

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

*Aplicação de novos materiais em transistores de efeito de campo
ferroelétricos.*

Silésia de Fátima Curcino da Silva

**Uberlândia - MG
2012**

SILÉSIA DE FÁTIMA CURCINO DA SILVA

*Aplicação de novos materiais em transistores de efeito de campo
ferroelétricos.*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

UBERLÂNDIA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

S586t Silva, Silésia de Fátima Curcino da, 1986-
2012 Aplicação de novos materiais em transistores de efeito de campo
ferroelétricos / Silésia de Fátima Curcino da Silva. - 2012.
104 f. : il.

Orientador: Alexandre Marletta.

Dissertação (mestrado) ó Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Poliestireno - Propriedades elétricas - Teses. I. Marletta, Alexandre. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

Silésia de Fátima Curcino da Silva

"Aplicação de novos materiais em transistores de efeito de campo ferroelétricos"

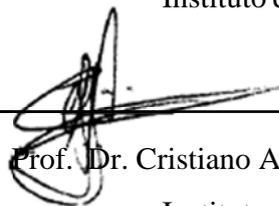
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 27 de julho de 2012.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Alexandre Marletta- Orientador
Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. Cristiano Alves Guarany
Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina/UEL

*“Duas estradas se bifurcaram no meio da minha vida, ouvi um sábio dizer.
Peguei a estrada menos usada. E isso fez toda a diferença cada noite e cada
dia.”*

Larry Norman

*“Rotineiramente desqualificamos testemunhos e exigimos comprovação.
Isto é, estamos tão convencidos da justeza de nosso julgamento que
invalidamos provas que não se ajustam a ele. Nada que mereça ser
chamado de verdade pode ser alcançado por esses meios.”*

Marilynne Robinson, The Death of Adam.

*“Ah, minha alma, prepare-se para encontrar Aquele que sabe fazer
perguntas.”*

T.S.Eliot.

DEDICATÓRIA

As pessoas mais importantes da minha vida, meu marido Wellington e meus pais Nelci e Gerson, que tanto se dedicaram e ainda dedicam, para que eu seja o que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela graça da vida e a Jesus pelo amor, força e orientação que tem sempre me dado nesta caminhada.

Ao Prof. Alexandre Marletta pela ajuda e credibilidade que tem colocado em mim ao longo destes anos, nos quais me tornei sua discípula.

Ao Prof. Newton Barbosa e à Prof. Raigna Augusta pela colaboração neste trabalho e, juntamente com o Prof. Dr. Alexandre, pelo esforço que tem dado para que o Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) seja o grande grupo de pesquisa que é hoje.

Aos amigos de classe Maryzaura, Alessandra, Walber, Irisnei, Hallyne, Marco, Renato Marcelo e William, pela amizade e companheirismo durante as matérias.

Aos amigos do GEM, Hugo, Gustavo, Marcia, Sandra, Therézio, Marcela Félix, Marcela Cogo, Daiane, Marcelo, Mauricio, Durval, Estácio e Paulo, pelo trabalho em conjunto, as discussões e a amizade que tanto contribui para que este grupo se tornasse coeso e unido.

Aos meus amigos doutorando Adriano Rabelo da UFSCar, Karyne Ramos e José Lucio Gonçalves Junior do Laboratório de Tribologia e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU pela ajuda nas realizações das medidas e discussões do trabalho quando foram solicitados.

Aos professores Dr. José de Los Santos Guerra e Dr. Cristiano A. Guarany do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais pela ajuda nas discussões e realização das medidas.

À UFU, CAPES, FAPEMIG, CNPq e ao INEO pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	i
I. RESUMO	iii
II. ABSTRACT.....	v
III. LISTA DE FIGURAS	vi
IV. LISTA DE TABELAS	ix
V. LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
VI. LISTA DE SÍMBOLOS	xi
1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 <i>Contextualização – Evolução Histórica</i>	1
1.2 <i>Desafios a Transpor</i>	7
1.3 <i>Justificativa do trabalho</i>	9
2. CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	11
2.1 <i>Física dos Semicondutores</i>	11
2.2 <i>Física de Polímeros</i>	16
2.2.1 <i>Semicondutores Orgânicos</i>	17
2.3 <i>Física de Materiais Ferroelétricos e Dielétricos</i>	19
2.3.1 <i>Polímeros Ferroelétricos</i>	22
2.4 <i>Tecnologia de Memória Polimerica Orgânica</i>	24
2.5 <i>Transistores Orgânicos de efeito de campo - OFET</i>	27
2.5.1 <i>Dispositivos OFETs</i>	30
2.6 <i>Eletroquímica – Voltametria Cíclica</i>	32
3. CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 <i>Síntese do PSS-Na</i>	33
3.2 <i>Síntese do PSS-H</i>	34
3.3 <i>Síntese do Fe(PSS)₃</i>	35
3.4 <i>Layout do Fe - JFET</i>	35
3.5 <i>Confecção dos eletrodos e preparação das amostras</i>	36
3.6 <i>Técnica de deposição casting</i>	38
3.7 <i>Caracterização elétrica dos dispositivos</i>	38
4. CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 <i>Medidas de Interferometria e determinação da capacitância dos Filmes PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃</i>	42

4.2	<i>Curvas de voltametria cíclica, Histerese ferroelétrica, I vs t e I vs V dos dispositivos de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃</i>	46
4.3	<i>Características elétricas dos dispositivos de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃</i>	60
5.	CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
5.1	<i>Conclusões</i>	73
5.2	<i>Perspectivas</i>	74
6.	CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS	75
6.1	<i>Referências</i>	75

I. RESUMO

Neste trabalho, foi feito um estudo das propriedades elétricas do polieletrólito PSS na forma sódica (PSS-Na - poliestireno sulfônico na forma sódica), ácida (PSS-H - poliestireno sulfônico na forma ácida) e Fe^{3+} , com o objetivo de aplicação em transistores de efeito de campo ferroelétrico (Fe-FET). O PSS-Na foi adquirido da Aldrich® e o PSS-H foi obtido utilizando uma coluna de troca iônica contendo a resina catiônica Amberlite IRA-120, também adquirido da Aldrich. O $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ foi obtido adicionando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ na solução de PSS-H. Os filmes foram depositados sobre FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com layout do tipo JFET em substrato de vidro (BK7). A técnica de deposição utilizada foi a *casting* com 20 μL da solução do material e evaporado em estufa a vácuo. Amostras foram também processadas na forma de FTO/polieletrólito/FTO para estudo da capacitância. As caracterizações foram realizadas através de voltametria cíclica em solução, Interferometria a laser, corrente em função do tempo, densidade de corrente em função do campo, corrente em função da tensão aplicando uma voltagem de *gate*, curva de transferência ($I_D \times V_G$) com tensão de dreno (V_D) constante. Através das caracterizações elétricas realizadas pode-se notar que a amostra de PSS-Na apresentou um valor de capacitância da ordem de 1000 vezes menor que as outras amostras, o que lhe confere uma menor capacidade de armazenamento de carga comparando com o PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$. O $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentou maior valor de permissividade dielétrica. Somente PSS-H e o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram comportamento ferroelétrico, sendo o último com uma curva mais característica. O PSS-Na não apresentou processos de polarização de dipolos, enquanto que o PSS-H e o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram picos de polarização de dipolos e regiões de NDR (Negative Differential Resistance). A aplicação de uma tensão de *gate* negativa ocasiona um aumento significativo na corrente de dreno, enquanto que para tensões positivas ocasionam o estreitamento do canal condutor, reduzindo a corrente de dreno. A amostra de PSS-Na não apresentou estados *on* (de maior condutividade) e *off* (de menor condutividade), devido a ausência de propriedades de polarização permanente. Já o PSS-H e o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram distinção entre os dois estados. Somente o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentou propriedade de retenção de dados. Os estados *on* e *off* do PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ não foram definidos para os potenciais de *gate* positivos devido ao fato que o dispositivo se comporta como um transistor de junção bipolar. Este fato conduz a conclusão que os dispositivos só funcionam como memória para tensões de *gate* negativo. As amostras apresentaram valores de mobilidade baixos, conferindo a elas uma menor velocidade de resposta com a aplicação

do campo elétrico externo. Finalmente, o layout trabalhado se mostrou propício para ser utilizado em estudo de propriedades elétricas de materiais, e a amostra de $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentou melhores parâmetros para aplicações em dispositivos do tipo Fe-FET.

Palavras-chave: Poliestireno sulfônico; transistor de efeito de campo de junção.

II. ABSTRACT

In this work, we investigated the electrical properties of the polyelectrolyte PSS in its sodium form (PSS-Na, Polystyrene sulfonic in the sodium form) and acid form (PSS-H, polystyrene sulfonic in the acid form) and also doped with Fe^{3+} for application in Ferroelectric Field Effect Transistors (Fe-FET). The PSS-Na was acquired from Aldrich[®] and PSS-H was obtained through an ion exchange using the PSS-Na. The $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ was obtained by adding $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in solution of PSS-H. The films were deposited on FTO (tin oxide doped with fluorine) with a JFET layout-type on substrate of glass. The deposition technique used was the casting. Samples were also processed in the form of FTO/polyelectrolyte/FTO for the study of capacitance. The characterization was performed by cyclic voltammetry in solution, laser interferometry, current versus time, current density versus function of electric field applying a gate voltage, transfer curve ($I_D \times V_G$) with fixed drain voltage (V_D). Electrical characterizations show that the sample PSS-Na showed capacitance values of ~ 1000 times smaller than the other samples, which gives a smaller charge storage capacity compared with PSS-H and $\text{Fe}(\text{PSS})_3$. The $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ showed higher value of dielectric permittivity. Only PSS-H and $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ showed ferroelectric behavior, exhibiting the former in a more characteristic curve. The PSS-Na did not show polarization dipoles, while PSS-H and $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ showed peak polarization dipoles and NDR areas (Negative Differential Resistance). The application of negative gate voltage (V_G) causes a significant increase in the drain current (I_D), while a positive voltage causes a narrowing of the conductor channel, reducing the I_D . PSS-Na did not show *on* state (highest conductivity) and *off* state (lower conductivity) due the absence of permanent polarization properties. However, PSS-H and $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ showed distinction between the two states. Only the $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ showed the property of retention of data. The *on* and *off* states of PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ are not defined for positive gate voltage due the fact that the device behaves as a Bipolar Junction Transistor. This fact lead us to believe that the devices function as memory only for negative gate voltages. The samples showed low values of mobility, giving them a low speed of response with application of external electric field. Finally, the layout worked showed propitious for study of electrical properties of materials and the $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ samples showed the best parameters for applications in devices like Fe-FET.

Key-words: polystyrene sulfonic acid; field effect transistor.

III. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diodo 1905 - Fleming.....	02
Figura 2: (a) Esquema transistor de ponto de contato e (b) Primeiro transistor de efeito de campo criado pelo laboratório Bells.....	03
Figura 3: Cientistas que ganharam o Prêmio Nobel em química do ano 2000. Da esquerda para a direita, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideke Shirakawa.....	05
Figura 4: Estatística de publicação e citação de memórias poliméricas e orgânicas durante 1970-2007. Dados são retirados da ISI Web of Science (2007), Engineering village (2007), ScienceDirect (2007) e SciFinder Scholar (2007). O detalhe reporta as citações da ISI Web of Science (2007).....	06
Figura 5: Classificação por faixas de energia dos materiais.....	11
Figura 6: Diagrama de banda de energia: (a) processo de ionização (i) estados doadores e (ii) estados aceitadores. (b) posição do nível de Fermi (i) tipo n ($N_d > N_a$) e (ii) tipo p ($N_d < N_a$).....	14
Figura 7: Configuração de polarização direta (a) e polarização reversa (b) em uma junção PN.....	15
Figura 8: (a) Cadeia linear; (b) cadeia ramificada e (c) cadeia reticulada.....	16
Figura 9: Alternância de ligações duplas e simples em uma cadeia polimérica.....	17
Figura 10: Ciclo de histerese e condições de polarização de um capacitor ferroelétrico.....	22
Figura 11: Estruturas moleculares de polímeros isolantes e ferroelétricos (* São conjugados, mas agem como isolantes).....	24
Figura 12: Esquema dos seis tipos de curvas de I vs V de dispositivos de memória.	25
Figura 13: Curva de histerese com os três estados possíveis: estável, metaestável e instável.....	26
Figura 14: Esquema do Transistor de Efeito de Campo.....	28
Figura 15: (a) JFET de porta simples; (b)) polarização reversa e (c) curva característica de JFET.....	30
Figura 16: Configuração OFETs: (a) dispositivo com contato superior; (b) dispositivo com contato na base; (c) OFET com porta flutuante; (d) OFET com aprisionamento de cargas e (e) OFET ferroelétrico.....	31
Figura 17: Voltametria cíclica do TiO_2 e Mn dopado com TiO_2 sobre substrato de ITO.....	32
Figura 18: Estrutura química do PSS-Na.....	33

Figura 19: (a) Foto da coluna da troca iônica e (b) forma estrutural do PSS-H.....	34
Figura 20: (a) Layout do dispositivo com largura dos eletrodos de 1,5mm e canal de 0,3mm, onde D é o dreno (<i>drain</i>), S é a fonte (<i>source</i>) e G é a porta (<i>gate</i>) e (b) esquema de um JFET.....	35
Figura 21: - (a) Esquema da transferência do layout do dispositivo para o FTO e (b) prensa utilizada.....	37
Figura 22: (a) Processo de fabricação dos contatos elétricos: (i) substrato de vidro com os eletrodos de FTO, (ii) fixação dos fios de cobre utilizando cola de prata e (iii) revestimento dos contatos utilizando cola araldite. (b) foto do dispositivo pronto.....	37
Figura 23: Representação esquemática da técnica <i>casting</i> para a preparação de filmes poliméricos.....	38
Figura 24: (a) Potenciostato IVIUM <i>CompacStat</i> e (b) Keithley 2410-C.....	39
Figura 25: Circuito esquemático utilizado para caracterizar os dispositivos.....	39
Figura 26: Esquema dos capacitores poliméricos.....	40
Figura 27: (a) Interferômetro UBM, modelo Microfocus Expert IV e (b) medidor LRC HIOKI modelo 3532-50.....	40
Figura 28: (a) Gerador de funções AGILENT, Amplificador TREK 610E e Osciloscópio AGILENT e (b) porta amostra.....	41
Figura 29: Célula eletroquímica utilizada na medida de voltametria cíclica em solução.....	41
Figura 30: Imagens de Interferometria a laser das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	43
Figura 31: Gráficos de perfil das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	44
Figura 32: Curvas de voltametria cíclica em solução das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	48
Figura 33: Curvas de Histerese Ferroelétrica (P vs E) das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	50
Figura 34: Curvas de I vs t das amostras (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	53
Figura 35: Curvas de J vs E dos filmes das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	56
Figura 36: Curvas de I vs t do filme de PSS-H a voltagem de 0,6V.....	57
Figura 37: Curvas de J vs E dos filmes das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	59
Figura 38: Curvas características com o gate ligado reversamente (esquerda) e diretamente (direita) das amostras de (a-b) PSS-Na, (c-d) PSS-H e (e-f) Fe(PSS) ₃	62

Figura 39: (a), (b) e (c) Curvas de transferência dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃ , respectivamente. Os detalhes apresentam as curvas de I_G vs V_G	64
Figura 40: Amostra de PSS-H: (a) Curvas de I_D vs t para os potenciais -0,13V, -0,32V, 0,24V e 0,38V. (b) Razão <i>on/off</i> vs t para <i>on</i> (-0,13V) e <i>off</i> (-0,32V). (c) Razão <i>on/off</i> vs t para 0,24/0,38, -0,13/0,24 e -0,32/0,38.....	66
Figura 41: Amostra de Fe(PSS) ₃ : (a) Curvas de I_D vs t para os potenciais -0,2V, -0,7V, 0,28V e 0,69V. (b) Razão <i>on/off</i> vs t para <i>on</i> (-0,2V) e <i>off</i> (-0,7V). (c) Razão <i>on/off</i> vs t para 0,28/0,69, -0,2/0,28 e -0,7/0,69.....	69
Figura 42: Curvas de I_D vs V_D para $V_G = 0V$, para as amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS) ₃	71

IV. LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Custo de diferentes formas de fabricação em grandes áreas (Adaptada de <i>Chem. Rev.</i> 2010, 110, 3-24)..	09
Tabela 2 - Valores dos parâmetros de rugosidade superficial e espessura dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃ ..	45
Tabela 3 - Valores da área, capacitância e constante dielétrica relativa dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃	46
Tabela 4 - Valores dos potenciais de oxidação e redução das soluções de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃ .	46
Tabela 5 - Valores do campo de alinhamento dos dipolos Ecc, campo coercivo Ec e polarização remanescente dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃ , utilizando eletrodo de ouro.....	50
Tabela 6 - Valores do campo de alinhamento dos dipolos Ecc e do campo coercivo Ec dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃ .	60
Tabela 7 - Valores da tensão crítica Vc, da razão <i>on/off</i> e mobilidade de portadores de cargas dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS) ₃	71

V. LISTA DE ABREVIATURAS

GEM – Grupo de Espectroscopia de Materiais

INFIS – Instituto de Física

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

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

BJT – Transistor de Junção Bipolar

MOS – Estrutura metal-óxido-semicondutor

MOSFET – Transistor de Efeito de Campo de porta isolada

MESFET – Transistor de Efeito de Campo metal-semicondutor

JFET – Transistor de efeito de campo de junção

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno) – PVF₂

PVC – Poli(cloreto de vinil)

(LB) – Langmuir-Blodgett

FeRAM – Memória ferroelétrica polimérica

GB – Gigabyte

DRAM – *Dynamic Random Access Memory*

HDD – *Hard Disk Drive*

TFT – Transistor de filme fino (*Thin-film transistor*)

P (VDF/TrFE) – Poli(fluoreto de vinilideno / tri-fluoreto de etileno)

DMF – Dimetilformamida

Fe-FET – Transistores de Efeito de Campo Ferroelétricos (*Ferrielectric Field Effect Transistor*)

PSS-H – Poli(estireno sulfonado) na forma ácida

PSS-Na - Poli(estireno sulfonado) na forma sódica

Fe(PSS)₃ - Poli(estireno sulfonado) dopado com Fe³⁺

TO – Óxido de estanho

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor

HOMO – Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO – Orbital Molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

LED – Diodos emissores de luz (*light-emitting diode*)

NDR – *Negative Differential Resistance*

NVM – Memória não-volátil

TrFE – Trifluoroetano

PAN – Poliacrilonitrilo
PVDCN – Polivinilideno Cianeto
P α MS – Poli (α -metilestireno)
PVA – Polivinil álcool
OFET – Transistor de efeito de campo orgânico
PS – Poliestireno
PE – Polietileno
PMMA – Polimetilmetacrilato
PEMA – Poli(metacrilato de etila)
PBMA – Poli(metacrilato de butila)
PA – Poliacetileno
PB – Poli(benzeno)
PANI – Polianilina
PVF – Poli(fluoreto de vinila)
PAN – Poliacrilonitrila
MEP – Memória Eletrônica Polimérica
SCLC – *Space Charge-Limited Current*
PZT – Titanato zirconato de chumbo
ITO – Índio óxido de estanho
PBS – Solução salina tamponada com fosfato
HCl – Ácido Clorídrico
Fe(OH)₃ – Hidróxido de ferro III
FeCl₃ – Cloreto de ferro
NaOH – Hidróxido de sódio
NaCl – Cloreto de sódio

VI. LISTA DE SÍMBOLOS

Si – silício

Fe – ferro

Ar – arsênio

μ_q – Potencial químico

π – orbital molecular ligante

π^* – orbital molecular antiligante

O – oxigênio

F – flúor

S – enxofre

C – carbono

H – hidrogênio

N – nitrogênio

P – fósforo

Ti – titânio

Cr – cromo

Mn – manganês

Ni – níquel

Au – ouro

Tc – Temperatura de Curie

Ec – campo coercivo

Vc – Tensão crítica

Vp – Tensão de *pinch off*

TiO₂ – Dióxido de titânio

\mathcal{E} – Força eletromotriz

ϵ_d – Permissividade dielétrica relativa

ϵ_0 – Permissividade dielétrica do vácuo

*“Crescer significa mudar e mudar envolve riscos,
uma passagem do conhecido para o desconhecido.”*

Autor desconhecido.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Contextualização – Evolução Histórica

Há mais de 130 anos a área da eletrônica tem sido alvo de pesquisa de muitos cientistas. O início da indústria eletrônica aconteceu em 1874 com a descoberta dos materiais semicondutores pelo físico alemão Ferdinand Braun. Ele realizou seus primeiros estudos do efeito semicondutor em materiais com sulfeto de chumbo e sulfeto de ferro.^[1] Em 1883, durante um estudo com a sua mais nova invenção, a lâmpada incandescente, Thomas Edison acidentalmente observou que certos materiais, quando aquecidos sob vácuo, emitiam elétrons que eram capturados por um eletrodo com potencial positivo (em relação ao material emissor), constituindo uma corrente elétrica entre eles. A este fenômeno se deu o nome de Efeito Edison (ou efeito termiônico) e mais tarde se tornou a base para a invenção da válvula.^[2]

Através do conhecimento sobre o fenômeno termiônico, descoberto por Thomas Edison, o engenheiro John Ambrose Fleming pode então construir em 1905 o primeiro diodo de tubo a vácuo, como ilustra a Figura 1. Esse aparelho foi a origem de todas as válvulas utilizadas em telecomunicações. Em 1906, o americano Lee de Forest inventou o triodo que foi o primeiro dispositivo utilizado como amplificador de potência de um sinal analógico revolucionando a área das telecomunicações e permitindo o aparecimento de rádios. Neste mesmo ano, começou a ser fabricado o detector de Pickard. O engenheiro Greenleaf Whittier Pickard descobriu o princípio da detecção por cristal, onde o método para receber sinais de rádio inclui um diodo de silício que opera como um retificador, convertendo a radiação de alta frequência da corrente alternada para corrente contínua.^[2-4]



Figura 1: Diodo 1905 - Fleming.

A Primeira Guerra Mundial (1914-1918) acelerou o desenvolvimento nas indústrias de rádio e seus componentes. Mas foi no período da Segunda Guerra Mundial (1939-1945) que se produziram benefícios significativos em tecnologia, um deles foi o desenvolvimento do radar. Neste período houve uma crescente necessidade de se obter novos dispositivos que pudessem superar as até então utilizadas válvulas, com menor tamanho, maior leveza e eficiência capaz de funcionar a altas frequências. Isso conduziu ao início de uma nova fase de grandes estudos dos materiais semicondutores. Em 1929 Walter Schottky confirmou experimentalmente a presença de uma barreira na junção metal/semicondutor. Em 1938, Schottky e Neville F. Mott desenvolveram, independentemente, modelos de barreira de potencial e fluxo de corrente através desta junção.^[5]

O conceito de transistor de efeito de campo (FET) foi idealizado por Julius Edgar Lilienfeld em 1926 e por Oskar Heil em 1934. No entanto, foi na década de 40 que ocorreu a grande revolução da área dos semicondutores. Em 1945, William Shockley apresentou um conceito operacional de um amplificador com semicondutores por meio do princípio de efeito de campo. Baseado neste fato, em dezembro de 1947 surge então o primeiro transistor de ponto de contato, como mostra o esquema da Figura 2(a) e uma réplica do primeiro transistor na Figura 2(b), inventado nos Laboratórios da Bell Telephone por Willian Bradford Shockley, John Bardeen e Walter Houser Brattain, os quais ganharam o prêmio Nobel de Física em 1956. O termo TRANSISTOR foi dado mais tarde por J. R. Pierce, pela contração das palavras em inglês “Transfer Resistor”, ou seja, resistência de transferência. No entanto, o transistor de ponto de contato era de difícil fabricação, não muito confiável e não era o transistor que Shockley desejava obter, o que o conduziu posteriormente ao surgimento do transistor de junção bipolar (BJT) em 1948, o qual funcionava melhor do que o primeiro.^[2, 5-7] O intuito do trabalho era a substituição das válvulas termiônicas usadas na época nos sistemas

telefônicos pelos novos dispositivos compactos, de custo acessível e que consumiam menos energia.

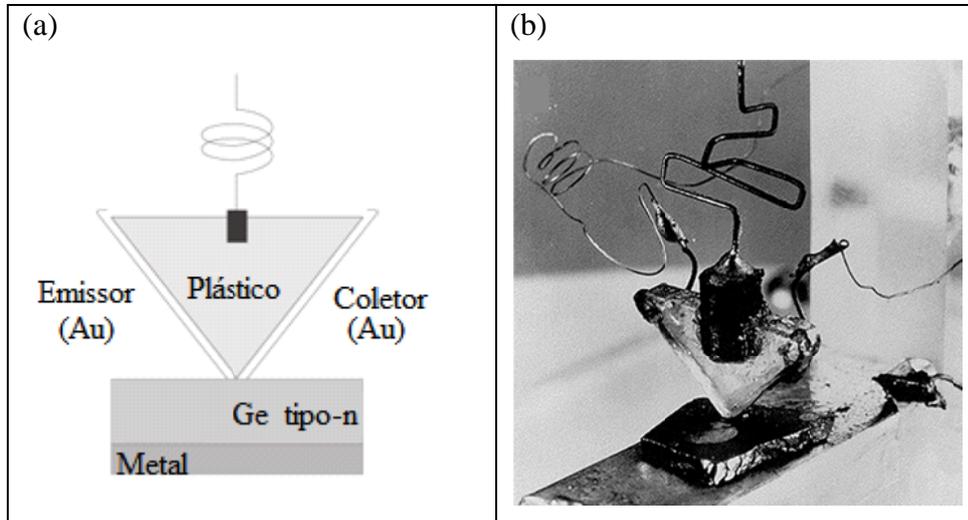


Figura 2: Transistor de ponto de contato: (a) Esquema e (b) Primeiro transistor criado pelo laboratório Bells.

Os transistores demonstram grandes vantagens em relação às válvulas, tais como menor dimensão e tensão de operação, maior leveza, resistência mecânica e eficiência, pois dissipam menos energia, não necessitam de filamento e tempo de aquecimento. A popularização deste tipo de dispositivo começou na década de 1950 e revolucionou a indústria da eletrônica a partir dos anos 1960 sendo utilizados principalmente como amplificadores e interruptores de sinais elétricos. Em 1958 Jack Kilby, da Texas Instruments, desenvolveu o primeiro circuito integrado constituído por um transistor, três resistores e capacitores demonstrando uma grande vantagem dos transistores, possibilitando a construção de circuitos complexos integrando componentes eletrônicos. Em 1960 John Atalla e Kahng, da BELL Labs, desenvolveram o MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) baseado nas teorias de William Shockley sobre o efeito de campo, o que lhe garantiu o Premio Nobel de Física de 2000.^[51] Devido a sua estrutura mais simples, o MOS (*metal-oxide-semiconductor*) passou a ser encarado como um dispositivo viável para circuitos digitais integrados.

O termo efeito de campo do FET (*Field Effect Transistor*) está relacionado com o parâmetro de controle do dispositivo, o campo elétrico através da junção (o qual está associado a uma tensão). Nos EUA, o primeiro transistor de efeito de campo de junção (JFET)

foi fabricado em 1960 pela companhia Teledyne. Uma das áreas de maior interesse para aplicação desta tecnologia é em dispositivo de armazenamento de dados.

A busca por novos materiais com melhores desempenhos e baixos custos começou a crescer assustadoramente nas últimas décadas devido à necessidade de se obter dispositivos tão bons quanto os já existentes, contudo, em escalas menores e com custo de processamento mais baixo. Dentre as áreas mais estudadas está a ciência dos materiais poliméricos. Este tipo de material aparece sendo manipulado desde a antiguidade na forma de resina pelos egípcios e romanos e mais tarde na extração de látex após a descoberta das Américas. Em 1839 C. Goodyear descobriu o método de vulcanização e a borracha natural passou a ser um objeto importante no comércio mundial, em 1846 C. Shonbein obteve a nitro-celulose e A. Parker obteve o primeiro polímero semissintético ao tratar o algodão com ácido nítrico em 1861.^[8-9] Em 1907 surgiu o primeiro polímero sintético, o fenolformaldeído, conhecido por “baquelita” em homenagem ao seu descobridor o químico belga Leo Baekeland. Os polímeros são considerados moléculas grandes, denominadas macromoléculas com elevado peso molecular. A primeira teoria para macromolécula foi apresentada em 1920 por H. Staudinger, mas a aceitação desta nova teoria foi gradativa nas décadas seguintes e no ano de 1953 ele recebeu o prêmio Nobel em Química.^[8]

A Segunda Guerra Mundial impulsionou o desenvolvimento dos polímeros sintéticos, os quais permitiram a substituição de metais, vidros e madeira em diversas aplicações, por exemplo, na indústria automobilística, eletrônica, construção civil, aeroespaciais e projetos militares. O grande interesse por semicondutores amorfos e estruturas desordenadas cresceu nos anos de 1960 devido as suas propriedades elétricas, tornando-os materiais propícios para aplicações em dispositivos eletrônicos. O físico Alan J. Heeger (Univ. da Califórnia em Santa Bárbara, EUA) e os químicos Alan G. MacDiarmid (Univ. da Pensilvânia, em Filadélfia, EUA) e Hideki Shirakawa (Univ. de Tsukuba, Japão), mostrados na Figura 3, ganharam o Prêmio Nobel de Química de 2000 pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores chamados de polímeros conjugados. Shirakawa trabalhava junto com Heeger no laboratório de MacDiarmid, na Univ. da Pensilvânia, e produziram o primeiro “metal orgânico” ao descobrirem que a condutividade elétrica do poliacetileno poderia ser aumentada de cerca de 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo. Por analogia com o processo de dopagem dos semicondutores extrínsecos, este processo foi chamado de “dopagem”.^[7-8, 10-13]



Figura 3: Cientistas que ganharam o Prêmio Nobel em química do ano 2000. Da esquerda para a direita, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideke Shirakawa.^[13]

O principal interesse de aplicação dos polímeros conjugados é na área de dispositivos ópticos e eletrônicos. Os semicondutores orgânicos possuem propriedades ópticas e eletrônicas similares às dos semicondutores inorgânicos e por isso têm atraído a atenção de pesquisadores das várias áreas do conhecimento. Uma característica fundamental destes materiais orgânicos, do ponto de vista físico e químico, é sua habilidade de transferir energia absorvida de um sítio específico para outro, induzindo processos de transporte de portadores, luminescência, reações fotoquímicas e outros.^[14]

A primeira memória eletrônica polimérica relatada em artigo foi em 1970 por Sliva et al.^[15], à base de Saran (resina termoplástica derivado de cloreto de polivilideno e poliestireno). Foram feitas também observações do fenômeno do chaveamento biestável de polarização ferroelétrica em filmes finos poliméricos, podendo ser explorado para aplicação em dispositivos de memória não volátil, o qual faz parte de uma classe de memórias que são permanentes mesmo depois que sua alimentação elétrica é desligada. Estudos e descobertas como, em 1921, do tartarato tetra hidratado de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), conhecido como Sal de Rochelle, que é um material que apresenta polarização espontânea podendo ser revertida com a aplicação de um campo externo a temperatura ambiente, conduziram ao conhecimento atual da ferroeletricidade. Materiais ferroelétricos apresentam propriedades com grande potencial para aplicações tecnológicas.^[16] Alguns polímeros têm atraído o interesse científico devido suas propriedades elétricas, por exemplo, a ferroeletricidade que decorre da atividade dipolar elétrica apresentada por suas unidades de repetição. Estes dipolos são decorrentes da distribuição espacial assimétrica de cargas dos monômeros. Em 1969 foi descoberto o primeiro polímero ferroelétrico, o poli(fluoreto de

vinilideno) (PVDF). No entanto, outros polímeros apresentam comportamento ferroelétrico, tal como o poli(cloreto de vinil) (PVC).^[8,10,17-18]

Trabalhos científicos sobre o estudo do comportamento de alguns polímeros ferroelétricos foram relatados na década de 1980.^[19,20] Em 1995, filmes ferroelétricos de PVDF com 1nm de espessura fabricados com a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) apresentaram voltagem de operação abaixo de 1 volt. Protótipos de dispositivos foram desenvolvidos como o FeRAM (memória ferroelétrica polimérica) como componentes promissores para aplicação tecnológica em memórias. Entre 1970 a 2007 houve um rápido crescimento no interesse e publicação sobre estudos em memórias poliméricas, como mostra o gráfico da figura 4.^[10]

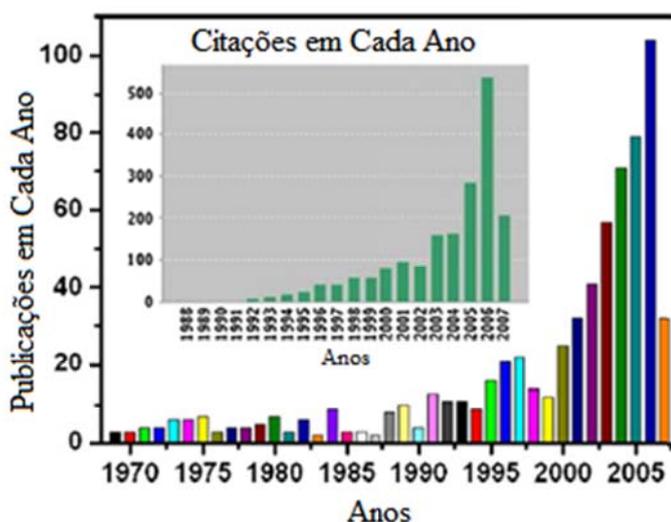


Figura 4: Estatística de publicação e citação de memórias poliméricas e orgânicas durante 1970-2007. Dados são retirados da ISI Web of Science (2007), Engineering village (2007), ScienceDirect (2007) e SciFinder Scholar (2007). O detalhe reporta as citações da ISI Web of Science (2007).^[10]

Duas das primeiras aplicações para os transistores orgânicos foram a produção de cartões de crédito inteligentes e telas flexíveis para monitores de computadores. A propriedade ferroelétrica possibilitou o desenvolvimento de memórias Flash que vêm revolucionando, nos últimos anos, o consumo de dispositivos eletrônicos. Exemplos deste fato são os dispositivos do tipo *pen drive*, celulares, câmaras digitais e reprodutores de música MP3 que, atualmente, podem acumular aproximadamente 128 GB (Gigabyte) em um dispositivo do tamanho de uma tampa de caneta. Por outro lado, memórias não-voláteis utilizando polímeros como material básico têm sido estudadas, tanto do ponto de vista básico,

quanto do ponto de vista aplicado. Neste último caso, o desenvolvimento de novos materiais, tais como os plásticos eletrônicos, tem sido investigado para produção de novos produtos e conceitos, como o de embalagens de comida que podem alertar os consumidores quando seu conteúdo deve ser descartado devido o prazo de validade. Algumas pesquisas estão focadas na produção do chamado “papel eletrônico”, que é na realidade, um mostrador eletrônico plástico que, se bem sucedido, poderá ser atualizado via computadores, telefones sem fio ou mesmo conexões via internet. Seu potencial de aplicação é em mostradores leves ultrafinos para telefones celulares, assistentes eletrônicos pessoais e livros eletrônicos.^[13,21]

1.2 – Desafios a Transpor

A descoberta das válvulas eletrônicas trouxe avanços tecnológicos no desenvolvimento de dispositivos para aplicações na guerra. Entretanto, não deixaram de apresentar desvantagens e limitações, tais como os tubos de vidros volumosos e frágeis, altas tensões de operação, altas temperaturas requeridas para que os filamentos metálicos emitam os elétrons, gerando grande aquecimento e dissipação de energia causando vida útil curta. Estas desvantagens juntamente com a incapacidade de lidar com altas frequências faziam com que as válvulas não satisfizessem as exigências da guerra, a qual necessitava de equipamentos menores e que operassem a frequências mais elevadas. Surgia então a necessidade de novos estudos em busca de um aprimoramento da tecnologia existente na época.^[22] O transistor desenvolvido pelos laboratórios Bell veio substituir as válvulas, pois ele realizava de maneira mais eficiente o mesmo trabalho e com menor consumo de energia.

A nova descoberta permitiu uma série de inovações tecnológicas. O controle de sinais elétricos por transistores foi aplicado tanto em circuitos amplificadores quanto em circuitos lógicos. A substituição da válvula pelo transistor deixou clara a alta potencialidade tecnológica dos materiais semicondutores. Vantagens como menor tamanho, maior eficiência, baixo custo e menor gasto de energia permitiram que o transistor evoluísse no seu desempenho tecnológico e se tornasse uma das áreas com maior número de pesquisas ultimamente.

As indústrias tentam manter a Lei de Moore, garantido equipamentos com 100% de melhoramento do desempenho mantendo o custo a cada dezoito meses, fazendo com que a busca por tecnologia alternativa cresça cada vez mais, procurando materiais que possibilitem o processamento em escalas menores e aumentem o desempenho. Estas tecnologias incluem

memórias poliméricas orgânicas que têm demonstrado vantagens que chamam a atenção dos institutos de pesquisa. Devido ao desafio de miniaturização dos dispositivos, o estudo na área dos polímeros tem sido intensificado com a finalidade de substituir as antigas tecnologias de memória. Questões importantes a serem analisadas são: a capacidade de armazenamento, miniaturização e mobilidade (gadgets), alta capacidade (potência) de desempenho, baixo consumo energético e baixo valor aquisitivo. Os materiais orgânicos e poliméricos oferecem ótimas vantagens para a indústria tecnológica, tais como: fácil processamento, miniaturização, design molecular através da síntese química, simplicidade na estrutura do dispositivo, baixo custo de processamento, baixa tensão de operação, alta capacidade de armazenamento e flexibilidade.

A relação entre o valor aquisitivo dos dispositivos de memória e suas vantagens e desvantagens pode ser analisada vinculando a capacidade de armazenamento de dados, tempo de acesso e método utilizado na fabricação do dispositivo. A memória DRAM (dynamic random access memory) apresenta ciclos $> 10^{15}$ e um ótimo tempo de acesso ($\sim 10^{-9}$ s), no entanto, o tempo de retenção de dados é curto (volátil) e seu custo é relativamente alto (\sim R\$ 30,00/GB). O HDD (hard disk drive) apresenta capacidade de armazenar grandes quantidades de dados com tempo de retenção muito maior que 10 anos e ciclos de $\sim 10^{12}$ com o custo de \sim R\$ 2,00/GB, no entanto o tempo de acesso é lento ($\sim 10^{-3}$ s) e há a possibilidade de falhas mecânicas. A memória flash é o dispositivo mais bem sucedido, pois utiliza a tecnologia de estado sólido de armazenamento de dados não voláteis, é portátil e pequeno e seu tempo de retenção é maior que 10 anos, no entanto o tempo de acesso é de $\sim 10^{-6}$ s (maior que o DRAM) com ciclos da ordem de 10^6 e com custo de \sim R\$ 5,00/GB. O HDD é a memória com preço mais acessível, mas é demasiado lento para competir com as memórias de estado sólido. As novas memórias devem no mínimo exceder as velocidades de acesso existentes com custos mais baixos por GB. Outro critério que deve ser considerado é o baixo consumo de energia. A memória flash consome alguns miliwatts para operar um cartão de memória de tamanho médio, enquanto a DRAM e o HDD usa continuamente vários watts para manter o acesso dos dados e a rotação do eixo, respectivamente.^[23-24]

A busca por dispositivos cada vez menores, minimizando chips altamente integrados, com densidades de bilhões de transistores por cm^2 é um ponto importante para as indústrias de componentes e dispositivos eletrônicos. Há também pesquisas em desenvolvimentos de dispositivos em grandes áreas. É importante considerar os custos de diferentes padrões adotados por alguns grupos de pesquisas para o processamento dos dispositivos eletrônicos sobre grandes áreas. Impressão de gráficos convencionais pode produzir padrões em grandes

áreas, a custos baixos (menor que $10\mu\text{cents}/\text{cm}^2$ e frações de um nanocents por bit de informação impressa). Os filmes finos convencionais da microeletrônica baseado em camadas podem integrar este tipo de padrão com uma alta resolução, custos semelhantes e até mesmo inferiores e com materiais de alta tecnologia. Já a padronização da eletrônica convencional tem um custo muito maior, como pode ser observado na Tabela 1.^[25] Tem sido demonstrado que a impressão pode ser aplicada em grande parte da produção de dispositivos eletrônicos poliméricos e em várias escalas.

Tabela 1 - Custo de diferentes formas de fabricação em grandes áreas (Adaptada de *Chem. Rev.* 2010, 110, 3-24).^[25]

Tecnologia	Forma de fabricação	Custo por bit	Custo/área[\$/\text{cm}^2]
Jornal	offset	$\$ 2 \times 10^{-10}$	0.00001
Impressão domiciliar	inkjet	$\$ 5 \times 10^{-9}$	0.0001
a-Si TFT	3 μm litografia	$\$ 3 \times 10^{-10}$	0.03
MOS Si	< 0.1 μm litografia	$\$ 1 \times 10^{-11}$	3.0

1.3 – Justificativa do trabalho

Dispositivos de memória não volátil orgânicos têm como base de operação o transistor de efeito de campo (FET) formado por uma porta (gate) isolada por um dielétrico e um canal com um polímero ferroelétrico. Indústrias e grupos de pesquisas têm investido em pesquisas para desenvolvimento de memória flash orgânicas que apresentem boas vantagens, tal como flexibilidade, capacidade de gravar/apagar da memória mais de 1000 vezes e baixas tensões de leitura.^[26] Entretanto, o tempo de retenção da memória ainda é curto para estes materiais com estas vantagens. Os transistores com camada ativa de poli(fluoreto de vinilideno / trifluoreto de etileno) - P(VDF/TrFE) apresentam as melhores perspectivas de aplicação em memórias não-voláteis com baixos tempos de programação (~ 1 ms), que é compatível com a velocidade de processamento em circuitos orgânicos.^[27-35] Entretanto, a ddp de operação ainda é alta, da ordem de 200 V para um filme de 1 μm .^[10] Novas propostas têm sido feitas com o objetivo de baixar esta tensão de operação.^[29-35] Um exemplo disto é relatado por R. C. G. Naber e colaboradores^[33], onde Fe-FETs são processados com P(VDF/TrFE) e dimetilformamida (DMF) onde a tensão de operação é reduzida para 15 volts. Este resultado demonstra a importância de uma investigação sistemática, não só do dispositivo eletrônico em si, mas do processamento do material utilizado como camada ativa.

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades elétricas do poliestireno sulfonado para possíveis aplicações em dispositivos de memória não volátil em Transistores de Efeito de Campo Ferroelétricos (Fe-FET). É proposto a utilização de um layout similar a um JFET (*Junction Field Effect Transistor* – Transistor de efeito de campo de junção), desenvolvido com um layout bi-dimensional, utilizando a camada do material polimérico como camada ativa, com o propósito de facilitar a processabilidade deste tipo de dispositivo. A camada ativa é composta pelo polieletrólito orgânico poli(estireno sulfonado), tanto na forma sódica (PSS-Na) como na forma ácida (PSS-H). Os filmes foram processados na forma de filmes finos pela técnica de *casting* sobre substratos de FTO (Óxido de estanho dopado com flúor) e caracterizados no Grupo de Espectroscopia de Materiais do Instituto de Física (InFis) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Há também o estudo de incorporação de íons de Fe^{3+} na estrutura do PSS-H para a análise de suas propriedades elétricas.

Este trabalho se divide basicamente em 4 partes conforme descrito a seguir: (i) a fundamentação teórica no capítulo 2 envolvendo a física dos materiais semicondutores, poliméricos, dielétricos e ferroelétricos juntamente com o mecanismo dos dispositivos de memória e transistores; (ii) no capítulo 3 é apresentado a parte experimental deste trabalho envolvendo síntese de material, metodologia de confecção do dispositivo e técnicas utilizadas; (iii) no capítulo 4 apresenta-se os resultados obtidos, juntamente com a análise e (iv) o capítulo 5 apresenta as conclusões e considerações finais, bem como perspectivas de trabalhos futuros.

*“Quem decidir se colocar como juiz da Verdade e do
Conhecimento é naufragado pela gargalhada dos deuses.”
Albert Einstein.*

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – Física dos Semicondutores

O físico Alan Harris Wilson deu uma grande contribuição para a Teoria de Bandas que vinha sendo desenvolvida por Bloch e Peierls. Ele percebeu que a teoria de Bloch sugeria que todos os sólidos pudessem ser metais, no entanto, o trabalho de Peierls indicava que uma banda cheia não conduzia corrente elétrica. Estes resultados conduziram Wilson a definir três classes de materiais: condutores, isolantes e semicondutores. ^[1] Em materiais metálicos não há separação entre as bandas de valência e condução, as duas bandas se superpõem. O espaço entre a banda de valência e a de condução é chamada de *bandgap* (faixa proibida de energia). Já nos isolantes, há uma separação muito grande entre as bandas, ou seja, a energia necessária para que um elétron salte da banda de valência para a banda de condução é muito elevada (acima de 3eV), resultando na ausência de elétrons livres nos isolantes. Nos semicondutores há uma separação entre as bandas, no entanto menor que a dos isolantes. Em temperaturas baixas, seu comportamento é como um isolante e com o aumento da temperatura seu comportamento é de um “semi condutor”. ^[2] A Figura 5 apresenta as faixas de energia destes materiais.

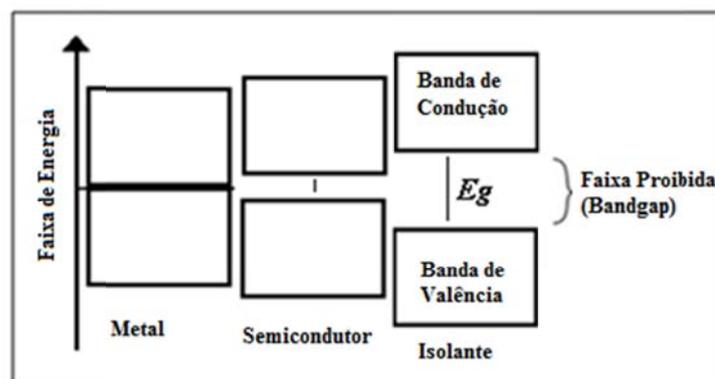


Figura 5: Classificação dos materiais quanto a sua faixa de energia, onde o semicondutor e o isolante apresentam uma lacuna (“gap”) com energia E_g que separa as bandas de valência e condução.

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. O intrínseco (puro) possui o número de elétrons livres na camada de condução igual ao número de buracos livres na camada de valência. Somente com a geração de par elétron-buraco o semicondutor intrínseco pode conduzir eletricidade, tanto os elétrons na banda de condução como os buracos na banda de valência contribuem para o transporte de carga. Uma das formas da geração par elétron-buraco é através da energia térmica. O desenvolvimento do processo de dopagem, ou seja, a introdução de elementos quimicamente diferentes pode alterar drasticamente as características elétricas nos semicondutores tornando-os condutores, no entanto, dependendo do tipo de impureza utilizada, o comportamento é diferente em relação à condução. No semicondutor extrínseco a condutividade é ajustada pela escolha da quantidade de impurezas (nível de dopagem), onde os portadores majoritários podem ser do tipo p (buraco, carga positiva) ou tipo n (elétron, carga negativa).^[3] Por exemplo, o silício é um elemento químico de valência 4 enquanto que arsênio tem valência 5 (impureza doadora). “Contaminando” (dopando) o Si com o elemento As, o elétron “extra” do arsênio é o responsável pelas propriedades condutoras do Si que, neste caso, recebe o nome de semicondutor extrínseco do tipo-n, onde n significa que o portador de carga majoritário é negativo. Por outro lado, se o Si for dopado com elementos com valência menor que 4 (impureza aceitadora), a ausência do elétron do átomo cria um sítio vazio (buraco) para o qual se dirige um elétron vizinho daquele cristal que, por sua vez, outro elétron se dirige para esse novo buraco e assim sucessivamente como se uma carga positiva caminhasse. Este semicondutor é chamado do extrínseco tipo-p, onde p significa que o portador de carga é positivo.^[1] Além disso, existem os semicondutores amorfos, cristalinos e policristalinos.

Os semicondutores extrínsecos apresentam impurezas, as quais fazem surgir níveis de energia localizados na banda proibida. A condutividade elétrica nestes materiais é devido à presença destas impurezas, que foi estudada por Bloch e Wilson conduzindo ao modelo de aceitadores e doadores. Este estudo tratava os estados desocupados na camada de valência como estados de energia dos elétrons. Mais tarde Heisenberg tratou pela primeira vez buracos (*holes*) como uma entidade física carregada positivamente, as quais se comportavam exatamente como se fossem elétrons carregados positivamente, sob a ação de um campo elétrico externo, quando próximas ao topo da banda de valência.^[1]

A inclusão de impureza do tipo n (doadora) dá origem a um nível permitido de energia dentro do *bandgap* (faixa proibida de energia), próximo à banda de condução. Os elétrons em excesso se encontram neste novo nível criado e podem passar para a banda de condução. Já a inclusão de impurezas do tipo p (aceitadoras), o nível criado está próximo da banda de

valência. Os elétrons da banda de valência podem passar para este novo nível deixando buraco em sua banda de valência. ^[2] Este movimento de portadores entre os níveis de dopantes e as bandas de condução ou valência é conhecido como processo de ionização e é apresentado na Figura 6(a). A adição de átomos com impurezas doadoras ou aceitadoras em semicondutor extrínseco muda a distribuição de elétrons e buracos nas bandas de energia do material, bem como o potencial químico (μ_q), o qual é relacionado com a distribuição dos portadores como se pode observar nas Equações 1 e 2. Estas equações descrevem a concentração de portadores eletrônicos (n_0) e a concentração de buracos (p_0) no equilíbrio térmico. Há uma variação da posição do potencial químico em relação a concentração de impureza, conforme o nível de dopagem aumenta, μ_q se aproxima da banda de condução para impurezas do tipo n e se aproxima da banda de valência para impureza do tipo p, como mostra a Figura 6(b). ^[4]

$$n_0 = N_c \exp \left[\frac{-(E_c - \mu_q)}{KT} \right] \quad (\text{Equação 1}) \quad \text{e} \quad p_0 = N_v \exp \left[\frac{-(\mu_q - E_v)}{KT} \right] \quad (\text{Equação 2}),$$

No qual, μ_q é o potencial químico, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, N_c (N_v) é a função densidade de estado efetivo na banda de condução (valência), E_c (E_v) é a energia da banda de condução (valência).

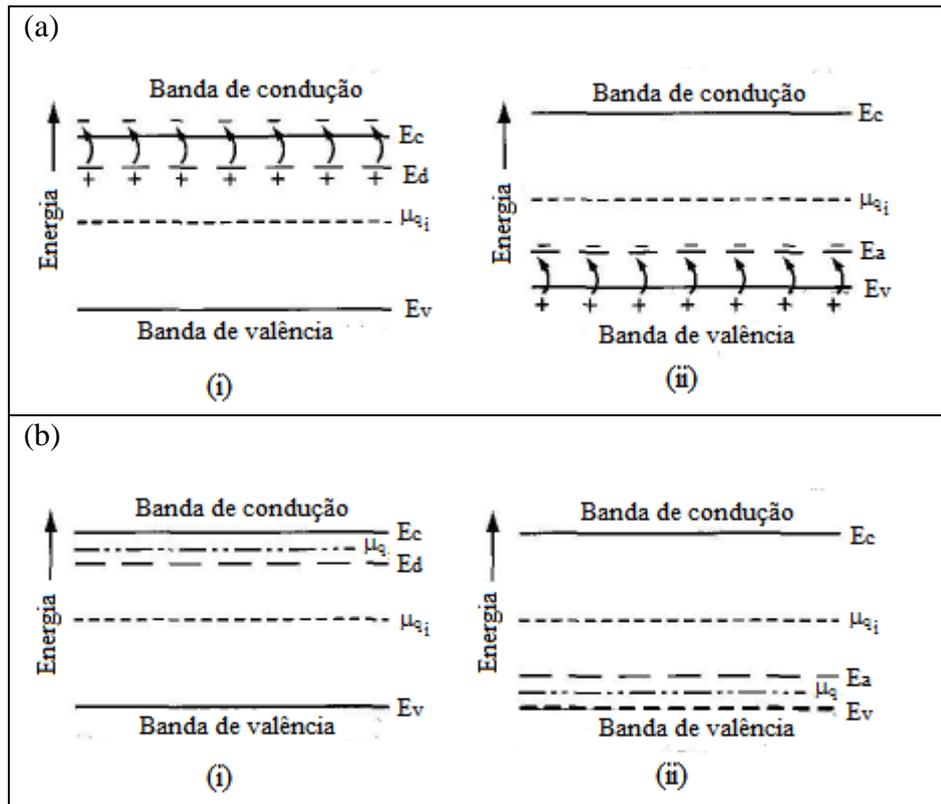


Figura 6: Diagrama de banda de energia: (a) processo de ionização (i) estados doadores e (ii) estados aceitadores. (b) posição do nível de Fermi (i) tipo n ($N_d > N_a$) e (ii) tipo p ($N_d < N_a$).^[4]

O fenômeno de transporte de portadores é a base para a determinação das características da corrente-voltagem dos dispositivos semicondutores. Há dois processos de transporte de cargas móveis através do semicondutor: corrente de difusão, ou recombinação, que resulta da diferença de concentração dos portadores de carga, onde há a recombinação de cargas (par elétron-buraco), e o transporte por corrente de deriva, ou de geração, onde a corrente é causada pela presença de um campo elétrico externo, de sentido contrário à corrente de difusão. O processo de difusão tende a tornar a densidade de portadores uniforme no semicondutor, ou seja, portadores se difundem de regiões onde a densidade é maior para regiões onde a densidade é menor.^[3,5] A corrente dominante em resistores e transistores FET é de deriva, já a corrente de difusão é dominante em junções do tipo p-n em transistores bipolares e JFET. A densidade de corrente total é a soma das quatro componentes responsáveis pelo transporte: deriva de elétrons (*electron drift*), a corrente de difusão dos elétrons, a deriva dos buracos (*hole drift*) e corrente de difusão dos buracos.^[4] A condutividade elétrica de um semicondutor é altamente dependente das condições ambientais, tais como temperatura, radiação luminosa, pressão, campo magnético e pureza do material, entre outros. O fenômeno de transporte nos dispositivos semicondutores relaciona vários

fatores como: mobilidade dos portadores de carga, resistividade, propriedades sob campos elétricos altos, recombinação, geração e tempo de vida dos portadores, difusão das cargas, emissão termiônica, tunelamento e efeito de carga espacial. [6]

Um ponto importante a ser analisado para compreender a física dos dispositivos semicondutores é a junção p-n, cuja estrutura é formada por um bloco de material semicondutor constituído por duas regiões distintas, uma do tipo p e outra do tipo n. Na fronteira de contato entre os semicondutores haverá um excesso de elétrons no lado n e uma carência dos mesmos no lado p, ocasionando uma difusão dos elétrons na junção entre os dois semicondutores devido à desigualdade da distribuição eletrônica. À medida que a difusão ocorre, a recombinação dos portadores vai criando uma barreira de potencial, a qual dificulta a transição dos elétrons pela nova região até atingir o equilíbrio. Esta região é conhecida como camada de depleção. [2,3,5]

Quando um campo externo é aplicado, é possível observar alguns fenômenos interessantes. Polarizando diretamente uma junção p-n como mostra a Figura 7(a), o lado p cresce o número de buracos, enquanto que no lado n cresce o número de elétrons, ocasionando a atração dos buracos do lado p e dos elétrons do lado n para a fronteira na junção entre os dois semicondutores, facilitando a difusão dos elétrons na junção, ou seja, facilitando a passagem de corrente e diminuindo a barreira de potencial. Já pela polarização reversa, mostrado na Figura 7(b), ocorre o oposto, onde os elétrons do lado n e os buracos do lado p se afastam da fronteira de junção, aumentando a diferença de potencial e dificultando a difusão eletrônica na junção, ou seja, impedindo a passagem de corrente. [3,5]

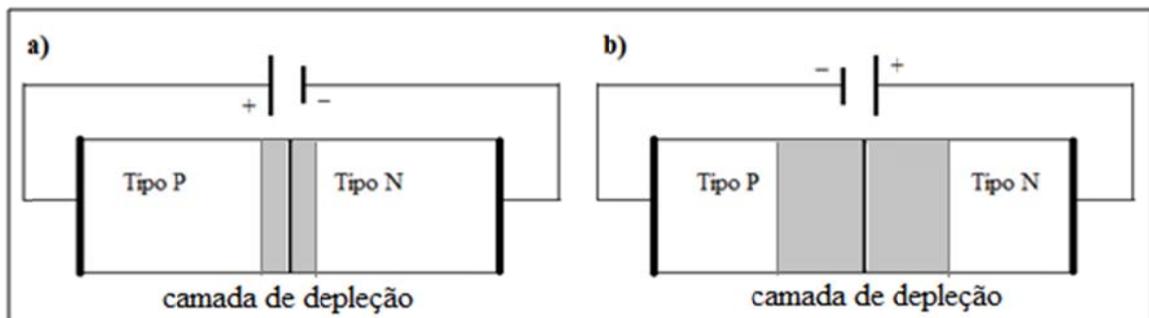


Figura 7: Configuração de polarização direta (a) e polarização reversa (b) em uma junção PN.

2.2 – Física de Polímeros

A expressão ‘polímero’ foi criada por Berzelius em 1832, que do grego ‘poli’ significa muitos e ‘meros’ unidades, designando a idéia de molécula grande. É considerado polímero as macromoléculas de peso molecular da ordem de 10^3 a 10^6 Daltons, cujas estruturas são formadas por repetidas unidades químicas conhecidas como ‘meros’ ou monômeros (‘unidades de repetição’ ou ‘resíduo de monômero’) ao longo de sua cadeia. Esta repetição determina o grau de polimerização (n) da cadeia, que é o valor médio do número de monômeros que se repetem na cadeia. ^[7] Qualquer molécula com alguma ‘parte’ (mero) sendo uma unidade repetitiva em sua estrutura é considerada um polímero. Quando existe mais de um tipo de mero na composição do polímero, ele é designado copolímero, quando existe um único mero é um homopolímero e com três meros, designado de terpolímero.

Polímero com elevado peso molecular é conhecido por alto polímero (*high polymer*) e com baixo peso molecular é conhecido como oligômeros, os quais podem ser lineares ou cíclicos. Em geral, devido à sua elevada massa molar (acima de 10^3 g/mol) as macromoléculas mostram propriedades particulares não observadas para qualquer outra classe de materiais, por exemplo, o entrelaçamento mútuo das moléculas de cadeia proporciona excelentes propriedades mecânicas, quando aplicados em filmes ou fibras. ^[8] Existem polímeros lineares e reticulados (polímeros com ligação cruzada ou tridimensional - ramificação), como mostra a Figura 8. As ligações nas ramificações “amarram” as cadeias, impedindo o deslizamento relativo entre cadeias tornando o polímero infusível e insolúvel. Devido à diferença de regularidade estrutural e de peso molecular produzido pelo processo de preparação adotado, algumas substâncias mudam de características físicas e mesmo químicas, passando de material flexível e macio a rígido e resistente.

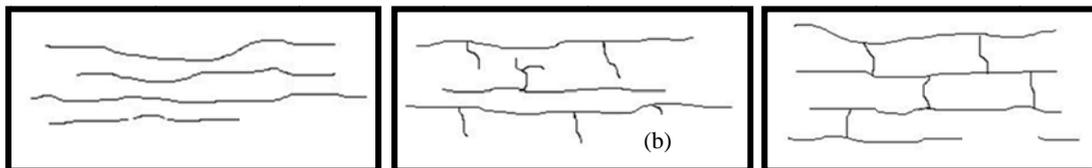


Figura 8: (a) Cadeia linear; (b) cadeia ramificada e (c) cadeia reticulada.

Outro critério para classificar os polímeros é saber se o material é natural, modificado ou de origem sintética. Os polímeros também se dividem em inorgânicos e orgânicos. Se em sua cadeia principal contém carbono (na maior parte), hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, halogênio e fósforo, este é chamado de orgânico. No entanto, se não contém átomos de

carbono em sua cadeia principal, este é chamado de polímero inorgânico (exemplo: silicone), e se em sua estrutura conter átomos de metal ou um carbono livre da cadeia principal, ele é chamado de híbrido.

As propriedades eletrônicas, singulares aos polímeros eletrônicos (ou conjugados), advêm do fato de existir ao longo da cadeia principal a alternância de ligações simples (σ – ligação forte), e duplas (π - ligação fraca) entre os carbonos adjacentes (polímeros conjugados), como mostra a Figura 9. Mesmo se a estrutura do polímero estiver com a conjugação interrompida por um nitrogênio, por exemplo, ele ainda se comporta como um sistema conjugado. Essas ligações acabam por gerar uma configuração eletrônica na molécula, abrindo uma região proibida (*gap*) exatamente no nível de Fermi da distribuição eletrônica, devido à dimerização do sistema (ou instabilidade de Peierls).^[9] O *gap* do material é alterado mudando a estrutura química do monômero e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas eletrônicas. O principal interesse de aplicação dos polímeros conjugados é na área de dispositivos ópticos e eletrônicos. Os semicondutores orgânicos possuem propriedades ópticas e eletrônicas similares às dos semicondutores inorgânicos e, por isso, têm chamado bastante a atenção de pesquisadores das várias áreas do conhecimento.

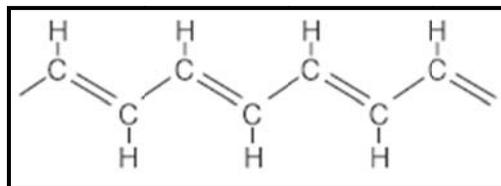


Figura 9: Alternância de ligações duplas e simples em uma cadeia polimérica.

2.2.1 – Semicondutores Orgânicos

Semicondutores orgânicos referem-se a materiais não-metálicos a base de carbono, hidrogênio e oxigênio, principalmente, que apresentam propriedades semicondutoras. Este tipo de material é formado por cadeias curtas de moléculas ou longas cadeias poliméricas, dependendo do material, ou mesmo por moléculas pequenas como pentaceno e moléculas maiores como os fulerenos e seus derivados, entre outros. A maioria dos materiais orgânicos apresenta valores de custo mais acessíveis que os inorgânicos, pois o método de síntese química é de baixo custo e a maioria dos compostos são solúveis em um ou mais solventes orgânicos. Alguns materiais orgânicos não necessitam de processos de *annealing* (tratamento térmico) para alcançar o alto desempenho como é relatado para os

inorgânicos, enquanto que outros são fabricados à baixas temperaturas permitindo a utilização de substrato flexível nos dispositivos orgânicos, tais como plásticos transparentes.^[10]

Para analisar o comportamento elétrico de materiais orgânicos não se deve considerar apenas a interação entre substâncias puras, mas também a composição da molécula, empacotamento espacial e distribuição eletrônica, entre outros.

Os polímeros possuem longas cadeias lineares, onde o grau de polimerização e o peso molecular são uma das suas características mais importantes, pois como suas cadeias são formadas por segmentos conjugados (com diferentes graus de conjugação) e não conjugados, a energia de *gap* dos segmentos conjugados possui uma dependência linear com o inverso do grau de conjugação, ou seja, quanto maior o tamanho do segmento menor a energia de *gap*.^[11] Polímeros conjugados possuem ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica principal. A presença do sistema- π é o responsável pelas suas propriedades ópticas e eletrônicas.^[12,13] O comportamento dos orbitais moleculares é similar ao comportamento das bandas eletrônicas dos semicondutores inorgânicos. A interação entre os orbitais adjacentes faz com que os elétrons fiquem totalmente delocalizados, contribuindo para o aparecimento de uma distribuição contínua de estados resultando em um diagrama de bandas contínuo.^[14] As ligações formadas pela sobreposição dos orbitais p_z dão origem a orbitais ocupados π (ligantes) e orbitais vazios π^* (anti-ligantes). A energia de *gap* pode ser obtida pela diferença de energias entre os estados HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*), a qual caracteriza materiais semicondutores.^[9,15] Semicondutores orgânicos são polímeros ou moléculas conjugadas que apresentam *gap* de energia em torno de 2 eV. Quanto maior e mais conjugado for o sistema, maior será a deslocalização da nuvem eletrônica e menor será a energia de *gap*. A física dos semicondutores revolucionou a sociedade moderna ao possibilitar a construção de dispositivos e máquinas cada vez menores. Alguns dispositivos comerciais já foram demonstrados empregando a tecnologia de semicondutores orgânicos tais como diodos, transistores, células fotovoltaicas, LEDs (diodos emissores de luz) e outros.^[16-19]

Neste trabalho foram utilizados termos convencionais para os materiais inorgânicos, no entanto é interessante deixar claro que termos aqui usados como “bandas”, “HOMO, LUMO”, “energia de *gap*” e “energia de Fermi” podem ser melhor entendidos como “orbitais”, “orbitais de fronteiras”, “hiato de energia entre orbitais de fronteira” e “potencial químico”, respectivamente. Os termos utilizados são definidos estritamente a partir do caráter periódico de cristais inorgânicos, que permite o uso do Teorema de Bloch e não são formalmente apropriados para uso em moléculas finitas e sem definição de rede recíproca,

como os polímeros amorfos. Porém, por razões históricas e convencionais, opta-se por usar a nomenclatura dos semicondutores inorgânicos aos semicondutores orgânicos.

Os polímeros que são funcionalizados com grupos ionizáveis ao longo de sua cadeia macromolecular são chamados de polímeros iônicos, os quais se dividem em duas classes de acordo com o número de grupos ionizáveis: os ionômeros (quantidade pequena de grupos ionizáveis e estruturar apolar) e os polieletrólitos (molécula, agregado ou partícula que possui uma elevada quantidade de carga). Os polieletrólitos são polímeros que se dividem em íons positivos ou negativos ao ser dissolvidos, fazendo com que as ramificações da cadeia polimérica se repelem, o que acarreta uma expansão do polieletrólito. Estes têm comportamentos diferentes em relação aos polímeros convencionais como, por exemplo, as taxas de políons são elevadas porque em uma única molécula de polieletrólito existem milhares de grupos ionizáveis. Além disso, os íons da cadeia só se separam até certa medida, devido à ligação uns com os outros através da cadeia do polímero.^[8] Os polieletrólitos fazem parte de uma classe de materiais onde sais são dissolvidos na matriz do polímero, geralmente contendo heteroátomos (-O, -S, -N, -P), e os íons no interior da matriz apresentam mobilidade sob a ação de um campo elétrico externo. Alguns dispositivos em que os polieletrólitos são propícios para aplicação são supercapacitores, baterias com anodo de lítio e sensor de íons.^[20]

2.3 – Física de Materiais Ferroelétricos e Dielétricos

A primeira descrição do fenômeno da ferroeletricidade foi em 1920 por Joseph Valasek, ao observar que certas propriedades do sal de Rochelle eram muito similares às dos materiais ferromagnéticos.^[21] Para entender melhor estes materiais, revisar-se-á algumas propriedades dos materiais magnéticos.

Segundo a origem microscópica da sua magnetização e das interações internas, os materiais magnéticos são classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. Materiais que possuem a camada 3d incompleta, mesmo tendo elétrons na camada 4s, como os elementos de transição Ti, Cr, Mn, Fe e Ni formam um íon com momento magnético total não nulo. A magnetização espontânea é resultado de uma forte interação entre domínios magnéticos vizinhos que tende a manter os dipolos magnéticos alinhados e diminui com o aumento da temperatura (a energia térmica predomina sobre a energia de ordenamento). Materiais ferromagnéticos possuem a propriedade de ordenamento da grande maioria dos momentos magnéticos na mesma direção

e sentido, podendo persistir mesmo na ausência do campo magnético externo. Existe uma energia de interação entre os átomos vizinhos forçando-os a se orientar paralelamente uns em relação aos outros. O momento angular orbital e o momento angular de spin do elétron dão origem ao momento de dipolo magnético do átomo e a interação entre esses momentos é chamado de acoplamento spin-orbita. A interação entre os átomos vizinhos é resultado do acoplamento spin-orbita dos elétrons desemparelhados que se alinham em regiões chamadas de domínios magnéticos. Em geral, uma amostra tem magnetização nula porque os domínios são orientados aleatoriamente, mas ao aplicar um campo magnético, os domínios se orientam no mesmo sentido do campo, e a magnetização passa a ser não nula, mesmo que o campo seja desligado.^[22] A nomenclatura ferroeletricidade é inspirada no ferromagnetismo por possuírem similaridade com o ciclo magnético obtido para um material ferromagnético, embora não exista o elemento ferro como principal constituinte em materiais ferroelétricos.^[23]

Os materiais ferroelétricos possuem grandes semelhanças com os ferromagnéticos. Traçando as analogias entre estes dois tipos de materiais podemos citar que o momento de dipolo magnético, responsável pela magnetização de um material, corresponde ao momento de dipolo elétrico, o campo magnético aplicado corresponde ao campo elétrico aplicado e o processo de magnetização corresponde ao processo de polarização. Os ferroelétricos também apresentam o fenômeno da histerese, que tem o mesmo formato da histerese magnética. Devido às semelhanças de comportamento, os primeiros estudiosos foram induzidos a utilizar a denominação ferroelétrica para esses materiais.

O processo de redistribuição de cargas devido à aplicação do campo elétrico é denominado de polarização. O fenômeno da ferroeletricidade está associado ao fato do material manter a polarização mesmo após a remoção do campo elétrico externo. Esta polarização é reorientada com a inversão do sentido do campo elétrico externo. O deslocamento do centro de simetria faz com que surja um desequilíbrio entre as cargas elétricas dando origem a um dipolo elétrico com uma dada orientação. Este tipo de material pode ser aplicado na construção de dispositivos como sensores e memórias, entre outros.

Os dielétricos são materiais que não exibem mobilidade de elétrons (cargas livres) sob influência de um campo elétrico, no entanto, eles podem ser polarizados. A polarização resulta do alinhamento de moléculas que têm uma assimetria natural na sua distribuição de carga (materiais apolares) ou que podem ser induzidas, ou seja, a polarização depende do estado de agregação da molécula. Os dielétricos são caracterizados pela habilidade de armazenar carga elétrica e resistir a um campo intenso, desde que seja menor que o campo de ruptura, onde há condução através da formação de segmentos filamentosos em polímeros. A

polarização dielétrica desenvolve-se devido à atuação de forças atômicas e moleculares. As cargas são levemente deslocadas devido à influência do campo elétrico externo. A polarização total pode ocorrer em função de quatro formas de deslocamento de cargas: o deslocamento eletrônico (pequenos dipolos gerados pelo campo aplicado), deslocamento iônico (geração de momentos de dipolos pelo deslocamento dos íons para a direção oposta do campo), orientação de dipolos permanentes (rotação dos dipolos permanentes na aplicação do campo, muito comum em polímeros) e deslocamento de cargas espaciais (devido à geração de cargas com a presença de impurezas ou devido à geometria irregular). A maioria dos dielétricos, a resistividade decresce com a temperatura. Os dielétricos lineares são paraelétricos e mostram uma relação linear entre a polarização e campo elétrico. Dielétricos ferroelétricos (não-lineares, exemplo, Titanato de Bário) possuem propriedades fortemente dependentes da temperatura, tensão e frequência.

Materiais ferroelétricos são definidos como um ‘dielétrico especial’ que apresenta uma polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo e reorientação com a inversão deste campo. Os materiais ferroelétricos apresentam polarização intrínseca, cujo módulo diminui com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura, uma estrutura ferroelétrica (polar) pode se transformar numa estrutura apolar, denominada fase paraelétrica. A temperatura da transição ferro-paraelétrica é conhecida como Temperatura de Curie (T_c).^[24] Quando o cristal é aquecido acima dessa temperatura o fenômeno da ferroeletricidade deixa de existir e a polarização espontânea é "destruída". Entretanto, a temperaturas abaixo de T_c e sem a aplicação de campo externo, existem regiões onde os dipolos têm a mesma direção, mas do ponto de vista macroscópico a polarização total é nula. Estas regiões são denominadas domínios ferroelétricos. Com a aplicação de um campo elétrico externo, os domínios tendem a assumir a mesma orientação espacial em relação ao campo elétrico aplicado, e quando o campo é removido grande parte dos domínios ferroelétricos tende a permanecer orientada.^[21]

A assinatura de um material ferroelétrico é o ciclo de histerese ferroelétrica, a qual caracteriza o comportamento elétrico do material em estudo. Quando um campo elétrico é aplicado e então removido, a polarização não retorna ao seu valor original.

Memórias ferroelétricas são dispositivos eletrônicos com capacidade de armazenar informações na forma de sinais elétricos, devido ao rearranjo dos átomos em sua estrutura com aplicação do campo elétrico externo. Por sua vez, domínios ferroelétricos são regiões cuja polarização é intrínseca e que podem ser alteradas em função de um campo elétrico externo. A direção da polarização (quantidade de carga elétrica na forma de dipolos elétricos)

armazenada em um dado volume de material pode ser controlada através de um campo elétrico e o arranjo formado é um bit de informação. O transistor opera como uma chave que permite que o dispositivo tenha *bit* 0 ou 1 a cada vez que o material recebe um pulso elétrico (o pulso altera o arranjo dos átomos na estrutura do material). Esse tipo de operação constitui a base de todo o processamento de dados em computadores.

O ciclo de histerese dos materiais ferroelétricos é análogo ao ciclo exibido pelos materiais ferromagnéticos. A Figura 10 apresenta o ciclo de histerese de capacitor ferroelétrico. Inicialmente o material apresenta os domínios orientados aleatoriamente. Quando o campo elétrico é aplicada de 0 para $+E_{cc}$ (*large field*) ocorre o alinhamento dos dipolos na direção do campo ate atingir a situação de saturação da polarização no ponto C. Aplicando-se um campo elétrico com polaridade oposta provoca-se uma nova reorientação dos dipolos elétricos até uma situação em que a polarização resultante se anule no ponto E. O campo elétrico necessário para que isso ocorra é denominado de campo coercitivo ou coercivo (E_c - *coercive field*). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até F, uma nova rotação dos dipolos ocorrerá alinhando-se nesta direção e conduzindo a uma nova situação de saturação, desta vez em sentido oposto. O ciclo da histerese é caracterizado pela magnitude da polarização remanescente no campo zero depois do estado de saturação, ponto D e A. Para gravar 1 ou 0 é necessário aplicar $+E_{cc}$ ou $-E_{cc}$, respectivamente, para ambos os eletrodos do capacitor ferroelétrico. [25,26]

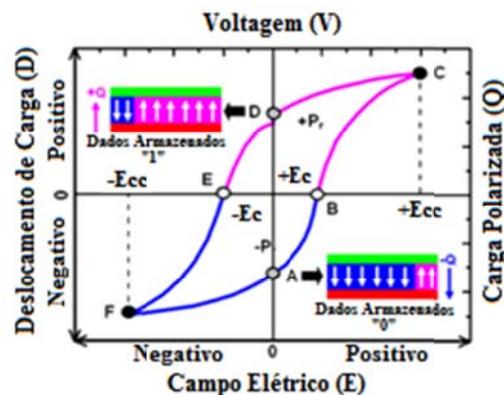


Figura 10: Ciclo de histerese e condições de polarização de um capacitor ferroelétrico. [25]

2.3.1 – Polímeros Ferroelétricos

Para um polímero ser considerado ferroelétrico, deve satisfazer alguns requisitos básicos como monômero polar, configuração cabeça-cauda (*head-to-tail*), conformação trans

(*all-trans*), propriedade de empacotamento de cadeia, morfologia cristalina, polarização e reorientação reversível. Na classe dos polímeros que apresentam propriedades ferroelétricas estão o Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF) e os copolímeros contendo Trifluoroetano (TrFE), o Nylon, o Poliacrilonitrilo (PAN) e o Polivinilideno Cianeto (PVDCN).^[25] Entre suas aplicações mais relevantes podemos citar os dispositivos de memória não voláteis e sensores. Um dos polímeros mais utilizados em dispositivos de memória é o copolímero P(VDF-TrFE), poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno), onde o VDF apresenta uma grande polarização espontânea (cerca de $0,1 \text{ C/m}^2$), excelente estabilidade de polarização e tempo curto de comutação.^[27,28] O PVDF, conhecido também como PVF_2 - Polifluoreto de vinilideno, cujo monômero de repetição é $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$, passou a ser bastante estudado depois da descoberta de propriedades ferroelétricas reportadas pela primeira vez em 1969.^[29]

Alguns polímeros apresentam processos de aprisionamento de cargas, tais como o P α MS (poli (α -metilestireno)) e o PVA (Polivinil álcool), sendo muito utilizado em OFETs. O nylon MDX6 possui uma estrutura amorfa, mas exibe histerese ferroelétrica. Uma grande variedade de polímeros isolantes apresenta tensão *threshold* (tensão limiar crítica que permite o fluxo de elétrons entre a fonte e o dreno) e efeitos de comutação de memória. Entre eles incluem: poliestireno (PS), polietileno (PE), polimetilmetacrilato (PMMA), poli(metacrilato de etila) (PEMA), poli(metacrilato de butila) (PBMA), poliacetileno (PA), poli(benzeno) (PB), polianilina (PANI), Poli(fluoreto de vinila) (PVF) e poliacrilonitrila (PAN), entre outros.^[25] A Figura 11 apresenta estruturas de alguns destes polímeros isolantes e ferroelétricos.

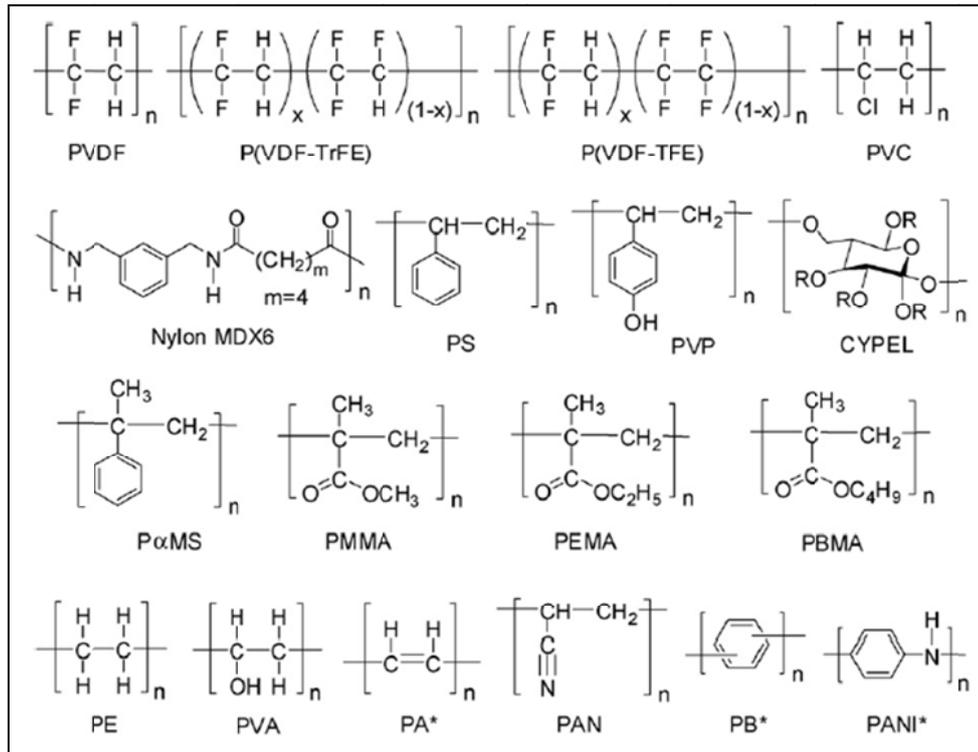


Figura 11: Estruturas moleculares de polímeros isolantes e ferroelétricos (* São conjugados, mas agem como isolantes).^[25]

2.4 – Tecnologia de Memória Polimérica Orgânica

Dispositivos de memória desempenham um importante papel nas tecnologias de informações como computadores, telefones e outros. Estas memórias são formadas por circuitos integrados a base de semicondutores, incluindo as memórias poliméricas orgânicas, que são baseadas na biestabilidade elétrica dos materiais decorrentes das mudanças em certas propriedades intrínsecas, como polaridade, fase, conformação e condutividade em resposta à aplicação de um campo elétrico.^[25] Memória eletrônica refere-se a um componente, dispositivo ou meio de gravação que mantém uma informação recuperável num intervalo de tempo. Tem resposta rápida, tamanho compacto e pode ser lida ou escrita quando conectada a uma unidade central de processamento. É diferente dos dispositivos de CD (*compact disc*) e DVD (*Digital Versatile Disc*), podendo ser classificada em duas categorias: memórias voláteis (VM) que necessitam de fornecimento de tensão para manter o armazenamento de informação e memórias não-voláteis (NVM) que mantêm a informação mesmo quando a tensão é desligada. O primeiro relato de memória eletrônica polimérica (MEP) foi em 1970 com a observação do chaveamento biestável em filmes poliméricos.^[25]

Um dispositivo de memória pode assumir dois estados: ‘0’ (desligado) e ‘1’ (ligado). Em uma memória regravável, estes dois estados podem ser gravados e apagados muitas vezes sem degradação da memória. Também existem as memórias de somente leitura onde a informação é gravada uma única vez e não pode ser mais alterada. Nas memórias orgânicas os estados ‘0’ e ‘1’ são baseados em diferentes estados de condutividade como resposta a uma tensão aplicada. Esta biestabilidade permite a geração de uma informação binária, onde o estado ‘*off*’ é a situação de condutividade baixa e o estado ‘*on*’ é a situação de condutividade alta. As informações são gravadas e apagadas alterando a condutividade elétrica do material orgânico. [25]

As curvas de histerese ferromagnéticas são altamente não-lineares e há pelo menos seis tipos, conforme mostra a Figura 12. O tipo 1 é uma histerese relativamente simétrica, sem limite nítido e NDR (Resistência Diferencial Negativa). Os tipos 2, 3 e 4 não apresentam NDR e em um limiar de tensão recua com polaridade oposta, no entanto o tipo 3 não mantém o estado ligado em zero volts e o tipo 4 não desliga novamente com nenhuma tensão aplicada, ou seja ele continua no estado “on” indefinidamente. O tipo 5 apresenta uma região de NDR na aplicação de uma tensão limiar, no entanto acima deste limiar há uma gama de tensão onde o NDR também pode ser observado. Pode ser desativado com um pulso de polaridade oposta e apresentar estados intermediários. O tipo 6 é totalmente coerente com o tipo 5 em uma escala limitada de tensão. A apresentação de limiar de comutação e NDR dependem da tensão em que a varredura começa. [30]

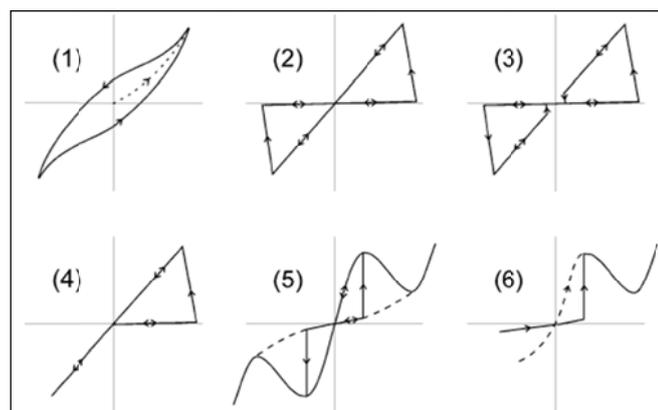


Figura 12: Esquema dos seis tipos de curvas de IxV de dispositivos de memória. [30]

Uma curva de histerese ferromagnética pode apresentar três estados: estável, metaestável e instável, segundo a Figura 13, sendo $k = \frac{\partial F}{\partial m} = H$, onde F é a energia livre de

Helmholtz e m é a magnetização. ^[31] A mudança do estado instável para o metaestável é instantâneo, já a passagem do estado metaestável para o estável é infinitamente lento.

A curva do tipo 1 da figura 12 apresenta um estado instável/metaestável do sistema (corrente não nula ao passar pela tensão de 0 volts). A segunda lei da termodinâmica enuncia que a entropia de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a aumentar com o tempo, até atingir um valor máximo, ou seja, a maximização da entropia requer uma minimização da energia o que leva ao estado estável (energia zero). No entanto dispositivos NVM (*nonvolatile memory*) têm operação nos estados metaestáveis e no tempo infinito estes materiais seriam inviáveis. Mas, por outro lado, considerando um tempo de vida da ordem da vida do ser humano (aproximadamente 80 anos), o material se mantém no estado metaestável, o que faz deles propício para sua aplicação em dispositivos eletrônicos, por exemplo, já que não é relevante a durabilidade destes dispositivos em tempos extremamente longos, maiores que 10 anos.

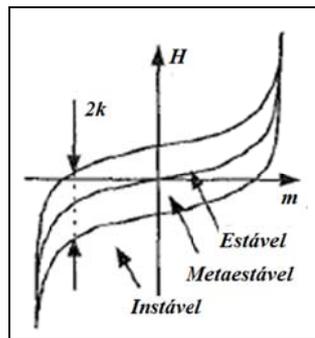


Figura 13: Curva de histerese com os três estados possíveis: estável, metaestável e instável. ^[31]

Geralmente os dispositivos de memória orgânicos apresentam uma estrutura tipo sanduíche, onde o material orgânico é depositado entre dois eletrodos sobre um substrato. A biestabilidade dos dispositivos de memória orgânico é demonstrada através da curva I-V (corrente versus tensão). Alguns materiais apresentam comportamento de NDR, onde a corrente diminui quando a tensão aplicada aumenta acima de um limite, fazendo com que a condutividade do material diminua dando origem a um novo estado. Através da curva de transferência ($I_{Dreno} \times V_{Gate}$) é possível identificar os parâmetros do dispositivo de memória, como a tensão limiar V_{th} (*threshold voltage*), valor da mobilidade (μ) e a razão entre as correntes dos estados on e off (I_{on}/I_{off}). A tensão de escrita é sempre maior que V_{th} e a tensão de leitura menor que V_{th} . ^[25,32-34]

O mecanismo de condução elétrica em polímeros é muito complexo comparado com os materiais inorgânicos. Como a maioria dos polímeros apresenta uma estrutura amorfa, a condução não pode ser explicada adequadamente com base na teoria de banda dos cristais, no entanto é feito uma aproximação desta teoria para a explicação nestas estruturas amorfas. Contudo, suas bandas de energia são mal definidas com níveis discretos, produzindo estados localizados para o aprisionamento de portadores de cargas. Estes estados localizados surgem devido a fatores como: cruzamentos entre cadeias, interação das extremidades das cadeias, interfaces cristalino/amorfo e presença de impurezas no material.^[25] Até hoje não se sabe ao certo quais os mecanismos responsáveis pelo fenômeno de memória em alguns polímeros. Emissão Schottky, emissão termiônica, SCLC (*space charge-limited current*), corrente por tunelamento, condução iônica, condução via *hoping*, e condução via impureza, têm sido propostos para explicar o processo de condução em polímeros.^[25] O primeiro dispositivo desta classe foi estudado por Ma et al^[35] onde o mecanismo proposto para a variação da condutividade foi o preenchimento de armadilhas (mecanismo de aprisionamento – *charge trapping*) dentro do filme polimérico quando o campo elétrico crítico é aplicado. Existe também o mecanismo de condução pela formação de filamentos condutores ricos em carbono criados pela pirólise do polímero na aplicação de um campo elétrico alto causando um aquecimento por efeito Joule.^[25] Efeitos de memória também foram observados em filmes poliméricos com nanopartículas metálicas ou semicondutoras, agindo como armadilhas de cargas, onde o transporte pode ocorrer através da matriz polimérica ou por tunelamento entre as nanopartículas.^[25,32]

As incertezas no mecanismo de operação de memórias orgânicas contribuem para que estes dispositivos ainda sejam considerados inadequados para aplicação como NVM. Existem dois mecanismos que ocasionam a perda de dados nos dispositivos: despolarização devido à quebra de interação dipolar e fuga de corrente nos filmes ferroelétricos.^[25] Alguns artigos demonstram a fabricação de dispositivo de memória baseado em nanopartículas com valores de I_{on}/I_{off} em torno de 10^3 a 10^6 .^[36-38]

2.5 – Transistores Orgânicos de Efeito de Campo – OFET

O transistor é um dispositivo de três terminais, utilizado para controlar corrente elétrica (Figura 14). Um sinal variável aplicado ao terminal de porta controla eletricamente o sinal dos outros dois terminais, sendo um deles comum com a porta. As duas aplicações mais

usadas para o transistor são a de amplificação e de chaveamento. Existem dois tipos de transistor: o transistor de junção bipolar (transistor bipolar) e o transistor de efeito de campo (dispositivo unipolar), abreviadamente FET. O termo bipolar é devido ao funcionamento baseado em dois tipos de cargas (elétrons e lacunas), enquanto que unipolar é devido apenas um tipo de carga (elétrons ou lacunas). A grande diferença dos dois tipos de transistor é que, enquanto nos bipolares o sinal de saída é controlado por uma corrente de entrada, nos FETs é controlado por uma tensão de entrada. Este último pode ser de três tipos: o de junção (JFET), o de metal-semicondutor (MESFET) e o de porta isolada (MOSFET).^[3]

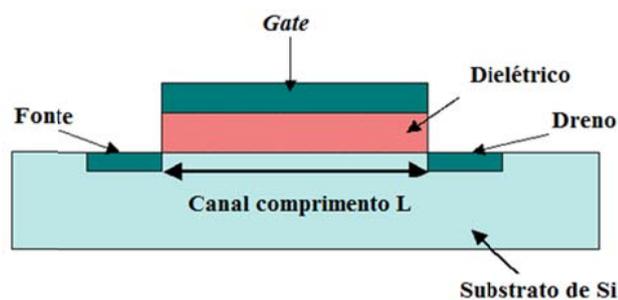


Figura 14: Esquema do Transistor de Efeito de Campo.

Sinais de rádio ou TV recebidos por uma antena são tão fracos que não têm potência suficiente para fazer funcionar um alto-falante ou um tubo de imagens de TV, por exemplo. Por isso é necessário amplificar este sinal fraco até que ele tenha potência suficiente para aplicações práticas.

O termo efeito de campo do FET está relacionado com o parâmetro de controle ser o campo elétrico externo através da junção (o qual está associado a uma tensão).^[3] Nos EUA, o primeiro JFET (*Junction Field Effect Transistor*) foi fabricado em 1960 pela companhia Teledyne. A Figura 15(a) mostra um exemplo de JFET, onde a porta é uma região p, enquanto que a fonte e o dreno são regiões n. Por isso, um JFET é parecido com dois diodos. A porta e a fonte constituem um dos diodos, e a porta e o dreno constitui o outro. Os elétrons livres na região n difundem através da junção e se recombinam com as lacunas na região p. O resultado é a formação da camada de depleção como mostra a Figura 15(a). A barreira de potencial é $\sim 0,7V$ na temperatura de $25^{\circ}C$ para o transistor bipolar de Silício. Quando os elétrons circulam da fonte para o dreno, eles têm de passar através do estreito canal entre as camadas de depleção. Quanto mais negativa for a tensão da porta, mais apertado o canal se torna. Ou seja, a tensão da porta pode controlar a corrente através do canal: quanto mais negativa a tensão da porta, menor a corrente entre a fonte e o dreno^[5]. A polarização reversa (porta-

fonte) de um dispositivo JFET como mostra a Figura 15(b), ocasiona a existência de uma pequeníssima corrente reversa no terminal da porta (aproximadamente zero). Isso quer dizer que o dispositivo tem uma resistência de entrada muito alta (centenas de megaohms). A corrente de dreno máxima de saída do FET ocorre quando a tensão porta-fonte é zero (porta curto-circuitada).

A curva característica de um FET é a medida da corrente no dreno (I_D) em função da tensão aplicada V_D (tensão aplicada no dreno), quando $V_G = 0$ volt (tensão aplicada na porta). O dispositivo apresenta uma região inicial de polarização das junções, seguida de um patamar estável, ou de saturação. A corrente de saturação observada nestas condições é um dos parâmetros importantes na modelagem do comportamento de um FET. Outro parâmetro importante é a tensão de saturação V_C (*pinch off*), que é a tensão associada ao "estreitamento" do canal de condução.^[39]

A Figura 15(c) ilustra as curvas características de um JFET em função de V_G . O inverso da resistência do canal de um dispositivo JFET, sem as regiões de depleção é conhecido como G_0 , que é a condutância dada pela Equação 3:

$$G_0 = \frac{1}{R} = \frac{\sigma 2Da}{L} = \frac{2eN\mu Da}{L} \quad (\text{Equação 3}),$$

onde R é a resistência do canal, σ é a condutividade e D é a profundidade, a é a metade da largura, L é o comprimento do canal, N é a concentração de impurezas e μ é a mobilidade. A tensão de *pinch off* (V_C), também conhecida como valor crítico de V_D , faz com que o canal seja obstruído ($|I_D| \sim 0$).^[39] O valor de V_C é dado pela Equação 4:

$$V_C = \frac{eNa^2}{2\epsilon} \quad (\text{Equação 4}),$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material.^[39]

Para a situação onde a tensão de dreno é baixa, isto é $V_D \ll V_C$, temos que $I_D \simeq G_0 V_D$. Esta região é conhecida como região linear, como mostra a Figura 15(c), e está relacionada à resistência do canal onde o transistor funciona como um resistor controlado por tensão, ou chave, conforme a aplicação. Vemos que $|I_D|$ atinge o máximo exatamente quando $V_D = V_C$ para $V_G = 0$, onde temos $I_{D\text{sat}} \simeq G_0 V_C/3$. Esta região é conhecida como região de saturação como se pode observar na Figura 15(c), onde a corrente de dreno é controlada pela tensão V_G ,

e quase não varia com a tensão V_D .^[39] A tensão que reduz a corrente de dreno a zero é conhecida como tensão de corte (V_{Goff}) e é igual, em módulo, a tensão de *pinch-off*.

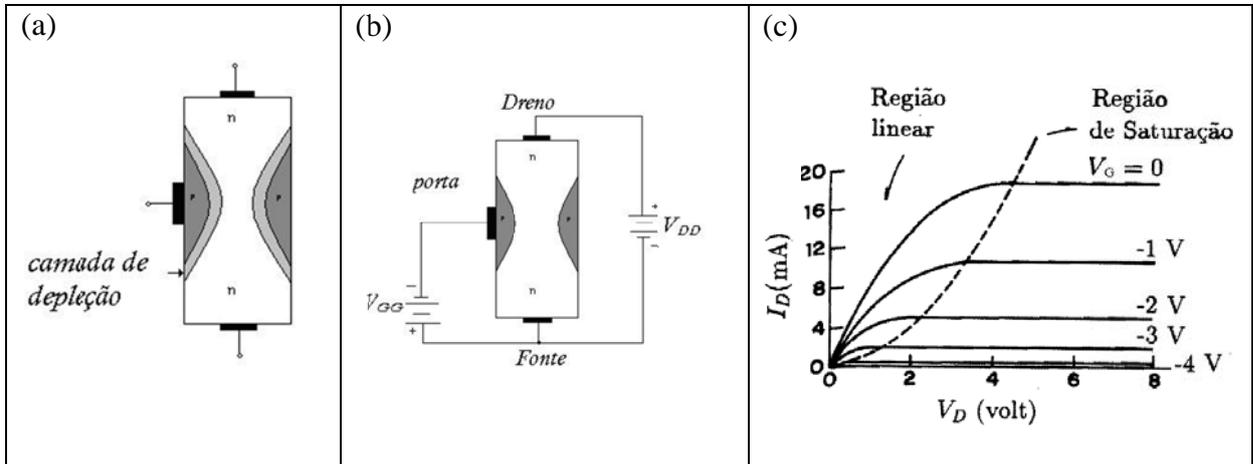


Figura 15: (a) JFET de porta simples; (b) polarização reversa e (c) curva característica de JFET.^[39]

2.5.1 – Dispositivos OFETs

O transistor de efeito de campo orgânico foi relatado pela primeira vez por Koezuka e colaboradores em 1987 utilizando um polímero composto por moléculas de tiofeno (polímero conjugado).^[40] Alguns grupos de pesquisas tem demonstrado efeito de memória em OFETs utilizando polímeros ferroelétricos e polímeros eletretos (eletrização temporária).^[41-46] Para dispositivos de memória polimérica é necessário dois requisitos básicos: camada dielétrica e camada semicondutora, sendo este ultimo requisito um material polimérico. Através do processo de armazenamento de cargas e os métodos de polarização na camada dielétrica ou interfaces, os OFETs podem ser divididos em três categorias: (i) memória OFET porta flutuante, (ii) memória OFET aprisionamento de cargas e (iii) memória OFET ferroelétrica, como mostra a Figura 16.^[25]

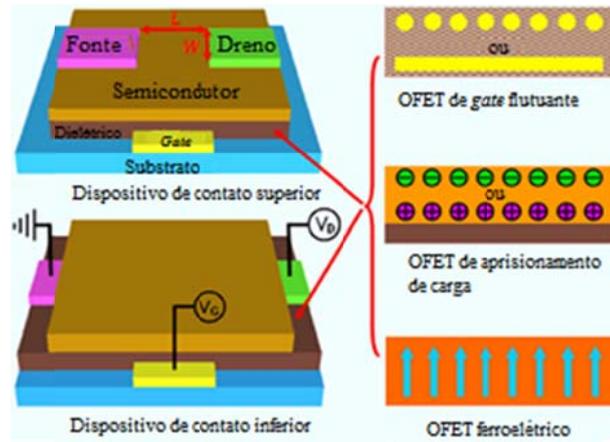


Figura 16: Configuração OFETs: (a) dispositivo com contato superior; (b) dispositivo com contato na base; (c) OFET com porta flutuante; (d) OFET com aprisionamento de cargas e (e) OFET ferroelétrico.^[25]

Nos OFETs com porta flutuante as cargas são armazenadas na camada semicondutora e é envolvida por um dielétrico. A camada dielétrica entre a porta flutuante e o semicondutor deve ser muito fina com campo elétrico alto suficiente para permitir a injeção de cargas na direção da porta flutuante. Já a camada dielétrica entre a porta flutuante e o eletrodo da porta tem que ser grossa o suficiente para evitar descarga quando o V_G é removido. A porta flutuante pode ser contínua (polisilício) ou discreta (nanopartículas de Si, Au e outras nanopartículas metálicas).^[25] O primeiro relato da utilização de porta flutuante em dispositivos de memória foi em 1967 por Kahng e Sze.^[47]

Nos OFETs de aprisionamento de cargas o armazenamento de cargas acontece na camada dielétrica através da propriedade de eletretos. O primeiro relato de aprisionamento de cargas em OFET foi em 2002 por Hatz et al.^[41] Os polímeros hidrofóbicos (insolúveis em água) apresentam melhor desempenho para armazenamento de cargas, no entanto o PVA (eletreto polimérico hidrofílico solúvel em água) tem sido bastante usado para aprisionamento de carga.^[46,48,49] Duas das características dos OFETs são memória reversível e melhor desempenho devido ao acúmulo de carga na interface semicondutor/dielétrico.^[25]

Nos OFETs ferroelétricos o isolante é composto por material ferroelétrico. Estas memórias são conhecidas como FeFET. O efeito de memória surge devido ao acúmulo de carga no canal semicondutor através do processo de polarização do ferroelétrico.^[50] Os FeFETs inorgânicos (utilizando, por exemplo PZT - titanato zirconato de chumbo) apresentam problemas de injeção e aprisionamento de cargas na camada ferroelétrica ocasionando uma despolarização quando o campo é desligado.^[51] Surge então a necessidade

de inserir uma camada de isolante separando o ferroelétrico e o semiconductor. Já os FeFETs poliméricos (ex. P(VDF-TrFe)) não necessitam desta camada extra, pois é um isolante com um *bandgap* largo. Relatos de pesquisadores que utilizaram FeFETs orgânicos podem ser analisados nas referências 52 e 53.

2.6 – Eletroquímica – Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica é muito utilizada para o estudo do mecanismo de transporte de carga em materiais, sendo necessária a realização da medida em uma célula de três eletrodos: o de trabalho, o contra-eletródo e o de referência. Consiste na aplicação de um potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho e a corrente é medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo. Esta informação é então traçada na forma de um gráfico de corrente *versus* potencial. Com a variação temporal do potencial é possível observar a resposta eletroquímica do material que fornece a região onde ocorrem os processos de oxidação (perda de elétrons) e redução (incorporação de elétrons). As propriedades eletroquímicas permitem a análise do caráter isolante e condutor dos materiais.^[54,55] Como exemplo podemos analisar uma curva de voltametria cíclica de Ravi et al.^[56], no qual os materiais analisados foram o TiO₂ (Dióxido de titânio) e Mn (manganês) dopado com TiO₂ depositados na forma de filme fino sobre substrato de ITO (índio óxido de estanho) e imerso em solução de PBS (solução salina tamponada com fosfato). Os picos de oxidação e de redução para o TiO₂ dopado com Mn são aproximadamente 0,6V e 0,3V, respectivamente, tal como está indicado na figura 17.

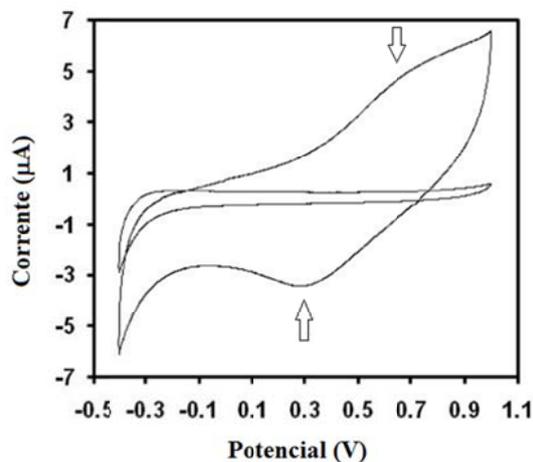


Figura 17: Voltametria cíclica do TiO₂ e TiO₂ dopado com Mn sobre substrato de ITO.^[56]

“Os homens jamais fazem o mal tão completamente e com tanta alegria como quando o fazem a partir de uma convicção religiosa.”
Blaise Pascal.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados para obtenção das amostras, juntamente com as técnicas experimentais empregadas para caracterizações. Os dispositivos foram construídos utilizando a nova proposta de arquitetura do tipo JFET em duas dimensões. Foram fabricados três dispositivos com camada ativa diferentes. Os materiais utilizados foram os polímeros PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃, com o intuito de investigar as propriedades elétricas de cada um.

3.1 – Síntese do PSS-Na

Uma das formas de obter o PSS-Na (poliestireno sulfonato de sódio) é pela sulfonação do poliestireno (PS). O PSS-Na é um polieletrólito que pode ser facilmente sulfonado devido à sua capacidade de sofrer substituições eletrofílicas nos anéis benzênicos ligados à cadeia polimérica.^[1,2] Neste trabalho foi utilizado uma solução com concentração $c = 0,15$ mol/L contendo 0,309 g de PSS-Na adquirido da empresa Aldrich (código 243051) e 10 mL de água ultra-pura. A Figura 18 apresenta a estrutura química do PSS-Na.

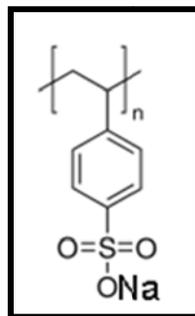


Figura 18: Estrutura química do PSS-Na.

3.2 – Síntese do PSS-H

O PSS-H (poliestireno sulfonato ácido) é obtido através da conversão do PSS-Na para forma ácida através de uma resina de troca iônica, a Amberlite IRA-120, também adquirida da Aldrich (código 770). Utilizamos 70 g (gramas) de Amberlite IRA-120, a qual foi colocada em um funil Squibb de vidro e lavada com água ultra-pura. Passamos lentamente pela coluna 500 mL de ácido clorídrico com concentração $c = 5 \text{ mol/L}$ com uma velocidade de aproximadamente 1 ml/min. Essa solução foi obtida misturando 246 mL de HCl com 254 mL de água ultra-pura. A passagem da solução de HCl na coluna de resina faz com que esta se torne carregada com íons H^+ . Foi preparado uma solução de 2,58 g de PSS-Na em 25 mL de água ultra-pura e passada pela coluna de resina. Neste processo a carga H^+ substitui o Na^+ tornando o PSS-Na em PSS-H. A solução final foi recolhida com o PH entre 1 e 4. A Figura 19 apresenta a foto da coluna de troca iônica (Figura 19(a)) e a forma estrutural do PSS-H (Figura 19(b)). Na Equação 1 é apresentada a reação química do PSS-H. A concentração utilizada foi 0,15 mol/L.

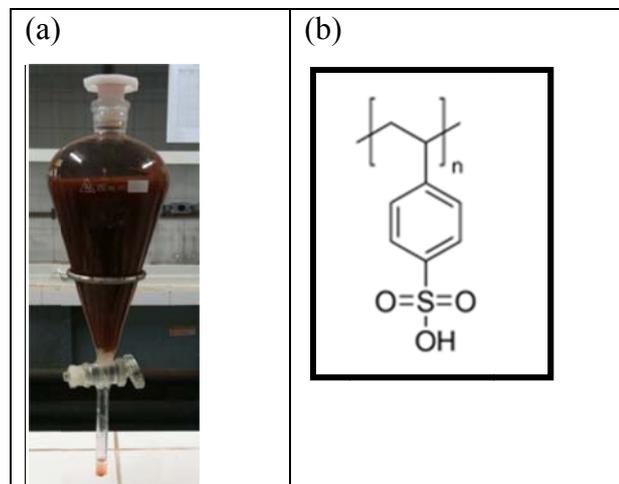
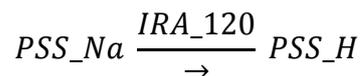


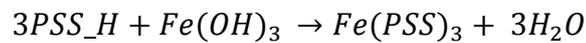
Figura 19: (a) Foto da coluna da troca iônica e (b) forma estrutural do PSS-H.



Equação química 1. Reação química do PSS-H.

3.3 – Síntese do $\text{Fe}(\text{PSS})_3$

Para sintetizar o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ foi necessário primeiramente sintetizar o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido de ferro III) a partir do cloreto de ferro (FeCl_3) misturando 0,338 g de FeCl_3 com 0,15 g de NaOH em 25 mL de água ultra-pura. Quando ocorreu a mistura de FeCl_3 com NaOH o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitou, o qual foi filtrado com 150 mL de uma solução de NaOH com concentração 10^{-6} mol/l e 150 mL de água ultra-pura, para eliminação do excesso de NaCl no $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Em 25 mL de PSS-H adicionamos 0,00835 g de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sendo que todos os valores das massas utilizadas foram otimizados. A Equação 2 mostra a síntese química utilizada para obter o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$.



Equação química 2. Rota da síntese do $\text{Fe}(\text{PSS})_3$.

3.4 – Layout do Fe - JFET

Para o processo de fabricação do dispositivo utilizamos eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) sobre substrato de vidro. A Figura 20(a) apresenta o modelo do layout utilizado neste trabalho. A idéia do layout é reproduzir o de um JFET, como mostra a Figura 20(b), no entanto, em duas dimensões.

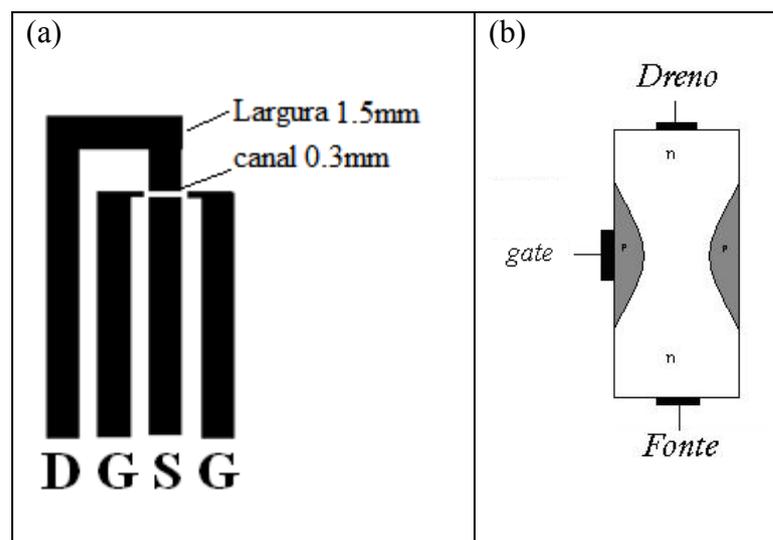


Figura 20: (a) Layout do dispositivo com largura dos eletrodos de 1,5mm e canal de 0,3mm, onde D é o dreno (*drain*), S é a fonte (*source*) e G é a porta (*gate*) e (b) esquema de um JFET.^[3]

O eletrodo de óxido de estanho (TO) possui estabilidade química, baixa rugosidade, alta condutividade elétrica e transparência para a faixa do espectro visível, o que os torna bastante interessante para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. O filme de óxido de estanho é depositado sobre substratos de vidro do tipo BK7 e podem ser fabricados com óxido de estanho puro ou dopado com Flúor (FTO), conferindo uma maior condutividade ao material.^[4] Escolhemos o substrato de FTO devido a sua maior condutividade para este trabalho, produzido pela empresa Flexitec, com dimensão de 18 x 18 x 1 mm e resistência entre 10-20 Ω/cm^2 e espessura da camada condutora de 450 nm, aliado à facilidade de corrosão, apresentado abaixo, e transparência na região do visível caso seja necessário realizar caracterizações ópticas.

3.5 – Confecção dos eletrodos e preparação das amostras

O processo de preparação do dispositivo iniciou-se desenhando o layout dos eletrodos através de um software apropriado para desenho vetorial. O processo de transferência do layout para o substrato de FTO foi feito da seguinte forma: inicialmente o desenho é impresso em alta resolução em um papel *transfer* e colocado sobre o substrato de FTO como mostrado na Figura 21(a), previamente lavado e seco. A lavagem foi feita somente com detergente neutro e água ultra-pura. A transferência é processada com o auxílio de uma prensa HT3020 da Ferragini Design, mostrada na Figura 21(b), previamente aquecida a 180° Celsius, onde o FTO + *transfer* ficam voltados para cima. Assim após um tempo de impressão de ~ 2 min, com cuidado, o substrato deve ser retirado imediatamente. É importante observar que a pressão é ajustada manualmente. Em seguida, sobre o substrato foi passado uma pasta contendo 0,4580 g de zinco em 0,5 mL de água ultra-pura, que serve como catalisador do ácido clorídrico que irá corroer o FTO onde não está protegido pela tinta. Logo após, mergulhou-se o substrato com a pasta de zinco no ácido clorídrico de concentração 1 mol/L por cerca de 30s (segundos) para a corrosão do FTO desprotegido da tinta. Após este procedimento, o substrato passou por um processo de lavagem utilizando acetona para retirar o restante de tinta.

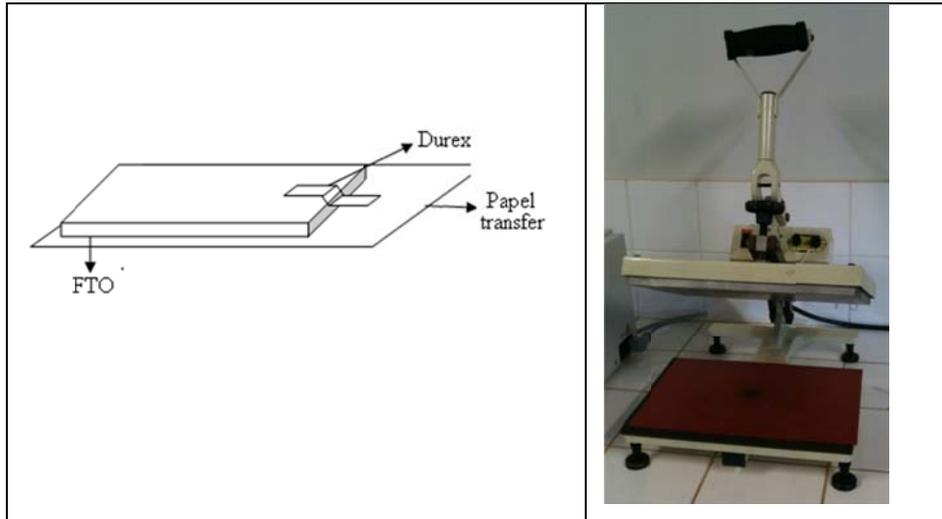


Figura 21: (a) Esquema da transferência do layout do dispositivo para o FTO e (b) prensa utilizada.

Após a transferência do layout para o FTO e a lavagem do substrato, os contatos elétricos foram feitos utilizando fios de cobre, cola de prata condutora (*Electrolube*) e cola araldite. Na base de cada eletrodo é colado um fio de cobre niquelado utilizando a cola de prata. Logo após utilizamos a cola araldite para cobrir os contatos elétricos com o intuito de proteção e prevenir qualquer rompimento dos contatos. A Figura 22 mostra o processo de fabricação dos contatos elétricos (Figura 22(a)) e a foto do dispositivo pronto (Figura 22(b)). Uma vez preparados os eletrodos, os dispositivos foram limpos com detergente, água ultra-pura e álcool isopropílico. Os filmes poliméricos foram depositados sobre o canal pela técnica *casting*.

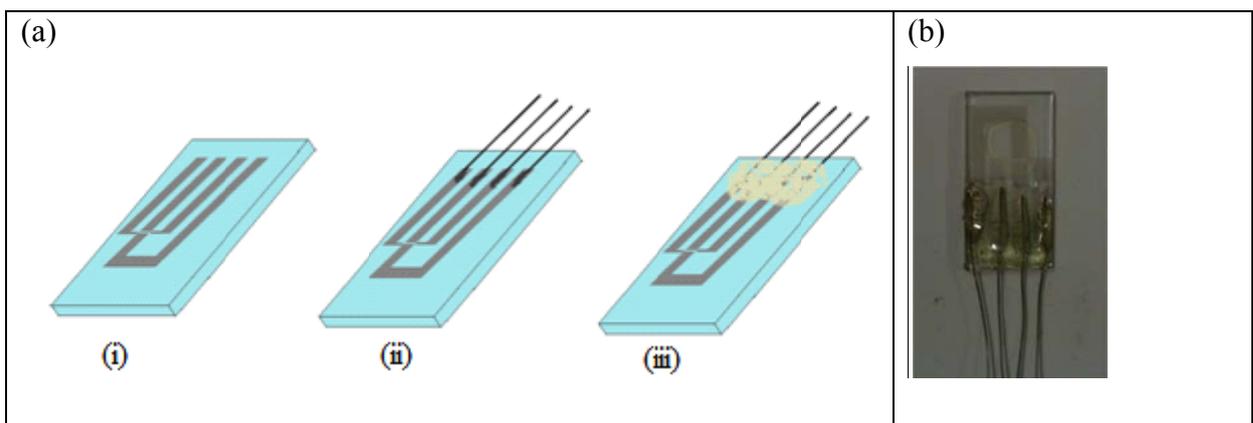


Figura 22: (a) Processo de fabricação dos contatos elétricos: (i) substrato de vidro com os eletrodos de FTO, (ii) fixação dos fios de cobre utilizando cola de prata e (iii) revestimento dos contatos utilizando cola araldite. (b) Foto do dispositivo pronto.

3.6 – Técnica de deposição *casting*

As amostras foram obtidas utilizando a técnica *Casting* com o volume de aproximadamente 10 μL . Essa técnica é o processo de formação de filmes poliméricos mais simples apresentado na literatura.^[5] Consiste no gotejamento e espalhamento da solução polimérica sobre um substrato utilizando uma micropipeta. Em seguida a amostra é colocada na estufa a vácuo, onde é evaporado o solvente formando um filme sobre a superfície do substrato. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento (depende do material). Este método não é eficiente na construção de filmes muito finos devido a não uniformidade, alto grau de desordem estrutural e falta de controle de espessura ($>1\mu\text{m}$). O procedimento da técnica *casting* é representado na Figura 23.

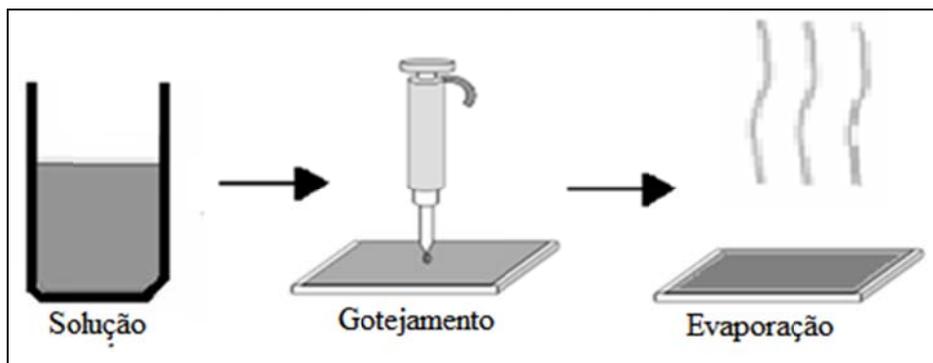


Figura 23: Representação esquemática da técnica *casting* para a preparação de filmes poliméricos.

3.7 – Caracterização elétrica dos dispositivos

A caracterização elétrica dos dispositivos foi feita a partir das medidas de curvas de corrente em função da tensão (I-V), transferência, medidas de estabilidade e curvas de I-V variando a temperatura. Para a maioria das curvas foi utilizado o potenciostato CompactStat da IVIUM Technologies, o qual tem o limite de tensão de entrada de $\pm 4\text{ V}$ e com um faixa de corrente de $\pm 10\text{ nA}$ a $\pm 10\text{ mA}$ e resistência interna $> 1000\text{ G}\Omega$. Para as medidas aplicando tensão de *gate* utilizamos juntamente com o potenciostato uma fonte programável Keithley 2410-C. Esta fonte permite aplicação de tensão de até $\pm 1100\text{ V}$ e corrente na faixa de $\pm 10\text{ pA}$ a $\pm 1,05\text{ A}$. A Figura 24 apresenta as fotos dos equipamentos utilizados na caracterização elétrica das amostras.

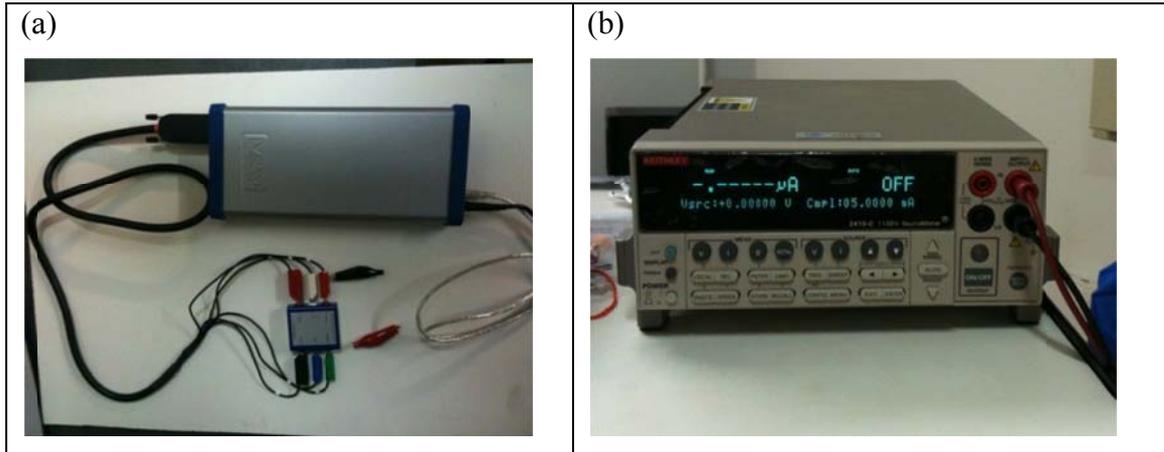


Figura 24: (a) Potenciostato IVIUM CompacStat e (b) Keithley 2410-C.

Foram realizadas medidas de corrente *versus* tempo (I-t) para a análise da estabilização elétrica do material. Através dessa curva pode-se calcular o melhor valor da velocidade de varredura para as medidas elétricas. Realizamos também medidas de I-V fazendo 4 ciclos dentro de um intervalo de -1,5 V a 1,5 V. Foram feitas medidas para obtenção da curva de saída, na qual a corrente entre o dreno e a fonte (I_D) é medida em função da tensão entre o dreno e a fonte (V_D), enquanto a tensão entre o *gate* e a fonte (V_G) é mantida constante para diferentes valores. A tensão no eletrodo do *gate* é reversamente polarizado. O circuito esquemático utilizado é mostrado na Figura 25.

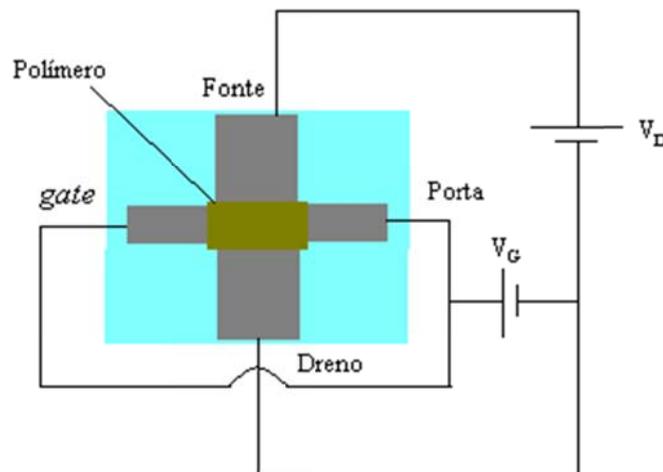


Figura 25: Circuito esquemático utilizado para caracterizações elétricas dos dispositivos.

As curvas de transferência, na qual a tensão V_D é mantida constante enquanto a corrente I_D é medida em função da tensão V_G , foram realizadas com V_D baixo e no modo de saturação. As curvas de estabilidade para os estados *on* e *off* foram realizadas pela medição da

corrente I_D em função do tempo durante 1 hora com a tensão V_D mantida constante e $V_G \cong 0$ V. Esta medida é realizada logo após a aplicação de V_G para o estado *on* e para o estado *off*.

Também foi realizada uma análise dos parâmetros da superfície, no qual utilizamos um interferômetro óptico a laser marca “UBM, modelo Microfocus Expert IV”. A amostra utilizada na análise destes parâmetros é esquematizado na forma de capacitor de placas paralelas como ilustra a Figura 26. A Figura 27(a) mostra a foto do equipamento utilizado na medida de interferometria. A Figura 27(b) mostra o medidor LRC HIOKI 3532-50 utilizado para medir a capacitância de cada amostra.

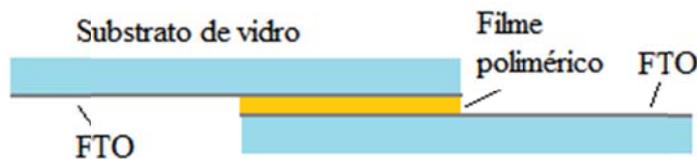


Figura 26: Esquema dos capacitores poliméricos.

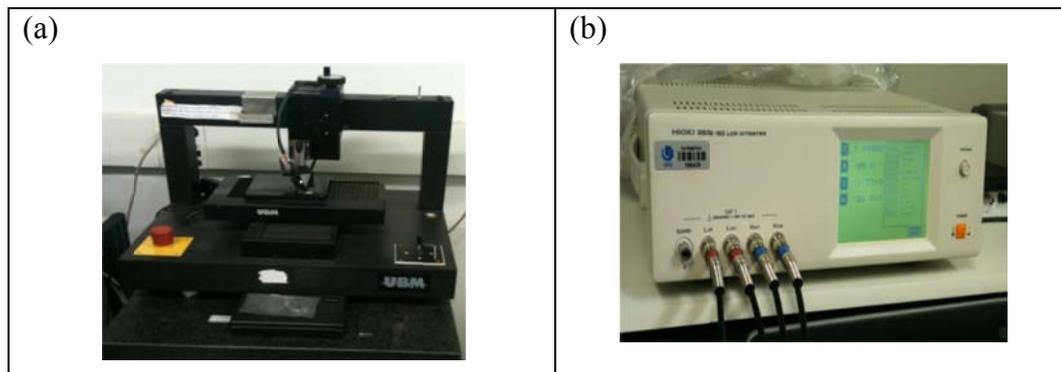


Figura 27: (a) Interferômetro UBM, modelo Microfocus Expert IV e (b) medidor LRC HIOKI modelo 3532-50.

Medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas utilizando um gerador de funções Agilent 33220A, um amplificador de alta tensão Trek 610E e um osciloscópio digital AGILENT MSOX2014A, sendo que o sinal medido no osciloscópio foi registrado por um computador. O sinal aplicado na amostra foi um sinal senoidal com frequência de 1 Hz. A amostra foi imersa em óleo mineral para evitar descargas elétricas por faiscamento. A Figura 28 apresenta a foto do equipamento utilizado. Nestas medidas foi utilizado o mesmo layout da Figura 20, no entanto com eletrodos de ouro evaporados sobre substratos de poliimida (material altamente isolante e flexível).

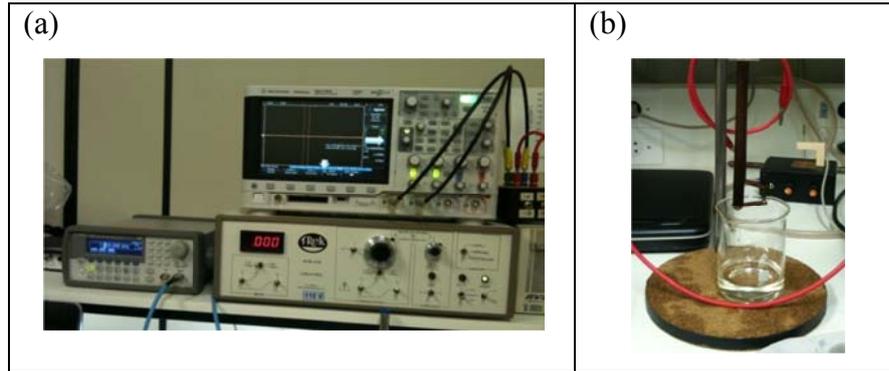


Figura 28: (a) Gerador de funções AGILENT, Amplificador TREK 610E e Osciloscópio AGILENT e (b) porta amostra.

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando soluções de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$. Nestas medidas utilizamos o potenciostato IVIUM CompacStat, uma célula eletroquímica, FTO como eletrodo trabalho, platina como contra-eleto do e prata cloreto de prata como referência. A Figura 29 mostra a foto da célula eletroquímica utilizada.



Figura 29: Célula eletroquímica utilizada na medida de voltametria cíclica em solução.

“A falsidade tem uma infinidade de combinações, mas a verdade só tem um modo de ser.”
Jean-Jacques Rousseau.

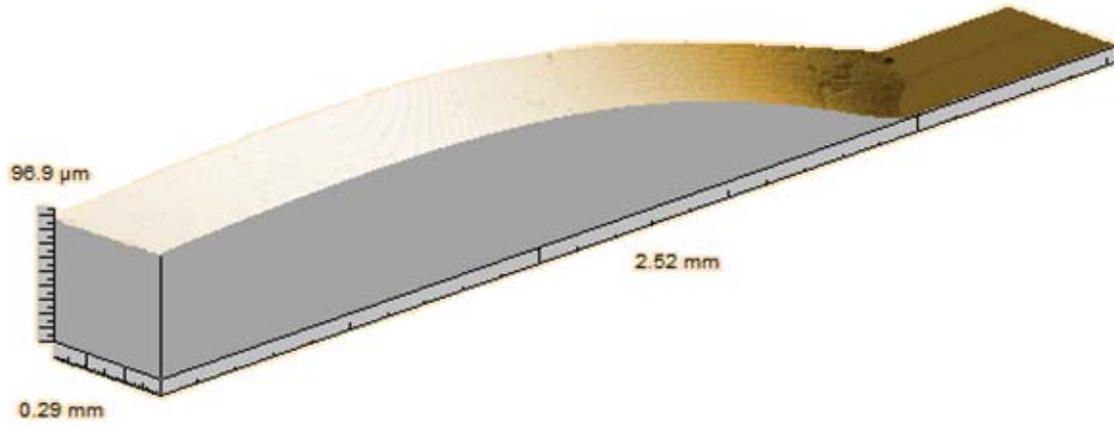
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados das caracterizações elétricas das amostras de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃ utilizando substrato de FTO.

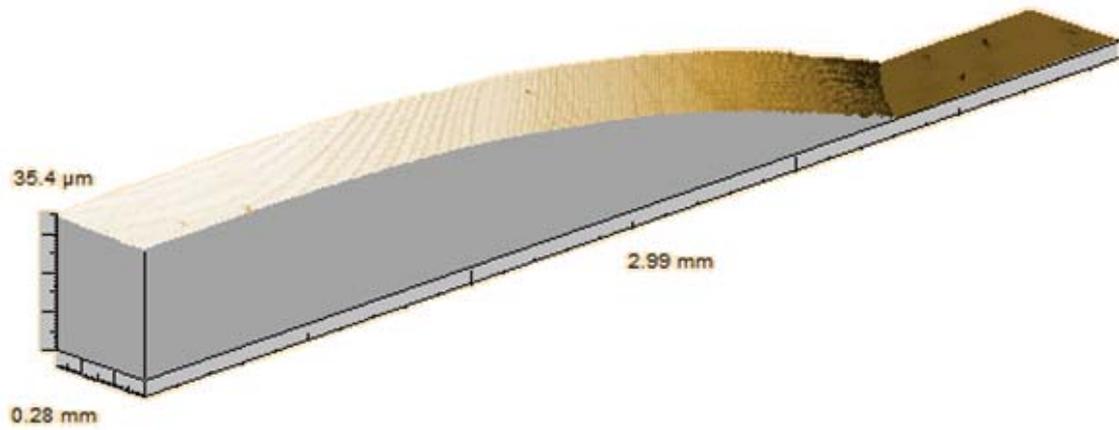
4.1 – Medidas de Interferometria e determinação da capacitância dos Filmes PSS-NA, PSS-H e Fe(PSS)₃

Com o objetivo de determinar a capacitância de cada material foram produzidas amostras espessas. A espessura de cada filme foi determinada através da técnica de interferometria. Obtivemos os parâmetros de rugosidade S_a e de espessura (d) dos filmes, os quais estão apresentados na Tabela 2. Todas as amostras apresentaram rugosidade superficial aproximadamente iguais com valores de $\sim 2,6 \mu\text{m}$, o que demonstra a formação de uma superfície uniforme como se pode observar nas imagens de topografia superficial 3D na Figura 30, sendo a parte mais escura o FTO e a parte mais clara o filme da amostra. A Figura 31 apresenta os gráficos de perfil de cada amostra, onde é possível determinar a espessura das mesmas. A amostra de PSS-Na apresentou uma espessura maior que as outras amostras, seguida da amostra de Fe(PSS)₃ e do PSS-H. Para cada amostra foi utilizado a mesma quantidade de solução (30 μL) espalhado em um substrato de FTO, resultando em espessuras diferentes devido à técnica utilizada, *casting*, pela qual não se tem controle de espessura. As amostras utilizadas neste processo foram as construídas segundo o layout da Figura 26.

(a)



(b)



(c)

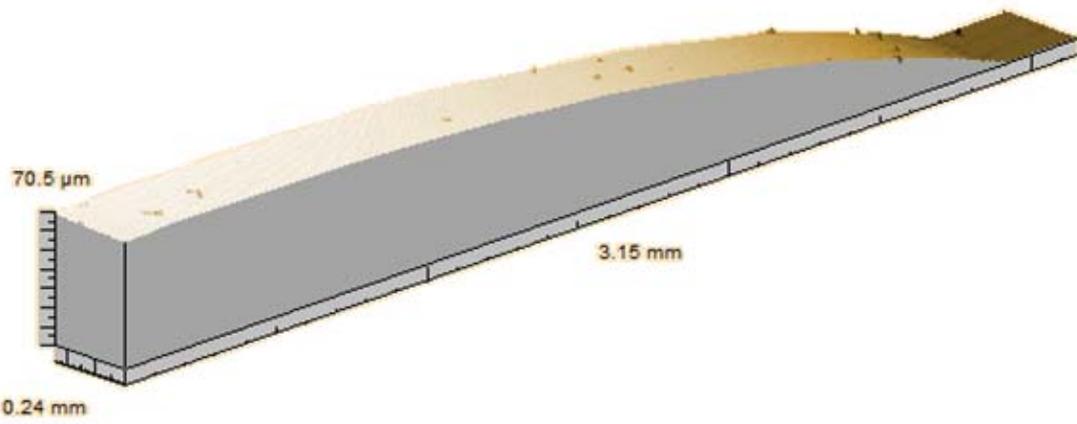
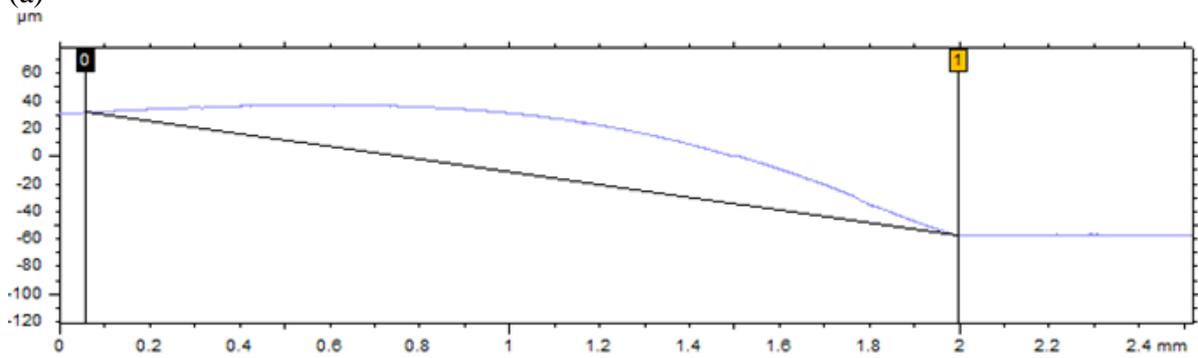


Figura 30: Imagens de Interferometria a laser das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS)₃.

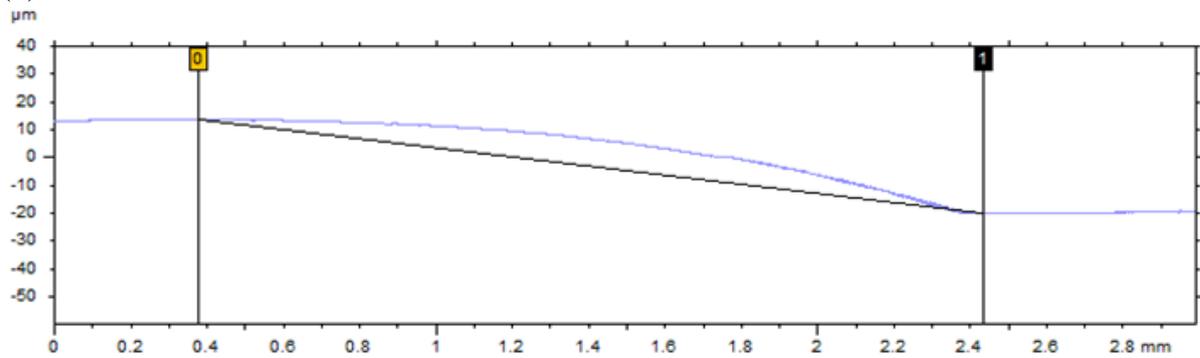
(a)



Distância Horizontal: 1,94 mm

Variação na altura: -89,2 μm

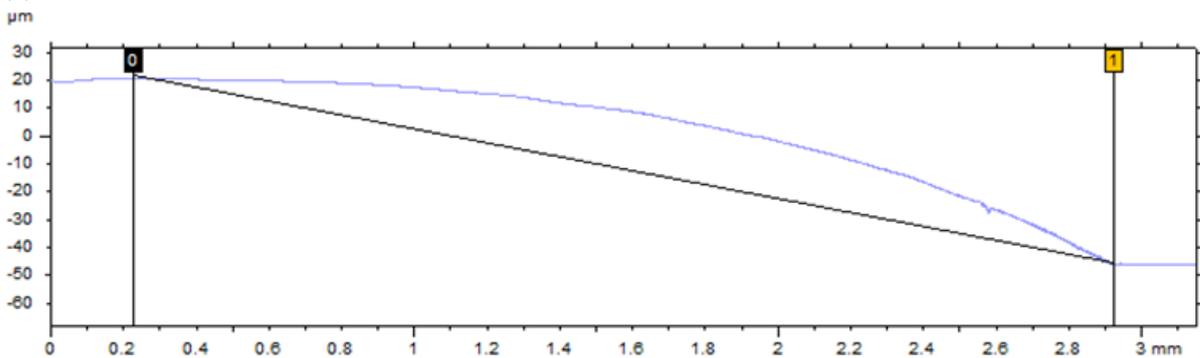
(b)



Distância Horizontal: 2,06mm

Variação na altura: -34,1 μm

(c)



Distância Horizontal: 2,69mm

Variação na altura: -67 μm Figura 31: Gráficos de perfil das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS)₃.

A Tabela 2 apresenta resumidamente os valores dos parâmetros de rugosidade superficial e espessura de cada amostra.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros de rugosidade superficial e espessura dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃.

Amostras	Sa(μm)	Espessura (μm)
PSS-Na	2,98	89,2
PSS-H	2,29	34,1
Fe(PSS) ₃	2,57	67

A capacitância das amostras foi determinada utilizando o medidor LCR HIOKI 3532-50 e os valores estão dispostos na Tabela 3 juntamente com os valores da área de todas as amostras onde foram depositadas num layout de capacitor de placas planas e paralelas entre dois substratos de FTO. A amostra de PSS-Na apresentou um valor de capacitância da ordem de 1000 vezes menor que as outras amostras, o que lhe confere uma menor capacidade de armazenamento de carga comparando com o PSS-H e Fe(PSS)₃.

Sabendo a espessura d , a área A e o valor da capacitância C dos filmes, foi possível calcular a constante dielétrica relativa (permissividade relativa ϵ_d) de cada material utilizando a expressão $C = \epsilon_d \epsilon_0 \frac{A}{d}$, sendo o valor de ϵ_0 a permissividade do vácuo e igual a $8,854 \times 10^{-12}$ F/m. Os valores calculados de ϵ_d estão dispostos na Tabela 3. Note que a permissividade relativa do Fe(PSS)₃ aumenta cerca de 2 ordens de grandeza em relação ao PSS-Na e 1 ordem de grandeza em relação ao PSS-H. Um dos valores mais altos relatado na literatura é o do PVDF, de $\sim 13,5$,^[1] o que é compatível com o valor da amostra de PSS-Na; já as amostras de PSS-H e Fe(PSS)₃ apresentaram valores bem mais altos.

A literatura^[2] relata que o polímero dielétrico poliestireno (PS) apresenta uma capacitância de $23,02$ nF/cm². Pode-se concluir que o íon Na⁺ na cadeia do PSS faz com que a capacitância diminua três ordens de grandeza. Com a troca do íon Na⁺ pelo H⁺ a capacitância é próxima do valor do PS e com a inserção de íons de Fe³⁺ a capacitância apresenta um pequeno aumento. Comparando com o copolímero P(VDF-TrFE) (70:30), o qual apresenta uma capacitância de $88,54$ nF/cm², podemos observar que os valores das amostras de PSS-H e Fe(PSS)₃ apresentam valores relativamente baixos, no entanto melhores que outros materiais como o PVA (poli(vinil álcool)), que apresenta um valor de $17,71$ nF/cm².

Tabela 3 - Valores da área, capacitância e constante dielétrica relativa dos filmes de PSS-Na, PSS-H e

Fe(PSS) ₃ .				
Amostras	Área (cm ²)	C (nF)	C (nF/cm ²)	ϵ_d
PSS-Na	1,401	257 x 10 ⁻³	0,183	18,481
PSS-H	1,313	28	21,325	821,312
Fe(PSS) ₃	1,402	36	25,677	1943,076

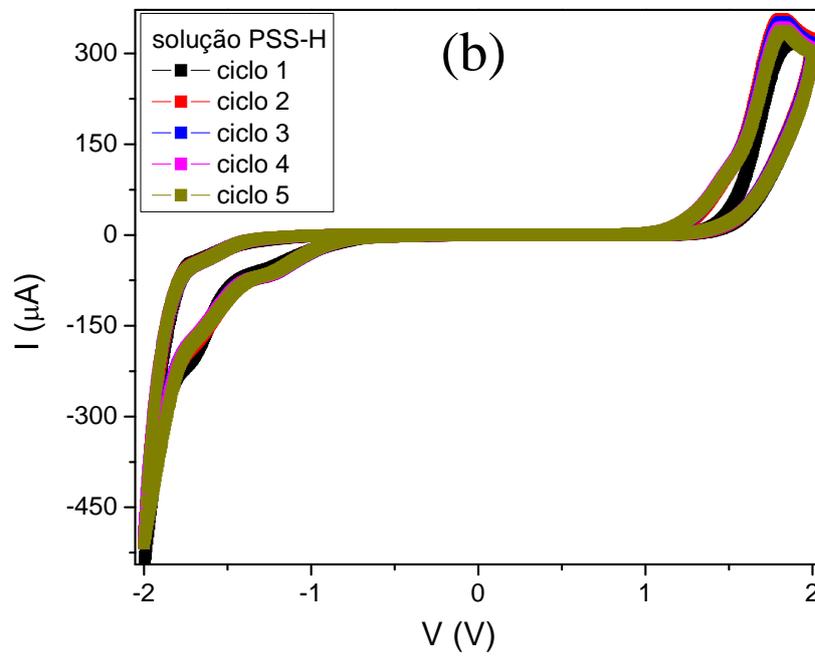
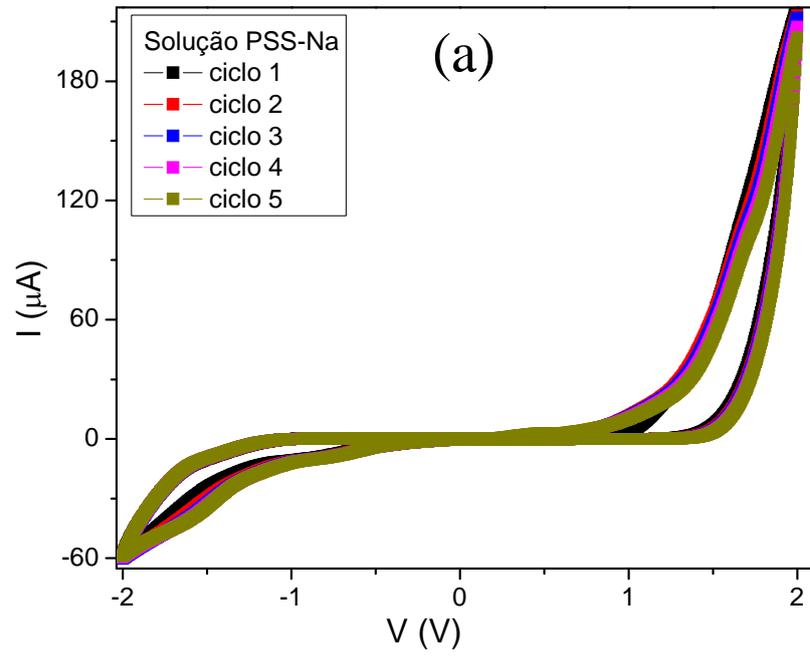
4.2 – Curvas de voltametria cíclica, Histerese ferroelétrica, I vs t e I vs V dos dispositivos de PSS-NA, PSS-H e Fe(PSS)₃

O artigo de Qi-Dan Ling e colaboradores^[21] relata uma ampla variedade de polímeros que têm sido abordados na literatura por apresentarem comportamento de biestabilidade e de memória. Entre estes materiais está o poliestireno (PS). Contudo, a presença de grupos laterais na cadeia principal do PS pode ocasionar mudanças em seu comportamento elétrico, por exemplo.

Nas Figuras 32(a), 32(b) e 32(c) são apresentadas as curvas de voltametria cíclica em solução de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃, respectivamente. Através destas curvas é possível obter informações sobre os potenciais de oxidação e redução de cada material. Note que o PSS-Na é oxidado com potencial acima de 1 V, enquanto que o potencial de redução é próximo de -1 V. O PSS-H é oxidado com potenciais acima de 1,2 volts, enquanto que sua redução ocorre para potenciais inferiores a -0,6 V. O Fe(PSS)₃ possui um pico de oxidação em -0,98 V e um pico de redução em -1,43 V, no entanto pode ser novamente oxidado para potencial acima de 1,65 V e reduzido para potenciais inferiores a -1,6 V. Teste de estabilidade do polímero foi feito através de varreduras repetidas na faixa de potencial 2,0 V a -2,0 V, com o intuito de se obter valores dos potenciais de oxidação e redução com uma melhor precisão. A Tabela 4 apresenta resumidamente os valores dos potenciais de oxidação e redução de cada amostra.

Tabela 4 - Valores dos potenciais de oxidação e redução das soluções de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃.

Solução	Potencial de Oxidação (V)	Potencial de Redução (V)
PSS-Na	> 1	~-1
PSS-H	>1,2	<-0,6
Fe(PSS) ₃	-0,98 >1,65	-1,43 <-1,6



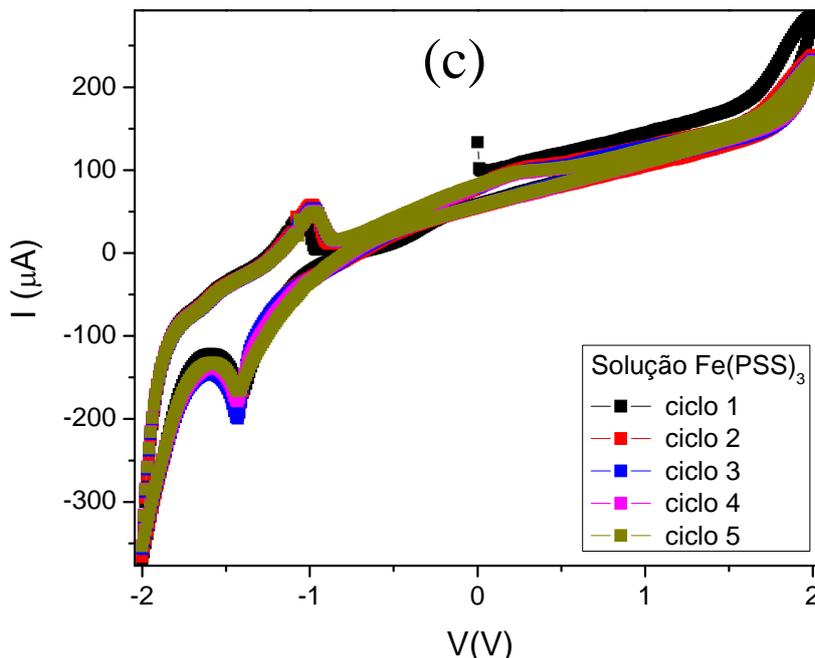
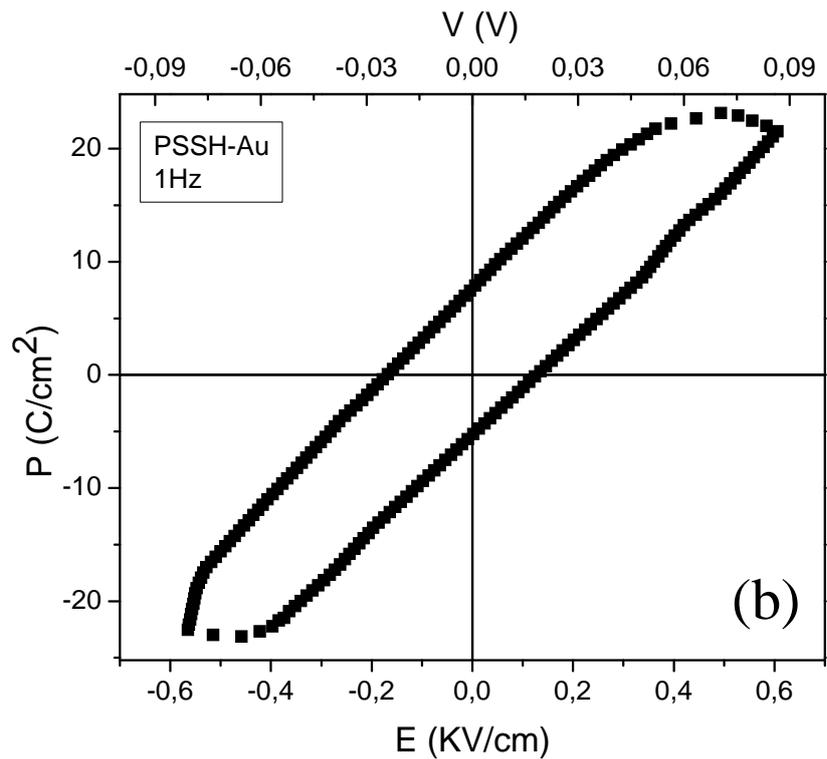
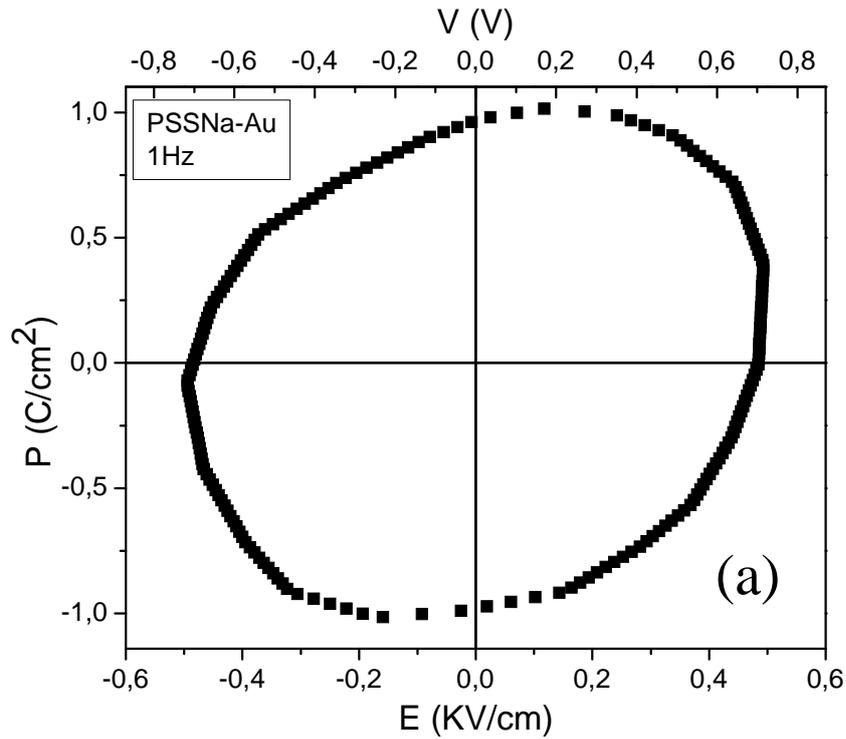


Figura 32: Curvas de voltametria cíclica em solução das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS)_3 .

As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas apenas para a análise de efeito de polarização. A Figura 33 apresenta ciclos de histerese ferroelétrica obtidos em filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)_3 , respectivamente. O filme de PSS-Na não apresentou ciclo de histerese. A propriedade ferroelétrica do PS não foi possível de ser observada provavelmente devido à presença de íons de Na^+ em sua estrutura, apresentando assim somente a propriedade de condução iônica. Os filmes de PSS-H e Fe(PSS)_3 apresentaram curvas mais características de materiais ferroelétricos. O campo elétrico (E_{cc}) necessário para a saturação do processo de alinhamento dos dipolos elétricos da amostra de PSS-H foi -0,56 e 0,61 KV/cm, enquanto que para o Fe(PSS)_3 foi -0,65 e 0,67 KV/cm. Nestas Figuras pode-se observar também os parâmetros de polarização remanescente (P_r) e o campo coercitivo (E_c), sendo, respectivamente os valores para os quais o campo elétrico aplicado e a polarização se anulam. Os parâmetros ferroelétricos obtidos para o filme de PSS-H foram $P_r = 7,4 \text{ C/cm}^2$ e $P_r = -5,2 \text{ C/cm}^2$ com uma voltagem coerciva de $V_c = -0,025 \text{ V}$, correspondente ao campo coercivo $E_c = -0,17 \text{ KV/cm}$, e $V_c = 0,018 \text{ V}$ correspondente ao campo coercivo $E_c = 0,12 \text{ KV/cm}$, respectivamente. Para o filme de Fe(PSS)_3 , os parâmetros ferroelétricos obtidos foram $P_r = 13,18 \text{ C/cm}^2$ e $P_r = -11,62 \text{ C/cm}^2$ com uma voltagem coerciva de $V_c = -0,039 \text{ V}$,

correspondente ao campo coercivo $E_c = -0,26$ KV/cm, e $V_c = 0,035$ V correspondente ao campo coercivo $E_c = 0,24$ KV/cm, respectivamente. Na Tabela 5 estão apresentados resumidamente os valores do campo de saturação do alinhamento dos dipolos elétricos E_{cc} , campo coercivo E_c e polarização remanescente das amostras.



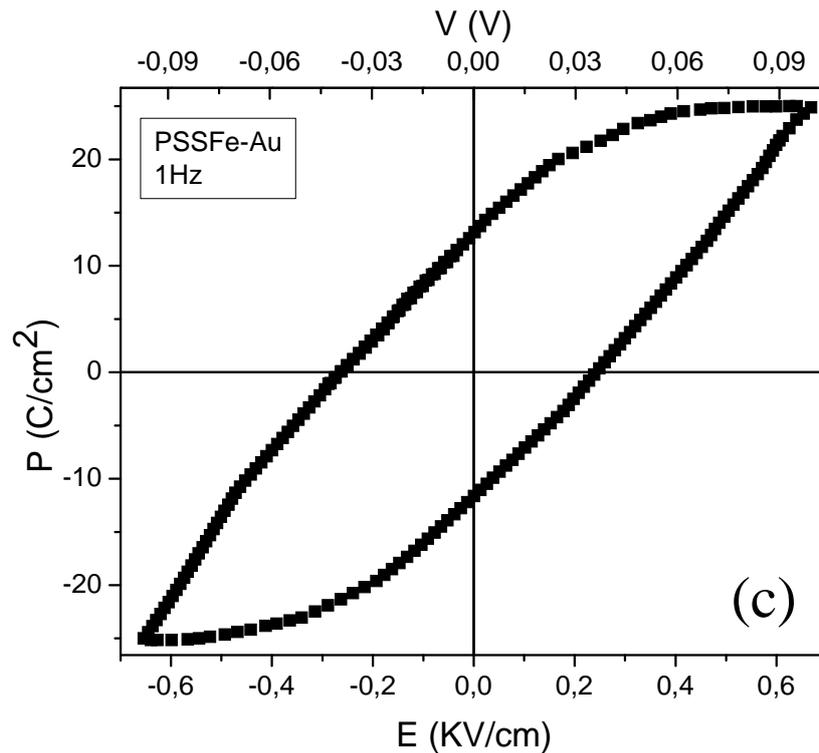


Figura 33: Ciclos de Histerese Ferroelétrica (P vs E) das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) $\text{Fe}(\text{PSS})_3$.

Tabela 5 - Valores do campo de saturação de alinhamento dos dipolos E_{cc} , campo coercivo E_c e polarização remanescente dos filmes de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$, utilizando eletrodo de ouro.

Amostras	- E_{cc} (KV/cm)	+ E_{cc} (KV/cm)	- E_c (KV/cm)	+ E_c (KV/cm)	+Pr (C/cm ²)	-Pr (C/cm ²)
PSS-Na	-	-	-	-	-	-
PSS-H	-0,56	0,61	-0,17	0,12	7,4	-5,2
$\text{Fe}(\text{PSS})_3$	-0,65	0,67	-0,26	0,24	13,18	-11,62

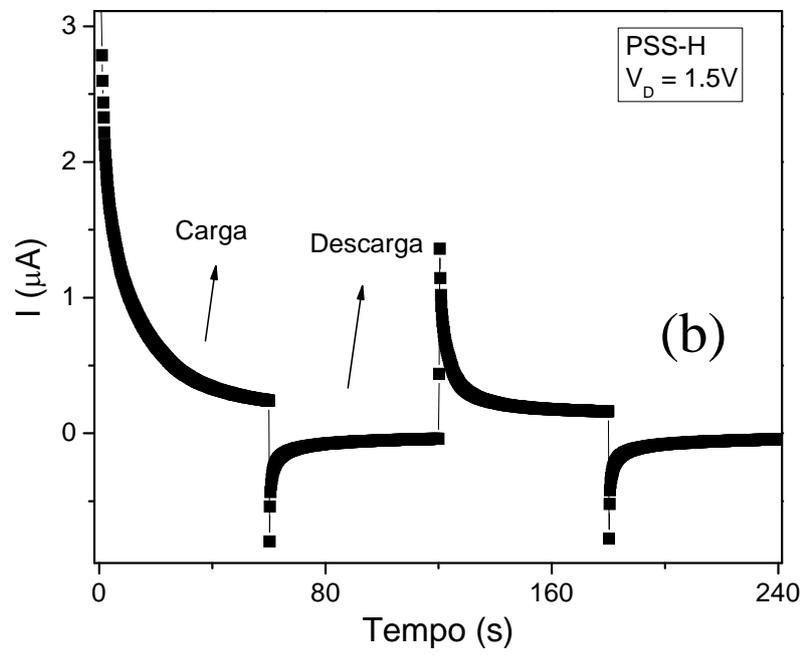
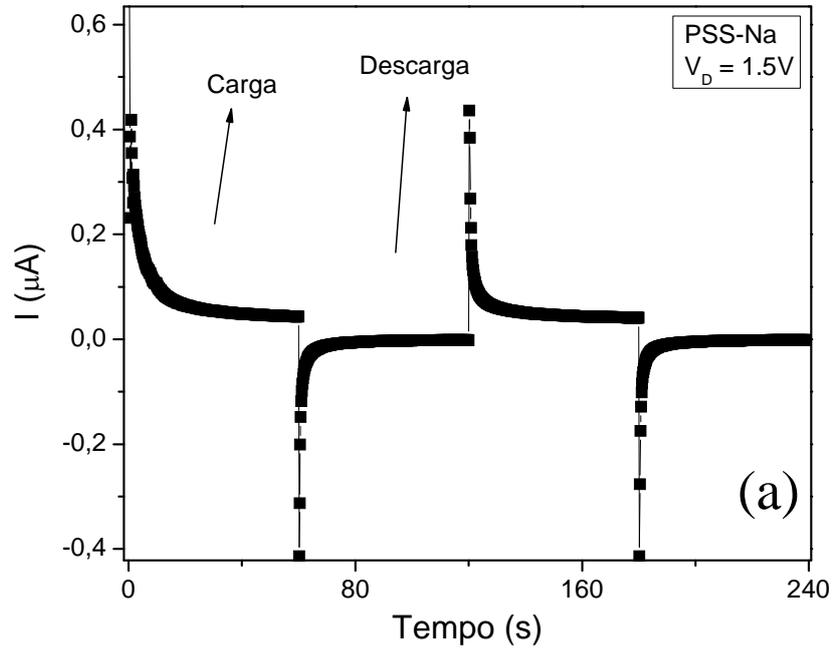
O livro *Ferroelectrics -Physical Effects* (Mickael Lallart)^[3] relata que as propriedades ferroelétricas estão relacionadas com as concentrações de átomos de hidrogênio na estrutura do material. Se a concentração de H está acima de um dado valor crítico, ocorre uma diminuição dos parâmetros devido a degradações do material ocasionadas pelo excesso destes átomos na estrutura. Entretanto, para pequenas quantidades de H ocorre o contrário: há um aumento dos parâmetros, melhorando as propriedades ferroelétricas. Pode-se observar este fenômeno para as amostras deste trabalho, onde ao fazer a troca iônica de PSS-Na para o PSS-H, este último apresentou uma curva mais característica para ferroelétricos. Ao substituí o H^+ pelo Fe^{3+} observamos um aumento na polarização remanescente, ou seja, a inserção dos íons

de Fe^{3+} diminuiu a concentração de H ao longo da cadeia do PSS melhorando as propriedades ferroelétricas. Pode-se também observar que a diferença das propriedades ferroelétricas das amostras são resultados da diferença da eletronegatividade entre o sódio, hidrogênio e ferro, os quais apresentam valores de Pauling de 0,93, 2,2 e 1,83, respectivamente. Quanto mais eletronegativo, mais elétrons são atraídos, ocasionando uma polarização no material.

A literatura ^[4] apresenta medidas de histerese para capacitores ferroelétricos a base de P(VDF-TrFE) a baixas frequências (1 Hz) e espessura de ~154 nm, as quais demonstraram uma polarização remanescente de $6,9 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$, com uma voltagem coerciva de 6,7 V correspondente ao campo coercivo 440 KV/cm. Note que as amostras analisadas neste trabalho apresentaram campo coercivo três ordens de grandeza menor e uma polarização remanescente seis ordens de grandeza maior. Ou seja, as amostras apresentaram bons parâmetros ferroelétricos, comparado com a literatura.

Para as medidas de I vs t , J vs E e de transferência, foram utilizadas as amostras de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ em estado sólido na forma de filme sobre FTO, com layout apresentado na Figura 20(a) do capítulo anterior.

As Figuras 34(a), 34(b) e 34(c) apresentam as curvas de corrente *versus* tempo das amostras de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$, respectivamente. Pode-se observar que o tempo de relaxação da corrente tem um valor aproximadamente de 30 segundos para todas as amostras. A partir destes dados adotamos uma velocidade de varredura de 0,003 V/s, padrão para todas as medidas, o que nos garante que o valor da corrente adquirido nas medições é um valor de corrente no regime estável dos sistemas.



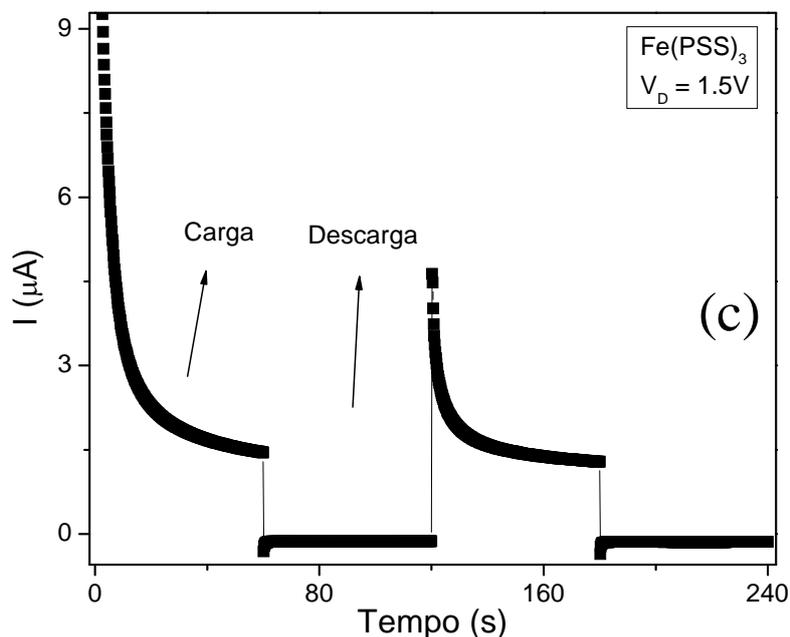


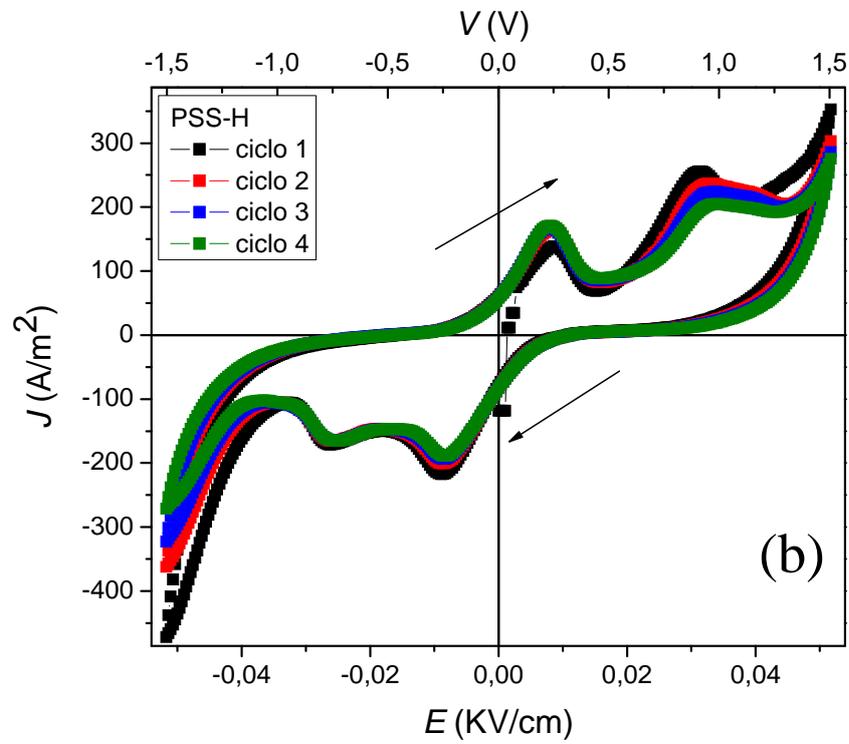
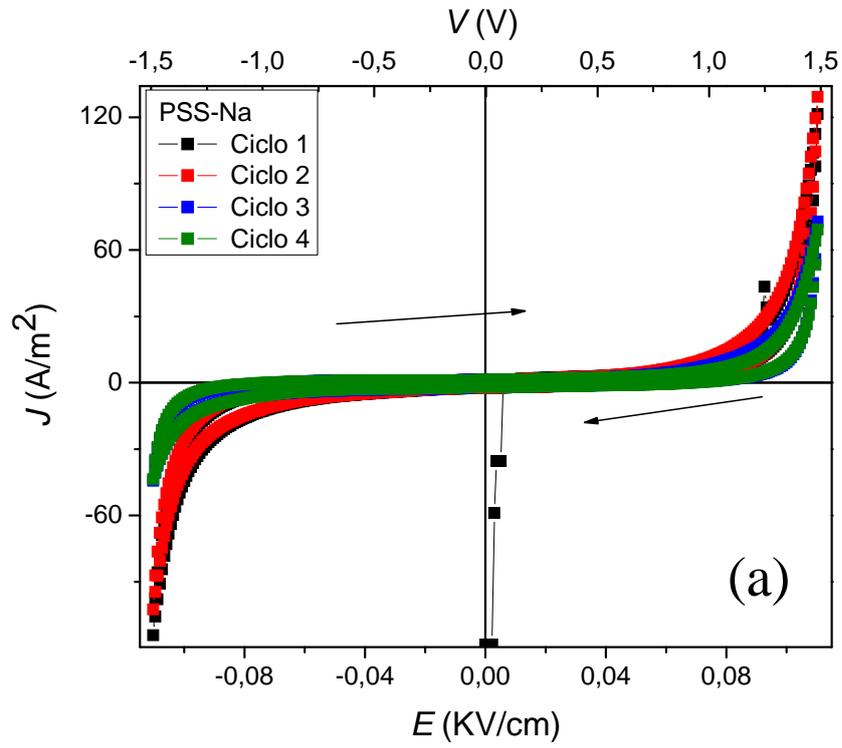
Figura 34: Curvas de I vs t das amostras (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) $\text{Fe}(\text{PSS})_3$.

As medidas de densidade de corrente versus campo foram realizadas no intervalo de $\pm 1,5$ e $\pm 2,0$ volts. Nas Figuras 35(a), 35(b) e 35(c) são apresentadas as curvas de densidade de corrente em função do campo (J vs E) dos filmes de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$, respectivamente. Segundo a literatura o PS possui propriedades ferroelétricas, como já foi dito anteriormente, contudo, pode-se observar para o PSS-Na a curva é bastante semelhante a observada em solução (Figura 32(a)). Neste caso, os grupos laterais contendo o íon Na dificultam a formação de domínios de dipolos na estrutura do material durante o processo de formação do filme. Devido a este fato não aparecem picos de polarização nas curvas, como já era esperado, pois esta amostra não apresentou propriedades ferroelétricas nas curvas de histerese (Figura 33(a)). Há uma inclinação crescente da corrente para os campos acima de $0,06$ KV/cm e inferiores a $-0,06$ KV/cm devido aos potenciais de oxidação e redução do material mostrado na Figura 32(a).

Nas curvas J vs E do filme de PSS-H, nota-se o aparecimento de dois picos simétricos para voltagem de $\pm 0,23$ V e em $+0,93$ V e $-0,77$ V. Os dois primeiros picos (voltagem $\pm 0,23$ V) aparecem devido à orientação dos dipolos formados durante o processamento dos filmes. Estes picos não aparecem nas curvas de voltametria em solução (Figura 32(b)), o que se pode concluir que este processo é um comportamento de estado sólido. A curva apresenta

regiões de NDR (*Negative Differential Resistance*) na aplicação de uma tensão limiar, onde a corrente elétrica diminui com o aumento do campo elétrico ($\sim \pm 0,31$ V). A corrente aumenta com a voltagem aplicada até atingir o estado *on* (ligado), logo após aparece a região de NDR. Com o aumento do potencial a corrente volta a crescer até atingir o segundo pico. O aparecimento dos picos em $+0,93$ V e $-0,77$ V são devidos aos processos de oxidação e redução do PSS-H, pois são próximos dos potenciais observados na Figura 32(b). Artigos demonstram que a formação dos dipolos e o aumento da polarização remanescente estão associados com o resultado das ligações dos hidrogênios, ocasionando um rearranjo estrutural.^[3,5] O íon H^+ no grupo lateral da cadeia principal do PSS interage com outros íons H^+ através de ligações do tipo ponte de hidrogênio, formando domínios na estrutura do material no processo de formação do filme.

Para o filme de $Fe(PSS)_3$ observamos o aparecimento de picos em $-0,3$ V e $0,2$ V devido a orientações de dipolos presentes na estrutura (Figura 35(c)), estes picos são processos de estado sólido, pois não aparecem nas curvas de voltametria em solução (Figura 32(c)). Para potenciais positivos aparece uma região onde a corrente cresce exponencialmente devido a processos de oxidação, pois esta região é próxima do potencial de oxidação do material. Há também o aparecimento de regiões de NDR ($\sim \pm 0,4$ V). A intensidade do pico que aparece para potenciais positivos é maior que o pico que aparece para potenciais negativos, o que leva a pensar que PSS-H dopado com Fe^{3+} é mais propício a orientação para potenciais positivos. Um segundo pico é observado em $-1,6$ V devido a processos de oxidação/redução, pois nesta região existem estes processos como se pode observar na Figura 32(c). Note que para a amostra de $Fe(PSS)_3$ foram observados picos de polarização com intensidade da ordem de 100 vezes maior em relação ao PSS-H, o que já era esperado pois o $Fe(PSS)_3$ apresenta melhor comportamento ferroelétrico, como se pode observar na Figura 33.



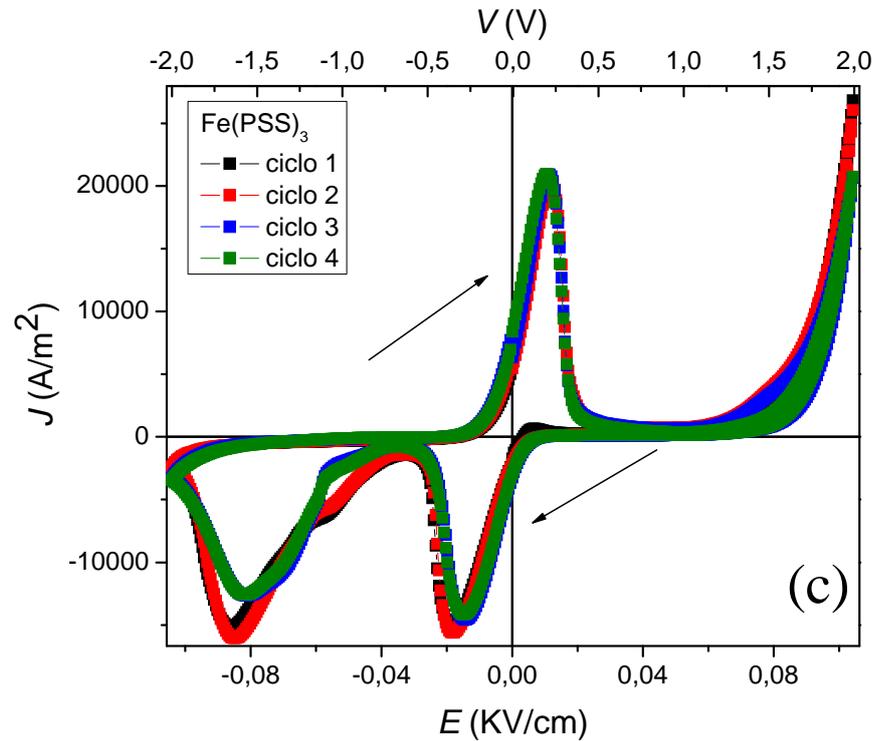


Figura 35: Curvas de J vs E dos filmes das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS)_3 .

Os intervalos de potencial utilizados nas curvas da Figura 35 abrangem voltagens onde ocorrem ambos os processos de polarização e oxidação/redução dos materiais estudados. Devido a este fato, a caracterização elétrica dos dispositivos a partir deste ponto será limitada nas regiões onde ocorrem apenas os processos de polarização de cada material. Medidas de I vs t para voltagens nesta condição foram realizadas novamente e pode ser observado que o tempo de relaxação da corrente não mudou, mantendo um valor de aproximadamente 30 segundos para todas as amostras. Devido a este fato, a velocidade de varredura foi mantida a 0,003 V/s. Como exemplo temos na Figura 36 a curva de I vs t da amostra de PSS-H a uma voltagem de 0,6 V.

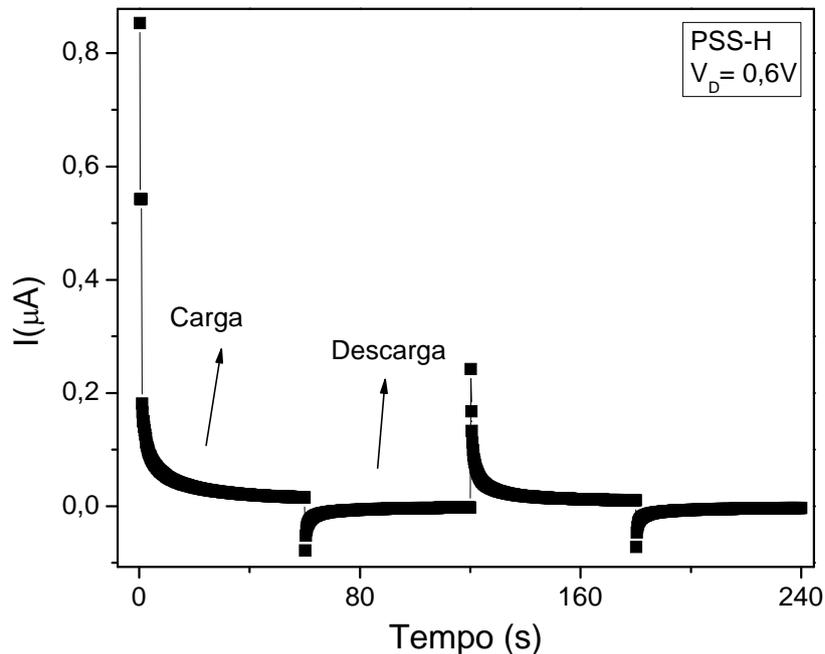
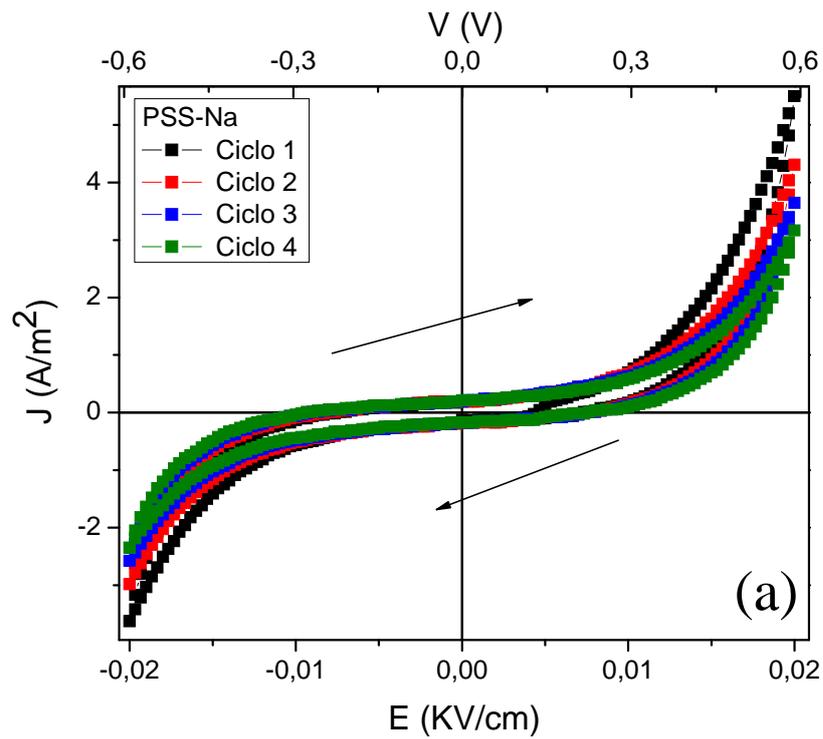


Figura 36: Curvas de I vs t do filme de PSS-H a tensão de 0,6 V.

As medidas de J vs E foram realizadas no intervalo de $\pm 0,6$ e $\pm 0,7$ volts. Nas Figuras 37(a), 37(b) e 37(c) são apresentadas as curvas dos filmes de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$, respectivamente. As curvas do PSS-Na são semelhantes às observadas na voltametria em solução (Figura 32(a)), ou seja, não apresentam processos de polarização. Devido a impossibilidade de observação do processo de polarização neste sistema, não foi possível a análise do campo de saturação de alinhamento dos dipolos E_{cc} e o campo coercivo E_c . As curvas do PSS-H e do $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram processos de polarização de cargas, sendo possível a observação de parâmetros como campo de saturação de alinhamento dos dipolos (E_{cc}) e o campo coercitivo (E_c). Os parâmetros obtidos para o filme de PSS-H foram $E_{cc} = 0,0067$ KV/cm com uma tensão coerciva de $V_c = -0,16$ V correspondente ao campo coercivo $E_c = -0,0057$ KV/cm para a varredura do sentido negativo para positivo (*forward*) e $E_{cc} = -0,007$ KV/cm com uma tensão coerciva de $V_c = 0,16$ V correspondente ao campo coercivo $E_c = 0,0057$ KV/cm para a varredura do sentido positivo para o negativo (*backward*). Os parâmetros obtidos para o filme de $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ foram $E_{cc} = 0,0077$ KV/cm com uma tensão coerciva de $V_c = -0,15$ V correspondente ao campo coercivo $E_c = -0,0057$ KV/cm para a varredura do sentido negativo para positivo (*forward*) e $E_{cc} = -0,0083$ KV/cm com uma tensão coerciva de $V_c = 0,14$ V correspondente ao campo coercivo

$E_c = 0,0043$ KV/cm para a varredura do sentido positivo para o negativo (*backward*). A Tabela 6 apresenta resumidamente todos os resultados de E_{cc} e E_c obtidas para os materiais PSS-Na, PSS-H e $Fe(PSS)_3$. Comparando com o $P(VDF-TrFE)^{[4]}$ que apresenta valor de campo coercivo de 440 KV/cm, pode-se observar que as amostras analisadas neste trabalho apresentaram um campo coercivo que é cinco ordens de grandeza menor.



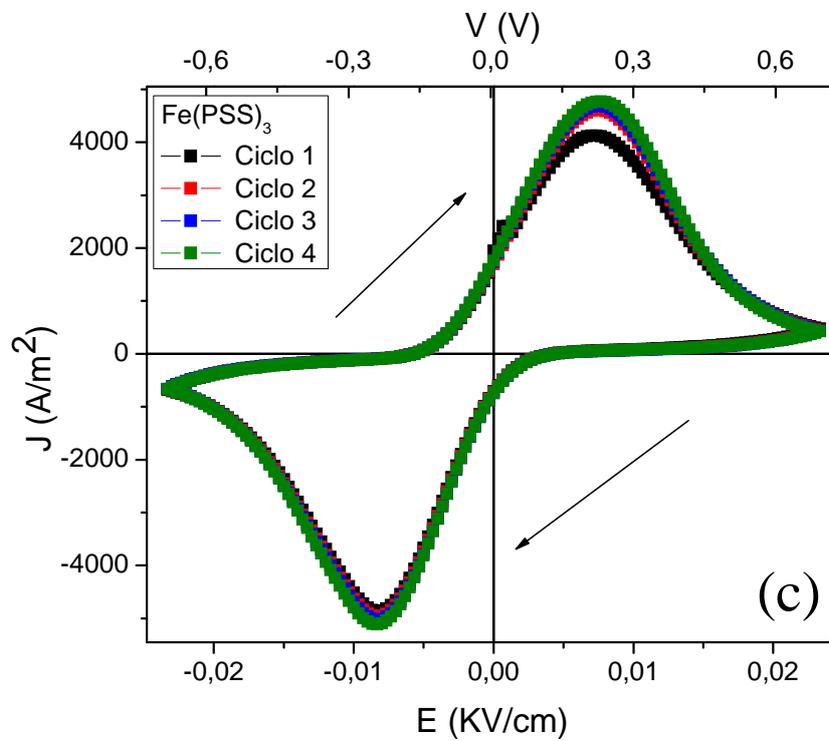
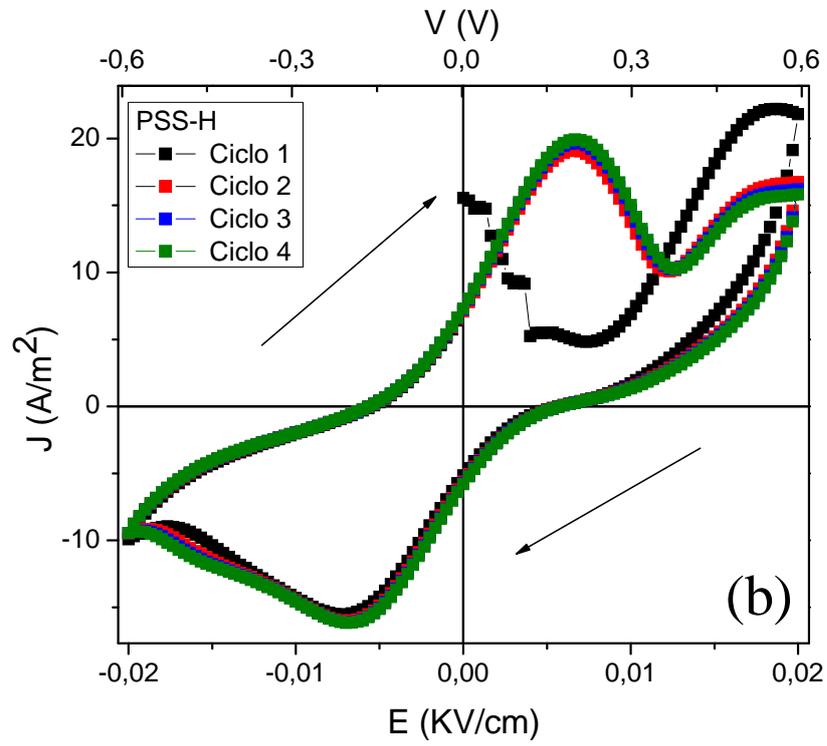


Figura 37: Curvas de J vs E dos filmes das amostras de (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS)_3 .

Tabela 6 - Valores do campo de alinhamento dos dipolos E_{cc} e do campo coercivo E_c dos filmes de PSS-Na, PSS-H e $Fe(PSS)_3$.

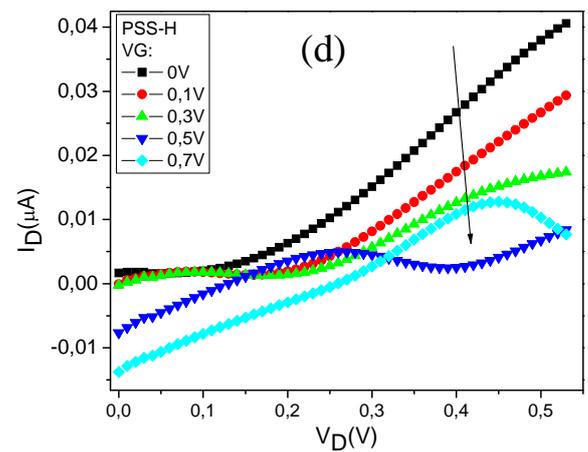
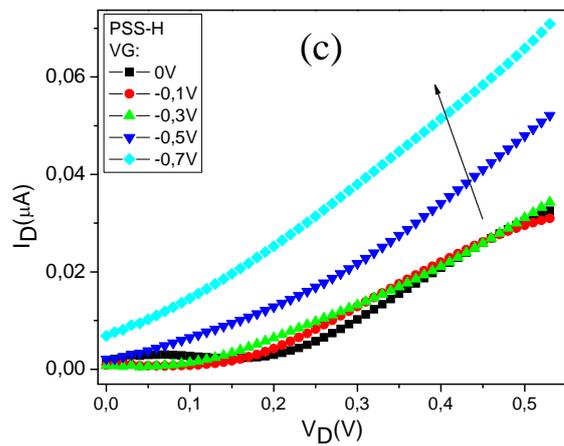
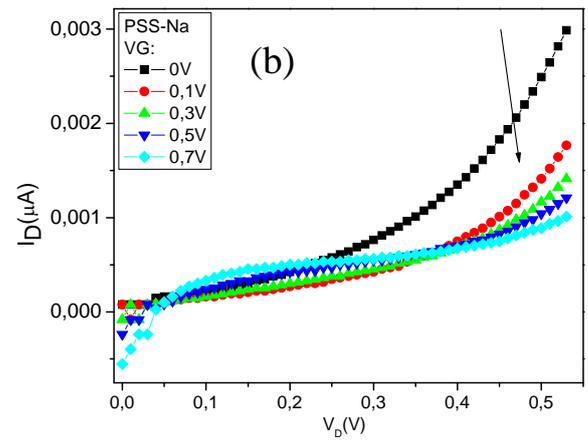
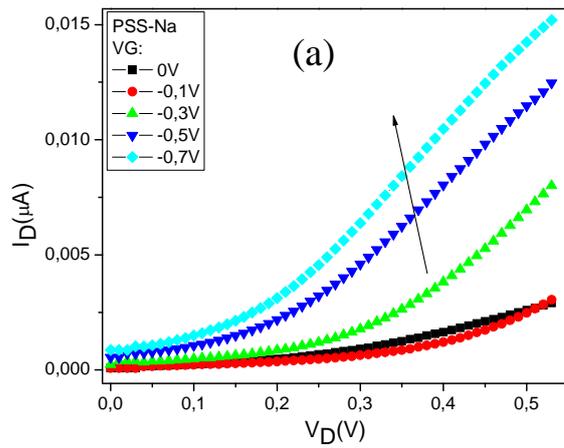
Amostras	E_{cc} (KV/cm) (<i>Backward</i>)	E_{cc} (KV/cm) (<i>Forward</i>)	E_c (KV/cm) (<i>Backward</i>)	E_c (KV/cm) (<i>Forward</i>)
PSS-Na	-	-	-	-
PSS-H	-0,007	0,0067	0,0057	-0,0057
$Fe(PSS)_3$	-0,0083	0,0077	0,0043	-0,0057

4.3 – Características elétricas dos dispositivos de PSS-NA, PSS-H e $Fe(PSS)_3$

Para a realização da caracterização elétrica dos dispositivos utilizamos a configuração do circuito esquematizado na Figura 25 do capítulo anterior. As Figuras 38(b), 38(d) e 38(f) apresentam as curvas de saída dos dispositivos com o *gate* ligado positivamente. As curvas de todas as amostras apresentaram um decréscimo na corrente de dreno com o aumento da tensão de *gate*. Este comportamento ocorre devido ao estreitamento do canal. O comportamento de fechamento do canal causando uma queda da corrente é explicado por Yifan Xu e Paul R. Berger ^[6] devido a possíveis impurezas residuais carregadas no polímero. Nas curvas das Figuras 38(b), 38(d) e 38(f) não é possível observar a região de saturação, pois está próxima da região de oxidação dos materiais e degradação dos eletrodos. A tensão que reduz a corrente de dreno a zero é conhecida como tensão de corte (V_{Goff}) e é igual, em módulo, à tensão de *pinch-off* (V_p – tensão crítica onde o canal é estreitado ao máximo não permitindo a passagem de corrente entre a fonte e o dreno). A partir da análise destas curvas é possível estimar o valor da tensão de V_p . Todas as amostras apresentaram um decréscimo na corrente de dreno conforme aumenta a tensão de *gate*. Pode-se estimar que o valor de V_p é ~1,6 V para o PSS-Na, ~ 0,9 V para o PSS-H e ~1,4 V para o $Fe(PSS)_3$.

As figuras 38(a), 38(c) e 38(e) apresentam as curvas de I_D vs V_D aplicando diferentes potenciais negativos de *gate* para os dispositivos de PSS-Na, PSS-H e $Fe(PSS)_3$, respectivamente. As curvas de todas as amostras apresentaram inclinação para o crescimento da corrente de dreno mais rápido conforme aumenta negativamente a voltagem do *gate*. Inicialmente a corrente I_D é aproximadamente zero. O valor do *gate* é então variado até que atinja um valor suficiente para gerar um caminho livre entre fonte-dreno permitindo um fluxo crescente da corrente. Este comportamento é similar ao que ocorre quando polariza diretamente uma junção p-n, onde a tensão aplicada é maior a diferença de potencial criada

pela camada de depleção, ocasionando uma redução desta camada permitindo assim a passagem de corrente. Na literatura há artigos que tratam de dispositivos do tipo FET utilizando *templates* de DNA e nanotubo de carbono, onde são relatadas curvas de saída semelhantes às obtidas neste trabalho, nas quais a corrente de dreno aumenta com o aumento da voltagem de *gate*.^[7,8]



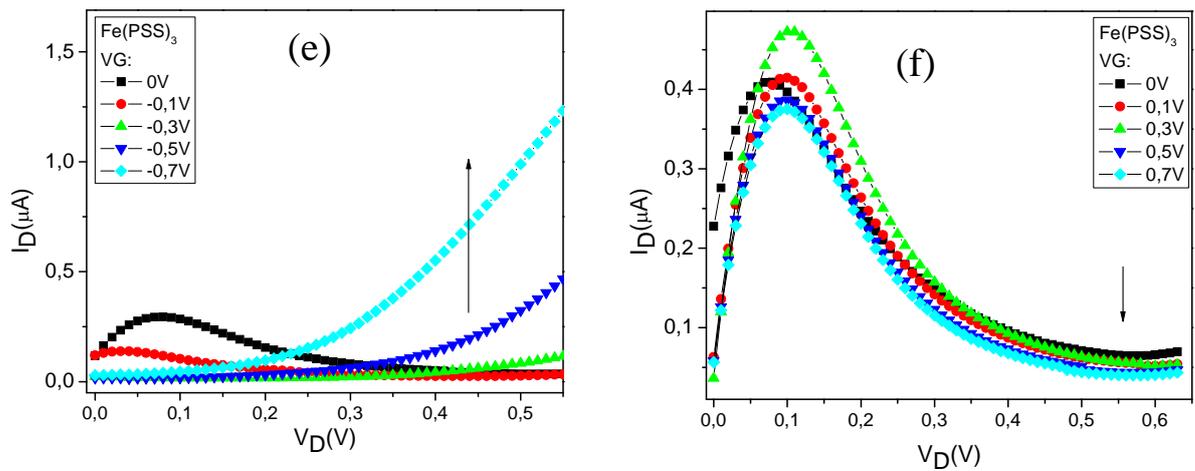


Figura 38: Curvas características com o *gate* ligado reversamente (esquerda) e diretamente (direita) das amostras de (a-b) PSS-Na, (c-d) PSS-H e (e-f) Fe(PSS)₃.

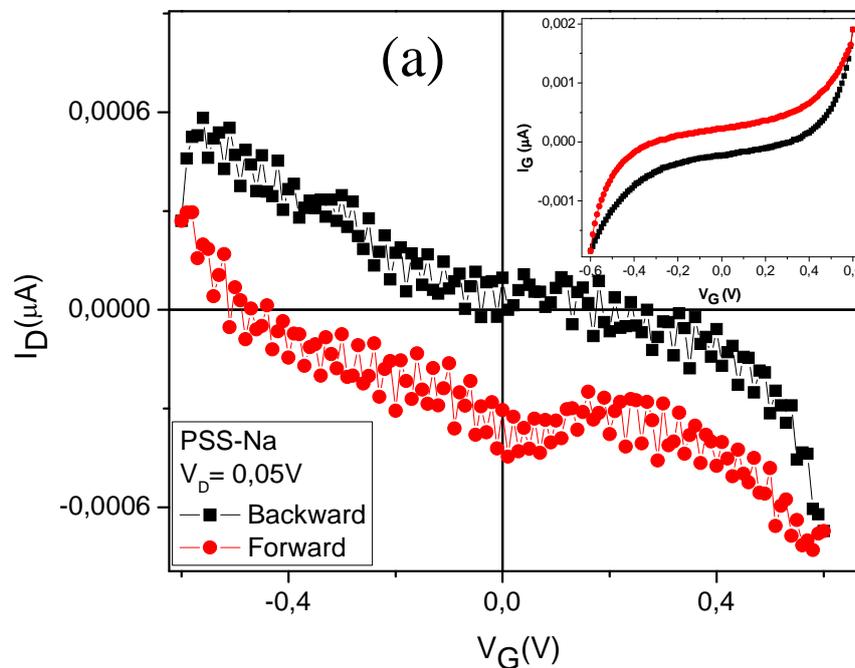
A partir das curvas de transferência é possível determinar alguns parâmetros característicos importantes do FET para aplicação em dispositivos de memória, como a análise dos estados *on* e *off* e a razão da corrente *on/off*. As medidas de transferência foram realizadas para valor de tensão de dreno relativamente menor do que as tensões dos estados *on* e *off*.

As Figuras 39(a), 39(b) e 39(c) apresentam as curvas de transferência das amostras de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)₃, respectivamente. Os detalhes apresentam as curvas de I_G vs V_G de cada material. A tensão de dreno utilizada foi de $V_D = 0,05$ V, ou seja, ~ 10 vezes menor que as tensões de *gate* para os estados *on* e *off*. A curva do PSS-Na (Figura 39(a)) não apresentou estados *on* (de maior condutividade) e *off* (de menor condutividade), devido a ausência de propriedades de polarização. Esta curva está coerente com as características anteriores, ou seja, as curvas de polarização (Figura 33(a)) e J vs E (Figura 37(a)).

Para as curvas do PSS-H (Figura 39(b)) pode-se observar curvas inversamente quase simétricas, tanto para potenciais direto quanto para reverso, devido à simetria do layout do dispositivo. Observa-se o aparecimento de dois picos nos potenciais $-0,14$ V e $0,25$ V. Quando o potencial se aproxima de $\pm 0,6$ V a corrente cresce devido a proximidade dos potenciais de oxidação e redução do material (Figura 32(a)). Para as curvas do Fe(PSS)₃ (Figura 39(c)) pode ser observado também curvas similares para ambos os potenciais (direto e reverso) devido à simetria do dispositivo, novamente. Note o aparecimento de dois picos nos

potenciais $-0,2$ V e $0,28$ V com valores máximos de corrente. Quando o potencial se aproxima de $\pm 0,7$ V, a corrente cai para valores próximos de zero. É interessante notar que os picos são mais definidos do que os observados para o PSS-H com um aumento de 2 ordens de grandeza na corrente de dreno para a mesma faixa de ddp (V_G). Como não há um limitador de corrente e os eletrodos do *gate* são também de FTO, observamos a mesma forma de curvas nos detalhes.

Medidas de *on/off* foram realizadas considerando os potenciais destacados nas curvas da Figura 39 (indicados pelas setas) com o objetivo de identificar os estados de maior condutividade (*on*) e de menor condutividade (*off*) das amostras, bem como a análise da propriedade de retenção de dados. Devido ao fato da amostra de PSS-Na não apresentar estados *on* e *off*, não foi possível a realização de medidas de retenção de dados. Estas medidas são obtidas através das curvas de I_D remanescente com $V_G = 0$ V e $V_D = 0,05$ V em função do tempo (1 hora), depois de aplicar uma tensão de *gate* dos estados de maior e menor corrente durante 1 minuto (tempo maior que o de estabilização da corrente (Figura 34)).



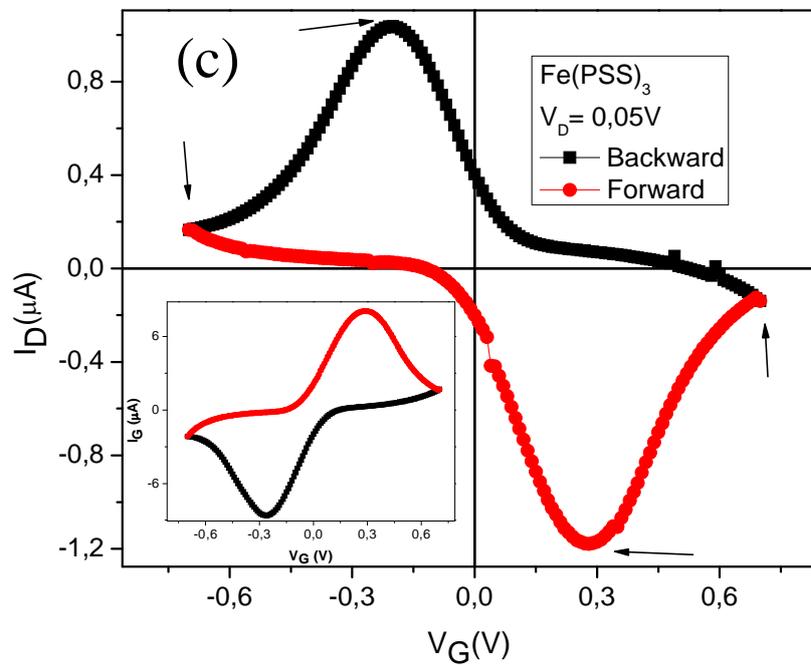
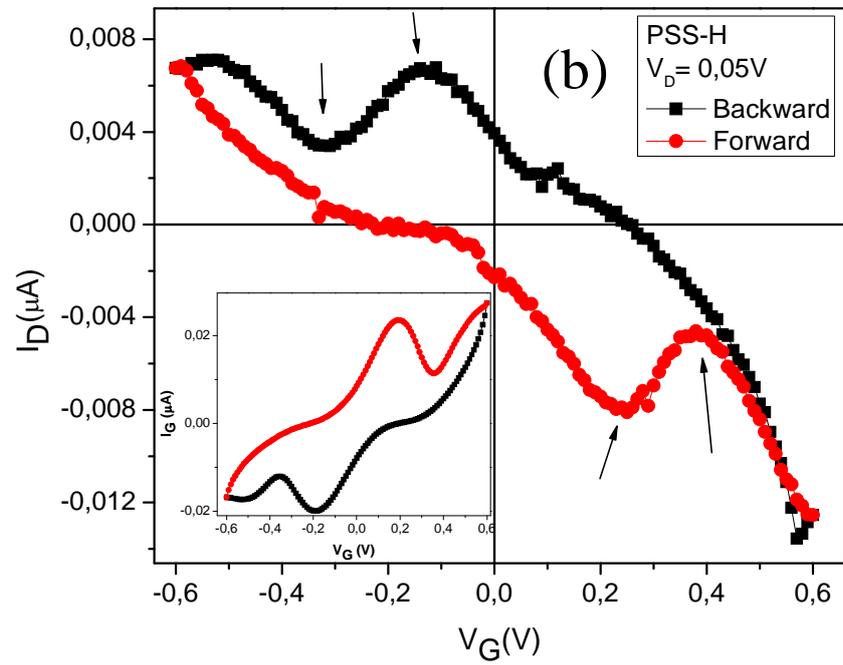
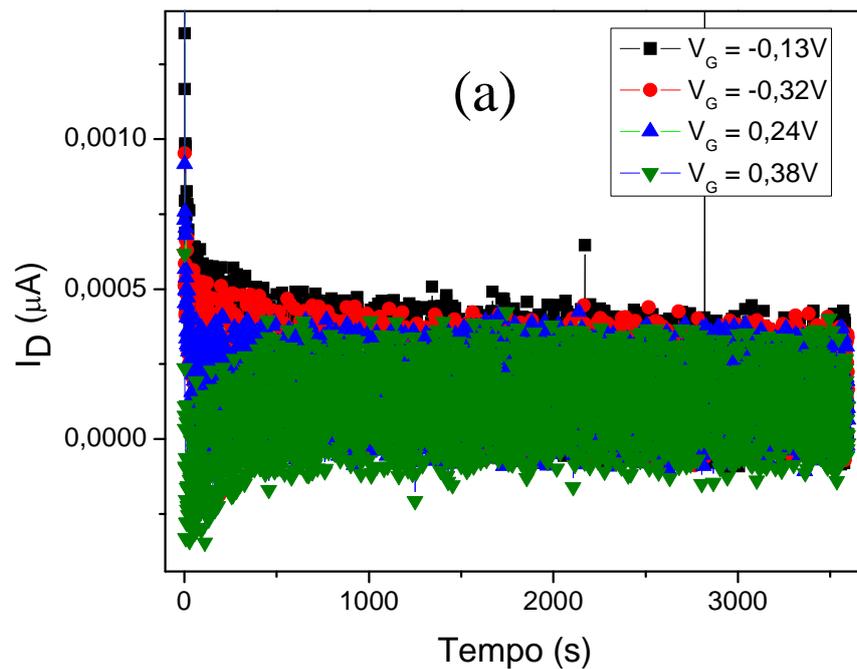


Figura 39: (a), (b) e (c) Curvas de transferência dos filmes de PSS-Na, PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$, respectivamente. Os detalhes apresentam as curvas de I_G vs V_G .

Para o PSS-H consideramos os potenciais -0,13 V, -0,32 V, 0,24 V e 0,38 V para a realização das medidas como se pode observar nas curvas de I vs t da Figura 40(a). Considerando o potencial -0,13 V como o estado *on* e -0,32 V o estado *off*, medidas de retenção de dados (razão da corrente de dreno nos estados *on/off* em função do tempo) foram realizadas, como mostra a Figura 40(b). Esta medida apresentou valor nulo, demonstrando que este material não possui a propriedade manter o estado de polarização. A mesma resposta foi observada considerando 0,24 V como *on* e 0,38 V como *off* (razão 0,24/0,38), -0,13 V como *on* e 0,24 V como *off* (razão -0,13/0,24) e -0,32 V como *on* e 0,38 V como *off* (razão -0,32/0,38), como se pode observar na Figura 40(c). Isto demonstra que, independente da escolha dos possíveis estados *on* e *off*, o material não apresentou a propriedade de retenção de dados devido a processos rápidos de despolarização dos domínios ferroelétricos.



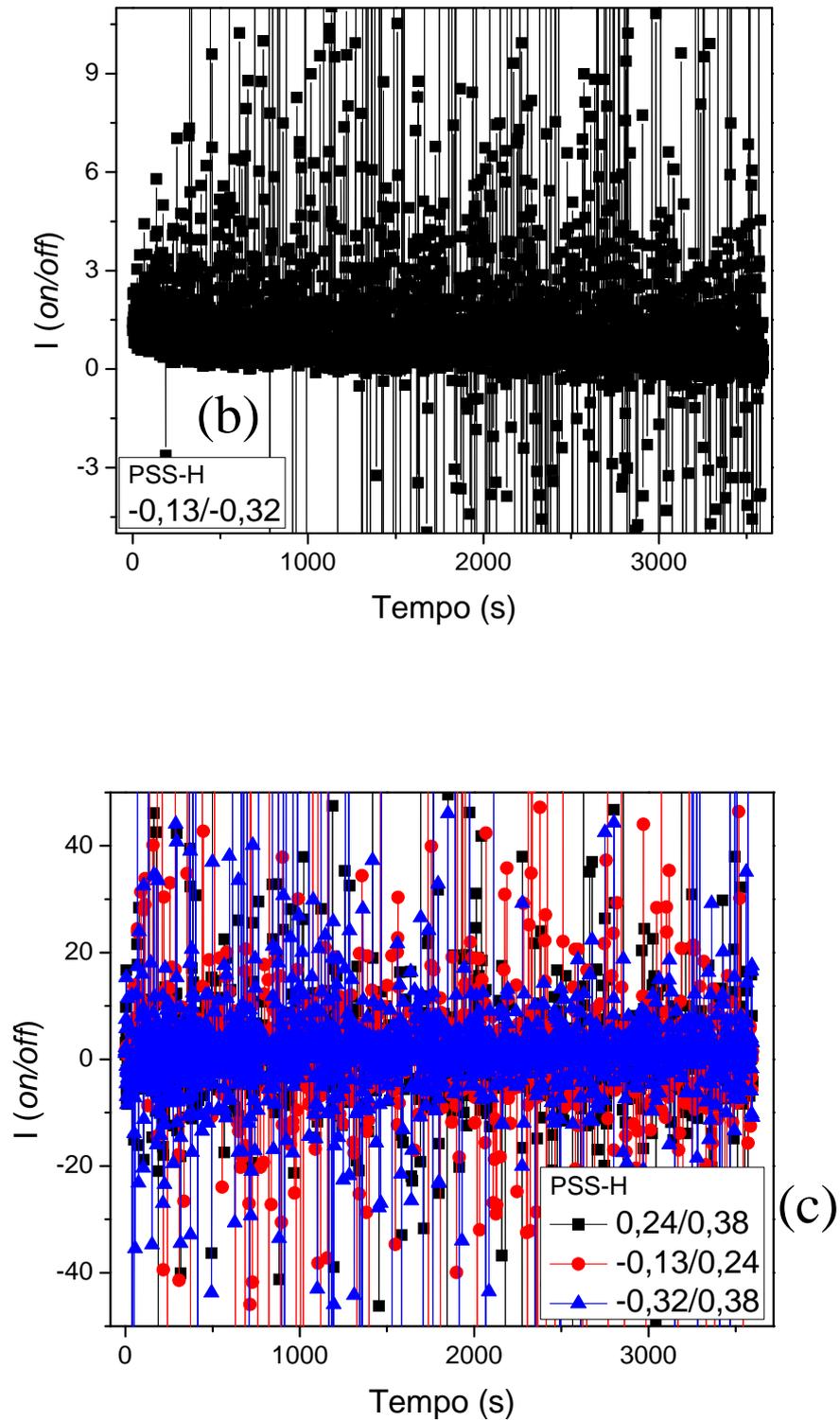
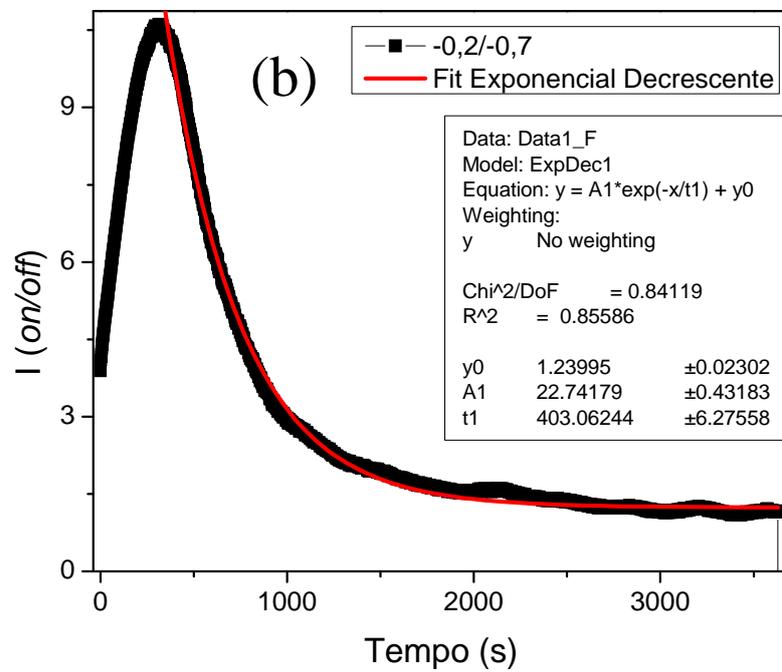
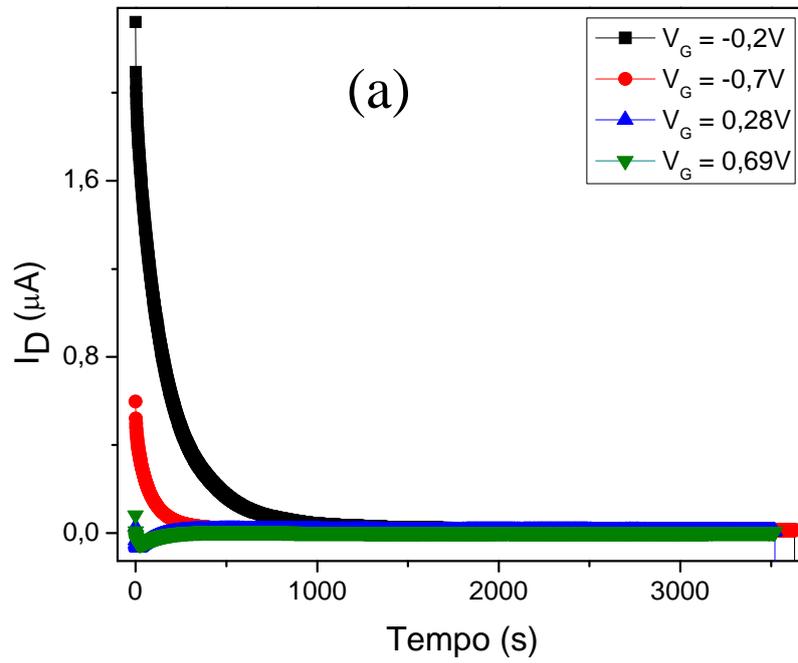


Figura 40: Amostra de PSS-H: (a) Curvas de I_D vs t para os potenciais -0,13 V, -0,32 V, 0,24 V e 0,38 V. (b) Razão on/off vs t para on(-0,13 V) e off(-0,32 V). (c) Razão on/off vs t para 0,24/0,38, -0,13/0,24 e -0,32/0,38.

Para o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ consideramos os potenciais $-0,2$ V, $-0,7$ V, $0,28$ V e $0,69$ V para a realização das medidas, como se pode observar nas curvas de I vs t da Figura 41(a). Considerando o potencial $-0,2$ V como o estado *on* e $-0,7$ V o estado *off*, medidas de retenção de dados foram realizadas, ou seja, a razão da corrente de dreno nos estados *on/off* em função do tempo, como mostra a Figura 41(b). Esta medida apresentou uma curva crescente de corrente no intervalo de 0 a 330 segundos devido ao fato de a corrente do estado *off* ($-0,7$ V) decrescer mais rápido que a corrente do estado *on* ($-0,2$ V). Após 330 segundos a curva apresentou um decréscimo da corrente com o tempo devido a despolarização do material. Note que o processo de despolarização do $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ é mais lento que o observado para a amostra de PSS-H (Figura 40(c)). Através de uma análise exponencial decrescente (detalhe da Figura 40(b)) pode-se observar que para alto valores de tempo a razão *on/off* tende a uma constante. Isto significa que o material perde parte da polarização inicial em um tempo de ~ 40 min, no entanto mantém uma pequena parte da polarização por um longo período de tempo. Medidas foram realizadas considerando $0,28$ V como *on* e $0,69$ V como *off* (razão $0,28/0,69$), $-0,2$ V como *on* e $0,28$ V como *off* (razão $-0,2/0,28$) e $-0,7$ V como *on* e $0,69$ V como *off* (razão $-0,7/0,69$), como se pode observar na Figura 41(c). Estas medidas apresentaram curvas pelas quais não foi possível realizar uma boa análise de retenção de dados, o que comprova que a melhor definição do estado *on* é no potencial $-0,13$ V e o estado *off* no potencial $-0,7$ V.

Note que para a aplicação das tensões dos estados *on* e *off* com V_G positivo ($0,28$ V e $0,69$ V) os filmes não apresentaram processos de retenção de dados devido ao estreitamento do canal, como se pode observar na Figura 38. Tal fato leva à conclusão de que o dispositivo funciona como memória com aplicação de tensões de *gate* negativas. Assim, propriedades de retenção de dados só são possíveis de serem observadas neste dispositivo para V_G negativo.



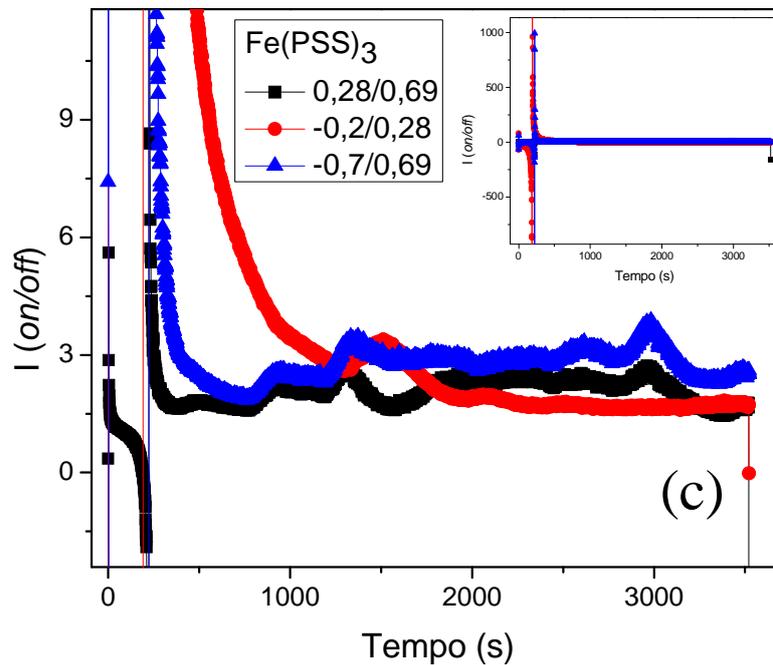
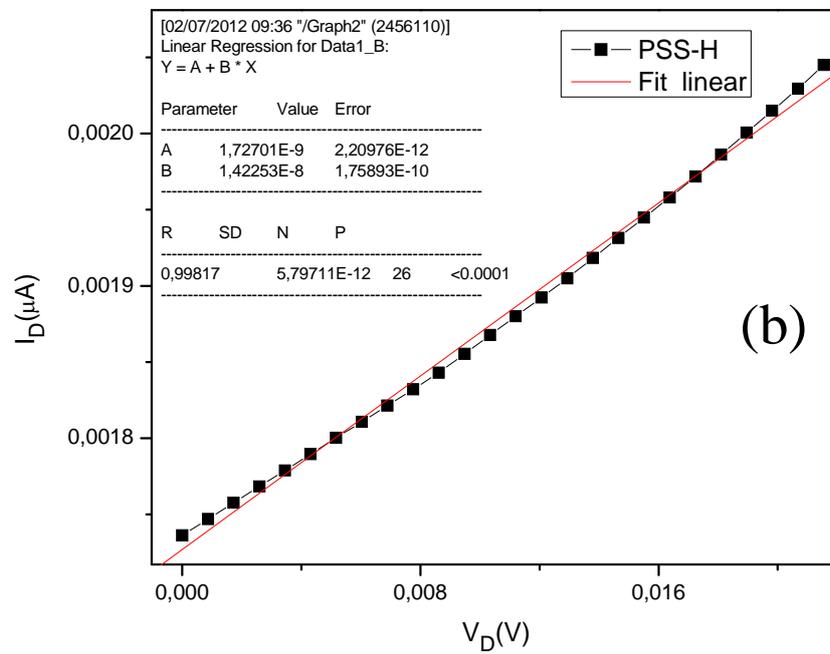
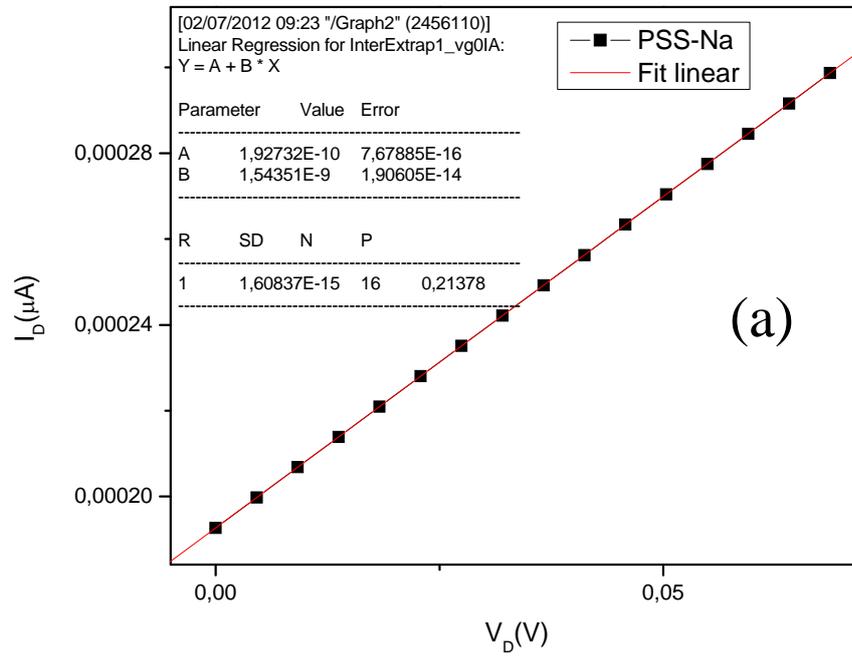


Figura 41: Amostra de $\text{Fe}(\text{PSS})_3$: (a) Curvas de I_D vs t para os potenciais $-0,2$ V, $-0,7$ V, $0,28$ V e $0,69$ V. (b) Razão *on/off* vs t para *on*($-0,2$ V) e *off*($-0,7$ V). (c) Razão *on/off* vs t para $0,28/0,69$, $-0,2/0,28$ e $-0,7/0,69$.

A Figura 42 apresenta as curvas de I_D vs V_D , na região de $V_D \ll V_C$, onde temos a situação $I_D \simeq G_0 V_D$, para cada amostra. Através do ajuste linear destas curvas obtêm-se os valores de condutância G_0 . Para o PSS-Na $G_0 = 1,54 \times 10^{-9}$ S (siemens), para o PSS-H $G_0 = 1,42 \times 10^{-8}$ S e para o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ $G_0 = 4,47 \times 10^{-6}$ S.



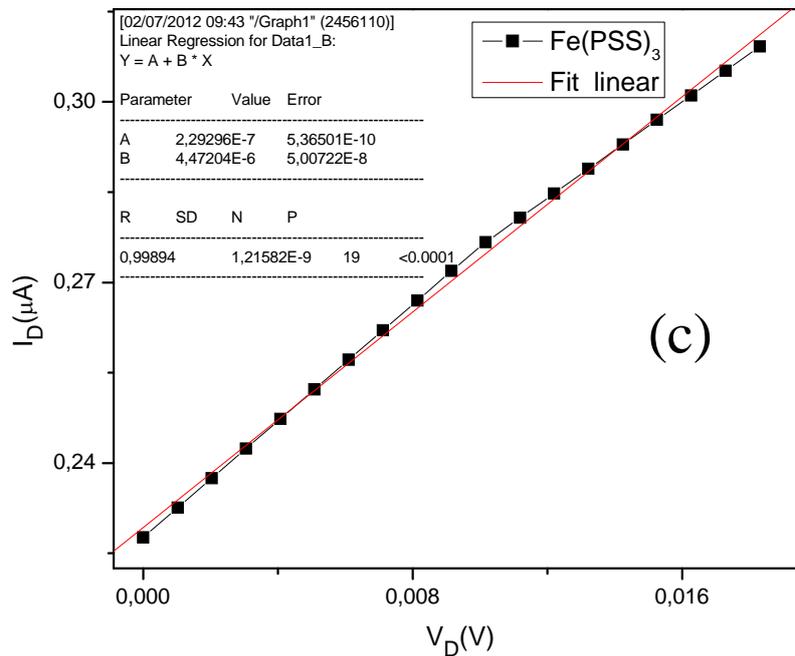


Figura 42: Curvas de I_D vs V_D para $V_G = 0$ V, para as amostras (a) PSS-Na, (b) PSS-H e (c) Fe(PSS)_3 .

Considerando o valor estimado da tensão crítica V_c de cada amostra, a metade da largura do canal a (0,7 mm), a constante dielétrica ϵ de cada amostra (Tabela 3), a profundidade D (450 nm) e o comprimento L (0,3 mm) do canal, temos então duas equações (Equações 3 e 4 do capítulo 2) e duas incógnitas N e μ .

Resolvendo as equações temos os valores da mobilidade de cada amostra. Na Tabela 7 é apresentado resumidamente os valores da tensão crítica V_c , razão *on/off* e mobilidade de portadores de cargas das amostras de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)_3 .

Tabela 7 - Valores da tensão crítica V_c , da razão *on/off* e mobilidade de portadores de cargas dos filmes de PSS-Na, PSS-H e Fe(PSS)_3 .

Amostras	V_c (V)(aprox.)	<i>on/off</i>	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
PSS-Na	1,6	-	$4,05 \times 10^{-8}$
PSS-H	0,9	2,00	$1,49 \times 10^{-8}$
Fe(PSS)_3	1,4	6,27	$1,06 \times 10^{-6}$

A mobilidade relaciona a velocidade de resposta com a aplicação do campo elétrico externo, note que a amostra de Fe(PSS)_3 apresentou um valor de mobilidade duas ordens de

grandeza maior em relação as amostras de PSS-Na e PSS-H, o que corrobora os resultados já obtidos os quais demonstram que este material possui uma maior polarizabilidade. No entanto, as amostras apresentaram valores de mobilidade com três a cinco ordens de grandeza menor que a citada na literatura ^[9] para o P(VDF-TrFE), que é de aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Portanto, as amostras estudadas neste trabalho apresentaram uma menor velocidade de comutação. A razão *on/off* demonstra que o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresenta uma melhor propriedade de retenção de dados. Para a amostra de PSS-Na não foi possível obter este dado, já que ela não apresentou estados *on* e *off*.

“A fé nunca sabe aonde esta sendo levada, mas conhece e ama Aquele que a está levando.”

Oswald Chambers.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 – Conclusões

Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades elétricas do polieletrólito PSS na forma sódica (PSS-Na - poliestireno sulfônico na forma sódica), ácida (PSS-H - poliestireno sulfônico na forma ácida) e dopado com Fe^{3+} , com o intuito de aplicação em transistores de efeito de campo (FET). Através da medida de interferometria pode-se observar que todas as amostras apresentaram parâmetros de rugosidade superficial aproximadamente iguais com valores de $\sim 2,6 \mu\text{m}$ e espessuras diferentes devido a técnica de deposição da camada polimérica utilizada (*casting*), pela qual não se tem controle de espessura. Através das caracterizações elétricas realizadas, observamos que a amostra de PSS-Na apresentou um valor de capacitância da ordem de 1000 vezes menor que as outras amostras, o que lhe confere uma menor capacidade de armazenamento de carga comparando com o PSS-H e $\text{Fe}(\text{PSS})_3$. Já a permissividade relativa do $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ aumentou cerca de duas ordens de grandeza em relação ao PSS-Na e uma ordem de grandeza em relação ao PSS-H. Através da medida de voltametria cíclica em solução, foi possível identificar as regiões de oxidação e redução de todas as amostras. A análise das medidas de histerese ferroelétrica demonstrou que a amostra de PSS-Na não apresentou propriedades ferroelétricas, enquanto que o PSS-H e o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram este comportamento, sendo o último com uma melhor eficiência. As curvas de J vs E mostraram que o PSS-Na não apresentou processos de polarização de dipolos, enquanto que o PSS-H e o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram picos de polarização com regiões de NDR (*Negative Differential Resistance*). As curvas I_D vs V_D variando o V_G demonstraram que, para todas as amostras, aplicando V_G negativo ocasiona um aumento significativo de I_D , enquanto que para V_G positivo ocasiona um decréscimo de I_D devido ao estreitamento do canal condutor. Estas curvas são compatíveis com alguns artigos referentes a *templates* de DNA e nanotubos de carbono na literatura.

A curva de transferência do PSS-Na não apresentou estados *on* (de maior condutividade) e *off* (de menor condutividade), devido a ausência de propriedades de polarização. Já o PSS-H e o $\text{Fe}(\text{PSS})_3$ apresentaram distinção entre os dois estados. Medidas

de retenção de dados foram realizadas para o PSS-H, as quais não apresentaram boas curvas, demonstrando que este material não possui a propriedade manter gravado o estado *on*, e para o Fe(PSS)₃, que apresentou um decréscimo da corrente com o tempo, a qual ocorre devido à despolarização do material. Através de uma análise exponencial decrescente, pode-se observar que para alto valores de tempo a razão *on/off* tende a uma constante diferente de zero. Isto significa que o material perde parte da polarização inicial em um tempo de ~40 min, no entanto mantém uma pequena parte da polarização por um longo período de tempo. Também foi possível notar que os estados *on* e *off* não são definidos para os potenciais de *gate* positivo, devido ao fato que para polarização positiva do *gate* ocorre o estreitamento do canal, como observado na Figura 38. Em outras palavras, os dispositivos só funcionam como Fe-FET para tensões de *gate* negativo; devido a este fato só foi possível observar propriedades de retenção de dados para V_G negativo. O Fe(PSS)₃ apresentou um valor de mobilidade duas ordens de grandeza maior em relação as amostras de PSS-Na e PSS-H, o que corrobora os resultados já obtidos demonstrando que este material possui maior polarizabilidade. Entretanto, comparado com a mobilidade do P(VDF-TrFE) (~3x10³ cm²/V.s), as amostras apresentaram valores baixos, conferindo a elas uma menor velocidade de resposta com a aplicação do campo elétrico externo. A razão *on/off* demonstrou que o Fe(PSS)₃ apresentou uma melhor propriedade de retenção de dados. Concluímos que o objetivo deste trabalho como desenvolvimento de um novo dispositivo (semelhante a um JFET) foi alcançado, necessitando de aperfeiçoamento de alguns parâmetros, o que é proposto como trabalho futuro. Através deste estudo podemos notar que este tipo de layout é propício para o estudo de propriedades elétricas de materiais, sendo de fácil processamento e de baixo custo.

5.2 – Perspectivas

Trabalhos futuros relacionando corrente elétrica em função da tensão variando a temperatura serão realizados, com intuito de analisar a dependência do comportamento de polarização com a temperatura. Neste trabalho foram observados alguns processos de degradação do eletrodo. Propomos um estudo variando os eletrodos com o intuito de se obter uma melhor eficiência do dispositivo. Também foi observada a incorporação de metais em filmes de PSS-H através do processo de evaporação. Assim, é proposto um estudo deste comportamento para possíveis aplicações da utilização de PSS-H como eletrodo.

“O amor se multiplica quando é distribuído, assim como o ódio destrói enquanto permitimos que ele exista.”
Mark W. Baker.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS E APÊNDICES

6.1 – REFERÊNCIAS

Capítulo 1

- [1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, **Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam**. IEEE J. Quantum Electron. **26**, 760-769 (1990).
- [2] Geocities, **Diodo**. Disponível em < http://www.geocities.ws/hifi_eventos/diodo.html> . Acesso em janeiro de 2011.
- [3] Neamen, Donald A. **Semiconductor Physics and Devices: basic principles**. Third Edition. University of New Mexico (2003), McGraw-Hill Companies.
- [4] Fazano, C. **A IDADE DO ELÉTRON, 100 ANOS DE PROGRESSO NA ELETRÔNICA**. Disponível em <<http://www.fazano.pro.br/port93.html>>. Acesso em janeiro de 2011.
- [5] Łukasiak, L. e Jakubowski, A. **History of Semiconductors**. Journal of Telecommunications and information technology, 3-9 (1/2010).
- [6] Fernandes, Luís M. T. **Sensores de Imagem de Grande Área em Tecnologia de Silício Amorfo**. Universidade Nova de Lisboa, Tese de Doutorado 204p. (2008).

- [7] Possagno, R. **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**. Universidade Federal do Paraná. Dissertação de mestrado 77p. (2005).
- [8] Welter C. **Comportamento relaxor de polímeros ferroelétricos submetidos a radiações eletromagnéticas**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais; 227p. (2008).
- [9] Canevarolo Jr, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo (Brasil): Artliber Editora, (2002).
- [10] Qi-Dan Ling et al. **Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms**. Progress in Polymer Science 33 (2008) 917-978.
- [11] MANO, ELOÍSA B., **Introdução a polímeros**, cap.1, Editora Edgard Blucher, São Paulo, Brasil (1994).
- [12] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x** J. Chem. Soc. Chem. Commum, (1977) 578-580.
- [13] Rocha-Filho, R. C. **Atualidades em Química**. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a03.pdf>>. Acesso em Junho de 2010.
- [14] Ed. P. Reineker HH, H.C. Wolf, editor. **Electronic Excitation and Interaction Processes**. Organic Molecular Aggregates. Munich, Germany: Spring Series in Solid-State Sciences 49, 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg,; 1983.
- [15] Sliva P. O., Dir, G., Griffiths C. **Bistable switching and memory devices**. Journal of Non-Crystalline Solids. Volume2, 316-333 (1970).
- [16] Guarany, Cristiano A. **Estudos de Materiais Ferroelétricos por Espectroscopia no Infravermelho**. Universidade Estadual Paulista, dissertação de mestrado 89p. (2004).
- [17] Lovinger A.J. **Ferroelectric Polymers**. Science, volume 220(4602), 1115-1121 (1983).

- [18] Mark J. E., editor. **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2nd ed: Ed. Springer; 1076p. (2007).
- [19] Yagi T, Tatemoto M, Sako J. **Transition Behavior and Dielectric Properties in Trifluoroethylene and Vinylidene Fluoride Copolymers**. Poly. J., Vol. 12, pp. 209-223, (1980).
- [20] Lovinger A. J. in **Developments in Crystalline Polymers**, Bassett, D. C. Ed. Applied Science, London, 1982), vol. 1, chapter 5, p. 195–273.
- [21] **Inventada a maior memória flash do mundo**. Disponível em <<http://boock.wordpress.com/2008/02/15/inventada-a-maior-memoria-flash-do-mundo/>>. Acesso em janeiro de 2011.
- [22] Click Ciência, **Da válvula ao transistor: a revolução dos semicondutores**. Disponível em <http://www.clickciencia.ufscar.br/portal/edicao14/materia4_detalle.php>. Acesso em janeiro de 2011.
- [23] Machado, Wagner S. **Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação**. Universidade Federal do Paraná. Tese de doutorado 116p. (2001).
- [24] Scott, J. Campbell. **Is There an Immortal Memory?** Science, volume 304 (2004) 62-63.
- [25] Arias, Ana C. et al. **Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches**. Chemical Reviews, volume 110 (1), 3-24 (2010).
- [26] Sekitani T, Yokota T, Zschieschang U, et al. **Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays**. Science 2009; vol. 326 (5959), p.1516-1519.
- [27] Naber RCG, Tanase C, Blom PWM, et al. **High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors**. Nat Mater 4, p. 243-248 (2005).

- [28] C. A. Nguyen PSL, N. Ng, H. Su, S. G. Mhaisalkar, J. Ma, and F. Y. C. Boey. **Anomalous polarization switching in organic ferroelectric field effect transistors.** Applied Physics Letters, vol. 91(4), (2007).
- [29] Gelinck GH, Marsman AW, Touwslager FJ, et al. **All-polymer ferroelectric transistors.** Applied Physics Letters, vol. 87(9), (2005).
- [30] Müller K, Henkel K, Paloumpa I, Schmeier D. **Organic field effect transistors with ferroelectric hysteresis.** Thin Solid Films, vol. 515 (19), p. 7683-7687, (2007).
- [31] Müller K, Paloumpa I, Henkel K, Schmeißer D. **Organic thin film transistors with polymer high-k dielectric insulator.** Materials Science and Engineering: C, vol. 26(5-7), p. 1028-1031, (2006).
- [32] Naber RCG, Blom PWM, Marsman AW, de Leeuw DM. **Low voltage switching of a spin cast ferroelectric polymer.** Applied Physics Letters, vol. 85(11), p. 2032-2034, (2004).
- [33] Naber RCG, de Boer B, Blom PWM, de Leeuw DM. **Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories.** Applied Physics Letters, vol. 87(20), p. 203509-203509, (2005).
- [34] Nguyen CA, Lee PS, Mhaisalkar SG. **Investigation of turn-on voltage shift in organic ferroelectric transistor with high polarity gate dielectric.** Organic Electronics, vol. 8(4), p. 415-422, (2007).
- [35] Schroeder R. M. L.A., Voigt, M., Grell, M. **Memory Performance and Retention of an All-Organic Ferroelectric-Like Memory Transistor.** Electron Device Letters, IEEE, vol. 26(2), p. 69-71, (2005).

Capítulo 2

- [1] Bassalo, José M. F. **A Crônica da Física do Estado Sólido: III Teoria de Bandas.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 16(1-4), p. 63-75, (1994).

- [2] Mello, Hilton A. e Biasi, Ronaldo S. **Introdução À Física Dos Semicondutores**. Ed. Edgard Blucher, p. 124, (1975).
- [3] Rezende, Sergio M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2ª edição, São Paulo. Editora Livraria da Física, p. 546, (2004).
- [4] Neamen, Donald A. **Semiconductor Physics and Devices: basic principles**. Third Edition. University of New Mexico (2003), McGraw-Hill Companies.
- [5] Malvino, Albert P. **Eletrônica**. Volume 1. 4ª edição, São Paulo. Editora Makron Books, p. 747, (1997).
- [6] Sze, S. M. e Ng, Kwok K. **Physics of Semiconductor Devices**. 3rd Edition. Wiley – Interscience, p. 815, (2007).
- [7] MANO, ELOÍSA B., **Introdução a polímeros**, cap.1, Editora Edgard Blucher, São Paulo , Brasil (1994).
- [8] Braun, D., Cherdron, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. **Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments**, 4ª Edição, Springer Berlin Heidelberg New York, (2005).
- [9] Bianchi, Rodrigo. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. Universidade de São Paulo, São Carlos, Tese de doutorado 131p. (2002).
- [10] Advanced Materials/Devices Research Lab. **Organic Semiconductor Systems**. Disponível em <<http://physics.usask.ca/~chang/homepage/Organic/Organic.html>>. Acesso em fevereiro de 2012.
- [11] Marletta, A. et al. **Controlling the absorption and emission properties of polyparaphenylenevinylene films**. Journal of non-Crystalline Solids/Elsevier, vol. 354, p. 4856, (2008).

- [12] Toniolo, R. **Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando o polímero Poli-isobuteno e Dispositivos Chaveadores Feitos em Geometria de Contatos.** Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado. (2005).
- [13] Vilela, Guilherme D. **Síntese de Intermediários Avançados Para a Obtenção de Materiais Orgânicos Eletrônicos.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. (2010).
- [14] Machado, Wagner S. **Caracterização Elétrica de uma Mistura à Base de Polianilina e Pó de Borracha de Pneu.** Universidade Federal de Itajubá. Dissertação de Mestrado. (2008).
- [15] Nodari, F. M. **Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bicamadas.** Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado, (2005).
- [16] Tang, C. W. e VanSlyke, S. A. **Organic electroluminescent diodes.** Appl.Phys. Lett. Vol. 51(12), p.913, (1987).
- [17] Garnier, F., Hajlaoui, R., Yassar, A., Srivastava, P. **All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques.** Science 16, p. 1684-1686, (1994).
- [18] Yu, G., Pakbaz, K. e Heeger, A. J. **Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity.** Appl. Phys. Lett. 64(25), p. 3422, (1994).
- [19] Berggren, M., Dodabalapur, A., Slusher, R. E., Bao, Z. **Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer.** Nature, 389, p. 466-469. (1997).
- [20] Gauthier, M., Bélanger, A., Kapfer, B., Vassort, G. e Armand, M. **Polymer Electrolyte Reviews-2**, Eds. J. R. Mac Callum e C. A. Vincent, Elsevier, London, 285 (1989).
- [21] Mesquita, A. **Preparação e Caracterização de Materiais Ferroelétricos de Composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em Escala Nanométrica.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, (2007).

- [22] **Acoplamento spin-órbita**. Disponível em <<http://plato.if.usp.br/1-2005/fnc0376n/na5/node11.html>>. Acesso em janeiro de 2012.
- [23] ZANETTI S. M. **Preparação e caracterização de filmes finos ferroelétricos de SrBi₂Nb₂O₉ e SrBi₂Ta₂O₉ obtidos por método químico**. Tese de Doutorado. São Carlos: UFSCAR (2001).
- [24] Welter C. **Comportamento relaxor de polímeros ferroelétricos submetidos a radiações eletromagnéticas**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais; 227p. (2008).
- [25] Qi-Dan Ling et al. **Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms**. Progress in Polymer Science 33 (2008) 917-978.
- [26] Mickaël Lallart. *Ferroelectrics -Physical Effects*. Published by InTech, 2011.
- [27] Furukawa T, Matsuzaki H, Shina M, Tajitsu Y. **Nanosecond switching in thin films of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers**. Jpn J Appl Phys, 24, p.661, (1985).
- [28] Konno A, Shiga K, Suzuki H, Koda T, Ikeda S. **Polarization reversal in ferroelectric fluoro-polymers**. Jpn J Appl Phys, 39, p. 5676, (2000).
- [29] Lovinger A.J. **Ferroelectric Polymers**. Science, volume 220(4602), 1115-1121 (1983).
- [30] Scott J.C. e Bozano L. D. **Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials**. Advanced Materials vol. 19(11), p.1452-1463, (2007).
- [31] Bergqvist, A., Lundgren, A. e Engdahl, G. **Experimental testing of an anisotropic vector hysteresis model**. Transactions on Magnetics, IEEE, vol. 33(5), p. 4152-4154, (1997).
- [32] Machado, Wagner S. **Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo**. Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado, (2011).

- [33] Naber RCG, de Boer B, Blom PWM, de Leeuw DM. **Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories**. Applied Physics Letters, vol. 87(20), p. 203509-203509, (2005).
- [34] Prins, M. W., Zinnemers, S. E., Cillessen, J. F. M. e Giesbers, J. B. **Depletions-type thin-film transistors with a ferroelectric insulator**. Applied Physics Letters, vol. 70(4), p. 458, (1997).
- [35] Ma, D., Aguiar, M., Freire, J. A. e Hümmelgen, I. A. **Organic Reversible Switching Devices for Memory Applications**. Adv. Mater. Vol. 12(14), p. 1063-1066 (2000).
- [36] Ouyang, J., Chu, C. W., Sieves, D. e Yang, Y. **Electric-field-induced charge transfer between gold nanoparticle and capping 2-naphthalenethiol and organic memory cells**. Appl. Phys. Lett., vol. 86(12), p. 123507 (2005).
- [37] Song, Y.; Ling, Q.D.; Zhu, C.; Kang, E.T.; Chan, D.S.H.; Wang, Y.H.; Kwong, D.-L. **Memory performance of a thin-film device based on a conjugated copolymer containing fluorene and chelated europium complex**. IEEE Electron Device Lett., 27(3), p. 154-156, (2006).
- [38] Song, Y., Tan, Y. P., Teo, E. Y. H., Zhu, C. X., Chan, D. S. H., Ling, Q. D., Neoh, K. G. e Kang, E. T. **Synthesis and memory properties of a conjugated copolymer of fluorine and benzoate with chelated europium complex**. J. Appl. Phys., vol. 100(8), p. 084508 (2006).
- [39] Rezende, Sergio M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 1ª edição, Recife. Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 530 pag., (1996).
- [40] Koezuka, H., Tsumura, A. e Ando, T. (1987). **Field-effect transistor with polythiophene thin film**. Synthetic Metals, vol. 18(1-3), p. 699–704, (1987).
- [41] Katz, H. E., Hong, X. M., Dodabalapur, A., Sarpeshkar, R. **Organic field effect transistors with polarizable gate insulators**. J Appl Phys vol. 91, p. 1572, (2002).

- [42] Mushrush, M., Facchetti, A., Lefenfeld, M., Katz, H. E., Marks, T. J. **Easily processable phenylene-thiophene-based organic field-effect transistors and solution-fabricated nonvolatile transistor memory elements.** *J Am Chem Soc*, vol. 125, p. 9414, (2003).
- [43] Dutta, S., Narayan, K. S. **Gate-voltage control of optically-induced charges and memory effects in polymer field-effect transistors.** *Adv Mater*, vol. 16, p. 2151, (2004).
- [44] Granstrom, J., Katz, H. E. **Pentacene transistors with polymer gate dielectrics on metallized optical fibers.** *J Mater Res*, vol. 19, p. 3540, (2004).
- [45] Lim, S. H., Rastogi, A. C., Desu, S. B. **Electrical properties of metal–ferroelectric–insulator–semiconductor structures based on ferroelectric polyvinylidene fluoride copolymer film gate for nonvolatile random access memory application.** *J Appl Phys*, vol. 96, p. 5673, (2004).
- [46] Singh, T. B., Marjanovic, N., Matt, G. J., Sariciftci, N. S., Schwodiauer, R., Bauer, S. **Nonvolatile organic field-effect transistor memory element with a polymeric gate electret.** *Appl Phys Lett*, vol. 85, p. 5409, (2004).
- [47] Kahng, D., Sze, S. M. **A floating gate and its application to memory devices.** *Bell Sys Tech J*, vol. 46, p. 1288, (1967).
- [48] Singh, B., Marjanovic, N., Sariciftci, N. S., Schwodiauer, R., Bauer, S. **Electrical characteristics of metal–insulator–semiconductor diodes and transistors with space charge electret insulators: towards nonvolatile organic memories.** *IEEE Trans Dielect Electr Insulation*, vol. 13, p. 1082, (2006).
- [49] Singh, T. B., Marjanovic, N., Stadler, P., Auinger, M., Matt, G. J., Gunes, S., et al. **Fabrication and characterization of solution-processed methanofullerene-based organic field-effect transistors.** *J Appl Phys*, vol. 97, p. 083714, (2005).
- [50] Arimoto, Y., Ishiwara, H. **Current status of ferroelectric random-access memory.** *MRS Bull*, vol. 29, p.823, (2004).

- [51] Han, J. P., Ma, T. P. **Why is nonvolatile ferroelectric memory field effect transistor still elusive?** IEEE Electron Device Lett, vol. 23, p. 386, (2002).
- [52] Naber RCG, Tanase C, Blom PWM, et al. **High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors.** Nat Mater 4, p. 243-248 (2005).
- [53] Stadlober, B., Zirkl, M., Beutl, M., Leising, G., Bauer-Gogonea, S., Bauer, S. **High-mobility pentacene organic field-effect transistors with a high-dielectric-constant fluorinated polymer film gate dielectric.** Appl Phys Lett, vol. 86, p. 242902, (2005).
- [54] Foschini, M. **Síntese e Determinação da Afinidade Eletrônica, Potencial de Ionização e Energia de Banda Proibida de Polímeros Eletroluminescentes.** Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, (2004).
- [55] Rinaldi, A. W. **Desenvolvimento de Blendas e Sensores Utilizando Polímeros Condutores Eletrônicos e Iônicos.** Universidade Estadual de Maringá. Tese de Doutorado, (2005).
- [56] Pandey, R. R., Saini, K. K., Dhayal, M. **Using Nano-Arrayed Structures in Sol-Gel Derived Mn²⁺Doped TiO₂ for High Sensitivity Urea Biosensor.** Journal of Biosensors & Bioelectronics, vol. 1(1), p. 1-4, (2010).

Capítulo 3

- [1] Holboke, A. E. e Pinnell, R. P. **Sulfonation of polystyrene: Preparation and characterization of an ion exchange resin in the organic laboratory.** J. Chem. Education, vol. 66(7), p. 613, (1989).
- [2] Kucera, F. e Jancar, J. **Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review.** Polymer Engineering and Science, vol. 38(5), p. 783-792, (1998).
- [3] Malvino, Albert P. **Eletrônica.** Volume 1. 4ª edição, São Paulo. Editora Makron Books, p. 747, (1997).

[4] **Lâminas de vidro recobertas com filme condutor transparente.** Disponível em: <www.flexitec.com.br/produtos.php>. Acesso em 24 de agosto de 2006.

[5] Jesus, C. G. **Filmes automontados do cloreto de 3-n-Propilpiridínio silsesquioxano e Ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: preparação, caracterização e aplicações.** Universidade Estadual de Ponta Grossa. Dissertação de Mestrado, (2009).

Capítulo 4

[1] He, X., Yao, K. and Gran, B. **Phase transition and properties of a ferroelectric poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer.** J. Appl. Phys. 97 084101 (2005).

[2] Qi-Dan Ling et al. **Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms.** Progress in Polymer Science 33 (2008) 917-978.

[3] Hai-You Huang, Yan-Jing Su and Li-Jie Qiao. Editor Mickaël Lallart. *Ferroelectrics - Physical Effects.* Pag. 135, published by InTech, 2011.

[4] Duo Mao, Bruce E. Gnade and Manuel A. Quevedo-Lopez. Editor Mickaël Lallart. *Ferroelectrics -Physical Effects.* Pag. 77, published by InTech, 2011.

[5] Lovinger A.J. **Ferroelectric Polymers.** Science, volume 220(4602), 1115-1121 (1983).

[6] Xu, Y. e Berger, P. R. **High electric-field effects on short-channel polythiophene polymer field effect transistors.** J. Appl. Phys., vol. 95(3), p. 1497, (2004).

[7] Keren, K., Berman, R. S., Buchstab, E., Sivan, U., Braun, E. **DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor.** Science, vol. 302, p. 1380-1382, (2003).

[8] Ouchen, F., Kim, S. N., Hay, M., Zate, H., Subramanyam, G., Grote, J. G., Bartsch, C. M., Naik, R. R. **DNA-Conductive polymer blends for applications in Biopolymer based field effect transistors (FETs).** Proc. Of SPIE, vol. 7040, p. 704009(1-9), (2008).

[9] W.-H. Kim, M.-H. Kim, J.-H. Bae, C.-M. Kuem, and S.-D. Lee. **Mobility enhancement in a ferroelectric field-effect transistor with a ferroelectric polymer insulator by CF₄ plasma treatment.** School of Electrical Engineering #032, Seoul National University, Kwanak P.O. Box 34, Seoul 151-600, Korea.