

LUIZ CARLOS MARIANO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COMPÓSITO DE POLIANILINA E
NANOTUBOS DE CARBONO COM APLICAÇÃO EM TRANSISTORES DE EFEITO
DE CAMPO

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Área de
concentração: Engenharia e Ciências dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE.
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.

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

CURITIBA

2012

M333e

Mariano, Luiz Carlos

Estudo das propriedades elétricas do compósito de polianilina e nanotubos de carbono com aplicação em transistores de efeito de campo [manuscrito] / Luiz Carlos Mariano. – Curitiba, 2012.

83f. . : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Impresso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2012.

Orientadora: Lucimara Stolz Roman

1. Polímeros – propriedades elétricas. 2. Polianilina. I. Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz . III. Título.

CDD: 530.41

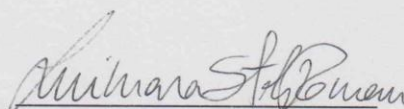



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

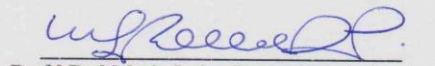
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos oito dias do mês de março de 2012, no Auditório do CEHPAR- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima décima quarta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Lucimara Stolz Roman (UFPR), Claudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (UFRJ). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **LUIZ CARLOS MARIANO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO COMPÓSITO POLIANILINA E NANOTUBOS DE CARBONO COM APLICAÇÃO EM TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 08 de março de 2012.


Prof.^a.Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Orientador


Prof.^a.Dr.^a Claudia Eliana Marino Zarbin
Examinador


Prof.^a.Dr.^a Maria Luiza Rocco Duarte Pereira
Examinador

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho, recebi o auxílio, apoio e orientação de diversas pessoas durante todo o período, às quais agradeço:

À coordenação, secretaria e professores do PIPE pelo suporte, dedicação, ensinamentos e auxílio em diversos momentos, especialmente à minha orientadora, professora Lucimara Stolz Roman, pela acolhida na equipe, pela confiança depositada, pela orientação clara e firme, sempre mantendo uma postura pessoal e profissional exemplar, pelo apoio e dedicação em todos os momentos do Mestrado, indicando sempre os melhores caminhos de forma correta e motivacional.

Ao professor Aldo J. G. Zarbin, do laboratório do Grupo de Química de Materiais (GQM), pela fabricação dos nanotubos de carbono, polímeros e nanocompósitos, que são as partes ativas dos meus dispositivos e ao doutorando Rodrigo Salvatierra, também GQM, pelas diversas sínteses realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Carlos Maurício Lepienski, do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos (LabNANO), pelo uso do Microscópio Óptico.

Ao professor Marlio J. C. Bonfim, do Laboratório de Microeletrônica, Medidas e Instrumentação (LAMMI), pelo uso do Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C.

Ao professor Vilson R. G. Roriz da Silva, do departamento de Engenharia Elétrica, pela amizade de longa data e orientação nas práticas de docência.

Aos professores Vitoldo Swinka Filho, Marcela M. Oliveira, Cláudia E. Bruno Marino e Maria Luiza Rocco, das bancas de pré-defesa e defesa, pelas orientações e sugestões aplicadas neste trabalho.

Ao professor Luiz Asmir, pelas acaloradas discussões, pela confiança, incentivo e apoio.

Aos meus companheiros do laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE) Andreia Macedo, Carla Canestraro, Daniel Caetano (importantes aulas de Química), Natasha Yamamoto, Nicholas Monteiro, Fabiano Thomazi, Marcelo Eising e Rodolfo Perdomo, por estarem sempre à disposição para ajudar de alguma forma

no andamento deste trabalho e pelas ótimas horas compartilhadas, em especial ao Carlos Eduardo Cava - Cadu, que foi o meu mentor e parceiro na parte da pesquisa aplicada, ensinando e auxiliando na fabricação dos primeiros dispositivos, no uso de instrumentos e equipamentos do DiNE e dos diversos laboratórios citados neste trabalho, além da indicação de muitos dos artigos e livros utilizados nas minhas pesquisas e auxílio no entendimento de diversas questões.

À minha família, esposa Salma e filhos Jorge, Leila, Luiz Paulo e André pelo apoio recebido durante todo este trabalho.

À Capes/ Reuni, pela concessão da bolsa, o que auxiliou muito neste período.

A todos, muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho, é apresentado um estudo das propriedades elétricas e morfológicas de nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro ou ferro metálico, bem como a sua utilização na construção de dispositivos transistores de efeito de campo – FET (*Field Effect Transistor*).

Desses estudos, pode-se verificar que o nanocompósito de polianilina com nanotubos de carbono apresenta um aumento de três ordens de grandeza na condutividade elétrica e de duas ordens de grandeza na mobilidade dos portadores de carga, quando ocorre a mudança de 0,50 % para 1,00 % na composição em massa de nanotubos de carbono em relação à polianilina pura, e que em concentrações menores, a condutividade e a mobilidade são influenciadas majoritariamente pela polianilina. Em seguida, o polímero e o nanocompósito foram aplicados na construção de dispositivos FET, sendo obtidas curvas que evidenciam o controle da corrente fonte-dreno por meio do campo elétrico gerado pela aplicação de tensão no *gate* (portão).

ABSTRACT

This work presents a study of morphological and electrical properties of composites of polyaniline and carbon nanotubes filled with iron oxide or metallic iron and their use in assembling field effect transistors – FET devices.

From these studies it can be seen that the composite of polyaniline with carbon nanotubes increases three orders of magnitude in electrical conductivity and two orders of magnitude in charge carriers mobility when occurs a change from 0.50 % to 1,00 % in composition by weight of carbon nanotubes compared to pure polyaniline, and in lower concentrations, the conductivity and mobility are influenced mostly by the polyaniline. Then, the polymer and the composite were applied in assembling of FET devices, and their curves confirm the control on source-drain current by electric field generated by gate voltage application.

APRESENTAÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico tem estado presente em todas as áreas da atividade humana, demandando novos materiais e novas aplicações, o que por sua vez requer mais pesquisas. Dentre as áreas de pesquisa, a área de eletrônica orgânica tem despertado atenção da comunidade científica, devido às potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos.

O objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades elétricas do nanocompósito de polianilina e nanotubos de carbono, utilizando o nanocompósito obtido por meio de uma nova rota de síntese por polimerização interfacial e a construção de dispositivos eletrônicos com as melhorias advindas do uso de materiais nanométricos. Os dispositivos construídos foram transistores de efeito de campo — FET utilizando o nanocompósito em diversas concentrações em massa, de forma que permitiu fazer comparações de condutividade elétrica entre os mesmos, com as etapas de construção efetuadas em pressão e temperatura ambiente, exceto a evaporação dos eletrodos metálicos, dando uma ideia da facilidade e do custo de fabricação em função do custo de um ambiente controlado.

No capítulo 1, é apresentada uma introdução geral sobre materiais e nanomateriais e dentre eles o nanotubo de carbono preenchido com óxido de ferro ou ferro metálico e a polianilina, com seus respectivos processos de produção. Também é apresentada uma introdução geral sobre nanocompósitos e transistores de efeito de campo — FET.

No capítulo 2, são descritos os materiais utilizados e os processos de construção dos dispositivos.

No capítulo 3, é analisada a morfologia, as imagens dos filmes e são executadas medidas elétricas com determinação da mobilidade e da condutividade do polímero e do nanocompósito nas diversas concentrações testadas. Neste capítulo, também são feitas as análises dos dispositivos FET, sendo analisadas as correntes de fuga através do dielétrico, as correntes deslocadas de dreno, as curvas características de condução e a razão On/Off dos dispositivos para cada concentração testada.

No Capítulo 4, são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CVD — *Chemical Vapour Deposition* (Deposição por Vapor Químico)

DiNE — Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados

ddp — Diferença de potencial

E — Campo elétrico

$E_{\text{médio}}$ — Campo elétrico médio

EUA — Estados Unidos da América

eV — Elétron-Volt ($1\text{eV}\approx 1,6022\times 10^{-19}\text{ J}$)

FET — *Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo)

GQM — Grupo de Química de Materiais

HCl — Ácido clorídrico

H_2SO_4 — Ácido sulfúrico

I — Corrente elétrica

I_{DS} — Corrente entre dreno e fonte

I_{DSS} — Corrente máxima de dreno

J — Densidade de corrente elétrica

L — Largura do canal

LabNANO — Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies e Filmes Finos

LAMMI — Laboratório de Microeletrônica, Medidas e Instrumentação

MET — Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV — Microscópio Eletrônico de Varredura

MOSFET — *Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo com semicondutor de Metal-Óxido)

MWNT — *Multi Wall Nanotubes* (Nanotubos de paredes múltiplas)

n — Número de portadores de carga em equilíbrio

NTC — Nanotubo de carbono

NTCs — Nanotubos de carbono

OFET — *Organic Field Effect Transistor* (Transistor de Efeito de Campo Orgânico)

Off — Desligado

On — Ligado

PANI — Polianilina

PMMA — Polimetil-metacrilato (acrílico)

q — Carga de elétron ($\approx -1,6022 \times 10^{-19}$ C)

RPM — Rotações por minuto

S — Siemens (condutância elétrica)

SWNT — *Single Wall Nanotubes* (Nanotubos de paredes simples)

TFT — *Thin Film Transistor* (Transistor de filme fino)

V — Volts (tensão elétrica)

V_{DS} — Tensão entre dreno e fonte

V_G — Tensão de *gate*

V_{GS} — Tensão entre *gate* e fonte

V_P — Tensão de corte (*pinch-off*)

μ — Mobilidade dos portadores de carga em um material

v — Velocidade dos portadores de carga em um material

σ — Condutividade elétrica

Ω — Ohm (resistência elétrica)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	MATERIAIS.....	12
1.2	NANOTUBOS DE CARBONO	13
1.3	POLIANILINA.....	16
1.3.1	OBTENÇÃO DO POLÍMERO.....	20
1.4	COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS.....	21
1.5	TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO (FET)	24
1.5.1	TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICOS (OFET)	27
2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	30
2.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	30
2.1.1	ALUMÍNIO.....	30
2.1.2	POLIANILINA (PANI)	31
2.1.3	NANOTUBOS DE CARBONO	32
2.1.4	POLIMETIL-METACRILATO (PMMA)	35
2.2	PROCESSO DE CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS	35
2.2.1	PREPARO DO SUBSTRATO	36
2.2.2	SOMBREAMENTO DO CANAL (APLICAÇÃO DO MICROFIO).....	36
2.2.3	DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE FONTE E DRENO	37
2.2.4	ANÁLISE DOS ELETRODOS E CANAIS	38
2.2.5	APLICAÇÃO DO POLÍMERO/NANOCOMPÓSITO	39
2.2.6	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO FILME	39
2.2.7	PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DO ISOLANTE PMMA	41
2.2.8	DEPOSIÇÃO DO ELETRODO DE GATE.....	42
2.2.9	CONEXÃO DOS FIOS METÁLICOS NOS ELETRODOS	43
2.3	MEDIDAS ELÉTRICAS.....	44
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
3.1	ANÁLISE DA MORFOLOGIA.....	46
3.2	ANÁLISE DE IMAGENS DE MICROSCOPIA	47
3.3	ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE	52
3.4	ANÁLISE DA CONDUÇÃO ELÉTRICA.....	55

3.4.1	ESTUDO DAS CURVAS DE CONDUÇÃO.....	55
3.4.2	CÁLCULO DA MOBILIDADE ELÉTRICA	58
3.4.3	CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE	59
3.5	ANÁLISE DOS DISPOSITIVOS FET	63
3.5.1	TESTES DE RUPTURA DO DIELÉTRICO.....	63
3.5.2	CURVAS CARACTERÍSTICAS DOS DISPOSITIVOS	66
3.5.3	RAZÃO <i>ON/OFF</i> DOS DISPOSITIVOS.....	69
4	CONCLUSÕES.....	72
4.1	TRABALHOS FUTUROS	74
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

As grandes marcas do homem se basearam na sua capacidade de descobrir, combinar e manufaturar materiais. É por meio da pesquisa e aplicação de novos materiais que a indústria se desenvolve de maneira geral, afetando a vida de todas as pessoas pela sua aplicação em diversas áreas, tais como saúde, segurança, conforto, agropecuária, transporte e habitação [1].

1.1 MATERIAIS

Os materiais foram usados como medidor do grau de evolução da humanidade, devido a sua importância, sendo utilizados como diferenciador do nível de desenvolvimento das civilizações antigas em função do seu desenvolvimento em relação à utilização dos materiais, como por exemplo, Idade da Pedra e Idade do Bronze [1]. O desenvolvimento das sociedades está diretamente ligado a sua capacidade de desenvolver e manufaturar materiais para o seu benefício; esses materiais sempre fizeram parte do cotidiano da humanidade e estão presentes em todas as atividades humanas, tais como produção de alimentos, habitação, vestuário, transporte, comunicação, etc. e o seu desenvolvimento é que permite o desenvolvimento de muitas tecnologias que tornam nossa existência saudável, segura e confortável [1].

Dentre os materiais, existe um conjunto chamado de nanomateriais, que são materiais que possuem alguma dimensão relevante controlável da ordem de 100 nm (ordem de 10^{-9} m) ou menos; eles são recém-desenvolvidos, onde a estrutura em nanoescala que está sendo controlada tem efeito dominante sobre o comportamento desejado do material ou dispositivo [2].

Os nanomateriais podem ser classificados em três diferentes classes: nanomateriais discretos, dispositivos com materiais em nanoescala e nanomateriais *bulk*¹. Nanomateriais discretos são elementos autônomos com pelo menos uma dimensão na escala de 1 nm a 10 nm, como por exemplo, as nanopartículas e

¹ *Bulk*: indica volume ou massa.

nanofibras, tais como os nanotubos de carbono. Dispositivos com materiais em nanoescala são elementos materiais em nanoescala contidos em dispositivos, geralmente na forma de filmes finos e nanomateriais *bulk* são materiais que estão disponíveis em grandes quantidades (com volume de mm^3 pelo menos) e ainda tem a sua estrutura controlada em nanoescala [2]. Os nanomateriais *bulk* podem ainda dividir-se em: materiais nanocristalinos, onde os cristais ou tamanhos de grão são menores que 100 nm e materiais nanoestruturados, que são misturas de cristais em nanoescala e de tamanhos convencionais. Os materiais policristalinos com tamanhos de grãos entre 100 nm e 1 μm são chamados de materiais granulados ultrafinos, entretanto, alguns autores incluem os materiais na faixa de 100 nm e 500 nm no domínio dos materiais "nanocristalinos" [2]. A habilidade no uso de materiais em escala nanométrica deu origem ao termo nanotecnologia, que foi usado primeiramente em 1974 por Norio Taniguchi (Universidade de Tóquio) para referir-se a habilidade de trabalhar com precisão materiais na escala de nanômetros e é definida como o design e fabricação de materiais, dispositivos e sistemas com controle nas dimensões nanométricas. A essência da nanotecnologia é, portanto, o tamanho e o controle [3].

Devido ao interesse comercial, o campo dos nanomateriais vem crescendo rápida e continuamente desde o início dos anos 90 em função da melhoria no entendimento e na capacidade de produção desses materiais, onde as áreas de Física e Química têm desenvolvido produtos de nanotecnologia utilizando um número muito grande de meios [2].

Dentre os nanomateriais, foi utilizado neste trabalho o nanotubo de carbono, que tem um grande interesse científico devido as suas características mecânicas e elétricas, sendo apresentado com mais detalhes no item seguinte.

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO

A descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima [4] se deu por acaso, quando ao tentar fabricar fulerenos (moléculas esféricas ou cilíndricas com todos os átomos de carbono hibridizados sp^2), encontrou nanotubos de carbono em meio a uma massa de carbono amorfo [5].

O nanotubo de carbono (NTC) pode ser considerado uma forma alotrópica do carbono puro, da mesma forma que o diamante, o grafite, o fulereno e o grafeno (Figura 1), já que em sua composição há apenas ligações carbono-carbono [6], diferindo-se apenas pelas suas ligações inter-atômicas (sp^3 para o diamante e sp^2 para os demais). Assim, os nanotubos de carbono (NTCs) são considerados uma nova classe de materiais, formada a partir de átomos de carbono, que em altas temperaturas podem vir a organizar-se tridimensionalmente, formando tubos de diâmetro nanométrico [7].

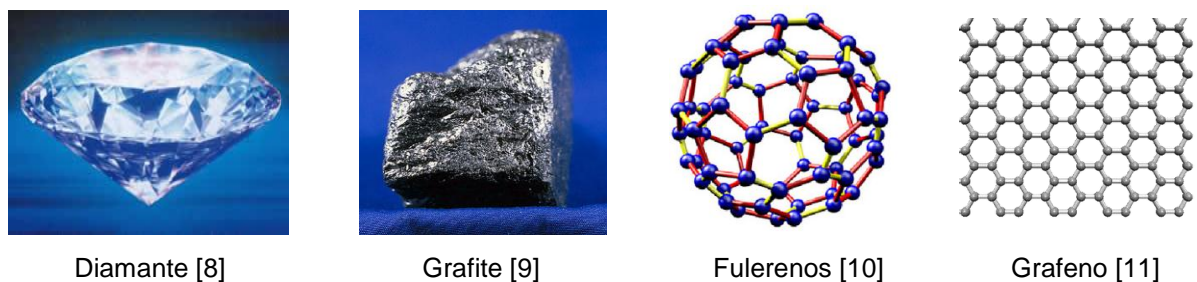


Figura 1: Formas alotrópicas do carbono.

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em duas classes: os que são formados por apenas uma camada de grafeno, chamados de nanotubos de parede única (SWNT)^{II} e os nanotubos de paredes múltiplas (MWNT)^{III}, formados por mais de uma camada de grafeno. Os nanotubos de carbono de parede única (SWNT) podem ser divididos em três categorias com relação ao ângulo de enrolamento da folha de grafeno: armchair, zigzag ou quiral (Figura 2).

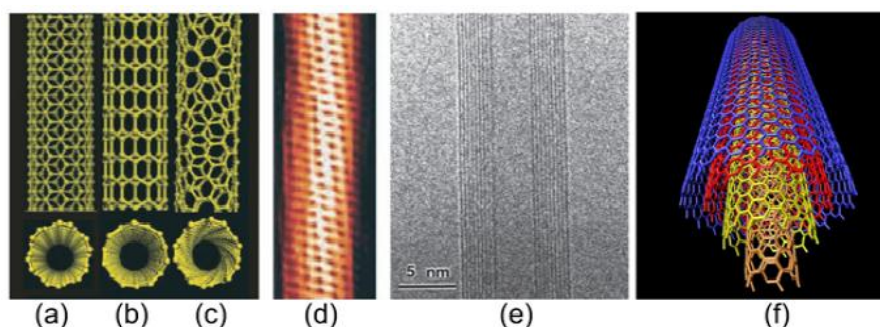


Figura 2: Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral para SWNTs. (d) Imagem de um SWNT feita em um microscópio de tunelamento que mostra o ângulo de torção do nanotubo quiral de 1,3 nm de diâmetro. (e) Imagem de um MWNT feita em um Microscópio eletrônico de transmissão em modo alta resolução (HRTEM). (f) Simulação computacional da estrutura de um MWNT [12].

^{II} *Single wall nanotubes*: Nanotubos de carbono de parede simples.

^{III} *Multi wall nanotubes*: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Este ângulo de enrolamento define se os nanotubos são condutores (metálicos) ou semicondutores e as três categorias têm propriedades distintas: todos os armchair apresentam propriedades metálicas e as outras duas estruturas podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo do diâmetro do nanotubo [12].

Atualmente, várias aplicações para esse material são sugeridas, principalmente em relação às suas propriedades de dureza, resistência e condução elétrica [12] e as principais propostas para sua utilização são: nano-células para o armazenamento de hidrogênio [13]; sensores para gases [14]; FED (*Field Emission Display*) [15]; fotodetectores [16]; FETs [17]; nanofibras para a construção de nanocompósitos ultra-resistentes [18]. Esses dispositivos destacam-se como aplicações que utilizam as propriedades dos nanotubos de carbono, individualmente ou em conjunto com outros materiais [7].

Pesquisadores da indústria de dispositivos eletrônicos têm focado na utilização de SWNT e MWNT principalmente em dispositivos emissores de luz ou mais amplamente chamados de emissores de campo [15], como leds [19], *displays* para painéis flexíveis [20], lâmpadas [21], emissores de raios-X e micro-ondas [22].

Em dispositivos eletrônicos, os transistores FET são utilizados em amplificadores onde se necessita de alta impedância de entrada e a alta impedância na entrada do transistor FET permite utilizá-lo em amplificadores de sinais de baixa amplitude e em circuitos para desacoplamento de sinais, pela baixa interferência que este tipo de dispositivo impõe ao circuito em observação [7].

Os métodos usuais de fabricação de nanotubos de carbono são: descarga em arco-voltaico, desbaste por laser de alta potência e deposição a partir de vapor químico ou CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [23], sendo que atualmente, um dos desafios para os fabricantes de nanotubos, é conseguir uma síntese na qual todos os nanotubos tenham as mesmas propriedades elétricas [7]. O método do arco elétrico consiste na geração de uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, em atmosfera inerte, utilizando baixas tensões e altas correntes e o método por ablação a laser consiste na irradiação de um alvo de grafite contendo metais por meio de um laser de alta potência, vaporizando o material e coletando em um recipiente frio, no entanto, esses métodos são caros e requerem condições muito especiais para funcionamento (altas temperaturas, de até 2500 °C). O método CVD consiste na geração de carbono gasoso a partir de uma solução precursora sobre

nanopartículas formadas por metais de transição (Fe, Co, Ni) em meio de alta temperatura (de 550 °C a 1200 °C) e atmosfera inerte, e por isso, este método apresenta vantagens sobre os anteriores, devido ao menor custo de processo por ocorrer em menor temperatura. Os metais, que atuam no processo como catalisadores, podem estar previamente posicionados em substratos ou gerados juntamente com a fonte de carbono [24].

O diâmetro desses nanotubos gerados pelo método CVD varia de 0,4 nm até 3 nm para os SWNTs e de 1,4 nm até 100 nm para os MWNTs [7, 25], onde os SWNTs apresentam excelentes propriedades de transporte de portadores de carga e o MWNTs apresentam propriedades de alta condutividade elétrica, despertando grande interesse na comunidade da microeletrônica para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos [26].

Os nanotubos foram utilizados neste trabalho na forma de nanocompósito com a polianilina, que é um polímero condutor muito estudado devido as suas características elétricas, sendo apresentada com mais detalhes no item seguinte.

1.3 POLIANILINA

A classe dos polímeros condutores orgânicos pode apresentar alta condutividade eletrônica, sendo em alguns casos comparáveis à condutividade em metais e desencadeou investigações em diversas áreas de pesquisa relacionadas tanto à síntese e caracterização quanto ao uso dos mesmos [27, 28]. Essa classe tem despertado o interesse da comunidade científica [29] desde a descoberta do poliacetileno condutivo em 1977 pela equipe de pesquisadores Shirakawa, Louis, Macdiarmid, Chiang e Heeger [30].

Polímeros condutores são materiais orgânicos do tipo plásticos, geralmente derivados do petróleo, que conduzem eletricidade. Os plásticos em geral são isolantes elétricos, compostos por macromoléculas com ligações σ fixas (ligações fortes) e π relativamente localizadas (ligações mais fracas do que as ligações σ), conforme exemplo apresentado na Figura 3 para a molécula do Etileno (C_2H_4).

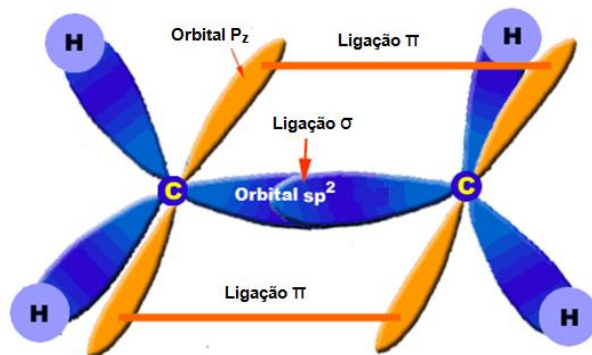


Figura 3: Estrutura orbital do Etileno, apresentando as ligações π e σ [31].

Os polímeros condutores são diferentes, pois pertencem à classe dos polímeros conjugados, onde a característica principal é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia e a condução de corrente elétrica nesses polímeros ocorre de forma diferente da que ocorre em metais [32]. Nos metais, o fluxo de elétrons desloca-se porque a ligação metálica permite o fácil deslocamento destes através da nuvem eletrônica formada pelos elétrons livres e nas ligações covalentes, como ocorrem nos polímeros, a corrente elétrica flui por meio de pares de elétrons das ligações π localizados entre os dois átomos, pois a característica eletrônica comum em polímeros condutores não dopados é o sistema π -conjugado, que é formado pela sobreposição de orbitais p_z do carbono e a alternância das ligações carbono-carbono. Em alguns sistemas, notadamente com PANI, os orbitais p_z do nitrogênio e os anéis aromáticos C_6 também são parte do sistema conjugado [33, 34].

Entretanto, para que existam elétrons na banda de condução, é necessário fornecer alguma energia aos elétrons da banda de valência e esta quantidade de energia depende da distância de energia entre estas bandas (*bandgap*), que varia de isolante para semicondutor e condutor, conforme o diagrama de Fermi da Figura 4, que mostra que a *bandgap* não existe para os condutores, é relativamente estreita para os semicondutores (< 2 eV) e relativamente larga para os isolantes (> 2 eV) [1]. Para a polianilina na base esmeraldina, que é a forma semicondutora, a distância entre as bandas de energia ou *bandgap* é da ordem de 1,4 eV [35].

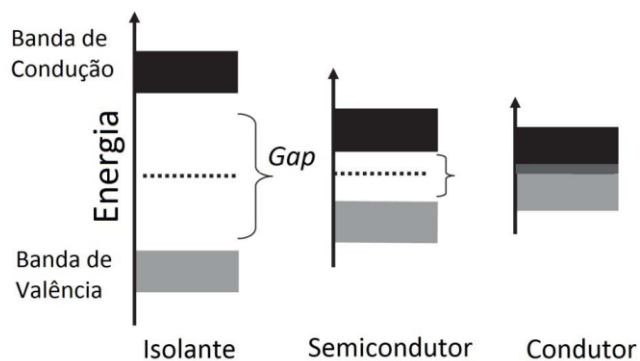


Figura 4: Energia de Fermi, apresentando o *gap* de energia para isolantes, semicondutores e condutores [24]

A estrutura das cadeias conjugadas dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) determina propriedades especiais, tais como baixos potenciais de ionização, elevadas afinidades eletrônicas e podem, inclusive, determinar suas propriedades mecânicas [14]. Elétrons em ligações tipo π podem ser facilmente removidos ou adicionados nas cadeias para formar o íon polimérico (forma condutora do polímero) via reações redox (redução^{IV} e oxidação^V) sem afetar a estrutura das ligações σ que mantém o polímero [24]. A Figura 5 mostra uma comparação da condutividade entre polímeros conjugados ou polímeros intrinsecamente condutores com alguns materiais isolantes, condutores e semicondutores.

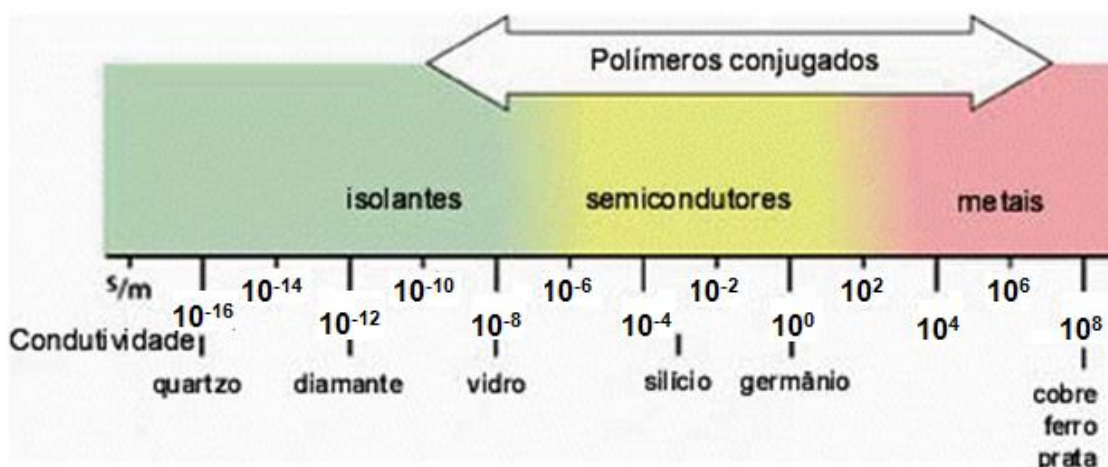


Figura 5: Comparação da condutividade dos polímeros conjugados com alguns materiais isolantes, semicondutores e condutores [36].

^{IV} Redução: ganho de elétrons na reação química.

^V Oxidação: perda de elétrons na reação química.

Inúmeros trabalhos de pesquisa em polímeros condutores como o poli (p-fenileno), a polianilina (PANI), polipirrol, politiofeno, polindol, policarbazol, polifluoreno, poli (p fenilenovinileno) e seus derivados demonstraram o potencial desses materiais para aplicação em microeletrônica e sensores [14, 37], baterias recarregáveis [38], *displays* eletrocromicos [39], dispositivos emissores de luz [40] e energia fotovoltaica [32, 41]. A Figura 6 mostra algumas aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades.

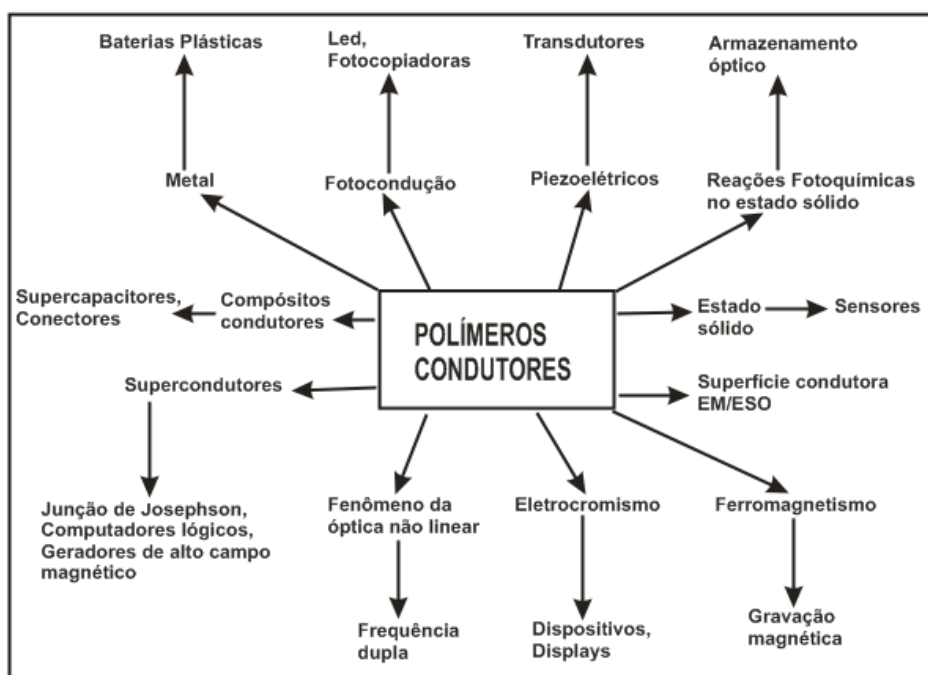


Figura 6: Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função das suas propriedades [42].

Dentre os vários polímeros condutores, a PANI é, sem dúvida, o polímero condutor que tem sido mais extensivamente estudado, devido principalmente, às suas propriedades físico-químicas, características mecânicas e elétricas, as quais possibilitam o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores [27, 28]. Ela foi o primeiro polímero condutor descoberto, porém como corante, primeiramente reportado em 1862, conhecido como *black aniline* [27, 43, 44] e nesta mesma época, reportam-se estudos do eletrocromismo da polianilina, porém não foram efetuadas medidas de condutividade até a década de 1980, quando suas propriedades elétricas foram estudadas; ela apresenta diversas propriedades que a destacam entre os polímeros condutores [27], devido a sua boa estabilidade [27, 45, 46],

facilidade de polimerização e dopagem, ampla faixa de condutividade elétrica e baixo custo [27, 45]. Nos últimos anos, novas metodologias vêm sendo desenvolvidas para a preparação de nanoestruturas à base de PANI passíveis de dispersão, tais como nanofios, nanofibras e nanotubos [27, 43] e a obtenção desse polímero é apresentada com mais detalhes no item seguinte.

1.3.1 OBTENÇÃO DO POLÍMERO

O monômero (anilina) é um material barato e sua polimerização é bastante simples, produzindo um material bastante estável. Além disso, diferentemente de outros polímeros condutores, a polianilina é dopada por protonação [24, 45].

A unidade de repetição da polianilina (Figura 7) é composta por uma porção que contém dois anéis aromáticos benzenóides (porção reduzida, definida como y) e uma porção que possui um anel benzenóide e um quinóide (porção oxidada, definida como $1-y$), nos quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema e é o responsável pela variação de carga nas cadeias por protonação, dando origem à base esmeraldina. Considerando a unidade de repetição da Figura 7, para $y=1$ há apenas a porção reduzida, a qual dá origem à forma leucoesmeraldina, de cor amarelada, com condutividade comparável a dos isolantes elétricos; para $y=0$ há apenas a porção oxidada, a qual dá origem à forma pernigranilina, de cor púrpura e também com condutividade comparável a dos isolantes elétricos. Apenas para $y=0,5$ ocorre uma porção reduzida e outra oxidada, a qual dá origem à forma semicondutora anteriormente descrita [24].

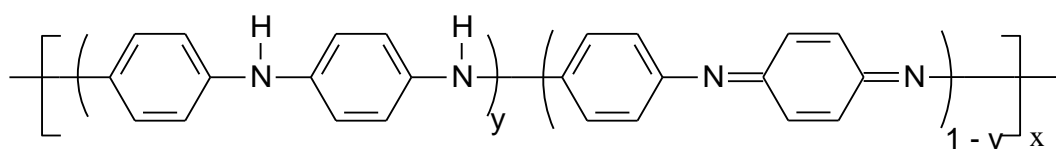


Figura 7: Unidade de repetição da polianilina na forma de bases [24]

Somente a protonação da base esmeraldina dá origem à forma condutora do polímero, o sal esmeraldina, que promove o aumento da condutividade de aproximadamente $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ para valores maiores que 1 S.cm^{-1} , valor comparável ao encontrado em semicondutores [41]. Valores de 10^3 S.cm^{-1} foram obtidos por

polimerização em dispersão auto-estabilizada, mostrando o efeito das condições experimentais nas propriedades do material [24, 27, 45, 47].

Deve-se observar que o pH da solução aquosa tem influência sobre a condutividade da PANI. A Figura 8 é um exemplo de como ocorre a variação da condutividade da PANI em relação ao pH da solução aquosa, que neste exemplo é de ácido clorídrico (HCl), onde a condutividade varia de aproximadamente 10^{-10} S.cm⁻¹ em pH 7,0 até aproximadamente 10^1 S.cm⁻¹ em pH 0,0.

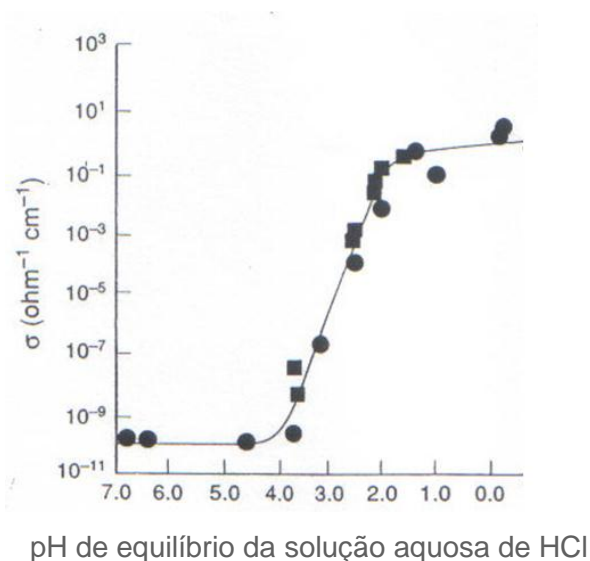


Figura 8: Condutividade da base esmeraldina em função do pH de protonação. Os símbolos de círculos e quadrados representam duas séries independentes de experiências [35].

Neste trabalho, foi utilizada uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄) para protonação da PANI e do nanocompósito PANI com NTCs, em pH de equilíbrio igual a 6.

1.4 COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS

Compósitos consistem na combinação de dois ou mais materiais diferentes com a finalidade de combinar as melhores características de cada um dos materiais componentes. Um compósito é um material multifásico feito artificialmente, onde as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes. Assim sendo, a maioria das ligas metálicas e cerâmicas não se encaixa nessa definição, porque suas fases múltiplas são formadas como consequência de fenômenos naturais. Muitos materiais

compósitos são compostos de apenas duas fases: uma é denominada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, muitas vezes chamada de fase dispersa e as propriedades dos compósitos são uma função das propriedades dos componentes das fases, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa [1].

Um nanocompósito, por sua vez, é um compósito no qual o material de pelo menos uma das fases tem pelo menos uma dimensão da ordem de nanômetros [48]. Nanocompósitos poliméricos com NTCs apresentam-se como alternativas interessantes para obtenção de materiais com propriedades superiores aos polímeros isolados [49, 50], como nanocompósitos mecânica e termicamente mais estáveis e outras funcionalidades; diversos nanocompósitos tem sido reportados de polianilina e NTCs, onde a obtenção de novas propriedades depende fortemente da interação entre as paredes dos NTCs e o polímero. Os principais métodos de síntese de nanocompósitos compreendem: mistura direta dos materiais, polimerização in situ em meio contendo NTCs e polimerização eletroquímica em eletrodos contendo NTCs, entretanto esta última pode levar à ruptura dos nanotubos, pois em sínteses efetuadas utilizando a solução de ácido sulfúrico, devido a este ácido ser altamente reativo, ocorreu a transformação dos nanotubos de carbono em partículas de grafite, fulerenos e carbono amorfo. Amostras de nanocompósitos formados por mistura dos componentes ou por polimerização in situ formaram interações polímero/NTCs completamente diferentes [24, 51].

Do ponto de vista estrutural dos nanocompósitos, os NTCs podem estar dispersos pela matriz polimérica ou o polímero pode estar na forma de uma capa envolvendo o nanotubo [52, 53]. NTCs funcionalizados também podem ser utilizados para aumentar a interação das paredes do tubo com o monômero [54]. A condutividade de nanocompósitos de PANI com NTCs também depende fortemente do tipo dos NTCs e da sua proporção no nanocompósito [51, 55].

A variedade das propriedades decorrentes da interação dos NTCs e PANI mostrou-se interessante para diversas aplicações [56]. Um efeito básico da formação de nanocompósitos com NTCs é o aumento de condutividade em relação ao polímero puro, pois os NTCs criam, através deles, caminhos condutores pelo polímero. Nanocompósitos de NTCs e PANI dopada com ácido clorídrico (HCl), por exemplo, mostraram aumento de quase duas ordens de grandeza na condutividade em relação ao polímero puro, variando de $1,87 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ para $8,15 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ [24, 54].

Em sínteses realizadas de nanocompósitos de PANI com MWNTs utilizando a espectroscopia Raman e medições de transporte, foi possível observar que a síntese realizada por processo in-situ conduziu a interações seletivas e eficazes entre o anel quinóide da PANI e os MWNTs, facilitando os processos de transferência de carga entre os dois componentes [57].

Uma proposta interessante para o uso de polímeros condutores com nanotubos de carbono é na fabricação de transistores de efeito de campo orgânicos — OFETs. O uso de polímeros condutores com nanotubos de carbono para fabricação desses transistores teve um significativo crescimento na sua área de pesquisa ao longo das últimas duas décadas, onde o maior interesse decorre da baixa energia térmica necessária para a fabricação destes dispositivos e seu alto grau de flexibilidade mecânica; tais características partem de duas propriedades básicas dos semicondutores orgânicos, nas quais os semicondutores orgânicos aproveitam as propriedades semicondutoras no nível molecular e as ligações entre as moléculas orgânicas podem ser fracas, geralmente formadas por ligações do tipo van der Waals, podendo ser manipulados com pequeno gasto energético e os canais semicondutores podem ser formados por impressão, evaporação e ablação em praticamente qualquer substrato e isso permite que OFETs possam ser colocados em praticamente qualquer tipo de substrato, tais como folhas de plástico, vidro ou em outros dispositivos ativos.

Esta facilidade de manipulação e a fraca ligação molecular geralmente afetam a *performance*, porém, por meio de melhorias nos materiais, processamento e *design* de circuitos, pode ser conseguido um desempenho equivalente ou que exceda ao do silício amorfo, com um custo térmico menor do que a maioria dos semicondutores inorgânicos [58].

Os compostos poliméricos eletricamente condutores também ganharam popularidade recentemente para aplicação em proteção contra interferência eletromagnética, devido a sua leveza, resistência à corrosão, flexibilidade e vantagens de processamento. A eficiência da blindagem eletromagnética de um material compósito depende de muitos fatores, incluindo a condutividade intrínseca, a constante dielétrica e relação de espectro [59], pois aplicações industriais para proteção de interferência eletromagnética requerem polímeros com altas condutividades ($> 1 \text{ S.cm}^{-1}$) [24] e recentemente, devido a sua condutividade, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) têm sido estudados em

nanocompósitos com diversos polímeros, incluindo poliestireno, epóxi, polimetil metacrilato, polianilina, polipirrol, etc, como possíveis materiais leves e eficazes para aplicações em blindagem eletromagnética [59].

Outra decorrência da incorporação de NTCs no nanocompósito é o aumento da condutividade térmica do polímero. Uma aplicação bastante estudada em sistemas de PANI com NTCs é em super capacitores, que são dispositivos eletroquímicos para o armazenamento de energia e os polímeros condutores são sistemas interessantes devido à alta capacitância e baixo custo, e nanocompósitos com NTCs mostraram propriedades superiores aos polímeros isolados, aumentando a capacitância em mais de três vezes, no entanto, seu pequeno ciclo de vida e sua instabilidade redox do polímero limitam o seu uso no momento [24].

Neste trabalho, foram desenvolvidos transistores de efeito de campo orgânicos — OFETs com o polímero PANI e com o nanocompósito de PANI com NTCs nas concentrações em massa de 0,10 %, 0,25 %, 0,50 % e 1,00 %, sendo que estes dispositivos são discutidos com mais detalhes no item seguinte. Esta faixa de concentração foi escolhida porque o nosso interesse foi trabalhar com os nanocompósitos antes da ocorrência da percolação. Em testes de percolação de P3HT com NTCs, a percolação ocorreu próximo da concentração em massa de 3,00 % de CNTs [60] e em testes de percolação de PANI com NTCs, esta percolação ocorreu em entre 1,00 % e 4,00 %, dependendo da solução aquosa e do método de dispersão dos NTCs [61].

1.5 TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO (FET)

O Transistor de Efeito de Campo — FET (*Field Effect Transistor*) é um dispositivo semiconductor de 03 terminais, denominados fonte, dreno e *gate* (portão), no qual o controle do fluxo de portadores entre a fonte e o dreno é feito por meio do controle da largura do canal. Para controlar a largura do canal, é aplicado um potencial elétrico no *gate* e este potencial elétrico gera um campo elétrico; variando-se o potencial elétrico, ocorre a variação no campo elétrico formado e com isso,

também ocorre uma variação nas regiões de acumulação^{VI} ou depleção^{VII}, aumentando ou diminuindo a largura do canal [25].

Neste dispositivo, o controle do fluxo de portadores é feito apenas com a utilização de um campo elétrico, dessa forma, não existe a injeção de portadores no *gate*, em consequência, o FET é um dispositivo que tem alta impedância de entrada [62], funcionando de acordo com o conceito proposto pela primeira vez em 1930 por Lilienfield [63]. Entretanto, apenas em 1958 foi desenvolvido o primeiro FET em liga de germânio pelo cientista polonês Stanislas Teszner, trabalhando na subsidiária francesa da companhia General Electric — GE[®]. Nos EUA, o primeiro FET foi fabricado em 1960 pela companhia Teledyne[®], sendo este dispositivo utilizado na prática a partir de 1960, trazendo grande avanço principalmente na microeletrônica [64].

A Figura 9 representa o funcionamento de um FET e mostra que o controle da intensidade da corrente elétrica fluindo entre os eletrodos de fonte e dreno é feito pela variação da largura do canal, conseguida por meio do campo elétrico gerado pela aplicação de um potencial elétrico no eletrodo de *gate* (portão). A este fenômeno, onde a condutividade do semicondutor é controlada por um campo elétrico aplicado normal à superfície do semicondutor, é denominado efeito de campo [65].

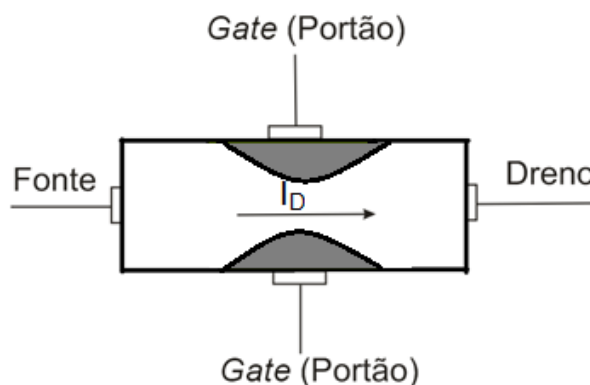


Figura 9: Desenho representativo de um FET.

^{VI} Modo Acumulação: o canal é formado e controlado pela aplicação de tensão entre *gate*-fonte (o dispositivo é fabricado sem a formação do canal).

^{VII} Modo Depleção: o canal é formado na fabricação do dispositivo e a tensão *gate*-fonte controla a largura do mesmo.

Um FET pode ser caracterizado por meio da sua curva de transcondutância e por meio da sua curva característica. A curva de transcondutância representa condutância do FET em função da tensão aplicada entre fonte e *gate* (V_{GS}), apresentando a corrente de dreno (I_D) em função dessa tensão e obedece a equação de Shockley (1.1) para o FET de junção; a curva característica, por sua vez, representa a corrente (I_D) em função da tensão aplicada entre fonte e dreno (V_{DS}) e da tensão aplicada entre fonte e *gate* (V_{GS}).

$$I_D = I_{DSS} \cdot (1 - (V_{GS}/V_p))^2 \quad (1.1)$$

Nesta equação, (I_D) representa a corrente de dreno, (I_{DSS}) a corrente máxima de dreno, (V_{GS}) a tensão entre *gate* e fonte, (V_p) a tensão de corte entre *gate* e fonte (*pinch-off*).

A Figura 10(a) apresenta um exemplo de curva de transcondutância e a Figura 10(b) apresenta um exemplo de curva característica, ambas para um FET de junção do tipo depleção de canal p [66].

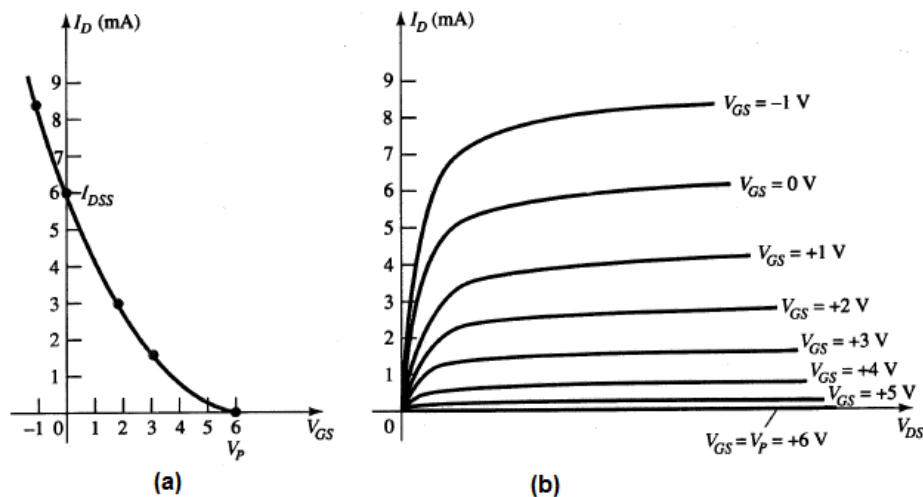


Figura 10: (a) Curva de transcondutância, (b) Curva característica [66].

Transistores de Efeito de Campo oferecem muitos atrativos para aplicações em chaveamentos analógicos, amplificadores de alta impedância de entrada, amplificadores de micro-ondas, memórias e circuitos integrados digitais. O FET apresenta coeficiente negativo de temperatura para altos níveis de corrente; esta característica leva a uma melhor distribuição de corrente sobre o dispositivo e

previne a ocorrência de fugas térmicas (segunda avalanche), o que pode ocorrer em transistores bipolares^{VIII} [62].

Desde o final dos anos 70, um tipo particular de FET, o MOSFET (*Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), tornou-se muito popular devido a ser relativamente menor que o transistor de junção e com processos de fabricação relativamente simples, permitindo o desenvolvimento de circuitos lógicos digitais e memórias utilizando apenas MOSFETs. Por essa razão, a maioria das integrações em muito larga escala (VLSI) são feitas com essa tecnologia, a exemplo dos processadores e chips de memória [67].

Outra característica importante dos FETs é a sua alta impedância de entrada, que varia de $10^{11} \Omega$ a $10^{15} \Omega$, propiciando o seu largo uso em amplificadores, onde se necessita desta característica, por exemplo, amplificadores para microfone [68], pois os transistores bipolares (de junção) têm impedância de entrada baixa, dependendo da configuração (50 Ω para Base Comum, 1 k Ω para Emissor Comum e 50 k Ω para Coletor Comum) [69].

Os dispositivos construídos neste trabalho são OFETs do tipo depleção, com o *gate* e o dreno sendo operados em tensões de polaridades opostas.

1.5.1 TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICOS (OFET)

O interesse em semicondutores orgânicos vem crescendo desde o final dos anos 80, havendo grande avanço tecnológico na área de materiais sintéticos, como os polímeros, para aplicação em semicondutores e na fabricação de dispositivos [70, 71] e este interesse é em grande parte devido a publicações descrevendo OFETs, a uma heterojunção solar orgânica descrita por Tang em 1986 [70] e ao diodo orgânico emissor de luz por Tang e Van Slyke em 1987 [72]. Um FET com capacitor de semicondutor metal-óxido construído com semicondutores orgânicos, utilizando poliacetileno como semicondutor, polisiloxano como dielétrico, alumínio para o *gate* e ouro para os terminais de fonte e dreno, foi demonstrado pela primeira vez em 1982 por Ebisawa, Kurokawa e Nara trabalhando na Nippon Telegraph and Telephone Corporation — NTT® [73]. Porém, o passo mais significativo foi o

^{VIII} Transistor bipolar: Dispositivo formado por três camadas alternadas de material semicondutor, formando duas junções PN com três terminais (emissor, base e coletor), onde a corrente do coletor é controlada pela corrente de base.

desenvolvimento do primeiro FET orgânico – OFET, utilizando o polímero politiofeno, por Tsumura, Koezuka e Ando na Mitsubishi Chemical® em 1986, obtendo uma mobilidade FET de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [58, 74].

Recentemente, os materiais orgânicos têm se mostrado promissores como camada orgânica ativa para transistores de filmes finos (TFTs), pois esses dispositivos têm potencial para aplicação como elementos de chaveamento em *displays* e *smart cards* e materiais orgânicos devem ter vantagem substancial em custo sobre seus correspondentes fabricados em silício, já que eles podem ser depositados por solução, facilitando a fabricação em larga escala e a fabricação de *displays* flexíveis [65]. Semicondutores orgânicos geralmente são pequenas moléculas ou polímeros feitos de unidades de monômero conjugado e a maneira com que esses elementos são conectados tem uma grande influencia no seu funcionamento [58].

No FET, a corrente circulando entre os eletrodos de fonte e dreno do dispositivo é controlada pela tensão aplicada no *gate* e a camada semicondutora que transporta a corrente e define a performance desse dispositivo é muito dependente da mobilidade (μ) do material semicondutor, porém, o transporte em semicondutores orgânicos ainda não é completamente entendido. A situação é clara nos dois extremos da escala: em materiais com alta mobilidade ($\mu > 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), a mobilidade aumenta quando a temperatura diminui; em materiais de baixa mobilidade ($\mu < 0,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), o transporte é menos ativado termicamente [65]; comparando a densidade de portadores e a mobilidade entre os semicondutores orgânicos e os inorgânicos, os semicondutores inorgânicos possuem baixa densidade de portadores (de 10^{16} cm^{-3} a 10^{18} cm^{-3}) com alta mobilidade devido aos seus materiais possuírem alta cristalinidade, alta pureza e baixo número de defeitos na sua estrutura, enquanto que os polímeros condutores possuem alta densidade de portadores (de 10^{21} cm^{-3} a 10^{23} cm^{-3}) com baixa mobilidade principalmente em função do grande número de defeitos estruturais, tais como reticulação e desordenamento das cadeias [42].

Para os semicondutores inorgânicos, a mobilidade é da ordem de $10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [42, 75], porém ela apresenta uma grande variação para os semicondutores orgânicos, dependendo do polímero/nanocompósito utilizado e da sua condutividade. Em estudos de mobilidade de portadores de carga em politiofeno reticulado de cadeias conjugadas, foi encontrada uma variação de

mobilidade entre $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [76] e em estudos de transporte de carga no poli-3-hexiltiofeno (P3HT) em função de concentração de nanotubos, foram encontrados valores de mobilidade entre $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [60], demonstrando a grande variação em função das características do polímero ou do nanocompósito.

Dispositivos experimentais geralmente apresentam características de canal p, devido ao fato de que o nível de Fermi do eletrodo está localizado próximo da borda da banda valência do NTC [77].

Como os OFETs têm processos de fabricação simples e são compatíveis com uma gama de substratos, esses dispositivos apresentam um grande número de potenciais aplicações que podem aproveitar suas propriedades e estas aplicações norteiam o interesse em OFETs, entretanto, a longevidade desta tecnologia será determinada por sua capacidade de atender a estas aplicações de interesse; serão elas que continuarão a definir os requisitos de material, circuito e desempenho do dispositivo e conduzirão a pesquisa e o desenvolvimento de OFETs [58].

Algumas aplicações:

Displays — são atualmente uma das principais necessidades e os FETs de silício amorfo ainda dominam a arquitetura de *display* de cristal líquido de matriz ativa, pois o seu processo de fabricação permite a fabricação econômica em grandes substratos de vidro. Os OFETs são excelentes candidatos para esta classe de aplicação, porque requerem menor temperatura de processo e possibilitam a fabricação em vidro, chapas de metal e plásticos [58].

Painéis de imagem — placas grandes e flexíveis que podem ser disponíveis por tecnologias OFET podem auxiliar em aplicações de imagem de sensoriamento, utilizando características como grande área, flexibilidade mecânica ou ambas [58].

Identificadores via rádio frequência (*RFID*) — outra aplicação potencialmente interessante de OFETs é em etiquetas *RFID*. Se os OFETs, os elementos passivos, a etiqueta e a antena puderem ser produzidos simultaneamente usando processos de impressão contínua, pode-se pensar em economia semelhante ao uso de etiqueta impressa em papel [58].

Sensores Mecânicos — a primeira aplicação de OFETs em sensores mecânicos foi demonstrada, com resultados promissores [78].

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados, o processo de construção, os testes elétricos e as imagens dos dispositivos empregados neste trabalho.

2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram o vidro como substrato, o alumínio como condutor nos eletrodos, a PANI e PANI com NTCs como semicondutor e o PMMA como dielétrico.

Para o estudo das propriedades elétricas do dispositivo FET construído com PANI e nanocompósito desta com NTCs preenchidos com óxido de ferro e ferro metálico, a síntese do nanocompósito foi feita com a mistura de nanotubos em uma matriz polimérica semicondutora, sendo o nanotubo acessado através da massa polimérica. Utilizando a evaporadora de metais do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados – DiNE do Departamento de Física, foi possível obter até seis dispositivos em cada substrato. Esta evaporadora utiliza uma máscara para vários substratos e em cada substrato são montados até seis dispositivos, para aplicação posterior do polímero/nanocompósito pelo Laboratório do Grupo de Química de Materiais – GQM do Departamento de Química. A aplicação do filme polimérico (polímero e nanocompósito) sobre o substrato ocorreu na retirada (“pesca”) deste do recipiente onde ocorreu a síntese, recobrando o canal e os contatos metálicos.

2.1.1 ALUMÍNIO

O metal utilizado para a evaporação dos contatos neste trabalho foi o alumínio (Al), fornecido pela Matek Material – Technologie & Kristalle GmbH®, com grau de pureza de 99,99 %.

2.1.2 POLIANILINA (PANI)

Por meio do novo método de síntese do polímero desenvolvido pelo Laboratório de Química do Grupo de Química de Materiais – GQM do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, chamado método bifásico, o monômero anilina é disperso em tolueno e adicionado na solução de ácido sulfúrico e água, com agitação mecânica de 22h. Após esse tempo, o filme de polianilina se forma na junção das fases água + ácido e tolueno, sendo coletado diretamente sobre o substrato, conforme representação mostrada na Figura 11. A Figura 12 mostra a foto de um béquer com o filme de polianilina formado na interface bifásica da solução aquosa e tolueno.

Nesta solução, a anilina (NH_2) doa um elétron do hidrogênio ao ácido sulfúrico (H_2SO_4), ficando um íon HN^+ no anel, originando a polianilina esmeraldina.

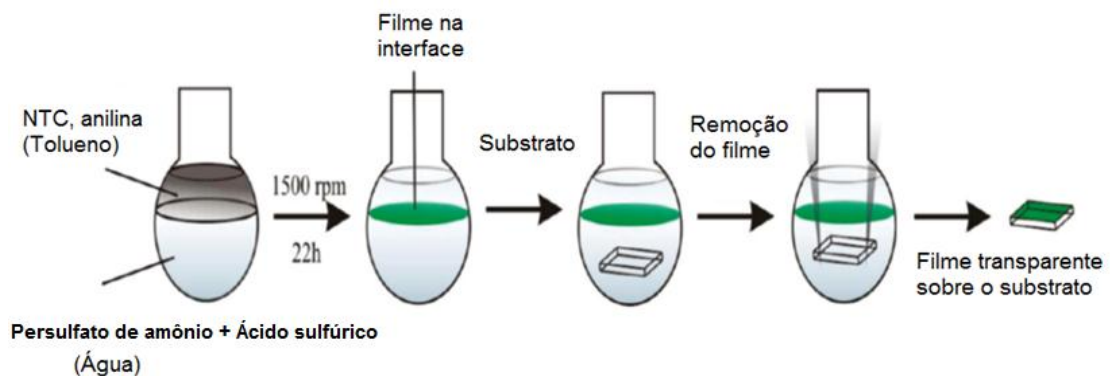


Figura 11: Representação do novo método de síntese do polímero/nanocompósito [24].



Figura 12: Béquer com filme de polianilina formado na interface água/tolueno [24].

2.1.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Neste trabalho, foram utilizados nanotubos de carbono com múltiplas camadas (MWNT) preenchidos com óxido de ferro ou ferro metálico, produzidos e fornecidos pelo Laboratório de Química do Grupo de Química de Materiais - GQM do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando a técnica de CVD (*Chemical Vapour Deposition*) ou Deposição por Vapor Químico [24, 79]. O processo de fabricação dos nanotubos de carbono consistiu na pirólise do precursor organometálico ferroceno [80], aquecido em um forno a 300 °C, onde ocorreu a sua sublimação. Através de um fluxo de argônio, o ferroceno foi direcionado por um tubo de quartzo e transportado até um segundo forno a 900 °C, onde ocorreu a pirólise formando nanotubos de carbono com múltiplas camadas e preenchidos com óxido de ferro ou ferro metálico. A Figura 13 representa esquematicamente este processo.

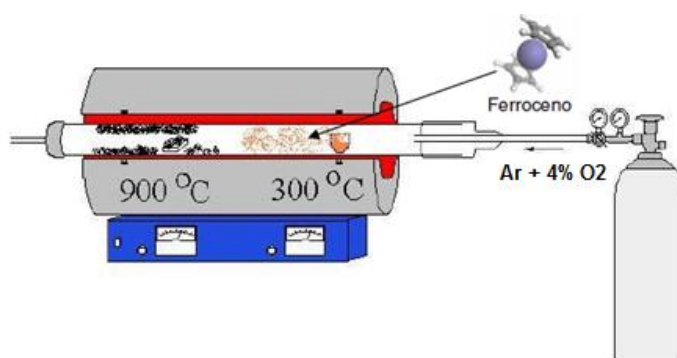


Figura 13: Representação esquemática da síntese de nanotubos de carbono pelo método CVD [7].

Os nanotubos preparados por este método apresentam um bom rendimento, ao contrário de outras técnicas, devido ao fato que o catalisador ferroceno é ao mesmo tempo a fonte de carbono para a formação dos nanotubos e também o catalisador metálico necessário para a sua formação. De toda a massa produzida, aproximadamente 4 % é composto de carbono amorfo, 36 % corresponde a espécies de ferro e o restante (60 %) corresponde a nanotubos preenchidos com óxido de ferro ou ferro metálico [79]. A Figura 14 mostra imagens feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) dos nanotubos produzidos por esta técnica. Em (c) e (d) são mostradas imagens de MET no modo alta resolução, onde se pode verificar a distância característica entre cada parede do MWNT. A análise

das imagens mostrou a presença de uma grande quantidade de nanotubos de paredes múltiplas (MWNT), dos quais 87 % estavam completamente preenchidos com espécies de ferro. O comprimento desses nanotubos variou de alguns nanômetros até 10 μm , já o diâmetro variou de 8 nm até 140 nm (sendo que 50 % apresentaram diâmetros entre 23 nm e 48 nm).

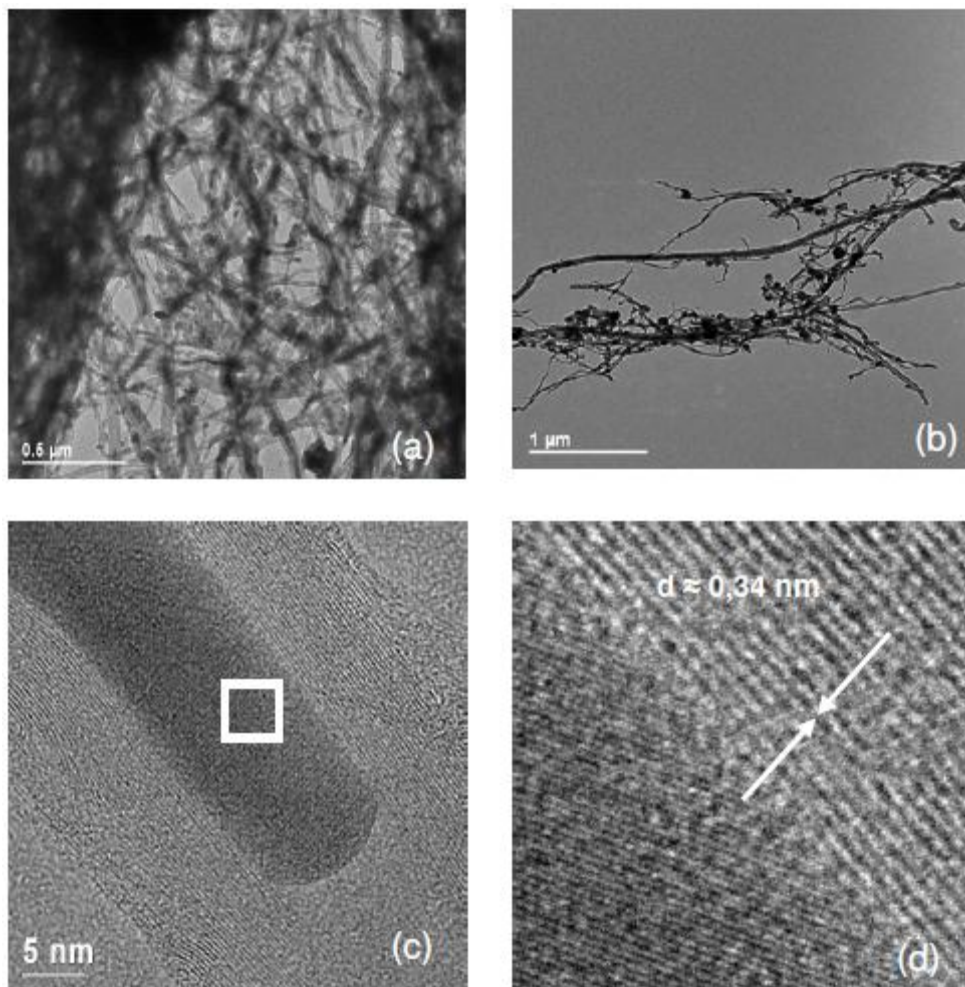


Figura 14: (a,b) - Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão, (c,d) - Microscopia de Transmissão em modo alta resolução. A imagem (d) é o aumento da região marcada na imagem (c) [79]. Imagem de MET (Imagem: M. M. Oliveira).

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

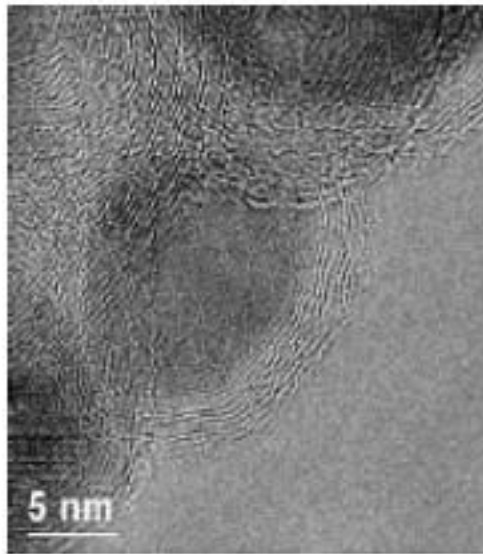


Figura 15: Estrutura tipo cebola: núcleo de ferro quase esférico, coberto por várias camadas de grafeno [79]. Imagem de MET (Imagem: M. M. Oliveira).

Como nesta produção de nanotubos existe uma quantidade de carbono amorfo que ainda pode ser retirado, é realizado um processo de purificação química com o objetivo de eliminar outras formas de carbono e metais que não sejam os NTCs, pois quanto mais puros forem os NTCs, mais homogêneos serão os nanocompósitos formados. O procedimento de purificação adotado foi a dispersão de NTCs em tolueno e ácido trifluoracético, que permite a dissolução de nanopartículas carbonáceas, conforme mostrado na Figura 16 [24, 81].

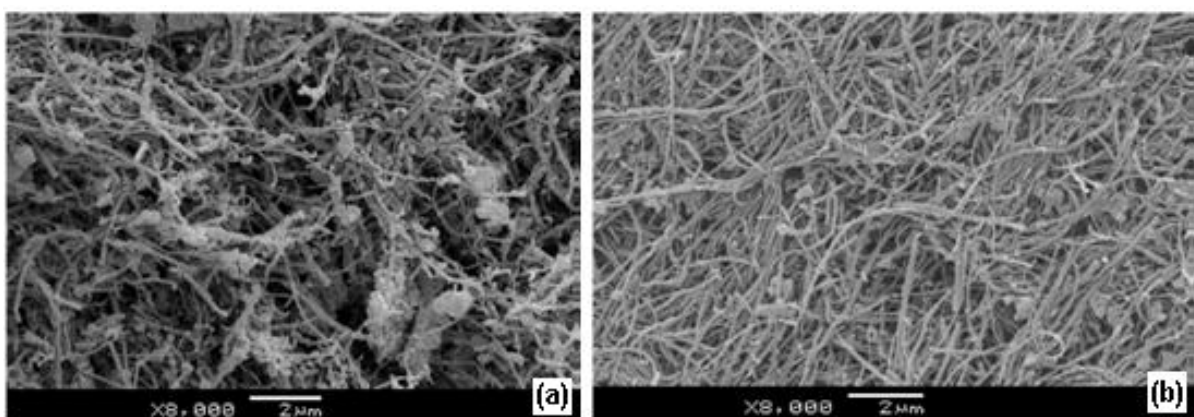


Figura 16: Imagens de MEV: (a) NTCs não tratados, (b) NTCs tratados [24].

2.1.4 POLIMETIL-METACRILATO (PMMA)

O polímero polimetil-metacrilato (PMMA), utilizado como isolante elétrico entre o *gate* e o polímero/nanocompósito semicondutor, também conhecido comumente como acrílico ou Vidro Acrílico, é um material termoplástico rígido, incolor, leve e resistente. É um polímero bastante popular, com aplicações comerciais, residenciais, industriais e também na medicina, sendo de reciclagem viável em termos econômicos, estando no mercado desde 1933 [82-88].

O PMMA utilizado neste trabalho como isolante elétrico entre o *gate* e o semicondutor foi fornecido pela Sigma-Aldrich – Fluka Analytical®, produto n°. 81512, standard, com fórmula química: $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$, com densidade relativa de $1,200 \text{ g.cm}^{-3}$ e massa molar média de 7910 g.mol^{-1} .

O processo de construção dos dispositivos e a aplicação desses materiais estão descritos no item seguinte.

2.2 PROCESSO DE CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Primeiramente, o substrato de vidro foi cortado e lavado. Em seguida, foi aplicada a microfibras para o sombreamento do canal e efetuada a evaporação dos eletrodos de fonte e dreno. Após a evaporação, foi efetuada a análise elétrica e óptica dos contatos e canais dos dispositivos e após essas análises, foi efetuada a aplicação da polianilina e do nanocompósito de PANI com NTCs. Posteriormente, foi aplicado o isolante PMMA e evaporado o eletrodo de *gate*. A Figura 17 ilustra a construção dos dispositivos.

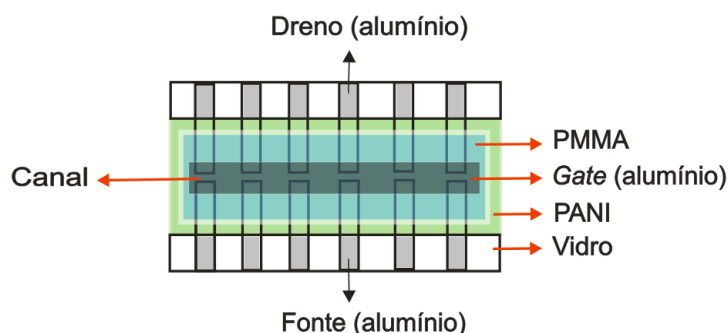


Figura 17 – Montagem dos dispositivos.

2.2.1 PREPARO DO SUBSTRATO

O substrato de vidro foi cortado com 1,0 cm x 2,5 cm, utilizando um cortador de vidro com ponta de vídia lubrificada com querosene comum e em seguida, para garantir uma boa qualidade na evaporação dos contatos metálicos, o substrato foi limpo por imersão em uma solução de água com hidróxido de amônia e peróxido de hidrogênio, na proporção de 100 partes de água para 20 partes de hidróxido de amônia e 20 partes de peróxido de hidrogênio, com aquecimento a 100° C por 30 min. Após o enxágue por três vezes em água deionizada, o substrato foi seco com nitrogênio. Tanto o hidróxido de amônia quanto o peróxido de hidrogênio foram fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda[®].

2.2.2 SOMBREAMENTO DO CANAL (APLICAÇÃO DO MICROFIO)

A aplicação do microfio (microfibra de carbono) foi feita diretamente sobre o substrato de vidro. Utilizando a técnica adotada por Carlos E. Cava [7], a microfibra foi apoiada em suportes laterais da mesma altura que o substrato, tensionada e colada com cola rápida nos extremos do substrato antes da evaporação (Figura 18).

Devido ao diâmetro micrométrico e ao pouco contraste da microfibra mesmo sob a luz, o que provoca muita dificuldade para a sua visualização, deve-se tomar cuidado para que no seu manuseio não ocorra aderência de pedaços de outras microfibras à mesma (normalmente na embalagem existem pedaços de microfibra), o que provocaria sombreamento de canal com largura irregular ou até mesmo mais de um canal no mesmo dispositivo, levando à inutilização do mesmo. A microfibra utilizada neste processo foi doada pelo CICECO – Universidade de Aveiro – PT.

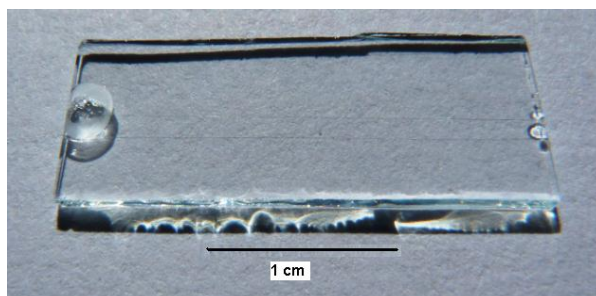


Figura 18: Microfibra de 8 µm colada sobre o substrato de vidro

2.2.3 DEPOSIÇÃO DOS ELETRODOS DE FONTE E DRENO

Utilizando uma evaporadora de metais EDWARDS EVAPORADOR[®] 306 Auto (Figura 19 a), foi aplicada uma camada de alumínio no substrato utilizando um cadinho de tungstênio. Esta evaporadora é empregada para a evaporação de diversos metais, utilizando cadinho de aquecimento tipo fio e tipo barco. O aquecimento do cadinho e a deposição do metal devem ser efetuados em alto vácuo (5×10^{-6} mbar), permitindo uma deposição livre de contaminantes, sendo o alto vácuo conseguido por meio de um sistema de bombeamento que utiliza óleo aquecido, funcionando com captação por armadilha de óleo quente. A espessura do filme depositado é monitorado por uma microbalança de cristal de quartzo de 6 MHz, com sensibilidade entre 0 e 0,999 μm e resolução de 0,1 nm [89].

Foram construídas duas séries diferentes, uma para testes de condutividade e outra para testes de FET. Seguindo os procedimentos da evaporadora de metais, para a série para testes de condutividade, foram evaporados os contatos de fonte, dreno e *gate* em alumínio com 500 nm de espessura e para a série para testes de FET, a espessura do alumínio foi de 300 nm. Após a evaporação, o microfio foi retirado mecanicamente (quebrado próximo às bordas do substrato e removido com uma pinça) e assim foi criado por sombreamento um canal de 8 μm entre os contatos (Figura 19 b).

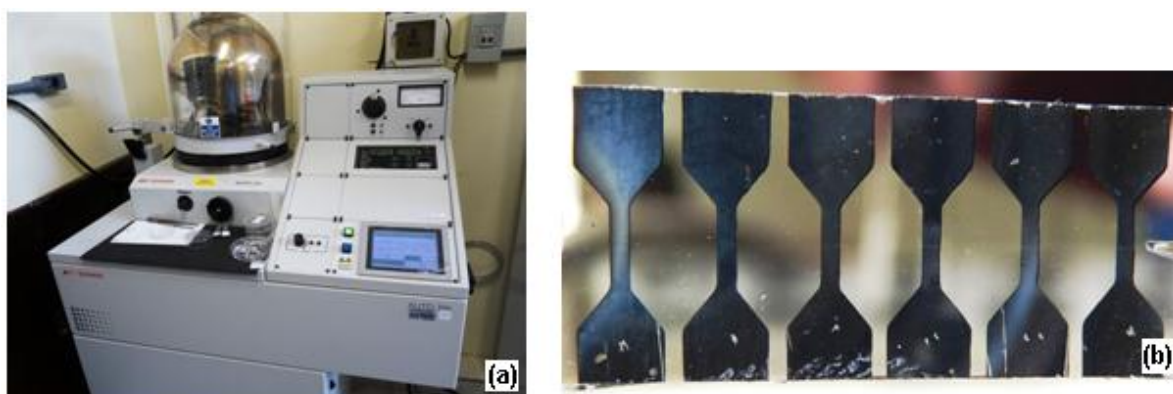


Figura 19: (a) Evaporadora EDWARDS, (b) Contatos em alumínio evaporados sobre o substrato com o sombreamento do canal.

2.2.4 ANÁLISE DOS ELETRODOS E CANAIS

Para caracterizar corretamente os contatos antes da aplicação do polímero/nanocompósito semicondutor, são realizadas análises elétrica e microscópica dos contatos e dos canais.

Análise Elétrica — Depois de evaporados os contatos, utilizando um multímetro eletrônico MD-6200 fabricado pela ICEL[®], foram realizados testes elétricos de continuidade para análise de curto-circuito entre os contatos.

Análise Microscópica — Depois de analisado eletricamente, foi feita uma análise microscópica do dispositivo para verificar eventuais falhas na deposição metálica dos contatos, na formação dos canais ou formação de múltiplos canais, pois algumas vezes ocorre a queda de pedaços de microfibras, gerando uma ruptura no contato ou criando um canal mais largo que os demais. A Figura 20 (a) mostra o contato e o canal bons e a Figura 20 (b) mostra um contato defeituoso.

O microscópio utilizado nesta análise foi o microscópio ótico *Microhardness Tester* fabricado pela Digital Display[®], modelo HVS-1000, do LabNANO, com ampliação máxima de 1000x.

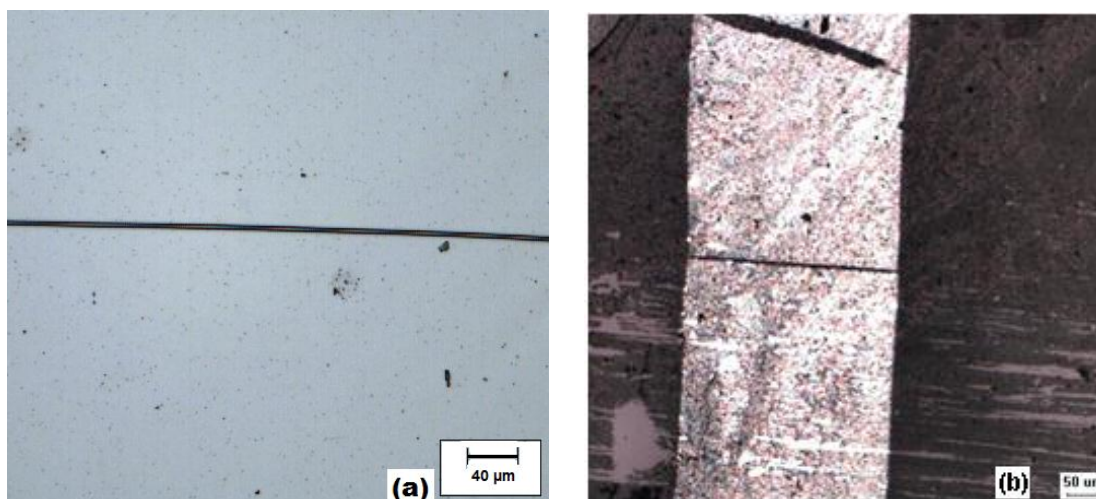


Figura 20: (a) Contato em alumínio com canal bom, (b) Contato em alumínio com defeito (quase seccionado, topo da imagem).

2.2.5 APLICAÇÃO DO POLÍMERO/NANOCOMPÓSITO

Depois de identificados os dispositivos bons e os com falhas, os substratos com os contatos metálicos foram enviados ao laboratório do GQM do Departamento de Química para aplicação dos polímeros/nanocompósitos semicondutores nos dispositivos nas concentrações solicitadas (Figura 21 a, b), de acordo com o processo descrito detalhadamente por Rodrigo Salvatierra em sua dissertação de mestrado [24].

Conforme o processo, o substrato com os contatos metálicos de fonte e dreno foi mergulhado na solução e ao “pescá-lo”, o filme formado na junção bifásica do tolueno com a solução aquosa de ácido sulfúrico ficou aderido ao mesmo. Em seguida, o substrato com o filme polimérico foi seco em temperatura ambiente (Figura 21 c).

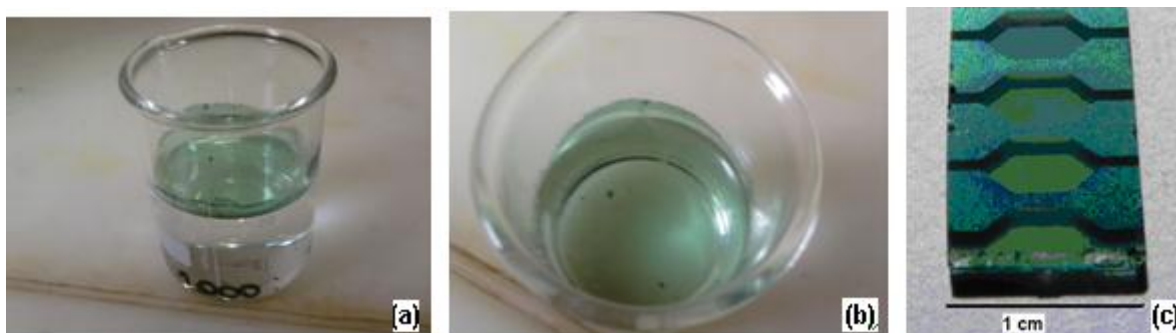


Figura 21: (a), (b) - Filme de PANI com NTCs formado na interface bifásica; (c)- Filme de PANI com NTCs sobre o canal e eletrodos de fonte e dreno.

2.2.6 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DO FILME

Utilizando o perfilômetro Veeco Dektak 150[®], foi observada a rugosidade da amostra. Este equipamento é um medidor de filmes finos e grossos, com medição da altura do passo de 0,6 nm ou 6 Å, medindo amostras de até 200 mm de diâmetro e até 90 mm de espessura (Figura 22 a, b).

Seu funcionamento se baseia em uma caneta de superfície em L com ponta de diamante com diâmetro de 12,5 µm e peso variável de 1 g a 15 g. A ondulação da superfície é captada por essa ponta e transmitida para um transformador diferencial

(Figura 23 a) e este a um conversor analógico/digital, que em conjunto com os programas instalados em um computador dedicado, interpreta as ondulações analógicas e converte-as em medidas digitais, traçando então os gráficos dos perfis (Figura 23 b), mostrando os resultados gráficos e numéricos das medidas em um monitor de vídeo de alta resolução, além da imagem da superfície da amostra a partir da câmara USB [90].

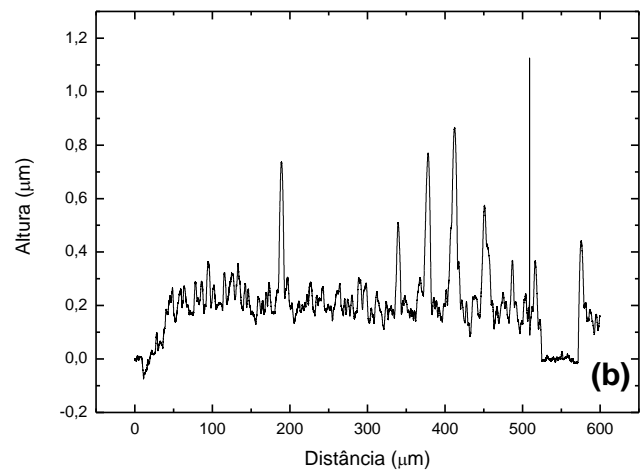
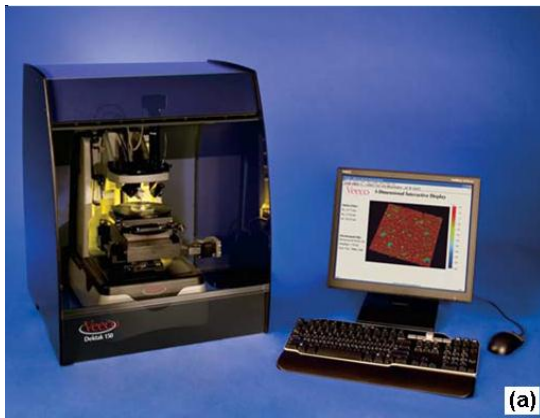


Figura 22 (a) Perfilômetro Veeco Dektak 150 [90], (b) Exemplo de uma medição apresentando a rugosidade e a espessura da amostra.

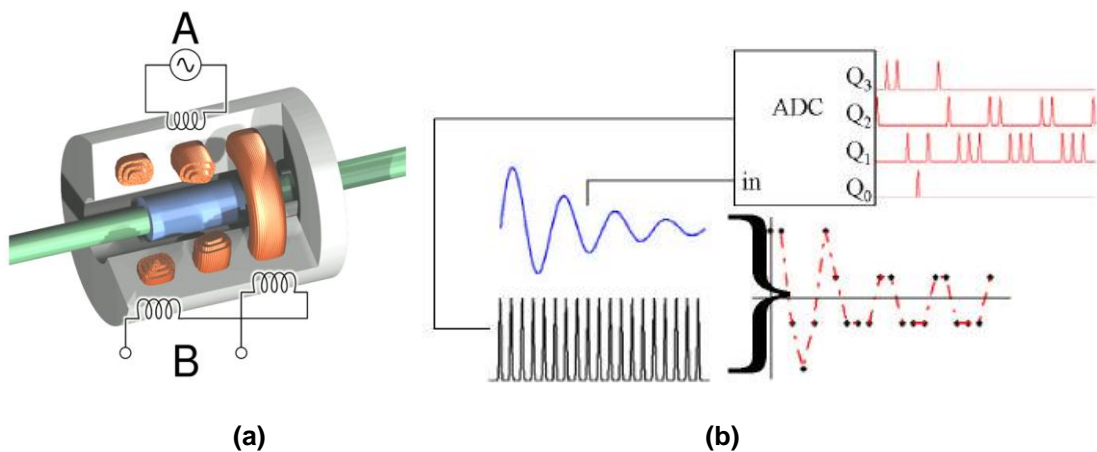


Figura 23: (a) Transformador Diferencial em corte, onde A é a bobina primária e B é a bobina secundária. (b) Conversor Analógico/Digital, onde o ponto *in* é a entrada analógica e os pontos Q_0 , Q_1 , Q_2 e Q_3 são as saídas digitais [90].

2.2.7 PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DO ISOLANTE PMMA

Assim que os substratos com o polímero/nanocompósito semicondutor depositados foram recebidos do laboratório do GQM, foi aplicada uma camada de isolante PMMA para proteção do dispositivo, pois o polímero/nanocompósito semicondutor depositado sobre o substrato é o sal esmeraldina, que é muito frágil e pode ser removido facilmente por contato com outros materiais. Utilizando uma balança de precisão APX-200, fabricada pela Denver Instruments[®], com precisão de 0,1 mg e micropipetas de 10 μ L a 100 μ L e de 100 μ L a 1000 μ L fabricadas pela Eppendorf Research[®], a solução isolante PMMA foi preparada na proporção de 60 mg de PMMA para 1 mL de clorofórmio, com agitação mecânica por 10 min. A agitação da solução ocorreu sobre um prato magnético, onde foi utilizada uma barra magnética dentro da solução para auxiliar na sua homogeneização. Após o preparo, um volume de 100 μ L da solução isolante PMMA foi aplicado por centrifugação no *spin coater* a 500 RPM e 60 s (Figura 24) sobre o polímero/nanocompósito semicondutor anteriormente depositado sobre o substrato.



Figura 24: *Spin Coater*. Equipamento para aplicação de filme líquido sobre o substrato por deposição e centrifugação.

Devido à alta rugosidade do filme semicondutor, que possui uma espessura média de 330 nm com rugosidade média de 130 nm e picos acima de 800 nm, o quando o PMMA foi aplicado por centrifugação (*spin coater*) a 800 RPM e 30 s, apresentou uma espessura média de 540 nm com rugosidade de 106 nm e como ele foi aplicado fluido sobre o filme, ao escorrer devido à centrifugação, deixou uma

camada muito fina de isolante sobre os picos de rugosidade do filme semicondutor, provocando baixa isolamento entre o *gate* e o semicondutor, ocasionando fuga de corrente entre ambos, provocando rompimento do PMMA e curto-circuito entre os contatos de fonte e *gate* durante os testes, danificando o dispositivo.

Foi então testada a formação do filme isolante para as velocidades do *spin coater* de 400 RPM, 500 RPM e 600 RPM em 60 s mantendo-se as mesmas condições de elaboração do PMMA, obtendo-se os filmes da Tabela 1:

RPM	t (s)	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
800	30	540	106
600	60	1190	190
500	60	1240	317
400	60	1600	450

Tabela 1: Espessura dos filmes de PMMA x rotação da *spin coater* x tempo.

Foi escolhida a velocidade de 500 RPM por formar um filme homogêneo com 1240 nm de espessura, que é maior que os picos de rugosidade do polímero/nanocompósito semicondutor.

2.2.8 DEPOSIÇÃO DO ELETRODO DE GATE

Depois da aplicação por centrifugação (*spin coater*) do filme isolante de PMMA com espessura de 1240 nm, foi evaporado o contato de *gate* em alumínio com 300 nm de espessura e 3 mm de largura sobre o PMMA. O *gate* é único para todos os dispositivos do substrato, sendo aplicado em todo o comprimento deste, cobrindo os canais de todos os dispositivos (Figura 25). Este fato, porém, não interfere nos testes, pois os dispositivos são testados um de cada vez.

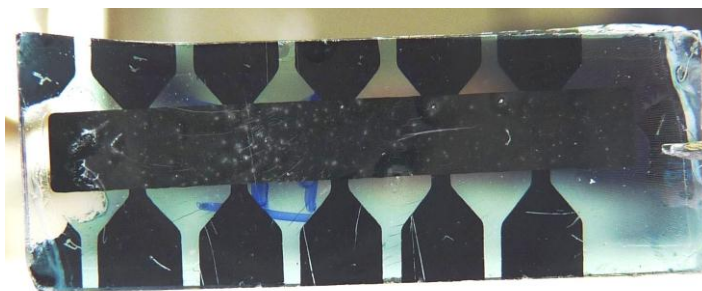


Figura 25: Contato de *gate* em alumínio evaporado sobre o PMMA.

2.2.9 CONEXÃO DOS FIOS METÁLICOS NOS ELETRODOS

Para possibilitar a medida elétrica dos dispositivos, foi colado nos eletrodos de fonte e dreno de cada dispositivo um fio condutor elétrico de cobre com diâmetro aproximado de 400 μm , retirado das veias que compõe o condutor de cobre flexível de 2,5 mm^2 fabricado pela Condugel[®], para que possa ser medido com uma garra tipo “jacaré” (Figura 26). A cola utilizada foi cola prata do tipo epóxi, similar à fornecida pela Chemtronics[®], que em testes elétricos apresentou uma resistência ôhmica de 0,4 Ω após secagem de 24 horas.

Para aplicação da cola condutora, primeiramente foi necessário limpar o PMMA e o filme semiconductor da superfície dos contatos. Para efetuar esta limpeza, foram utilizados cotonetes de algodão fabricados pela Johnson&Johnson[®], embebidos com acetona fabricada pela Vetec Química Fina Ltda[®].

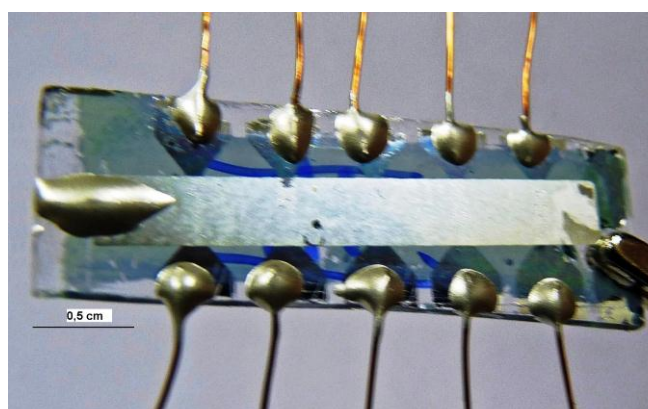


Figura 26: Dispositivo com os fios condutores colados nos terminais de fonte e dreno. Dispositivo pronto para os testes elétricos.

2.3 MEDIDAS ELÉTRICAS

As medidas foram realizadas em um Analisador de Parâmetros Semicondutores, *4155C Semiconductor Parameter Analyser* da Agilent Technologies® (Figura 27), localizado no LAMMI — Laboratório de Microeletrônica, Medidas e Instrumentação, do Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR. Este equipamento possui funções específicas para testes de diversos tipos de componentes e parâmetros semicondutores com precisão maior que 99,9 %, fornecendo curvas características diretamente no equipamento e permitindo a gravação em mídia removível para posterior análise [91].



Figura 27: Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C, da Agilent Technologies®.

Neste trabalho, inicialmente foi testada a condutividade do semicondutor nas diversas concentrações de PANI com NTCs utilizadas e posteriormente, o dispositivo foi testado como FET, para as mesmas concentrações de PANI com NTCs.

Para o teste da condutividade, foi utilizada a função “DIODE” armazenada em “MEM 4” do equipamento Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C. Esta função permite o ajuste do valor de tensão entre fonte e dreno (V_{DS}) e do valor de passo do crescimento (tipo rampa) aplicada entre os terminais de fonte e dreno do dispositivo e a leitura da intensidade de corrente entre fonte e dreno para cada valor de tensão aplicada, gerando uma curva característica tipo $I \times V$ para cada concentração do nanocompósito testada.

Posteriormente, os dispositivos foram testados como FET. Este teste foi executado por meio da função “FET $V_{GS}-I_D$ ” armazenada em “MEM 2” do Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C. Esta função permite o ajuste do valor de tensão entre fonte e dreno (V_{DS}) com os passos de crescimento (tipo rampa) e

também o ajuste da tensão entre fonte e *gate* (V_{GS}) com seus passos de crescimento, que são fixos para cada rampa de V_{DS} . Para cada valor de tensão de *gate* (V_{GS}), o analisador gerou uma rampa de tensão entre fonte e dreno (V_{DS}), conforme programação efetuada, sendo geradas curvas $I \times V$ para cada valor de tensão de *gate*, gerando assim uma curva característica do dispositivo FET para cada concentração do nanocompósito. A análise destas curvas permitiu observar o efeito do campo elétrico sobre a corrente circulando entre fonte e dreno.

Este processo está descrito em detalhes no próximo capítulo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentadas as imagens, as medidas morfológicas e as medidas elétricas realizadas nos dispositivos construídos nas diversas concentrações de NTCs e discutidos os resultados.

3.1 ANÁLISE DA MORFOLOGIA

O filme semicondutor utilizado neste trabalho, independente da concentração de nanotubos de carbono utilizada, apresenta uma espessura média de 330 nm com rugosidade de 130 nm com picos maiores que 800 nm. A Figura 28 (a) mostra a imagem fotográfica de um dispositivo em processo de montagem recoberto com filme semicondutor ainda sem o eletrodo de *gate*, onde se pode observar a distribuição contínua do filme sobre os eletrodos, embora a única área de interesse seja o espaço entre os eletrodos (região do canal); a Figura 28 (b) mostra o gráfico do perfil do filme, onde se pode observar a sua espessura e a grande rugosidade, com elevados valores de pico; a Figura 28 (c) mostra o gráfico do perfil do canal, onde se pode observar que ele tem uma largura aproximada de 8 μm (medida entre o início e fim da depressão no gráfico). A imagem da Figura 28 (a) foi obtida por meio do microscópio óptico e as imagens da Figura 28 (b, c) foram obtidas por meio do perfilômetro Dektak 150 da Veeco[®].

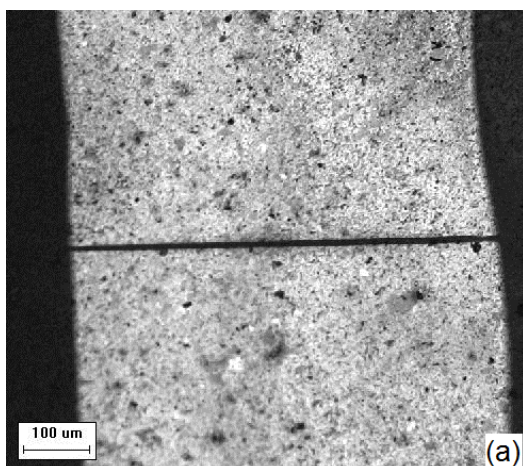


Figura 28 (a) - Imagem fotográfica do filme sobre os eletrodos de fonte e dreno e sobre o canal.

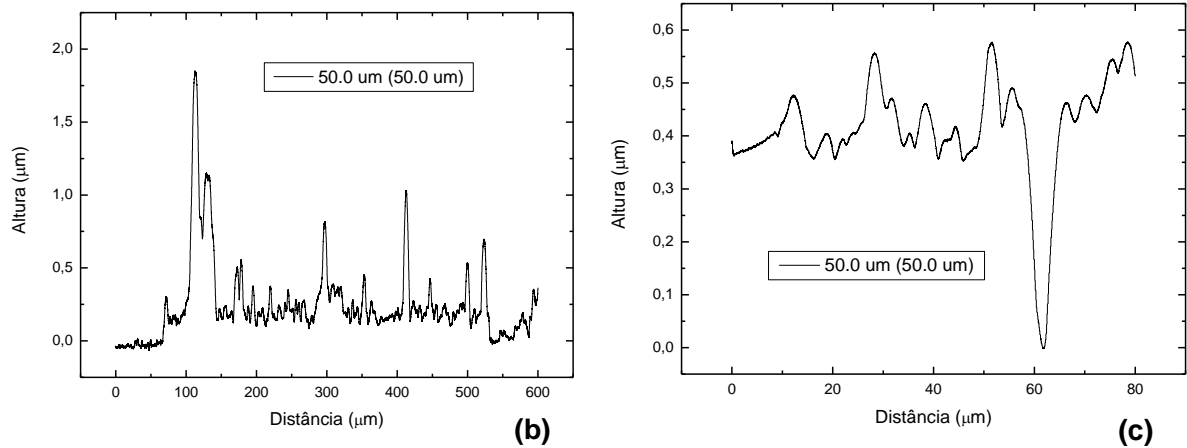


Figura 28: (b) Gráfico do perfil do filme apresentando a rugosidade e a espessura; (c) Gráfico do perfil do filme apresentando a rugosidade e o canal (depressão com largura de 8 μm).

3.2 ANÁLISE DE IMAGENS DE MICROSCOPIA

Por meio da análise das imagens de microscopia ótica foi possível avaliar visualmente a morfologia do filme semicondutor e a formação do canal pela deposição metálica com o sombreamento do canal feito por microfibras de carbono com 8 μm de diâmetro. Nesta avaliação foi verificado se os canais formados obedeciam a um valor padrão esperado e se não havia formação errada de canais por queda de pedaços de microfibras sobre o substrato antes da evaporação, conforme Figura 20 (a, b).

Por meio das imagens óticas com ampliação de 1000 vezes dos filmes da PANI e do nanocompósito (Figura 29), pode-se observar que a partir da concentração de PANI com 0,10 % NTCs já se pode localizar alguns nanotubos (pequenos traços brancos na imagem) e eles aumentam gradativamente, tornando-se bastante visíveis nas concentrações de PANI com 0,50 % NTCs e PANI com 1,00 % NTCs.

Um fato interessante observado, destacado nos círculos em vermelho na Figura 29 (b, c, d), é o aparecimento de uma região desfocada na imagem. Este fato aconteceu porque foi utilizado o microscópio com magnificação de 1000 vezes e o filme apresenta picos de rugosidade próximos a 1 μm , dessa forma, ao focar sobre os picos, os vales ficaram desfocados e ao focar nos vales, os picos ficaram desfocados. Como o interesse foi observar a região que mostrava a presença de

nanotubos e esta estava nos vales, as áreas mais altas dos polímeros ficaram desfocadas.

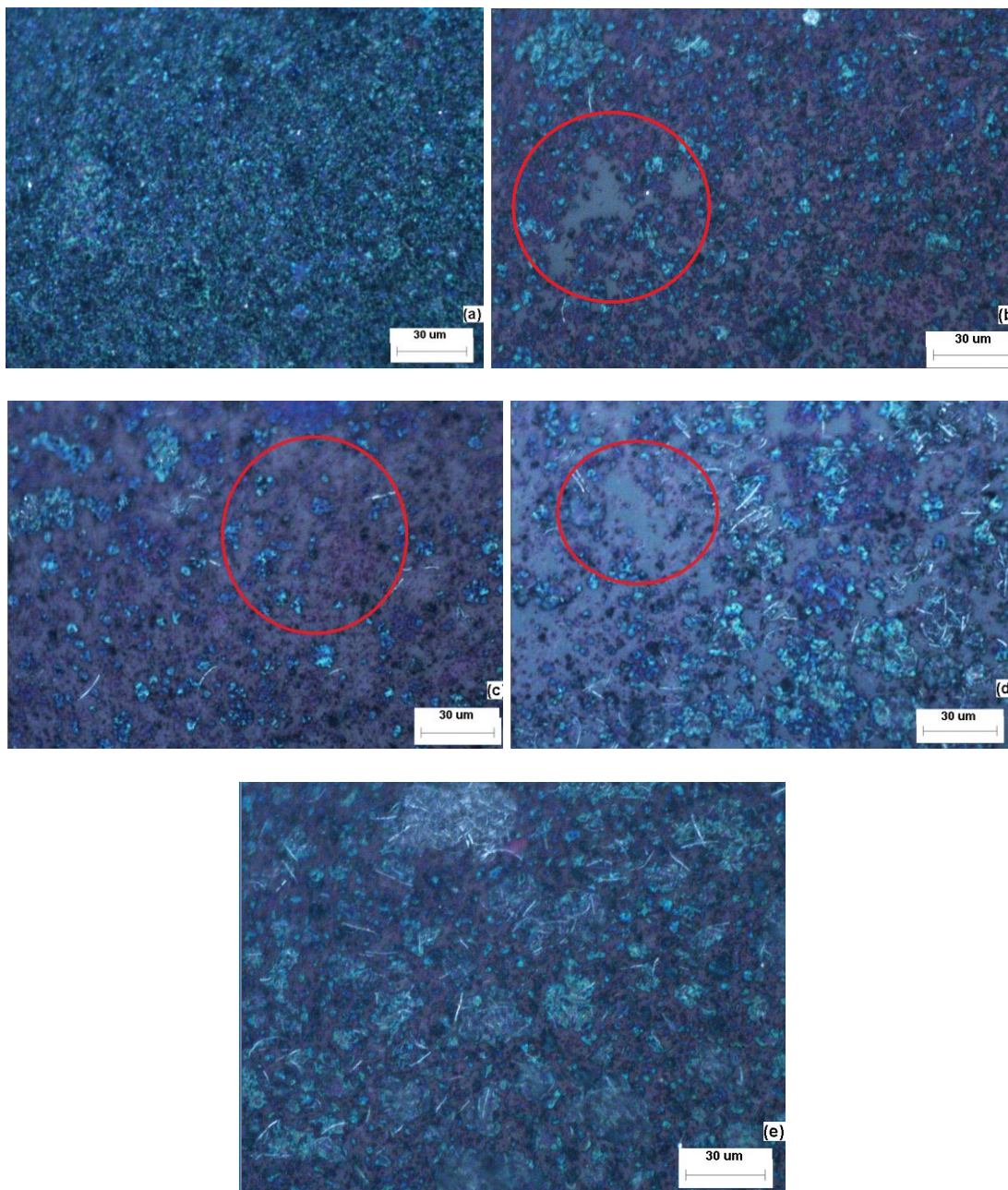


Figura 29: Imagens ópticas. (a) Polímero PANI; (b) nanocompósito de PANI com 0,10 % NTCs; (c) nanocompósito de PANI com 0,25 % NTCs; (d) nanocompósito de PANI com 0,50 % NTCs; (e) nanocompósito de PANI com 1,00 % NTCs. Os traços brancos nas imagens (b, c, d, e) apontam o local onde existem NTCs e os círculos em vermelho apresentam regiões desfocadas da imagem devido aos picos de rugosidade e magnificação do microscópio.

Para avaliação da superfície dos polímeros/nanocompósitos, verificação da formação da PANI e da distribuição dos nanotubos no filme, também foi utilizada a

técnica de microscopia eletrônica utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) que utiliza elétrons defletidos pela amostra, sem necessidade de atravessá-la, sendo obtidas as imagens das Figuras 30, 31 e 32.

Por meio das imagens da Figura 30, pode-se observar o filme de polianilina em diversas ampliações, sendo possível a visualização de algumas fibras de polianilina em (b) e (c). Por meio da imagem topográfica em (d), pode-se observar a rugosidade do filme.

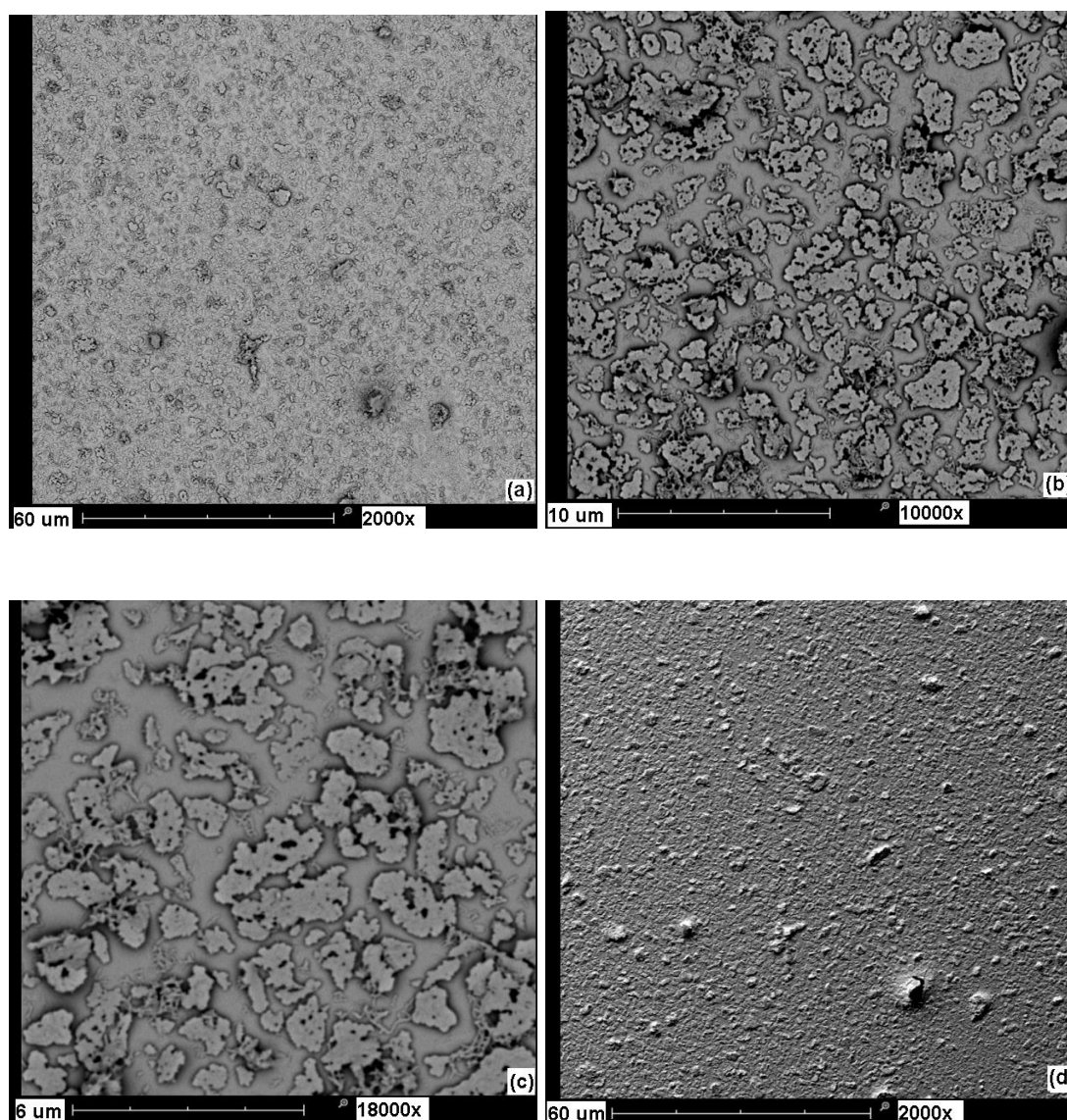


Figura 30: Imagens do filme de PANI nas ampliações: (a) 2000X; (b) 10000X; (c) 18000X; (d) 2000X topográfica. Nas imagens (b,c) é possível visualizar algumas microfibras de PANI e na imagem (d) é possível visualizar a rugosidade do filme.

Pelas imagens da Figura 31, pode-se observar o filme do nanocompósito de PANI com 0,25 % NTCs em diversas ampliações, sendo possível a visualização de alguns nanotubos em (b) e (c). Por meio da imagem topográfica (d), pode-se observar a rugosidade do filme.

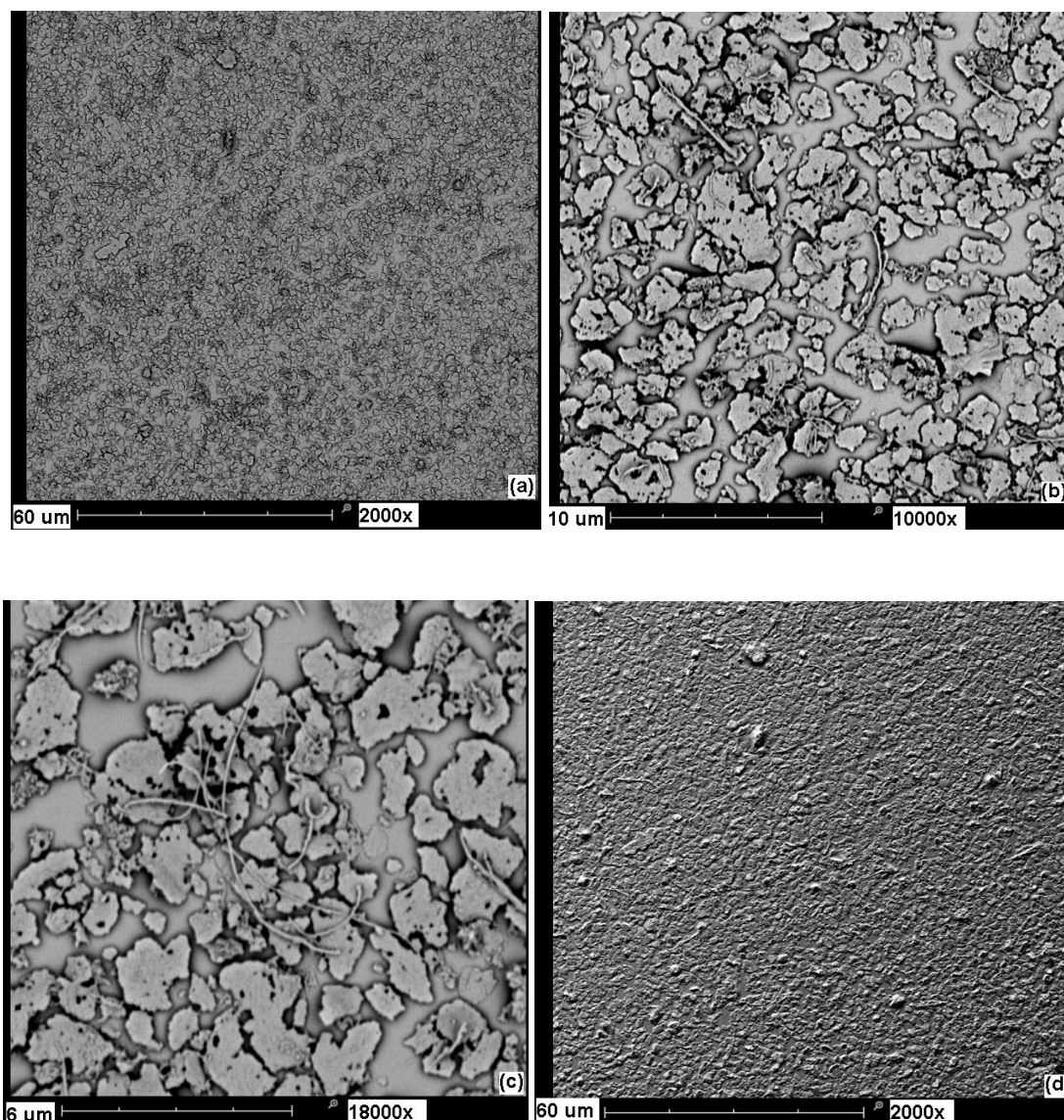


Figura 31: Imagens do filme de PANI com 0,25 % de NTCs nas ampliações: (a) 2000X; (b) 10000X; (c) 18000X; (d) 2000X topográfica. Nas imagens (b,c) é possível visualizar alguns NTCs e na imagem (d) é possível visualizar a rugosidade do filme

Por meio da Figura 32, pode-se observar o filme do nanocompósito de PANI com 1,00 % NTCs e nessa concentração, como era esperado, foi possível a visualização de diversos nanotubos nas imagens (b) e (c). Em (d) foi possível observar o recobrimento dos NTCs pela PANI.

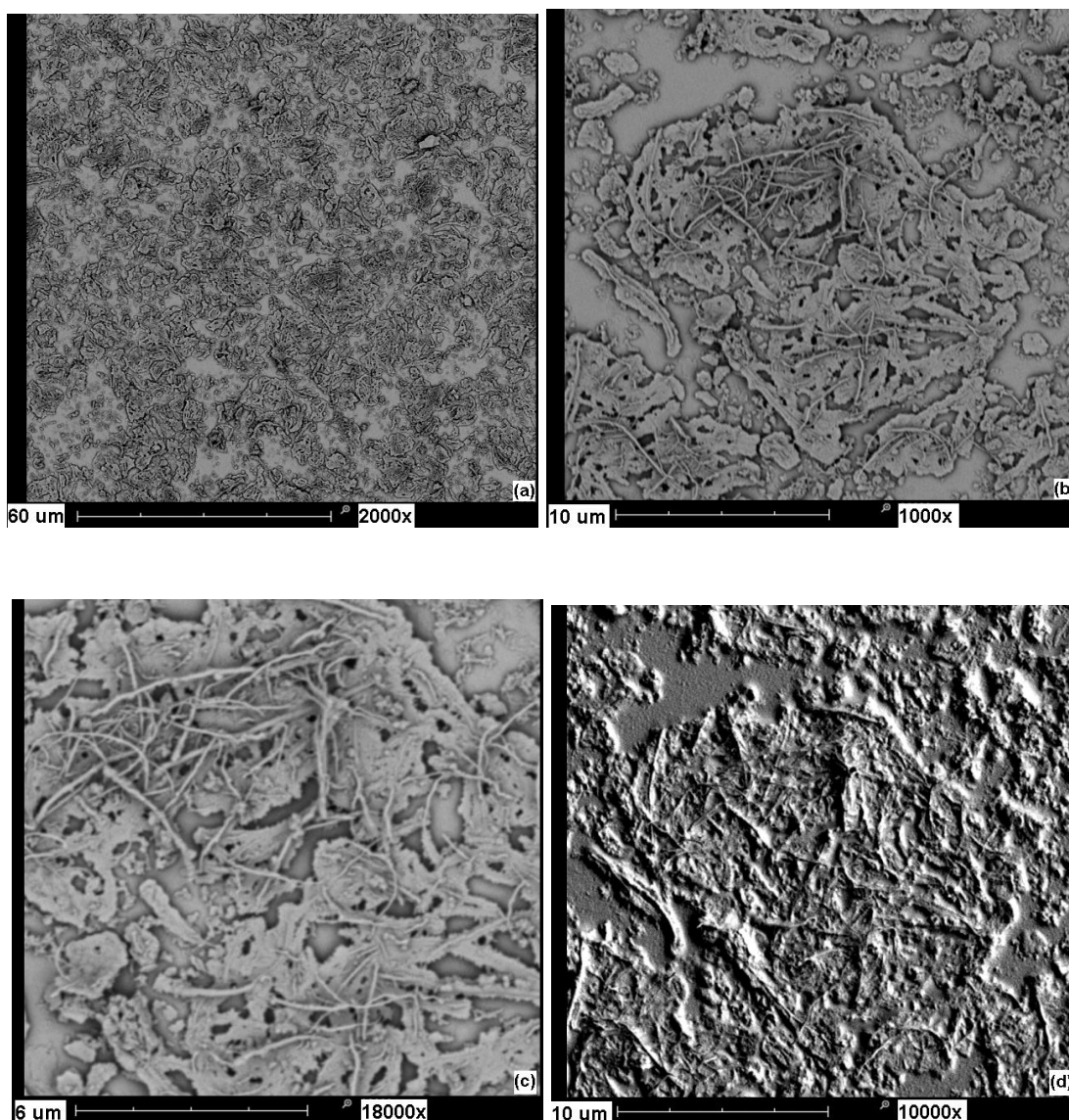


Figura 32: Imagens do filme de PANI com 1,00 % de NTCs nas ampliações: (a) 2000X; (b) 10000X; (c) 18000X; (d) 10000X Topográfica. Nas imagens (b,c) é possível visualizar diversos NTCs e na imagem (d) é possível visualizar o recobrimento dos NTCs pela PANI.

3.3 ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE

A condutividade do dispositivo foi testada utilizando-se os eletrodos de fonte e dreno, por meio da função “DIODE” armazenada em “MEM 4” do equipamento Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C. O teste consistiu em aplicar uma rampa de tensão entre os terminais de fonte e dreno do dispositivo e ler a intensidade de corrente circulante entre fonte e dreno para cada valor de tensão aplicada, para cada concentração, conforme o esquema representativo da Figura 33.

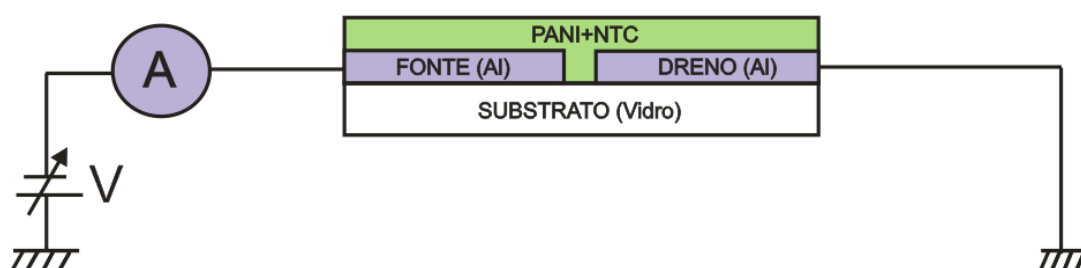


Figura 33: Esquema da ligação elétrica para o teste de condutividade.

Com as medidas $I \times V$ e conhecendo a área de condução da Figura 36, foram obtidas as curvas de densidade de corrente $J \times V$ para cada concentração, apresentadas na Figura 34. As curvas de (a) até (e) mostram que a densidade de corrente (J) nos dispositivos com concentrações de NTCs entre 0 (PANI) e PANI com 0,25 % NTCs varia pouco, mantendo-se próxima à densidade de corrente da PANI. A densidade de corrente (J) apresenta um aumento significativo a partir da concentração PANI com 0,50 % NTCs. A faixa de tensão de 0 V a 4 V foi escolhida para comparação entre os dispositivos, porque este valor foi o limite onde o dispositivo de maior condutividade (PANI com 1,00 % NTCs) operou regularmente e acima deste, houve elevação brusca da corrente e o rompimento do polímero. Observando as densidades de corrente (J) nas diversas concentrações, ficou claro que a condutividade aumentou rapidamente a partir da concentração PANI com 0,50 % NTCs e que em concentrações menores, a condutividade dos dispositivos se manteve próxima à da PANI.

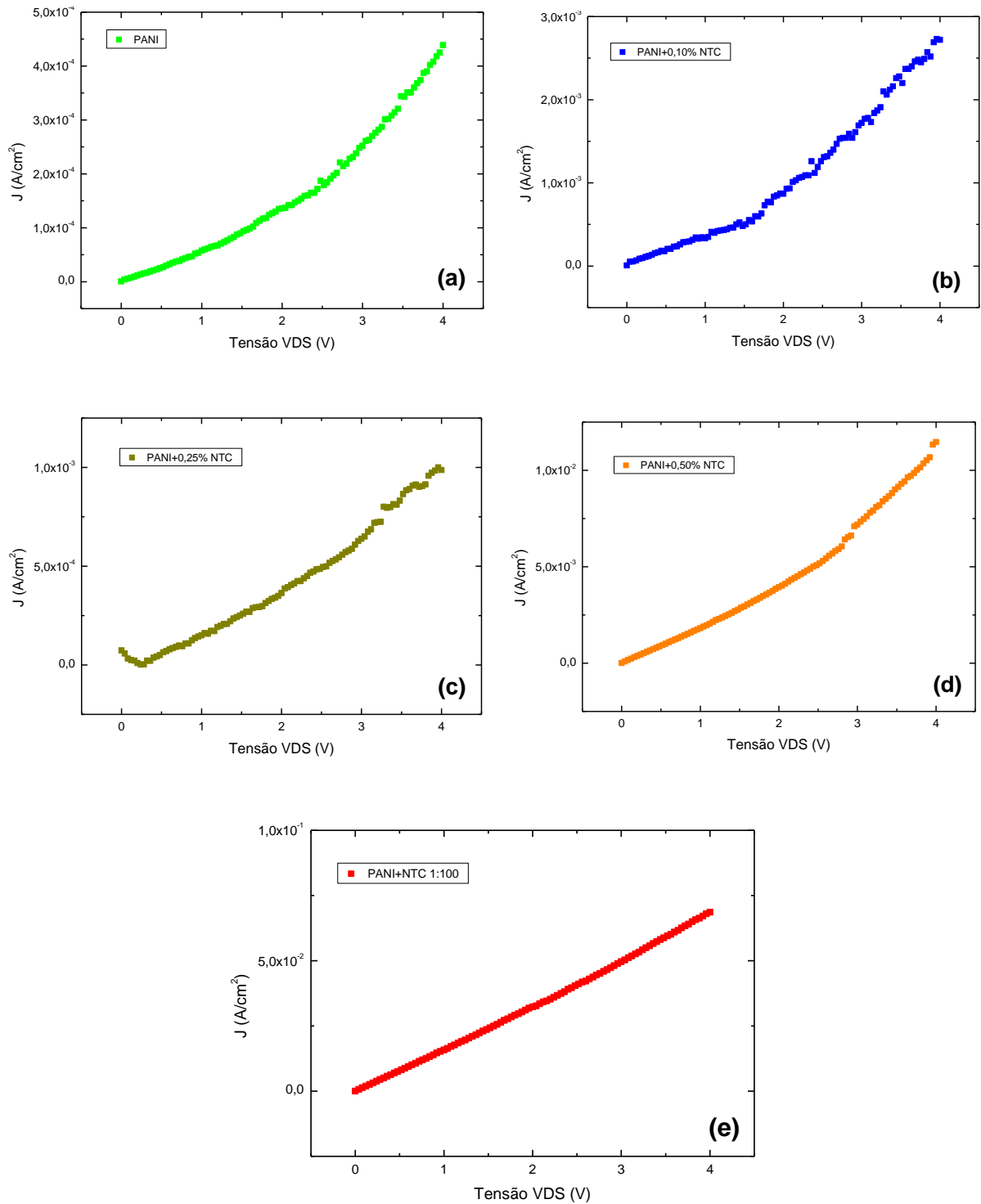


Figura 34: Gráficos da densidade de corrente $J \times V$ para: (a) polímero PANI; (b) nanocompósito de PANI com 0,10 % NTCs; (c) nanocompósito de PANI com 0,25 % NTCs; (d) nanocompósito de PANI com 0,50 % NTCs; (e) nanocompósito de PANI com 1,00 % NTCs.

Para efetuar a comparação entre os dispositivos das diferentes concentrações, foi escolhida a tensão em que todos apresentaram curvas de

condutividade antes do rompimento do dielétrico/polímero, sendo limitado pelo dispositivo de maior condução de corrente antes da ocorrência de danos ao mesmo, que no caso foi o dispositivo construído com a proporção de PANI com 1,00 % NTCs. Dessa forma, conseguiu-se analisar a condutividade para diversos valores de tensão aplicada entre os terminais, sendo este teste repetido para os demais dispositivos das diferentes concentrações de PANI com NTCs, permitindo dessa forma uma comparação da condutividade entre as concentrações.

No comparativo da Figura 35(a), pode-se observar que no polímero PANI e nos nanocompósitos de PANI com NTCs nas concentrações em massa de 0,10 % e 0,25 %, a densidade de corrente ficou próxima para essas concentrações, sendo fortemente influenciada pela condução da PANI sem NTCs. Uma mudança significativa de comportamento foi observada a partir da concentração de PANI com 0,50 % NTCs, onde a condutividade do nanocompósito deu um salto de praticamente 10 vezes quando a concentração variou de PANI com 0,50 % NTCs para PANI com 1,00 % NTCs. Na figura 35(b), que mostra o comportamento log-log destas curvas de condução, pode-se observar que o crescimento de todas as curvas é praticamente em linha reta e que estas são paralelas, indicando que o regime de condução é o mesmo para todas as curvas, variando apenas nas ordens de grandeza da densidade de corrente (J). Analisando este crescimento, é possível obter o coeficiente angular para cada reta (cada concentração do nanocompósito) e este coeficiente angular permite concluir, no trecho observado, qual é o tipo de condução que ocorreu no polímero.

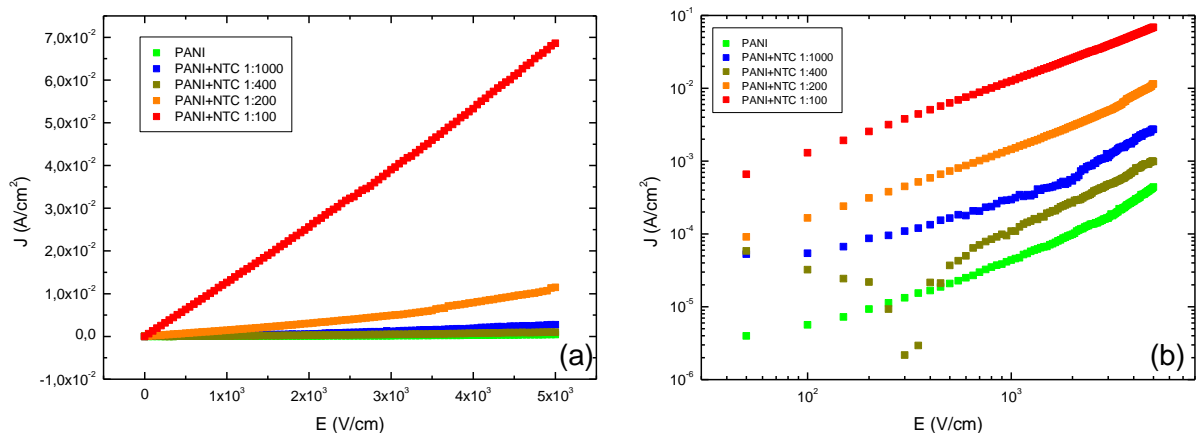


Figura 35: Gráficos. (a) Comparativo J x E de dispositivos planares com camada ativa de PANI e PANI com NTCs; (b) Comparativo log-log para os mesmos dispositivos.

3.4 ANÁLISE DA CONDUÇÃO ELÉTRICA

A Figura 36 apresenta a região onde ocorre a condução elétrica através do semicondutor (região do canal). O dispositivo construído para os testes de condutividade tem a largura do eletrodo (c) de 7×10^{-2} cm, espessura do eletrodo (h) de 5×10^{-5} cm e largura do canal (L) de 8×10^{-4} cm e a área (A) onde ocorre a condução através do canal é obtida pelo produto das dimensões da largura e espessura do eletrodo de fonte ($h \cdot c = 35 \times 10^{-7}$ cm²).

A densidade de corrente elétrica (J) é o quociente da corrente elétrica (I) circulando entre os eletrodos de fonte e dreno e a área de condução (I/cm^2) e o campo elétrico médio ($E_{\text{médio}}$) é o quociente entre a tensão aplicada nos eletrodos de fonte e dreno e a largura do canal (V/L).

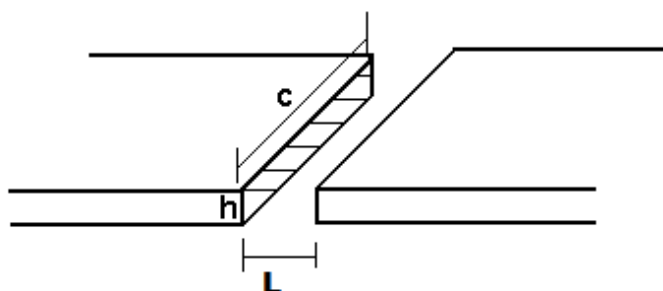


Figura 36: Região do dispositivo onde ocorre a condução através do polímero/nanocompósito.

3.4.1 ESTUDO DAS CURVAS DE CONDUÇÃO

Para pequenos campos elétricos, quando a densidade de portadores de carga é menor que a densidade de portadores intrínsecos em equilíbrio, há um desvio da lei de Mott-Gurney e prevalece a lei de Ohm. Nesta situação a distribuição do campo elétrico dentro do semicondutor é uniforme e a quantidade de portadores é constante; a mobilidade é suposta ser espacialmente uniforme na amostra, logo a densidade de corrente também é uniforme [92] e esta densidade de corrente (J) depende linearmente da tensão aplicada (V).

Para analisar esta dependência linear, inicialmente utilizam-se as curvas $\log J \times \log E$ da Figura 35(b). Por meio do programa *Origin*, faz-se uma análise Fit Linear na curva de cada concentração na região onde o coeficiente angular da reta (índice B_0 da reta $Y=A+B_0 \cdot X$) é igual a 1, visto que todas as concentrações

apresentaram uma região bem definida de coeficiente 1 (regime ôhmico). Desta análise, são extraídos para cada curva os valores $Y_1(J_1)$; $X_1(E_1)$ e $Y_2(J_2)$; $X_2(E_2)$ de início e fim desta região para $B_0=1$.

Em seguida, utilizando-se novamente o *Origin*, aplica-se agora na curva $J \times E$ os valores de Y_1 , X_1 e Y_2 , X_2 obtidos para cada concentração na análise anterior, fazendo novamente uma análise Fit Linear, de onde se extrai o valor do coeficiente angular B da equação da reta $Y=A+B.X$ para cada concentração, conforme Figura 37 (a, b, c, d).

Aplicando a fórmula que envolve densidade de corrente J e campo elétrico E (V/L):

$$J = q.n.\mu.(V/L) \quad (3.1)$$

Como todas as concentrações apresentaram região majoritária de condução em regime ôhmico, a mobilidade foi calculada dentro deste regime.

Da relação

$$E = V/L \quad (3.2)$$

Então:

$$J = q.n.\mu.E \quad (3.3)$$

Da análise do trecho de valor $B_0=1$ da curva $\log J \times \log E$ aplicado na curva $J \times E$, temos o coeficiente angular da reta $J / E = B$; logo:

$$B = q.n.\mu \quad (3.4)$$

Assim, conseguimos calcular a mobilidade do dispositivo como sendo:

$$\mu = B/q.n \quad (3.5)$$

Onde (J) representa a densidade de corrente elétrica, (q) a carga do elétron ($\approx -1,6022 \times 10^{-19}$ C), (n) a densidade média de portadores no equilíbrio (10^{21} cm⁻³) [42, 93] e (μ) a mobilidade dos portadores de carga em cm².V⁻¹.s⁻¹. O valor (n) adotado nos cálculos é o da PANI, sendo desprezada a influencia dos portadores dos NTCs incorporados na massa polimérica, pois além de terem um número menor

de portadores, eles participam de 0 % até o máximo de 1,00 % na concentração em massa do nanocompósito.

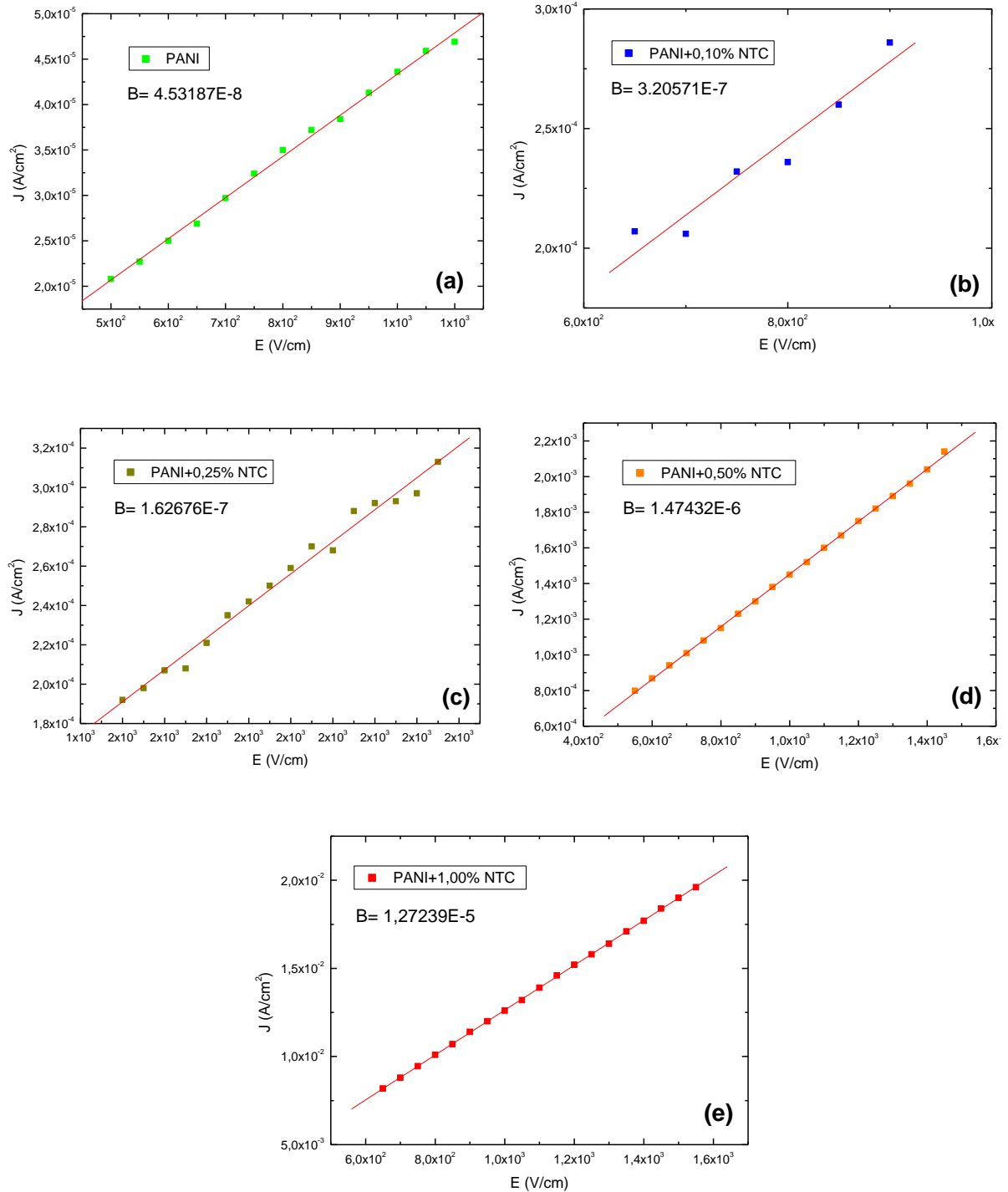


Figura 37: Gráficos da região da reta do tipo $Y=A+B \cdot X$ apresentando coeficiente angular B dessa região para: (a) polímero PANI; (b) nanocompósito de PANI com 0,10 % NTCs; (c) nanocompósito de PANI com 0,25 % NTCs; (d) nanocompósito de PANI com 0,50 % NTCs; (e) nanocompósito de PANI com 1,00 % NTCs.

3.4.2 CÁLCULO DA MOBILIDADE ELÉTRICA

A mobilidade dos portadores de carga (μ) é a relação entre a velocidade dos portadores de carga em um material (v) e o campo elétrico aplicado (E), onde os portadores são acelerados pela força do campo elétrico. Microscopicamente, a velocidade dos portadores é um fluxo viscoso em materiais sólidos, parece constante para um dado campo elétrico e linearmente dependente desse campo [58], sendo definida por:

$$\mu = v / E \quad (3.6)$$

O transporte de cargas em dispositivos orgânicos pode ser limitado pela injeção de portadores devido às barreiras de potencial nas interfaces (barreira Schottky) e limitado por carga espacial, onde o campo elétrico é muito alto ou as barreiras são muito baixas, sendo o transporte dominado pelas cargas acumuladas devido às limitações de transporte, sendo o maior limitante de eficiência neste caso a mobilidade efetiva dos portadores de carga nesses materiais [92]. Nos NTCs, onde a relação entre diâmetro e comprimento é de três ordens de grandeza, pode ocorrer a condução balística, onde os portadores podem ganhar energia do campo sem perdê-la para a rede por meio de dispersão.

A mobilidade elétrica difere muito entre semicondutores orgânicos e inorgânicos. Enquanto os semicondutores inorgânicos possuem uma baixa densidade de portadores com altas mobilidades, devido ao seu alto grau de cristalinidade e pureza, e o número relativamente baixo de defeitos presentes na sua estrutura, os orgânicos possuem uma grande densidade de portadores com baixa mobilidade, devido ao grande número de defeitos estruturais, tais como reticulação e desordenamento das cadeias [42, 93].

Analisando as curvas obtidas, verifica-se que a dependência entre $I \times V$ é linear, ou seja, é um regime de condução ôhmica. Aplicando-se então o coeficiente angular B extraído de cada uma das retas (Figura 37 a, b, c, d, e) na equação 3.5, conforme já citado no item 3.4.1 - estudo das curvas, foi calculada a mobilidade para a PANI e para cada uma das concentrações de PANI com NTCs, conforme a Tabela 2.

Polímero/Nanocompósito	Coefficiente angular B	Mobilidade (μ) ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
PANI	$4,53 \times 10^{-8}$	$2,83 \times 10^{-10}$
PANI com 0,10 % NTCs	$3,21 \times 10^{-7}$	$2,00 \times 10^{-9}$
PANI com 0,25 % NTCs	$1,63 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-9}$
PANI com 0,50 % NTCs	$1,47 \times 10^{-6}$	$9,20 \times 10^{-9}$
PANI com 1,00 % NTCs	$1,27 \times 10^{-5}$	$7,94 \times 10^{-8}$

Tabela 2: Mobilidade da PANI e de cada concentração de NTCs na PANI.

De posse destes resultados, foi traçado o gráfico da mobilidade no polímero/nanocompósito conforme Figura 38. Pode-se observar que a mobilidade dos portadores de carga varia exponencialmente conforme aumenta a concentração de NTCs no nanocompósito em baixas concentrações [60] e que esta experimenta um aumento de duas ordens de grandeza da PANI para PANI com 1,00 % NTCs, ou seja, este acréscimo de mobilidade está diretamente relacionado ao aumento da concentração de NTCs na massa polimérica e pela influencia da alta mobilidade dos NTCs.

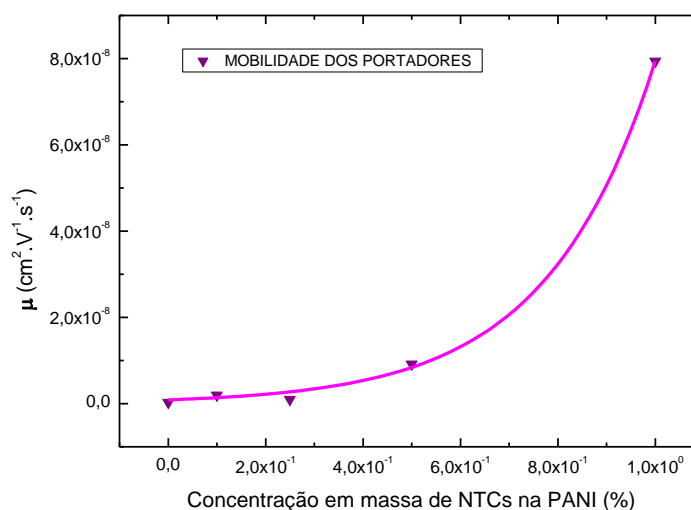


Figura 38: Curva de mobilidade em função da concentração de NTCs na PANI.

3.4.3 CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE

A condutividade elétrica (σ) é uma propriedade importante para caracterização de polímeros condutores, bem como de nanocompósitos contendo

tais constituintes, que dependem da densidade dos portadores de carga e da sua mobilidade, sendo expresso como:

$$\sigma = q.n.\mu \quad (3.7)$$

Onde (σ) significa a condutividade elétrica, expressa em $S.cm^{-1}$, (q) a carga do elétron ($\approx -1,6022 \times 10^{-19} C$), (n) a densidade média de portadores no equilíbrio ($10^{21}.cm^{-3}$) [42, 93] e (μ) a mobilidade dos portadores de carga em $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Utilizando a equação (3.7), foi calculada a condutividade para cada concentração, obtendo-se a Tabela 3 e o gráfico da condutividade da Figura 39:

Polímero/Nanocompósito	Mobilidade (μ) ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	Condutividade (σ) ($S.cm^{-1}$)
PANI	$2,83 \times 10^{-10}$	$4,53 \times 10^{-8}$
PANI com 0,10 % NTCs	$2,00 \times 10^{-9}$	$3,20 \times 10^{-7}$
PANI com 0,25 % NTCs	$1,02 \times 10^{-9}$	$1,63 \times 10^{-7}$
PANI com 0,50 % NTCs	$9,20 \times 10^{-9}$	$1,47 \times 10^{-6}$
PANI com 1,00 % NTCs	$7,94 \times 10^{-8}$	$1,27 \times 10^{-5}$

Tabela 3: Condutividade da PANI e de cada concentração de PANI com NTCs.

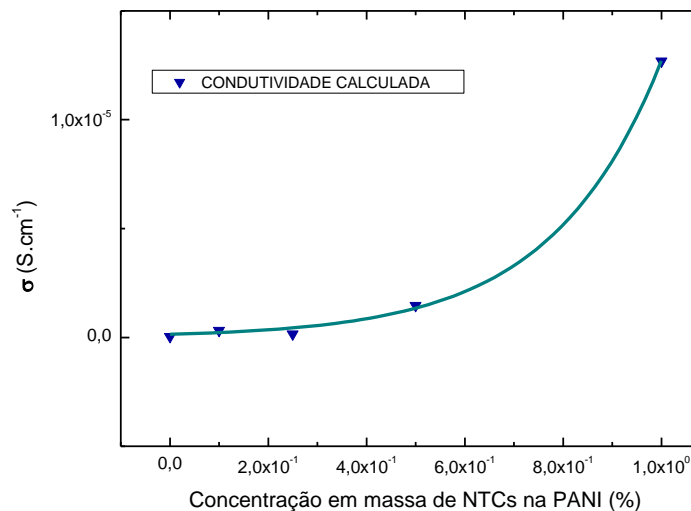


Figura 39: Curva de Condutividade para os valores calculados.

Como temos as curvas experimentais de condução de corrente entre fonte e dreno para cada um dos dispositivos alimentados em 4 V, também foi possível

calcular a resistência ôhmica e a condutividade para a PANI e para cada uma das concentrações de PANI com NTCs, conforme a Tabela 4, onde:

$$\sigma = G.L/A \text{ (S/cm)} \quad (3.8)$$

Onde (G) representa a condutância em Siemens, (L) a largura do canal (8×10^{-4} cm) e (A) é a área de condução do canal ($h.c = 35 \times 10^{-7}$ cm²), sendo (h) e (c) conforme a Figura 36.

Condutividade dos dispositivos x concentração					
Polímero/Nanocompósito	V(V)	I (A)	R (Ω)	G (S)	σ (S.cm ⁻¹)
PANI	4	$-1,54 \times 10^{-9}$	$2,60 \times 10^9$	$3,84 \times 10^{-10}$	$8,78 \times 10^{-8}$
PANI com 0,10 % NTCs	4	$-9,53 \times 10^{-9}$	$4,20 \times 10^8$	$2,38 \times 10^{-9}$	$5,44 \times 10^{-7}$
PANI com 0,25 % NTCs	4	$-3,46 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^9$	$8,64 \times 10^{-10}$	$1,97 \times 10^{-7}$
PANI com 0,50 % NTCs	4	$-4,01 \times 10^{-8}$	$9,97 \times 10^7$	$1,00 \times 10^{-8}$	$2,29 \times 10^{-6}$
PANI com 1,00 % NTCs	4	$-2,40 \times 10^{-7}$	$1,67 \times 10^7$	$6,01 \times 10^{-8}$	$1,37 \times 10^{-5}$

Tabela 4: Condutividade medida na PANI e em cada concentração de PANI com NTCs.

Com os dados da Tabela 4 foi traçado um gráfico de condutividade para os valores calculados, conforme Figura 40.

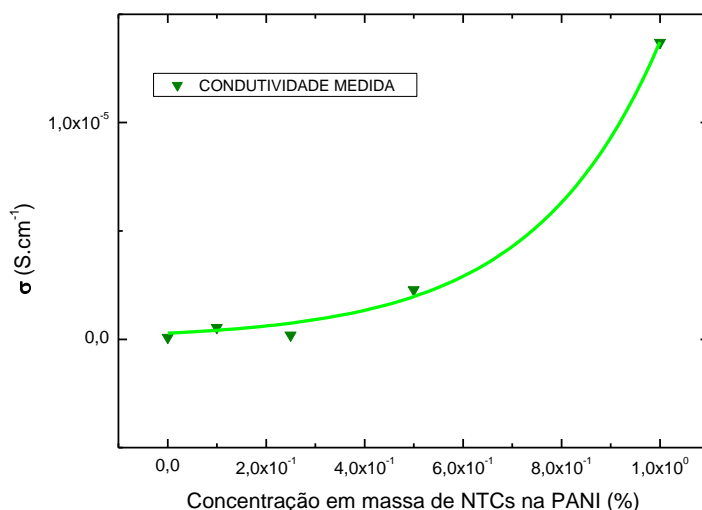


Figura 40: Curva de Condutividade para os valores medidos.

Utilizando os dados das Tabelas 3 e 4, foi possível comparar os dois métodos pela Tabela 5, onde podemos verificar que nos dois casos houve um aumento da

condutividade e isso era o esperado, pois como já citado, a diferença de dopagem entre polímeros e semicondutores inorgânicos provoca uma grande diferença nas propriedades elétricas entre eles [27]. Baseado na Tabela 5 foi traçado um gráfico comparativo da condutividade, conforme Figura 41, onde se pode observar que a curva de condutividade varia exponencialmente conforme aumenta a concentração de NTCs no nanocompósito em baixas concentrações [60], sendo observado um aumento da condutividade de três ordens de grandeza da PANI para PANI com 1,00 % NTCs; foi observado também que a diferença entre os dois métodos é muito pequena, confirmando que a curva de condução no intervalo de 0 V a 4 V tem um comportamento majoritariamente ôhmico.

Polímero/Nanocompósito	Mobilidade (μ) ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Condutividade Calculada (σ) ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Condutividade Medida (σ) ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
PANI	$2,83 \times 10^{-7}$	$4,53 \times 10^{-8}$	$8,78 \times 10^{-8}$
PANI com 0,10 % NTCs	$2,00 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-7}$	$5,44 \times 10^{-7}$
PANI com 0,25 % NTCs	$1,02 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-7}$	$1,97 \times 10^{-7}$
PANI com 0,50 % NTCs	$9,20 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$2,29 \times 10^{-6}$
PANI com 1,00 % NTCs	$7,94 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-5}$

Tabela 5: Comparativo entre Condutividade Medida x Condutividade Calculada.

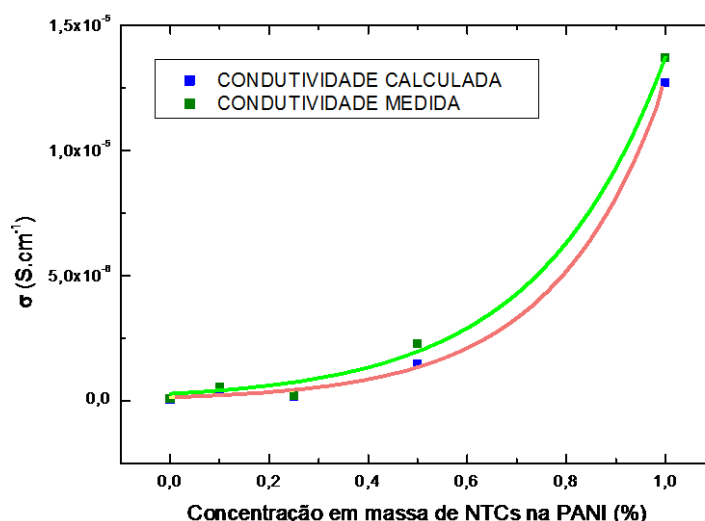


Figura 41: Comparativo de Condutividade — Medida x Calculada.

Ao final dos testes de condutividade, os dispositivos foram testados como FET e os testes desses dispositivos estão descritos no item seguinte.

3.5 ANÁLISE DOS DISPOSITIVOS FET

Este teste foi executado por meio da função “FET $V_{GS}-I_D$ ” armazenada em “MEM 2” do Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C. O teste consistiu em aplicar uma rampa de tensão sobre os terminais fonte e dreno dos dispositivos com um valor fixo de *gate* e ler a intensidade de corrente circulante entre fonte e dreno para esta tensão, com a rampa sendo repetida para outros valores de tensão de *gate*, gerando assim uma curva característica do dispositivo FET para cada concentração do polímero/nanocompósito. O esquema da Figura 42 apresenta as conexões para testes como FET.

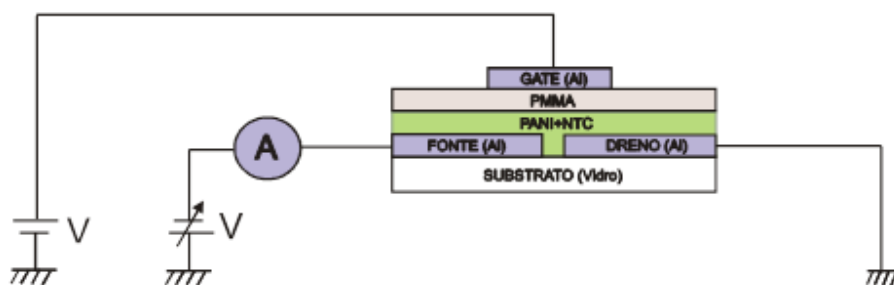


Figura 42: Esquema de ligação elétrica para teste do FET.

3.5.1 TESTES DE RUPTURA DO DIELÉTRICO

Inicialmente foram executados testes de fuga e ruptura através do dielétrico para se obter uma tensão de operação segura, conforme procedimento adotado por Wagner S. Machado [94], utilizando-se os eletrodos de fonte e *gate*, por meio da função “DIODE” armazenada em “MEM 4” do equipamento Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C.

O teste consistiu em aplicar uma rampa de tensão entre o eletrodo de fonte e o de *gate*, e medir as correntes de fuga até o ponto onde o dielétrico é rompido, para cada concentração, possibilitando assim a adoção de uma tensão de teste segura para todos os dispositivos. Este teste englobou o dielétrico e o filme semicondutor, pois o eletrodo de fonte é montado sob o filme e a ruptura obrigatoriamente passa pelo semicondutor e pelo dielétrico, conforme detalhe na Figura 43.

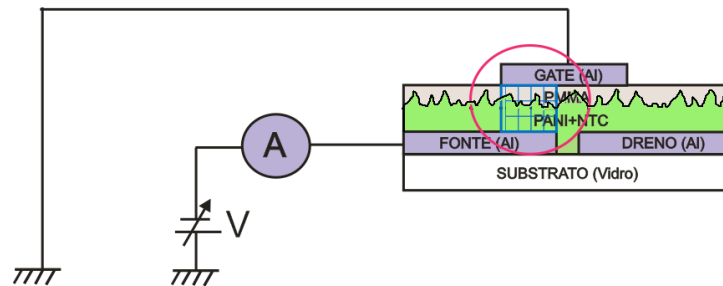


Figura 43: Conexões elétricas para o teste da ruptura do polímero/dielétrico, destacando a rugosidade do filme semicondutor.

Foi observado que a ruptura ocorreu para um campo elétrico na faixa de $20 \times 10^3 \text{ V.cm}^{-1}$ a $50 \times 10^3 \text{ V.cm}^{-1}$, o que corresponde a tensões na faixa de 3 V a 8 V aplicadas aos dispositivos. Nota-se também que devido à alta rugosidade do filme semicondutor (detalhado na Figura 43) e ao tipo de montagem, onde um substrato pode conter até seis FETs, a resposta em um deles pode não ser igual a outro, pois eles ocupam lugares diferentes no filme.

Analisando estes resultados, observamos que o valor da tensão de ruptura é proporcional à rugosidade do semicondutor, pois o dielétrico PMMA é fluido e depositado por centrifugação (*spin coater*) sobre o filme semicondutor e como este filme apresenta picos e vales, esta superfície bastante irregular causa espessura também irregular do dielétrico. Nos pontos onde ocorrem os picos de rugosidade, o dielétrico torna-se mais vulnerável, pois há uma redução substancial da espessura da isolamento entre o eletrodo de fonte e o eletrodo de *gate* nestes pontos. O gráfico $J \times E$ da Figura 44 mostra a ruptura do dielétrico nas respectivas concentrações de PANI com NTCs para os campos elétricos de teste, exibindo inclusive alguns exemplos em que as correntes de fuga e a ruptura do dielétrico ocorreram em diferentes valores de campo elétrico para FETs no mesmo substrato (mesmo filme), conforme as Figuras 44 (a) para a PANI e 44 (e) para o nanocompósito de PANI com 1,00 % de NTCs, devido as variações da espessura do filme polimérico. A área de condução ($A = 1,5 \times 10^{-1} \text{ cm} \times 7 \times 10^{-2} \text{ cm} = 10,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) utilizada para o cálculo da densidade de corrente (J) nos gráficos é formada pela superposição meia largura do eletrodo de *gate* (1,5 mm) ao eletrodo de fonte (0,7 mm) e a espessura utilizada para o cálculo do campo elétrico (E) é a soma da espessura do filme (330 nm) com a espessura do dielétrico (1240 nm).

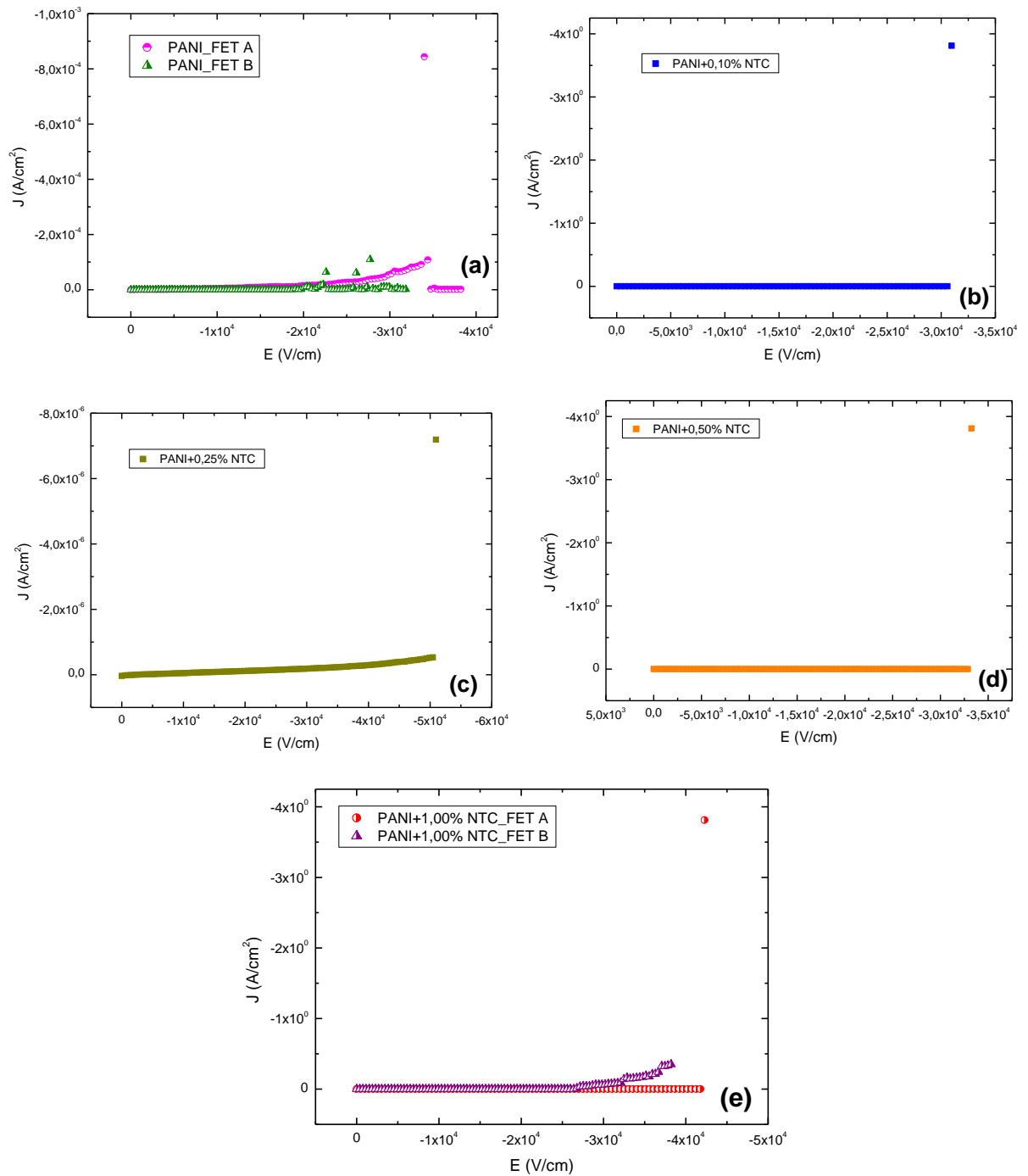


Figura 44: Gráficos da ruptura do dielétrico somado ao polímero/nanocompósito para: (a): PANI com ruptura em dois pontos diferentes; (b): PANI com 0,10 % NTCs.; (c): PANI com 0,25 % NTCs; (d): PANI com 0,50 % NTCs; (e): PANI com 1,00 % NTCs com ruptura em dois pontos diferentes.

3.5.2 CURVAS CARACTERÍSTICAS DOS DISPOSITIVOS

Após a obtenção dos resultados de ruptura do dielétrico, o dispositivo foi então testado como FET conforme a configuração de teste da Figura 42. Para garantir que os testes fossem efetuados sem riscos de ruptura do dielétrico, considerando os fatores citados nos testes de isolamento, foi adotada então a tensão entre fonte e dreno de 0 V a -2 V e a tensão entre fonte e *gate* de 0 V, +0,5 V, +1,0 V, +1,5 V e +2,0 V para todas as concentrações, originando uma diferença de potencial (ddp) máxima de 4V entre os terminais de fonte e *gate*. Como ocorrido nos testes de ruptura do dielétrico, onde existiu uma variação da tensão de ruptura devido à região ocupada pelo FET no filme semiconductor em função da rugosidade deste, no teste do dispositivo com concentração de PANI com 1,00 % NTCs ocorreu a degradação e o rompimento do polímero no teste com V_{GS} de +2,0 V.

Considerando novamente a Figura 36, que mostra as dimensões da região onde ocorre a condução elétrica através do semiconductor (região do canal), para os dispositivos FET esta região tem a largura do eletrodo (c) de 7×10^{-2} cm, espessura do eletrodo (h) de 3×10^{-5} cm e largura do canal (L) de 8×10^{-4} cm, logo, a área (A) onde ocorre a condução através do canal é $h.c = 21 \times 10^{-7}$ cm².

A Figura 45 apresenta as curvas obtidas para os FETs nas diversas concentrações em massa, onde (a) PANI, (b) PANI com 0,10 % NTCs, (c) PANI com 0,25 % NTCs, (d) PANI com 0,50 % NTCs, (e) PANI com 1,00 % NTCs e nelas se pode observar que a condução de corrente aumenta gradativamente em função da concentração de NTCs no nanocompósito e que as curvas mostram que a corrente de dreno é controlada pela tensão de *gate*, caracterizando o funcionamento do dispositivo como FET. Nestas curvas foi inserida a corrente de fuga pelo dielétrico (I de fuga, linha preta), onde se pode observar que elas são de pequena amplitude para os valores de campo aplicados se comparadas às correntes de condução do dispositivo para esses mesmos valores, não interferindo nas curvas características.

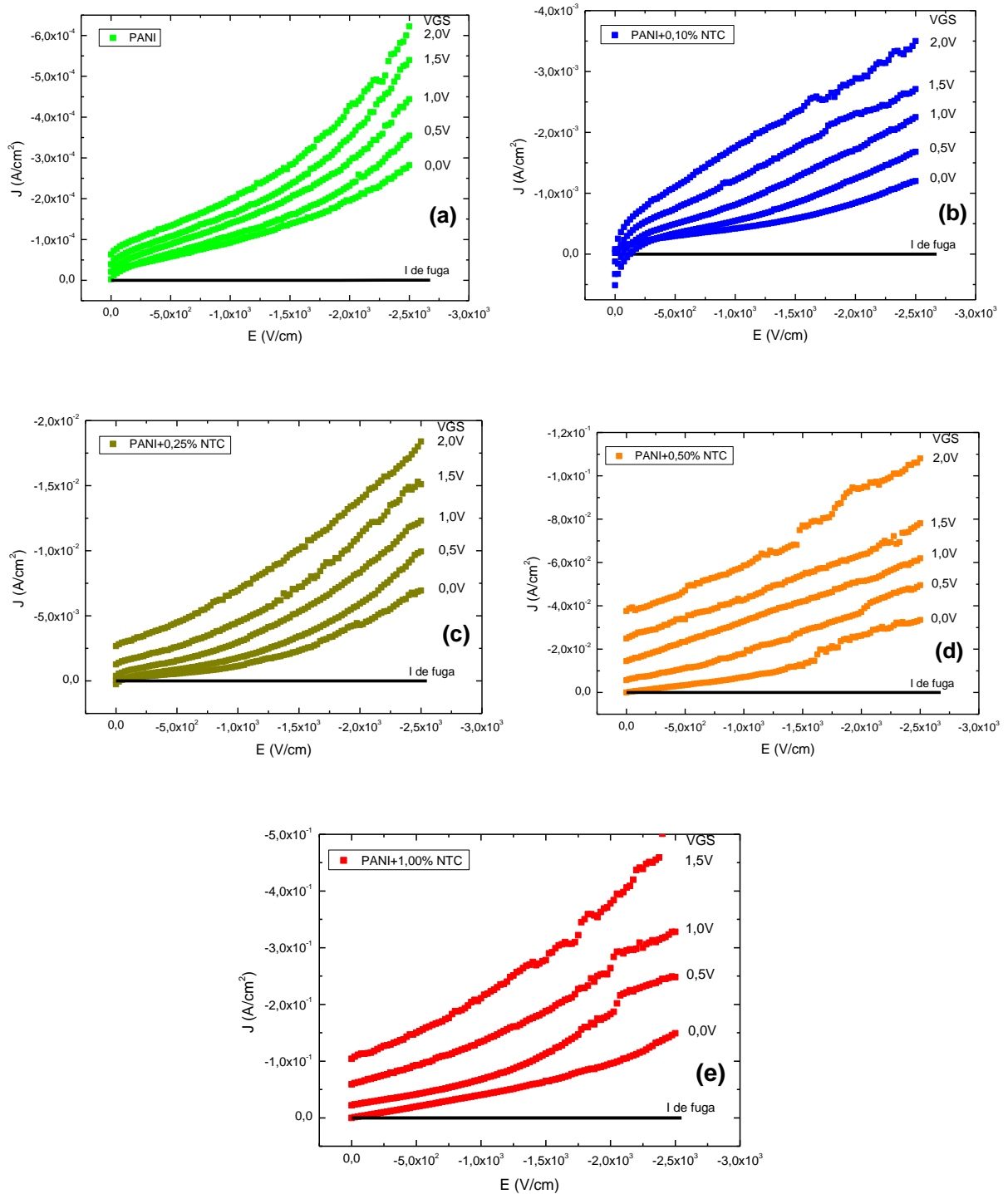


Figura 45: Curvas características $J \times E$ obtidas para FETs: (a) de polímero PANI, (b) de nanocompósito PANI com 0,10 % NTCs, (c) de nanocompósito PANI com 0,25 % NTCs, (d) de nanocompósito PANI com 0,50 % NTCs, (e) de nanocompósito PANI com 1,00 % NTCs.

Analisando as curvas (a, b, c, d, e) da Figura 45, observa-se que a corrente inicial de dreno não parte da origem (zero) em nenhuma das curvas e aumenta conforme o aumento da concentração de NTCs na massa polimérica. Este fato

ocorre porque a polarização do *gate* provoca fuga de corrente através do dielétrico e também a corrente deslocada de dreno (*drain current offset*), a qual limita o desempenho do dispositivo e distorce a corrente de dreno na região linear da curva característica do transistor, tornando difícil a extração dos parâmetros do dispositivo [95].

Esta corrente é um problema observado particularmente em transistores orgânicos de filmes finos, sendo causada tanto por fuga de corrente através do dielétrico quanto pela sobreposição do *gate* sobre eletrodos de fonte e dreno. Se o terminal de *gate* for muito mais largo que o canal, ocorre deposição do polímero semicondutor sob toda a área do *gate*, aumentando a área da camada de condução por acumulação de portadores e quanto maior a condutância desta camada, maior é a área efetiva dos eletrodos de fonte e dreno e maior será a corrente deslocada de dreno [95]. O retângulo em vermelho da Figura 46 mostra a região onde ocorre a superposição do terminal de *gate* sobre os terminais de fonte e dreno.

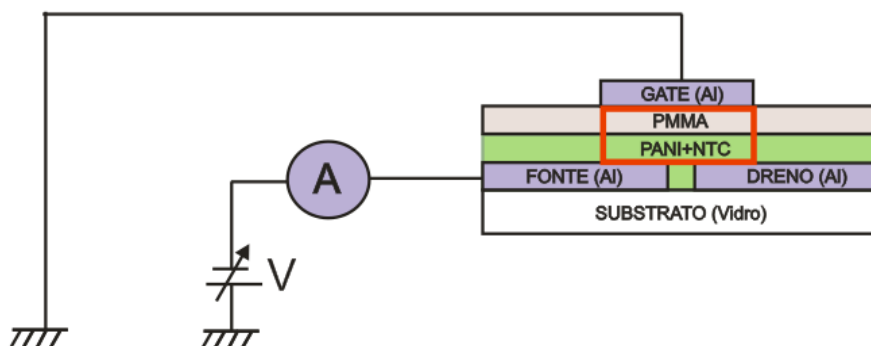


Figura 46: O retângulo em vermelho mostra a região onde ocorre a superposição do eletrodo de *gate* sobre os eletrodos de fonte e dreno.

A espessura e o grau de dopagem do polímero também são fatores importantes para o aumento da condutância do filme, pois quanto mais espesso ou maior a sua dopagem, maior será a sua condutância e maior também será a corrente deslocada de dreno (*drain current offset*). Uma corrente deslocada de dreno elevada corresponde a uma corrente de fuga maior, o que contribui para um controle ruim das correntes de dreno [95].

3.5.3 RAZÃO *ON/OFF* DOS DISPOSITIVOS

A razão *On/Off* (ligado/desligado) de um FET é um indicativo para a sua utilização em circuitos eletrônicos, e, juntamente com a mobilidade, é uma das características mais importantes para este tipo de dispositivo, pois ela indica o quanto se pode diferenciar a corrente I_D com o FET operando ou não [96], logo, quanto maior esta razão, melhor a diferenciação. Os processos de fabricação e purificação são muito importantes para a obtenção de boas razões *On/Off* e os FETs orgânicos podem apresentar razões *On/Off* tão elevadas quanto os FETs inorgânicos, dependendo do processo de fabricação, da ordem de 10^5 a 10^8 [96-100].

Os FETs orgânicos fabricados por deposição do semicondutor por sublimação a vácuo e os fabricados utilizando pequenas moléculas altamente purificadas apresentam melhor desempenho nas razões *On/Off* [99], porém, FETs feitos com nanotubos simples de PANI fabricados por processos de centrifugação e deposição eletroquímica dos eletrodos apresentaram razões *On/Off* de 230 [101] e alguns dispositivos fabricados com o polímero de tiofeno-fenileno e tiofeno-tiazol utilizando basicamente estes processos apresentaram razões *On/Off* de 10 a 30 [102].

Nas medidas realizadas nos FETs confeccionados neste trabalho foram encontradas razões *On/Off* menores que 10, conforme mostrado na Tabela 6 o valor desta razão para cada concentração, onde se pode notar que elas apresentaram um aumento significativo da concentração de 0,50 % para 1,00 % de NTCs na massa polimérica, conforme a Figura 47. Foram utilizadas as curvas máximas de $V_{GS}=1,5$ V apesar de todas as concentrações, exceto a concentração de 1,00 % de NTCs, apresentarem curvas para $V_{GS}=2$ V. No entanto, como esta concentração não apresentou a curva para $V_{GS}=2$ V, não foi possível o cálculo da razão *On/Off* para este valor de V_{GS} , apesar do indicativo de que esta razão seria melhor, pela projeção da curva de $V_{GS}=2$ V para a concentração de 1,00 % de NTCs.

Da mesma forma que os resultados de condutividade e mobilidade para baixas concentrações de NTCs na massa polimérica, a razão *On/Off* nestas concentrações também apresenta um comportamento influenciado majoritariamente pela PANI.

Polímero/Nanocompósito	$I_{VG=0V}(A)$	$I_{VG=1,5V}(A)$	Razão On/Off
PANI	$-5,92 \times 10^{-10}$	$-1,13 \times 10^{-09}$	1,92
PANI com 0,10 % NTCs	$-2,53 \times 10^{-09}$	$-5,69 \times 10^{-09}$	2,25
PANI com 0,25 % NTCs	$-1,46 \times 10^{-08}$	$-3,18 \times 10^{-08}$	2,18
PANI com 0,50 % NTCs	$-7,52 \times 10^{-09}$	$-1,22 \times 10^{-08}$	1,63
PANI com 1,00 % NTCs	$-3,13 \times 10^{-07}$	$-1,05 \times 10^{-06}$	3,37

Tabela 6: Razão On/Off para a PANI e para cada concentração de PANI com NTCs.

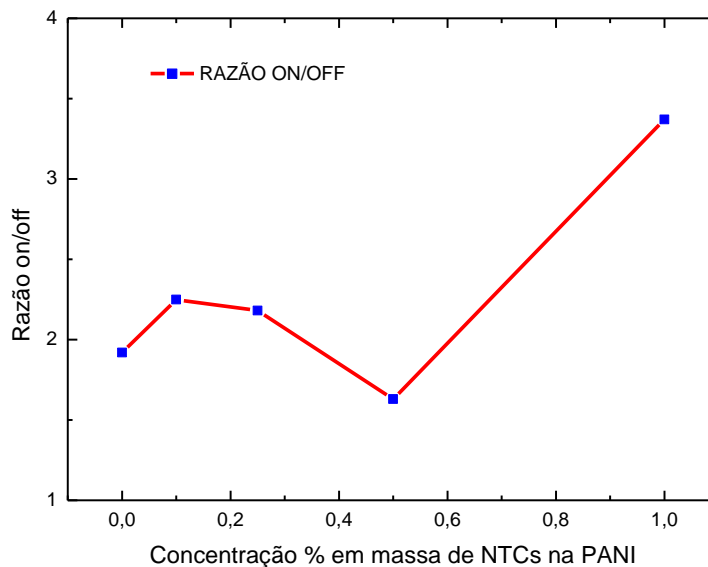


Figura 47: Razão On/Off dos dispositivos nas diversas concentrações.

Os dispositivos confeccionados neste trabalho apresentaram grande espessura do filme semicondutor (próximo de 350 nm) e superfície bastante irregular, com alta rugosidade (130 nm em média) e altos picos (próximo de 800 nm).

Como o dielétrico PMMA é aplicado fluido sobre este filme semicondutor por centrifugação (*spin coater*), em consequência ele apresenta grande irregularidade na espessura em função dos picos e vales desse filme, onde a menor espessura do dielétrico sobre os picos diminui a isolação entre este e o eletrodo do *gate*, justificando a baixa tensão de funcionamento desses FETs.

A largura do eletrodo de *gate*, que é único para o dispositivo e muito mais largo que o canal (3 mm para 8 μ m ou três ordens de grandeza), cria uma grande área de sobreposição do *gate* nos terminais de fonte e dreno, gerando uma grande área de acumulação de portadores de carga, que somado ao aumento da

condutância do filme pela adição dos NTCs na massa polimérica, justifica as correntes de deslocamento de dreno (*drain current offset*) elevadas, inclusive mostrando que o aumento desta corrente é proporcional ao aumento da condutância do canal pelo aumento da concentração de NTCs.

O polímero utilizado no dispositivo é de cadeia longa, que não pode ser tão purificado como um de cadeia curta e fabricado por deposição sobre o substrato em temperatura e pressão ambiente, possuindo grande espessura e rugosidade, formando uma grande área de acumulação de cargas, explicando as razões On/Off obtidas.

Entretanto, esses dispositivos ainda podem ser aplicados como chaves de corrente controlados por tensão em circuitos de baixa tensão, como no caso de circuitos digitais.

4 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho permitiu concluir que:

- a) Entre 0,50 % e 1,00 % de concentração em massa de NTCs no nanocompósito ocorreu um aumento de três ordens de grandeza na condutividade elétrica e de duas ordens de grandeza na mobilidade dos portadores de carga;
- b) A condutividade elétrica depende fortemente da quantidade de NTCs dispersa no nanocompósito, pois uma maior quantidade de NTCs auxilia no transporte de corrente entre os contatos;
- c) A mobilidade dos portadores de carga depende fortemente da quantidade de NTCs dispersa no nanocompósito, sendo esta concentração responsável pela variação na mobilidade dos portadores de carga através do nanocompósito.

Quanto à construção dos dispositivos, foi concluído que a técnica empregada para construir FET utilizando PANI com NTCs preenchidos com óxido de ferro ou ferro metálico se mostrou viável, pois os dispositivos executam o controle da corrente de dreno por meio da tensão aplicada ao *gate*, caracterizando o seu funcionamento como FET, permitindo a aplicação desses OFETs como chaves de corrente controlados por tensão em circuitos de baixa tensão, como no caso de circuitos digitais.

Em função dos testes realizados, foi possível concluir que a capacidade de isolamento do dielétrico é afetada pela rugosidade do filme semiconductor para este tipo de construção planar e esta rugosidade influencia diretamente na corrente de fuga entre fonte e *gate*; foi concluído também que a corrente deslocada de dreno (*drain currente offset*) depende da área sobreposta do eletrodo de *gate* nos eletrodos de fonte e dreno e da corrente de fuga e que a corrente deslocada de dreno aumenta consideravelmente quando se aumenta a concentração de NTCs de 0,50 % para 1,00 %.

Foi analisado e concluído também que a razão On/Off depende fortemente dos processos de purificação, de fabricação dos dispositivos e da quantidade de NTCs dispersa no nanocompósito, sendo corroborado pela literatura específica, e que os valores de mobilidade, condutividade e de razão On/Off obtidos estão em acordo com a literatura.

4.1 TRABALHOS FUTUROS

Fica como sugestão para trabalhos futuros de pesquisas em FETs poliméricos:

- Construção de dispositivos planares tipo sanduiche utilizando os mesmos nanocompósitos em concentrações superiores a 1,00 %.
- Construção de dispositivos planares tipo sanduiche com *gate* inferior, dielétrico PMMA sobre o *gate* e terminais de fonte e dreno sobre o dielétrico.
- Construção de dispositivos planares tipo sanduiche com *gate* superior utilizando outros tipos de dielétrico.
- Construção de dispositivos planares tipo sanduiche com *gate* inferior utilizando outros tipos de dielétrico.
- Construção de dispositivos planares tipo sanduiche utilizando outros nanocompósitos de menor rugosidade.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 2002.
- [2] RAMESH, K. T. *Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms*. 1 ed. Baltimores: Springer Science&Business Media; 2009.
- [3] RAMDSEN, J. J. What is nanotechnology? *Nanotechnology Perceptions*, v. 3-17; 2005.
- [4] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56-58; 1991.
- [5] O'CONNELL, M. *Carbon Nanotubes - Properties and Applications*. Menlo Park, California: Taylor & Francis; 2006.
- [6] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 409, n. 2, p. 47-99; 2005.
- [7] CAVA, C. E. Dispositivos de memória baseados em nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro. *Dissertação de Mestrado, UFPR*; 2006.
- [8] DE SOUZA, L. A. *Alotropia*; 2011.
- [9] FOTOLOG. *Grafite*. Fotolog; 2009.
- [10] WDICT. *Alótropos de carbono*. WDICT; 2011.
- [11] MUEHLMANN, L. A. Escolha seu átomo preferido, agora podemos fotografá-lo. *Nanotecnologia hoje*; 2011.
- [12] BAUGHMAN, R. H. Z., A. A.; HEER, W. A. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications. *Science*, v. 297, p. 787; 2002.
- [13] DILLON, A. C.; HEBEN, M. J. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 72, n. 2, p. 133-142; 2001.
- [14] COLLINS, P. G.; BRADLEY, K.; ISHIGAMI, M.; ZETTL, A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science*, v. 287, n. 5459, p. 1801-1804; 2000.
- [15] YUKUI, L.; CHANGCHUN, Z.; XINGHUI, L. Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process. *Diamond and Related Materials*, v. 11, n. 11, p. 1845-1847; 2002.

- [16] CANESTRARO, C. D.;SCHNITZLER, M. C.;ZARBIN, A. J. G.;DA LUZ, M. G. E.;ROMAN, L. S. Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 15, p. 5575-5578; 2006.
- [17] BACHTOLD, A.;HADLEY, P.;NAKANISHI, T.;DEKKER, C. Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science*, v. 294, n. 5545, p. 1317-1320; 2001.
- [18] ZHANG, M.;FANG, S.;ZAKHIDOV, A. A.;LEE, S. B.;ALIEV, A. E.;WILLIAMS, C. D.;ATKINSON, K. R.;BAUGHMAN, R. H. Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets. *Science*, v. 309, n. 5738, p. 1215-1219; 2005.
- [19] GREENHAM, N. C.;MORATTI, S. C.;BRADLEY, D. D. C.;FRIEND, R. H.;HOLMES, A. B. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, v. 365, n. 6447, p. 628-630; 1993.
- [20] CAVA, C. E.;POSSAGNO, R.;SCHNITZLER, M. C.;ROMAN, P. C.;OLIVEIRA, M. M.;LEPIENSKY, C. M.;ZARBIN, A. J. G.;ROMAN, L. S. Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. *Chemical Physics Letters*, v. 444, n. 4-6, p. 304-308; 2007.
- [21] FAN, S.;CHAPLINE, M. G.;FRANKLIN, N. R.;TOMBLER, T. W.;CASSELL, A. M.;DAI, H. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. *Science*, v. 283, n. 5401, p. 512-514; 1999.
- [22] SUGIE, H. T., M.; FILIP, V.; IWATA, K. ; TAKAHASHI, K; OKUYAMA, F. . Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube. *Applied Physics Letters*, v. 78, 2578; 2001.
- [23] DING, R. G.;LU, G. Q.;YAN, Z. F.;WILSON, M. A. Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 1, n. 1, p. 7-29; 2001.
- [24] SALVATIERRA, V. R. Nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono obtidos por polimerização interfacial. *Dissertação de Mestrado, UFPR*; 2010.
- [25] POSSAGNO, R. Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono. *Dissertação de Mestrado, UFPR*; 2005.
- [26] ANNE-CLAIRE, D. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 8, p. 929-961; 2005.
- [27] WAN, M. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. Beijing: Springer Science&Business Media; 2008.

- [28] LINDFORS, T.;HARJU, L.;IVASKA, A. Optical pH Measurements with Water Dispersion of Polyaniline Nanoparticles and Their Redox Sensitivity. *Analytical Chemistry*, v. 78, n. 9, p. 3019-3026; 2006.
- [29] PANDI, G. R., S. Polyaniline-carbon nanotube composites. *Pure and Applied Chemistry*; 2008.
- [30] SHIRAKAWA, H.;LOUIS, E. J.;MACDIARMID, A. G.;CHIANG, C. K.;HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 16, p. 578-580; 1977.
- [31] COLLEGIATE, C. sp²- Hybridization. City Collegiate; 2011.
- [32] CANESTRARO, C. D. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: Estudo de camadas ativas e eletrodos. Tese de Doutorado, UFPR; 2010.
- [33] ABREU, M. M. S. P. D. Polímeros condutores - Fundamentos e aplicações. Dissertação de Mestrado, USP; 2010.
- [34] EPSTEIN, A. *Conducting Polymers: Electrical Conductivity - Physical Properties of Polymers Handbook*: Springer New York; 2007.
- [35] SALANECK, W. R. L. M., I.; RÅNBY B. *Conjugated polymers and related materials : the interconnection of chemical and electronic structure*. 1 ed. New York: Oxford University Press; 1993.
- [36] HOJE, C. Disponível em: < <http://tiocesar.br.tripod.com/index-828.html> - Polímeros condutores de eletricidade >. Acessado em: 21/12/2011 Accessed
- [37] RAMAMURTHY, P. C.;MALSHE, A. M.;HARRELL, W. R.;GREGORY, R. V.;MCGUIRE, K.;RAO, A. M. Polyaniline/single-walled carbon nanotube composite electronic devices. *Solid-State Electronics*, v. 48, n. 10-11, p. 2019-2024; 2004.
- [38] SILVA, V. P. R. C., V Y S, GLAURA, G. Polímeros com condutividade iônica: desafios fundamentais e potencial tecnológico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; 2005.
- [39] RIOS, E. C. Dispositivo Eletrocromico Baseado no Poli (3-Metiltiofeno). Dissertação de Mestrado, UFPR; 2007.
- [40] XU, Q. O., J.; YANG, Y.; ITO, T.; KIDO, J. Ultrahigh efficiency green polymer light-emitting diodes by nanoscale interface modification. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 23; 2003.
- [41] SKOTHEIM, T. A. E., R. L.; REYNOLDS, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*. 2 ed. New York: Marcel Dekker; 1998.

- [42] MAIA, D. J. D. P., M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J.; DAS NEVES, S. . Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, v. 23, n. 2; 2000.
- [43] NANRONG, C. Aligned and oriented PANI nanofibers_Fabricação and applications. Tese de Doutorado, Ohio State University; 2006.
- [44] ZEIZE. Black aniline. *Journal of Colorists and Dyists*; 1842.
- [45] MACHADO, W. S. Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de PANI e Pó de Borracha de Pneu. Dissertação de Mestrado, Itajubá; 2008.
- [46] GOSPODINOVA, N.;TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 8, p. 1443-1484; 1998.
- [47] STEJSKAL, J. G., R. G. Polyaniline. Preparation of a Conducting polymer. *International union of pure and applied chemistry*, v. 74, n. 5; 2002.
- [48] BOUDENNE, A., IBOS, L., CANDAU, Y., THOMAS, S. *Handbook of Multiphase Polymer Systems*. West Sussex, UK: Wiley; 2011.
- [49] COCHET, M.;MASER, W. K.;BENITO, A. M.;CALLEJAS, M. A.;MARTINEZ, M. T.;BENOIT, J.-M.;SCHREIBER, J.;CHAUVET, O. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. *Chemical Communications*, n. 16, p. 1450-1451; 2001.
- [50] ZENGIN, H.;ZHOU, W.;JIN, J.;CZERW, R.;SMITH, D. W.;ECHEGOYEN, L.;CARROLL, D. L.;FOULGER, S. H.;BALLATO, J. Carbon Nanotube Doped Polyaniline. *Advanced Materials*, v. 14, n. 20, p. 1480-1483; 2002.
- [51] BAIBARAC, M.;BALTOG, I.;LEFRANT, S.;MEVELLEC, J. Y.;CHAUVET, O. Polyaniline and Carbon Nanotubes Based Composites Containing Whole Units and Fragments of Nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 21, p. 4149-4156; 2003.
- [52] IN HET PANHUIS, M.;SAINZ, R.;INNIS, P. C.;KANE-MAGUIRE, L. A. P.;BENITO, A. M.;MARTÍNEZ, M. T.;MOULTON, S. E.;WALLACE, G. G.;MASER, W. K. Optically Active Polymer Carbon Nanotube Composite. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 48, p. 22725-22729; 2005.
- [53] ZHANG, H.;CAO, G.;WANG, Z.;YANG, Y.;SHI, Z.;GU, Z. Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications*, v. 10, n. 7, p. 1056-1059; 2008.

- [54] XU, J.;YAO, P.;WANG, Y.;HE, F.;WU, Y. Synthesis and characterization of HCl doped polyaniline grafted multi-walled carbon nanotubes core-shell nano-composite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 20, n. 6, p. 517-527; 2009.
- [55] KONYUSHENKO, E. N.;KAZANTSEVA, N. E.;STEJSKAL, J.;TRCHOVÁ, M.;KOVÁŘOVÁ, J.;SAPURINA, I.;TOMISHKO, M. M.;DEMICHEVA, O. V.;PROKEŠ, J. Ferromagnetic behaviour of polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes containing nickel nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 3-4, p. 231-240; 2008.
- [56] BAIBARAC, M. M.-R., PEDRO. Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes: From Fancy Materials to Functional Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 6, n. 2, p. 289-302; 2006.
- [57] COCHET, M. M., K. WOLFGANG; BENITO, ANA M.; CALLEJAS, M. ALICIA; MARTINEZ, M. TERESA; BENOIT, JEAN-MICHEL; SCREIBER, JOACHIM; CHAUVET, OLIVIER. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction. *Chem. Commun.*, 1450-1451; 2001.
- [58] KYMISSIS, I. *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*. 1 ed: Springer; 2009.
- [59] LIU, Z.;BAI, G.;HUANG, Y.;MA, Y.;DU, F.;LI, F.;GUO, T.;CHEN, Y. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. *Carbon*, v. 45, n. 4, p. 821-827; 2007.
- [60] KOEHLER, M.;CANESTRARO, C. D.;SCHNITZLER, M. C.;OLIVEIRA, M. M.;ZARBIN, A. J. G.;ROMAN, L. S.;LUZ, M. G. E. D. Evidence of fractal structure for charge transport in carbon-nanotube/conjugated-polymer composites. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 79, n. 4, p. 47011; 2007.
- [61] BAUHOFER, W.;KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, v. 69, n. 10, p. 1486-1498; 2009.
- [62] SZE, S. M. N., K. K. *Physics Semiconductos Devices 3ed*. New Jersey: John Wiley & sons; 2006.
- [63] HOROWITZ, G.;HAJLAOUI, R.;BOUCHRIHA, H.;BOURGUIGA, R.;HAJLAOUI, M. The Concept of "Threshold Voltage" in Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, v. 10, n. 12, p. 923-927; 1998.

- [64] FAZANO, C. Disponível em: < <http://www.fazano.pro.br/port108.html> - O transistor de efeito de campo - FET >. Acessado em: 01/11/2011 Accessed
- [65] HADZIIOANNOU, G. V. H., P.F. Front Matter. 1 ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005.
- [66] UNILINS. Transistores de Efeito de Campo. Unilins; 2011.
- [67] SEDRA, A. S.;SMITH, K. C. Microelectronic circuits. 4 ed: Oxford University Press; 1998.
- [68] TURNER, L. W. Circuitos e Dispositivos Eletronicos. 4 ed: Hemus; 2004.
- [69] AGUIAR, J. CURSO DE MANUTENCAO ELETRONICA ANALOGICA. 1 ed: BIBLIOTECA 24 HORAS; 2009.
- [70] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. Applied Physics Letters, v. 48, n. 2, p. 183-185, 1986.
- [71] THOMAZI, F. Métodos de transferência de camadas poliméricas orientadas e seu uso em fotodetectores de luz polarizada. Dissertação de Mestrado, UFPR; 2006.
- [72] WEBER, M. J. Selected papers on phosphors, light emitting diodes, and scintillators: applications of photoluminescence, cathodoluminescence, electroluminescence, and radioluminescence: SPIE Optical Engineering Press; 1998.
- [73] EBISAWA, F. K., T.; NARA, S. Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface. Journal of Applied Physics, v. 54, n. 6; 1983.
- [74] FINE, D. H. Approaches and evaluation of architectures for chemical and biological sensing based on organic thin-film field-effect transistors and immobilized ion channels integrated with silicon solid-state devices. 1 ed: The University of Texas at Austin; 2007.
- [75] LEE, M. L.;FITZGERALD, E. A.;BULSARA, M. T.;CURRIE, M. T.;LOCHTEFELD, A. Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. Journal of Applied Physics, v. 97, n. 1, p. 011101-011128; 2005.
- [76] LI, Y.;ZOU, Y. Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility. Advanced Materials, v. 20, n. 15, p. 2952-2958; 2008.
- [77] HUANG, C. Robust Computing with Nano-scale Devices: Progresses and Challenges. 1 ed: Springer; 2010.
- [78] SUNDAR, V. C.;ZAUMSEIL, J.;PODZOROV, V.;MENARD, E.;WILLETT, R. L.;SOMEYA, T.;GERSHENSON, M. E.;ROGERS, J. A. Elastomeric Transistor

Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals. *Science*, v. 303, n. 5664, p. 1644-1646; 2004.

[79] SCHNITZLER, M. C.; OLIVEIRA, M. M.; UGARTE, D.; ZARBIN, A. J. G. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. *Chemical Physics Letters*, v. 381, n. 5-6, p. 541-548; 2003.

[80] KEALY, T. J. P., P. L. A new type of organo-iron compound. *Nature*, v. 168, n. 4285; 1951.

[81] CHEN, H. M., H.; STOKES, P; ZOU, J.; LIU, X.; WANG, J.; KHONDAKER, S.; ZHAN, L. Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposites fabrication using trifluoroacetic acid as a co-solvent. *Nanotechnology*, v. 18; 2007.

[82] LIMA NETTO, O. J. R. W., A. G.; ARAÚJO, S. B.; EVÊNCIO, L. B.; SANTANA, D. P. . Estudos pré-clínicos no uso de PMMA (polimetilmetacrilato de metila): análise histológica. *Rev. Bras. Farm.*, v. 90, n. 2; 2009.

[83] CASTRO, A. C. B. C., M. V. M.; PORTINHO, C. P.; DIAS, P. C.; PINTO, R. DI A. . Necrose facial extensa após infiltração com polimetilmetacrilato. *Rev. Bras. Otorrinolaringol.*, v. 73, n. 6; 2007.

[84] SOUSA, T. H. S. F., C. A.; ANTUNES, E. S.; PURQUERIO, B. M. Projeto e manufatura de uma matriz porosa do compósito PMMA/Hidroxiapatita para implantes bioativos. 17º CBECIMat; 2006.

[85] NARDI, D. T. G., S. M. L. Formação de cor no polimetil metacrilato (PMMA) irradiado com feixes de elétrons. *International Nuclear Atlantic Conference*, Santos; 2005.

[86] NETO, P. P. K., E. N.; FONTOURA, E. A. F.; ANDRIOLI, M. S.; ANDRADE JUNIOR, A. ; ROMALDINI, H.; NÓBREGA, J. L. Vertebroplastia percutânea com polimetilmetacrilato Análise e resultados de 57 pacientes tratados. *Revista Einstein*, v. 2, n. 4; 2004.

[87] PORTERO, P. P. G., P. G.; DITTERICH, R. G.; GOMES, O. M. M.; GOMES, J. C. A utilização das fibras de reforço na odontologia. *UEPG Ci. Biol. Saúde*, v. 11, n. 3; 2005.

[88] MEDINA, H. V. N., R. M. Materiais avançados: novos produtos e novos processos na indústria automobilística. *Scielo Brasil*, v. 8; 1998.

[89] EDWARDS, B. Instruction Manual. BOC EDWARDS AUTO 306, v. 10; 2006.

- [90] VEECO, I. I. USER'S MANUAL. DEKTAK 150 SURFACE PROFILER, v. 1; 2009.
- [91] AGILENT, T. Agilent 4155C - Semiconductor Parameter Analyzer. User's Guide; 2010.
- [92] LESSMANN, R. Medindo mobilidade de portadores em materiais orgânicos. Dissertação de Mestrado, UFPR; 2005.
- [93] LEE, K.;HEEGER, A. J.;CAO, Y. Reflectance of polyaniline protonated with camphor sulfonic acid: Disordered metal on the metal-insulator boundary. *Physical Review B*, v. 48, n. 20, p. 14884-14891; 1993.
- [94] MACHADO, W. S. Memórias orgânicas baseadas em esferas de carbono e FETs orgânicos de baixa tensão de operação. Tese de Doutorado, UFPR; 2011.
- [95] JIA, H.;PANT, G. K.;GROSS, E. K.;WALLACE, R. M.;GNADE, B. E. Gate induced leakage and drain current offset in organic thin film transistors. *Organic Electronics*, v. 7, n. 1, p. 16-21; 2006.
- [96] SARAGI, T. P. I.;FUHRMANN-LIEKER, T.;SALBECK, J. High ON/OFF ratio and stability of amorphous organic field-effect transistors based on spiro-linked compounds. *Synthetic Metals*, v. 148, n. 3, p. 267-270; 2005.
- [97] WU, Y.;LI, Y.;LIU, P.;GARDNER, S.;ONG, B. S. Studies of Gold Nanoparticles as Precursors to Printed Conductive Features for Thin-Film Transistors. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 19, p. 4627-4632; 2006.
- [98] HONG, K.;YANG, C.;KIM, S. H.;JANG, J.;NAM, S.;PARK, C. E. Photopatternable Source/Drain Electrodes using Multiwalled Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites for Organic Field-Effect Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 1, n. 10, p. 2332-2337; 2009.
- [99] KATZ, H. E.;BAO, Z. The Physical Chemistry of Organic Field-Effect Transistors. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 4, p. 671-678; 1999.
- [100] KNIPP, D.;STREET, R. A.;VOLKEL, A.;HO, J. Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 1, p. 347-355; 2003.
- [101] WANAKAYA, A. K.;BANGAR, M. A.;YUN, M.;CHEN, W.;MYUNG, N. V.;MULCHANDANI, A. Field-Effect Transistors Based on Single Nanowires of Conducting Polymers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 13, p. 5218-5221; 2007.

[102] HONG, X. M.;KATZ, H. E.;LOVINGER, A. J.;WANG, B.-C.;RAGHAVACHARI, K. Thiophene-Phenylene and Thiophene-Thiazole Oligomeric Semiconductors with High Field-Effect Transistor On/Off Ratios. Chemistry of Materials, v. 13, n. 12, p. 4686-4691; 2001.