



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRESSA TOPPEL

DESENVOLVIMENTO DE MEMÓRIAS ORGÂNICAS COM BASE EM RESINA  
EPÓXI EM MONO E MULTICAMADAS

CURITIBA

2018

ANDRESSA TOPPEL

DESENVOLVIMENTO DE MEMÓRIAS ORGÂNICAS COM BASE EM RESINA  
EPÓXI EM MONO E MULTICAMADAS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

T675d

Toppel, Andressa

Desenvolvimento de memórias orgânicas com base em resina epóxi em mono e multicamadas /  
Andressa Toppel. – Curitiba, 2017.  
72 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-  
Graduação em Física, 2017.

Orientador: Celso de Araujo Duarte.

1. Memória WORM. 2. Nanoestruturas. 3. Resina epóxi. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Duarte, Celso de Araujo. III. Título.

CDD: 541



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANDRESSA TOPPEL** intitulada: "**Desenvolvimento de memórias orgânicas com base em resina epóxi em mono e multicamadas**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 28 de Fevereiro de 2018.

CELSO DE ARAUJO DUARTE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA

Avaliador Interno (UFPR)

ANDREIA GERNISKI MACEDO

Avaliador Externo (UFPR)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente:

Ao meu orientador Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte por ser a pessoa mais humilde que já conheci, toda a sua preocupação, colaboração e destreza com meu trabalho de pesquisa.

À minha mãe que foi meu exemplo de luta, coragem e honestidade. Sempre me mostrou a importância do estudo e que acima de tudo teve fé no meu potencial quando até mim mesma não acreditava mais em mim.

Ao meu companheiro de vida que nunca me deixou desistir, e que sempre apostou na minha capacidade, abdicando de vários momentos juntos. Por aguentar minhas lamúrias e alegrias no decorrer de todo meu estudo e por me amar apesar do meu jeito incoerente.

Ao meu pai por simplesmente estar presente e ser quem é. Por muitas vezes ter comprado os livros que precisei na época da minha graduação, e por me apoiar no momento que decidi fazer a inscrição para o mestrado.

À Fernanda, por toda sua paciência nos dias de turbulência, pela amizade sincera e verdadeira que tenho certeza que levarei para a vida toda. Por me fazer enxergar com um novo olhar as opiniões de vida que já eram concretas para mim e ser essa pessoa incrível, de uma alma muito humana.

Ao Iésus por me fazer rir nos momentos mais difíceis, pelas discussões intensas sobre o contexto social em que vivemos e por sempre mudar ideia em relação ao seu futuro, o que me leva a pensar que realmente tudo é possível.

À Greici sempre tão querida, companheira e forte. Por fazer o brigadeiro mais gostoso do mundo nos momentos mais intensos e por ser uma das únicas que entende minhas opiniões.

Ao programa de Pós-Graduação em Física da UFPR pela oportunidade.

À Capes pela bolsa de estudos.

Aos meus colegas, que me serviram de exemplo e contraexemplo na minha formação como profissional. Depois do que presenciei no decorrer do mestrado, consegui perceber ainda mais a importância da ética e da honestidade em todas as esferas sociais.

À Tatiele, amiga que a graduação me deu, e que ainda se faz tão presente em minha vida, seja para simplesmente escutar ou me dar dicas valiosas.

Ao Isidro pelas conversas e ideias relatadas no laboratório, enquanto eu fabricava minhas amostras.

À Ana, que sempre paciente me ensinou vários procedimentos dentro do laboratório, por mais que estivesse ocupada estava sempre disponível a ajudar.

“Quanto mais aumenta nosso  
conhecimento, mais evidente fica nossa  
ignorância”.

John F. Kennedy

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre dispositivos de memória orgânica do tipo WORM (*Write Once Read Many times*) tendo como camada ativa filmes finos de nanocompósitos de resina epóxi e nanoestruturas de carbono de uma única camada ou em multicamadas. A resina epóxi foi usada como matriz polimérica por suas inúmeras vantagens oferecendo a possibilidade da utilização do mesmo componente na fabricação da camada ativa e no encapsulamento simultaneamente (consistindo na chamada técnica "AW1", previamente criada em nosso grupo de pesquisa, [1,2]). Para conferir biestabilidade à resina (que por si só é um ótimo isolante) e possibilitar seu emprego no desenvolvimento das memórias WORM, adicionou-se quantidade controlada de nanoestruturas condutivas de C. As nanoestruturas usadas foram nanoesferas de C (NEC) e nanopartículas de C (NPC), sendo a primeira utilizada apenas no estudo da sobreposição de camadas (memórias em camadas empilhadas), já que o emprego em monocamada já revelou sucesso em trabalho anterior [1,2]. Os dispositivos apresentaram razões de  $I_{ON}/I_{OFF}$  da ordem de  $10^5$  a  $10^7$ , revelando eficácia por meio da grande distinção dos estados de bits "0" e "1" e tempo de gravação mínimo com apenas 100 ns.

**Palavras-chave:** Memória WORM, nanoestruturas, resina epóxi, eletrônica orgânica

## ABSTRACT

This work presents a study of organic memory devices like WORM (Write Once Read Many times) having as active layer thin films of epoxy resin nanocomposites and single-layer or multi-layer carbon nanostructures. Epoxy resin was used as polymer matrix for its many advantages allowing the possibility of using the same component in the fabrication of the active layer and the encapsulation simultaneously (consisting of the so-called "AW1" technique previously created in our research group [1,2]). In order to confer bistability to the resin (which in itself is a good insulator) and to enable its use in the development of the WORM memories, a controlled fraction of conductive carbon nanostructures was added. The nanostructures used were C nanospheres (NEC) and C nanoparticles (NPC), being the first one used only in the study of layer overlap (memories in stacked layers), since monolayer use has already shown success in a previous job [1,2]. The devices showed  $I_{ON}/I_{OFF}$  ratios of the order of  $10^5$  to  $10^7$ , revealing efficiency through the great distinction of bit states "0" and "1" and minimum recording time with only 100 ns.

**Key-words:** WORM memory, nanostructures, epoxy resin, organic electronics

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação esquemática dos dispositivos de memória orgânicos. Figura extraída da referência .....	17
FIGURA 2 – Mostra um exemplo da formação dos filamentos condutores de carbono .....	18
FIGURA 3 – O gráfico mostra um esquema de uma curva de corrente em função da tensão .....	19
FIGURA 4 – Desenho esquemático do dispositivo de memória orgânico feito com resina epóxi e NEC .....	25
FIGURA 5 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de carbono .....	28
FIGURA 6 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanoesferas de carbono .....	29
FIGURA 7 – Estrutura química da resina DGEBA.....	30
FIGURA 8 – Imagem do perfilmetro .....	34
FIGURA 9 – Diagrama esquemático do circuito elétrico montado para a realização das medidas de tempo de gravação .....	36
FIGURA 10 – Imagem do “ <i>Spinner</i> ” utilizado para a produção dos filmes finos .....	41
FIGURA 11 – Fotos da câmara de evaporação usada para evaporar Al sobre os substratos.....	42
FIGURA 12 – Imagem da amostra com 8 dispositivos de NPC .....	43
FIGURA 13 – Imagem da amostra multicamadas contendo 12 dispositivos de memória com NEC .....	44
FIGURA 14 – Curvas de $I \times V$ para os dispositivos de resina epóxi com: Em (a) com NPM de Ouro. Em (b) com NPM de Cobre. Em (c), com NPM de Bismuto.....	49
FIGURA 15 - Micrografias ópticas de luz transmitida de filmes finos para quatro diferentes concentrações em massa de NPC .....	52
FIGURA 16 – Espessura dos filmes produzidos em função da concentração de NPC em porcentagem de massa, conforme resultado das medidas de perfilometria.....	53
FIGURA 17 - Imagem de perspectiva 3D dos filmes finos feitos por varredura no perfilmetro .....	54
FIGURA 18 – Imagens de perspectiva 3D dos filmes finos feitos por varredura no perfilmetro .....	55

FIGURA 19 – Curvas de $I \times V$ para os dispositivos de resina epóxi .....	58
FIGURA 20 – Resultados das amostras contendo 0,6% de NPC em massa que revelam o sucesso ou a falha no processo de gravação com tempos de 20, 100 e 500ns .....	62
FIGURA 21 - Curva $I \times V$ do dispositivo de memória multicamadas com concentração de 0,4% de NEC.....	64

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Relação dos estudos de memórias orgânicas fabricadas com nanoestruturas de carbono.....	23
TABELA 2 – Concentrações utilizadas para a produção dos filmes de resina nos estudos preliminares das fabricações do filme.....	48
TABELA 3 – Dosagem em massa dos ingredientes empregados na confecção dos nanocompósitos, para cada uma das concentrações finais de NPC (em porcentagem de massa) apresentadas na última coluna. ....	51
TABELA 4– Média dos picos presentes nos filmes finos para as concentrações de 0,4%, 0,6%,0,8% e 1% em massa de NPC.....	56
TABELA 5–Sumarização dos valores encontrados nos gráficos $I \times V$ das concentrações de NPC descritas abaixo.....	59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO</u></b> .....	<b>15</b>
1.1	DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ORGÂNICA DO TIPO WORM .....	17
1.2	PESQUISAS NA ÁREA DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ORGÂNICA DO TIPO WORM.....	20
1.3	PESQUISAS NA ÁREA DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ORGÂNICA MULTICAMADAS DO TIPO WORM.....	24
1.4	OBJETIVOS DE ESTUDO .....	25
<b>2</b>	<b><u>MATERIAS</u></b> .....	<b>28</b>
2.1	NANOESTRUTURAS DE CARBONO .....	28
2.1.1	NANOPARTÍCULAS DE CARBONO.....	28
2.1.2	NANOSFERAS DE CARBONO .....	29
2.2	RESINA EPÓXI .....	29
<b>3</b>	<b><u>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</u></b> .....	<b>33</b>
3.1	MICROSCOPIA ÓPTICA .....	33
3.2	PERFILOMETRIA .....	33
3.3	MEDIDAS ELÉTRICAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO .....	34
3.4	MEDIDAS DE TEMPO DE GRAVAÇÃO.....	35
<b>4</b>	<b><u>PARTE EXPERIMENTAL</u></b> .....	<b>39</b>
4.1	LIMPEZA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO .....	39
4.2	FABRICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	39
4.3	PROCESSO DE “ <i>SPIN COATING</i> ” E FINALIZAÇÃO DA FABRICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO .....	40
4.4	EVAPORAÇÃO DAS TRILHAS DE AL .....	42
4.5	FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	43
<b>5</b>	<b><u>RESULTADOS</u></b> .....	<b>46</b>
5.1	ESTUDOS PRELIMINARES .....	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE NPC .....	49
5.2.1	RESULTADOS DA ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA .....	50
5.2.2	RESULTADOS DA ANÁLISE POR PERFILOMETRIA .....	52
5.3	MEDIDAS DE $I \times V$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NPC.....	56

5.4 ESTUDO DO TEMPO E DA TENSÃO DE GRAVAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DE NPC.....	59
5.5 MEDIDAS DE $I \times V$ PARA O DISPOSITIVO MULTICAMADAS COM FILME FINO DE NANOCOMPÓSITO REFORÇADO COM NEC.....	63
<u>6 CONCLUSÕES</u> .....	66
TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos séculos, os métodos de armazenamento de dados foram sendo aprimorados visando maneiras de conservar dados por mais tempo, uma vez que as informações são necessárias para a continuação, melhoramento ou renovação de ideias, são elas que fazem parte da evolução da nossa história.

Pode-se dizer que um dos primeiros métodos de armazenamento de dados foram os desenhos dos nossos ancestrais nas paredes das cavernas como forma de perpetuar o conhecimento para as futuras gerações. A evolução nos métodos de armazenamento de dados ocorreu de forma muito lenta.

Já modernamente, o primeiro o dispositivo de memória foi o cartão perfurado em 1725, aproveitado inicialmente por Herman Hollerith, fundador da Tabulating Machine Company, uma empresa precursora da IBM, para sistemas de informação não têxteis. Em seguida, utilizou-se fitas magnéticas, discos magnéticos, CD's, DVD's e por fim as memórias "flash". Graças ao desenvolvimento do sistema de transporte de dados por rede (internet), hoje em dia dispomos até de recursos de armazenamento de dados que se beneficiam de meios virtuais – o cloud computing (conceito de computador em nuvem), que é baseado em dispositivos de memória [3,4].

Dispositivos de memória utilizados atualmente em celulares, computadores, entre outros, são dispositivos tipicamente baseados em materiais magnéticos e em semicondutores inorgânicos. Dentre os semicondutores inorgânicos, destaca-se o Si, que, por sua abundância na natureza e baixo custo, é o material semiconductor mais utilizado. Destaca-se também pelo fato de se conseguir produzir Si com alto grau de cristalinidade, resultando em alta mobilidade eletrônica, durabilidade, potencial de miniaturização e eficiência – características essas que são compartilhadas também por outros semicondutores inorgânicos [5].

À parte essas soluções tecnológicas, outras soluções importantes vêm sendo desenvolvidas, com a finalidade de se obter benefícios, por exemplo, no que diz respeito ao custo operacional. Recentemente, vem surgindo o interesse crescente na confecção de dispositivos à base de semicondutores orgânicos, devido a potenciais vantagens financeiras e à simplicidade de processamento na fabricação de dispositivos. Dentre os dispositivos orgânicos, ressaltamos aqui as memórias orgânicas, que se revelam tão eficientes quanto as equivalentes inorgânicas, com

baixo custo de processamento, elevada razão entre correntes dos estados ligado ( $I_{ON}$ ) e desligado ( $I_{OFF}$ ), rápida gravação, excelente estabilidade e retenção de dados por longos períodos de tempo, além de apresentarem flexibilidade – predicado este que os dispositivos constituídos de semicondutores inorgânicos não apresentam. Esses dispositivos também armazenam dados de forma binária como na tecnologia de Si.

Contudo, o desenvolvimento de dispositivos de memória orgânica ainda encontra certas dificuldades em particular no que diz respeito à vulnerabilidade das camadas ativas aos agentes ambientais (temperatura, umidade, ação de fungos) e também com respeito à confecção de dispositivos com várias camadas (empilhamento de múltiplas camadas ativas, com vistas ao aproveitamento do espaço útil), já que cada camada é normalmente depositada no estado diluído em solvente com sua subsequente secagem, e a deposição de uma camada adicional sobre uma anterior já solidificada pode degradar a primeira devido à ação do solvente da nova camada.

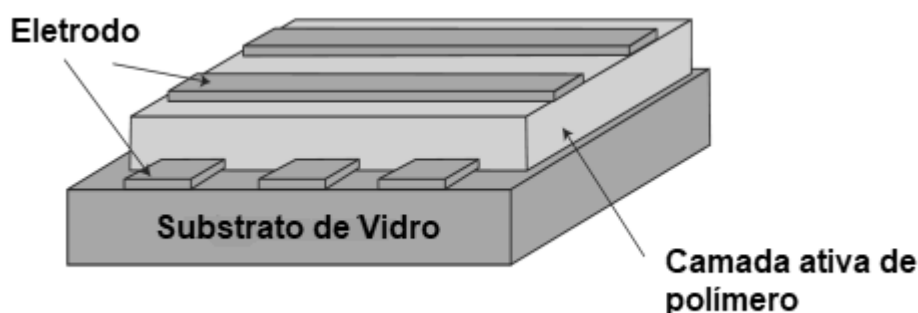
Essas duas dificuldades são eliminadas ao escolher um material adequado para a camada ativa do dispositivo. Uma alternativa é o emprego de resina epóxi, que é reconhecidamente um polímero robusto à ação de agentes degradadores, é normalmente utilizada no próprio encapsulamento de dispositivos. A deposição da resina epóxi pode ser feita pela técnica de “*spin coating*” diluída em solvente (acetona) com um agente de cura. Após a evaporação do solvente e da cura da resina, ela se torna insolúvel, o que possibilita a deposição de camadas adicionais consecutivas sem prejuízo das camadas consolidadas. O emprego da resina epóxi no desenvolvimento de memórias orgânicas do tipo WORM (“*Write Once Read many times Memory*”, graváveis apenas uma única vez) já foi recentemente comprovado em nosso grupo de pesquisa [1,2].

Nesse sentido, o presente trabalho trata do desenvolvimento de dispositivos de memória orgânica do tipo WORM, com filmes (camada ativa) de nanocompósitos de resina epóxi com nanoestruturas eletricamente condutivas de C (nanoesferas de carbono (NEC) para o desenvolvimento de memórias em camadas empilhadas, complementando o trabalho de Hattenhauer et al. [1,2]; e nanopartículas de carbono (NPC), num estudo inédito).

## 1.1 DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ORGÂNICA DO TIPO WORM

Memórias WORM são memórias do tipo não volátil, uma vez que a memória retém a informação gravada, mesmo com a alimentação desligada. São graváveis apenas uma vez, mas podem ser lidas um número indeterminado (incontável) de vezes. Exemplos de memórias do tipo WORM são o DVD e CDR convencionais [5].

Um tipo particular de memória WORM orgânica é o confeccionado em camadas, sendo uma camada ativa de material orgânico, entre duas camadas de eletrodos metálicos depositados em cima de um substrato. A figura 1 exemplifica a arquitetura desse dispositivo. Tal dispositivo pode também ser construído numa arquitetura de múltiplas camadas empilhadas, em que há um ganho operacional de espaço com o aumento da densidade de *bits* gravados por unidade de área [6 -9].

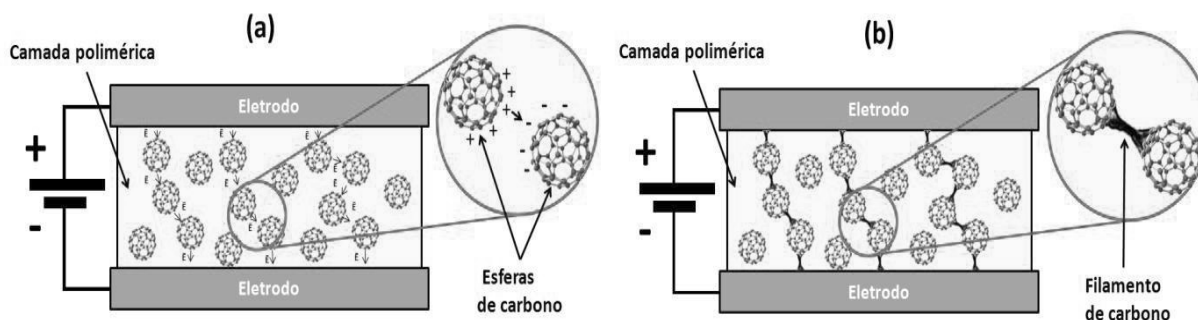


**Figura 1:** Representação esquemática dos dispositivos de memória orgânicos com apenas uma camada ativa. Figura adaptada da referência [5].

A camada ativa deve apresentar biestabilidade elétrica tanto nos dispositivos de memória do tipo WORM e não WORM, ou seja, dependendo do campo elétrico aplicado existe uma mudança significativa de sua condutividade elétrica. Entretanto, na WORM o processo é irreversível, enquanto que em outros tipos de memória pode ser reversível. A maioria dos polímeros são materiais isolantes, e o que importa para o uso em memórias é que sejam passíveis de mudar seu estado de condutividade sob uma influência externa. A biestabilidade pode aparecer com a introdução de nanopartículas, formando assim um nanocompósito [6].

Para se aferir a biestabilidade, aplica-se uma diferença de potencial na amostra e mede-se a corrente resultante. Se a diferença de potencial está abaixo de um certo valor limiar (característico de cada amostra), fluirá apenas uma corrente

negligenciável, que retrata o estado altamente resistivo (isolante) da amostra. Se, por outro lado, se aplica uma diferença de potencial acima de um valor limiar, formam-se filamentos condutivos dentro da camada ativa, que reduzem drasticamente a resistência elétrica da amostra, aumentando a corrente em geral em ordens de magnitude. A formação de filamentos condutivos pode se dar por dois mecanismos bem diferentes: um é pelo citado efeito Joule de aquecimento em regiões por onde flui uma corrente residual pela amostra (ainda em seu estado altamente resistivo), em que esse aquecimento progressivo resulta na carbonização dessas trilhas, que passam para um novo estado, altamente condutivo e irreversível (sua irreversibilidade se deve à degradação irreversível do material) demonstrado na Figura 2. O outro mecanismo, de natureza não térmica, consiste no deslocamento de átomos dos eletrodos metálicos, causado pelo campo elétrico aplicado que atingiu um certo valor limiar. Esses átomos deslocados formam uma estrutura filamentar (semelhante a um “colar de contas”), perfazendo uma estrutura de percolação de corrente.

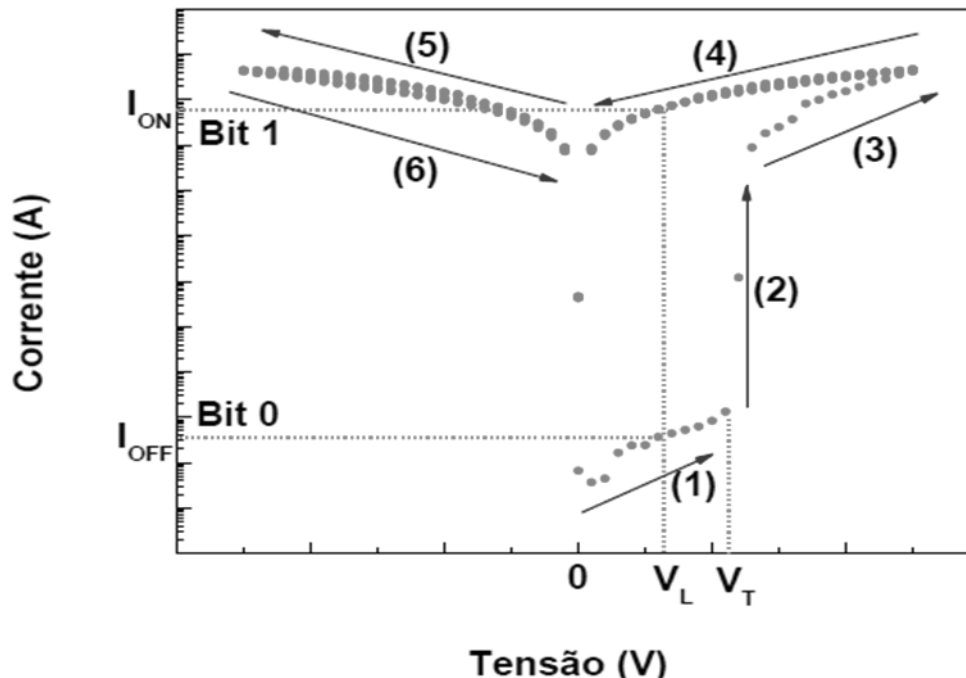


**Figura 2:** Mostra um exemplo da formação dos filamentos condutores de carbono em um dispositivo em que a camada polimérica (em amarelo) possui uma distribuição de nanopartículas condutoras (no caso representado, esferas de carbono). Em (a) o material é submetido a uma diferença de potencial. A corrente elétrica flui pelas regiões de menor resistência elétrica, que compreende caminhos de percolação ao longo da camada polimérica passando pelas nanopartículas. Com a passagem da corrente, ocorre um aquecimento local por efeito Joule. Em (b), o aquecimento atingiu um limiar em que ocorre degradação do polímero e conseqüentemente a sinterização das esferas. Isso é caracterizado pela formação dos filamentos condutores de carbono [1].

Trabalhos na literatura [11,12] revelam que esse segundo mecanismo é reversível: aplicando-se campos elétricos no sentido inverso, faz-se que o filamento atômico se desfça, reintegrando-se aos eletrodos e trazendo a camada ativa à sua

condição pristina de alta resistividade. O simples traçado de curvas de corrente ( $I$ ) em função da tensão aplicada ( $V$ ) é uma ferramenta suficiente para se verificar na prática a ocorrência de toda essa fenomenologia. Essa tensão aplicada produz um campo elétrico que por sua vez induz uma força elétrica. Dessa maneira é possível analisar a tensão de transição (tensão de gravação) e a razão entre a corrente elétrica no estado ON seria o estado de alta condutividade do material correspondente a “bit 1” e no estado OFF (baixa condutividade) seria o “bit 0”.

A Figura 3 apresenta um resultado típico de uma medida de varredura de corrente em função da tensão aplicada, em uma amostra com características de uma memória WORM. Inicia-se aumentando a tensão a partir do zero, seguindo o caminho apontado pela seta de número 1. Quando a tensão atinge um valor limiar  $V_T$ , a corrente sobe rapidamente (como indicado pela seta 2) até que chegue a valores elevados (seta 3). Retornando-se a tensão a zero (seta 4), verifica-se que a corrente assume valores sempre altos, muito mais elevados do que aqueles que se media no caminho marcado pela seta 1. Se fizermos a seguir uma varredura em



**Figura 3:** O gráfico mostra um esquema de uma curva de corrente em função da tensão que apresenta o comportamento de uma memória orgânica do tipo WORM. As setas de (1) até (6) representam a ordem de varredura de tensão. Os valores de  $I_{ON}$ ,  $I_{OFF}$ ,  $V_L$  e  $V_T$  são a corrente no estado ligado, corrente no estado desligado, tensão de leitura e tensão de gravação respectivamente. Figura extraída da referência [1]

tensões negativas (como no caminho de ida e volta assinalado pelas setas 5 e 6), constata-se que as correntes são sempre altas, e qualquer que seja a nova condição a que a amostra seja submetida, a corrente nunca mais assumirá os valores baixos do caminho 1. Houve, portanto, um processo *irreversível* na amostra, que mudou sua condutividade (que antes era baixíssima) para um valor extremamente elevado. A prova disso nós a temos ao observar o eixo vertical das correntes, mostrando que a mudança na condutividade se deu em ordens de grandeza.

Na região 1, existe uma rampa de corrente no intervalo entre o  $V_L$  e  $V_T$  causada pela alta resistência elétrica do material. A esse estado é atribuído o estado de “bit 0”.

A região 2 é onde está ocorrendo o processo de gravação do estado de “bit 1”, e na região 3 a gravação do estado de “bit 1” já está consolidada. O aumento ou a redução da tensão (como pelos caminhos 4, 5 e 6) não retorna valores de corrente baixos como na região 1.

## **1.2 PESQUISAS NA ÁREA DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ORGÂNICA DO TIPO WORM**

O grande salto nas pesquisas na área de memórias orgânicas aconteceu nos últimos vinte anos, devido à procura de um substituto para o Si [13]. Em 1976, Sadaoka e Sakai já relatavam a mudança do estado de condutividade de um filme fino do polímero PCVz (Poli(N-vinilcarbazol)) entre dois eletrodos de Au, ao aplicarem uma tensão acima de um valor crítico [14].

Os polímeros normalmente apresentam alta resistividade elétrica e por este motivo são usados como isolantes térmicos e elétricos. No entanto, como vimos anteriormente ele pode mudar para o estado condutor em certas condições. Por essa biestabilidade, baixo custo e flexibilidade mecânica, os polímeros começaram a ser usados como camada ativa de dispositivos de memória orgânica [15].

Filmes finos dos polímeros PMMA (Polimetilmetacrilato), PAP (Poli (arileneftaletos)) e P<sub>6</sub>OMe (Poli [3-(6-metoxi-hexil)tiofeno]) são usados nos trabalhos

[16-18] com valores de tensão de transição inferiores a 5 V, e em todos verificou a biestabilidade dos filmes.

Há no entanto polímeros que não apresentam biestabilidade naturalmente. Entretanto, adquirem caráter de biestabilidade se a eles é adicionada, por exemplo, uma fase nanoestruturada. Esse procedimento apresenta a vantagem de, mediante uma seleção do tipo e da concentração de nanopartículas, controlar as características do material, por exemplo os valores da corrente que corresponde ao estado “gravado”, ou “*bit 1*” (designada por  $I_{ON}$ ) e da corrente que corresponde ao estado “não gravado”, ou “*bit 0*” (designada por  $I_{OFF}$ ) [1]. Na prática, deseja-se a maior corrente possível  $I_{ON}$  e a menor corrente possível  $I_{OFF}$ , de modo que a eletrônica paralela associada à memória que faz a leitura dos dados possa distinguir com eficiência os dois estados. Além do mais, prefere-se que as correntes e as tensões envolvidas no processo sejam as menores possíveis, para que o consumo de energia seja minimizado.

Mamo et al. relataram a fabricação de uma película fina de PVP (Poli(vinilfenol)) com nanoesferas de carbono, intercalada entre eletrodos de Al (eletrodo inferior) e Au (eletrodo superior). A razão  $I_{ON} / I_{OFF}$  entre as correntes dos estados “gravado” e “não gravado” foi da ordem de  $10^5$ , com a baixíssima tensão de gravação de 1 V [19].

Já Machado et al. conseguiram uma tensão de gravação de 5 V para a mesma película e razões de densidade de corrente elétrica na ordem de  $10^3$  [20].

As nanoestruturas podem possuir vários formatos, como nanoesferas, nanopartículas, nanotubos, semiesferas, entre outros. Usando 3,3% de nanotubos de carbono na matriz polimérica P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), Prandhan et al. perceberam que o polímero mudava seu estado de não biestável para biestável [21]. Liu et al, empregando nanotubos de carbono (CNT) incorporados a uma matriz de PVK (Poli(9-vinilcarbazol)), em uma estrutura sanduíche de ITO/ PVK+CNT /Al, constataram três comportamentos diferentes: isolante, biestável e condutor [22]. Com a mesma matriz polimérica, mas com nanopartículas de grafeno em uma estrutura ITO / PVK+grafeno / Al, Zhang et al. conseguiram uma razão de densidade de corrente de  $10^4$  [23].

A tabela 1 sumariza os resultados de uma série de estudos realizados sobre memórias orgânicas. Dados como espessura dos filmes, concentração de nanopartículas, razão entre correntes dos estados ON/OFF, tensão de transição e

tempo de gravação são de suma importância para a comparação [1]. Hattenhauer et al. fizeram o uso de matriz de resina epóxi com nanotubos de carbono e nanoesferas de carbono. O estudo com nanotubos não foi bem sucedido especialmente devido à dificuldade de se obter uma boa dispersão dos nanotubos na matriz de epóxi. Entretanto, o trabalho com nanoesferas foi bem sucedido, apresentando uma tensão de transição de apenas 2,5 V, a razão de  $I_{ON}/I_{OFF}$  na ordem de  $10^7$ , com a concentração em massa de 0,4% w/w (“*weight by weight*”, razão percentual em massa) de nanopartículas na resina. Usando a mesma resina epóxi no encapsulamento dos dispositivos, propuseram o desenvolvimento da tecnologia “*All With One*” (AW1), em que a camada ativa e o encapsulamento seriam constituídos do mesmo polímero, no caso, a resina epóxi [1,2]. Dado o sucesso do emprego dessa resina, o presente trabalho se concentra no desenvolvimento de dispositivos de memória do tipo WORM baseados nesse polímero.

**Tabela 1:** relação dos estudos de memórias orgânicas fabricadas com nanoestruturas de carbono. Adaptada da referência [1]

Ref.	Matriz	Concentração	Espessura do Filme (nm)	Área do eletrodo	Tensão de transição (V)	$I_{on}/I_{off}$	Tempo de gravação	Forma
[24]	PEDOT: PSS	0,0005% 0,001% 0,002% 0,005% 0,010%	80-100	2 mm <sup>2</sup>	0,1 a 0,6	10 <sup>5</sup>	-	ITO/PEDOT:PSS+NTCPM/AI
[20]	PVP	5% 10% 15%	300	2 mm <sup>2</sup>	5	10 <sup>3</sup>	10 μs	AI/PVP+PMF+EC/AU
[25]	PVP	0,05% 0,10% 0,20% 0,05% 1%	-	4 mm <sup>2</sup>	3,5 a 4	10 <sup>6</sup> 10 <sup>6</sup> 10 <sup>5</sup> 10 <sup>5</sup> 10 <sup>3</sup>	-	AI/PVP+NTCPM/AI
[23]	PVK	0,2% 0,5% 2% 4% 6%	250	2 mm <sup>2</sup>	1,7 A 2,5	- - 10 <sup>4</sup> 10 <sup>2</sup> -	-	ITO/PVK+G/AI
[21]	PH3T	3,3% 33%	70	2 mm <sup>2</sup>	-	10 <sup>2</sup>		ITO/P3HT+NTCPM/AI
[19]	PVP+PMF	5% 10% 15% 20%	300 450	4 mm <sup>2</sup>	2 a 4	10 <sup>5</sup>	2 μs	AI/PVP+PMF+EC/AI AI/PVP+PMF+EC/Au
[26]	P12TPN	0,1% 0,5% 1% 2% 5% 10%	50	150 μm <sup>2</sup>	-	10 <sup>3</sup>		ITO/P12TPN+NTCPM/AI
[27]	OS	100%	-	-	3,2	10 <sup>4</sup>		ITO/OS/G/PS/AI
[1]	Resina epóxi	0,1% 0,2% 0,4% 0,8%	200	4 mm <sup>2</sup>	1,8 a 2,9	10 <sup>7</sup>	100 ns	AI/EPOXI+EC/AI AL/EPOXI+NTC/AI AI/EPOXI+G/AI

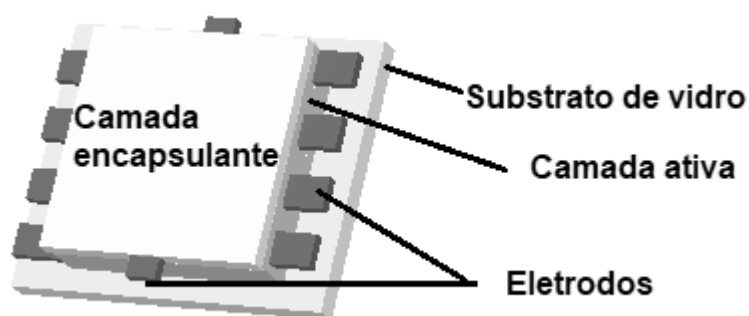
### 1.3 PESQUISAS NA ÁREA DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ORGÂNICA MULTICAMADAS DO TIPO WORM

Arquitetura de empilhamento de várias camadas é interessante para implementação em memórias orgânicas. A densidade da memória pode ser aumentada, aumentando o número de camadas empilhadas sem a necessidade de reduzir o tamanho mínimo característico do dispositivo [7].

Para esse tipo de arquitetura o polímero deve suportar o empilhamento de várias camadas sem perder as propriedades elétricas. Os polímeros escolhidos para memórias são aqueles solúveis a fim de facilitar o processamento da produção dos filmes, esse é o problema, uma vez que a maioria desses polímeros podem ser dissolvidos com a superposição de outras camadas. Alguns polímeros foram desenvolvidos com o intuito de que ao passar por um processo de cura, o mesmo se torne “Cross-linkable” (reticulável) e passe a ser menos solúvel [6]. Pesquisas foram realizadas sobre vários processos possíveis para a transformação desses polímeros em “Cross-linkable” [8 – 10].

O polímero utilizado neste trabalho é a resina epóxi. Essa resina é reticulável, ou seja, ao passar pelo processo de cura se torna robusta, o que a torna insolúvel e não suscetível à ação de agentes externos danificadores. A “*cross-linkability*” é uma característica fundamental para a fabricação de dispositivos em multicamadas orgânicos [8, 9], já que normalmente a deposição de uma segunda camada compromete a estrutura da primeira devido à ação dos solventes utilizados no processo. O empilhamento (“*stacking*”) de várias camadas ativas é um recurso fundamental utilizado na tecnologia de “*chips*” inorgânicos com a finalidade de compactar circuitos, e diferente não é o caso de memórias, o “*stacking*” é um recurso altamente desejável no desenvolvimento de memórias orgânicas [7].

A Figura 4 mostra o desenho esquemático da amostra multicamadas com 12 dispositivos com nanocompósitos de NEC produzida. Pode-se entender que o desenvolvimento desses dispositivos, constituídos de uma série de sobreposições de camadas de Al e de nanocompósito, é a continuação do trabalho da referência [1,2]



**Figura 4:** Desenho esquemático da amostra multicamadas com 12 dispositivos de memória orgânica confeccionada com nanocompósito de resina epóxi e NEC.

#### 1.4 OBJETIVOS DE ESTUDO

O presente trabalho se concentra no estudo do desenvolvimento de memórias orgânicas do tipo WORM em monocamada empregando nanocompósito de resina epóxi e NPC. Este trabalho também se dedica ao complemento do trabalho da referência [1], com a realização de uma estrutura de memória em multicamadas empregando nanocompósito de NEC em resina epóxi. Os objetivos deste trabalho são:

- Estudar as condições otimizadas de produção de filmes finos e homogêneos do nanocompósito com NPC, para o desenvolvimento de memórias orgânicas do tipo WORM;
- Caracterizar o comportamento elétrico dos filmes com diferentes concentrações de NPC, em dispositivos de arquitetura vertical (do tipo “sanduíche”); identificar a dependência desse comportamento com a espessura e a concentração da fase nanoestruturada na matriz polimérica;
- Identificar a existência de biestabilidade elétrica no filme;

- Determinar os parâmetros de corrente  $I_{ON}$  e  $I_{OFF}$ , tensão de gravação e rapidez de gravação e leitura;
- Investigar as propriedades elétricas de dispositivos com empilhamento de múltiplas camadas, empregando-se matriz de resina epóxi e NEC como fase nanoestruturada.

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIAIS**

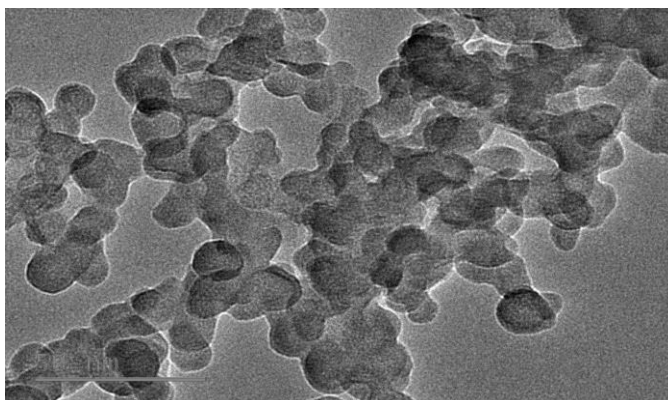
## **2 MATERIAIS**

### **2.1 NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

As nanoestruturas utilizadas neste trabalho para a fabricação dos nanocompósitos, foram nanopartículas de carbono (NPC) e nanoesferas de carbono (NEC), e a matriz empregada foi uma resina epóxi. A especificação detalhada de cada um desses materiais é dada a seguir.

#### **2.1.1 NANOPARTÍCULAS DE CARBONO (NPC)**

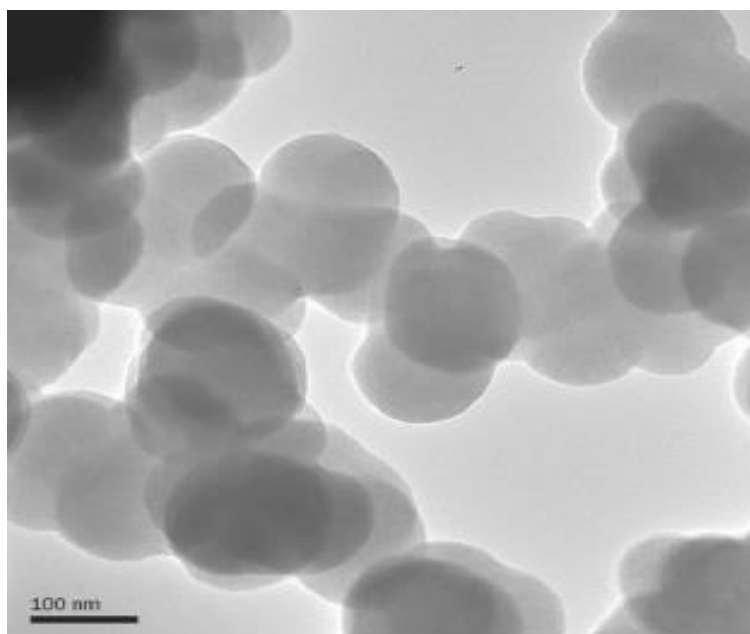
As NPC de carbono são partículas de C geralmente semiesféricas [28], com dimensões na escala de nanômetros, também chamadas “pontos quânticos de carbono”. As NPC deste trabalho foram sintetizadas no Centre of Excellence in Strong Materials, University of the Witwatersrand, Johannesburg, África do Sul, pelo Dr. Messai Adenew Mamo, e apresentam um diâmetro médio aproximado de 10 nm, conforme resultado de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5). Essas nanopartículas foram sintetizadas através do método acendendo velas, que consiste na síntese das NPC a partir da queima e da coleta da fuligem em um prato de evaporação que estava logo acima da chama. A fuligem acumulada foi raspada e purificada usando etanol e água deionizada por centrifugação várias vezes. Depois de purificada, a amostra foi seca a 60 °C e mantida em um frasco limpo.



**Figura 5:** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de carbono. Cedidas pelo Dr. Messai Adenew Mamo. A barra de escala representa o tamanho de 50 nm.

### 2.1.2 NANOESFERAS DE CARBONO (NEC)

NEC são conjuntos de camadas esféricas concêntricas, cada uma das quais constituída de átomos de C quimicamente ligados entre si formando uma estrutura poliédrica. As nanoesferas empregadas neste trabalho também foram sintetizadas pelo Dr. Messai Adenew Mamo no Centre of Excellence in Strong Materials, University of the Witwatersrand, Johannesburg, África do Sul. A síntese partiu de um fluxo contínuo de acetileno em gás (30 mL/min), e outro de Ar (240 mL/min), passando por um tubo de quartzo disposto verticalmente e inserido em um forno à temperatura de 900 °C durante 10 minutos [29]. Como resultado, apresentaram o diâmetro médio de  $124 \pm 13$  nm, conforme verificado com base em medidas de microscopia eletrônica de transmissão (ver Figura 6).

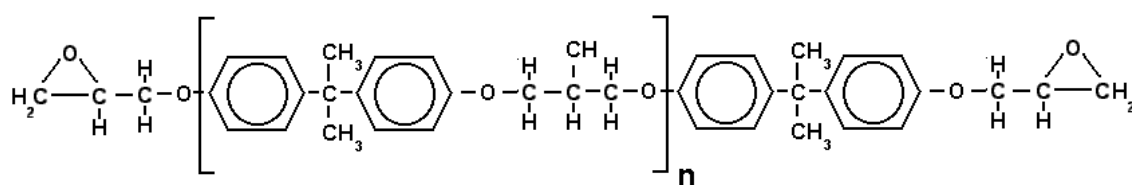


**Figura 6:** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanoesferas de carbono. Cedidas pelo Dr. Messai Adenew Mamo.

### 2.2 RESINA EPÓXI

A palavra epóxi vem do grego e o termo significa oxigênio entre carbonos. Em um sentido geral, refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. A resina usada neste estudo é o produto da reação

de epiclорidina e bisfenol A, dando assim a resina mais comum conhecida como diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [30]. A Figura 7 mostra sua estrutura química. A característica principal dos compostos dessa natureza – os compostos epoxídicos ou simplesmente resinas epóxi – é a presença do anel epoxídico, na forma de um triângulo com dois átomos de carbono e um de oxigênio em seus vértices, mantendo entre si ligações covalentes simples, enquanto que as ligações restantes dos átomos de carbono se ligam a cadeias de carbono ou apenas a átomos de hidrogênio. Dada a alta reatividade química do grupo (anel) epoxídico, compostos dessa natureza podem formar cadeias longas, pela quebra dos anéis epoxídicos e rearranjo dos átomos constituintes em formação química mais estável, em reação química com um agente de cura.



**Figura 7:** Estrutura química de DGEBA. Figura retirada da referência [30]. Tanto no extremo direito quanto no esquerdo, vemos anéis epoxídicos  $=C_2O=$ , que apresentam alto poder de reatividade química.

Essa resina possui propriedades como: baixo custo, versatilidade, alta resistência à compressão, estabilidade química e boa resistência a solventes. Podem ser líquidas, semissólidas ou sólidas dependendo do peso molecular [31].

No processo de *cura* da resina epóxi, grupos amínicos do agente de cura reagem com os anéis epoxídicos, causando o rompimento da ligação covalente entre o oxigênio e o carbono, fazendo assim uma ligação cruzada com os nitrogênios presentes no agente de cura, endurecendo assim o polímero [32].

A resina usada neste trabalho é a resina Araldite CY 248, produzida pela Huntsman Corporation, baseada em DGEBA. Na temperatura de 25 °C possui densidade 1,14 g/cm<sup>3</sup>, e viscosidade de 1500 mPa.s. O endurecedor utilizado foi o HY 956 a base de poliamina alifática, produzido pela mesma empresa. À temperatura de 25 °C, sua densidade é 1,02 g/cm<sup>3</sup> e a viscosidade é 450 mPa.s. O fabricante recomenda a proporção de 10 partes de resina para 2 partes de endurecedor.

Com resina já curada, a resistência a impacto é de 60 KJ/m<sup>2</sup>, e a rigidez dielétrica se situa em torno de 19 kV/mm.

Estudos já foram realizados sobre propriedades elétricas de nanocompósitos dessa resina com nanotubos de carbono [33, 34], bem como da aplicação de nanocompósitos da resina com nanoesferas de carbono no desenvolvimento de memórias orgânicas do tipo WORM [2].

## **CAPÍTULO 3**

# **TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

As técnicas utilizadas neste trabalho são: de análise estrutural e de investigação do comportamento elétrico. Na primeira categoria, empregamos a microscopia óptica comum como recurso para uma investigação da homogeneidade do filme fino, e a perfilometria, para a determinação da espessura e da rugosidade dos filmes dos nanocompósitos. Na segunda categoria, empregamos técnicas de varredura de corrente em função da tensão, para verificar o comportamento de biestabilidade dos dispositivos produzidos com o nanocompósitos e também medidas do tempo de resposta elétrica mediante a aplicação de pulsos curtos de tensão, com vistas ao estudo do desempenho e à determinação de parâmetros ótimos.

#### **3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA**

A microscopia óptica permite visualizar imagens que a olho nu não seria possível, através da incidência de luz e de lentes objetivas que podem aumentar a imagem até 1000 vezes [35].

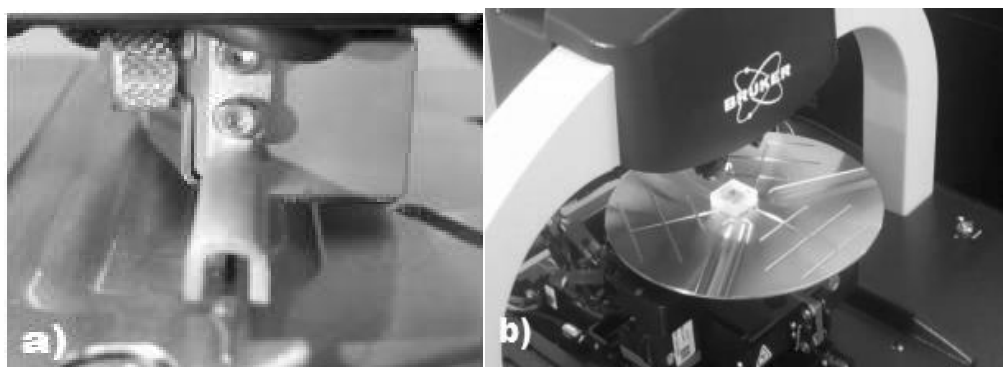
O intuito do emprego da microscopia foi o de analisar a homogeneidade dos filmes finos de nanocompósitos nas várias concentrações escolhidas. Filmes finos produzidos com cada uma das amostras foram depositados e curados sobre lâminas de vidro para fazer a microscopia. A análise de microscopia foi realizada empregando-se um microscópio Olympus, modelo BX51TRF, do laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Opto eletrônicos, coordenado pelo prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen localizado nas dependências do Departamento de Física da UFPR.

#### **3.2 PERFILOMETRIA**

A técnica de perfilometria serve à finalidade de verificar a espessura, a rugosidade e de extrair uma imagem tridimensional da superfície da amostra.

Consiste em acompanhar o deslize na horizontal de uma agulha, com ponta de diâmetro  $2\ \mu\text{m}$  que exerce uma força de  $30\ \text{mN}$ , sobre a superfície da amostra. Assim, mede o perfil da superfície do filme e sua rugosidade, possibilitando a construção de gráficos do perfil topográfico. A análise de perfilometria foi realizada em filmes dos nanocompósitos depositados pela técnica de *spin coating*, após ser realizada a sua cura em uma estufa, que corresponde justamente ao estado final dos filmes do modo como são levados às técnicas de caracterização elétrica [36].

As imagens de perspectiva tridimensional (3D) foram mapeadas por 500 varreduras a um passo de  $2\ \mu\text{m/s}$  em uma área de  $2\ \text{mm}^2$  para cada concentração de NPC estudada, em uma duração média de tempo para mapeamento de 1h e 20min. As medidas foram realizadas num perfilômetro da marca Bruker, modelo Dektak XT, pertencente ao laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Opto eletrônicos, coordenado pelo prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen da UFPR. Na Figura 8 podemos ver o modelo do perfilômetro e sua agulha.



**Figura 8:** Fotos internas do perfilômetro para mostrar como é realizada a varredura. a) O cabeçote do perfilômetro, que sustenta a agulha de varredura; b) foto da parte interna do perfilômetro com uma amostra sendo analisada. Imagens extraídas da referência [36].

### 3.3 MEDIDAS ELÉTRICAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO

Para identificar se uma amostra apresenta ou não biestabilidade e se assim apresenta funcionalidade como dispositivo de memória faz-se uma varredura de corrente por tensão. Estados ON e OFF serão caracterizados, respectivamente, por

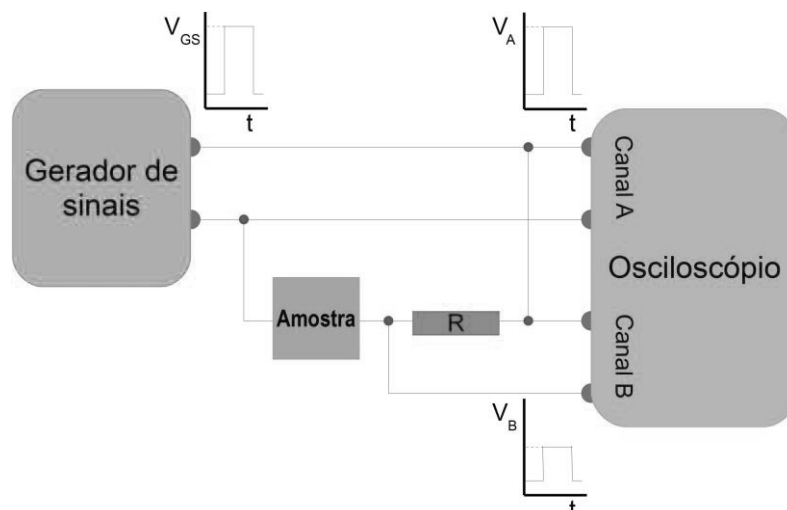
alta e baixa condutividade [1]. Caso a amostra não apresente clara distinção entre esses estados – que, para aplicações tecnológicas só é eficaz se a distinção se dê por um fator de algumas ordens de grandeza de no mínimo  $10^2$  A – ela não será tecnologicamente viável.

As varreduras de corrente  $I$  em função da tensão  $V$  foram realizadas na forma de ciclos seguindo a sequência  $0 \rightarrow +V \rightarrow 0 \rightarrow -V \rightarrow 0$ , onde  $V$  foi escolhido entre diversos valores na faixa de 1,0 V até o limite máximo de 6,0 V. A escolha desses valores focaliza a faixa de valores usados em dispositivos comerciais.

As medidas foram realizadas nas instalações do laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos, coordenado pelo prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen, do Departamento de Física da UFPR, empregando-se uma SMU (*Source-Measure Unit*) Keithley, modelo 2400, controlada por um sistema de automação via computador, com um aplicativo desenvolvido no software Labview, e usando uma interface de conexão GPIB-USB da marca Agilent.

### 3.4 MEDIDAS DE TEMPO DE GRAVAÇÃO

Neste trabalho, foi feito um estudo do tempo mínimo necessário para gravação de um bit “1”, ou seja, da transição do estado OFF para o estado ON. Esse estudo tem uma finalidade tecnológica importante, dado se relacionar diretamente com a velocidade de processamento de dados, que impacta diretamente na eficiência do dispositivo de memória para finalidades aplicadas. Para tanto, foi feito um pequeno circuito compreendendo o dispositivo em estudo e uma associação de resistores, um gerador de funções e um osciloscópio. Empregou-se um osciloscópio Agilent modelo DS06104A e um gerador de funções Agilent modelo 33220A-20MHz, ambos do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos. Na Figura 9 mostra-se um diagrama esquemático do circuito utilizado.



**Figura 9:** Diagrama esquemático do circuito elétrico montado para a realização das medidas de tempo de gravação para as amostras de dispositivos de memória orgânica de monocamada ativa de NPC.

Antes das medidas do tempo de gravação, foi realizada uma triagem das amostras de monocamadas de NPC, traçando-se curvas de  $I \times V$  em baixas tensões (entre  $-2,0$  V e  $+2,0$  V). Conforme a ordem de magnitude da corrente, pôde-se estimar a resistência de cada amostra. Dispositivos que apresentavam correntes da ordem de  $10^{-2} - 10^{-3}$  A foram descartados, já que essa é a faixa de corrente típica encontrada em dispositivos já gravados. Isso revela, portanto, que tais dispositivos estavam em curto-circuito, isto é, que deveria haver canais de percolação de corrente já constituídos no dispositivo, durante a fabricação do filme do nanocompósito. Tal circunstância se deve a, por exemplo, inhomogeneidade da dispersão das nanopartículas na matriz de epóxi, havendo a formação de grânulos de aglomerações de nanopartículas em contato direto (ou quase direto) com ambos os eletrodos. Somente quando a corrente medida foi da ordem de  $10^{-10} - 10^{-9}$  A é que julgou-se que os dispositivos estavam em condições adequadas para o teste, sendo passíveis, portanto, de apresentar a biestabilidade desejada.

Após a triagem, os dispositivos selecionados passaram pelo procedimento de gravação propriamente dito, que consistiu na aplicação de pulsos de forma quadradas, sucessivamente com três amplitudes diferentes e três larguras temporais, sendo estas, de  $4,0$ ;  $5,0$  e  $6,0$  V, e larguras de  $20$ ,  $100$  e  $500$  ns.

Ao final dos procedimentos, foram feitos testes de leitura para se apurar o sucesso ou insucesso de gravação pelos procedimentos adotados. Esses testes de

leitura consistiram no levantamento de curvas  $I \times V$ , com a finalidade de se determinar a ordem de grandeza das correntes. Correntes da ordem de  $10^{-2} - 10^{-3}$  A revelariam o sucesso na gravação, enquanto que correntes muito baixas (da ordem de  $10^{-10}$  A ou inferior) revelariam insucesso na gravação. Havendo insucesso, entendeu-se que a configuração de amplitude e/ou duração do pulso de tensão usado não fora suficiente para a gravação do bit "1", requerendo, portanto, o aumento de um desses parâmetros, ou de ambos. Com esse teste, pôde-se determinar os parâmetros ótimos de gravação dos dispositivos, e qualificar a sua eficiência com vistas a aplicações tecnológicas.

## **CAPÍTULO 4**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

Nesta seção faremos uma descrição detalhada de todos os procedimentos experimentais de produção das amostras, incluindo à limpeza dos substratos de vidro, a fabricação dos nanocompósitos, até a evaporação dos eletrodos metálicos e o encapsulamento.

### **4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO**

Como substratos para a fabricação dos dispositivos de memória, foram usados recortes de lâminas de microscopia, de dimensões de aproximadamente 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup> (quadrados). Na sequência, os pedaços de lâminas passaram por um processo de limpeza, mergulhando-os em acetona e colocando-os em banho de ultrassom por 30 minutos no equipamento da marca Uniqua, modelo USC-1400, em uma frequência de 40 kHz. Em seguida, foram mergulhados em água destilada a fim de retirar a acetona que ainda restava aderida às superfícies, e, em seguida, foram colocados em banho de isopropanol seguindo o mesmo procedimento de 30 minutos no ultrassom. Finalmente, foram mergulhados em água destilada seguindo o mesmo processo de ultrassonificação. Retirados do banho, os vestígios de água foram removidos com jato de ar comprimido. Finalmente, os substratos foram colocados durante 2h no forno a 100 °C, afim de qualquer resíduo de água fosse eliminado.

### **4.2 FABRICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS**

Para fabricar os nanocompósitos de NPC e de NEC, fez-se a dispersão das nanoestruturas em acetona. A proporção para o caso das NEC seguiu o roteiro otimizado da referência [1], que foi de 1,0 mg de NEC para 1,0 mL de acetona. No caso das NPC, se trata de nanocompósito ainda não estudado, testou-se a dispersão nas seguintes quantidades: 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mg de NPC, em 1,0 mL de

acetona. As dispersões foram submetidas a banhos de ultrassom por 1 h, utilizando o mesmo equipamento relatado na limpeza dos substratos. Em seguida, foram misturados 0,25 g de resina epóxi CY 248, fazendo-se a agitação mecânica durante 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 0,05 g do agente de cura (endurecedor) Aradur HY 956, e foi feita a agitação mecânica por 10 minutos. No final do processo, os produtos foram submetidos a um banho de ultrassom por 1 h a 30 °C, e armazenados por cinco dias à temperatura ambiente. Conforme relatado por Hattenhauer et al., durante esse período ocorre um “envelhecimento”, durante o qual devem ocorrer processos químicos ainda não identificados, que resultam em filmes mais homogêneos. [1]

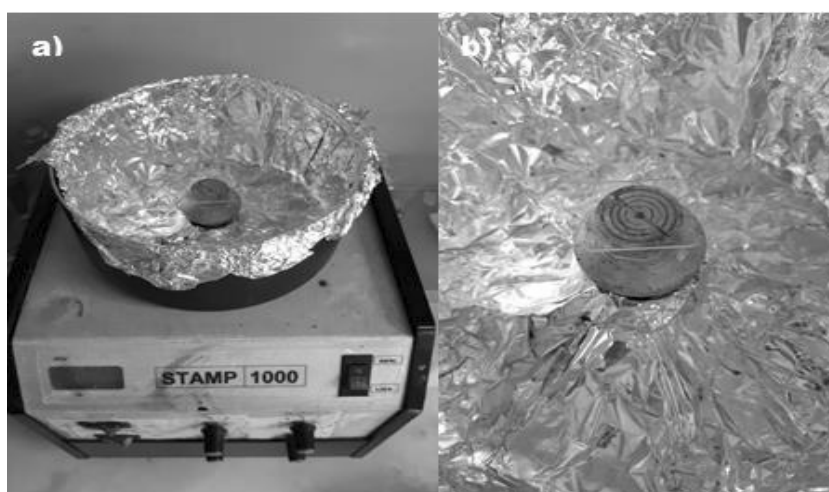
Passados os cinco dias, retoma-se os preparados, e os submete a nova ultrassonificação a 30 °C por uma hora, com a finalidade de recuperar a boa dispersão das nanopartículas que porventura tenham se aglomerado ou decantado no fundo dos frascos, durante o período de envelhecimento. Em seguida, passa-se ao processo de deposição por “*spin coating*”, nos substratos.

### **4.3 PROCESSO DE “*SPIN COATING*” E FINALIZAÇÃO DA FABRICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO**

Esse processo consiste na fabricação do filme fino usado como camada ativa do dispositivo, propriamente dita. O *spin coating* consiste na deposição de um fluido num substrato, que em seguida é girado em alta velocidade. A aceleração centrípeta faz com que o fluido espalhe, deixando uma fina película na superfície. Fazendo-se esse procedimento com as soluções de resina e agente de cura com nanopartículas dispersas, obtém-se assim filmes finos que tendem ao endurecimento conforme o diluente (acetona) se evapora. A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do fluido (viscosidade, taxa de evaporação da acetona, percentagem de sólidos, tensão superficial, aderência ao substrato etc.) e dos parâmetros escolhidos para o processo de centrifugação (velocidade de rotação, tempo de rotação). Fatores como velocidade de rotação final e aceleração contribuem para a definição das propriedades dos filmes revestidos [37]. O procedimento foi realizado nas condições ambientes em um equipamento

“*spinner*” modelo KW-4, fabricado pela Chemat Technology, do laboratório Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos (ver figura 10).

O procedimento consistiu no seguinte: primeiramente, fixou-se o substrato no disco rotativo do “*spinner*”, desligado. Em seguida, de cada um dos preparados (conforme a Seção 4.3), foi retirado um volume de 100  $\mu\text{L}$  com uma micropipeta, e colocado no centro do substrato de vidro. Com rapidez para que a acetona não evaporasse muito, foi realizada a centrifugação com uma rotação inicial de 600 rpm por 5 s e logo em seguida com uma rotação de 4000 rpm por 10 s. Para reduzir ainda mais a taxa de evaporação de acetona, foi colocado um pequeno acessório na parte interna da tampa do “*spinner*”, que formava uma espécie de campânula envolvente, com cerca de 5 cm de diâmetro e 1 cm de altura na parte interna. Essa campânula ficava localizada bem ao centro, isto é, centrada com o eixo de rotação do “*spinner*”. Ao final do processo, as amostras foram submetidas a 40 min de cura em estufa a 70  $^{\circ}\text{C}$ , conforme indica o fabricante da resina.



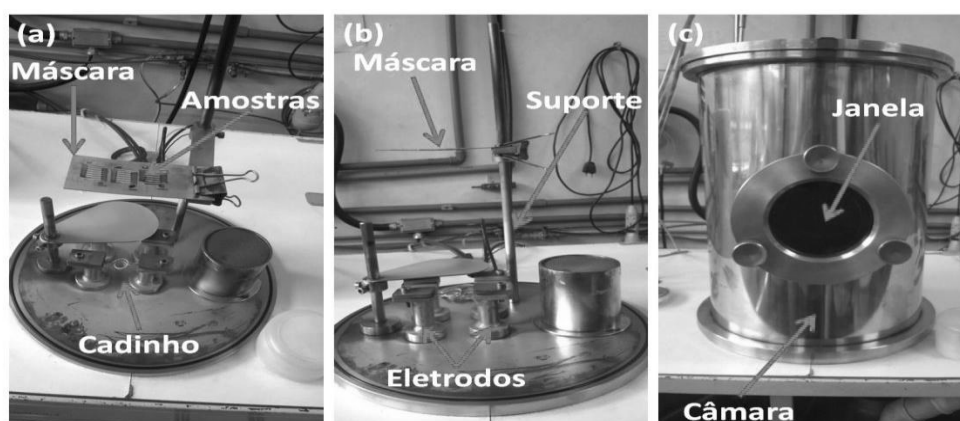
**Figura 10:** Imagem do “*Spinner*” utilizado para a produção dos filmes finos. Em (a) a imagem do “*spinner*” por cima mostrando os botões de controle para mudar de velocidade, liga e desliga e ainda o temporizador. Em (b) imagem da parte interna onde se coloca o substrato de vidro para entrar em rotação.

Previamente à deposição do filme, foi feita a deposição de trilhas de filmes de Al, que funcionaram como eletrodos inferiores. Após a deposição do filme, foi feita nova deposição de trilhas de Al, que funcionaram como eletrodos superiores. A deposição das trilhas de Al foi feita por evaporação térmica, em procedimento descrito na Seção 4.5, a seguir.

#### 4.4 EVAPORAÇÃO DAS TRILHAS DE AI

A evaporação das trilhas canais de Al foi realizada por evaporação térmica, que é o método de recobrimento de superfícies por um filme fino metálico. O material evaporado é, geralmente, evaporado numa câmara de alto-vácuo, sendo aquecido num cadinho alimentado por uma corrente elétrica elevada (chegando até cerca de 40 A), e ao se evaporar deposita-se nas superfícies expostas do substrato alvo e nas paredes da câmara [38]. Para se fazer uma seleção das regiões a receber a metalização, utilizou-se máscaras com fendas de 2 mm de largura por 10 mm de comprimento, que foram justapostas aos substratos, colocados de face para baixo e fixos a uma altura de 21 cm do cadinho. Foram usadas fontes de Al com massa 0,5 g e um cadinho “basket” de W. Na Figura 11 podemos analisar a geometria da evaporadora.

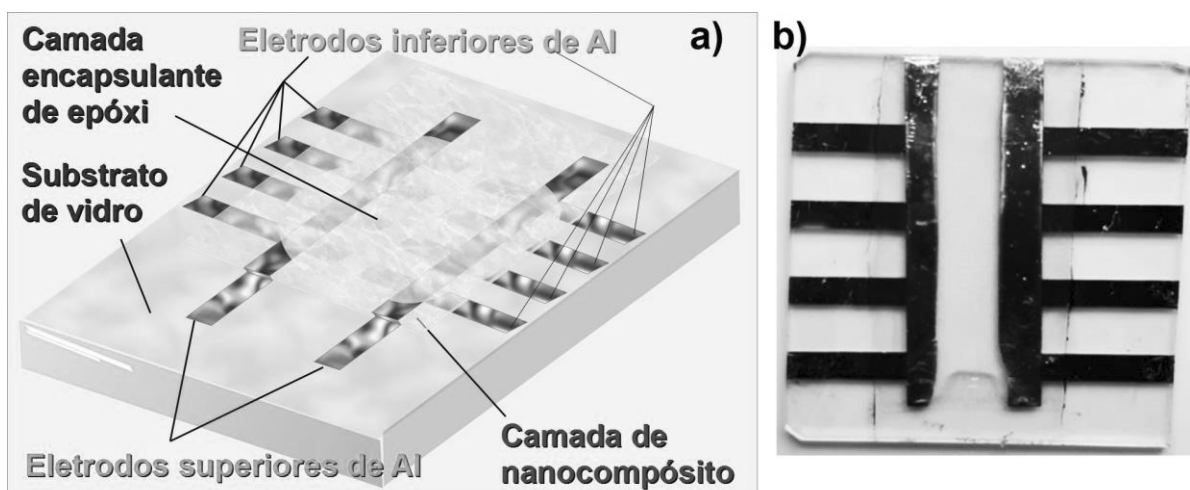
Inicialmente, foi feito o vácuo na câmara de evaporação, a uma pressão de aproximadamente  $4 \times 10^{-6}$  Torr. Atingida essa pressão, aumentou-se a corrente do cadinho gradualmente de zero até cerca de 40 A. Uma vez feita a evaporação, a corrente voltou a zero, sendo feita assim a admissão gradual de ar na câmara de evaporação e que logo depois foi aberta, possibilitando assim a retirada do substrato, já metalizado como desejado. A evaporadora utilizada foi fabricada pela Gera Tecnologia, e se encontra no laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos.



**Figura 11:** Fotos da câmara de evaporação usada para evaporar Al sobre os substratos. Em (a) pode ser vista a máscara metálica sobre a qual são fixos os substratos, bem como o cadinho de W. Em (b) assinala-se os eletrodos e a haste suporte da máscara metálica que sustenta o conjunto substrato-máscara. Em (c) mostra-se a câmara já fechada. Imagens da referência [1]

## 4.5 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Após a limpeza descrita na seção 4.1, depositou-se eletrodos de Al por evaporação térmica, e espessura média de cerca de 100 nm, conforme revelado por medidas de perfilometria. Em seguida, procedeu-se a deposição do filme de nanocompósito pela técnica de “*spin coating*”. Com o objetivo de se fazer a deposição do nanocompósito seletivamente na superfície dos contatos, deixou-se parte destes exposta para a realização das medidas elétricas, enrolou-se uma fita teflon nas bordas da lâmina de vidro, para encobrir parte dos eletrodos. Em seguida, o filme de nanocompósito foi depositado por “*spin coating*”, e após esse procedimento a fita teflon foi removida. Em seguida, nova camada de eletrodos de Al foi depositada em cima do filme fino, em posições cruzadas com a primeira camada de eletrodos, com a finalidade de se obter dispositivos em arquitetura vertical do tipo sanduíche, na sequência de camadas Al/nanocompósito/Al, como mostra a Figura 12 onde podemos ver a arquitetura da amostra com 8 dispositivos, sendo um dispositivo a composição de uma área de filme de nanocompósito de aproximadamente 4 mm<sup>2</sup> com dois eletrodos, um superior e um inferior. Na Figura 12 (a) trata-se de uma amostra sem o encapsulamento e na (b) com a camada de encapsulamento.

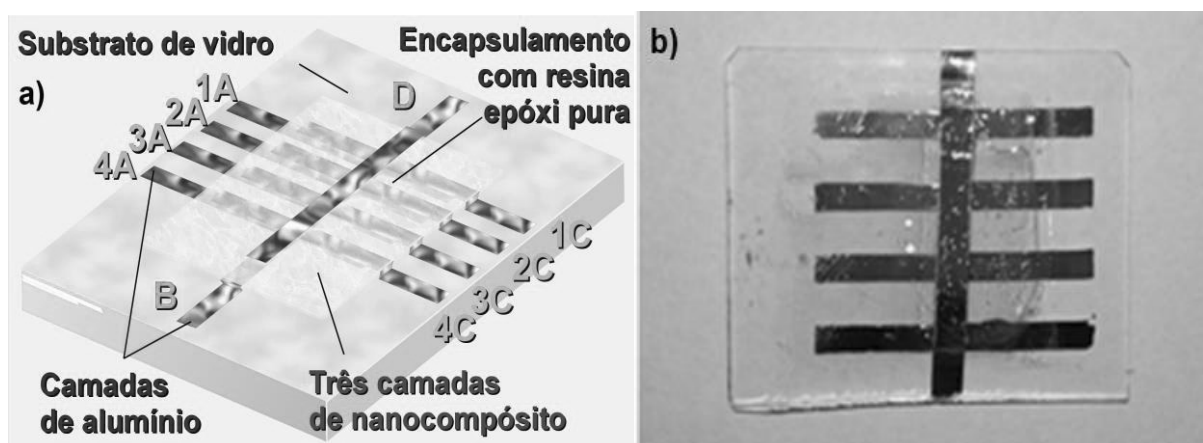


**Figura 12:** Imagem da amostra com 8 dispositivos de NPC. Em (a) a imagem da amostra em perspectiva 3D e em (b) a foto real da amostra.

Para a amostra em arquitetura de multicamadas, fez-se 12 dispositivos de memória de NEC, através da sobreposição de camadas de nanocompósito e de alumínio, totalizando 8 camadas com a camada de encapsulamento, sendo 4 de alumínio, 3 de nanocompósito e uma de encapsulamento como mostra a Figura 13. Em 13(a) a amostra em seu estado final e em 13(b) um detalhamento da sequência das camadas da amostra, exibindo-se uma vista lateral.

Ao final do processo, os dispositivos foram encapsulados com uma mistura de resina e o agente de cura, na proporção de 5:1 recomendada pelo fabricante. Em seguida, a amostra passou por outro processo de aquecimento a 70 °C por 40 min com a finalidade de fazer a cura da camada de encapsulamento.

No próximo Capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações estrutural e elétrica das amostras.



**Figura 13:** Imagem da amostra multicamadas contendo 12 dispositivos de memória com NEC. Em (a) a amostra em perspectiva 3D seu estado final e em (b) uma foto do dispositivo real.

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS**

## 5 RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados da caracterização estrutural e elétrica das amostras, acompanhados da discussão e da análise dos dados obtidos.

Primeiramente foi fabricada uma série de amostras sem os eletrodos de Al. A finalidade da produção dessa série de amostras foi a de se estudar o grau de homogeneidade, rugosidade, regularidade e espessura dos filmes, na busca do filme opticamente mais homogêneo e regular, por análise a olho nu, e analisando também por meio de microscopia óptica e perfilometria. A busca dessas qualidades é essencial para a obtenção de dispositivos de características similares, na produção em série – condição essencial para a produção do dispositivo em escala comercial, com características reprodutíveis.

Realizado esse procedimento, constatou-se que uma alta velocidade de rotação do *spinner* é necessária para a obtenção de filmes de qualidade, fator esse ligado à elevada taxa de evaporação da acetona.

Identificadas as condições ótimas para a produção dos filmes, o procedimento foi repetido, mas agora acrescentando-se uma fração de NPC à solução de resina e agente de cura em acetona. Produziu-se uma série de filmes com várias concentrações diferentes de NPC, analisando novamente as qualidades do filme por microscopia óptica e perfilometria.

Encontradas as concentrações de NPC que produziram os filmes de melhor qualidade, passou-se então à fase final da análise do comportamento elétrico pelas medidas de corrente em função da tensão aplicada. Para tanto, foi fabricada uma série de dispositivos completos (incluindo a deposição dos eletrodos de Al e o encapsulamento, conforme roteiro descritivo apresentado na seção 4.6), com a finalidade de se aferir o comportamento dos dispositivos em função da concentração de NPC. O critério principal foi a identificação de comportamento elétrico biestável. Satisfeito esse crivo, entendeu-se que as amostras estavam aptas para os testes seguintes. Nestes, os focos foram outros, agora mais relacionados com parâmetros funcionais de dispositivos de memória, como por exemplo, uma baixa tensão de gravação (no máximo, em torno de 5 V) e uma alta razão  $I_{ON}/I_{OFF}$ . Esses critérios foram a chave para a determinação da ou das concentração(ões) ótima(s) para a confecção dos dispositivos.

## 5.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Inicialmente, o primeiro estudo realizado envolveu o emprego de nanopartículas metálicas (NPM) de Au, Cu e Bi, uma vez que testes anteriores no nosso grupo de pesquisa revelaram não só a biestabilidade com NPM como também indícios de que em dispositivos de memória cuja camada ativa é constituída de nanocompósito de resina epóxi e NPM, pode ser feita a gravação e a desgravação do bit “1” mais de uma vez. Essas nanopartículas foram produzidas na UTFPR pelo Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior, pelo método de ablação a laser. Detalhes dessa técnica e da produção dessas nanopartículas são apresentados na referência [39].

Foram então produzidos dispositivos de memória que, à parte o detalhe da diferenciação do tipo de nanoestrutura usada na produção dos nanocompósitos, em nada diferiu do procedimento relatado na referência [1]. Esse procedimento, já relatado no capítulo 4, também foi empregado na fabricação de nanocompósitos de NEC e de NPC. O desempenho dos dispositivos de memória fabricados com nanopartículas metálicas não foi satisfatório. Houve a presença de irregularidades visíveis a olho nu na superfície dos filmes, com formação de ilhas (buracos) após a cura, e as medidas elétricas revelaram razões de correntes  $I_{ON}/I_{OFF}$  muito baixas. Outro fato peculiar (não necessariamente negativo) foi a elevada espessura dos filmes, em torno de 3,5  $\mu\text{m}$ , que contrasta com os valores apresentados na literatura.

Um dos passos importantes no início do trabalho experimental foi o aperfeiçoamento do método de deposição do filme, que foi feito pela técnica de “*spin coating*” (descrita na Seção 4.4) com inúmeras tentativas de aprimoramento. Inicialmente diluiu-se uma mistura de resina com agente de cura (na proporção de 5:1 conforme recomendação do fabricante) que foi diluída em diferentes proporções de acetona, usada como diluente, e fez-se a deposição dessas soluções em substratos de vidro. Após a cura e a secagem, realizou-se a análise da morfologia dos filmes finos, na busca do grau de diluição que proporcionasse a menor espessura (determinada por perfilometria) e melhor qualidade de homogeneidade do filme (mediante inspeção visual direta, como um primeiro critério de seleção, e em seguida por microscopia óptica).

A tabela 2 mostra as concentrações de acetona utilizadas, podemos verificar que a proporção de endurecedor e resina permaneceu a mesma, pois se tratava da recomendação do fabricante.

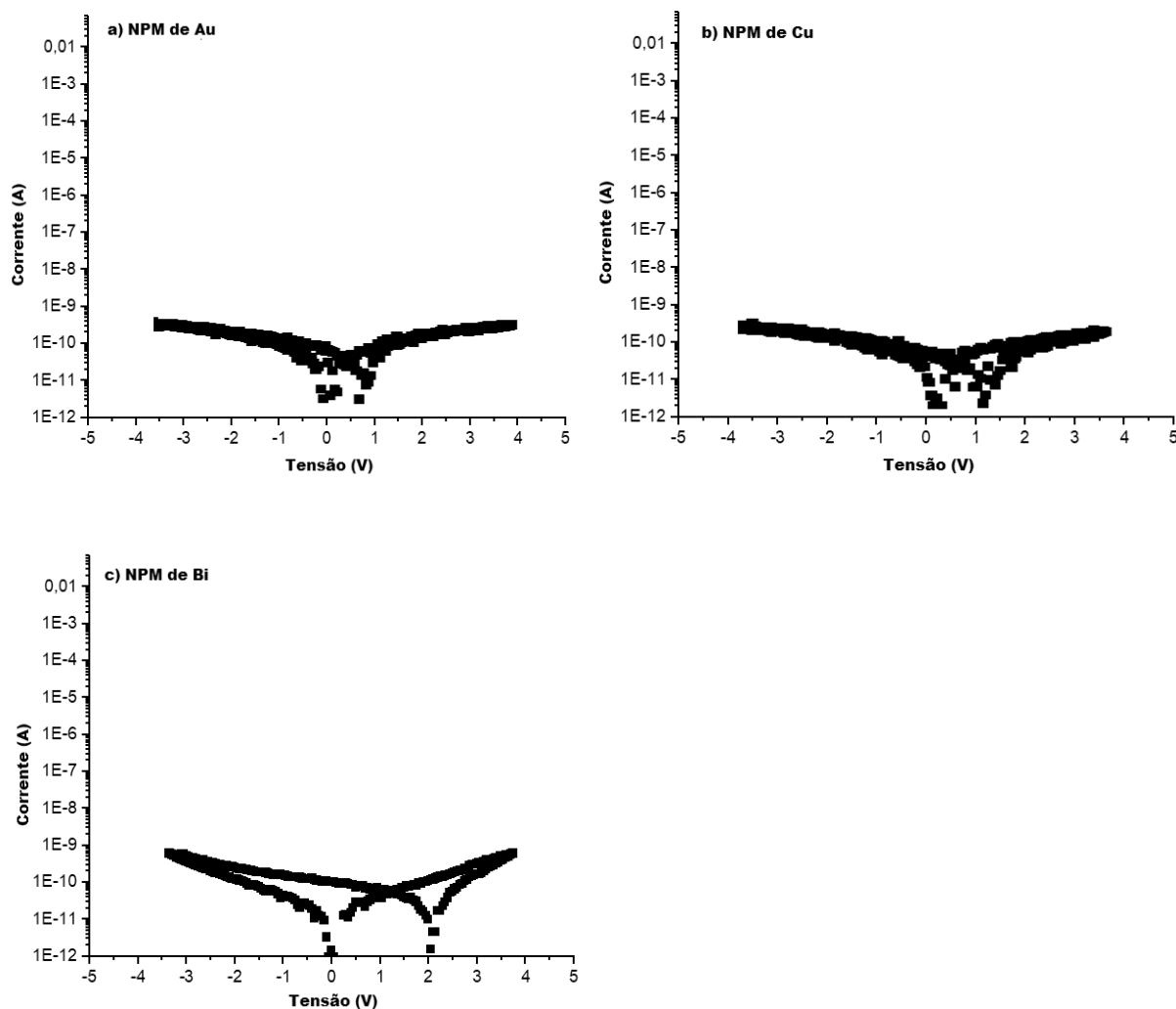
**Tabela 2:** Concentrações utilizadas para a produção dos filmes de resina nos estudos preliminares das fabricações do filme, com nanopartículas metálicas (NPM).

AMOSTRA	RESINA (g)	ENDURECEDOR(g)	ACETONA (mL)
1	0,25	0,05	0,125
2	0,25	0,05	0,25
3	0,25	0,05	0,5
4	0,25	0,05	0,75
5	0,25	0,05	1

Após a análise de perfilometria, constatou-se que as espessuras dos filmes ficaram em média de 2,5  $\mu\text{m}$  para todas essas concentrações, o que é considerada uma boa medida quando comparada com as medidas de espessuras de filmes fino na área e está em conformidade com a espessura usada por Hattenhauer et al. [1].

Verificou-se também a formação de ilhas de aglomerados de nanopartículas, revelando assim uma desuniformidade dos nanocompósitos. Verificou-se que essa desuniformidade não estava ligada à quantidade de acetona empregada (excesso ou falta). Já que a espessura dos filmes não se revelou dependente do grau de diluição em acetona, adotou-se a concentração utilizada na referência [1].

Escolhendo-se assim a quantidade 1,0 mL de acetona, voltamos para a fabricação dos dispositivos com NPM e, após inúmeras tentativas com insucessos nos resultados de medidas elétricas como podemos observar na Figura 14, onde aparece o caráter isolante dos filmes de Au, Cu e BI, chegamos à conclusão de que talvez o que pudesse estar afetando o funcionamento do dispositivo fosse a concentração de NPM. Uma vez que as mesmas já vieram dissolvidas em acetona, já com as NEC e NPC dissolvemos em acetona conseguindo assim controlar a concentração, no caso das NPM teríamos que controlar a evaporação da acetona para mudar as concentrações.



**Figura 14:** Curvas de  $I \times V$  para os dispositivos de resina epóxi com: Em (a) com NPM de Ouro. Em (b) com NPM de Cobre. Em (c), com NPM de Bismuto.

Como em paralelo já iniciávamos o estudo do desenvolvimento de memórias WORM com o nanocompósito envolvendo NPC, e também de dispositivos de memória WORM em multicamadas utilizando NEC, em ambos os casos com resultados promissores, decidiu-se concentrar a pesquisa nessas duas categorias de sistemas, deixando de lado as nanopartículas metálicas para serem estudadas na aplicação em estudos futuros.

Um outro estudo iniciado, em caráter de teste, foi o da substituição da resina epóxi por cianoacrilato (a tradicional “super cola”, também conhecida pela marca Super Bonder), com a finalidade de se comparar os resultados com os obtidos com

a resina epóxi, na busca de outras soluções alternativas. O cianoacrilato foi também diluído em acetona a várias concentrações de diluição diferentes. Entretanto, a rápida secagem tanto da acetona diluente quanto do próprio cianoacrilato impediram a formação de filmes uniformes. Pesquisas adicionais são necessárias para a melhoria do processo – eventualmente, por exemplo, realizando o processo de “*spin coating*” em atmosfera saturada de acetona, para retardar a evaporação e possivelmente melhorar a qualidade dos filmes.

## **5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES DE NPC**

Nesta seção se detalham os resultados das investigações da qualidade dos filmes que levaram à escolha da melhor configuração na produção dos dispositivos de NPC.

### **5.2.1 RESULTADOS DA ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA**

Nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, que em nosso caso, é a resina epóxi, na qual as partículas do segundo material, designado por fase de reforço, se encontram dispersas (em nosso caso, são NEC, NPC e as nanopartículas metálicas tratadas na Seção 5.1). A dispersão homogênea dessas partículas corresponde ao estado em que todas, ou grande parte delas, estão bem espalhadas e separadas na matriz polimérica. O grau de homogeneidade pode resultar em propriedades distintas do material [40].

A microscopia óptica foi realizada para avaliar a dispersão de várias concentrações de NPC na matriz polimérica. A dosagem de cada ingrediente empregado na confecção dos dispositivos de memória, no estágio inicial deste trabalho, é relacionada na tabela 3.

**Tabela 3:** Dosagem em massa dos ingredientes empregados na confecção dos nanocompósitos, para cada uma das concentrações finais de NPC (em porcentagem de massa) apresentadas na última coluna.

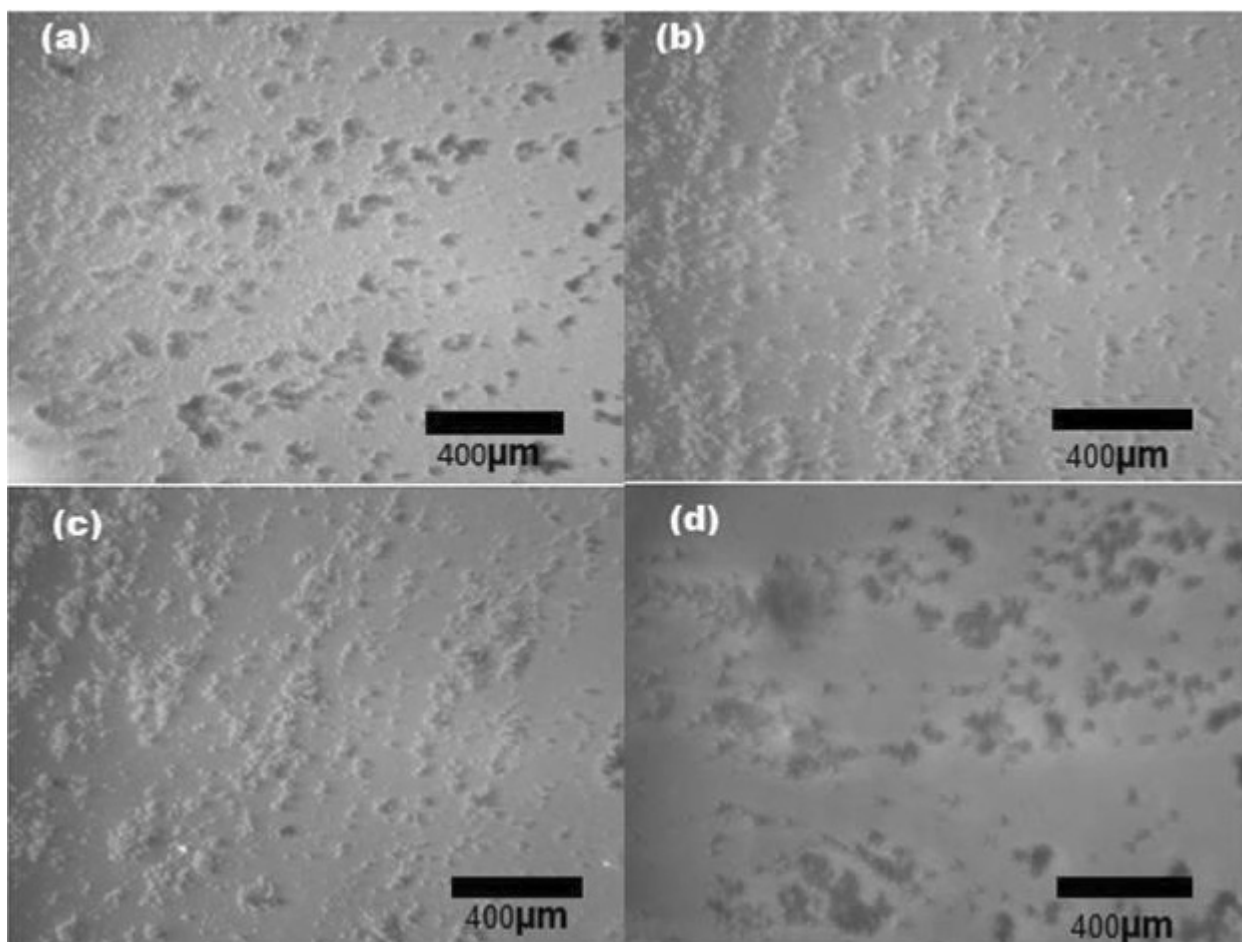
Acetona (mL)	Resina (g)	Endurecedor(g)	NPC (mg)	% em massa
1	0,25	0,05	1	0,4
1	0,25	0,05	1,5	0,6
1	0,25	0,05	2	0,8
1	0,25	0,05	2,5	1

A Figura 15 mostra as imagens obtidas pela microscopia óptica dos filmes finos para as amostras contendo as concentrações 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0% em massa de NPC. Os nanocompósitos foram depositados em substratos de vidros por *spin coating* e passados pelo processo de cura – entretanto, para esta análise óptica, não foram depositados os eletrodos metálicos de Al. Podemos observar nas imagens da Figura 15, que (a) na concentração de 0,4% de NPC houve uma aglomeração de nanopartículas parecida com a concentração de 0,6% e 0,8% na Figura 15 (b e c).

Comparando-se as Figuras 15(a,b,c) com a Figura 15(d), verificamos que o aumento para a máxima concentração de 1,0% implicou na formação de largas regiões de características distintas: regiões com ausência de nanopartículas e regiões com aglomerados de nanopartículas. Nas Figuras 15 (a,b,c), também verificamos a presença de aglomerados irregulares. Entretanto, são de menor dimensão. Lembremos que a maior homogeneidade e a maior granulação fina das estruturas dispersas na matriz epóxi são fatores positivos no que diz respeito a qualquer intento de miniaturizar o dispositivo. Conseguimos concluir, analisando a Figura 15, que o aumento da quantidade de NPC chega a um limiar abaixo da concentração de 0,6%, em que seu espalhamento na matriz de resina é prejudicado, tornando o filme mais irregular.

A dificuldade de homogeneização da fase de reforço nanoestruturada ao longo da matriz polimérica não é uma prerrogativa dos materiais constituintes que escolhemos para este trabalho, já que foi anteriormente relatada na literatura [8]. Figura 15 mostra que, onde o aumento foi em torno de 400 x, atentemos à dimensão das barras de escala em cada fotografia. Por comparação, o tamanho típico dos

aglomerados de NPC é da ordem de  $300\mu\text{m}$ , o que ultrapassa em muito a escala nanométrica. Isso impõe uma restrição ao tamanho mínimo da área ativa entre os eletrodos inferior e superior. Está claro que graus progressivos de miniaturização dos dispositivos de memória devem requerer dispersões cada vez melhores.



**Figura 15:** Micrografias ópticas de luz transmitida de filmes finos para quatro diferentes concentrações em massa de NPC: 0,4% (a), 0,6% (b), 0,8% (c) e 1,0% (d).

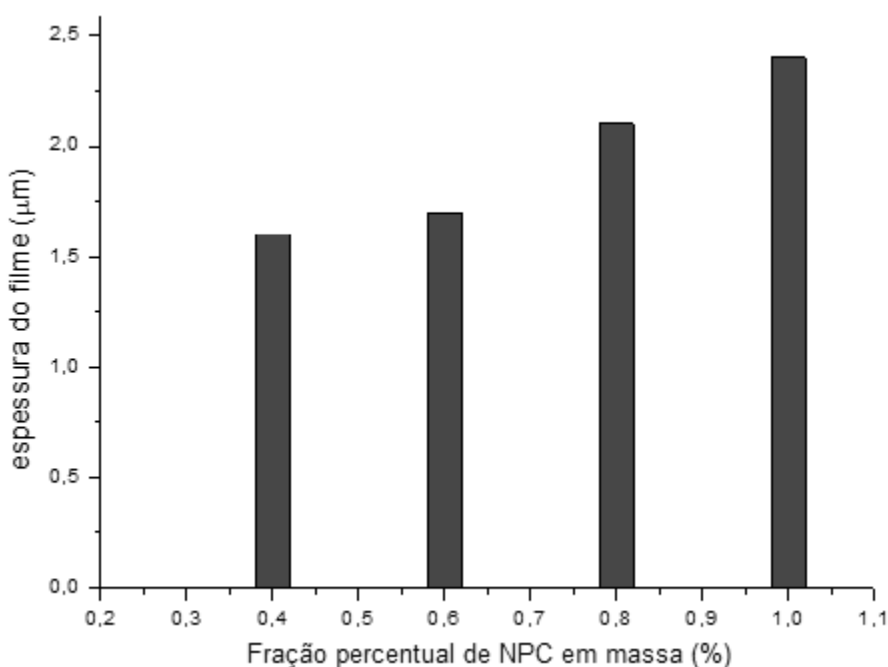
### 5.2.2 RESULTADOS DA ANÁLISE POR PERFILOMETRIA

Foram realizadas medidas de perfilometria em filmes com as mesmas concentrações e nas mesmas condições de fabricação que na subseção 5.1.1, e sem os eletrodos metálicos.

Para medir a média de espessura de um filme, é necessário fazer três riscos aproximadamente paralelos na superfície do filme, com a ponta da lâmina de um

estilete, ferindo sua superfície, deixando assim exposto o substrato de vidro. A finalidade desses três riscos é definir um referencial de altura, tomado a superfície do vidro como o ponto zero de referência para a agulha do perfilômetro.

O resultado das medidas de perfilometria é sintetizado na Figura 16. Os quatro dados experimentais revelam uma dependência aproximadamente linear da espessura  $\varepsilon$  com a concentração  $C$ , da forma  $\varepsilon(C)=C_0+\alpha C$ , onde  $C_0= 1,03 \pm 0,06$  e  $\alpha = 1,35 \pm 0,09$ . Nessa figura percebemos que as espessuras medidas estão dentro de uma faixa entre 1,6 e 2,4  $\mu\text{m}$ , apresentando, portanto, uma espessura média de 1,9  $\mu\text{m}$  e um desvio de  $\sim 0,3 \mu\text{m}$ .

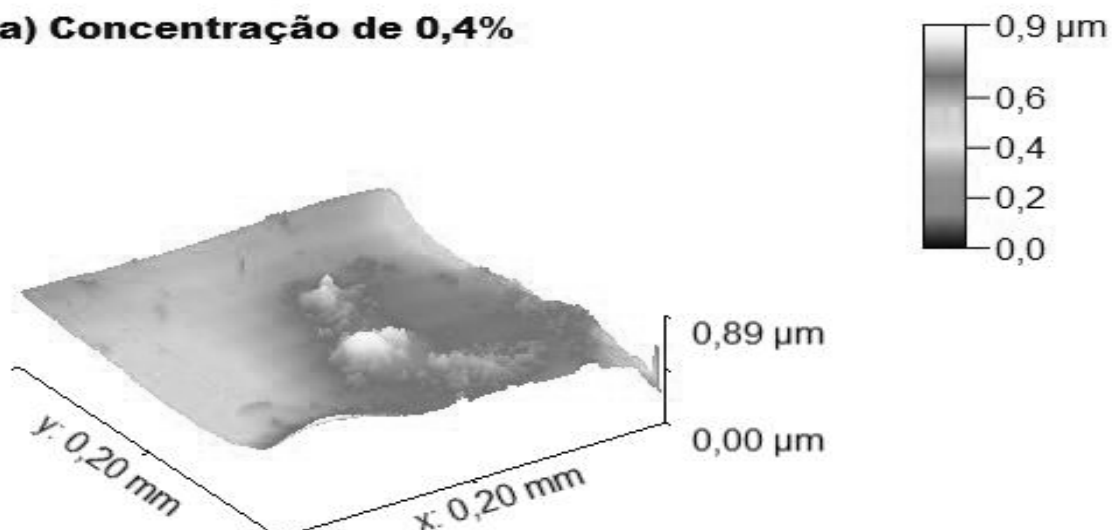


**Figura 16:** Espessura dos filmes produzidos em função da concentração de NPC em porcentagem de massa, conforme resultado das medidas de perfilometria.

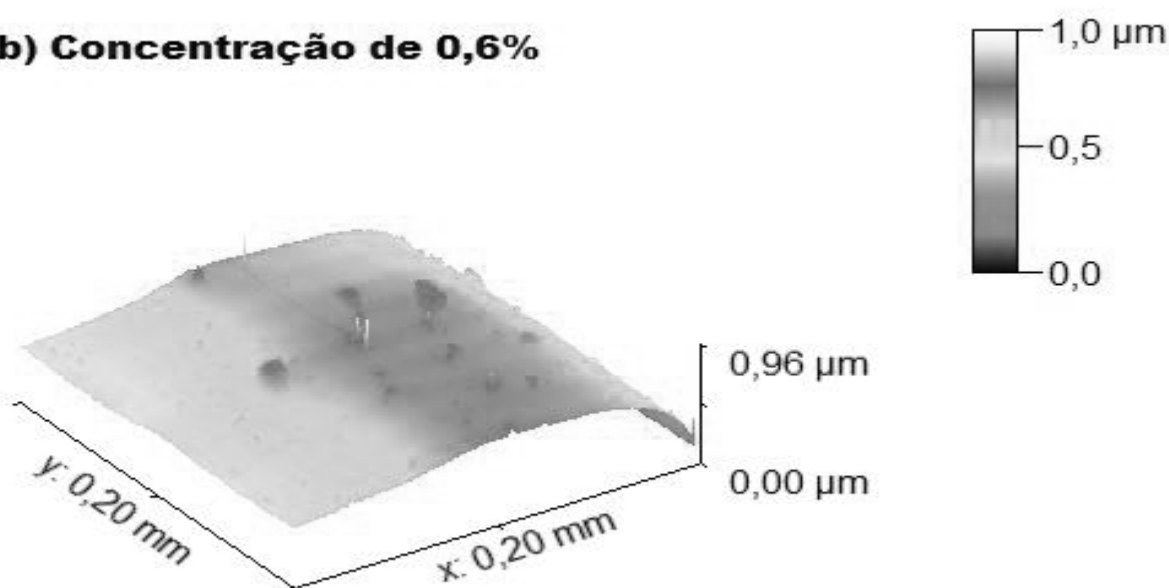
Para poder avaliar a rugosidade dos filmes em uma imagem de perspectiva 3D, foram feitas varreduras em uma área de  $0,04 \text{ mm}^2$  de cada amostra. A Figura 17 mostra as imagens referentes às concentrações 0,4 e 0,6% em w/w de massa e Figura 18 mostra as imagens das concentrações 0,8 e 1,0% em w/w de massa.

Analisando as imagens da Figura 16, podemos observar que no filme de 0,6% de concentração de massa de NPC, que as partículas estão mais dispersas e

**a) Concentração de 0,4%**



**b) Concentração de 0,6%**



**Figura 17:** Imagens com perspectiva 3D das superfícies dos filmes finos obtidas por perfilometria em áreas de varredura de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ : a) com concentração de 0,4% em massa e b) com concentração de 0,6% em massa de NPC.

que aparece alguns picos de altura de  $0,7 \mu\text{m}$  em média. Já o filme de concentração 0,4% em massa de NPC conseguimos visualizar uma área de aglomerado de