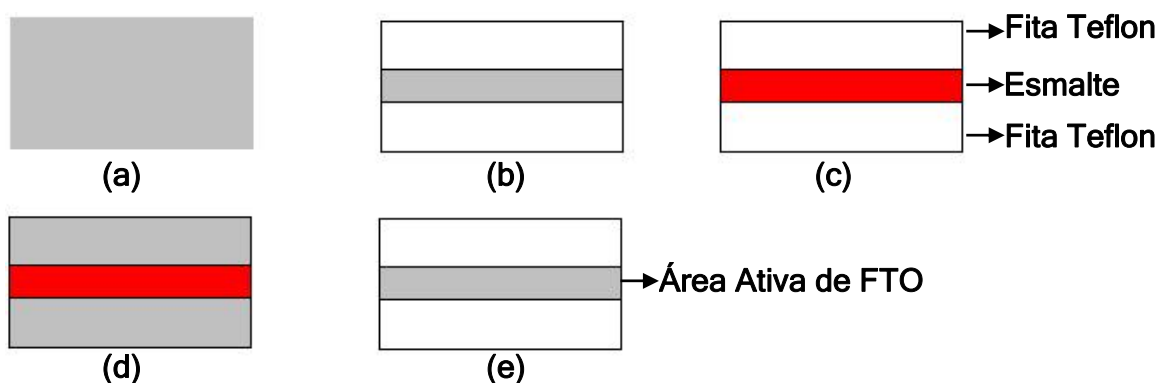


Figura 2.5 : Processo de corrosão do FTO para primeiro contato. (a) Lâmina toda coberta com FTO, (b) área delimitada com fita teflon, (c) área ativa protegida com esmalte antes da corrosão, (d) mostra da área ativa, ainda com esmalte e área de FTO a ser corroída e (e) vista superior da lâmina mostrando área de FTO após corrosão.

Após o processo de corrosão prepara-se o polímero isolante, PMMA, dissolvido em clorofórmio destilado, com concentração variando de 40 a 120 mg/mL. Usando fita teflon protege-se a área de contato e com o uso de uma pipeta micrométrica deposita-se a solução de PMMA por centrifugação sobre o substrato. Pode-se variar a espessura dessa camada de acordo com a velocidade de rotação do equipamento ou volume depositado. Pode-se também depositar diretamente sobre o FTO por gotejamento (casting), e dessa forma produzir uma camada mais espessa de isolante. O volume depositado sobre as diversas

amostras variou de 40 a 100 μL . A figura 2.6 apresenta imagem dessa etapa do procedimento.

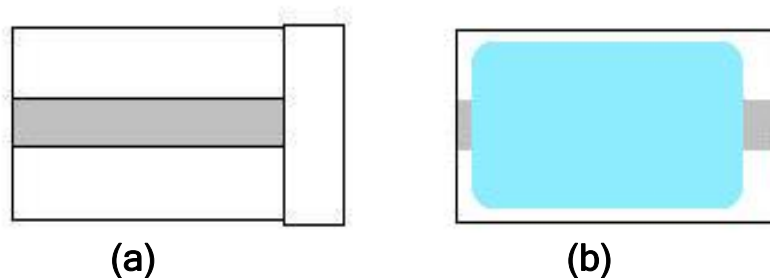


Figura 2.6: (a) área de FTO protegida por fita teflon, (b) PMMA depositado sobre camada de FTO.

Durante a fabricação dos dispositivos os dois processos foram usados, sendo que as velocidades de centrifugação variam de 600 a 1200 rpm.

Após a camada isolante, depositou-se por centrifugação o P3HT, polímero semiconductor. Dissolvido em clorofórmio destilado com uma concentração de 5 mg/mL. O volume depositado variou de 40 a 100 μL . Importante ressaltar que nessa geometria o P3HT foi depositado gelado, já que seu solvente é o mesmo usado para o PMMA, impedindo dessa forma uma ação muito agressiva sobre a camada isolante.

Um fio de cabelo que percorre toda a extensão de FTO foi fixado com fita adesiva no verso do dispositivo, criando uma máscara para abertura do canal separando o contato fonte do contato dreno. Esse fio é retirado após a evaporação dos contatos. Com essa técnica obtiveram-se canais de 66 a 120 μm .

Também se usou um filamento de ouro com canais variando de 70 a 90 μm . Deposita-se por evaporação a vácuo, através de uma máscara, os contatos de fonte e dreno. Para tal usou-se ouro ou níquel. A Figura 2.7 mostra filme de P3HT sobre o PMMA e fio usado para delimitar os eletrodos e formar o canal.

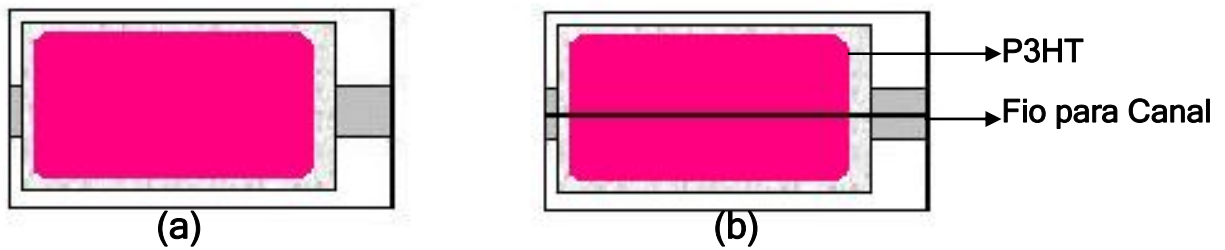


Figura 2.7: (a) P3HT depositado sobre PMMA e (b) Fio de ouro ou cabelo usado como máscara para se obter o canal entre fonte e dreno.

A Figura 2.8 mostra a geometria tipo I do FET com vista superior e lateral.

Também se utilizou o níquel como contato para a porta no lugar do FTO, sendo que o substrato ou geometria foi a mesma do dispositivo acima. Nesta etapa os dispositivos estão prontos para as medidas elétricas

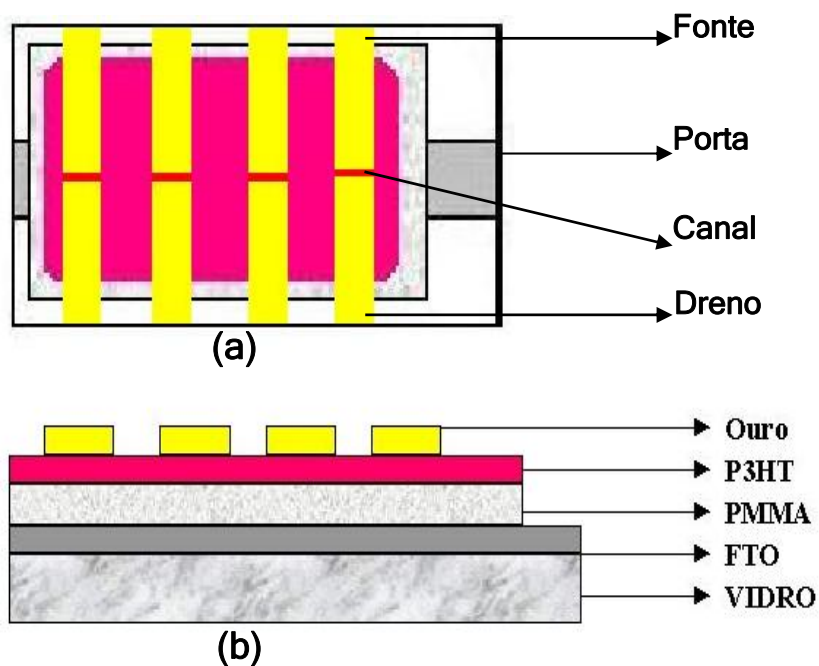


Figura 2.8 : (a) Vista superior do FET e (b) Vista lateral do FET.

2.2.2 Geometria tipo II - FET

Nessa geometria, invertemos os contatos de Fonte e Dreno, depositando-os diretamente sobre o vidro. O material utilizado para tal foi ouro e níquel. Para utilização de ouro foi necessário tratar a superfície de vidro antecipadamente, fazendo-se a deposição de uma monocamada de MPS (3-mercaptopropil trimetóxi silano) para permitir sua aderência ao substrato.

O procedimento conta com duas etapas, a primeira é a limpeza do substrato e a segunda é a silanização.

Na primeira etapa, usando-se um béquer mistura-se 10 mL de água oxigenada a 32% e 40 mL de ácido sulfúrico concentrado. Mergulham-se as lâminas de vidro nessa solução por 30 minutos. Após esse procedimento, usa-se água deionizada para lavar as lâminas, secando-as em gás nitrogênio. Após isso aplica-se tratamento térmico em estufa por 10 minutos a aproximadamente 100 °C.

Na segunda etapa, utiliza-se dois béqueres de 50 mL cada. No primeiro mistura-se 750 µL de MPS, 750 mL de água deionizada e 30 mL de álcool isopropílico. No segundo apenas álcool isopropílico. Mergulha-se a lâmina no béquer um e após no béquer dois. Em seguida secando-a com gás nitrogênio. Este procedimento deve ser repetido por três vezes. Após o procedimento descrito realiza-se um tratamento térmico em estufa a 100 °C por dez minutos [69].

Após este procedimento, o substrato está preparado para a deposição dos contatos de ouro ou níquel. O processo é o mesmo da geometria tipo I, evaporação térmica a vácuo através de máscara.

Tentou-se um processo de litografia com o microscópio de força atômica, AFM, para abertura dos canais. Tal processo consistiria em abrir os canais usando a ponta do microscópio no modo de contato.

Neste modo de operação, a ponta é arrastada sobre a superfície a uma distância menor que 1 nanômetro. Sendo a força repulsiva dominante. A constante elástica do cantilever é relativamente baixa (0,01-10 N/m) e sua deflexão estática (Δz) é mantida constante através de um circuito de realimentação. A lei de Hooke ($F = -k\Delta z$) mostra que a força entre a ponta e a amostra deve permanecer constante. O modo contato geralmente é utilizado para

amostras duras. Amostras moles como polímeros ou proteínas podem ser danificadas pela forte interação entre a ponta e a superfície analisada.

Devido à alta resolução e problemas técnicos esse processo foi substituído por outros, dessa forma utilizou-se novamente: a) fios de cabelo ou de ouro; b) lâmina de bisturi de aço carbono estéril da Wiltex[®] e; c) Nanoidentador XP da MTS System[®], do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná. Com exceção do procedimento a), os outros dependem da regulação da força utilizada durante o corte.

O nanoidentador tem resolução de carga e deslocamento melhor que $1\mu\text{N}$ e 1 nm . O processo apresenta duas operações: uma vertical, com a penetração da ponta, e outra um movimento horizontal da ponta, sobre toda extensão do contato da amostra que se quer abrir. A ponta usada foi uma Berkovich, sendo uma de suas beiradas orientada ao longo do risco, o qual foi feito com velocidade constante de $10\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. A amostra é riscada 3 vezes na mesma região. A primeira passagem a carga utilizada é de $20\ \mu\text{N}$, insuficiente para produzir deformação ou danos permanentes na amostra, mas suficiente para mapear todo perfil da superfície do contato. Na segunda passagem a carga variou de $40\ \text{mN}$ a $400\ \text{mN}$, realizando efetivamente o corte do contato. A terceira passagem, novamente com carga de $20\ \text{mN}$ é usada para novo estudo do perfil da amostra após o risco. A Figura 2.9 apresenta imagem obtida pelo nanoidentador do canal aberto em níquel evaporado sobre vidro.

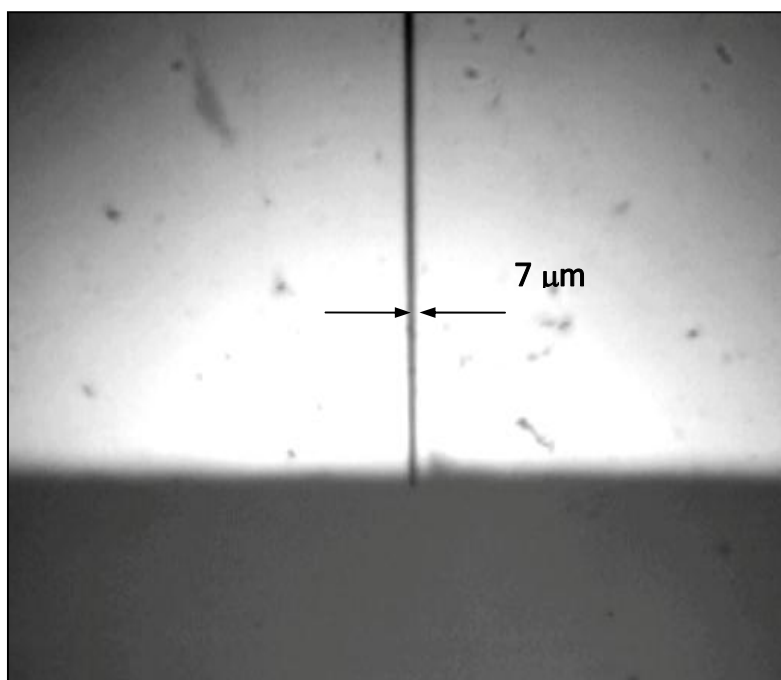
Abaixo os valores aproximados das larguras médias dos canais das inúmeras amostras montadas, de acordo com cada um dos procedimentos utilizados.

- Fio de cabelo ou de ouro: de 60 a $120\ \mu\text{m}$;
- Bisturi: de 15 a $45\ \mu\text{m}$;
- Nanoidentador: de 5 a $30\ \mu\text{m}$.

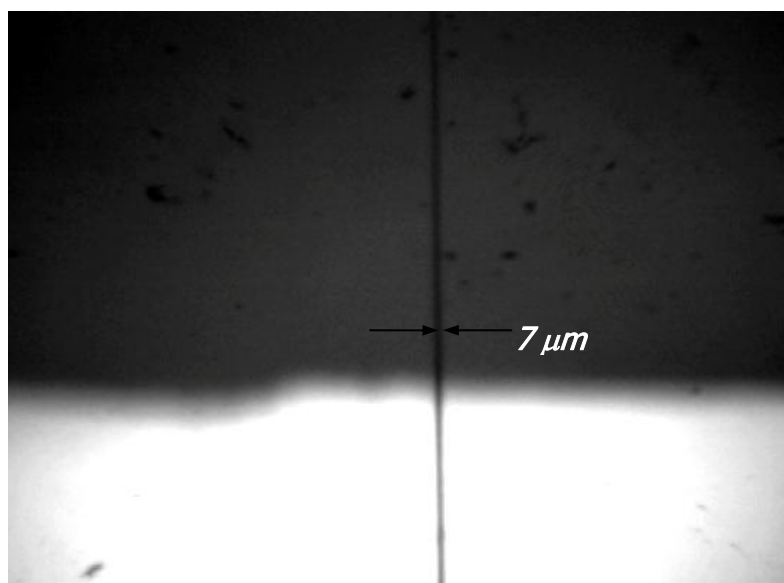
Os valores dos canais dos dois primeiros procedimentos foram obtidos com o uso do perfilômetro Dektak 3, e do terceiro o próprio equipamento realiza as medidas.

Após esta etapa, deposita-se a camada ativa de polímero P3HT sobre os canais. Para tal protege-se a parte externa dos contatos com fita teflon e utiliza-se uma pipeta micrométrica. Pode-se utilizar o processo por centrifugação (spin coating) ou por gotejamento (casting). As concentrações de polímeros e espessuras das camadas são iguais às utilizadas na geometria anterior.

Após essa etapa deposita-se a camada isolante de PMMA, também com pipeta micrométrica, por centrifugação ou por gotejamento, de acordo com a espessura da camada que se queira. Pode-se também conseguir uma superfície mais uniforme e espessa com a deposição de duas camadas de PMMA por centrifugação. As concentrações utilizadas variaram de 80 a 120 mg/mL sendo que o solvente utilizado foi a acetona, a qual não é solvente do P3HT, já que o clorofórmio atacava intensamente a camada ativa do polímero semiconductor.



(a)



(b)

Figura 2.9: *Contatos com canais abertos com nanoidentador após evaporação; (a) parte inicial do canal e (b) parte final.*

A Figura 2.10 apresenta visão superior da geometria do P3HT depositado sobre os contatos metálicos e do PMMA sobre o P3HT.

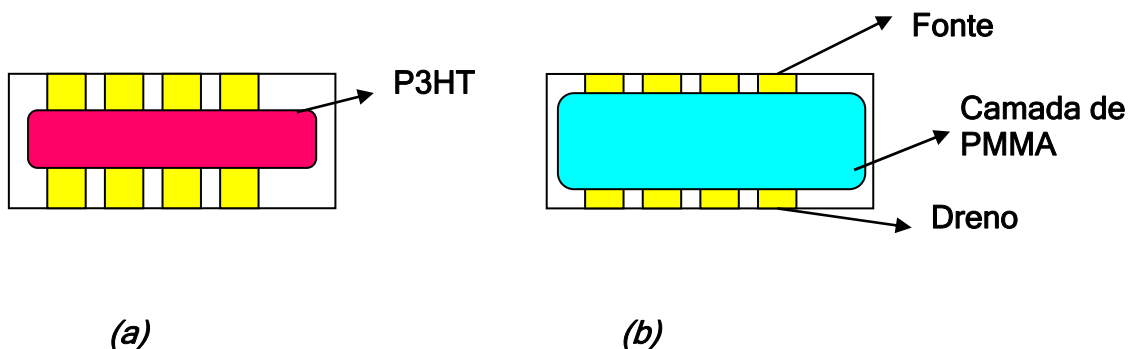


Figura 2.10: (a) Polímero depositado sobre canais do FET após a retirada da fita teflon e (b) camada isolante de PMMA sobre camada de polímero semicondutor do dispositivo.

Nesse momento, uma fina camada de ouro ou níquel é depositada, mais uma vez por evaporação a vácuo, formando-se assim o contato da porta. Muito cuidado deve ser tomado para que esse contato esteja exatamente sobre os canais do FET e que não atinja as camadas inferiores do P3HT, já que o PMMA pode apresentar fissuras, criando dessa forma regiões de curto-circuito entre a camada do metal e do semicondutor, inutilizando o dispositivo. A Figura 2.11 mostra o dispositivo pronto para as medidas elétricas de corrente (I) por tensão (V).

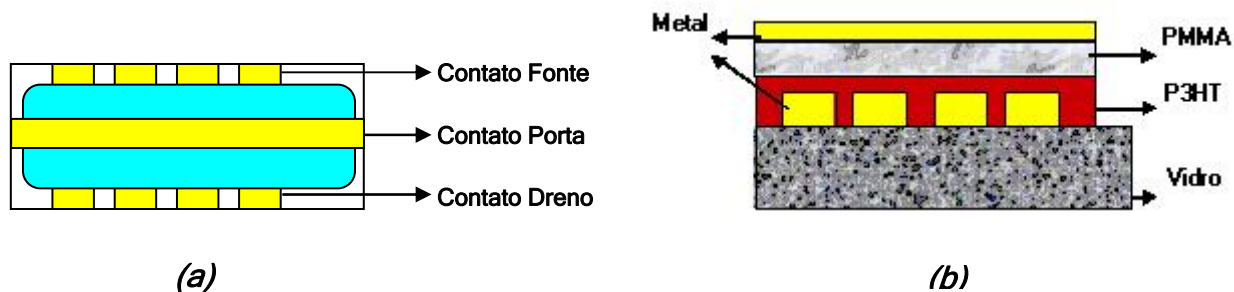


Figura 2.11: Esquema do dispositivo pronto para medidas. (a) Visão superior e (b) visão lateral.

2.2.3 Geometria tipo III - Geometria Planar

Na construção dos dispositivos utilizou-se como solvente o clorofórmio (CHCl_3) com concentração de 5 mg/mL. Para as misturas pesou-se certa quantidade de nanotubos relativamente à massa do polímero nas proporções de 1, 3, 5 e 10%. Os nanotubos foram dispersos na solução de clorofórmio e deixados em ultra-som por aproximadamente 2 horas.

Os filmes foram depositados com pipeta micrométrica por centrifugação com velocidade variando de 600 a 1000 rpm, ou por gotejamento sobre contatos evaporados termicamente de ouro ou níquel. Os canais foram riscados com bisturi ou com o nanoidentador. Sendo que suas larguras variam igualmente às dos FETs já apresentados. A Figura 2.12 apresenta uma visão lateral do dispositivo para medida elétrica.

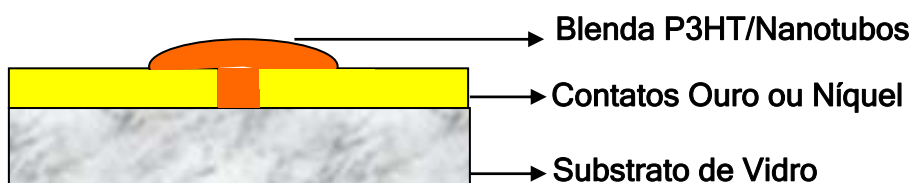


Figura 2.12: *Visão lateral do dispositivo em geometria planar usando a mistura de P3HT/Nanotubos.*

2.3 Medidas Elétricas

As curvas características, I_xV , dos FETs mostram as regiões convenientes de operação dos dispositivos. Como as suas respostas são altamente não lineares, é necessário usar métodos gráficos para encontrar o ponto de operação. Em um transistor por efeito de campo, um JFET, por exemplo, o parâmetro de controle é realizado pela tensão aplicada na porta, V_P .

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD, departamento de Física - UFPR). Duas fontes de

tensão, porta e fonte-dreno, Keithley M230 foram utilizadas, assim como um multímetro M2000 de mesma marca para medir tensão na amostra. A figura 2.13 mostra um esquema do circuito montado para as primeiras medidas IxV.

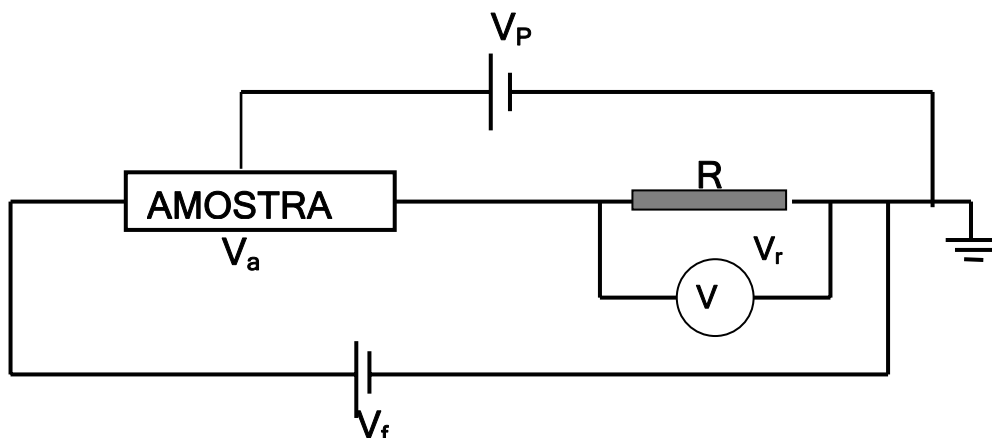


Figura 2.13 : Esquema do circuito elétrico para medidas IxV.

Um resistor é ligado em série com a amostra e sobre ele é medida a queda de tensão V_r , como resultado da aplicação de tensão da fonte V_f . Assim tem-se o valor tensão da amostra V_a , fazendo $V_f - V_r$. Para obter-se o valor da corrente elétrica que passa pela amostra, basta dividir V_r pelo valor conhecido da resistência R . Esse circuito é ligado a um computador por uma interface GPIB e programado para armazenar todos os dados, que logo em seguida são tratados em um programa gráfico e assim apresentados nas formas das curvas características IxV.

Em um segundo momento as medidas foram realizadas em um Analisador de Parâmetros Semicondutores, *4155C Semiconductor Parameter Analyser da Agilent Technologies, SPA*, do Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR, o que torna as medidas muito mais rápidas, já que o aparelho possui rotinas pré-determinadas para diversos tipos de medidas, incluindo IxV para FETs e outros dispositivos. A Figura 2.14 apresenta o analisador.



Figura 2.14: Foto do Analisador de Parâmetros Semicondutores, 4155C, da Agilent Technologies usado para medidas $I \times V$ dos dispositivos.

O aparelho apresenta assim, em seu monitor as curvas características facilitando o tratamento posterior dos dados.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em duas partes distintas, a primeira apresenta os resultados de curvas características obtidas com os transistores de efeito de campo construídos na geometria tipo I e II, e discutem-se os valores de mobilidade obtidos com o polímero P3HT usando essas geometrias.

Na segunda parte é apresentado um dispositivo construído em geometria planar usando como camada ativa o polímero P3HT e misturas deste polímero com nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro. Este apresentou um comportamento elétrico que pode ser usado em dispositivos de memória, como será discutido.

3.1 Propriedades Morfológicas do P3HT

3.1.1 Morfologia

Como visto o polímero semicondutor utilizado em nossos dispositivos é o P3HT. Este polímero apresenta uma energia de 2 eV para a banda proibida[67], e a morfologia dos filmes depositados por centrifugação de solução de clorofórmio contendo o polímero foi estudada usando o microscópio de força atômica, *AFM*. A velocidade média de rotação para a deposição foi de 800 rpm, apresentando espessura média de 50 nm, medida no perfilômetro *DekTak 3* (Veeco Instruments). A Figura 3.1 apresenta a imagem topográfica feita por um

microscópio de força atômica “AFM”, no modo dinâmico, da morfologia superficial do polímero.

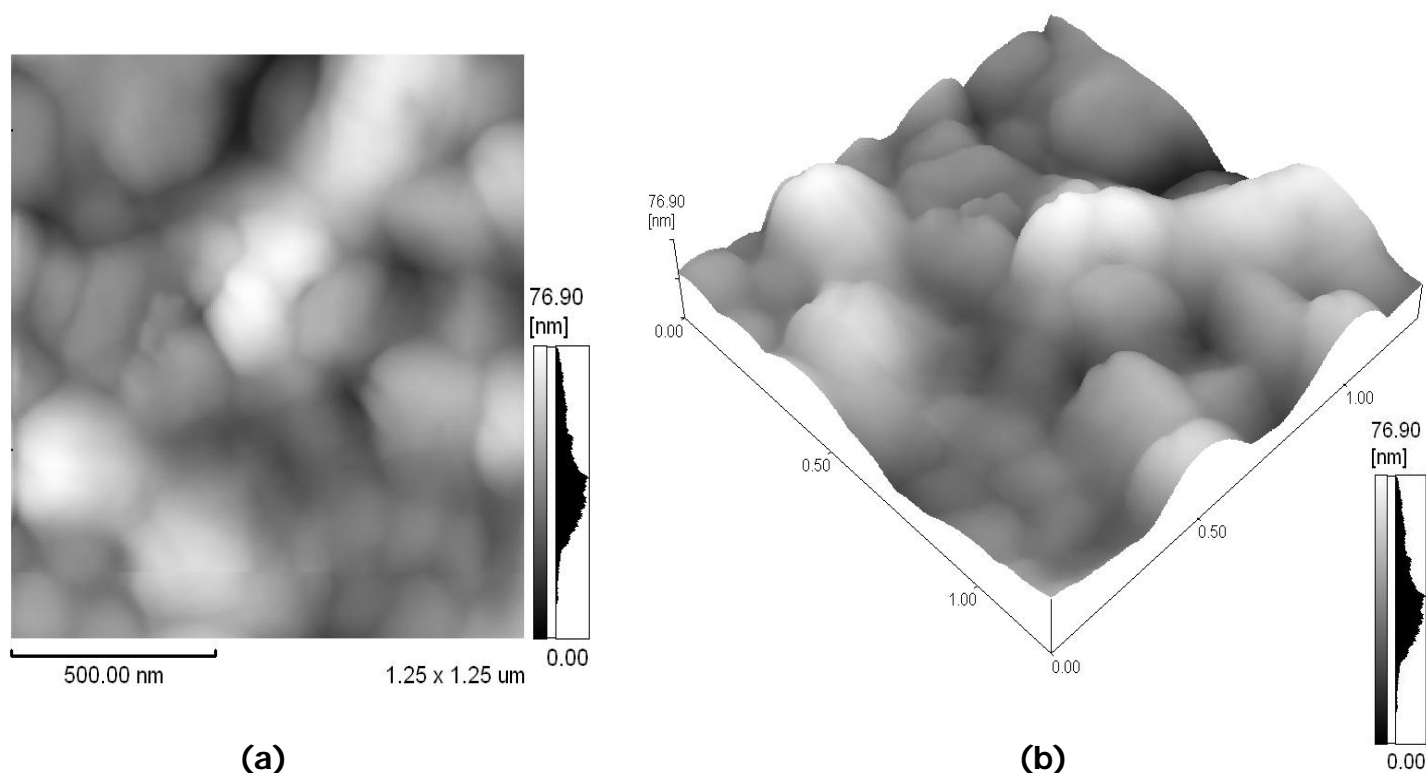


Figura 3.1: (a) *Topografia da superfície do polímero P3HT obtida por microscopia de força atômica no modo dinâmico;* (b) *Representação tridimensional. Área (1,25 x 1,25) μm. (Carla D. Canestraro)*

3.1.2 Características elétricas do FET

O estudo das propriedades elétricas dos dispositivos é feito através da análise das curvas características *corrente por tensão aplicada* ($I \times V$) nos dispositivos. Já que a maioria dos semicondutores orgânicos apresenta comportamento tipo p, suas curvas características podem ser adequadamente descritas por modelos desenvolvidos para semicondutores inorgânicos [15].

Como visto anteriormente, utilizando-se a equação (1.2) pode-se obter a mobilidade de portadores do polímero semicondutor utilizado nos dispositivos. Para tal, usando-se as curvas $I \times V$ características do FET encontra-se o valor da

corrente de saturação I_S , na região de saturação marcada no eixo vertical. A Figura 3.2 apresenta um esboço da curva utilizada para se encontrar a corrente de saturação para determinado valor de tensão aplicada à porta.

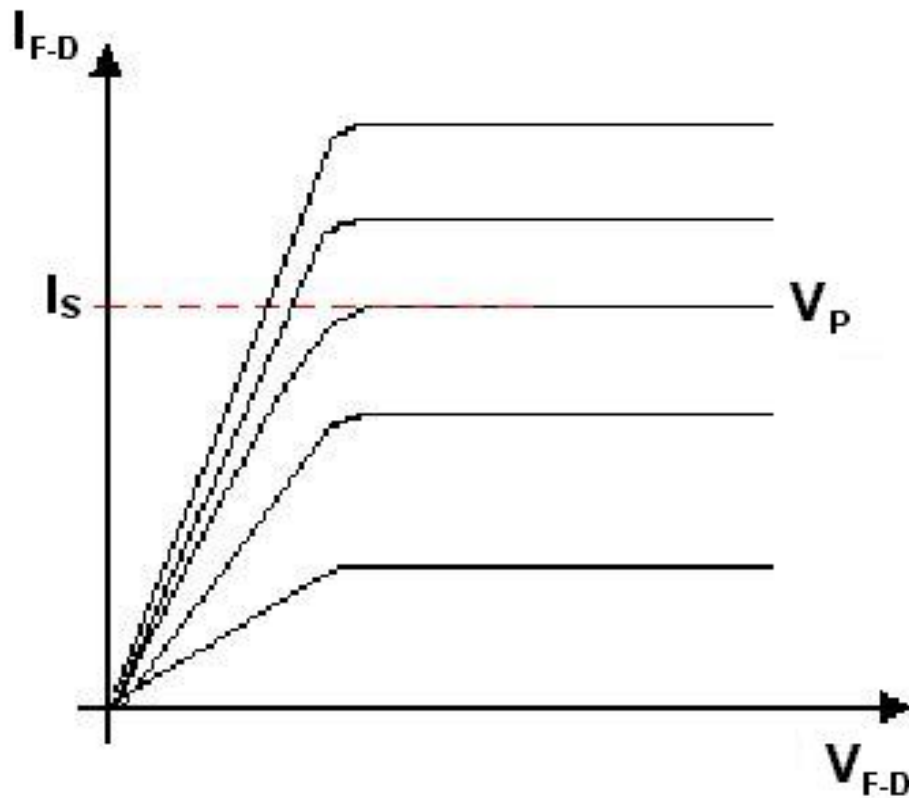


Figura 3.2: Esboço indicando a linha tracejada indicando o valor da corrente de saturação I_S para um valor da tensão de porta.

Usando-se os valores de I_S e seus respectivos valores de V_P , monta-se um gráfico $(I_S)^{1/2} \times V_P$. Extrapolando-se essa curva obtém-se no eixo horizontal o valor da tensão limiar, V_T . Usando a equação 1.3 encontra-se o valor da mobilidade μ dos portadores de carga através do coeficiente angular da reta do gráfico $(I_S)^{1/2} \times V_P$.

Encontra-se o valor da mobilidade μ em função das tensões de porta (V_P), tensão limiar (V_T), corrente de fonte-dreno I_{F-D} , comprimento e largura do canal e capacitância média da camada isolante. Abaixo a equação utilizada

$$I_{F-D} = \frac{W}{2L} \mu \cdot C_i (V_P - V_T)^2 \quad (1.3)$$

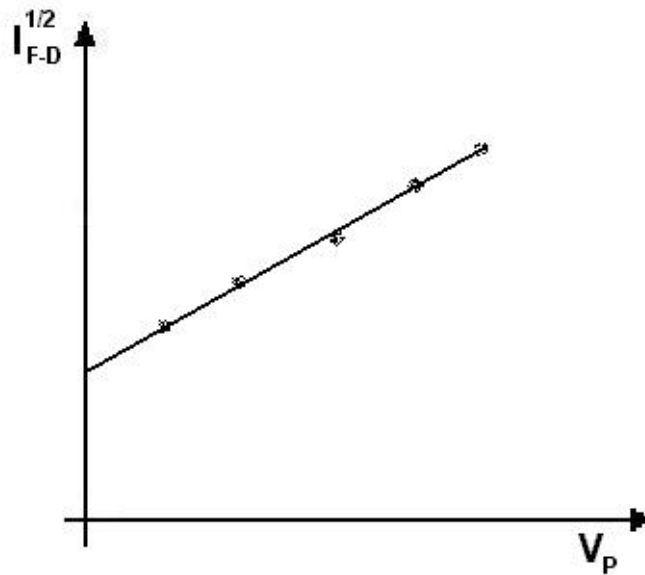


Figura 3.3: Esboço do gráfico da curva $I^{1/2}$ por V_P para encontrar o valor da tensão limiar, V_T , usada na equação da mobilidade.

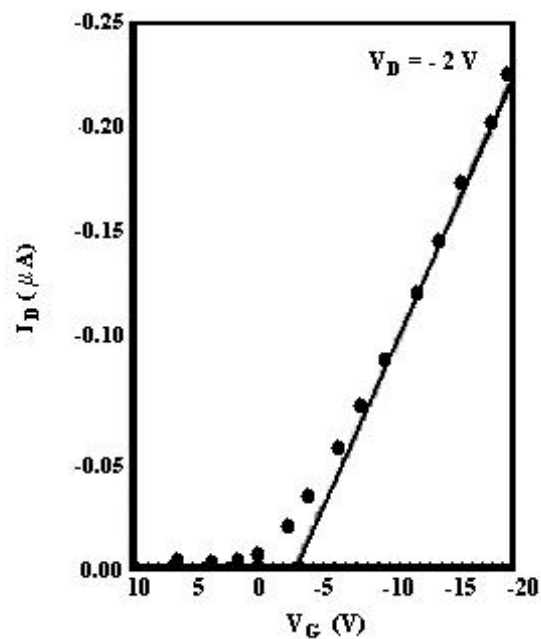


Figura 3.4 : Gráfico da curva $I_D \times V_P$ usada para equacionar o valor do coeficiente angular e encontrar o valor da mobilidade de efeito de campo a partir da equação da transcondutância no regime linear [15].

As curvas características $I \times V$ dos dispositivos nas duas geometrias são apresentadas a seguir.

3.1.3 FET Geometria Tipo I

De acordo com os dados apresentados nas curvas características dos FETs mostradas na Figura 3.5 pode-se encontrar a mobilidade de efeito de campo conforme seção 3.1.2.

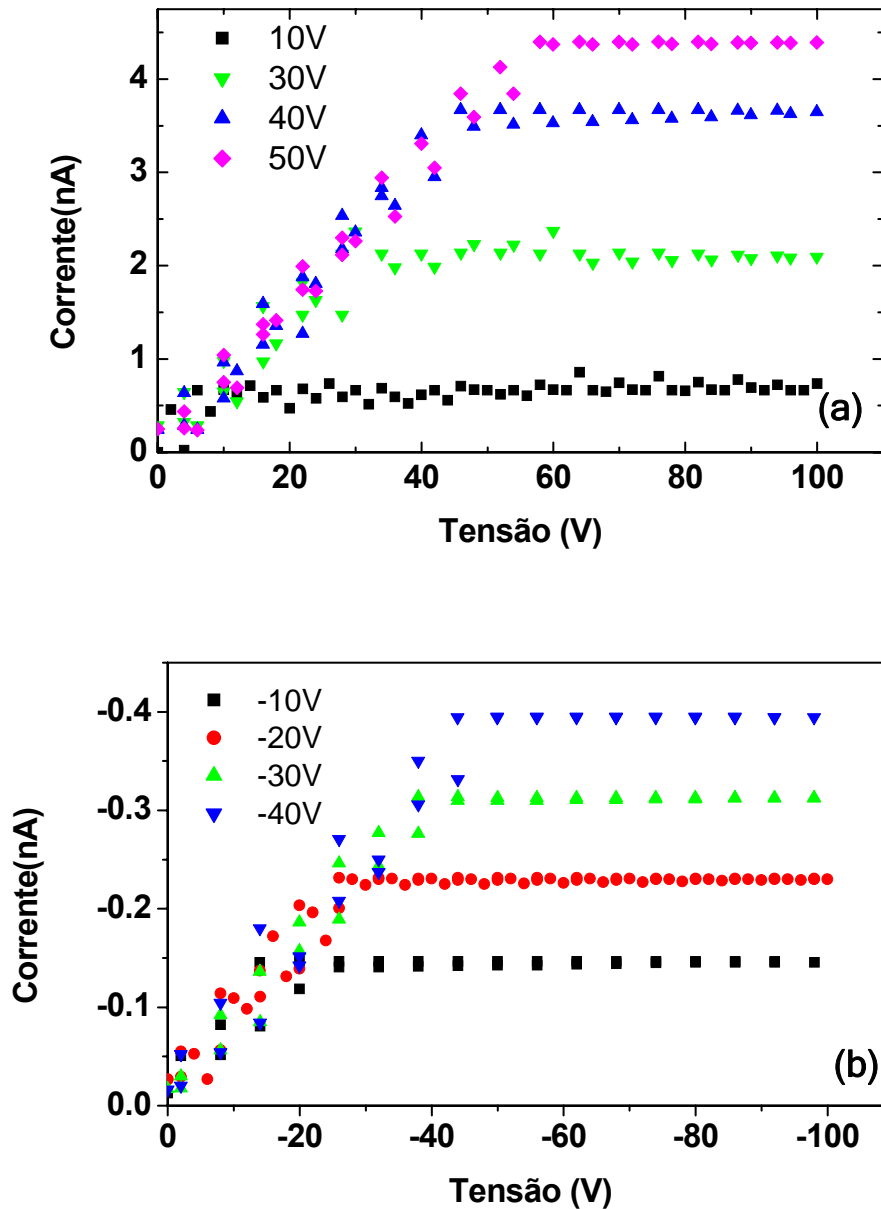


Figura 3.5: Curvas características I_xV dos FETs geometria tipo I. (a) Região de depleção, $V_p > 0$; (b) região de acumulação, $V_p < 0$. Medidas realizadas com circuito auxiliar, conforme Figura 2.14. Canal com largura média de $70 \mu\text{m}$, comprimento médio de 2 mm e capacitância média de 35 nF .

3.1.4 Curva $I_{F-D}^{1/2} \times V_P$ para obtenção da tensão Limiar

A partir dos dados da Figura 3.5 obtém-se a Figura 3.6, a qual apresenta a curva da tensão limiar para a obtenção da mobilidade por efeito de campo dos FETs na geometria tipo I.

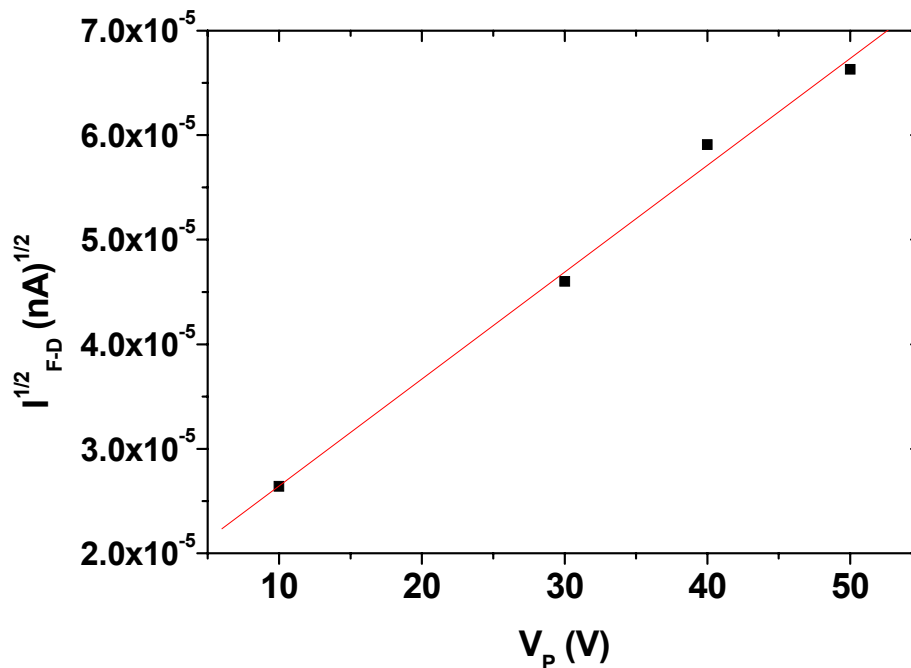


Figura 3.6: *Curvas características $I_{F-D}^{1/2} \times V_P$ para obtenção da tensão Limiar usada na equação 1.3 para obtenção da mobilidade. Regressão linear do FET tipo I na região de depleção.*

De acordo com os cálculos, o valor para tensão limiar foi de -15,87 V e mobilidade média, μ , de $1,54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. A bibliografia apresenta valores atuais de até $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [15]. Este resultado é considerado bom pela forma alternativa como os transistores são montados, que é considerado uma vantagem, pela simplicidade apresentada em todas as etapas. Estes valores foram obtidos pela fabricação dos dispositivos em atmosfera ambiente, o que causa uma rápida dopagem do polímero com oxigênio, diminuindo em poucos segundos a corrente [70]. Outro aspecto importante a ser considerado é a forma amorfa do P3HT, ao contrário do polímero regioregular apresentado na literatura [71, 72]. Também nos grandes valores do comprimento do canal do transistor, causando uma diminuição da mobilidade. Observa-se nesta geometria a região de saturação muito pronunciada nas curvas $I \times V$.

3.1.5 Fet Geometria Tipo II

Na figura 3.7 (a) e (b) apresentam-se curvas características de FETs em geometria tipo II. Os canais foram abertos com o uso do nanoidentador, sendo de cerca de $7 \mu\text{m}$ e capacitância da camada isolante cerca de 35 nF medida com o analisador de parâmetros semicondutores.

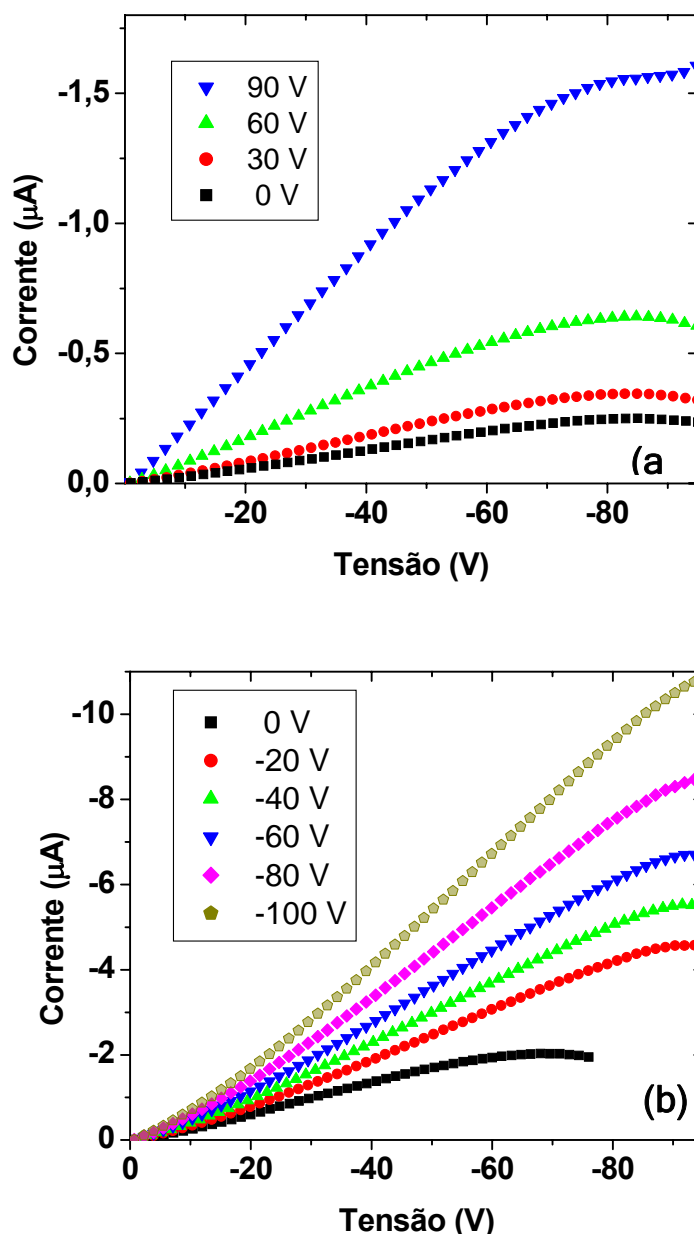


Figura 3.7: Curva características dos FETs geometria tipo II. (a) Região de depleção, $V_p > 0$. (b) Região de acumulação, $V_p < 0$. Medidas realizadas no analisador de parâmetros semicondutores 4155C, conforme Figura 2.15. Canal com largura média de $7 \mu\text{m}$, comprimento médio de 2 mm e capacitância média 35 nF .

3.1.6 $I_{F-D} \times V_P$ para obtenção da transcondutância

A partir dos dados da Figura 3.7 (b) obtém-se a Figura 3.8, a qual é utilizada para encontrar-se a transcondutância para o regime linear do FET. Como não apresenta região de saturação tão pronunciada mudou-se o método para o cálculo da mobilidade de efeito de campo.

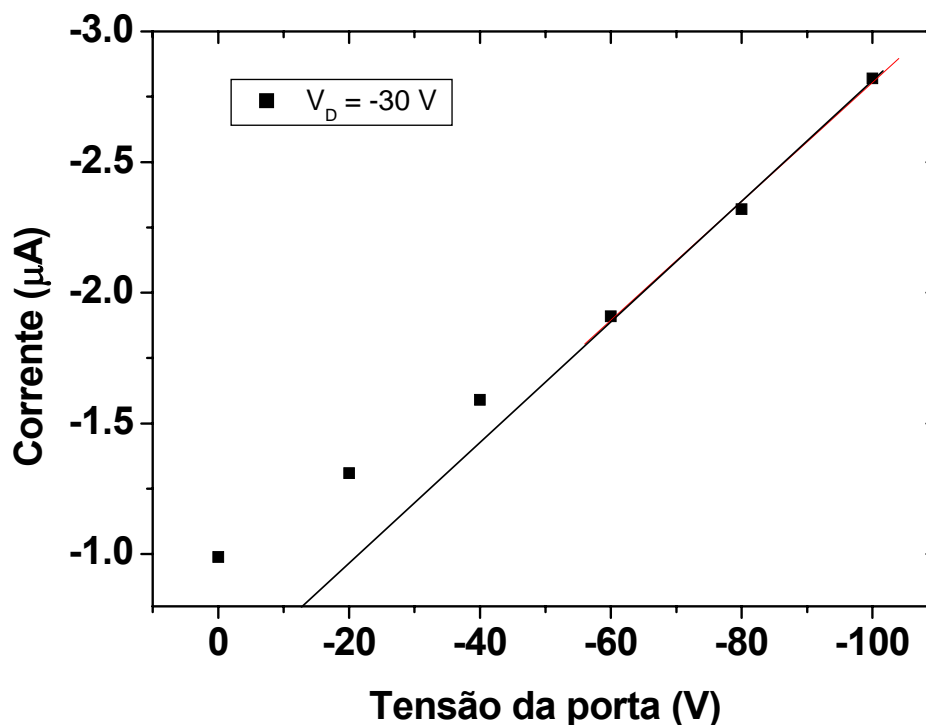


Figura 3.8: *Curvas características $I_{F-D} \times V_P$ para obtenção do coeficiente angular através da transcondutância e das medidas características do dispositivo. Apresenta-se coeficiente angular de $2,05 \times 10^{-8} \mu A/V$.*

Com os dados de corrente para uma tensão de -30 V (região linear da Figura 3.7 (b)) montou-se um gráfico $I \times V$, onde a corrente tem valores diferentes para tensões de porta aplicados, sendo constante a tensão de fonte dreno.

Usando o coeficiente angular da reta e capacitância de 35 nF, medida no analisador de parâmetros semicondutores, para a camada isolante, comprimento do canal de 2 mm, largura do canal de 10 μm e tensão de dreno igual a 30V obtém-se o valor da mobilidade de efeito de campo, $\mu = 8,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/V.s$. Este resultado é cerca de duas ordens de grandeza melhor que o apresentado na

geometria tipo I e cerca de três ordens de grandeza menor que os apresentados atualmente [15]. Apesar de não apresentar região de saturação tão pronunciada, observa-se que o modo como dispositivo foi montado apresenta algumas vantagens. Ao contrário da geometria tipo I, que apresentava canais maiores que 60 μm , os canais feitos com o bisturi apresentaram valores de até 15 μm , e os canais feitos com o nanoidentador valores de até 6 μm , ou seja, 10 vezes menor que os anteriores.

Também, o polímero semiconductor foi depositado sobre os canais e logo em seguida, o dispositivo foi levado a uma glove-box para ser protegido do oxigênio e umidade do ar, evitando parte da degradação. Neste ambiente a camada isolante de PMMA foi depositada sobre o mesmo.

A geometria FET tipo II é mais aconselhável para o uso em estudos de mobilidade em materiais orgânicos.

Desta forma, no momento das medidas, ao contrário dos dispositivos anteriores, o P3HT não está em contato com o ar. Da mesma forma, a camada isolante de PMMA protege o semiconductor no momento da deposição térmica à vácuo do contato do porta, evitando degradação do semiconductor devido a alta temperatura.

Para aperfeiçoar os dispositivos, o controle da atmosfera, com o uso de uma glove-box é necessário, bem como o uso de canais menores e camada de PMMA sobre o P3HT dando-lhe uma proteção maior, como na geometria tipo II. Um tratamento térmico após a montagem do dispositivo melhora a mobilidade dos dispositivos [73]. Também o uso de P3HT regio-regular, ao contrário do amorfo utilizado, cuidados na fabricação de camadas ativas microcristalinas e otimização das propriedades do polímero como exemplo, peso molecular, além das melhores condições do substrato [74, 75].

3.1.7 Geometria Planar - IxV do Compósito de P3HT:Nanotubos

Após a descoberta dos nanotubos de carbono [76], as pesquisas com esses materiais têm crescido grandemente, abrindo um enorme rol de possibilidades para o desenvolvimento de tecnologias em transistores [77,78], sensores [79,80] e outros. Dispositivos de memória baseados em nanotubos de carbono estão sendo apresentados nos últimos anos; por exemplo, dispositivos de memória de acesso aleatório [81], dispositivos de memória construídos com transistores de efeito de campo fabricados com nanotubos de carbono[82,83]. Entretanto é importante notar que nos dispositivos citados foca-se a exploração de propriedades isoladas dos nanotubos.

Alguns dispositivos opto-eletrônicos muito interessantes baseados em compósitos de polímeros conjugados e nanotubos de carbono foram recentemente reportados [84]. Star et. al.[85] relataram um dispositivo de memória opto-eletrônica no qual um compósito derivado de PPV e nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) são depositados entre os eletrodos de fonte e dreno de um transistor de efeito de campo. A informação em tais dispositivos é gravada opticamente e lida ou apagada eletricamente.

Foi desenvolvido neste trabalho um dispositivo baseado em um compósito de polímero conjugado e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro que apresenta um comportamento elétrico dependente das condições iniciais de polarização. Este comportamento é observado apenas quando a tensão aplicada muda de polaridade, iniciando-se em $V < 0$ e indo até $V > 0$ ou iniciando-se em $V > 0$ e indo até $V < 0$. Esta dependência de uma condição inicial tem uma notável aplicação no armazenamento de informação (célula de memória).

Os dispositivos são construídos conforme o item 2.2.3 do capítulo 2.

A Figura 3.9 apresenta as características IxV do dispositivo construído com filmes do polímero P3HT puro (Ni/P3HT/Ni) (a), e filmes da mistura de P3HT e NT de carbono preenchido com óxido de ferro (Ni/P3HT:NT/Ni)(b) apresentando comportamentos bem distintos. As medidas foram realizadas em um analisador de parâmetros semicondutores 4155 C Agilent Technologies, iniciando-se em uma tensão negativa e terminando-se em uma tensão positiva. Alterações dramáticas das curvas são observadas quando da introdução de NT de carbono preenchidos com óxido de ferro. Na curva característica do dispositivo Ni/P3HT/Ni pode-se notar um comportamento ôhmico para tensões até 30 V. Este comportamento

também foi observado para dispositivos Au/P3HT/Au. Esta curva característica é idêntica independentemente da rampa de tensão utilizada para obtê-la.

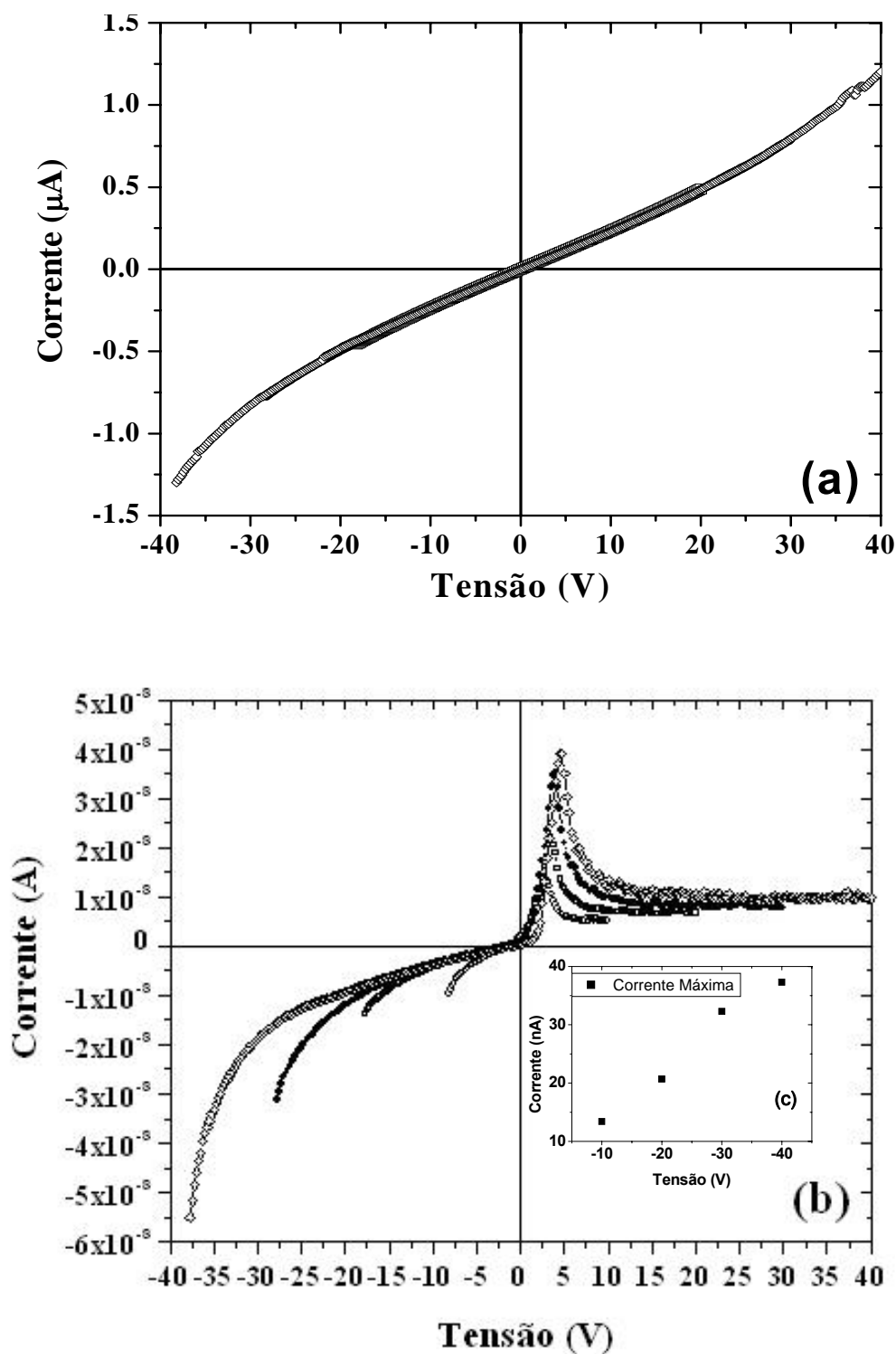


Figura 3.9: Curva característica $I \times V$ do dispositivo planar de Ni/P3HT/Ni (a), sem máximos de corrente, e Ni/P3HT:NT/Ni (b) com máximos. A distância média entre os eletrodos é de $10 \mu\text{m}$ e as tensões aplicadas são iniciadas em -10V (circulo aberto), -20V (quadrado aberto), -30V (circulo fechado) e -40V (diamante aberto). Em (c) apresenta-se a dependência dos quatro máximos de corrente em relação à tensão inicial aplicada.

Já o comportamento elétrico do dispositivo de Ni/P3HT:NT/Ni (ou ainda Au/P3HT:NT/Au) apresentou uma forte dependência em relação aos valores iniciais da rampa de tensão aplicada. Isto pode ser visto analisando o comportamento elétrico em duas situações, apresentadas na Figura 3.10, i) iniciou-se a rampa de tensão em 0 V indo até 30 V. Nota-se um comportamento crescente da corrente com a tensão. ii) na segunda situação iniciou-se a rampa de tensão em -30 V. Neste caso o comportamento da corrente com a tensão variando de 0 a 30 V é diferente daquele encontrado na primeira situação, observando-se um pico de corrente na tensão de 5 V e posterior decréscimo até um valor mínimo constante mesmo com o aumento da tensão.

Este comportamento da corrente na região de 5 V é bastante interessante demonstrando inclusive uma dependência do valor da corrente máxima (no pico) em relação a tensão inicial aplicada conforme apresentado na Figura 3.9 (c) (interna). A corrente no pico é diretamente proporcional ao módulo da tensão inicial aplicada.

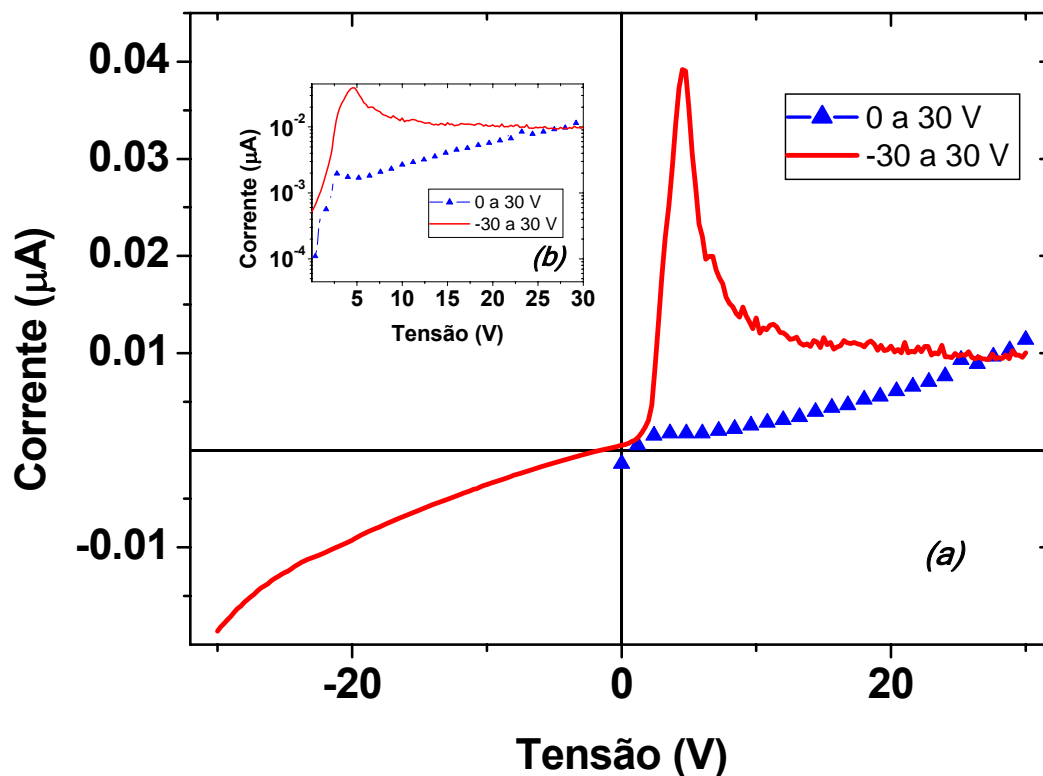


Figura 3.10: Curva $I \times V$ para geometria planar de Ni/P3HT:NT/Ni. Triângulos preenchidos com tensão inicial de zero e indo até 30 V. Linha com tensão inicial de -30 V e indo até 30 V, onde se observa região de máximo de corrente (a). Em (b) apresenta-se a curva $I \times V$ para tensão direta em escala logarítmica.

A morfologia dos filmes formados pela mistura do P3HT:NT foi estudada usando-se microscopia eletrônica de transmissão em amostras onde a solução do composto foi depositada por gotejamento em uma grade padrão de análise. A Figura 3.11 mostra essa morfologia onde é possível verificar que os nanotubos de carbono estão imersos em uma matriz polimérica envoltos com um filme de polímero. O modelo estrutural de composto de P3HT/NT formando uma rede de nanotubos envoltos ao polímero é aceito para diferentes compostos [86, 87].

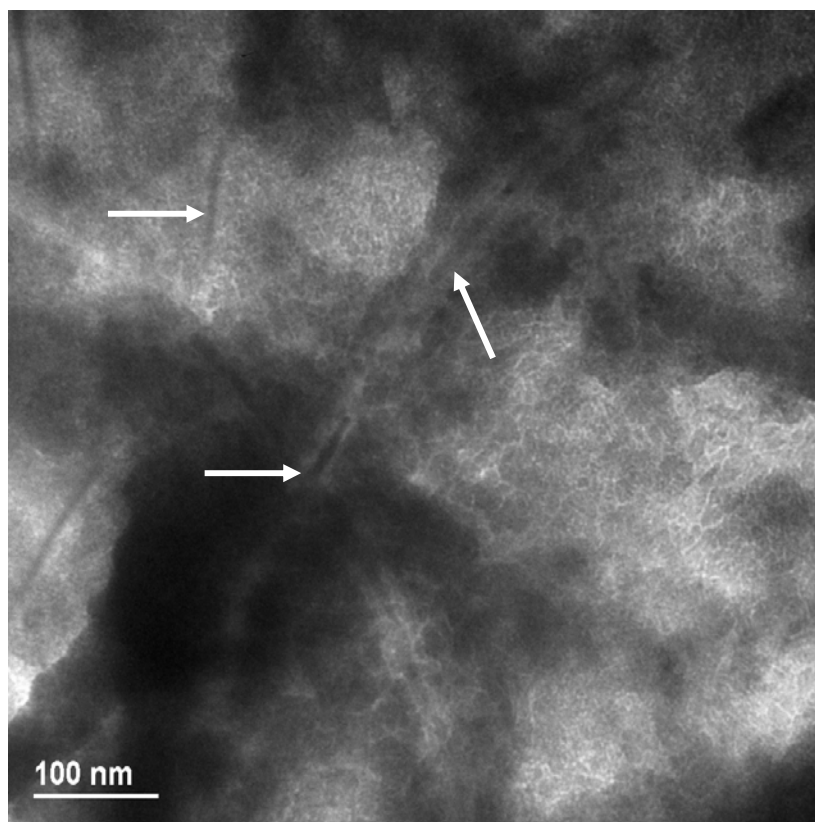


Figura 3.11: *Imagem de microscopia de transmissão do compósito de P3HT e NT. As indicações são nanotubos de carbono imersos em P3HT. Observa-se que os mesmos estão envoltos pelo polímero.*

Supõe-se que o transporte de cargas entre os eletrodos planares se dá injetando-se portadores de carga no P3HT e transferindo-as aos nanotubos imersos no polímero. A transferência de cargas de polímeros semicondutores aos nanotubos de carbono ocorre e, nesta mistura em particular, foi observado tal efeito em estudos de dispositivos fotovoltaicos [84].

Sendo assim, sugere-se que ocorra o acúmulo e liberação de cargas dependendo do campo aplicado. Este acúmulo de cargas nos nanotubos pode se dar devido à troca de estados de oxidação no óxido de ferro presente no interior dos nanotubos.

A intensidade da corrente no pico máximo não se explica totalmente apenas pelo acúmulo de cargas e posterior liberação a partir de uma tensão limiar. A carga acumulada modifica a resistividade do compósito de modo a aumentar a corrente total observada. O fato de a corrente praticamente se estabilizar em um valor final também corrobora estas afirmações: um modelo que considere apenas o acúmulo de cargas e sua posterior liberação levaria o

dispositivo a recuperar sua condição inicial de uma corrente crescente com a tensão após o pico (comportamento sem as cargas acumuladas).

Partindo da hipótese de que as cargas se acumulam no óxido de ferro presente dentro dos nanotubos de carbono, realizaram-se testes em dispositivos similares usando os mesmos parâmetros anteriores, mas com a camada ativa contendo o polímero P3HT e nanotubos vazios. A Figura 3.12 apresenta os resultados da curva característica de $I \times V$. Nesses dispositivos não foi observado o máximo de corrente na região positiva de tensão. As curvas características $I \times V$ são semelhantes às aquelas apresentadas pelo polímero semicondutor (P3HT) apenas com um aumento da condutividade. Esta diferença de comportamento reforça a suposição de que as cargas se acumulam no óxido de ferro.

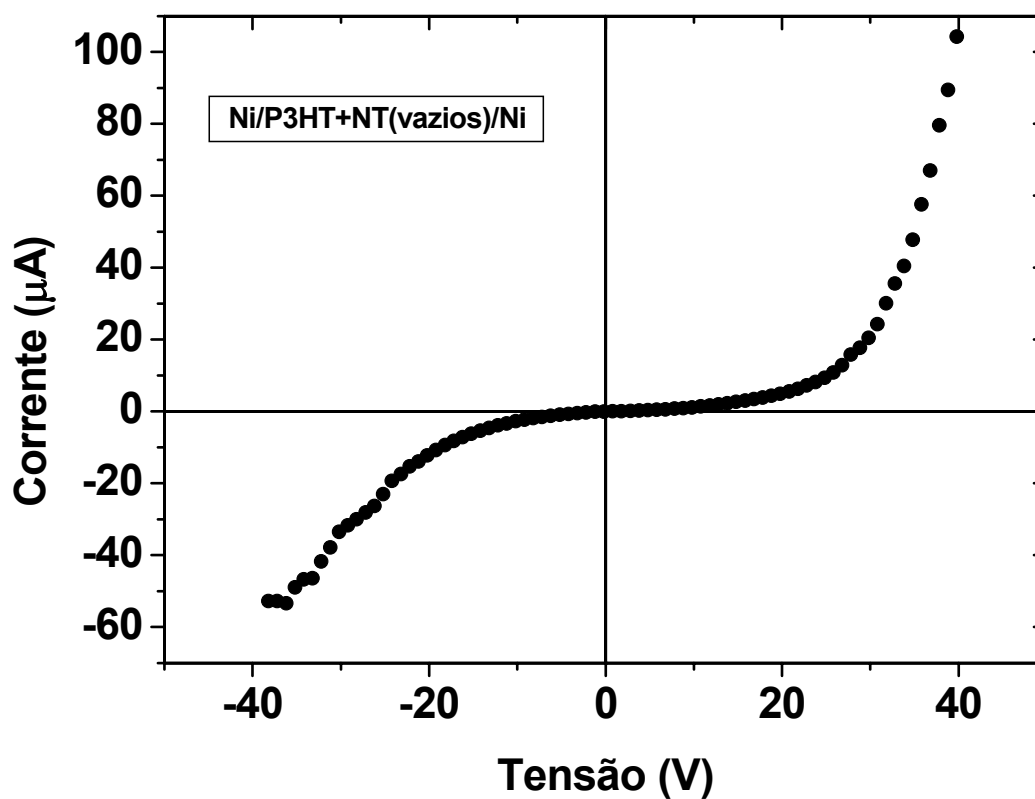


Figura 3.12: Curva característica do dispositivo planar de Ni/P3HT:NT (vazios)/Ni. Curva iniciando em -40 V e indo até +40 V. Apesar de assimétrica, não se observa região de máximo de corrente em tensão positiva. Dispositivo com características iguais aos anteriores apresentados.

A fim de auxiliar na compreensão do comportamento do dispositivo construído foi desenvolvido um modelo elétrico baseado no comportamento da parte positiva das curvas características $I \times V$.

Este modelo foi elaborado segundo as seguintes observações:

- 1) o pico de corrente no lado positivo das curvas $I \times V$ aparece apenas se o dispositivo foi inversamente polarizado anteriormente;
- 2) a altura do pico depende da tensão inicial negativa aplicada;
- 3) para valores positivos de tensão aplicada no dispositivo a corrente cresce inicialmente com o quadrado da tensão aplicada;
- 4) a corrente alcança um valor máximo e inicia uma rápida queda diminuindo seu valor e, eventualmente, estabilizando em uma corrente constante;
- 5) a corrente final não depende da tensão aplicada, mas sim da tensão reversa inicial.

O modelo proposto tem um acumulador de carga representado pelos capacitores C_1 e C_2 . Uma fonte de tensão V_r que representa uma tensão final residual. Uma fonte de corrente I_{F-D} com valores dependentes da tensão de controle V_C , tensão de fonte e dreno, V_{F-D} . E dois resistores R_1 e R_2 .

A fonte de corrente deste modelo apresenta um comportamento semelhante a de um transistor de efeito de campo convencional. Nos FETs a corrente na região linear também chamada de região de tríodo é dada por [1]:

$$I_{F-D} = \frac{\mu C}{L^2} [(V_{F-P} - V_T)V_{F-D} - \frac{1}{2}V_{F-D}^2] \quad (3.1)$$

e na região de saturação por

$$I_{F-D} = \frac{\mu C}{2L^2} (V_{F-P} - V_T)^2 \quad (3.2)$$

onde V_{F-P} é a tensão de fonte e porta, V_T é a tensão limiar, V_{F-D} é a tensão de fonte e dreno, I_{F-D} é a corrente de fonte e dreno e k é uma constante que representa a parte constante das equações. A figura 3.13 apresenta a curva $I \times V$ normalizada do modelo proposto e dos dados obtidos com o dispositivo.

Este modelo representa a parte positiva da curva já considerando uma carga inicial acumulada nos capacitores C_1 e C_2 . Esta carga inicial acumulada durante o ciclo inverso de polarização do dispositivo define uma tensão de controle, V_C , que por sua vez controla a fonte de corrente I_{F-D} .

Um aumento de tensão V_{F-D} provoca um correspondente aumento de I_{F-D} que tende a dissipar o acúmulo de carga nos capacitores via R_1 . Desta forma, o capacitor diminui um pouco a carga acumulada, diminuindo assim a corrente I_{F-D} (devido a redução da tensão V_C). A carga perdida nesse momento é suficientemente pequena para ser compensada pelo aumento em V_{F-D} . A corrente I_{F-D} varia linearmente com a tensão V_C e quadraticamente com a tensão V_{F-D} até a corrente de saturação.

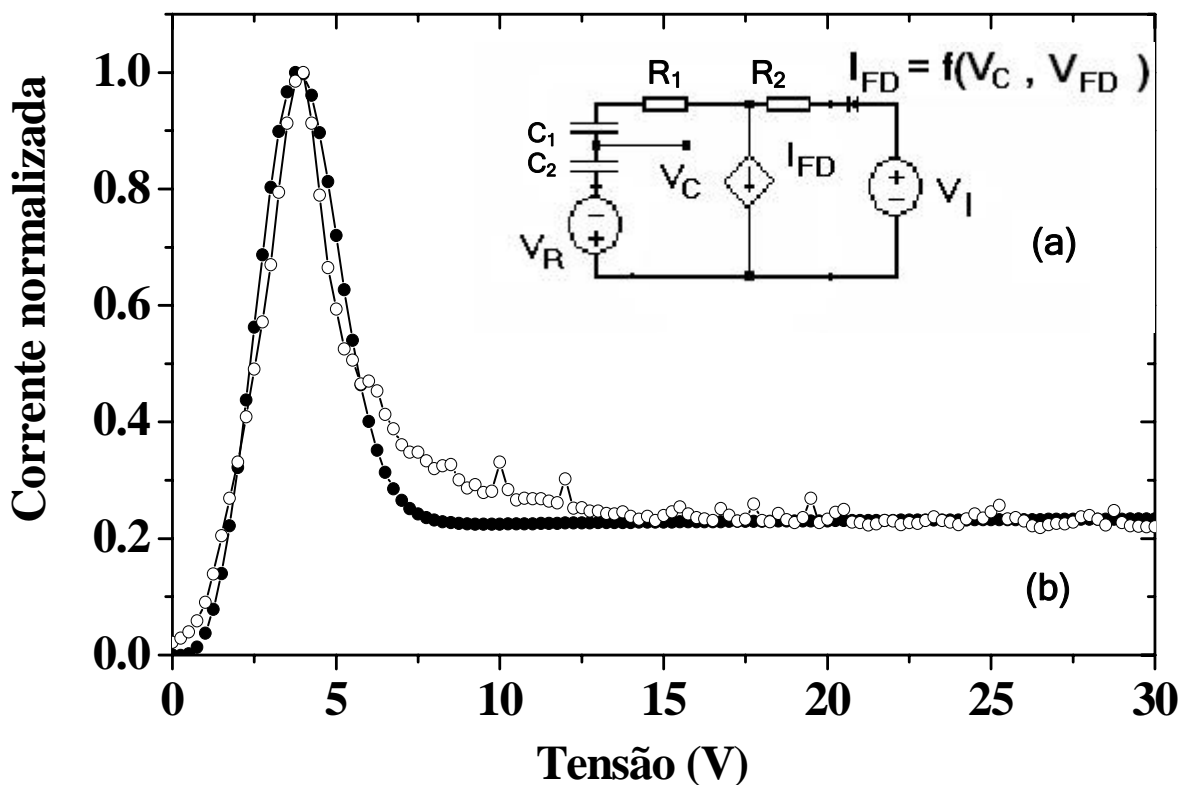


Figura 3.13: *Circuito elétrico usado para modelar o pico de corrente para tensão direta (a). Curva $I \times V$ normalizada da figura 3.9b (círculos abertos) e para o resultado da simulação (círculos fechados).*

Haverá um ponto onde V_C terá caído diminuindo I_{F-D} de modo que esta corrente não seja mais compensada pelo aumento de V_{F-D} . Assim, o capacitor se descarrega rapidamente diminuindo ainda mais a corrente I_{F-D} .

Quando o capacitor estiver totalmente descarregado haverá ainda uma tensão residual que sustenta a corrente final I_{F-D} . Acredita-se que essa tensão residual é causada por uma limitação na descarga do capacitor, talvez devida a

uma barreira de potencial limitando a tensão de controle a um valor mínimo. Este comportamento é representado no modelo, como uma fonte de tensão V_r . Comparando as respostas do circuito simulado com as medidas do dispositivo pode-se considerá-las boas o suficiente para descrever o comportamento elétrico do mesmo.

Dessa maneira o dispositivo Ni/P3HT:NT/Ni apresenta um comportamento elétrico que pode ser utilizado para armazenar informações, um dispositivo de memória. Esse dispositivo, uma célula de memória, possui o processo de gravação em tensão reversa e a leitura na tensão direta, por exemplo, gravação $V < 0$ e leitura $V > 0$. Note-se aqui que reverso e direto só tem sentido no processo de gravação e leitura, pois o dispositivo é simétrico e se aplicarmos uma rampa de tensão iniciando em 20 V indo até -20 V o pico de corrente (negativa neste caso) estaria visível em -5 V. Um aspecto importante deste tipo de dispositivo é a volatilidade, a qual determina-se pelo tempo no qual a memória retém a informação gravada. Realizou-se um experimento simples para determinar esse aspecto, no qual o processo de gravação ocorreu com aplicação de tensão igual a -10 V durante alguns segundos e mediu-se a corrente por alguns minutos aplicando-se uma tensão positiva acima de 5 V. A corrente elétrica no dispositivo permaneceu na mesma magnitude. Um aspecto importante é a razão entre a corrente máxima (no pico) e corrente, na mesma tensão, sem o pico (iniciando em tensão zero). Estas duas correntes podem definir as informações binárias “0” e “1” ou condição “ON” e condição “OFF”. Quanto maior a razão entre I_{p0} e I_{n1} mais fácil será distinguir estas duas situações. Esta razão para o dispositivo apresentado na Figura 3.10 é da ordem de 20 vezes.

O dispositivo permite gravar vários níveis e não apenas uma informação binária do tipo “ON” e “OFF” simplesmente modificando a tensão de gravação (tensões iniciais), ver Figura 3.9 (c). O número de níveis possíveis dependerá da capacidade em diferenciá-los apresentada pelo circuito de leitura.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

4.1 Transistores de Efeito de Campo

Esta forma alternativa para a construção de transistores de efeito de campo mostrou-se promissora pois apesar de diferente dos inorgânicos ou dos que usam óxido de silício como camada isolante, apresentou resultados a serem considerados. Os dispositivos de P3HT, PMMA e contatos de ouro e níquel, nas duas geometrias apresentadas tem comportamento qualitativo parecido com a teoria mostrada para FETs. As curvas características I_xV mostram boa região de saturação e de triodo (geometria tipo I), também nos dois modelos observa-se grande efeito de campo para diferentes valores de tensão de porta.

Geometria tipo I

O uso do PMMA como camada isolante apresenta resultados promissores. A concentração do polímero dissolvido em clorofórmio deve atingir um ponto ideal no qual a camada não se mostre demasiada rugosa, prejudicando a deposição do semicondutor e dos contatos metálicos. Neste trabalho utilizaram-se concentrações que variaram de 40 mg/ml a 120 mg/ml, sendo que os melhores resultados para a camada dielétrica foram de 80 mg/ml depositados com uma frequência de 600 rpm no spin-coater.

Os canais nessa geometria mostraram comprimentos de aproximadamente 60 μm , valores considerados altos, ao contrário da geometria tipo II.

Geometria tipo II

O uso do níquel como contatos é mais indicado devido sua melhor aderência sobre o substrato de vidro. Usando-se ouro para contato, o substrato precisa ser preparado (silanização).

O uso do nanoidentador para abertura dos canais acarreta uma diminuição de até 10 vezes no seu comprimento, facilitando a medida da corrente elétrica. Nesta geometria, o semicondutor está protegido do ar pela camada de PMMA,

umentando a vida útil do dispositivo e melhorando os resultados das medidas. Devido a isso, a mobilidade média obtida na geometria tipo II é cerca de 2 ordens de grandeza melhor que a apresentada na geometria tipo I.

De acordo com os resultados anteriormente apresentados, os dispositivos mostram boas condições para medidas de mobilidade em diferentes semicondutores orgânicos. Algumas considerações devem ser feitas para aumentar a eficiência dos mesmos:

- mantendo-se essa arquitetura, a qualidade do canal é maior quando o mesmo é feito usando-se apenas o nanoidentador. Sua direção, espessura e corte são constantes;
- utilizando-se atmosfera controlada (glove box) durante a deposição do P3HT, evitando-se a degradação do polímero, a mobilidade deverá apresentar valores de mesma ordem de grandeza da bibliografia [15];
- aplicando-se tratamento térmico em vácuo, após a deposição do semicondutor, aumenta-se a eficácia dos dispositivos;
- controlando-se (espessura e velocidade), na deposição térmica em vácuo, dos contatos metálicos, aperfeiçoa-se a arquitetura dos dispositivos.

4.2 Células de Memória

Constroem-se facilmente dispositivos de memória por solução de P3HT e nanotubos de carbono depositados entre contatos de níquel, nos quais os processos de gravar, ler e apagar são realizados eletricamente.

A construção dos dispositivos baseia-se em uma rede de nanotubos de carbono dentro de uma massa polimérica. Sugere-se que o transporte de cargas é baseado na transferência de cargas do polímero aos nanotubos de carbono preenchidos com ferro e óxido de ferro e destes ao polímero [84]. O processo ainda está em análise, mas sugere-se que exista uma mudança de estado do óxido de ferro e este, desta forma, acumule cargas.

Dispositivos similares foram construídos com nanotubos de carbono vazios, sem ferro ou óxido de ferro. A investigação das curvas $I \times V$ mostrou simetria nas tensões reversa e direta, assim como o ocorrido em polímero puro.

O circuito eletrônico usado na simulação reproduziu os picos de corrente encontrados nas curvas $I \times V$ dos dispositivos formados pela blenda de P3HT e NT. Considera-se o dispositivo como resultado de uma combinação de um transistor de efeito de campo, com estrutura formada por nanotubos de carbono organizados no filme de polímero, combinado com capacitores e resistores.

Dada a complexidade das curvas $I \times V$ da célula de memória, apresenta-se como sugestão a necessidade da realização de maiores experimentos com os dispositivos e aperfeiçoamento do modelo elétrico, o que abre um leque de possibilidades para trabalhos futuros.

Apêndice A

Resumos publicados e participações em eventos nacionais e internacionais durante a realização do mestrado.

1. 13^o International Congress on Thin Films / 8^o International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures

Realizado de 19 a 23 de junho de 2005, em Estocolmo - Suécia

Título do Trabalho: Electrical and morphological properties of carbon nanotubes and conjugated polymers composites.

Autores: Roman, Lucimara Stolz, Possagno, Ricardo, Canestraro, Carla D., Schnitzler, Mariane C., Oliveira, Marcela M., Lipiinsky, Carlos M., Zarbin, Aldo J. G..

2. XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada

Realizado de 10 a 14 de maio de 2005, em Santos, SP - Brasil

Título do Trabalho: Investigação de Propriedades Elétricas de Compósitos de P3HT e Nanotubos de Carbono Usando Amostras em Geometria Planar e Fets

Autores: Ricardo Possagno, Mariane Cristina Schnitzler, Marcela M. Oliveira, Aldo J. Zarbin, Carlos Maurício Lipiinsky, Lucimara Stolz Roman

3. I WorkShop Reman

Realizado de 28 a 30 de abril de 2005, em Salvador, BA - Brasil

Título do Trabalho: Características Eletrônicas de Compósitos Orgânicos de P3HT e Nanotubos de Carbono em Geometria Planar e FETs.

Autores: Ricardo Possagno, Mariane Cristina Schnitzler, Marcela M. Oliveira, Aldo J. Zarbin, Carlos Maurício Lipiinsky, Lucimara Stolz Roman.

4. International Workshop on Spintronics and Nanomagnetism

Realizado de 3 a 5 de novembro de 2004, Curitiba, PR - Brasil

Título do Trabalho: Charge mobility values of organic composites of polythiophene and carbon nanotubes in thin field effect transistors.

Autores: Ricardo Possagno, Mariane Cristina Schnitzler, Lucimara Stolz Roman, Aldo José G. Zarbin.

5. Brazilian MRS Meeting 2004 -III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais

Realizado de 10 a 13 de outubro de 2004, em Foz do Iguaçu - PR - Brasil

Título do trabalho: Charge Mobilities Values of Organic Materials in the Field Effect Transistors.

Autores: Ricardo Possagno, Fernando Nadal, Lucimara S. Roman.

6. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada

Realizado de 04 a 08 de maio de 2004, em Poços de Caldas, MG - Brasil

Título do trabalho: Construção de Transistores de Efeito de Campo e seu uso no Estudo de Propriedades Elétricas de Materiais Orgânicos.

Autores: Ricardo Possagno, Lucimara S. Roman.

7. Brazilian MRS Meeting 2004 -II Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais

Realizado de 26 a 29 de outubro de 2003, no Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Título do trabalho: Charge Mobilities Values of Organic Materials in the Field Effect Transistors.

Autores: Ricardo Possagno, Lucimara S. Roman.

8. Título do Artigo: Memory devices based on a mixture of carbon nanotubes and conjugated polymer. *Submetido*.

Autores: Ricardo Possagno, Mariane C. Schnitzler, Paulo C. Roman, Marcela M. Oliveira, Carlos M. Lepiensky, Aldo J. G. Zarbin, Lucimara S. Roman.

9. Patente Requerida: PI 0404984-5, relativa a "Dispositivos de Memória Construídos de Polímeros Orgânicos e Nanotubos de Carbono", apresentado ao INPI em 24 de setembro de 2004.

Referências Bibliográficas

- [1] S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, 2ª Ed, Editora Livraria da Física, 2004.
- [2] J. E Lilienfeld, US Patent 1745175 (1930).
- [3] G. Horowitz, *Adv Materials* **10**, nº 5 (1998).
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2ª Ed, Wiley, New York, 1981.
- [5] D. Kahng, M. M. Atalla, *IRE Solid-State Devices Research Conference*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburg, PA (1960).
- [6] D. F. Barbe, C. R. Westgate, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2679 (1970).
- [7] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983).
- [8] H. Koezuka, A. Tsumura, Y. Ando, *Synth. Met.* **18**, 699 (1987).
- [9] P. S. Barker, A. P. Monkman, M. C. Petty, R. Pride, *Circuits Devices Syst.* **2**, 144 (1997).
- [10] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *Solid State Com.* **4**, v. 72, 381 (1989).
- [11] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1 (1995).
- [12] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 26 (1996).
- [13] W. Geens, D. Tsamouras, J. Poortmans, G. Hadziioannou, *Synth. Met.* **122**, 191 (2001).
- [14] G. Horowitz, F. Deloffre, R. Garnier, R. Hajlaoui, M. Hmyene, A. Yassar, *Synth. Met.*, **54**, 435 (1993).
- [15] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Maseo, *IBM Journal of Research and Development.* **45**, 1 (2001).
- [16] W. B. Choi, B-H. Cheong, J. J. Kim, J. Chu, E. Bae, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 1 (2003).
- [17] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris, *Nano Lett.* **1**, 453 (2001).
- [18] X. Liu, C. Lee, C. Zhou, J. Han, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3329 (2001).
- [19] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).
- [20] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **289**, 94 (2000).
- [21] C. K. Chiang, C. R. Finche, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Lois, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).

-
- [22] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colanere, A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- [23] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Metals* **99**, 243 (1999).
- [24] C. Qiu, H. Chen, M. Wong, H. S. Kwok, *Synth. Metals* **140**, 101 (2003).
- [25] Q. Xu, J. Ouyang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett* **83**, 23 (2003).
- [26] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **265**, 1684 (1994)
- [27] L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3557 (1999).
- [28] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1966).
- [29] F. Hide, M. Diaz-Garcia, B. Schwartz, M. Andersson, P. Qibing, A. J. Heeger, *Science* **273**, 1833 (1996).
- [30] L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Materials* **10**, 774 (1998).
- [31] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **78**, 4510 (1995)
- [32] M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **395**, 257 (1998).
- [33] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Func. Materials* **11**, 15 (2001).
- [34] R. M. Q. Mello, E. C. Azevedo, A. Meneguzzi, M. Aguiar, L. Akcelrud, I. A. Hümmelgen, *Macromol. Mater. Eng.* **287**, 466 (2002).
- [35] L. P. Ma, W. J. Yang, Z. Q. Xue, S. J. Pang, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 850 (1998).
- [36] P. W. Atkins, *Physical Chemistry Sixth Edition* (Oxford University Press, 1990).
- [37] M. Granström, *Macromolecular Microstructures*, Dissertation nº 432, Linköping Studies in Science and Technology (1996).
- [38] S. Roth, *One-dimensional Metals* (VCH Weinheim, 1995)
- [39] L. Pietronero, *Synth. Metals* **8**, 225 (1983).
- [40] Y. W. Park, A. Denenstien, C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Sol. State. Comm* **29**, 747 (1979)
- [41] M. Terrones, *Anu. Ver. Mater. Res* **33**, 419 (2003).
- [42] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [43] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **384**, 147 (1996).
- [44] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, *Appl. Phys. Lett* **70**, 1480 (1997).

-
- [45] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **287**, 1801 (2000).
- [46] H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, D. W. Smith Jr, L. Echegoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger, and J. Ballato, *Adv. Materials* **14**, 1480 (2002).
- [47] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Synth. Metals* **142**, 161 (2004).
- [48] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2928 (2003).
- [49] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett* **73**, 2447 (1998).
- [50] E. Kymakis and G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett* **80**, 112 (2002).
- [51] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend, *Adv. Materials* **11**, 1281 (1999).
- [52] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Grüner, *Nano Lett.* **4**, 1587 (2004).
- [53] J. Kim, M. Kim, J. Choi, *Synth. Metals* **139**, 565 (2003).
- [54] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [55] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46**, 1804 (1992).
- [56] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [57] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [58] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Ver. B*, **46**, 1804 (1992).
- [59] T. W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* **352**, 220 (1992).
- [60] T. Guo, P. Nikoleav, A. G. Rinzler, D. Tománek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **99**, 10694 (1995).
- [61] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett* **262**, 161 (1996).
- [62] M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte, A. J. G. Zarbin, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 541 (2003).
- [63] W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **270**, 1179 (1995).
- [64] H. Dai, E. W. Wong, C. M. Lieber, *Science* **272**, 523 (1996).
- [65] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, et al, *Science* **273**, 483 (1996).
- [66] J. T. Sander, R. M. Alwin, C. Dekker, *Nature*, **49**, 393 (1998).
- [67] R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, *J. Appl. Phys.* **92**, 2035 (2002).
- [68] <http://www.flexitec.com.br/>

-
- [69] R. Resch, M. Grassubauer, *Appl. Surf. Science*, **140**, 168 (1999).
- [70] G. H. Gelinck, T.C.T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 10 (2000).
- [71] A. Dodabalapur, H. E. Kantz, L. Torsi, R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 8 (1996).
- [72] A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Makhija, J. G. Laquindanym, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Kantz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2 (1998).
- [73] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu., F. Garnier, *Solid State Communications* **72**, 4, 381(1989).
- [74] S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, K. Yase, *J. Appl. Phys* **95**, 9 (2004).
- [75] G. Wang, D. Moses, A. J. Heeger *J. Appl. Phys.* **95**, 1 (2004).
- [76] S. Iijimai, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [77] S. J. Tans, R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [78] A. Bachtold, P. Hadley, C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).
- [79] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, **287**, 1801 (2000).
- [80] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
- [81] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C-L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, **298**, 94 (2000).
- [82] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Durkop, T. Brintlinger, *Nano Lett.*, **2**, 755 (2002).
- [83] D. J. Yang, Q. Zhang, S. G. Wang, G. F. Zhong, *Diam. Relat. Mater.* **13**, 1967 (2004)
- [84] C. D. Canestraro, M. C. Schnitzler, A. J. G. Zarbin, M. E. Da Luz, L. S. Roman, submitted for publication *Thin Solid Films*.
- [85] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grüner, *Nano Lett.* **4**, 1588 (2004).
- [86] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Polymer* **44**, 5893 (2003).
- [87] J. Robertson, *Mater. Today* **10**, 46 (2004).