

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**MÉTODOS DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE FILMES ULTRAFINOS PARA A CONSTRUÇÃO DE
NANODISPOSITIVOS**

MONIQUE CRUVINEL BANDEIRA

ORIENTADORA: JANAINA GONÇALVES GUIMARÃES

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE
SISTEMAS ELETRÔNICOS E DE AUTOMAÇÃO**

PUBLICAÇÃO: PPGENE.DM – 452/2011

BRASÍLIA/DF: AGOSTO – 2011

Dedicatória

“Nada te turbe, nada te espante. Tudo se pasa.

Dios no se muda. La paciencia todo lo alcanza.

Quien a Dios tiene nada le falta.

Sólo Dios basta!”

Santa Tereza d'Avila

A minha mãe, que me ensinou o que é amar incondicionalmente.

Monique Cruvinel Bandeira

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha orientadora a Professora Janaína Guimarães. Sem sua confiança e pensamento positivo esse trabalho seguramente não teria chegado tão longe. Obrigada por ter acreditado que conseguiríamos juntas chegar até aqui, mesmo diante de tantas dificuldades. Por ter confiado em minhas decisões e apoiado minhas iniciativas. Por ser mais do que uma professora: certamente um exemplo a ser seguido.

Ao meu namorado Oscar por ter sido simplesmente o melhor apoio que qualquer mestrande e namorada poderia desejar. E não simplesmente porque dedicou finais de semana inteiros a estar comigo me ajudando nos aparentemente intermináveis experimentos, mas por ter sabido calar quando eu precisava de silêncio, escutar quando eu precisava de um amigo, falar quando eu precisava de uma motivação. Por ter compartilhado cada um dos momentos que nos trouxeram juntos a esse resultado. A você, meu engenheiro honorário, meu mais que obrigada!

Aos meus colegas e amigos de pós-graduação: Rafael, Bianca, Camila e Alex. Ao Rafael pela amizade dentro e fora da engenharia que nos fazem compartilhar momentos maravilhosos. À Bi e a Mila por serem assim, doces e maravilhosas, em todos os momentos que estivemos juntas: seja em aula, seja em viagens. Obrigada pelo apoio meninas, vocês foram maravilhosas! Ao Alex, nosso querido doutorando de plantão, que é ao mesmo tempo professor, aluno, técnico e piadista de plantão. Obrigada pelas horas intermináveis seja no laboratório ou ao telefone tentando resolver problemas aparentemente sem solução do SPM, ele pode até ter tentado, Alex, mas no final, nós vencemos!

Como prometido, de todo o meu coração agradeço a querida doutoranda em Química Nizamara. Foi ela quem, pela primeira vez, apresentou o *Layer-by-Layer* a mim e à Janaína. Obrigada pela sua disponibilidade, sinceridade e delicadeza. Niza, você é um ser humano incrível, nunca perca a sua docilidade e essa caridade sem limites em ajudar a todos que precisam. Obrigada também a equipe da Prof. Maristela no Campus de Sorocaba da Universidade de São Carlos. Vocês que me ajudaram tanto e que agora posso retribuir com esses pequenos esforços que resultaram nessa dissertação!

Obrigada aos meus familiares e amigos, por serem aqueles os primeiros a me apoiarem e entenderem quando eu tinha que sumir atrás das portas do LDCI. Obrigada de verdade a cada um de vocês que se importaram e sempre ofereceram ajuda, dentro ou fora do seu entendimento ou disponibilidade. Vocês me fizeram (e me fazem) imensamente feliz por sempre me lembrarem que havia vida fora da engenharia. Obrigada aos meus diretores e amigos do *Regnum Christi* que entenderam, apoiaram e me ajudaram diante de todo esse processo. A vocês, minha família estendida, minhas orações e meu amor.

A Deus, porque sem Ele nada disso seria possível. A Ele que se tornou parte tão indissociável da minha vida e que me guiou por tantas escolhas. Pela vida que meu deu, pelos amigos, familiares e colegas, por tantas coisas maravilhosas que me agracia todos os dias. Por nunca se deixar ganhar em generosidade. Por ser o princípio, a razão e o fim de todas as coisas, inclusive da minha amada Ciência.

(*In memoriam*) Ao meu pai, que me ensinou tanto durante os rápidos 18 anos que pude estar ao seu lado. A você dediquei meus anos de engenharia, pois foi o primeiro a me mostrar os seus caminhos maravilhosos. Foi o primeiro a acreditar e apostar em qualquer uma das minhas decisões: de cursos de arte no exterior a mestrados na Europa, qualquer que fosse o caminho sei que poderia contar contigo ao meu lado!

Por fim, obrigada a minha querida mãe, que me aturou em meus altos e baixos nesse caminho de vitórias e derrotas. Por ter sempre acreditado na educação que me deu e ter me deixado tranquila para tomar as decisões que influenciaram minha vida durante todo o caminho da engenharia. Obrigada pelos lanches, almoços, cafés, abraços, momentos de silêncio, que me disseram o quanto me ama e o quanto me apoiava durante tudo isso. A você, mamãe, agradeço e dedico esse trabalho de coração!

Monique Cruvinel Bandeira

RESUMO

Na busca pela fabricação de nanodispositivos uma das grandes áreas de atuação foca no trabalho com filmes finos e ultrafinos. Essa dissertação visa propor e validar um processo de fabricação e caracterização de filmes ultrafinos baseados na técnica *Layer-by-Layer* para aplicações em dispositivos nanométricos. A proposta nasce para enriquecer e organizar trabalhos com filmes ultrafinos do Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI). A metodologia proposta é aplicada a uma série de materiais e equipamentos disponíveis a fim de criar filmes mono-camada e multi-camada orgânicos e junção híbrida. Dentre os materiais utilizados estão os polímeros PEDOT:PSS, PPy, PEI, PVS e PMMA, os contatos de Au e FTO, os equipamentos *Sputtering*, Microscópio de Varredura por Sonda e UV-Vis. As comparações realizadas visam enriquecer a discussão e ponderar a real utilização dos materiais em outras aplicações.

ABSTRACT

On the path of nanofabrication the work with thin-films and ultra thin-films became a great focal point. This dissertation aims to propose and validate an ultra thin-films fabrication and characterization process based on the *Layer-by-Layer* technique for nanodevices applications. It seeks to improve and organize the ultra thin-film line of work done by the Integrated Circuits and Devices Laboratory (LDCI). The proposed methodology is applied to a series of materials and available equipments intending to create mono-layer and multi-layer organic films and also a hybrid junction. Among the items used in this project are the polymers PEDOT:PSS, PPy, PEI, PVS and PMMA, also the Au and FTO contacts and some equipments as the *Sputtering*, Scanning Probe Microscope and UV-vis. The comparisons aspire to upgrade all discussions and to deliberate the real utilization of these materials in other applications.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO	1
1.1.1	Processos	3
1.1.2	Objetivo	3
1.2	ORGANIZAÇÃO	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	O DIODO A TUNELAMENTO RESSONANTE	4
2.2	MATERIAIS ORGÂNICOS	5
2.2.1	Transporte Eletrônico	6
2.2.2	PEDOT:PSS	8
2.2.3	<i>Polypyrrole</i>	9
2.2.4	PMMA	10
2.2.5	Polieletrólitos	10
2.3	PROCESSOS DE FABRICAÇÃO	10
2.3.1	Técnica <i>Layer-by-Layer</i>	10
2.3.2	Outros processos de fabricação	13
2.4	PROCESSOS DE CARACTERIZAÇÃO	14
2.4.1	<i>UltraViolet – Visible</i>	15
2.4.2	Bancada de medidas elétricas	15
2.5	<i>Scanning Probe Microscopy</i>	16
2.5.1	Caracterização	17
2.5.2	Fabricação e Manipulação	18
3	METODOLOGIA	21
3.1	PRIMEIROS PASSOS	21
3.2	PROCESSOS E PROCEDIMENTOS	23
3.3	FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES	26

3.3.1	O trabalho experimental.....	26
4	RESULTADOS E ANÁLISES	33
4.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE O SPM.....	33
4.1.1	AFM Modo <i>Tapping</i>	33
4.1.2	AFM Modo Contato	33
4.1.3	C-AFM Modo Contato	34
4.1.4	Medida de espessura	35
4.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS MEDIDAS ELÉTRICAS	35
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E MATERIAIS	37
4.3.1	Via UV-vis.....	37
4.3.2	Via SPM	44
4.3.3	Medida elétrica	47
4.4	CARACTERIZAÇÃO DE FILMES MULTI-CAMADAS	48
4.4.1	PPy-PEDOT:PSS x PEI-PEDOT:PSS	49
4.4.2	FTO-PEDOT:PSS	55
4.4.3	Junção Au-PMMA	56
4.4.4	Comparação geral.....	59
4.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CURVAS IV	61
4.6	ANÁLISES FINAIS	63
4.7	PROPOSTAS	64
5	CONCLUSÕES.....	66
6	BIBLIOGRAFIA	67
7	Anexos.....	71
7.1	Gráficos FT-IR para filmes PEI-PPy	71
7.2	Congresso - LDS 2011	72
7.2.1	Carta	72
7.2.2	Artigo	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Mercado Global de Nanotecnologia, 2009-2015 (US\$ milhões) [6] – modificado.	1
Figura 1.2: Mercado Global para (a) Nanotecnologia [4] - modificado (b) Química e materiais para eletrônica, 2009-2015 [5] - modificado.	2
Figura 2.1: a) Imagem de um corte de seção transversal de um RTD Si/SiGe [11] - modificado, b) Curva IV característica de um RTD [11] - modificado.	4
Figura 2.2: Segmentos das estruturas químicas dos polímeros conjugados: a) Poliacetileno, b) Polifenileno e c) Poli(fenileno-vinileno) [8].	6
Figura 2.3: (a) Estrutura de bandas de um dispositivo durante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. (b) Formação de uma barreira de potencial triangular para injeção de elétrons para a banda de condução. A injeção pode ocorrer via emissão termiônica ou por tunelamento quântico através da barreira [8].	7
Figura 2.4: (a) Distribuição ordenada dos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico. (b) Representação similar à de bandas contínuas na qual a tonalidade mais escura indica maior densidade de estados (dada pela distribuição gaussiana). (c) Representação simplificada através de bandas contínuas onde os níveis LUMO e HOMO são definidos pela borda de mobilidade (linhas tracejadas) [8].	7
Figura 2.5: a) Estrutura dos polímeros e representação do composto PEDOT:PSS [32] - modificado. b) Espectro UV-vis para filmes de PEDOT:PSS. A presença de PEDOT é evidenciada pela absorção em 2200 nm enquanto que o pico em 225 nm é associado ao PSS [32] - modificado.	9
Figura 2.6: Estrutura das unidades das cadeias poliméricas do PPy [38]-modificado.	9
Figura 2.7: Espectro UV-vis do PPy com crescimento normal (a) e tratado com solução aquosa de 0.05 N NaOH (b) [35]-modificado.	9
Figura 2.8: Unidade química de repetição do PMMA [39].	10
Figura 2.9: Métodos LbL modificados para preparação de micro e nanoestruturas tri-dimensionais: A) LbL sobre partícula para formação de capsula oca; B) Síntese de nanotubos através de LbL usando padrões porosos [7] - modificado.	11
Figura 2.10: (a) Esquemático de um filme multi-camadas composto por 10 camadas, cada uma representada arbitrariamente por um perfil de concentração senoidal (linhas pretas) [53] - modificado. (b) Ilustração utilizada por Decher para visualização da interpenetração [50].	12
Figura 2.11: Estudo espectrofotométrico da formação de polypyrrole em solução com diferentes pHs. A) Gráfico Absorbância pelo Comprimento – 1: pH 1.0; 2: pH 3.0, 3: pH 2.0; 4: pH 4.0; 5: pH 6.5; 6: pH 7.0; 7: pH 9.0; 8: pH 5.5; 9: pH 5.0, 6.0, 8.0; B) Gráfico Absorbância pelo pH em diferentes tempos de fabricação – 1: início; 2: 24 h; 3: 48 h; 4: 72 h; 5: 96 h; 6: 168 h; 7: 216 h; 8: 336 h; 9: 408 h; [34] - modificado.	13
Figura 2.12: Esquema de passos do método LbL com passo intermediário de secagem com N ₂	14
Figura 2.13: Esquema de funcionamento do UV-vis [59].	15
Figura 2.14: Tabela de cromóforos [60].	16
Figura 2.15: Esquema do funcionamento básico de um SPM [61] - modificado.	17

Figura 2.16: <i>Cantilever</i> de Silício típico com ponteira piramidal: (a) vista superior (b) vista lateral indicando um ângulo de 10° do <i>cantilever</i> à amostra (c) flexão do <i>cantilever</i> ao ser pressionado contra a amostra (d) torção do <i>cantilever</i> [62].	17
Figura 2.17: Imagem topográfica de nanoidentação com cargas de 100, 250, 500 e 1000nN. (a) Configuração 3D (b) Configuração 2D (c) perfil da variação da profundidade da indentação [63] - modificado.	19
Figura 2.18: Passos do processo e layout de amostra. (a) estrutura multi-camadas (b) padrão máscara metálica criada por litografia (c) remoção do polímero (d) formação do padrão na camada grossa de metal via <i>etching</i> (e) remoção das camadas superiores [62] - modificado.	19
Figura 2.19: Imagem em três dimensões de um fio de alumínio antes (a) e depois (b) da remoção direta do metal através de nanolitografia. (c) Seção longitudinal mostrando o <i>gap</i> de 60 nm obtido [62] - modificado.	19
Figura 2.20: Nanolitografia por oxidação em AFM realizada sobre uma camada de PMMA de 25 nm de espessura depositada sobre silício. (a) Imagem após a litografia (b) Imagem após a deposição de camada de 8 nm de alumínio e processo de <i>lift-off</i> em acetona. Observe que em algumas áreas o resiste (PMMA) não foi completamente eliminado [65] - modificado.	20
Figura 3.1: Esboço do Método Científico	23
Figura 3.2: Diferenciação de processos e procedimentos	24
Figura 3.3: Processo Geral	25
Figura 3.4: Fluxograma de atividades de um processo experimental	27
Figura 3.5: Fluxograma de atividades realizadas	28
Figura 3.6: Esquema proposto das etapas práticas	32
Figura 4.1: Quartzo puro em Modo <i>Tapping</i> , módulo AFM.	34
Figura 4.2: Polypyrrole (PPy) em modo Contato, módulo AFM.	34
Figura 4.3: FTO em Modo Contato, módulo C-AFM	35
Figura 4.4: (a) Esquemático de uma amostra LbL com diferentes alturas de camadas (b) Imagem AFM para análise da espessura (c) Janela do <i>software</i> SPMLab com uma amostra da análise por linha.	36
Figura 4.5: Esquemáticos dos pontos de contato para as medidas elétricas (a) contato ideal (b) contato realizado (c) contato adaptado	36
Figura 4.6: (a) Comparação de medidas de diagonal com amostra original (medida de largura) e com bordas limpas (medida de diagonal). (b) Gráfico de dados de curva IV e aproximação feita pelo comando "fit" do MATLAB.	37
Figura 4.7: Caracterização de lâminas de vidro (a) e quartzo (b) em equipamento UV-vis	38
Figura 4.8: Características dos materiais disponíveis na extensão máxima do espectro do equipamento.	38
Figura 4.9: Resposta ao UV-vis (a) do vidro bem e dos materiais poliméricos (b) FTO-PEDOT:PSS sobre vidro	39

Figura 4.10: (a) Características dos polímeros e polieletrólitos solúveis em água na extensão máxima espectro. (b) Detalhe das características no ultravioleta próximo.	39
Figura 4.11: Procura pela banda característica do PPy. (a) Soluções, (b) Bi-camada de PEI-PPy, (c) Multi-camadas PPy-PEDOT:PSS.....	40
Figura 4.12: Espectro UV-vis do PEDOT:PSS para uma amostra de substrato quartzo puro (a) e outra com camada intermediária de PEI.....	41
Figura 4.13: Espectro UV-vis para o crescimento da camada colchão dupla. Em preto está destacado a linha de base do quartzo retirada do valor final.	41
Figura 4.14: Cinética de crescimento do PEDOT:PSS. (a) Espectro UV-vis de cada passo e (b) Evolução da Absorbância com a passo do processo.....	42
Figura 4.15: Análise da aderência do filme de PEDOT:PSS ao substrato de Quartzo recoberto com PEI.	43
Figura 4.16: Espectro UV-vis do PPy para substrato de quartzo puro (a) e camadas seqüenciais de PEI e PVS (b). Evolução da Absorbância com os passos do crescimento (c).	43
Figura 4.17: Cinética de crescimento do PPy. (a) Espectro UV-vis de cada passo e (b) Evolução da Absorbância a cada passo do processo.....	44
Figura 4.18: Imagens AFM em Modo <i>Tapping</i> . Vidro 20 μm x 20 μm (a) 5 μm x 5 μm (b) 1 μm x 1 μm ; e Quartzo 20 μm x 20 μm (a) 5 μm x 5 μm (b) 1 μm x 1 μm	44
Figura 4.19: Transformada de Fourier em duas dimensões para (a) quartzo e (b) vidro.....	45
Figura 4.20: Morfologia do quartzo puro, 1 μm x 1 μm	45
Figura 4.21: Morfologia do Quartzo com camada colchão PEI-PVS-PEI-PVS, 1 μm x 1 μm	45
Figura 4.22: Morfologia do Vidro puro, 1 μm x 1 μm	46
Figura 4.23: Topografias 5 μm x 5 μm . (a) FTO (b) PEDOT:PSS (c) PPy (d) PMMA.....	47
Figura 4.24: Comparação de curvas IV dos filmes finos e ultrafinos. Todos PEDOT:PSS mono-camada exceto filme de 16 nm que apresenta camada colchão PEI.	48
Figura 4.25: (a) Arquitetura vertical de um RTD. (b) Esquemático de um filme LbL apresentando as imperfeições de cobertura de cada camada.	49
Figura 4.26: Estrutura de bandas de energia para um LED orgânico com transporte de buracos [14].	50
Figura 4.27: Crescimento dos filmes via UV-vis. (a) PEDOT:PSS-PPy (b) PEDOT:PSS-PEI. Evolução da absorbância para os filmes (c).	50
Figura 4.28: Evolução do crescimento de filmes PEDOT:PSS-PPy (a) deste trabalho (b) feito por Khillan et. al [14] - modificado.....	51
Figura 4.29: Crescimento dos filmes PPy-PEDOT:PSS via UV-vis: (a) com camada colchão PEI-PVS-PEI-PVS (b) com camada colchão PEI-PVS-PEI. Evolução da absorbância para ambos os filmes (c). (d) Evolução da absorbância da amostra de Khillan et al. com recozimento a 120° C [14] - modificado.....	52

Figura 4.30: (a) Evolução da absorbância para duas amostras de 5 bi-camadas de PEI-PEDOT:PSS em condições idênticas e (b) Diferença de absorbância de duas amostras de PEI-PEDOT:PSS que passaram pelo mesmo processo mas em condições diferentes de temperatura e umidade.	53
Figura 4.31: Imagens 20 μm x 20 μm . 5 bi-camadas PEDOT:PSS-PEI (a) topografia (b) fase. 5 bi-camadas PEDOT:PSS-PPy (c) topografia (d) fase.	53
Figura 4.32: Curva IV das diversas amostras multi-camadas. (As indicações PEDOT são do composto PEDOT:PSS)	54
Figura 4.33: Estrutura da junção FTO-PEDOT:PSS (a) como se esperava (b) como ficou comprovado..	56
Figura 4.34: (a) Limiar da junção PEDOT:PSS-FTO. Topografia do filme de FTO (b) puro e (c) de uma posição que deveria ter PEDOT:PSS sobre o filme de FTO.	56
Figura 4.35: Curva IV característica da junção PEDOT:PSS-FTO formada.	57
Figura 4.36: Topografia do Au (a) 20 x 20 μm (b) 5 x 5 μm (c) 1 x 1 μm e do PMMA (d) 20 x 20 μm (e) 5 x 5 μm (f) 1 x 1 μm	57
Figura 4.37: (a) Imagem de força lateral do limiar de um filme de Au-PMMA (b) Histograma dos dados da imagem em a.	58
Figura 4.38: Imagem C-AFM do limiar de uma amostra Au-PMMA (b) Curva IV feita através da técnica de espectroscopia de ponto único.	58
Figura 4.39: Amostra das medidas realizadas para encontrar a espessura do filme e de cada camada em separado.	58
Figura 4.40: Compilação de curvas IV dos diversos filmes utilizados como análise.	59
Figura 4.41: Característica de bloqueio das curvas IV de PPy-PEDOT:PSS. (a) LbL de 5 bi-camadas (b) LbL de 4 bi-camadas. As curvas azuis representam passos crescentes (fonte de tensão de -20 V a 20 V, por exemplo) enquanto curvas verdes mostram passos decrescentes (de 20 V a -20 V, por exemplo).	61
Figura 4.42: Curva IV de mono-camada de PEDOT:PSS de (a) 580 nm (b) 130 nm. Vermelho indica passos crescentes, azul decrescentes.	61
Figura 4.43: Detalhe das curvas IV das amostras.	62
Figura 4.44: Curva IV de duas amostras de mesma espessura mas com característica de bloqueio diferentes.	63
Figura 4.45: Diferentes implementações de Transistores de efeito de campo a tunelamento ressonante [10].	65
Figura 7.1: Gráfico resultado das medidas do FT-IR de uma amostra de quartzo puro e outra com uma bi-camada de PEI-PPy	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Cinética de Crescimento de filme de PEDOT.....	42
Tabela 4.2: Valores de rugosidade dos substratos.....	46
Tabela 4.3: Valores de espessura e rugosidade para filmes mono-camadas.....	47
Tabela 4.4: Métodos de fabricação e resistências de amostras mono-camadas.....	48
Tabela 4.5: Resumo das características das amostras analisada de filmes multi-camadas PPy-PEDOT e PEI-PEDOT.....	55
Tabela 4.6: Tabela resumo de características das amostras.....	59

LISTA DE SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
Curva IV	Curva Corrente-Tensão
EDOT	<i>ethylenedioxythiophene</i> (Etileno dioxitiofeno)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular ocupado mais alto)
LB	<i>Langmuir-Blodget</i>
LbL	<i>Layer-by-Layer</i> (Camada-a-Camada: automontagem)
LDCI	Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular não ocupado mais baixo)
MATLAB	<i>MATrix LABoratory</i> (Laboratório de Matrizes)
MOS	Metal-Óxido-Semicondutor
NDR	<i>Negative Differential Resistance</i> (Resistência Diferencial Negativa)
OFET	<i>Organic Field Effect Transistor</i> (Transistor de Efeito de Campo Orgânico)
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz Orgânico)
PEDOT	<i>poly(3,4-ethylenedioxythiophene)</i> (Poli(3,4-etileno dioxitiofeno))
PEI	<i>poly(ethylenimine)</i> (Polietilenoimina)
PMMA	<i>poly(methyl methacrylate)</i> (Polimetilmetacrilato)
POMA	<i>poly(o-methoxyaniline)</i> (Poli(o-metoxianilina))
PPy	<i>Polypyrrole</i> (Polipirrol)
PSS	<i>poly(4-styrenesulfonate)</i> (Poliestireno-sulfonato)
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> (Deposição Física por Vapor)
PVS	<i>poly(vinylsulfate)</i> (Polivinil sulfato de sódio)
QD	<i>Quantum Dots</i> (Pontos Quânticos)
RTD	<i>Resonant Tunneling Diode</i> (Diodo a Tunelamento Ressonante)
RTT	<i>Resonant Tunneling Transistor</i> (Transistor a Tunelamento Ressonante)
SET	<i>Single Electron Transistor</i> (Transistor Mono-Elétron)
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i> (Microscopia de Varredura por Sonda)
UV-vis	Ultravioleta – visível

1 INTRODUÇÃO

*“Tenha tempo para o que é mais importante para você.
Tenha tempo para estar com aqueles a quem você ama.
Tenha tempo para sonhar.
Tenha tempo para viver o sonho...”*

Família Schurmann – “Dez Anos no Mar”

1.1 MOTIVAÇÃO

A nanotecnologia é uma ciência marcada por promessas. Promessas de um futuro intrigante em que a manipulação em escala atômica mudará a visão atual da Biologia, da Química e da Física. Um fato é certo: não há ramo da ciência mais convergente [1]. Biólogos, químicos, físicos, matemáticos, engenheiros, todos em busca do controle de elementos que a visão humana não é capaz de perceber.

O termo nanotecnologia foi definido pela primeira vez em 1974 por Norio Taniguchi, Universidade de Tóquio, para se referir à habilidade de ‘engenheirar precisamente’ materiais em escala nanométrica. Em 2005, Ramsden completa que este é de fato o significado atual; “a engenharia de materiais é geralmente levada como um compromisso entre arquitetura, caracterização, produção e aplicação de materiais. E hoje abrange não apenas materiais, mas dispositivos e sistemas” [2]. Se trabalha com átomos ou moléculas, filmes ou dispositivos, o padrão considerado para a nanotecnologia leva em conta não apenas o tamanho, mas as características. Em escalas nano os materiais apresentam características que não poderiam ser observadas em escala micrométrica. Esse passa a ser o principal diferencial da nanotecnologia, pois envolve não apenas o controle em escalas tão pequenas, mas a redescoberta de aplicações para materiais inesperados.

A *BCC research*¹ estimou o mercado global para produtos baseados em nanotecnologia em aproximadamente US\$ 15,7 bilhões em 2010 podendo chegar a US\$ 26,7 bilhões em 2015 (Figura 1.1). Este mercado inclui aplicações comerciais de nanomateriais como protetores solares baseados em nanopartículas, filmes-finos nanocatalíticos para conversores, e novas tecnologias como células solares baseados em filmes ultrafinos, ferramentas de nanolitografia, memórias eletrônicas em nanoescala, entre outros [3]. Um dos setores que deve apresentar um grande crescimento é o de optoeletrônica que pode chegar a um CAGR (taxa de crescimento anual composta) de 128,4% e chegar a US\$ 310 milhões em 2015 (Figura 1.2a) [4].

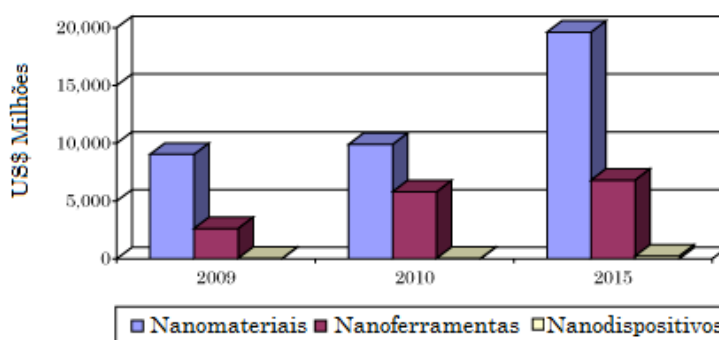


Figura 1.1: Mercado Global de Nanotecnologia, 2009-2015 (US\$ milhões) [6] – modificado.

¹ A *BCC research* é uma empresa que realiza estudos para a produção de relatórios de pesquisa de mercado, *newsletters*, e conferências. www.bccresearch.com

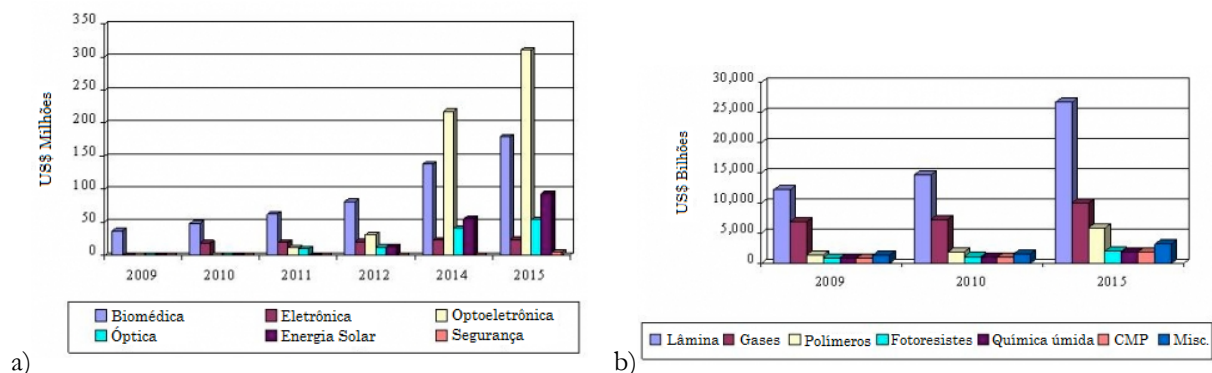


Figura 1.2: Mercado Global para (a) Nanotecnologia [4] - modificado (b) Química e materiais para eletrônica, 2009-2015 [5] - modificado.

Já em relação à área de química e materiais para eletrônica, é estimado um valor de US\$ 28,5 bilhões para o setor em 2015. Nela, a demanda por polímeros e polímeros condutivos, muito utilizados na nanotecnologia orgânica, deve atingir um CAGR de 26% chegando a US\$ 5,9 bilhões em 2015 (Figura 1.2b) [5].

Os dados afirmam um crescimento econômico grande, os pesquisadores contribuem com um número crescente de projetos e patentes, a nanotecnologia passa de promessas a realidade. Neste ambiente está a nanoeletrônica tentando resolver problemas como dispersão de energia, interface, aumentar o número de dispositivos por área e alto custo. É através da física quântica que as propriedades dos materiais – efeitos de superfície, novas propriedades, tunelamento eletrônico, *hopping*, etc – são estudadas e tornam-se as ferramentas para a nova gama de aplicações.

Na construção dos nanodispositivos eletrônicos o controle da passagem de elétrons se tornou importante para evitar a dispersão de energia e ao mesmo tempo economizá-la. É nessa busca por dispositivos cada vez menores (sem descuidar o controle) que estão as pesquisas com Diodos e Transistores a Tunelamento Ressonante (RTDs e RTTs), Transistores Mono-Elétron (SETs) e Pontos Quânticos (QDs).

Entretanto, quando se fala em eletrônica, seja ela micro ou nano, o pensamento é levado a lembrar de lâminas de silício, contatos de alumínio e outros materiais inorgânicos. Apenas com o surgimento da eletrônica orgânica e com os novos trabalhos desenvolvidos que nomes como nanotubos de carbono, aplicações em grafeno e polímeros condutores passaram a fazer parte do vocabulário.

Dentro dos trabalhos da nanoeletrônica orgânica está a fabricação de filmes ultrafinos, uma interessante classe de nanomateriais que proporciona um grande potencial para fabricar estruturas ordenadas em uma, duas ou três dimensões em uma variedade de aplicações [7]. O controle do crescimento e da estrutura passa a ser parte indispensável do aproveitamento do potencial dos materiais empregados. Dentre as técnicas empregadas duas grandes realidades em matéria de aplicações são a técnica *Layer-by-Layer* (LbL) e a técnica *Lagmuir-Blodget* (LB).

Sem esquecer das desvantagens que impedem a orgânica de se tornar uma alternativa definitiva à eletrônica convencional – problemas com durabilidade e baixa eficiência –, a variedade de compostos, cada qual com suas propriedades únicas, o baixo custo e a facilidade de manuseio apontam um futuro promissor para a eletrônica orgânica [8]. Nesta linha, então, este trabalho pretende apontar um processo organizado a fim de alcançar a fabricação de filmes ultrafinos para a construção de nanodispositivos bem como sua caracterização. É de se esperar que este trabalho não seja definitivo, visto que tem por meta a estrutura do processo e das técnicas a ele ligados. Os resultados aqui encontrados são a primeira bateria de experimentos realizada pelo grupo de trabalho do Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI) da Universidade de Brasília no estudo de sistemas reais em escala nanométrica.

1.1.1 Processos

De acordo com Idalberto Chiavenato, "processo significa uma seqüência de funções que se sucedem, uma maneira sistemática de fazer as coisas. É um meio, método ou maneira de conduzir certas atividades. Referimo-nos à administração como um processo para enfatizar que todos os administradores, independentemente de seus níveis ou funções, se engajam continuamente em certas atividades inter-relacionadas - como planejam organizar, dirigir e controlar - para alcançar os objetivos desejados. Daí a denominação processo administrativo dada ao conjunto e seqüência das funções administrativas" [9]. Da mesma forma como na Administração, a Ciência também necessita de processos. São esses processos que organizam e dirigem um grupo, uma equipe, um indivíduo na busca pelo conhecimento.

O processo mais conhecido é o próprio Método Científico. A partir dele, todos os demais convergem a fim de responder às inquietações por ele propostas. O interessante do trabalho com processos é a faculdade de entender o trabalho específico que se está fazendo sem se esquecer do todo, do geral. A inter-relação entre os passos permite que os trabalhos se completem e evoluam. Um processo nunca está completo, está sempre em crescimento, pois, apesar destes processos se basearem em realidades científicas, a tecnologia está sempre em evolução e respostas – ou a falta delas – em certo momento pode não ser a realidade no futuro.

1.1.2 Objetivo

Essa dissertação tem por objetivo propor e validar um processo de fabricação e caracterização de filmes ultrafinos. A metodologia proposta será aplicada a uma série de materiais e equipamentos disponíveis a fim de criar filmes mono-camada e multi-camada orgânicos e junção híbrida. As comparações realizadas visam enriquecer a discussão e ponderar a real utilização dos materiais em outras aplicações.

1.2 ORGANIZAÇÃO

No capítulo 1, este trabalho realizou uma compilação de dados que motivam o estudo das técnicas e dos processos que envolvem a fabricação e caracterização de filmes ultrafinos.

No capítulo 2 estão resumidos e referenciados os assuntos relevantes a esse trabalho. A abordagem visa criar uma linha de pensamento que leve o leitor a entender as decisões tomadas nos capítulos posteriores.

No capítulo 3, encontra-se a organização metodológica de como os objetivos desse trabalho foram alcançados. A própria metodologia é uma das contribuições deste trabalho ao grupo LDCI em seus trabalhos com nanodispositivos.

No capítulo 4, os resultados experimentais da aplicação prática da metodologia podem ser encontrados em forma de gráficos e tabelas. A análise desses também foi unida aos resultados com o intuito de acompanhar a evolução dos trabalhos ao longo das técnicas.

No capítulo 5 são delineadas as conclusões deste trabalho juntamente com as propostas de trabalhos futuros que podem surgir como continuação do mesmo.

Finalmente no capítulo 6 estão as referências bibliográficas relacionadas e indicadas ao longo do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“A verdade não é minha nem tua, para que possa ser tua e minha.”

Santo Agostinho

2.1 O DIODO A TUNELAMENTO RESSONANTE

O diodo a tunelamento, considerado o elemento de tunelamento mais popular, foi implementado pela primeira vez em 1968. Mas apenas quando novas formas de integração, como o diodo a tunelamento ressonante (RTD), foram desenvolvidas, que o diodo a tunelamento começou a ter sucesso. Mais ainda, RTDs são considerados um dos dispositivos nanoeletrônicos mais estáveis, já que trabalham a temperatura ambiente, considerada uma das características mais importantes que qualquer nova tecnologia deve satisfazer. Outra importante referência é a existência de uma interface já estudada entre esses e os transistores MOS, o que facilita a sua integração com a tecnologia atual [10].

Um RTD é um dispositivo de tunelamento que consiste, em sua forma mais básica, em uma arquitetura de cinco camadas intercaladas de materiais condutores e isolantes como pode ser visto na Figura 2.1a. Ele apresenta uma resistência diferencial negativa em sua curva característica corrente-tensão (curva IV), chamada por sua sigla em inglês de NDR (*negative differential resistance*); visualmente, a característica NDR é a inclinação negativa vista na curva IV (Figura 2.1b). A idéia básica é explorar essa característica não linear para implementar novas funções.

Outra característica muito reconhecida, derivada da NDR, é a alta capacidade de chaveamento dos RTDs, que têm demonstrado uma melhora no desempenho do circuito tanto com aumento da velocidade como na redução do número de componentes [12]. Infelizmente, por se tratar de um diodo e, portanto, ter apenas dois terminais, ele não pode implementar operações lógicas sozinho. Entretanto, com essas propriedades de chaveamento e com o projeto correto, o RTD pode ser usado para criar células de memória, circuitos lógicos e portas lógicas pseudo dinâmicas [10].

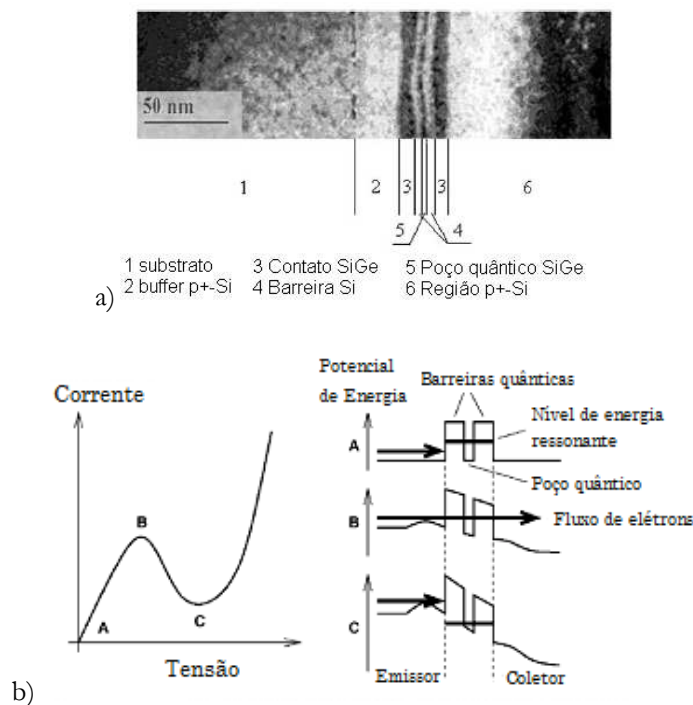


Figura 2.1: a) Imagem de um corte de seção transversal de um RTD Si/SiGe [11] - modificado, b) Curva IV característica de um RTD [11] - modificado.

A construção de RTDs, historicamente, têm sido baseada em materiais inorgânicos [11][13]. Com o avanço da eletrônica orgânica, alguns trabalhos começam a expressar sistemas híbridos e outros puramente orgânicos para fabricação dos dispositivos típicos para os sistemas da nanoeletrônica como capacitores, diodos e transistores [14][15]. Como dito anteriormente, nessa área cheia de expectativas estão os polímeros condutores, não-condutores e os sistemas híbridos, que tentam incorporar esses materiais aos conhecidos condutores, semicondutores e isolantes da inorgânica.

2.2 MATERIAIS ORGÂNICOS

Na década de 70, após a descoberta da possibilidade de aumento da condutividade, em várias ordens de grandeza, de filmes de poliacetileno através de dopagem química, foi estabelecido o ponto inicial do campo da eletrônica orgânica [16]. Por sua inovadora descoberta, MacDiarmid, Heeger e Shirakawa receberam o Prêmio Nobel de Química em 2000.

As pesquisas em eletrônica orgânica têm crescido nos últimos anos graças às promessas de vantagens referentes a um especial comportamento químico e elétrico dos materiais orgânicos se comparado com a eletrônica tradicional, baseada apenas em elementos inorgânicos. Entre alguns dos novos dispositivos estão os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares plásticas e transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs) [17].

Em geral, materiais orgânicos possuem algumas características únicas. Em especial, sabe-se que sua estrutura química pode ser adaptada dependendo da necessidade da aplicação. Essa mudança pode causar uma alteração no comportamento do material como, por exemplo, adicionando grupos polares OH em uma molécula melhora-se sua solubilidade em água. No caso da eletrônica orgânica a mesma idéia pode ser utilizada: grupos NH₂ são doadores de elétrons enquanto que grupos NO₂ os aceitam, por exemplo. Assim, como existe um número quase infinito de combinações, as possibilidades parecem ser virtualmente ilimitadas [17].

Dentre os materiais orgânicos, os polímeros acabam por encontrar-se em um lugar de destaque por sua flexibilidade – como dito acima – e, em especial seu baixo custo. Para aplicações em eletrônica é essencial conhecer as características elétricas dos materiais. É através da engenharia de arquitetura de materiais condutores, semicondutores e isolantes que é possível chegar à construção de dispositivos. Neste trabalho, os materiais serão separados entre polímeros condutores, isolantes e polieletrólitos.

Os polímeros condutores têm sido utilizados para diversas aplicações entre diodos [14][15], transistores [14], células fotovoltaicas [18] e, em especial, muitos tipos de sensores [19][20][21][22]. Devido à relativa alta condutividade elétrica, facilidade de síntese e flexibilidade de arquitetura, os sensores podem ser fabricados através da funcionalização dos polímeros condutores para melhorar sua seletividade [22]. Dentre outras características, a estabilidade em dispositivos orgânicos e inorgânicos é um dos mais importantes critérios e, portanto, a estabilidade dos polímeros condutores tem sido extensivamente estudada [22][23][24][25].

Os polímeros condutores são chamados conjugados e são caracterizados por ligações simples (chamadas sigma σ) e duplas (chamadas sigma σ e pi π) ou simples e triplas alternadas ao longo da cadeia polimérica, vide exemplos na Figura 2.2 [8]. A condução nesses polímeros acontece devido ao deslocamento das ligações ao longo da cadeia polimérica ao, por exemplo, se aplicar uma diferença de potencial. Polímeros sem essa característica serão considerados nesse trabalho como isolantes já que não permitem a passagem de elétrons a um baixo potencial aplicado. Os polieletrólitos são uma espécie especial de polímeros não-conjugados que, ao serem adicionados em água, grupos ionizáveis são dissociados gerando cargas eletrostáticas. Esta característica especial dos polieletrólitos permitiu o desenvolvimento dos primeiros trabalhos com a técnica *Layer-by-Layer* que será apresentada na seção 2.3.1.

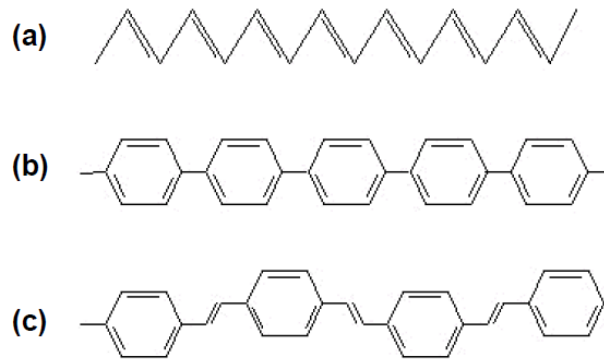


Figura 2.2: Segmentos das estruturas químicas dos polímeros conjugados: a) Poliacetileno, b) Polifenileno e c) Poli(fenileno-vinileno) [8].

2.2.1 Transporte Eletrônico

Para comparar os sistemas orgânicos e inorgânicos pode-se fazer uma relação da maneira como acontece o transporte eletrônico em cada um deles. Em semicondutores inorgânicos convencionais, o comportamento ondulatório dos elétrons pode ser descritos pela função de Bloch. Nesses materiais, os elétrons estão sob a ação de um potencial periódico formado pelos átomos da rede (cristalina, periódica) em uma situação de forte sobreposição dos estados eletrônicos quânticos [8]. Em sua interação de rede, modela-se que a última camada eletrônica é subdividida entre dois conjuntos de estados separados por uma região de energia proibida chamado “*gap de energia*”. Define-se o conjunto de estados com maior função trabalho – i.e. maior energia necessária para levar um elétron ao nível de vácuo – e que possui menor contribuição a corrente de elétrons do dispositivo como banda de valência; e o conjunto de estados com menor função trabalho – onde os processos de condução de elétrons realmente ocorrem – como banda de condução. O “*gap de energia*” fica sendo definido como a diferença entre o menor nível energético da banda de condução e o maior nível energético da banda de valência. É o valor do *gap* que permite a primeira separação entre condutores, semicondutores e isolantes.

No caso de semicondutores amorfos, os átomos não se apresentam de maneira periódica e sim estão distribuídos aleatoriamente no material. Neste caso, a descrição pela função de Bloch não é válida, pois os estados tornam-se localizados. O processo de condução passa a ser descrito por um mecanismo conhecido como “*hopping*” [26]. A literatura adverte que existem evidências que indicam que o processo de transporte em polímeros conjugados é mediado por esse mesmo mecanismo [8]. Ainda para esses polímeros, os níveis de energia no conjunto de orbitais que formam o sistema de condução (ligações sigma e pi) também são separados em dois grupos: o nível de energia mais baixo do grupo de orbitais anti-ligantes é denominado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) – que seria parte do grupo com menor função trabalho e, logo, análogo a banda de condução –, enquanto que o nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes é denominado HOMO (*highest occupied molecular orbital*) – parte do grupo de maior função trabalho e, logo, análogo a banda de valência. O *bandgap* neste caso é a diferença entre o nível energético do LUMO e do HOMO.

2.2.1.1 Tunelamento

Se for considerada, na mecânica clássica, uma partícula de energia X localizada ao lado de uma barreira de potencial Y , a partícula somente conseguiria vencer a barreira quando $X > Y$. Entretanto, a mecânica quântica aborda que, se a barreira for finita e suficientemente fina, existe uma probabilidade não nula da partícula atravessar essa barreira chegando ao outro lado (vide Figura 2.3) [27].

O tunelamento é, portanto, um fenômeno quântico utilizado na nanoeletrônica para modelar o comportamento do elétron através de barreiras chamadas “junções túnel”, que são a base dos RTDs e SETs.

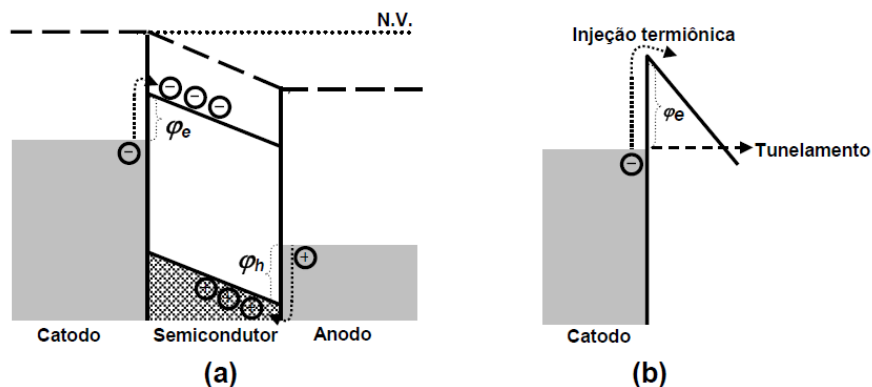


Figura 2.3: (a) Estrutura de bandas de um dispositivo durante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. (b) Formação de uma barreira de potencial triangular para injeção de elétrons para a banda de condução. A injeção pode ocorrer via emissão termiônica ou por tunelamento quântico através da barreira [8].

2.2.1.2 Hopping

Como explicado anteriormente, semicondutores amorfos e polímeros conjugados apresentam um mecanismo de condução denominado *hopping*. Este mecanismo pode ser explicado como o tunelamento entre estados localizados dentro de um mesmo material ou na sua interface (injeção eletrônica); a diferença desse processo e o tunelamento tradicional é a assistência de fônons da rede para proporcionar a passagem entre os estados.

Na Figura 2.4 pode ser visto a representação dos estados localizados de um semicondutor polimérico orgânico. Diferentemente da representação dos semicondutores inorgânicos em que são representadas bandas contínuas (como poderia ser interpretado a Figura 2.4c retirando-se a indicação de LUMO e HOMO), nos polímeros semicondutores vê-se claramente a formação dos estados localizados. A formação desses estados é intrínseca a própria formação do polímero, pelo seu caráter amorfo e com defeitos [28]. Deste modo, a passagem do elétron entre os estados localizados, e com isso formando a corrente elétrica através do dispositivo, não é livre como nos semicondutores, mas realizado a partir do *hopping*.

Da mesma forma, quando há dopagem (e com isso a inserção de níveis energéticos intermediários no *gap* que facilitam a passagem dos elétrons do conjunto de estados abaixo do HOMO para os estado acima do LUMO) e quando há uma interface ou barreira com estados localizados o mecanismo de condução também pode ser modelado por *hopping*.

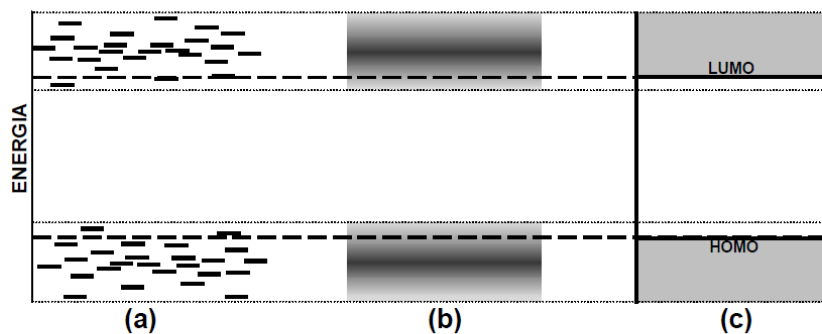


Figura 2.4: (a) Distribuição ordenada dos estados eletrônicos de um semicondutor orgânico. (b) Representação similar à de bandas contínuas na qual a tonalidade mais escura indica maior densidade de estados (dada pela distribuição gaussiana). (c) Representação simplificada através de bandas contínuas onde os níveis LUMO e HOMO são definidos pela borda de mobilidade (linhas tracejadas) [8].

2.2.2 PEDOT:PSS

Desde o início do seu estudo, o *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, chamado PEDOT, tem sido um dos mais interessantes materiais condutores orgânicos. Ele possui alta estabilidade, condutividade e habilidade de chaveamento eletroquímico entre os estados condutor (“*doped*”) e isolante (“*dedoped*”) [29]. Sendo um dos muitos derivados dos ‘tiofenos’ é caracterizado como sendo um polímero conjugado formado por monômeros de *ethylenedioxythiophene* (EDOT) [30].

De acordo com informações retiradas do site do fabricante², a função trabalho do material estaria entre 4,8 e 5,2 eV. Já o seu *bandgap* está em torno de 1,6 eV [17]. Além disso, como o PEDOT é insolúvel, sua síntese é feita como um composto complexo de PEDOT e PSS – *poly(4-styrenesulfonate)* – que, este sim, é solúvel em água. Infelizmente, o composto PEDOT:PSS (Figura 2.5a) é menos condutivo que o PEDOT puro, porém, para facilitar a manipulação do material e a sua incorporação nos processos de fabricação, a solução torna-se necessária. As cadeias policatiônicas de PEDOT são incorporadas à matriz PSS polianiônica para compensação das cargas e, com essa dopagem de PSS, o PEDOT torna-se condutor de buracos e é utilizado como injetor dos mesmos na eletrônica orgânica [22].

Entre outras características do PEDOT, pode-se citar:

1. PEDOT no estado oxidado é de um azul claro quase transparente enquanto que no estado neutro se torna azul escuro opaco. Como sua cor muda com a mudança do estado de dopagem, ele se torna interessante para aplicações ópticas, como displays eletrocromáticos [30].
2. A degradação de sua cadeia começa a acontecer acima de 150° C chegando à total decomposição em 390° C [30].
3. Aparentemente a condutividade não é muito afetada com o envelhecimento do material em condição ambiente. Sua alta estabilidade é atribuída à geometria dos anéis e ao efeito de doação de elétrons pelos átomos de oxigênio na posição 3,4 estabilizando as cargas positivas da estrutura do polímero [31].
4. A condutividade é afetada por condições do ambiente como umidade e temperatura [22].
5. Sua alta condutividade elétrica pode chegar a 550 S/cm quando dopado [30].

Sua característica de absorvância pelo comprimento de onda, encontrado utilizando-se a técnica de espectrofotometria no ultravioleta visível (UV-vis), está representada pela Figura 2.5b, onde é possível perceber duas bandas de absorção diferentes: uma em banda estreita em 225 nm e outra em banda larga em 2200 nm [29][32]. Os estudos mostram que os grupos do PEDOT respondem em 2200 nm, porém como muitos equipamentos não chegam a essa faixa é possível comprovar a presença do composto PEDOT:PSS através da banda do PSS que está em 225 nm.

Entre as aplicações utilizando PEDOT estão eletrodos para capacitores ou fotodiodos, camada de eletrodo em dispositivos orgânicos emissores de luz e displays flexíveis, atuadores, OLEDs, células fotovoltaicas, sensores, etc [30]. Groenendaal et al. fizeram uma extensiva revisão das aplicações, eletroquímica e desenvolvimento sintético do PEDOT e derivados [33].

² Heraeus: http://www.clevios.com/index.php?page_id=602

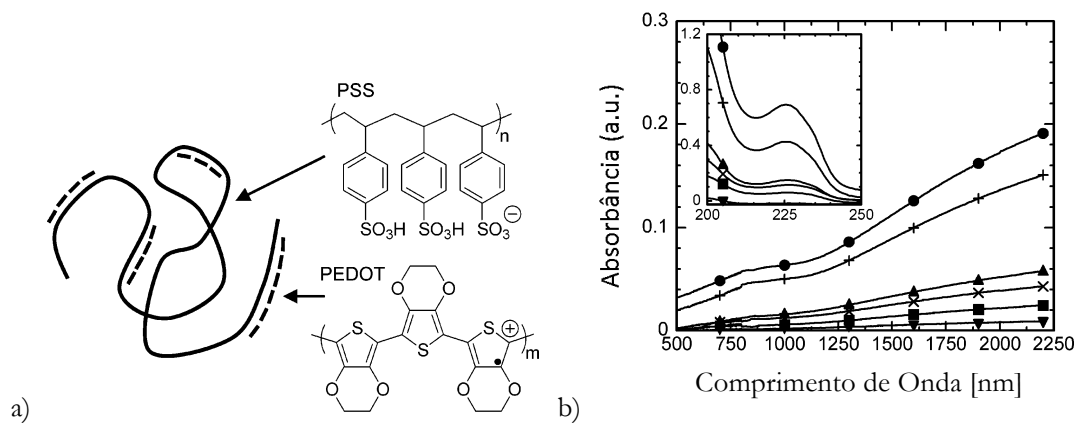


Figura 2.5: a) Estrutura dos polímeros e representação do composto PEDOT:PSS [32] - modificado. b) Espectro UV-vis para filmes de PEDOT:PSS. A presença de PEDOT é evidenciada pela absorção em 2200 nm enquanto que o pico em 225 nm é associado ao PSS [32] - modificado.

2.2.3 Polypyrrole

PPy (*Polypyrrole*) é outro dos polímeros condutivos amplamente investigados graças a sua alta estabilidade em condições ambiente, estabilidade térmica e biocompatibilidade. Muitas vezes é utilizado na construção de biosensores baseados em enzimas imobilizadas, anticorpos ou DNA; além de outras aplicações em nanoestruturas para diferentes propósitos [34].

Ele possui dois diferentes tipos de configuração de cadeias contendo unidades de repetição tanto aromáticas como quinóides (Figura 2.6). Do seu comportamento em medidas no UV-vis, encontra-se na literatura materiais que reportam uma banda de resposta em aproximadamente 470 nm [34][35] como visto na Figura 2.7. A literatura reporta uma função trabalho entre 4,8 e 5,6 eV e um *bandgap* entre 1,72 e 2,7 eV [36][37].

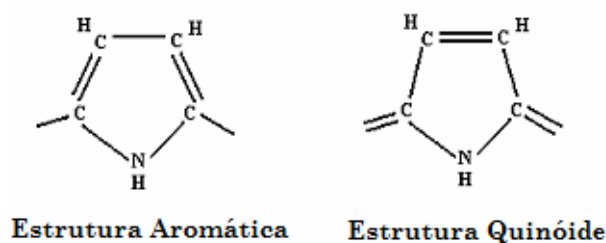


Figura 2.6: Estrutura das unidades das cadeias poliméricas do PPy [38]-modificado.

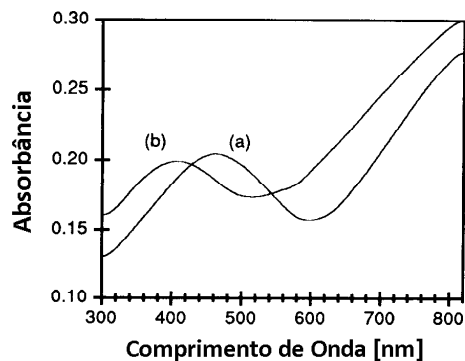


Figura 2.7: Espectro UV-vis do PPy com crescimento normal (a) e tratado com solução aquosa de 0.05 N NaOH (b) [35]-modificado.

2.2.4 PMMA

O *poly(methyl methacrylate)*, PMMA, é considerado um dos melhores materiais ópticos orgânicos e tem sido utilizado em uma vasta gama de dispositivos ópticos [39]. Além de ser mais resistente ao impacto do que o vidro e não possuir ligações do tipo conjugadas, é o material mais importante do grupo de termoplásticos designados por acrílico. É um termoplástico duro, rígido e transparente que apresenta a unidade de repetição indicado na Figura 2.8 [40].

O PMMA é solúvel em solventes orgânicos como acetona e clorofórmio. Quando dissolvido em solvente polar apresenta grupos funcionais também polares. Com o aumento do pH acima de 4, as cadeias se tornam carregadas negativamente através do processo de dissociação do carboxyl [41].

2.2.5 Polieletrólitos

Polieletrólitos são polímeros que apresentam grupos ionizáveis [42]. Quando unidos a solventes polares (como a água), os grupos ionizáveis podem se dissociar deixando cargas na cadeia polimérica e liberando contra-íons na solução [43]. São essas cargas e as interações eletrostáticas possíveis – diferentes do que se encontra em polímeros não-carregados – que levam a sua ampla utilização em processos auto-montáveis como a técnica *Layer-by-Layer* que será discutida na seção 2.3.1. Os estudos mostram que o limiar entre solução diluída e semi-diluída acontece a uma concentração muito menor que em polímeros de cadeias neutras[43].

Dentre os polieletrólitos estão o PEI (*poly(ethylenimine)*) e o PVS (*poly(vinylsulfate)*) que serão utilizados ao longo desse trabalho. O primeiro apresenta característica catiônica enquanto o segundo característica aniônica.

2.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Desenvolvidos pela necessidade de novas aplicações ou de facilidade de uso, as técnicas de fabricação de filmes ultrafinos se diferem pelo controle, facilidade, custo e flexibilidade.

2.3.1 Técnica *Layer-by-Layer*

A técnica de auto-montagem aqui tratada foi primeiramente proposta por Iler em 1966 [44] e depois redescoberta por Decher em 1991[45] quando começou-se a utilizar o acrônimo LbL e sua designação como *Layer-by-Layer*.

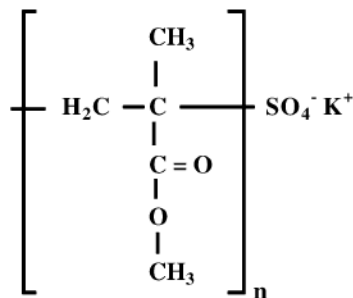


Figura 2.8: Unidade química de repetição do PMMA [39].

A técnica, consolidada por sua simplicidade e baixo custo, depende basicamente da interação entre as diversas camadas que serão adsorvidas em um substrato. Entre essas interações está principalmente o fator eletrostático que, através de ligações iônicas fortes, formam filmes estáveis, uniformes e duráveis que são geralmente impermeáveis ao solvente [7]. Entre outras interações já demonstradas estão as interações por ligação hidrogênio [46], de transferência de carga entre polímeros[47], de Wan der Walls em formações complexas [48] e hidrofóbicas [49]. É importante notar que cada interação terá níveis de parâmetros distintos: qualidade da cobertura, durabilidade do filme, adesividade das camadas, entre outros.

A maioria dos trabalhos que se utilizam do LbL aproveitam as características eletrostáticas dos chamados polieletrólitos para formação de filmes ultrafinos. Policátions e poliânions, como são denominados, formam bi-camadas fortemente aderidas e podem ser considerados a base do LbL. Alguns estudos mostram a substituição de um dos polieletrólitos (e por vezes ambos) por outros polímeros ou soluções coloidais que levam a diversidade de aplicações e de resultados. Essa diversidade de trabalho é outra das características que atraem pesquisadores a essa técnica.

Por depender basicamente de Beckers e soluções, a técnica pode ser facilmente escalonada para a fabricação de dispositivos em grandes áreas [7]. E, além disso, estudos mostram que pode ser aplicada a virtualmente qualquer tipo ou forma de superfície (Figura 2.9) [7][50].

Com tantas vantagens e simplicidade não é de espantar que, em 2006, André Laschewsky do Grupo de Química Aplicada a Polímeros da Universidade de Potsdam na Alemanha tenha feito uma compilação de 1978 artigos sobre o tema [51]. Além deste, em 2007, Katsuhiko Ariga et al. apresentaram um estudo detalhando a técnica e dezenas de aplicações [52].

Os estudos indicam que, apesar da simplicidade, vários fatores são importantes para se obter a versatilidade que a técnica oferece. O fator chave é a preparação das soluções e das características das mesmas. De maneira específica, o pH (vide Figura 2.11) e a concentração unida ao tempo de imersão podem influenciar diretamente a espessura individual de cada bi-camada em um filme. Essas propriedades alteram a configuração da cadeia polimérica, o grau de ionização e, subseqüentemente a interação eletrostática entre as camadas [32]. Além destas, outras características, como umidade e temperatura, também podem alterar o resultado do processo de fabricação dependendo do material [22][29].

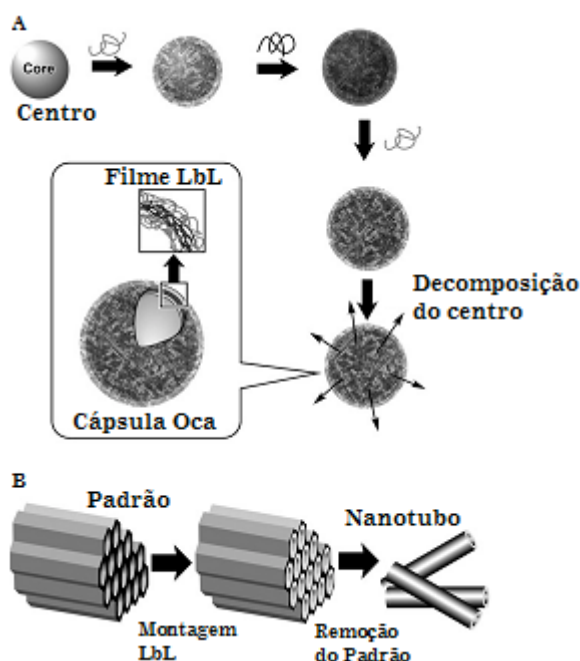


Figura 2.9: Métodos LbL modificados para preparação de micro e nanoestruturas tri-dimensionais: A) LbL sobre partícula para formação de capsula oca; B) Síntese de nanotubos através de LbL usando padrões porosos [7] - modificado.

Outra característica intrínseca aos filmes LbL é a interpenetração ou overlap. Estudos mostram que uma camada geralmente apresenta interpenetração em quatro camadas adjacentes [7][53]. Isso significa que fabricações em que se deseja um isolamento de duas camadas por uma camada intermediária deverão supor um estudo prévio e soluções diferenciadas para contornar o overlap. As figuras Figura 2.10a e Figura 2.10b mostram de maneira didática e imediata a interpenetração das camadas que acontecem ao adsorver uma camada amorfa sobre outra.

Por fim, todas essas características influenciam o tempo de crescimento dos filmes. O procedimento para encontrar o tempo ótimo (compromisso entre características da solução, resultado desejado e tempo viável) é chamado de cinética de crescimento. Para obter uma cinética de crescimento estável deve haver um balanceamento entre a taxa de difusão dos componentes através da solução e a taxa de adsorção destes ao substrato [7].

A fim de encontrar resultados desejáveis, durante a descoberta do tempo ótimo de adsorção de certa solução é possível fazer alterações ao conjunto. São essas mudanças que incorporarão complexidade ao processo e farão com que o conjunto possua as características necessárias para cumprir as metas da aplicação. Os tempos típicos por camada podem variar de minutos, no caso de polieletrólitos, até horas no caso de colóides de ouro [54].

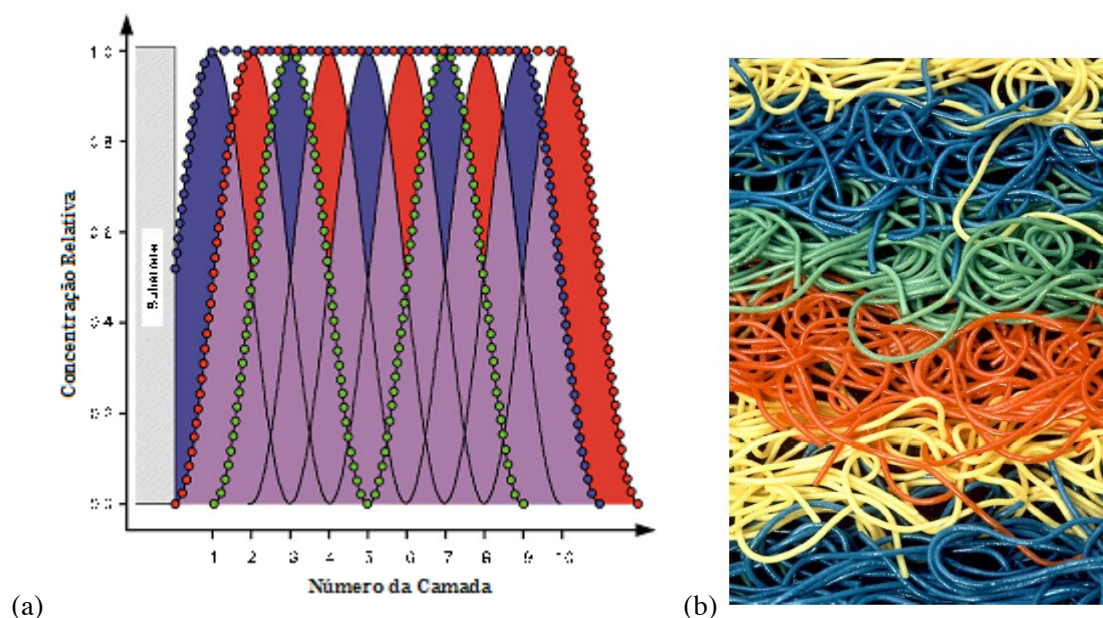


Figura 2.10: (a) Esquemático de um filme multi-camadas composto por 10 camadas, cada uma representada arbitrariamente por um perfil de concentração senoidal (linhas pretas) [53] - modificado. (b) Ilustração utilizada por Decher para visualização da interpenetração [50].

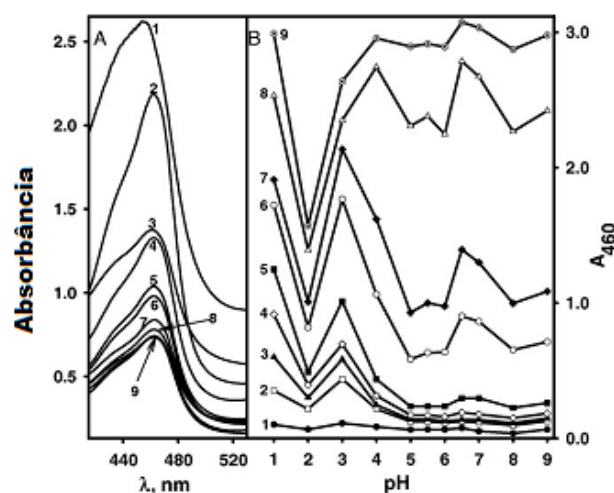


Figura 2.11: Estudo espectrofotométrico da formação de polypyrrole em solução com diferentes pHs. A) Gráfico Absorbância pelo Comprimento – 1: pH 1.0; 2: pH 3.0, 3: pH 2.0; 4: pH 4.0; 5: pH 6.5; 6: pH 7.0; 7: pH 9.0; 8: pH 5.5; 9: pH 5.0, 6.0, 8.0; B) Gráfico Absorbância pelo pH em diferentes tempos de fabricação – 1: início; 2: 24 h; 3: 48 h; 4: 72 h; 5: 96 h; 6: 168 h; 7: 216 h; 8: 336 h; 9: 408 h; [34] - modificado.

2.3.1.1O processo LbL

Considerando os passos da técnica propriamente ditos, primeiramente é necessário preparar o substrato que irá receber as camadas ultrafinas. Estudando e analisando os materiais que desejará depositar, algum tipo de interação deverá haver entre o substrato e o primeiro material. Em geral, essa interação é eletrostática através da qual a primeira camada adsorve ao substrato. A preparação então dependerá do tipo de condição que deseja que o substrato possua: hidrofílica, hidrofóbica ou carregada. A literatura mostra diferentes processos para o preparo dos substratos [55], envolvendo especialmente o uso de ácidos e bases.

Um fato interessante é observado por pesquisadores ao reportar que filmes multi-camadas de polieletrólitos possuem rugosidade superficial similares, independente do substrato [54]. Já sobre a concentração das soluções é reportado que o excesso de soluto assegura que durante o procedimento a solução não seja esgotada [54].

Esquemáticamente o processo LbL pode ser visto na Figura 2.12 em que o substrato é imerso alternadamente em dois tipos de soluções. Entre cada uma delas a amostra é imersa em solução contendo o solvente da solução da qual acaba de ser retirado, neste caso água. Esse passo de lavagem visa evitar a contaminação da próxima solução, retirando excesso de material não adsorvido, e estabiliza as camadas fracamente adsorvidas [54].

Se considerarmos que a interação existente nesse processo é eminentemente eletrostática pode-se dizer que uma solução será carregada positivamente e outra carregada negativamente. Para o caso dos eletrólitos diz-se que para o primeiro caso ter-se-ia um policátion e para o segundo caso um poliânion. Um passo intermediário é a secagem com jato de nitrogênio. Estudos indicam que este passo acelera o crescimento do filme criando camadas individuais mais espessas, entretanto o seu custo seria a fabricação de filmes mais defeituosos [54].

2.3.2 Outros processos de fabricação

Dentre outros processos de fabricação estão o *Dip Coating* (Revestimento por Imersão), o *Spin Coating* (Revestimento por Rotação) e o método LB (método de *Langmuir-Blodget*). Outro método também importante para aplicações híbridas é a deposição física por vapor e a impressão por jato de tinta.

2.3.2.1 Dip Coating

Dip Coating e *Spin Coating* são duas técnicas que baseiam-se em propriedades semelhantes. Na primeira o substrato é imerso em solução e, ao ser retirado, um filme fino permanece na superfície, que é seca em fluxo de gás ou em estufa. A espessura do filme é estabelecida pela competição entre forças de viscosidade, força de capilaridade (tensão de superfície) e gravidade. Quanto mais rápido é o movimento de retirada do substrato mais espesso será o filme [56].

2.3.2.2 Spin Coating

A segunda técnica é mais recente e nela o material é depositado sobre um substrato que é posto em uma centrífuga. De maneira simplista, a rotação do substrato fará com que o embate entre força centrífuga e viscosidade acabe por formar um filme fino que é seco sobre o substrato. A espessura e uniformidade, teoricamente previsíveis, são sensíveis, entre outros, à velocidade, condições de secagem e concentração [56].

2.3.2.3 Técnica Langmuir-Blodget

Por fim, filmes LB são fabricados a partir da transferência de monocamadas moleculares da superfície da água para um substrato sólido [57]. Espalha-se sobre uma superfície aquosa limpa uma pequena quantidade de material – em geral que contenha parte hidrofílica, parte hidrofóbica – que foi inicialmente dissolvido em solvente volátil. Neste momento o solvente evapora e uma camada de material permanece na interface. Barreiras móveis comprimem a camada insolúvel organizando as moléculas e a formação do filme monocamada sobre o substrato [57][58]. Apesar da formação de filme altamente organizado, nem todos podem pagar o alto custo de seu equipamento. Além disso, muitos materiais que não possuem a característica hidrofílico-hidrofóbico não podem ser utilizados [52].

2.3.2.4 Sputtering

Passando para a inorgânica, a técnica conhecida como *Sputtering* é um método de deposição física por vapor (PVD) que utiliza partículas altamente energizadas geradas por descargas de plasma para bombardear um alvo. Deste alvo, geralmente de metal (Au, Al, Tg), são liberados átomos ou moléculas que condensam sobre o substrato. Em aplicações da nanoeletrônica é particularmente interessante para a fabricação de contatos.

2.4 PROCESSOS DE CARACTERIZAÇÃO

Técnicas de fabricação não estão completas sem a caracterização. Enquanto o primeiro é responsável pela arquitetura física dos dispositivos e filmes, o segundo comprova a qualidade, viabilidade, características e funcionamento.

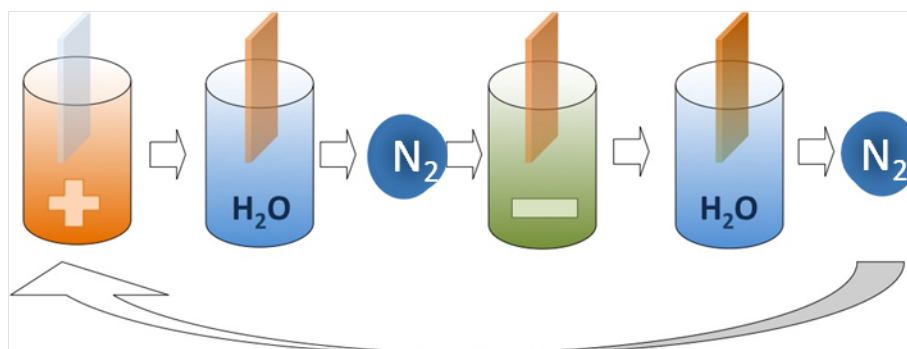


Figura 2.12: Esquema de passos do método LbL com passo intermediário de secagem com N₂.

2.4.1 UltraViolet – Visible

A técnica de espectrofotometria no ultravioleta visível aproveita-se da capacidade de algumas moléculas, ou parte delas, absorverem luz visível ou ultravioleta. Um feixe de luz atravessa a amostra e, ao encontrar concentração de determinada molécula, o feixe é atenuado (Figura 2.13). A razão logarítmica entre a intensidade de luz que chega a amostra e aquela que sai da mesma, é chamado de absorbância, definida pela Lei de Beer. Desenvolvendo a mesma Lei de Beer, diz-se que a absorbância (A) é igual ao produto do caminho ótico (b), concentração (c) e uma constante de proporcionalidade chamada absorvidade (a). Entretanto, é importante ressaltar que essa igualdade é válida apenas para soluções:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Com esse método é possível identificar bandas de absorção específicas dentro do espectro de luz e, assim, fazer uma relação entre a banda e a presença de determinado material na amostra. Essa técnica pode ser vista em aplicações para filmes LbL em diversas situações e aplicações [14][15].

Os grupos que absorvem luz são chamados cromóforos. A Figura 2.14 é uma tabela retirada do site do National Physical Laboratory com uma lista reduzida destes grupos. A literatura mostra problemas em utilizar essa técnica para detectar cromóforos isolados, já que a maioria dos instrumentos não proporcionam dados para comprimentos de onda abaixo de 200 nm. Com sorte, ligações conjugadas movem a absorção máxima para comprimentos de onda mais longos, que podem assim ser captados pelos equipamentos [60].

2.4.2 Bancada de medidas elétricas

Cada laboratório utiliza uma bancada de medidas elétricas que envolvem diferentes equipamentos. Dependendo do tipo de característica que se deseja obter, um tipo diferente de configuração pode ser adequado com os mesmos equipamentos.

A curva típica para se analisar um dispositivo é a chamada característica corrente-tensão, já comentada anteriormente. Essa curva é utilizada para denominar grupos de dispositivos como resistores, transistores e diodos. Apesar de não ser única na caracterização de dispositivos é considerada um dos primeiros pontos de apoio para basear as análises elétricas. É, por natureza, uma característica DC visto que uma tensão contínua é aplicada e a variação se dá por passos constantes crescentes ou decrescentes.

O LabView é um *software* que permite o controle de diversos equipamentos através de uma interface gráfica. No LDCI é o software utilizado para controlar fonte de tensão, voltímetro, amperímetro e ainda capturar dados do osciloscópio para análises AC.

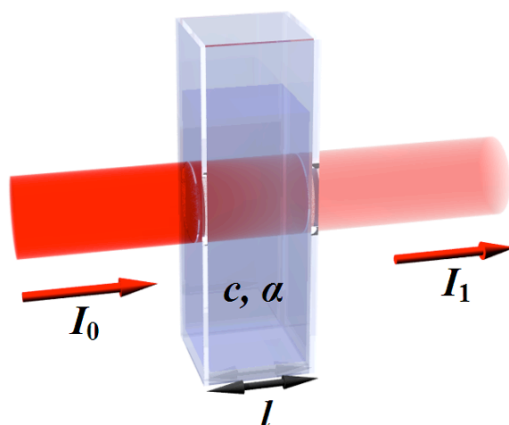


Figura 2.13: Esquema de funcionamento do UV-vis [59]

Fórmula do Cromóforo		Comprimento de Onda Típico (Absortividade molecular máxima)									
		185	200	215	230	245	260	275	290	320	350
Nitrile	-CN	< 180									
Ethyne	-C≡C-	< 180									
Sulphone	-SO ₂ -	180 (v.)									
Ether	-O-	185 (1000)									
Oxime	-NOH	190 (5000)									
Ethene	-C=C-	190 (8000)									
Thiol	-SH		195 (1500)								
Amine	-NH ₂		195 (3000)								
Bromide	-Br			210 (300)							
Iodide	-I						260 (400)				
Ketone	> C=O		195 (1000)					275 (25)			
Ester	-CO . OR		205 (50)								
Carboxyl	-CO .		205 (60)								
	OH										
Aldehyde	-CH . O			210 (1000+)					290 (20)		
Sulphoxide	-SO-			210 (1500)							
Nitro	-NO ₂			210 (s)							
Nitrite	-O-NO				225 (1500)						> 300 (w)
Nitrate	-O-NO ₂						270 (10)				
Azo	-N=N-									> 290 (w)	
Nitroso	-N=O									300 (100)	
Conjugation [n is no. of substituents on conjugated system]											
Nitroethene	C=C				230 (9000)						
	C-NO ₂										
acyclic Diene	C=C-C				[217 + 5n]						
	=C				(20 000)						
heteroannular Diene					[224 + 5n]						
					(s)						
homoannular Diene							[253 + 5n] (s)				
Enimine	C=C-C =N				220 (22 000)						
α, β-Enone	C=C-C						[215 + 12n]				> 300 (w)
	=O						(15 000)				
αβ,α'	(C=C-) ₂										
β'-Dienone	> C=O						240 (30 000)				
	C=C-C										
Triene	=C-C=C							260 (35 000)			
	C										
αβγδ -Dienone	C=C-C										
	=C-C=C										
Tetraene	O										
	(C=C-) ₄									300 (50 000)	
Aromatics											
Benzene	Ph-H	184 (46 000)		200 (7000)				256 (180)			
Carboxyl	ArCOOR				230 (?)						
Phenol	ArOH							280 (?)			
Naphthalene					220 (110 000)			275 (5500)		310 (180)	

Figura 2.14: Tabela de cromóforos [60].

2.5 SCANNING PROBE MICROSCOPY

Diferentemente das outras técnicas ou equipamentos em que normalmente se vê uma função de fabricação ou de caracterização, não se tem o mesmo para a microscopia de varredura por sonda. Apesar desse trabalho apenas abordar, na prática, a área de caracterização, ela também pode ser utilizada como técnica de construção *bottom-up* manipulando-se átomos e moléculas, criando desenhos e padrões, modificando localmente uma estrutura.

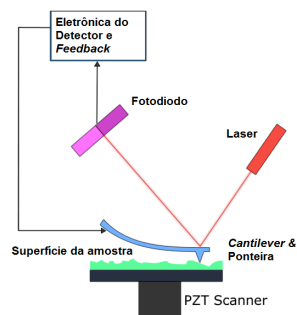


Figura 2.15: Esquema do funcionamento básico de um SPM [61] - modificado.

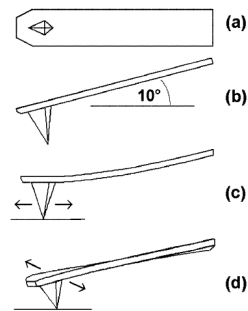


Figura 2.16: *Cantilever* de Silício típico com ponta piramidal: (a) vista superior (b) vista lateral indicando um ângulo de 10° do *cantilever* à amostra (c) flexão do *cantilever* ao ser pressionado contra a amostra (d) torção do *cantilever* [62].

A técnica em si está baseada nas alterações físicas – deslocamento e torções – e elétricas – passagem de corrente, captura de carga – que acontecem quando a ponta do *scanner* interage com a amostra. Essa interação pode acontecer por meio do contato direto (Modo Contato e variações), indireto (Modo *Lift*), intermitente (Modo *Tapping*) e aplicação de potencial (Modos que trabalham com corrente). De acordo com os diferentes conjuntos de características do equipamento, que levam a aplicações específicas, têm-se distintos módulos.

Certamente o módulo mais conhecido é o AFM (Microscopia de Força Atômica) em que as interações da ponta e da amostra se traduzem em imagens topográficas e ainda vão além analisando a rigidez e o atrito dos diferentes materiais. Além disso, o AFM pode ser adaptado em outros diversos módulos como o Condutivo, e em aplicações como a Nanomanipulação. Cada fabricante possui uma maneira diferente de apresentar seus instrumentos, neste trabalho o foco será apenas o microscópio específico e os módulos utilizados para as amostras³.

A estrutura básica de funcionamento pode ser vista na Figura 2.15. O SPM possui uma arquitetura na qual é preso um chip com uma fina estrutura (*cantilever*) na ponta do qual está uma ponta. Um feixe de laser é apontado e calibrado na parte superior do *cantilever* (reflexivo) e é refletido até um fotodiodo. São as variações de posicionamento desse laser, ao ser detectado pelo fotodiodo, que geram as diferentes tensões detectadas pelo controlador. Com as informações recebidas é formada a imagem de resposta e, ao mesmo tempo, sinais podem ser enviados para o ajuste de posicionamento do *scanner* (sobre o qual está a amostra). Assim, primeiramente se define um ponto de operação para a varredura – no modo contato tensão entre ponta e amostra e no modo intermitente amplitude da oscilação do *cantilever* – e logo em seguida a ponta varre a amostra enquanto a imagem é formada no *software* de controle.

2.5.1 Caracterização

Dentre as diferentes oscilações e alterações sofridas pelo *cantilever* ao varrer uma amostra pode-se separar algumas das características que são identificadas pelo sistema. Os modos e características abaixo são descritos para um Microscópio de Varredura por Sonda Innova, da Bruker AXS.

2.5.1.1 Topografia

Esse tipo de varredura visa encontrar a morfologia dos materiais. São os olhos que o ser humano não possui para enxergar variações nanométricas. Pode ser feito em Modo Contato, com a ponta em

³ Equipamento SPM: modelo (Innova), fabricante (Bruker: <http://www.bruker-axs.com>)

contato direto e constante ao longo da varredura ou em Modo *Tapping*, com a ponteira oscilando e tocando a amostra a cada ciclo. O Modo Contato é indicado para os materiais rígidos (em geral inorgânicos) enquanto que a suavidade do Modo *Tapping* é indicada para os materiais menos rígidos (como os polímeros).

Ao ver uma imagem topográfica em nanômetros é certo que outra imagem em Volts foi encontrada. No caso do Modo Contato, essa imagem em Volts é indicada como Deflexão já que mostra o valor em tensão aplicado para ajustar o *cantilever* após seu encurvamento durante a interação com certa parte da amostra (Figura 2.16c). No caso do Modo *Tapping*, essa imagem é chamada de *Tapping* Amplitude e é medido a variação no ângulo de amplitude da oscilação.

2.5.1.2 Adesividade e Rigidez

Medida em Modo *Tapping* essa característica tem por meta encontrar variações na rigidez da amostra. A imagem obtida é chamada de Fase já que, considerada a onda de tensão alternada aplicada para fazer oscilar o *cantilever*, a imagem é a variação da fase dessa oscilação. Quando o *scanner* passa por áreas mais rígidas a fase é adiantada enquanto que em regiões menos rígidas, mais adesivas, a ponteira é amortecida gerando um atraso de fase.

2.5.1.3 Atrito

Através da imagem de Força Lateral do Modo Contato é possível fazer uma medida relativa de características de atrito. A torção da ponteira vista na **Error! Reference source not found.**d gera um deslocamento no laser que é então medido pelo fotodiodo. Da mesma forma que a rigidez, a torção é diferente para cada material da amostra, assim é possível complementar a topografia com outras informações sobre o material.

2.5.1.4 Condutividade

Em um modo derivado do AFM é possível medir a condução do material aplicando-se um potencial entre o *scanner* (onde está a amostra) e a ponteira. A ponteira neste caso deve ser condutiva para que o circuito possa funcionar da maneira correta. Esse modo é chamado C-AFM e obriga a amostra estar em contato com o disco metálico que a suporta. Caso o material não seja suficientemente condutiva a leitura do modo será apenas ruído.

2.5.1.5 Curva IV

Um instrumento a disposição do Modo Condutivo é a Espectroscopia de Ponto-Único onde uma variação de tensão é aplicada à amostra enquanto a corrente que atravessa a mesma é medida pelo modo. Dessa forma é possível realizar curvas características Corrente-Tensão (Curvas IV) da amostra em questão.

2.5.2 Fabricação e Manipulação

As técnicas de alteração de amostra utilizando SPM podem ser separadas entre aquelas que utilizam força física (pressão da ponteira sobre o material) e as que utilizam força elétrica (aplicação de potencial entre a ponteira e a amostra).

Para o primeiro grupo, as estruturas são dependentes do tamanho e da forma da ponteira. Ao entrar em contato com a amostra, a ponteira marca (*ident*), arrasta ou arranha (*scratch*) a superfície através de pressão mecânica unida ao mecanismo de varredura (vide Figura 2.20) [63]. Unindo os processos de nanolitografia a cadeia de fabricação de dispositivos é possível criar padrões controlados em escala nanométrica para criação, por exemplo, de máscaras ou mesmo de *gaps* nanométricos, vide Figura 2.17 e Figura 2.18 [62][64].

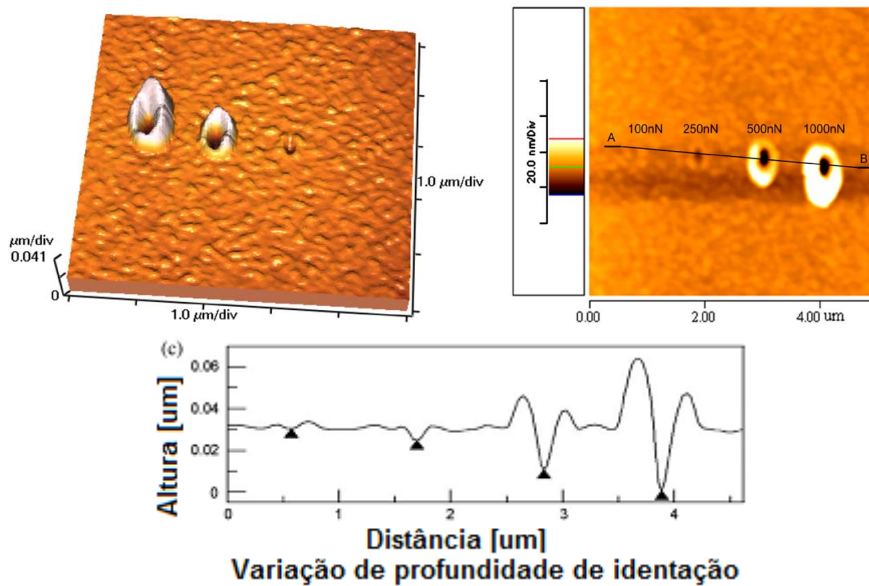


Figura 2.17: Imagem topográfica de nanoindentação com cargas de 100, 250, 500 e 1000nN. (a) Configuração 3D (b) Configuração 2D (c) perfil da variação da profundidade da indentação [63] - modificado.

Já no segundo grupo, a oxidação anódica é um dos métodos mais robustos para a oxidação local: uma tensão positiva é aplicada na superfície com respeito à ponteira e, com ajuda da umidade presente na atmosfera, a oxidação é induzida [65]. Em estudos recentes, mostrou-se que para o caso de polímeros é possível gerar áreas elevadas e vales apenas com a aplicação de potencial, sem a necessidade de ‘arranhar’ a estrutura pela força física [65].

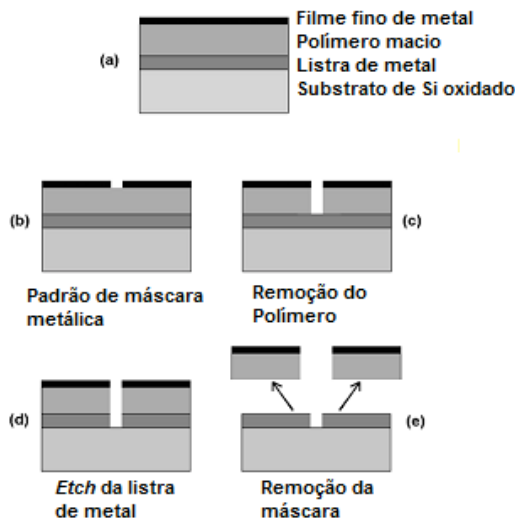


Figura 2.18: Passos do processo e layout de amostra. (a) estrutura multi-camadas (b) padrão máscara metálica criada por litografia (c) remoção do polímero (d) formação do padrão na camada grossa de metal via *etching* (e) remoção das camadas superiores [62] - modificado.

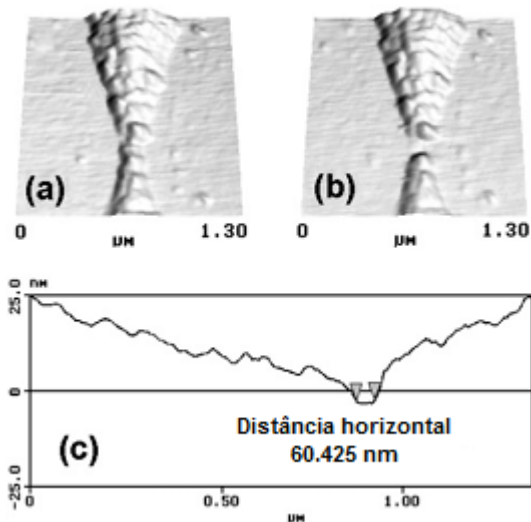


Figura 2.19: Imagem em três dimensões de um fio de alumínio antes (a) e depois (b) da remoção direta do metal através de nanolitografia. (c) Seção longitudinal mostrando o *gap* de 60 nm obtido [62] - modificado.

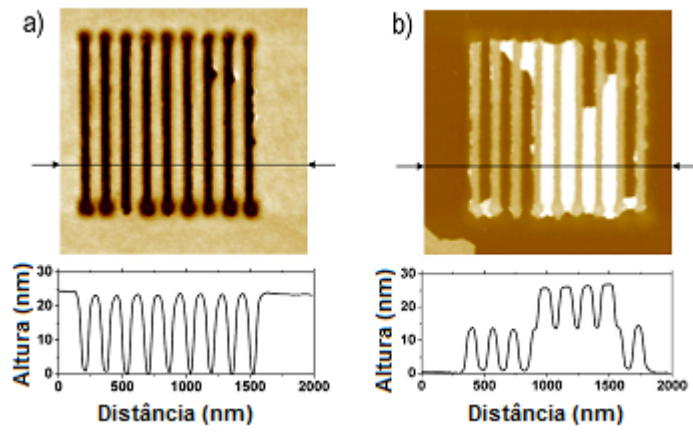


Figura 2.20: Nanolitografia por oxidação em AFM realizada sobre uma camada de PMMA de 25 nm de espessura depositada sobre silício. (a) Imagem após a litografia (b) Imagem após a deposição de camada de 8 nm de alumínio e processo de *lift-off* em acetona. Observe que em algumas áreas o resiste (PMMA) não foi completamente eliminado [65] - modificado.

3 METODOLOGIA

知彼知己，百戰不殆
不知彼而知己，一勝一負
不知彼，不知己，每戰必殆

“Se você conhece o inimigo e conhece a si mesmo, não precisa temer o resultado de cem batalhas. Se você se conhece, mas não conhece o inimigo, para cada vitória ganha sofrerá também uma derrota. Se você não conhece nem o inimigo nem a si mesmo, perderá todas as batalhas...”

孫子 (Sun Tzu) – *A Arte da Guerra*

3.1 PRIMEIROS PASSOS

O momento de iniciar um processo sistemático para construção de um nanodispositivo envolve diversos fatores: o que se deseja alcançar, as ferramentas disponíveis, o conhecimento pessoal, entre tantos outros temas passando inclusive pelo senso de aventura e disposição ao risco. Como dito anteriormente, a nanotecnologia abriu redes de comunicação entre as ciências e os diversos setores do conhecimento humano a fim de criar soluções inovadoras para problemas muitas vezes ainda inexistentes. Neste âmbito, é preciso começar com muita disposição a conjugar conhecimento, e treinar a mente para procurar soluções (ou problemas) em uma área que provavelmente não era da abrangência do conhecimento do pesquisador ao iniciar esse processo.

Como o objetivo desse trabalho é sistematizar um processo a partir de alguns procedimentos, é necessário partir de algumas considerações iniciais. Entretanto, antes disso, viu-se necessário apontar algumas considerações que foram percebidas ao longo do caminho. O interessante é notar que a maioria delas parecem óbvias, mas sem as quais o trabalho pode ficar menos fluido e desmotivador:

- ✓ Nunca perca a meta de vista. Saiba qual é o grande objetivo final, mesmo que não seja o alvo imediato do procedimento. Saber que o passo intermediário é parte necessária para chegar ao objetivo final não é apenas questão de regra, é questão de motivação. E motivação é o que dá significado ao trabalho. Sem ela os procedimentos são enfadonhos, sem sentido, muitas vezes acabam sendo mal executados e se tornam, na cabeça do usuário, simplesmente desnecessários (tentar explicar para um aluno a importância de se escrever em uma ata pode se tornar um verdadeiro pesadelo).
- ✓ Por menor que pareça o passo em que se está trabalhando ele não deixa de ser importante para o correto funcionamento do dispositivo ou mesmo para a certificação da qualidade das medidas, do processo, do dispositivo, e das informações.
- ✓ Processo/procedimento não documentado ou mal documentado é processo/procedimento perdido.
- ✓ Um procedimento não é independente e também não é unicamente dependente: todos eles são interdependentes. O que significa que mudanças de variáveis ao longo do processo podem desencadear consequências em procedimentos anteriores ou posteriores. Assim, a troca de informações é importante para deixar o processo uniforme.
- ✓ Trabalho experimental pode significar grande quantidade de amostras (veja se é o caso), mas sempre significa grande quantidade de medidas.
- ✓ Consultar e reconsultar referências bibliográficas que comprovem os resultados encontrados, quando já comprovados, deve ser um procedimento corriqueiro.

- ✓ Aprender a utilizar equipamentos não significa apenas ler uma gama de instruções. Provavelmente não será necessário chegar a fundo em todos eles, mas saber as condições do experimento, a precisão, e garantir a calibração do equipamento são importantes para a acurácia das medidas.
- ✓ Atas podem se tornar “obsoletas” se não forem utilizadas eficazmente. O primeiro passo é ter um modelo de notificação objetivo e de fácil consulta, mas ao mesmo tempo completo e confiável. O segundo passo é a correta instrução e motivação daqueles que a utilizarão.
- ✓ Quanto mais variáveis o equipamento medir mais complexa será a ata.
- ✓ Ao utilizar o equipamento sempre consultar o que aconteceu previamente para não se deparar com surpresas indesejadas.

Também se torna interessante analisar algumas variáveis humanas:

- ✓ Procurar sempre alguém que já tenha feito ou trabalhado com o mesmo procedimento ou outro parecido. Existem informações e minúcias que apenas a experiência humana pode reportar. Alguns problemas ou situações específicas de um laboratório, equipamento ou material podem ser contornados mais facilmente quando se entra em contato com aqueles que trabalham ou trabalharam ali. Não desistir desse ponto, insistir até conseguir.
- ✓ Procurar conhecer os procedimentos anteriores pode ser relevante ao passo contemporâneo.
- ✓ Processos experimentais podem ser longos e repetitivos. Buscar sempre um método de acompanhamento e notificação de dados que seja pessoalmente confortável e constante. Layouts finais podem (e devem) ser modificados para fazerem parte de um modelo uniforme, mas o conhecimento pessoal durante o procedimento não é perdido por preguiça ou falta de tempo.
- ✓ Aprender os limites pessoais. Durante qualquer processo pessoas tendem a se frustrar e outras vezes por algum motivo passam a não ser tão produtivas. Parar e descansar quando isso acontecer.
- ✓ Fazer, fazer e fazer não é a solução. Fazer, analisar, pensar, pesquisar, perguntar para então passar a outro ponto. O erro inicial ou falta de atenção em algum ponto pode ser crucial para um resultado futuro e, provavelmente, o trabalho para retornar será ainda mais desgastante do que o de ter parado no início e ter tentado entender onde estava o problema.
- ✓ Tomar cuidado com os equipamentos. Não se deve ter vergonha de dizer que não sabe utilizá-los, deve-se tomar a iniciativa e procurar alguém para ajudar. Ser sincero em reportar problemas ou acidentes que possam ter acontecido.
- ✓ Ter humildade para entender que nem sempre terá uma explicação para tudo.
- ✓ Aproveitar o processo, pois muitas vezes ele se torna mais importante que o resultado final.
- ✓ Passar o conhecimento adiante tendo responsabilidade no relatório final e disponibilidade para conversar com aqueles que virão. Alguém pode não ter tido ninguém para lhe ajudar em algum ponto, mas olhar para frente e querer que a situação se repita com outro é desperdiçar a oportunidade de ser o elo que faltava em uma cadeia.
- ✓ E, por fim, processos, procedimentos, metodologias, modelos podem ser utilizados em qualquer área da vida. Aprender no laboratório, mas não se esquecer de levar para o cotidiano.

3.2 PROCESSOS E PROCEDIMENTOS

Podemos definir um processo experimental como a busca por respostas. O próprio Método Científico pode ser esboçado como um fluxograma que se inicia por uma pergunta (vide Figura 3.1). Desta maneira fica claro como a proposta desse trabalho visa partir de idéias existentes, passando por uma estruturação de passos práticos, até chegar aos experimentos propriamente ditos.

Respostas, então, são o objetivo, mas para quais perguntas? Em geral, a definição das perguntas delineará o caminho pelo qual o processo deve passar. Algumas perguntas podem ser: “qual a tensão de ruptura do dispositivo?”, “quais as condições ideais para a o experimento?”, “qual a velocidade máxima desse automóvel”, “qual o melhor solvente para a solução X?”. Alguns processos são complexos e requerem uma hierarquia de perguntas. Aqui, chamaremos de procedimento a resposta a cada uma dessas perguntas intermediárias de um processo (Figura 3.2).

Ainda que a maioria dos passos que são delineados aqui e que serão descritos em 3.3 possam ser aplicados de maneira genérica, o intuito desse trabalho é a aplicação prática de cada um dos elos tornando-os concretos. Decidiu-se, então, pela aplicação prática da metodologia em um processo intermediário que é utilizado tanto como exemplo como comprovação de um processo secundário dentro de um processo principal que é definido agora.



Figura 3.1: Esboço do Método Científico

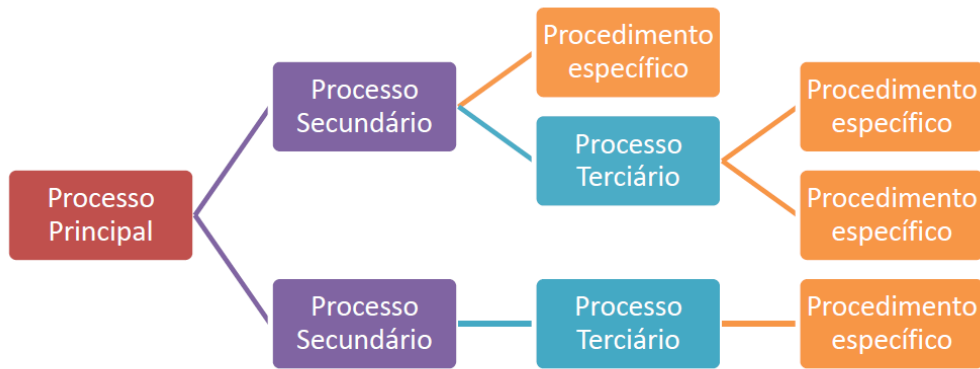


Figura 3.2: Diferenciação de processos e procedimentos

1. O que se pretende fazer?
 - a. Construir um Diodo a Tunelamento Ressonante (RTD).
2. Por quê?
 - a. Explicação resumida: porque um dos objetivos dos trabalhos do LDCI é propor a construção de um processador nanoeletrônico e um dos dispositivos importantes para a interface desse processador com a tecnologia MOS atual é o RTD. Além disso, o RTD é o dispositivo nanoeletrônico de arquitetura de construção aparentemente mais simples e que poderia levar a construção mais rápida de um primeiro dispositivo para o futuro desenvolvimento do laboratório.
3. Como?
 - a. Definição da pergunta geral: “Como construir um Diodo a Tunelamento Ressonante?”

Depois de definidas as primeiras duas perguntas, a terceira leva a definição do processo geral e, a partir dele, é possível delinear, se houver, processos intermediários e procedimentos específicos.

É importante notar que os pontos tratados aqui não visam substituir a metodologia científica (vide esboço na Figura 3.1) e sim complementar os processos experimentais, inserindo-os na cadeia de logística. A cada passo que for necessário algum tipo de experimento, é possível utilizar essa pequena fórmula de perguntas e respostas para delinear a cadeia de interdependência das perguntas e traçar os passos para chegar ao objetivo final.

Deste modo, partindo da pergunta principal chegamos às perguntas intermediárias:

- O que se sabe sobre o RTD que ajuda a entender o processo de construção?

É um dispositivo já fabricado em material inorgânico que geralmente possui uma arquitetura de empilhamento de nanocamadas intercaladas entre materiais condutores/semicondutores e isolantes.

- Que outras características já se sabe que se deve atingir?

Curva IV característica com resistência diferencial negativa, chamada NDR (negative differential resistance), alta capacidade de chaveamento, reprodutibilidade do dispositivo com características – se não idênticas, ao menos similares – e escalabilidade do processo de fabricação.

- Quais restrições já se sabe que existem?

Baixa variedade de instrumentos, equipamentos e materiais com os quais se pode trabalhar no LDCI para nanodispositivos. Ambiente do laboratório não favorável a construção, com falta de controle da qualidade do ar, umidade, temperatura e poeira.

A partir dessas perguntas e das pesquisas que foram feitas chegou-se a uma radiografia do que se pretende com esse processo. Como pode ser visto na Figura 3.3 os processos intermediários e os procedimentos ao final de cada cadeia podem ser desenvolvidos e aprofundados separadamente. Entretanto, vale lembrar de um dos pressupostos iniciais sobre a interdependência dos blocos.

O processo foi subdividido propositalmente em duas linhas que representam as duas áreas que um pesquisador precisa estar sempre atento: seus instrumentos e seu objeto de pesquisa. O primeiro dá a base para comprovação de sua teoria/idéia/pensamento, já o segundo é o centro ao redor do qual o pesquisador constrói, molda e cria. O processo criativo só terá base quando essa figura tiver consciência e um certo domínio sobre essas duas áreas.

Por fim, os procedimentos tomaram forma e pode-se partir para o próximo passo: o delineamento do processo experimental. As perguntas e colocações feitas na Figura 3.3 serão oportunamente respondidas a seguir, quando passarem a compor o próximo quadro.

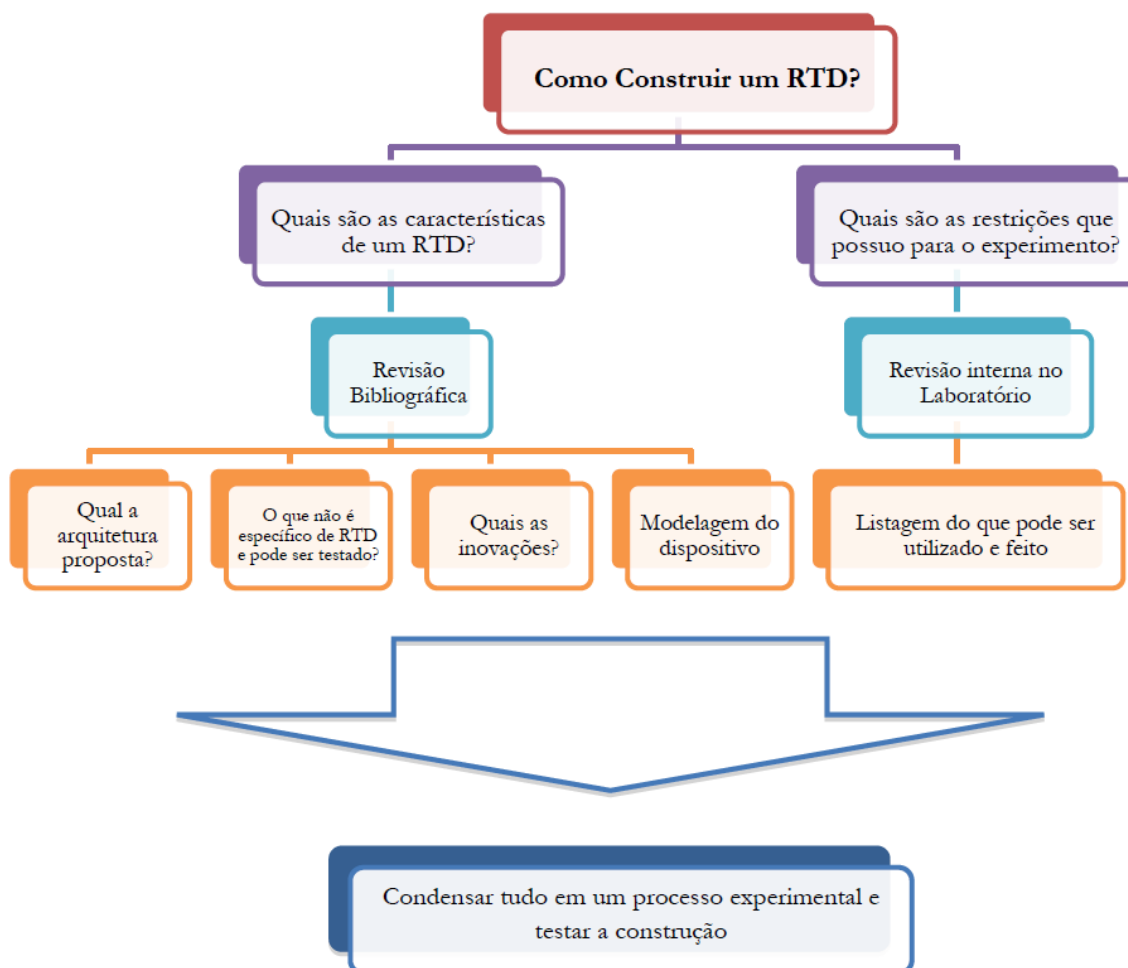


Figura 3.3: Processo Geral

3.3 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

Já foi definida a meta geral: construir um RTD. Já foram definidos alguns processos intermediários e algumas perguntas a mais a serem respondidas. Dentre tais perguntas algumas se unem para fazer parte da proposta experimental a seguir.

1. Qual arquitetura a literatura propõe?
 - a. A arquitetura mais comentada e vista é baseada em camadas nanométricas de materiais semicondutores e isolantes sobrepostos intercaladamente.
2. Quais inovações fazem parte dos processos de fabricação nanoeletrônica?
 - a. Uma das áreas de novas pesquisas está ligada a materiais orgânicos e aplicações que podem ser retiradas deles.
3. O que está sendo utilizado para outras aplicações e que pode ser usado para RTDs?
 - a. Algumas técnicas de construção de filmes ultrafinos têm sido especialmente utilizadas no Brasil para fabricação de sensores e podem ser uma boa saída para fabricação em nanoescala.

Essas respostas simplificadas (cada uma delas pode se tornar uma linha de pesquisa) ajudam a delinear o escopo do trabalho experimental e farão parte especialmente das condições de contorno que serão vistas no fluxograma de trabalho. Vendo-se os trabalhos da literatura percebeu-se que um dos pontos fundamentais para a fabricação de RTDs era a capacidade de construir filmes ultrafinos de boa qualidade (boa condutividade, livre de rugosidades, etc). Juntou-se a isso os trabalhos já em realização pelo LDCI e partiu-se para uma abordagem orgânica e orgânica-inorgânica dos materiais. Quanto aos processos, vários foram estudados teoricamente, mas apenas um foi possível ser aplicado: a técnica *Layer-by-Layer*. Poucos trabalhos são vistos aplicando essa técnica na fabricação nanoeletrônica e, ainda que outras técnicas fossem mais rápidas ou formassem filmes mais organizados, a flexibilidade e, especialmente, o baixo custo e praticidade na instrumentação fizeram do LbL a técnica escolhida para as condições de contorno. Outras técnicas estudadas não foram possíveis de implementação visto que as utilizações ficaram impedidas por falta de equipamentos: em especial aqui destacamos a técnica *Langmuir-Blodgett* (LB) para a fabricação de filmes ultrafinos organizados e a deposição física por vapor (PVD) de materiais inorgânicos, excetuando a deposição de ouro feita a partir da técnica de *sputtering*.

Como comentado, a questão dos equipamentos é central. É necessário um estudo interno para saber quais equipamentos podem ser operados e se há outros, em outros laboratórios talvez, que possam ser utilizados. Essa linha, que vem do segundo gancho do processo principal, também levará a outras condições de contorno.

3.3.1 O trabalho experimental

Passando ao processo experimental, este foi dividido entre: a análise inicial dos materiais que serão utilizados e a fabricação dos filmes. Definidos esses pontos é possível passar às medidas e caracterizações a fim de comprovar o processo. Para facilitar a visualização dos passos, as respostas foram inseridas em um fluxograma idêntico ao da Figura 3.4 sem os passos que não foram necessários (Figura 3.5).

A definição final demonstra a escolha feita, com base nas etapas anteriores, e que será comprovada pelos resultados da seção 4. Aqui, por fim, são apontados os passos metodológicos utilizados para a fabricação e caracterização dos filmes ultrafinos fabricados e que são organizados no último fluxograma na Figura 3.6.

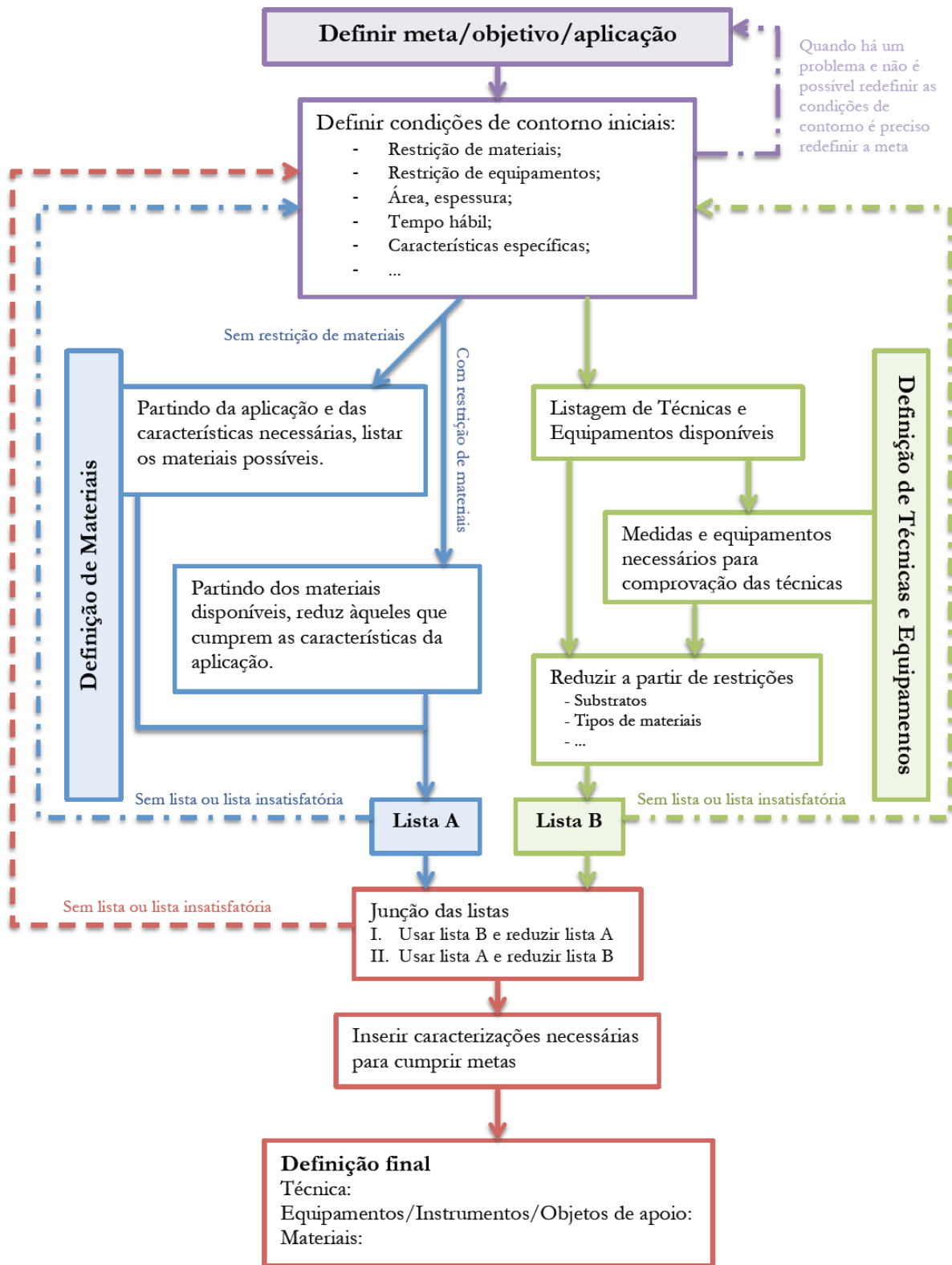


Figura 3.4: Fluxograma de atividades de um processo experimental

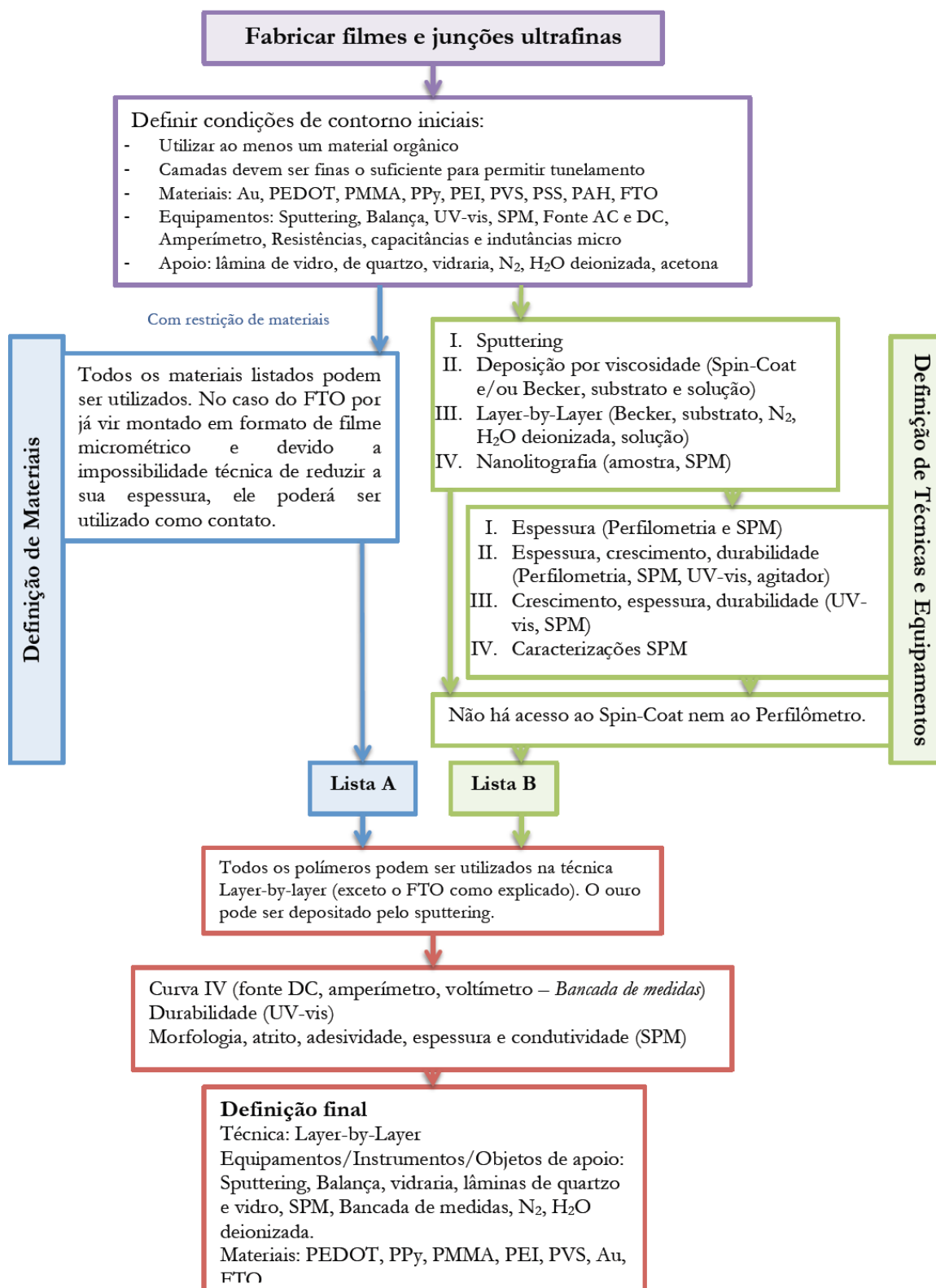


Figura 3.5: Fluxograma de atividades realizadas

3.3.1.1 Etapas Práticas

As etapas aqui apresentadas são a esquematização dos procedimentos necessários para cumprir os passos da Figura 3.6.

- Preparando o substrato:
 - o Utilizar banhos para hidrofilar e, assim, carregar negativamente o substrato. Um procedimento que pode ser utilizado é:
 1. Fazer uma pré-lavagem com acetona;
 2. Preparar uma solução de $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5);
 3. Adicionar a lâmina a solução a temperatura ambiente;
 4. Aquecer o conjunto entre 70° e 80° C;
 5. Ao estabilizar, contar 10 minutos e retirar a lâmina;
 6. Lavar a lâmina em Água Milli-Q ou Água Deionizada;
 7. Preparar uma solução de $\text{HCL}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6) e aquecer a $70^\circ - 80^\circ$ C;
 8. Adicionar a lâmina, contar 10 minutos e retirar.Observação: para guardar ou transportar deixar imersa em água Milli-Q ou deionizada. A lâmina pode ser utilizada enquanto ainda tiver propriedades hidrofílicas e no meio tempo pode ser guardada na geladeira.
 - o Outro processo de hidrofilação é a utilização do bombardeamento de Argônio sobre a lâmina em uma câmara a vácuo (exemplo pelo Etch do Sputtering⁴). Este será o procedimento utilizado em todas as amostras desse trabalho.
 - Todas as amostras foram limpas a uma pressão de $\sim 0,3$ torr, tensão entre 0,2 e 0,4 kV e corrente entre 15 e 20 mA. O procedimento pode ser encontrado no manual do usuário do equipamento.
 - o Com o substrato limpo realizar a caracterização via UV-Vis e SPM. Essa etapa pode ser realizada apenas com a pré-lavagem exceto se uma das características buscadas no SPM é relacionada ao carregamento da superfície.
- Com cada um dos materiais da lista final deve ser feito uma cinética de crescimento para encontrar a solução ótima x mg/mL para um tempo ótimo t min.
 1. Para encontrar a solução ótima:
 - a. Caracterizar o espectro da solução X usando o UV-vis:
 - i. Utilizar a cubeta de quartzo e adicionar o solvente da solução.
 - ii. Realizar a medida de linha-de-base, i.e., o referencial de sua medida para que possa ser descontado das medidas que serão feitas com a solução completa para assim obter o perfil do polímero/composto desejado.
 - iii. Retirar o solvente e adicionar a solução (nesta fase ainda não importa a concentração pois busca-se a banda de absorção, tomar cuidado com soluções muito concentradas que podem saturar a percepção do equipamento e inviabilizar a leitura da banda do material).
 - iv. Realizar a medida normalmente e capturar o gráfico. Analisar se existe a banda característica e comparar com resultados prévios da bibliografia se eles existirem.
 1. No gráfico encontrado, o(s) pico(s) da curva serão os pontos de referência para as demais medidas. Diz-se que existe um certo material no filme porque uma amostra apresenta resposta ao UV-vis em

⁴ Equipamento Sputtering: HHV ScanCoat Six: (http://www.hhvlt.com/html/scancoat_six.html)

- determinado comprimento de onda. Deve-se ficar atento pois vários materiais podem apresentar pontos iguais ou próximos de resposta
2. Se a banda é vista após 330nm pode ser usado lâmina de vidro para a fabricação do filme como será comprovado no próximo capítulo.
- b. Começando com uma solução, por exemplo de 0,5g/L, realizar a cinética de crescimento:
 - i. Preparar a lâmina. Se for utilizar a camada colchão realizar medidas para confirmar que o colchão não interferirá na medida do filme.
 - ii. A concentração para polieletrólitos será menor que para polímeros (vide seção 2.2.5).
 Observação: A camada colchão em geral é feita com 2 polieletrólitos distintos (um catiônico e outro aniônico) com o intuito de uniformizar o substrato para a adsorção das camadas superiores. Essa etapa é especialmente importante se será utilizado material não polimérico como colóides. Os polímeros possuem uma maior facilidade de adaptar às reentrâncias e defeitos do substrato a fim de uniformizá-lo, graças à sua característica amorfa. Normalmente usa-se 2 bi-camadas para formar a camada colchão.
 - c. Definir intervalos de tempo e imergir o substrato na solução, retirar, lavar pelo tempo fixo e secar. A cada ciclo realizar uma medida no UV-vis.
 - i. Com os dados ‘valor de absorbância máximo na banda de cada camada’ e ‘o tempo real total de cada medida’ deve ser montado um gráfico: Absorbância x Tempo Real (s)
 - ii. Tempos não ótimos podem facilitar a imperfeição do filme, gerando mais buracos.
 - iii. O gráfico pode indicar uma saturação ou um crescimento contínuo.
 1. Caso o gráfico seja de saturação: analisar se o tempo até a estabilização da adsorção é viável. Se não for ou se desejar fazer um estudo desse tempo, podem ser modificados os parâmetros concentração e pH para modificar a curva.
 - a. Não foi descoberta nenhuma expressão em que se determine o momento que deve ser estabelecido o tempo ótimo ao analisar o gráfico. Essa decisão caberá ao pesquisador ao estudar o material e a aplicação.
 2. Crescimento contínuo: pode significar um polímero automontado como a Polyanilina ou a POMA. Nesse caso deve ser analisado a espessura ou o valor de absorbância necessária para fixar o tempo de imersão.
 - iv. Determinar o tempo graficamente e utilizar na fabricação das bi-camadas.
 2. Após a fabricação, qualificar a aderência do filme pelo método da vida útil:
 - a. Imergir a lâmina na solução de lavagem
 - b. Adicionar o agitador magnético (pulga/peixe/bailarina) por certo tempo, indica-se o primeiro tempo entre 5 e 15 minutos para filmes com boa aderência.
 - c. Levar a amostra ao UV-vis e comparar a banda encontrada com o gráfico de Absorbância por bi-camada realizado durante a fabricação
 - d. Repetir o processo e descobrir por quanto tempo a amostra permanece na lâmina.
 - e. O mesmo processo pode ser utilizado dias depois para analisar essa aderência com a degradação do tempo. Nesse caso, realizar uma medida do UV-vis antes da imersão na solução lavagem e comparar com o gráfico da Absorbância por bi-camada da fabricação.
- Ainda com o mesmo material foi feita uma solução super concentrada e a deposição de um filme micrométrico por *Casting* (depositada certa quantidade da solução sobre o substrato que é seco em estufa, no caso a 80° C) e outro por *Dip Coating*; ambos sobre o mesmo tipo de substrato que desejou-se analisar no SPM. Foram feitas medidas diferentes no SPM e, quando possível, foi medida a espessura no mesmo equipamento. Após essa caracterização as amostras foram levadas a bancada de medidas para a caracterização elétrica extraíndo-se a curva IV.

- Os dois processos anteriores se repetem para cada um dos materiais. Ao final, unem-se grupos de materiais com características propícias ao LbL (como explicado na seção 2.3.1) e é feita a construção dos filmes multi-camadas.
 1. As bi-camadas podem ser produzidas pela técnica explicada na seção 2.3.1.1 e a cada passo usar o UV-vis para caracterizar o crescimento do filme pelo aumento do nível de absorbância nos pontos de interesse (bandas de absorção caracterizadas anteriormente para cada material).
 2. Os filmes foram caracterizados no SPM e na bancada de medidas (curva IV).
 3. Testes de durabilidade (vida útil) dos filmes foram feitos igualmente ao descrito anteriormente.

Só resta analisar as medidas e comparar resultados.

Algumas observações importantes:

- Não foram feitos testes de comparação de técnicas devido à impossibilidade do uso do *Spin-Coat* do laboratório por problemas técnicos.
- A técnica usada para fabricação de filmes por *Dip Coating* e por *Casting* não foram otimizadas e usadas como único meio de se conseguir filmes mais espessos para comparação de características elétricas e morfológicas. Estudos mais profundos caracterizando essas técnicas podem ser feitos a fim de encontrar-se relações entre soluções, substratos e espessuras.
- Por problemas técnicos também não foi possível utilizar o perfilômetro para as medidas de espessura. Os valores encontrados são dados pelas varreduras do SPM sem comparação.
- Devido à falta de lâminas de quartzo ao início desse trabalho, concentrações de soluções foram superestimadas a partir de dados da literatura e conhecimento de outros pesquisadores. Assim, usando-se de explicação dada na seção 2.3.1 essas soluções foram usadas em detrimento das soluções ótimas que reduzem o tempo de fabricação e o consumo de material.
- A literatura indica a utilização de água Mili-Q e filtros mili e micro-poro para a preparação das soluções. Como o próprio transporte da água Mili-Q ao laboratório poderia contaminá-la, decidiu-se por utilizar a água deionizada disponível. Infelizmente, os filtros não encontravam-se disponíveis e foi utilizado o agitador magnético para tentar chegar a soluções o mais homogêneas possíveis.

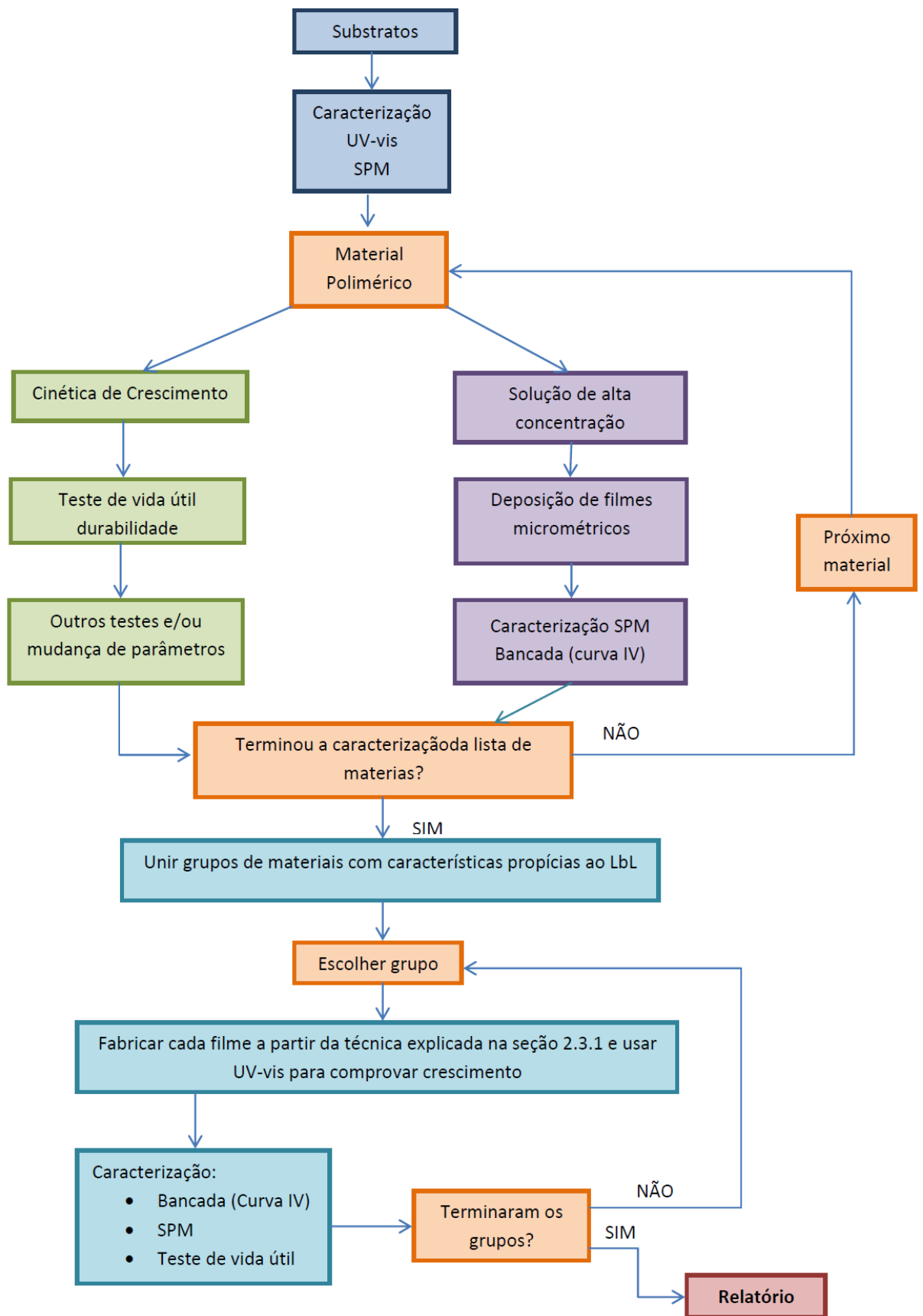


Figura 3.6: Esquema proposto das etapas práticas

4 RESULTADOS E ANÁLISES

“Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos.”

Albert Einstein

Exceto quando expresso, todos os gráficos representam a melhor medida realizada. A quantidade de medidas varia de acordo com o instrumento ou técnica sendo o geral de 2 medidas por amostra, por técnica, por passo.

4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE O SPM

A análise de imagens do SPM tem uma natureza complexa. Quando se fala em imagens topográficas esse ponto é um pouco mais simples, pois o que se vê é “o relevo da amostra”. Entretanto, quando passamos às outras imagens que são apresentadas em Volts a questão não é tão simples.

O primeiro ponto importante é que as imagens não topográficas são grandemente influenciadas por essa mesma topografia. A ponteira que quer descobrir um ponto de rigidez na amostra, por exemplo, mas que passa de um vale a um topo não conseguirá descobrir se a variação aconteceu pela característica do material ou sua topografia. Isso mostra como é importante estar sempre atento ao conjunto de imagens.

O segundo ponto é o fato dessas imagens (de atrito e rigidez, por exemplo) serem relativas, comparativas. Portanto, em uma imagem de um único material sem variações espera-se que essa não traga informações adicionais, apesar da rugosidade aparente.

4.1.1 AFM Modo *Tapping*

Para exemplificar o primeiro caso, a Figura 4.1 mostra as quatro imagens do Modo *Tapping* em módulo AFM. Como explicado na seção 2.5, a imagem (b) pode ser explicada como um espelho em tensão da imagem topográfica em (a). Considerando o movimento do *cantilever* como uma onda oscilando no tempo, enquanto a medida de amplitude é dada pela imagem homônima, o *offset* instantâneo é dado pela imagem TM deflexão que pode ser visto em (d). Já a imagem (c) é a imagem de fase (rigidez) e que está fortemente influenciada pela topografia. Analisando os pontos claros e escuros (variação da tensão e que representariam pontos macios/viscosos e rígidos respectivamente) percebe-se que essa variação se deu apenas pelo encontro com vales e topos. É claro que essa avaliação deve estar sempre ligada a um conhecimento sobre a amostra. No caso esta é uma amostra de quartzo puro que, por sua natureza, não possui variações de rigidez, facilitando a interpretação.

4.1.2 AFM Modo Contato

As imagens da Figura 4.2 mostram uma amostra de Polypyrrole (PPy) de espessura 462 nm. Ponderando atentamente a imagem topográfica percebe-se que há uma leve variação de altura em um ponto no topo à esquerda, porém ao passarmos a imagem (c) de força lateral (atrito) vê-se que a variação no mesmo ponto se dá de forma drástica. Essa imagem é um bom exemplo de uma amostra que apesar de ser de um único material apresentou diferentes intensidades de atrito.

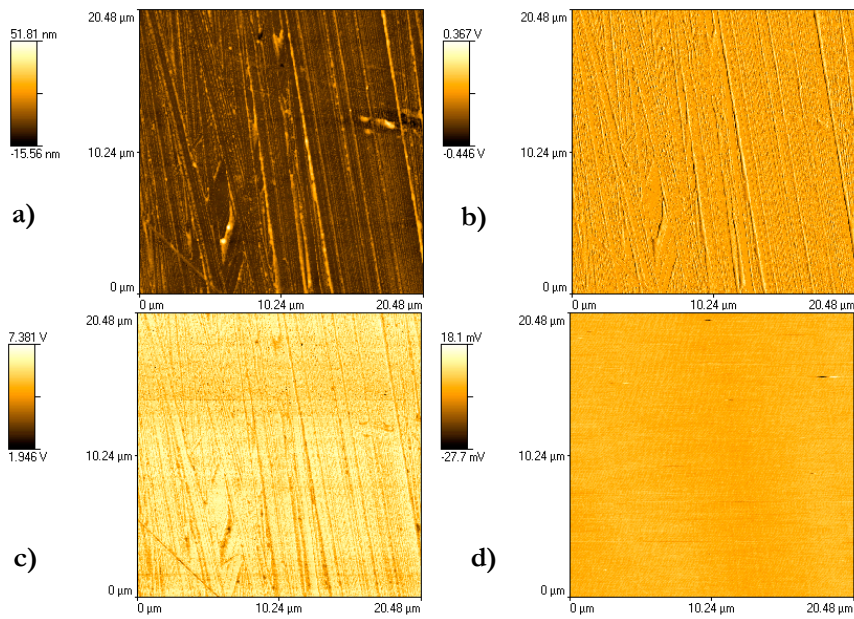


Figura 4.1: Quartzo puro em Modo *Tapping*, módulo AFM.

Podemos retirar a explicação dos pontos escuros da própria fabricação. Essa amostra foi feita depositando-se solução de PPy sobre uma lâmina de vidro e esperando-se secar. Como não houve lavagem para retirada de material, típica da técnica LbL, nem a gravidade ou força centrípeta (*Dip Coating* e *Spin Coating*, respectivamente) para forçar material mais denso a deixar o substrato, as partículas de PPy mal diluídas – apesar da agitação – e que não foram retiradas por falta de filtros acabaram permanecendo na amostra gerando as regiões de diferença de atrito.

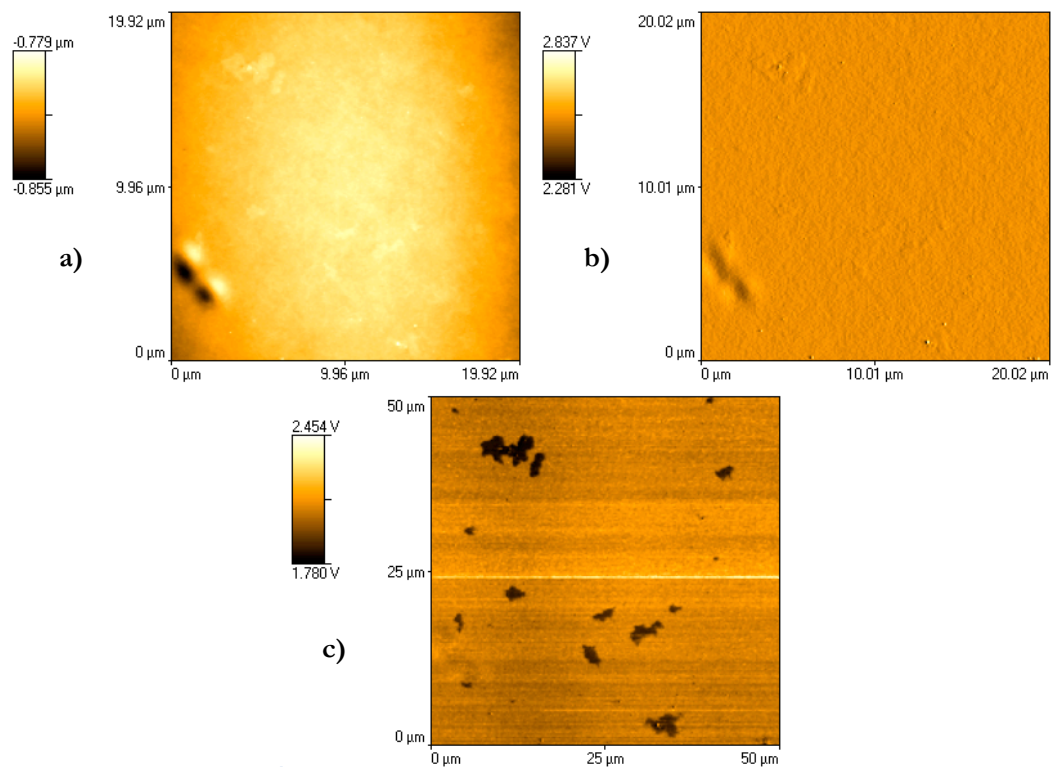


Figura 4.2: Polypyrrole (PPy) em modo Contato, módulo AFM.

4.1.3 C-AFM Modo Contato

Para analisar imagens em módulo C-AFM, é necessária a presença de ponteira e amostra condutivas, contato da amostra com o disco do *scanner* e aplicação de potencial. Na Figura 4.3 é apresentada uma amostra de FTO após tratamentos químicos para retirada de material que foi depositado para a fabricação de outros dispositivos. Na imagem (d) percebe-se que a condutividade foi comprometida por esses tratamentos – a imagem deveria apresentar mais pontos claros, condutivos, espalhados por toda ela.

4.1.4 Medida de espessura

Dada à impossibilidade de utilização do perfilômetro, unido ao fato de que a maioria das amostras seriam demasiadamente finas para a medida nesse equipamento, todas as medidas de espessuras foram feitas pelo SPM.

Para realizar a medida foi necessário raspar parte do material para formar um degrau. Não foi possível utilizar a parte superior da amostra já que neste trabalho houve impossibilidade de controlar a altura até a qual cada camada era adsorvida (vide Figura 4.4a). Uma medida nessa região traria um valor equivocado para a espessura. Durante a raspagem, a borda do material é pressionada formando um inchaço, que foi desconsiderado na medida. Com a ajuda do *Software* proprietário da Bruker AXS chamado SPMLab, foi feita uma bateria de medidas por linha da imagem total para calcular a média da espessura.

4.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS MEDIDAS ELÉTRICAS

Para realizar as curvas IV das amostras foi utilizada uma fonte de tensão, um amperímetro e o software de controle LabView. Uma das derivações das curvas IV foi o cálculo da resistência da amostra. Por se tratarem de filmes (mono-camadas ou multi-camadas) fala-se de resistência de folha. Entretanto, pela alta resistência e falta de uniformidade de alguns filmes, as medidas de diagonal (Figura 4.5a) não encontraram curvas consistentes. Foi feita então uma aproximação das pontas até próximo a interseção entre a camada inferior (que recobre a maior parte do substrato) e as demais camadas. A distância final das ponteiros foi de 1,0 cm (Figura 4.5b).

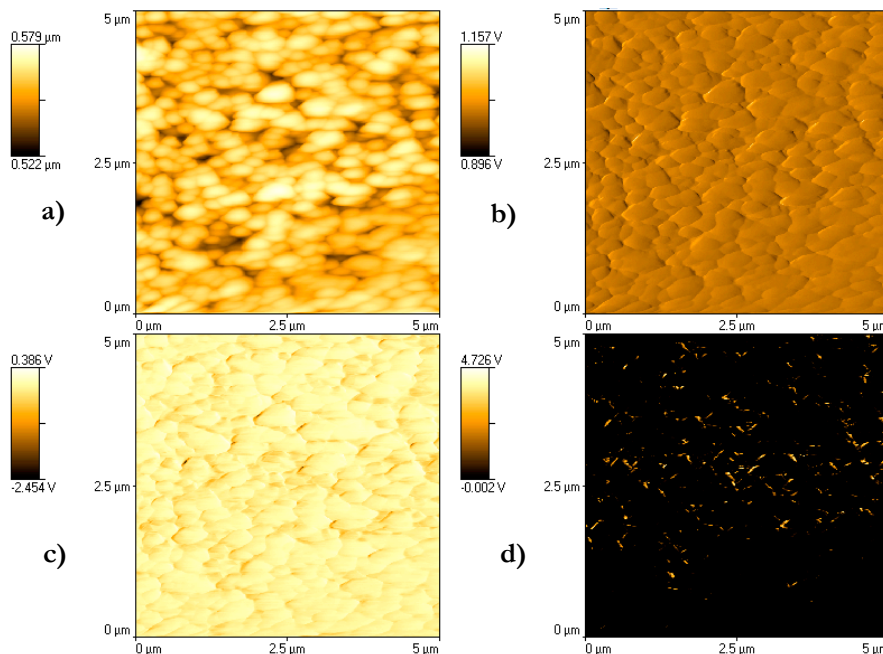


Figura 4.3: FTO em Modo Contato, módulo C-AFM

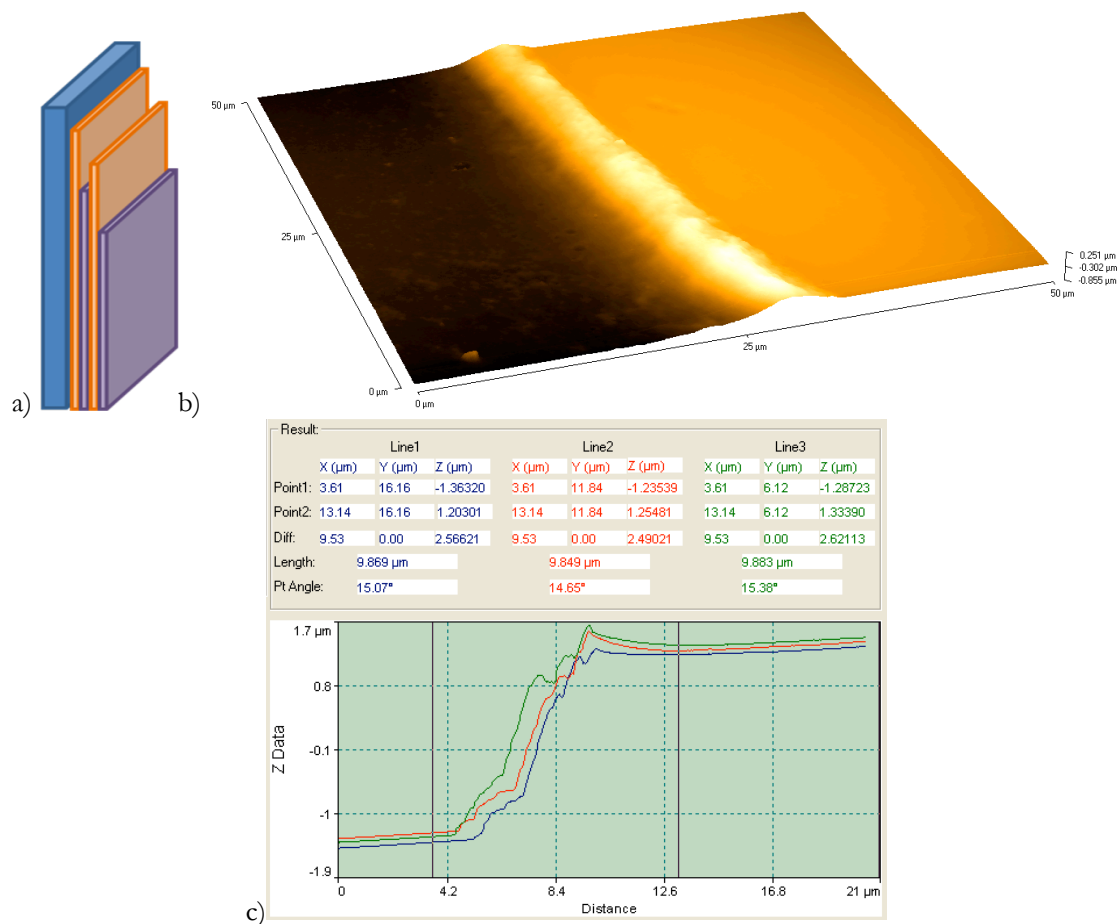


Figura 4.4: (a) Esquemático de uma amostra LbL com diferentes alturas de camadas (b) Imagem AFM para análise da espessura (c) Janela do *software* SPMLab com uma amostra da análise por linha.

Para comparar o efeito que isso causa na medida de diagonal foi utilizada uma amostra mono-camada em que as bordas inferior e superior aos contatos foram limpas (Figura 4.5c). O resultado pode ser visto na Figura 4.6a onde a corrente medida na amostra original foi maior que na amostra limpa. Isso indica que a limpeza da amostra impede que contribuições de correntes radiais – que poderiam ser espalhadas pela amostra através de um contato até chegar ao outro – são menores quando se diminui a área pela qual a corrente pode atravessar. Infelizmente nem todas as amostras poderiam ser limpas, portanto, por uniformidade, todas as medidas foram feitas com contatos a distância de 1 cm sem a limpeza das bordas.

Por fim, o cálculo da resistência foi dado pelo ângulo da reta da curva IV de cada amostra. Para automatizar o processo foi utilizada a função “fit” e a biblioteca “poly1” do *software* MATLAB para gerar uma aproximação por polinômio de primeira ordem como pode ser visto na Figura 4.6b.

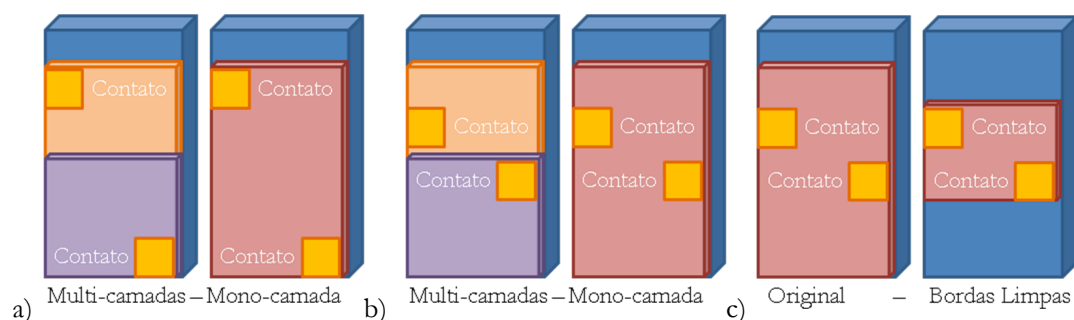


Figura 4.5: Esquemáticos dos pontos de contato para as medidas elétricas (a) contato ideal (b) contato realizado (c) contato adaptado

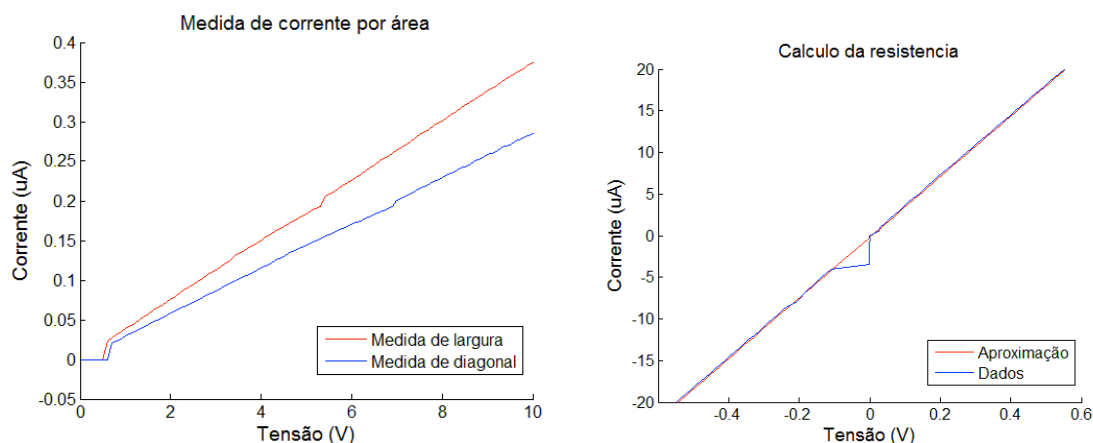


Figura 4.6: (a) Comparação de medidas de diagonal com amostra original (medida de largura) e com bordas limpas (medida de diagonal). (b) Gráfico de dados de curva IV e aproximação feita pelo comando "fit" do MATLAB.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO E MATERIAIS

4.3.1 Via UV-vis

Seguindo os passos do processo de trabalho assinalado pela Figura 3.6 é necessário caracterizar tanto os substratos utilizados, as soluções poliméricas e a cinética de crescimento de cada material via UV-vis. Esses resultados servirão como base para as análises dos filmes multi-camadas que serão vistos nas próximas seções.

Como mencionado anteriormente, para comprovar o crescimento dos filmes LbL utilizou-se a técnica de espectrofotometria no ultravioleta visível⁵. Para utilizar essa técnica é necessário saber a resposta individual à espectrofotometria por feixe de xenônio de cada material polimérico utilizado e dos substratos onde há a adsorção dos mesmos. Essa resposta será chamada de “espectro UV-vis”.

Na Figura 4.7 está o espectro UV-vis para uma lâmina de vidro e outra de quartzo. Essa resposta, bem como a cubeta contendo o solvente de caracterizações de soluções, são consideradas as linhas-de-base das medidas. Isso significa que são desconsideradas na apresentação final dos resultados da resposta para cada material. Entretanto, para mostrar suas características e comprovar a opção do substrato, os resultados são mostrados através de seus gráficos de absorbância.

Para ser feito a leitura, duas lâminas (uma de vidro e outra de quartzo) foram limpas em solução de acetona e secas com jato de nitrogênio. Cada uma foi ajustada ao UV-vis e leituras completas da maior extensão do espectro (190 a 1100 nm) medido pelo equipamento em sua melhor resolução (passo de 0,5 nm) foram feitas.

Vê-se que, se os polímeros utilizados possuem resposta a estimulação do feixe de xenônio no ultravioleta B ou médio⁶ (abaixo de 315 nm), haverá um problema de leitura acurada caso seja utilizada a lâmina de vidro, como será comprovado a seguir.

⁵ O equipamento utilizado foi: UV-Vis Thermo Scientific Evolution. Todas as medidas foram realizadas na melhor resolução do equipamento 0,5 nm.

⁶ A norma ISO sobre determinação de irradiância solar (ISO-21348:2007) descreve: ultravioleta A (315-400 nm), ultravioleta próximo (300-400 nm), ultravioleta B (280-315 nm), ultravioleta médio (200-300nm), ultravioleta C (100-280 nm).

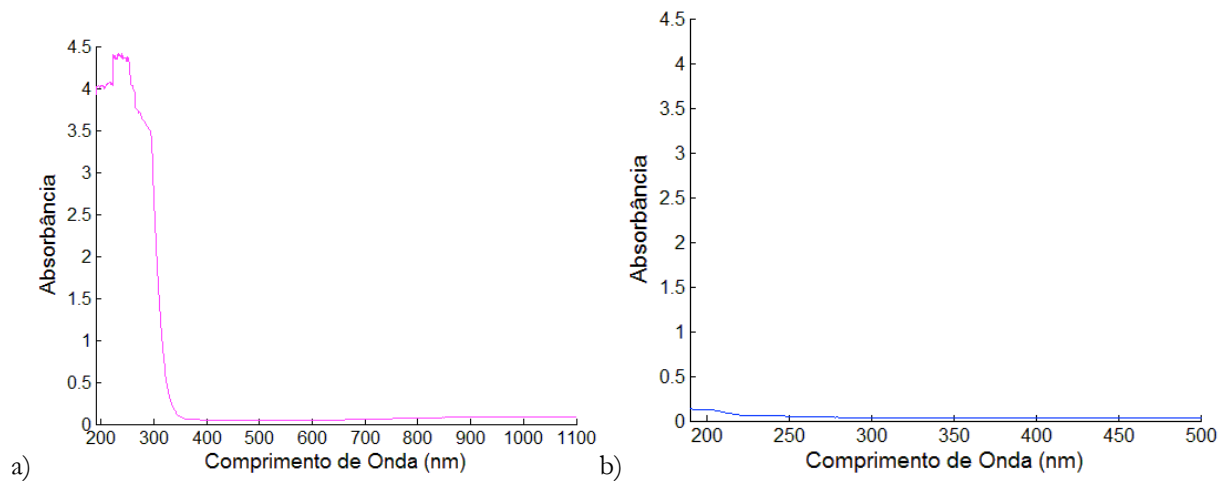


Figura 4.7: Caracterização de lâminas de vidro (a) e quartzo (b) em equipamento UV-vis

Passando aos materiais disponíveis⁷, a caracterização inicial é feita por meio de solução colocada em uma cubeta de quartzo. Para cada solução uma curva de resposta ao feixe de xenônio é capturada (Figura 4.8 e Figura 4.10). Dos materiais poliméricos utilizados (PMMA, PEI, PVS, PEDOT:PSS, PPy) apenas o PMMA não é solúvel em água e, assim, foi utilizada acetona para a fabricação da solução e para a medida de linha-de-base do gráfico. O comprimento de onda de corte para a acetona é de 340 nm, portanto, a análise para comprimentos abaixo desse valor ficam comprometidas. Como não foram feitas outras análises de espectro para o PMMA, o resultado de seu gráfico deve ser desconsiderado até que novas análises sejam feitas. [60].

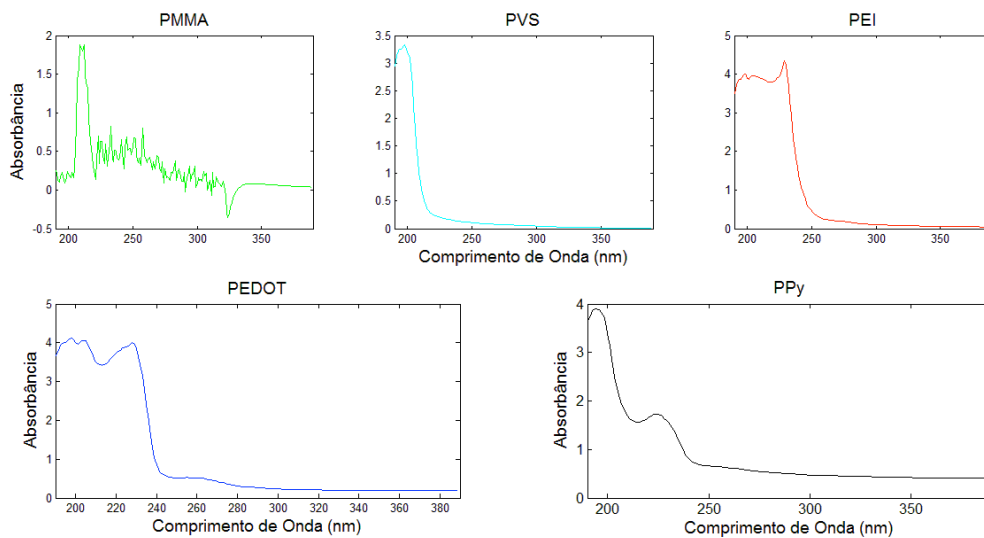


Figura 4.8: Características dos materiais disponíveis na extensão máxima do espectro do equipamento.

⁷ Materiais do Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília. Parte do material foi doado pela equipe da Prof. Dra. Maristela da Universidade de São Carlos, campus Sorocaba.

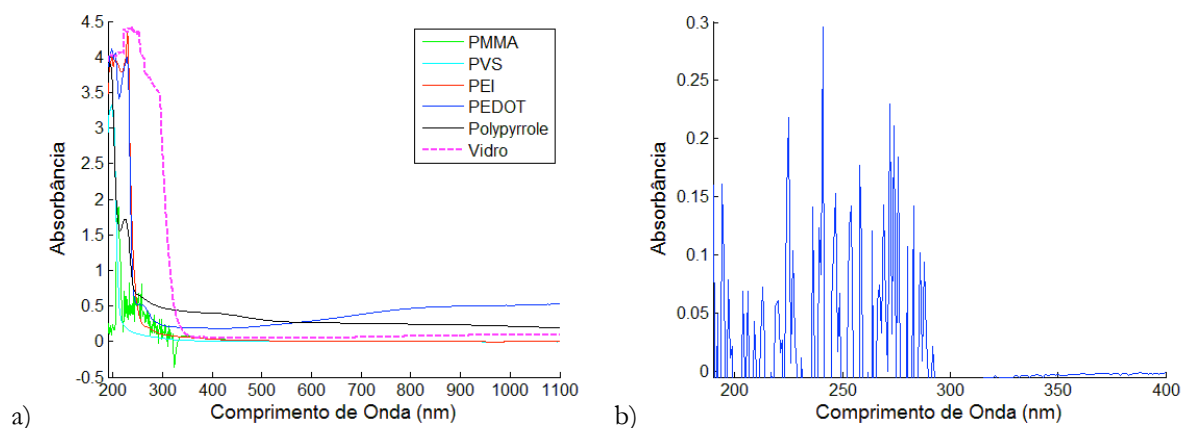


Figura 4.9: Resposta ao UV-vis (a) do vidro bem e dos materiais poliméricos (b) FTO-PEDOT:PSS sobre vidro.

Como todas as bandas de absorção – que serão vistas a seguir – estão unidas na Figura 4.9a, é fácil notar o comprometimento das leituras caso seja utilizada uma lâmina de vidro. Devido à grande absorção deste material nos comprimentos de onda do ultravioleta B ou médio, a leitura das pequenas variações de absorção dos grupos cromóforos abaixo de 315 nm será inacurada, como pode ser comprovado pela Figura 4.9b. Deste modo, torna-se necessário a utilização de lâminas de quartzo para a correta caracterização dos filmes que serão depositados.

Cada material polimérico pode possuir ou não grupos cromóforos responsáveis pela resposta ao UV-vis. No caso do PEDOT:PSS o grupo considerado será o do PSS em 225 nm; na Figura 4.10a é possível vislumbrar o início da banda larga de absorção do PEDOT em comprimentos de onda acima de 800 nm que não será acompanhada nesse estudo. Para o PVS não será considerado nenhum grupo após 210 nm. Para o PEI e para o PPy não se obtiveram respostas condizentes com a literatura. A bibliografia [Complementary] para o PEI não indica bandas após 210 nm, entretanto encontrou-se em sua solução uma banda característica em 225 nm. É interessante ressaltar que depois, durante a fabricação das bicamadas essa banda característica não foi mais encontrada (será comprovado a seguir). Já para o PPy, a literatura mostra uma banda em 470 nm. Inicialmente na caracterização da solução não foi encontrada nenhuma banda em 470 nm. Apenas quando se aumentou a concentração, chegando a saturar a leitura do UV-vis abaixo de 230 nm, que se conseguiu vislumbrar uma pequena variação na banda de 470 nm (Figura 4.11a). Pela impossibilidade de detecção em concentrações mais baixas (Figura 4.11 (b) e (c)), foi considerada a banda – não comentada na literatura em 225 nm – para realizar a caracterização dos filmes PPy.

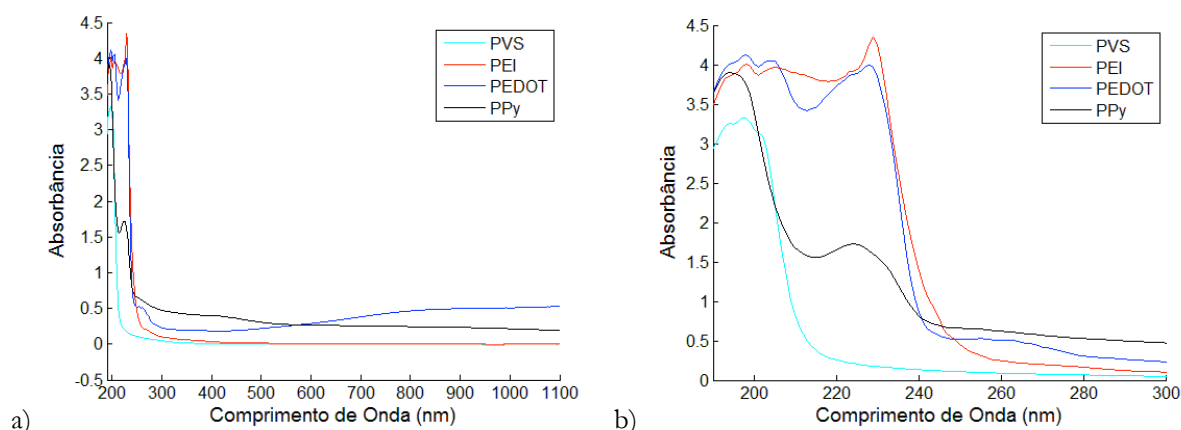


Figura 4.10: (a) Características dos polímeros e polieletrólitos solúveis em água na extensão máxima espectro. (b) Detalhe das características no ultravioleta próximo.

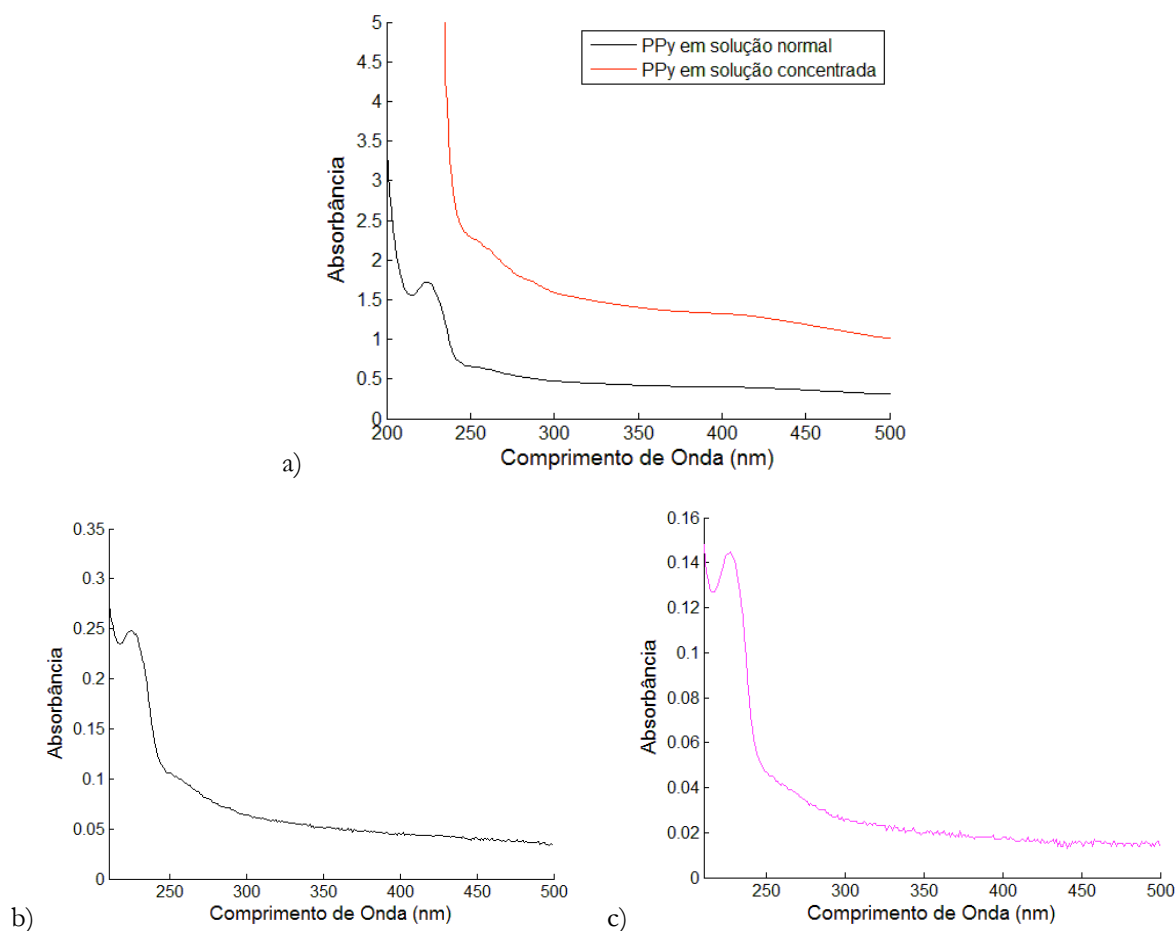


Figura 4.11: Procura pela banda característica do PPy. (a) Soluções, (b) Bi-camada de PEI-PPy, (c) Multi-camadas PPy-PEDOT:PSS.

Apesar desses resultados, as análises sobre a localização das bandas de absorção dos materiais não é escopo desse trabalho e, portanto, serão utilizadas apenas como referência do processo de crescimento e determinação da vida útil. Situações como contaminação das soluções e as próprias bi-camadas podem ter interferência nesses resultados, porém não serão discutidos aqui os fatos que podem ter levado a essas situações.

Sabendo-se as bandas de resposta do espectro UV-vis dos polímeros, passa-se a cinética de crescimento propriamente dita. Pela experiência de outros pesquisadores sabia-se que o PEDOT:PSS substituiria o poliânion e, portanto, não deveria adsorver sobre o quartzo hidrofílico, visto que a hidrofilação tende a deixar cargas negativas na superfície do mesmo. Para comprovar esse fato, imergiram-se dois substratos de quartzo em solução de PEDOT:PSS. Ambos os substratos foram previamente hidrofílicos sendo um deles imerso em solução do polycation PEI e seco em jato de nitrogênio antes da imersão em PEDOT:PSS. Os resultados encontram-se na Figura 4.12 em que o substrato sem camada de PEI não apresenta absorção na banda característica do PEDOT:PSS (a) enquanto que a segunda amostra foi bem-sucedida (b).

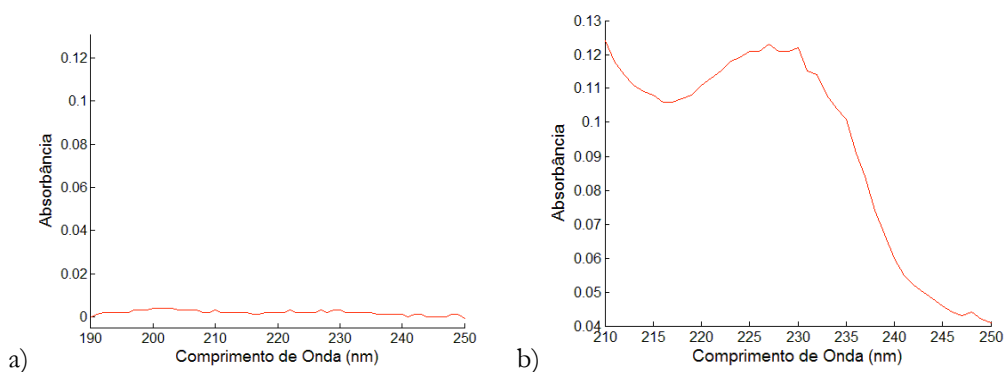


Figura 4.12: Espectro UV-vis do PEDOT:PSS para uma amostra de substrato quartzo puro (a) e outra com camada intermediária de PEI.

A utilização do polycation PEI e do poliânion PVS durante os passos desse trabalho será demonstrada a partir de duas aplicações: a construção de camadas colchão que são utilizadas anteriormente ao início do processo de fabricação do filme em si e a utilização como camada eletrostaticamente carregada a fim de potencializar o crescimento dos filmes. Não foi feito um estudo aprofundado sobre esses polieletrólitos. O conhecimento passado por outros pesquisadores foi utilizado para fabricar soluções concentradas⁸ (acima de 0,5 mg/ml) e utilizá-las para a imersão de 3 a 5 minutos durante o processo LbL. O crescimento das camadas colchão está delineado através da Figura 4.13. Aqui se comprova que, apesar da solução PEI mostrada na Figura 4.8 apresentar a banda em 225 nm, quando se fala no filme não se encontra o mesmo. Esse resultado aponta para uma contaminação do PEI durante ou anteriormente a fabricação da solução.

4.3.1.1 PEDOT:PSS

De acordo com a literatura [14] a imersão em 10 min de solução concentrada de PEDOT:PSS seria suficiente para a produção dos filmes. Essa noção foi utilizada para os primeiros experimentos utilizando lâminas de vidro que serão reportados nas próximas seções. Para comprovar a saturação após 10 min, foi feita uma cinética a partir desse ponto. Os dados de cada passo encontram-se na Tabela 4.1 e a visualização pode ser feita através dos gráficos da Figura 4.14, onde a desaceleração do crescimento (e por vezes queda) comprova a saturação. Como esse ponto é subjetivo consideraremos imersões de 10 a 15 minutos como de saturação para a solução de PEDOT:PSS.

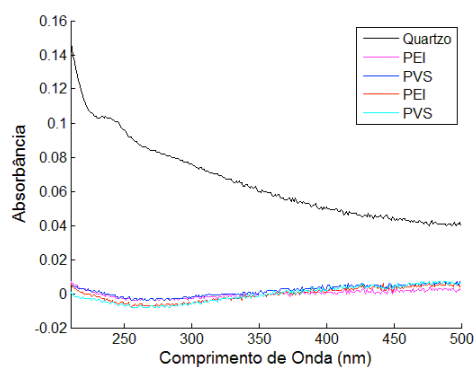


Figura 4.13: Espectro UV-vis para o crescimento da camada colchão dupla. Em preto está destacado a linha de base do quartzo retirada do valor final.

⁸ Serão ditas concentradas todas as soluções que apresentarem concentração maior que a necessária para a adsorção de uma camada no tempo ótimo.

Tabela 4.1: Cinética de Crescimento de filme de PEDOT:PSS.

Passo	Tempo [min]	Lavagem [s]	Absorbância []	Banda [nm]
1	0	0	0	0
2	10	30	0,1230	229
3	5	30	0,1618	229
4	5	30	0,1500	229
5	5	30	0,1910	229
6	5	30	0,1960	229
7	15h e 30	30	0,1660	229

Para o teste de vida útil do filme, i.e. de durabilidade, foi utilizada a metodologia proposta imergindo a lâmina em Becker de H₂O deionizada por 5, 10, 15 minutos e depois deixado por 7 horas. Após cada ciclo foi medido a redução da absorbância através do UV-vis. O gráfico da Figura 4.15 mostra a perda de PEDOT:PSS nos diversos tempos. Do gráfico podemos tirar dois resultados: a boa aderência do material ao quartzo (devido a pouca perda de material ao longo do tempo) e também, se comparado a Figura 4.14a a diferença de absorção entre amostras fabricadas em um mesmo processo. Foi realizando esse tipo de medida que se percebeu que provavelmente haveria um problema de reprodutibilidade dos resultados, já que amostras com o mesmo tempo de imersão apresentaram valores de absorbância diferentes.

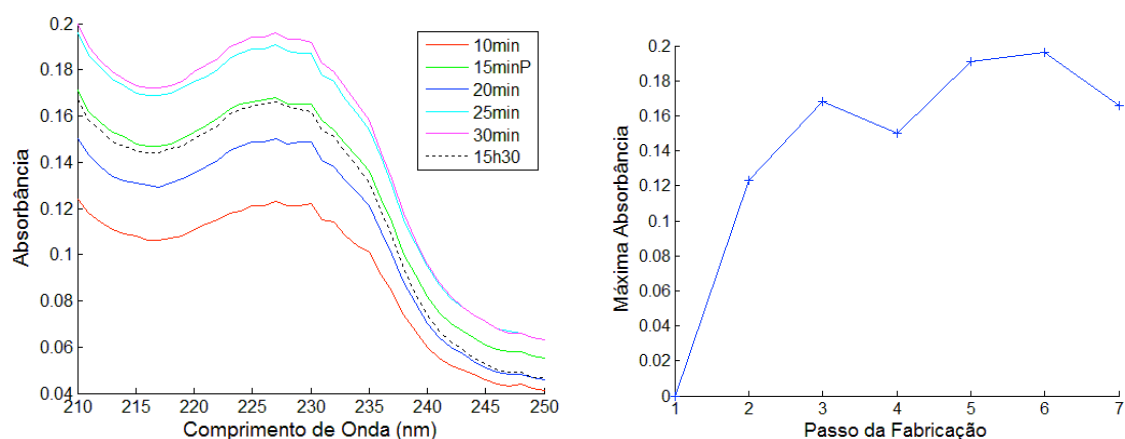


Figura 4.14: Cinética de crescimento do PEDOT:PSS. (a) Espectro UV-vis de cada passo e (b) Evolução da Absorbância com a passo do processo.

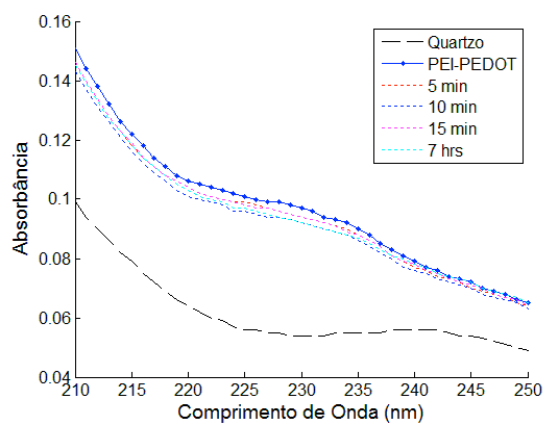


Figura 4.15: Análise da aderência do filme de PEDOT:PSS ao substrato de Quartzo recoberto com PEI.

4.3.1.2 PPy

No caso do PPy, apesar do processo ser análogo apenas inserindo o poliânion PVS para a seguinte adsorção do PPy sobre esse material, alguns resultados posteriores levaram ao questionamento sobre o caráter do polímero – se ele substituiria o poliânion ou o polication. Isso porque a literatura indica que o PPy poderia ser utilizado como parte de uma bi-camada de PEDOT:PSS-PPy que levaria a construção de filmes multi-camadas condutores [14]. Para resolver esse impasse foram feitas adsorções de PPy sobre quartzo puro, PEI e PVS. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.16.

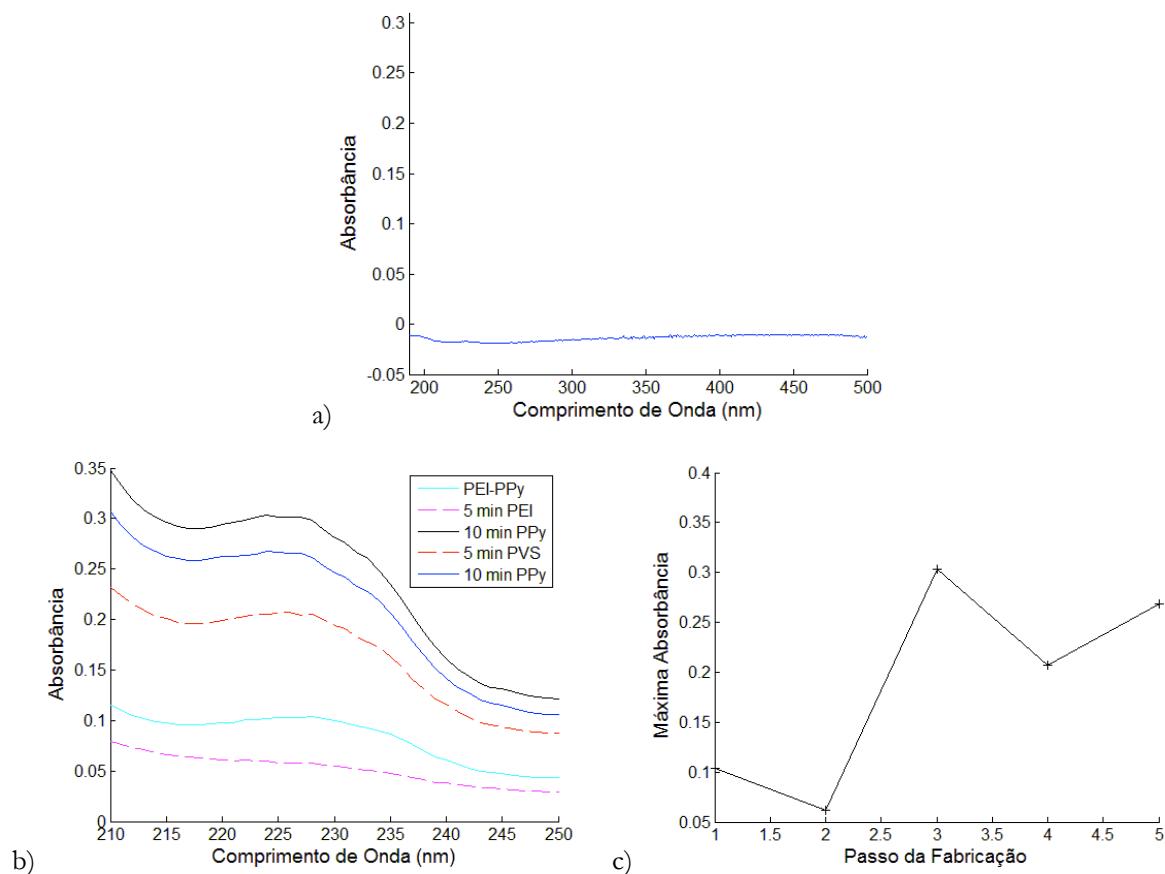


Figura 4.16: Espectro UV-vis do PPy para substrato de quartzo puro (a) e camadas sequenciais de PEI e PVS (b). Evolução da Absorbância com os passos do crescimento (c).

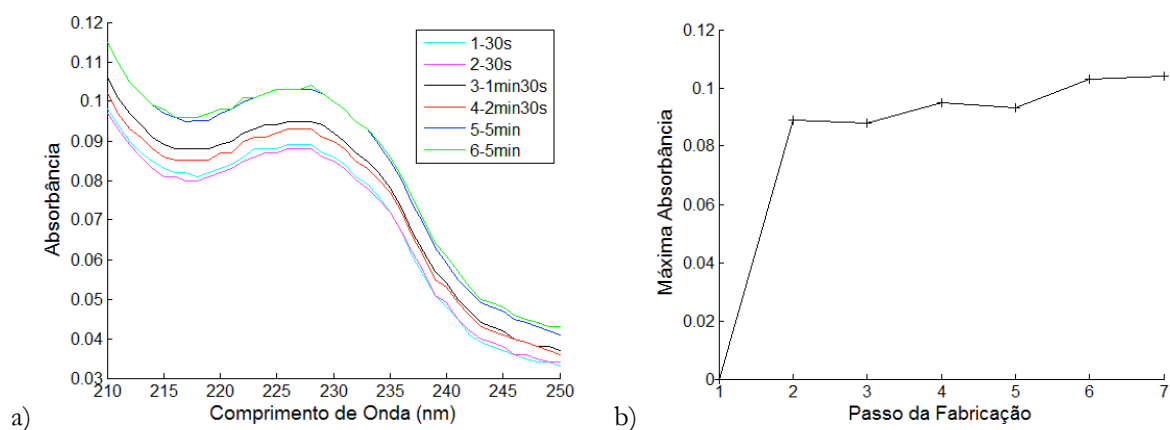


Figura 4.17: Cinética de crescimento do PPy. (a) Espectro UV-vis de cada passo e (b) Evolução da Absorbância a cada passo do processo.

Analisando a amostra em questão, vê-se que não há adsorção em quartzo puro (a) e, em (b) o aumento em absorbância é significativamente maior quando a camada inferior é policatiônica (PEI). Assim, foi utilizado o PEI como camada base para o crescimento do PPy que pode ser visto na Figura 4.17. Com o intuito didático, optou-se por realizar o estudo cinético para tempos até 15 minutos; 5 minutos a mais que os 10 minutos indicados também pela referência. O resultado é uma saturação rápida podendo ser indicada por volta dos 5 minutos, mas por motivos de uniformidade com as amostras em vidro anteriores continuou-se utilizando tempos maiores de imersão.

4.3.2 Via SPM

4.3.2.1 Topografia dos Substratos

As imagens topográficas dos substratos indicam a diferença entre o caráter amorfo do vidro e periódico do quartzo (Figura 4.18). Essas características são comprovadas pela Figura 4.19 onde estão as transformadas de Fourier em duas dimensões para ambas as amostras. Enquanto na amostra de vidro há uma dispersão dos dados sem padrão definido, para o quartzo há uma clara concentração dos mesmos em determinadas linhas formando os padrões de frequência que foram encontrados na amostra.

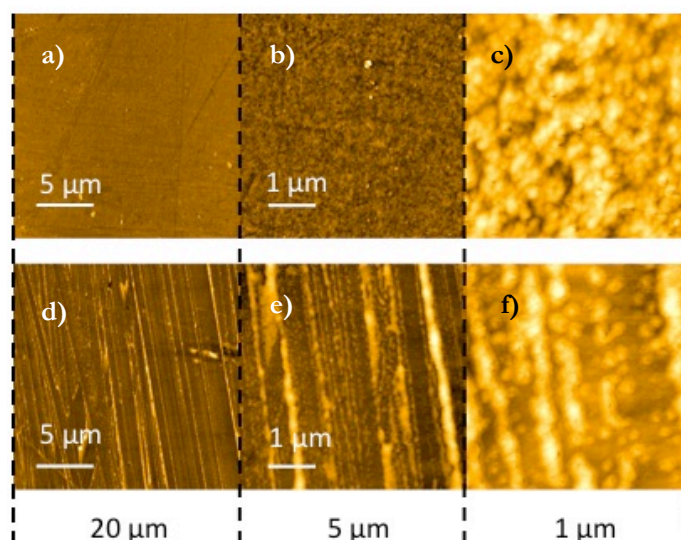


Figura 4.18: Imagens AFM em Modo *Tapping*. Vidro 20 μm x 20 μm (a) 5 μm x 5 μm (b) 1 μm x 1 μm; e Quartzo 20 μm x 20 μm (a) 5 μm x 5 μm (b) 1 μm x 1 μm.

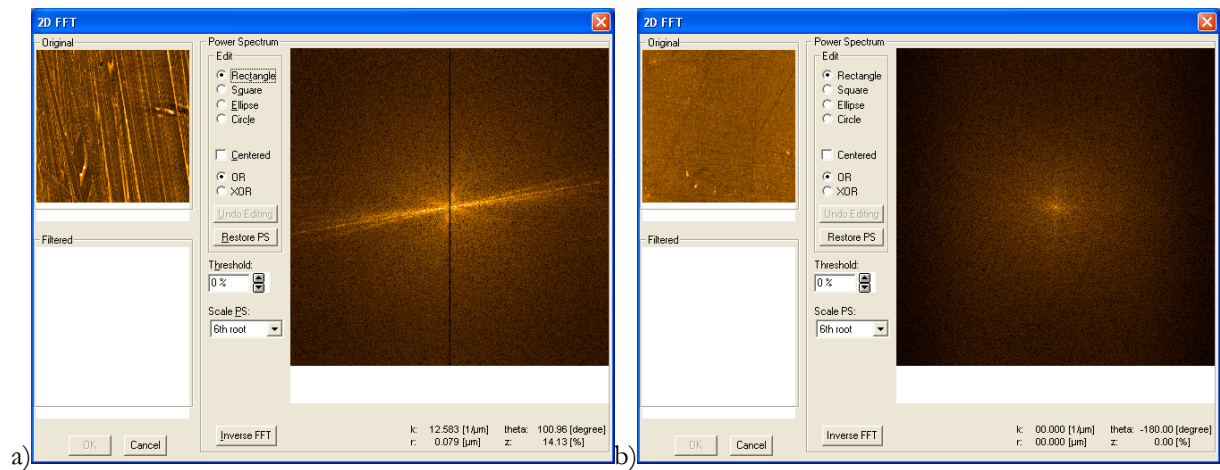


Figura 4.19: Transformada de Fourier em duas dimensões para (a) quartzo e (b) vidro.

Imagens análogas a esta do vidro serão vistas para filmes mono e multi-camadas (mesmo sobre quartzo) comprovando que a técnica utiliza-se da flexibilidade física dos polímeros para formar filmes amorfos sobre diferentes estruturas. Um primeiro passo é analisar essa diferença sobre o quartzo. As imagens de 1 μm em três dimensões da topografia do quartzo, quartzo-camada colchão e vidro podem ser vistas nas figuras Figura 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22. Nota-se que ao adicionar a camada polimérica sobre o quartzo ele perde seu caráter periódico para indicar uma característica amorfa, como a do vidro.

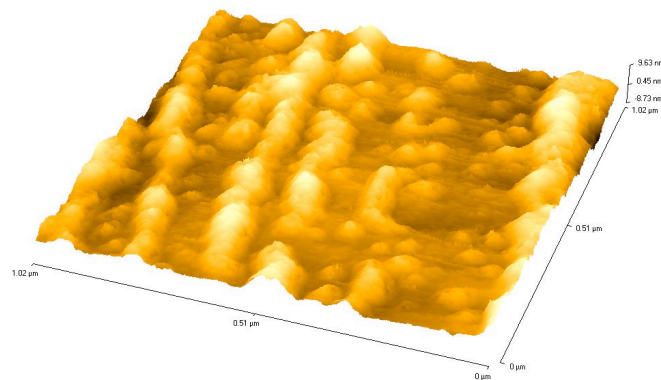


Figura 4.20: Morfologia do quartzo puro, 1 μm x 1 μm .

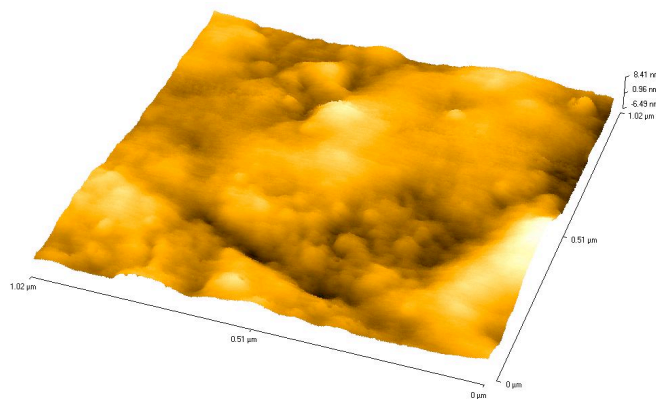


Figura 4.21: Morfologia do Quartzo com camada colchão PEI-PVS-PEI-PVS, 1 μm x 1 μm .

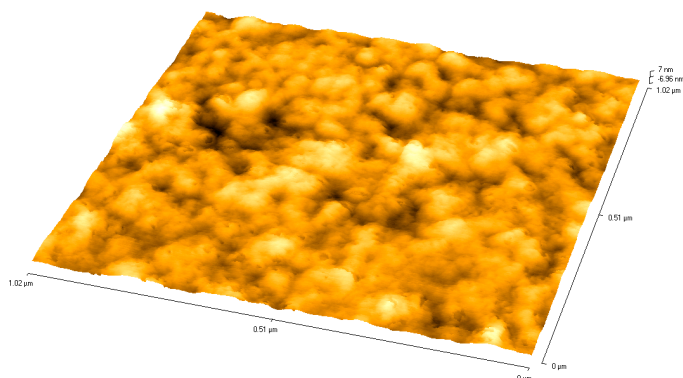


Figura 4.22: Morfologia do Vidro puro, 1 μm x 1 μm .

A rugosidade será analisada através da média aritmética dos valores absolutos de rugosidade (R_a) e da raiz quadrática média dos valores de rugosidade (R_{RMS}). Os valores dos substratos estão relacionados na Tabela 4.2. A partir deles percebe-se que, apesar do quartzo apresentar uma maior rugosidade, quando depositada a camada-colchão essa rugosidade diminui graças ao caráter amorfo dos polímeros que se adaptam às reentrâncias do quartzo para formar uma camada mais homogênea sobre o substrato.

Tabela 4.2: Valores de rugosidade dos substratos

Substrato	R_a	R_{RMS}
Quartzo	3,86 nm	5,38 nm
Quartzo+camada colchão (PEI-PVS-PEI-PVS)	2,90 nm	4,70 nm
Vidro	2,23 nm	2,96 nm

4.3.2.2 PEDOT:PSS, PPy, PMMA e FTO

Continuando a análise da topografia, a Figura 4.23 mostra filmes mono-camadas de FTO(a), PEDOT:PSS(b), PPy (c) e PMMA (d). Enquanto que PEDOT:PSS, PMMA e PPy são claramente amorfos, o FTO, por ser cristal, apresenta células periódicas em sua estrutura. Além disso, o PEDOT:PSS e o PPy apresentam topografias tão parecidas que não seria possível distinguir as amostras a essa resolução de 5 μm .

Infelizmente, apesar das inúmeras tentativas, apenas a amostra de FTO apresentou medidas no módulo C-AFM como foi mostrada no início da seção resultados. Até o presente momento, na dopagem específica da solução de PEDOT:PSS e de PPy do laboratório LDCI a sua condutividade em filmes finos (2,5 μm) e ultrafinos (abaixo de 100 nm) ainda não é possível de ser detectada pelo módulo C-AFM do SPM Innova.

Na Tabela 4.3 estão relacionados os valores de rugosidade. Nota-se que a característica cristalina do FTO acabou por lhe render a maior rugosidade dos quatro materiais.

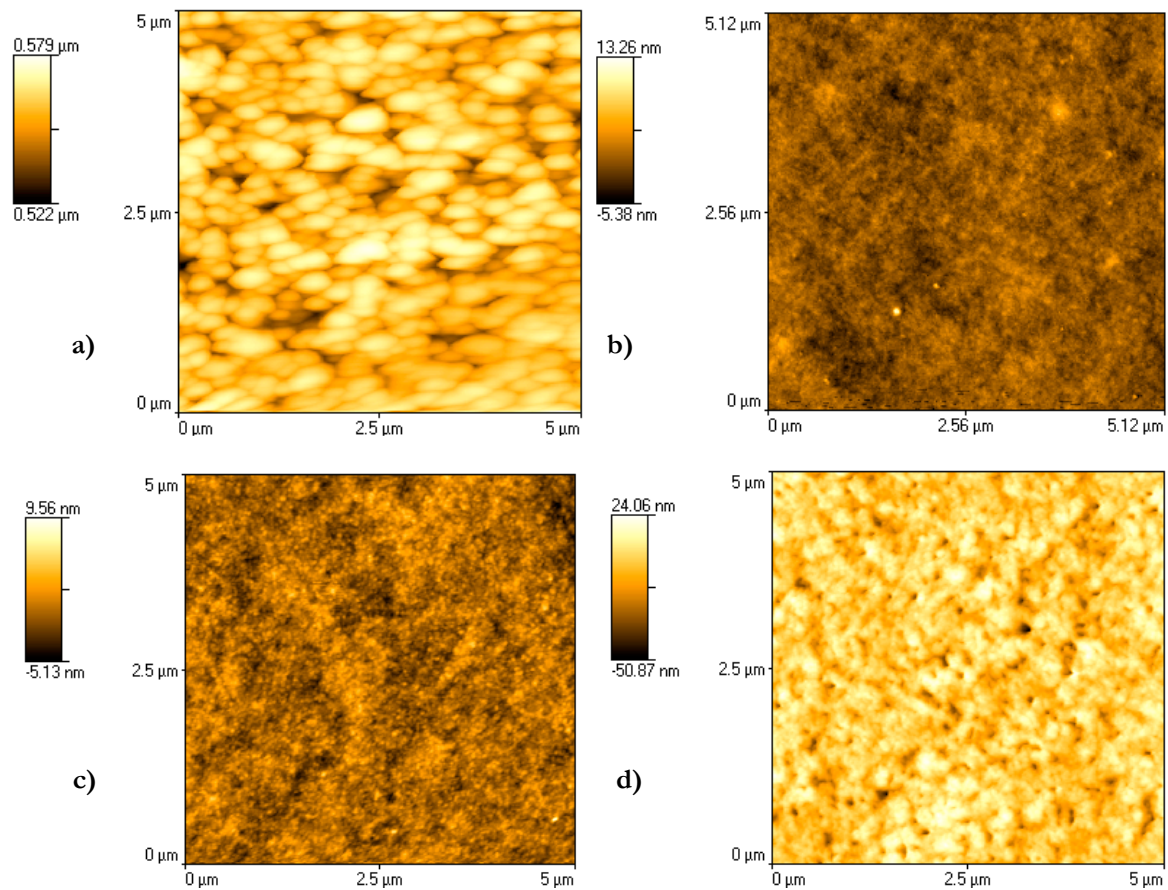


Figura 4.23: Topografias 5 μm x 5 μm. (a) FTO (b) PEDOT:PSS (c) PPy (d) PMMA.

Tabela 4.3: Valores de espessura e rugosidade para filmes mono-camadas

Filme	Espessura	R _a	R _{RMS}
Vidro-FTO	200 nm	16 nm	20 nm
Vidro-PMMA	17 nm	6 nm	10 nm
Vidro-PEDOT:PSS	580 nm	1 nm	1,1 nm
Vidro-PPy	462 nm	1 nm	1,2 nm

4.3.3 Medida elétrica

Devido à impossibilidade de utilização de outros equipamentos para a fabricação de filmes finos, foram utilizadas duas adaptações:

- i. Filmes mais espessos foram feitos com deposição de 0,05 mL e 0,02 mL de solução concentrada de PEDOT:PSS (7 mg/mL) e PPy (0,05 ml/ml) em lâminas de vidro limpas. Os filmes foram secos em estufa a 80 ± 5 °C. Esse método é chamado de *Casting*.
- ii. Filmes menos espessos foram feitos pela técnica de *Dip Coating* nas mesmas soluções concentradas e secos em estufa a 80 ± 5 °C.

No caso dos filmes ultrafinos foi sempre utilizada a técnica LbL. Foram considerados mono-camadas ambos os filmes de PEDOT:PSS e PPy com camada inferior de PEI. Entretanto, apenas o filme de PEDOT:PSS apresentou curva IV consistente, enquanto que os filmes de PPy apresentavam apenas ruído.

Os resultados comparativos de todos os filmes mono-camada (finos e ultrafinos) estão na Figura 4.24. Como apenas os filmes de PEDOT:PSS apresentaram resultado, na legenda está indicada apenas a espessura de cada um deles. Na Tabela 4.4 estão os métodos de fabricação.

Tabela 4.4: Métodos de fabricação e resistências de amostras mono-camadas.

Material	Espessura	Resistência	Método
PEDOT:PSS	2,5 μm	0,18 M \square	<i>Casting</i>
PEDOT:PSS	580 nm	1,23 M \square	<i>Casting</i>
PEI - PEDOT:PSS	16 nm	10,16 M \square	LbL
PEDOT:PSS	130 nm	26,68 M \square	<i>Dip Coating</i>

4.4 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES MULTI-CAMADAS

Passada a parte de caracterização simples chega-se aos grupos de polímeros utilizados em filmes multi-camadas.

A idéia por traz desse esforço é a fabricação de junções condutor-isolante para fabricação de estruturas de tunelamento. Juntando essa idéia a fabricação multi-camadas do LbL seria imediato pensar em unir grupos de polímeros condutores e isolantes em um filme multi-camadas formando a estrutura da Figura 4.25a que funcionaria como um RTD.

Contudo, apesar da simplicidade e das tentativas, percebeu-se que a interpenetração e os buracos de adsorção de cada camada impediam a formação das junções. O que se tinha era a formação de filmes simplesmente resistores em que a corrente contornava os espaços de isolamento através dos buracos em que a camada condutora superior encontrava-se com aquela inferior (Figura 4.25b).

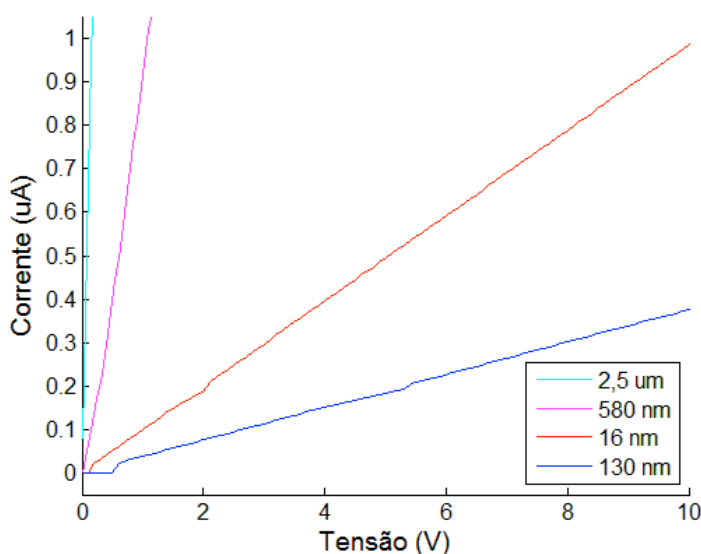


Figura 4.24: Comparação de curvas IV dos filmes finos e ultrafinos. Todos PEDOT:PSS mono-camada exceto filme de 16 nm que apresenta camada colchão PEI.

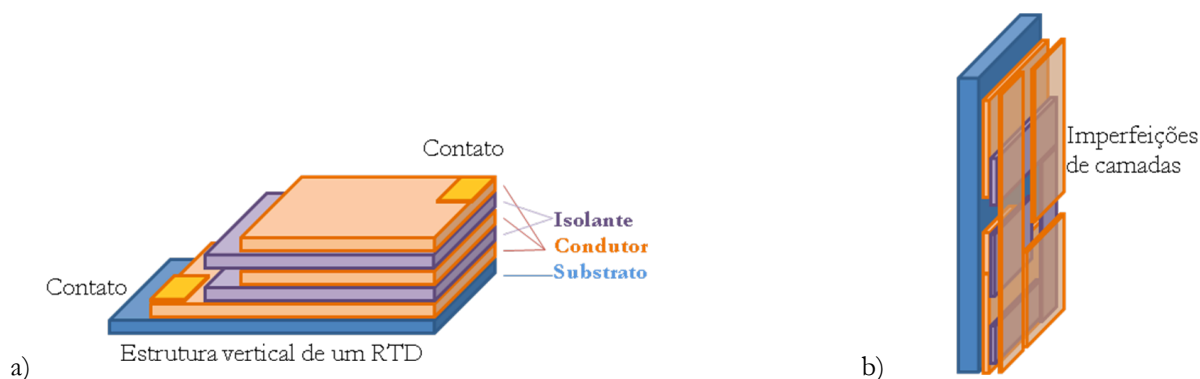


Figura 4.25: (a) Arquitetura vertical de um RTD. (b) Esquemático de um filme LbL apresentando as imperfeições de cobertura de cada camada.

Em alguns tipos de aplicações em que o filme não necessita, ou mesmo não é desejável, bloqueios à passagem de elétrons, a qualidade da cobertura é importante e pode trazer muitos benefícios, porém não é essencial. Essa qualidade reflete a porcentagem da cobertura da superfície que o filme foi capaz de cobrir. De acordo com simulações de Monte-Carlo, o máximo de cobertura de uma monocamada em uma superfície lisa é de 57% [7]. Assim, para aplicações de junções o trabalho começa a ser mais complexo.

Considerando que, por interpenetração e presença de buracos, uma camada chega a interferir até a quarta camada superior ou inferior [7][54] há três trabalhos a seguir:

1. Melhorar a qualidade dos filmes para diminuir a quantidade de buracos e com isso a quantidade de camadas interferidas.
2. Agrupar polímeros isolantes que possam formar bi-camadas para serem estruturados para não permitir que uma camada condutiva entre em contato com a outra.
3. Agrupar polímeros condutores que possam formar bi-camadas para que as camadas inferior e superior possam ser fisicamente capazes de suportar o contato sem gerar regiões de contato com a camada inferior.

Como a capacidade de conduzir elétrons é o fator principal de qualquer dispositivo eletrônico, iniciou-se o trabalho pelos filmes condutores.

Exceto quando se disser o contrário, considera-se uma camada de um filme LbL um ciclo fechado que inicia-se na imersão da amostra na solução de material passando por uma lavagem de 30 s em H₂O deionizada e fechando-se com a secagem em fluxo de N₂. A indicação será feita com o nome: POLÍMERO(tempo de imersão).

4.4.1 PPY-PEDOT:PSS x PEI-PEDOT:PSS

Khillan et al. reportam a fabricação da porta de um transistor FET (*Field-Effect Transistor*) através do crescimento de bi-camadas de PEDOT:PSS-PPy [14]. Na tentativa de reproduzir os resultados foram feitas diversas amostras multi-camadas utilizando os mesmos polímeros. Na Figura 4.26 está esquematizado a estrutura de bandas do filme proposto (retirando-se os contatos externos de ITO, MEH-PPV e Al que fazem parte da estrutura do LED) e o transporte de buracos que acontece através dele.

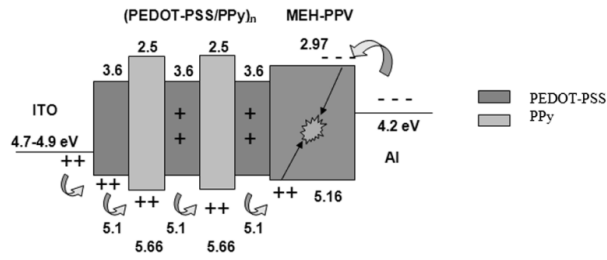


Figura 4.26: Estrutura de bandas de energia para um LED orgânico com transporte de buracos [14].

Entretanto, a pergunta levantada na seção 4.3.1.2 sobre a utilização do PPy juntamente com o PEDOT:PSS em bi-camadas continuou. Por isso, foi realizada uma comparação de filmes PEDOT:PSS-PPy e PEDOT:PSS-PEI para tentar provar o crescimento das bi-camadas apesar do PPy aparentemente apresentar maior interação com filmes catiônicos, o que significaria baixa interação com filmes PEDOT:PSS pois eles competiriam entre si pelos sítios carregados positivamente da camada inferior.

4.4.1.1 Crescimento dos filmes via UV-vis

Da mesma maneira como na cinética de crescimento, a formação dos filmes LbL pode ser comprovada pelo aumento do nível de absorbância encontrado na amostra a cada passo do processo de fabricação. Recordar-se que, como a Lei de Beer não pode ser utilizada como uma igualdade para filmes (apenas para soluções – vide seção 2.4.1), pode-se utilizar o seu conceito para realizar uma avaliação sobre o crescimento do filme: quanto mais material é adsorvido ao substrato, mais fótons podem ser capturados pelos grupos cromóforos da rede (maior absorção de luz) e, assim, maior será a absorbância do filme.

O primeiro filme é um LbL de PEI-PEDOT:PSS enquanto que o segundo de PPy-PEDOT:PSS. Ambos foram feitos simultaneamente (mesmas condições ambientes, mesma hidrofilição de substratos) e ambos possuem como base uma lâmina de quartzo recoberta por uma camada de PEI(5 min). O crescimento dos filmes é comprovado via UV-vis nas Figura 4.27 a e b.

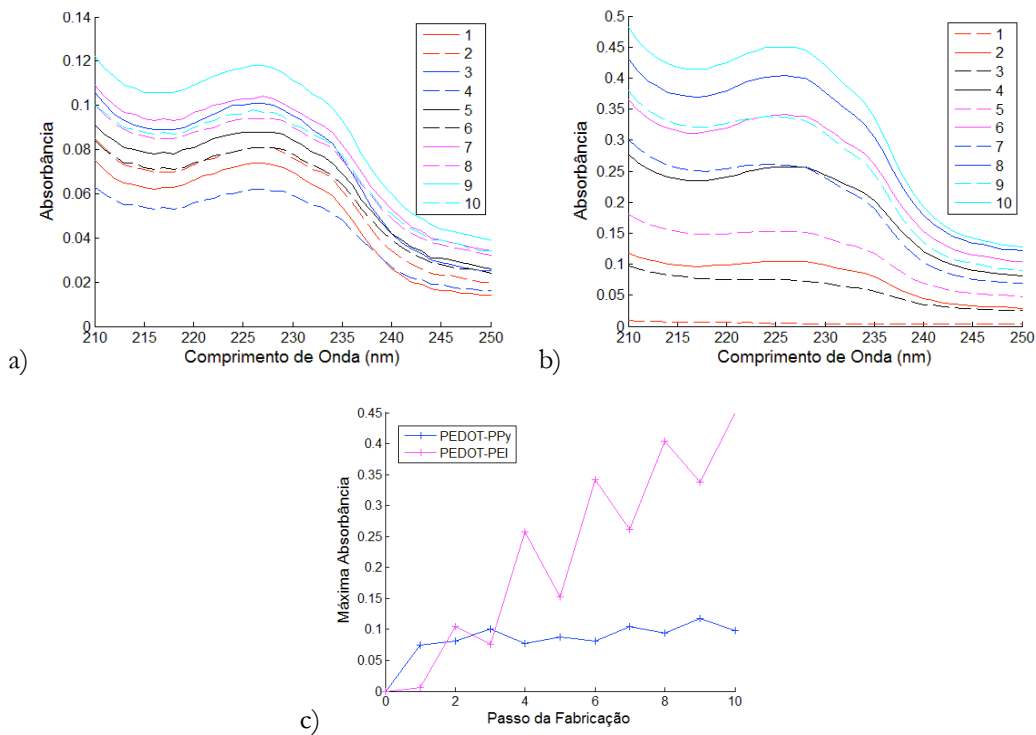


Figura 4.27: Crescimento dos filmes via UV-vis. (a) PEDOT:PSS-PPy (b) PEDOT:PSS-PEI. Evolução da absorbância para os filmes (c).

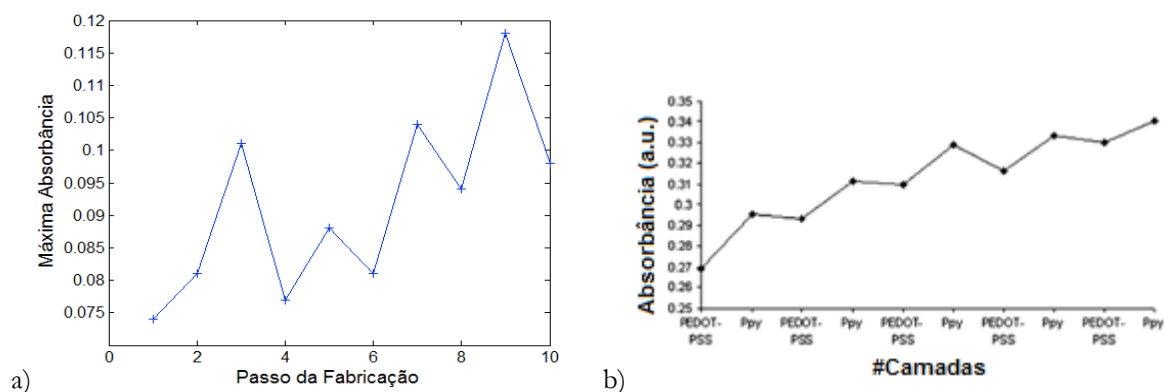


Figura 4.28: Evolução do crescimento de filmes PEDOT:PSS-PPy (a) deste trabalho (b) feito por Khillan et. al [14] - modificado.

Ponderando a Figura 4.27c, onde há a evolução da absorbância de ambos os filmes, percebe-se que o filme PEDOT:PSS-PEI possui uma linha de crescimento relativamente contínua (se for considerado a bi-camada e não o passo a cada camada) enquanto que o filme PEDOT:PSS-PPy apresenta certa saturação desde o início do processo. Pontua-se que a amostra mono-camada de PEDOT:PSS considerada nesse estudo apresentou espessura na ordem de 15 nm, o filme de 5 bi-camadas de PEDOT:PSS-PPy na ordem de 30 nm e o filme de PEDOT:PSS-PEI de 120 nm – sendo que as três amostras apresentam colchão PEI(5 min). Levando esses dados em consideração não se pode concluir que a amostra de PEDOT:PSS-PPy foi saturada no primeiro ciclo, fazendo com que não exista crescimento das bi-camadas, apenas que esse crescimento não seria tão acelerado quanto a amostra de PEDOT:PSS-PEI. Analisando o mesmo gráfico, mas em sua própria escala na Figura 4.28a vê-se que há um crescimento lento que provavelmente resultou na espessura de 15 nm a mais que o filme apenas de PEDOT:PSS. Se comparado a literatura (Figura 4.28b) percebe-se que da mesma maneira como Khillan et al. obtiveram uma primeira camada com alto crescimento em absorbância (0,27) as próximas camadas não apresentaram crescimento tão acelerado. Entretanto, para comprovar a presença do PPy na amostra deste estudo teria que ser utilizado outro tipo de técnica, visto que o UV-vis apresentou banda de absorção para ambos polímeros na mesma posição. Por se tratar de filmes amorfos e sem um referencial bem definido, a análise objetiva via SPM fica comprometida. Em uma tentativa final foi utilizado um equipamento análogo ao UV-vis, mas que trabalha no infra-vermelho, chamado FT-IR, para indicar as bandas características dos estiramentos e ligações do PPy no filme PEDOT:PSS-PPy. Com o equipamento utilizado também não foi possível ter nenhum resultado conclusivo, neste caso os filmes eram tão finos que o equipamento não reconhecia nada além do substrato. Os resultados destes testes preliminares estão no Anexo 7.1 visto que não fazem parte das técnicas abordadas nesse trabalho, mas são aí relatados como forma de consulta.

Uma das características que se notou durante os processos foi a “super-montagem”. Quando os passos de crescimento indicam aumento de absorbância seguido por uma queda da mesma na próxima camada – explicada pelo fato da próxima solução ajudar no “processo de limpeza” do material que não ficou bem adsorvido da camada anterior – diz-se que houve uma super-montagem. Como o LbL baseia-se na interação entre as camadas, nota-se que essa característica ocorre em filmes que tiveram condições de crescer mesmo com camadas (ou parte delas) fracamente adsorvidas. Esse tipo de característica leva a fabricação de filmes mais espessos, porém com menos uniformidade.

Foi tentando fabricar filmes mais uniformes (um dos pontos tratados no início da seção 4.4) que o mesmo trabalho de Khillan et al. utilizou-se de recozimento (*annealing*) em estufa para homogeneizar cada camada após ser adsorvida. O resultado para eles foram filmes mais uniformes com recozimento a 120° C após a etapa de secagem com N₂ entre as camadas [14].

Utilizando-se a idéia de que a uniformidade de uma camada depende da uniformidade da camada anterior, aumentou-se o número de camadas-colchão (já que os polieletrólitos são fortemente atraídos uns pelos outros graças às forças eletrostáticas de suas cadeias) o que levaria a uma camada inicial mais homogênea que poderia influenciar na adsorção das bi-camadas de PEDOT:PSS-PPy. Ao mesmo tempo testou-se a

diferença em crescimento dos filmes com camadas-colchão finalizadas em polication e em poliânion (Figura 4.29).

Comprova-se pela Figura 4.29 que essa técnica favoreceu a uniformidade do filme amenizando o crescimento de super-montagem. A consideração ainda fica em relação ao trabalho da literatura: todas as amostras testadas apresentam um comportamento aparente de desaceleração do crescimento, enquanto a literatura mostra um crescimento relativamente constante. Considera-se que essas diferenças podem estar ligadas especialmente ao preparo das soluções. Não foi informado no trabalho se houve alterações como otimização de pH, mas tais diferenças, unidas às diferentes concentrações e ao processo de hidrofilição do substrato podem influenciar na interação inter-camadas e, portanto, no próprio processo LbL.

Outra característica muito importante para fabricação de dispositivos é o fator reprodutibilidade. Ao fabricar filmes em condições idênticas (ao mesmo tempo) tentando isolar todas as características que possam influenciar no crescimento – umidade, temperatura, concentração da solução, hidrofilição, tempo de exposição ao jato de nitrogênio – foi possível encontrar crescimentos padronizados como pode ser comprovado pela evolução da absorvância na Figura 4.30a. Entretanto para amostras em que essas condições ambientes não foram controladas, isolando-se apenas a concentração da solução, o mesmo não pode ser observado (Figura 4.30b).

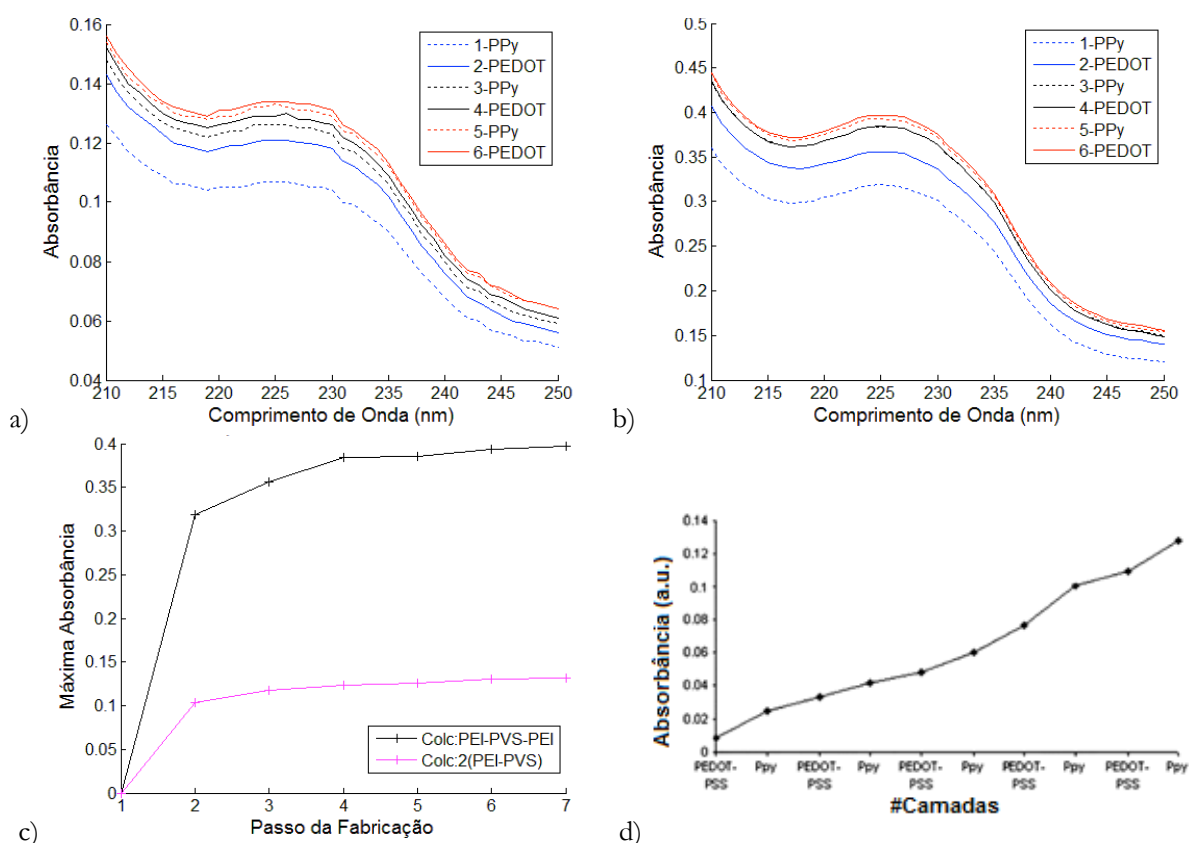


Figura 4.29: Crescimento dos filmes PPy-PEDOT:PSS via UV-vis: (a) com camada colchão PEI-PVS-PEI-PVS (b) com camada colchão PEI-PVS-PEI. Evolução da absorvância para ambos os filmes (c). (d) Evolução da absorvância da amostra de Khillan et al. com recozimento a 120° C [14] - modificado.

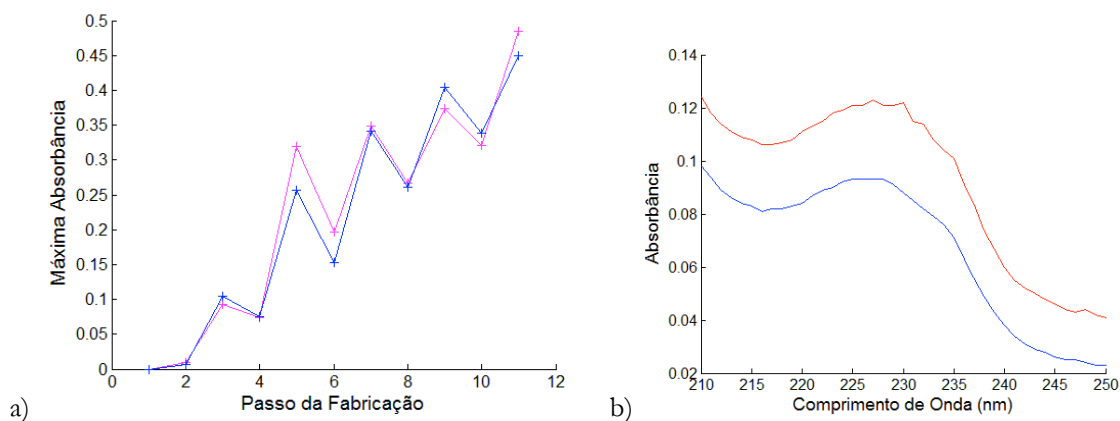


Figura 4.30: (a) Evolução da absorbância para duas amostras de 5 bi-camadas de PEI-PEDOT:PSS em condições idênticas e (b) Diferença de absorbância de duas amostras de PEI-PEDOT:PSS que passaram pelo mesmo processo mas em condições diferentes de temperatura e umidade.

4.4.1.2 Caracterização via SPM

Da mesma maneira como os filmes mono-camadas, os filmes multi-camadas também apresentam característica amorfa como pode ser comprovado pela Figura 4.31 (a) e (c). As imagens de fase (rigidez) indicam que não há variações substanciais nas amostras.

A diferença de rugosidade de ambas as amostras (R_{RMS} de 17 nm para PEI-PEDOT:PSS e de 6 nm para PPy-PEDOT:PSS) pode ser explicada pela espessura dos filmes. Estudos mostram que, apesar das primeiras camadas do LbL neutralizarem rugosidades dos substratos, quanto mais espesso o filme se torna mais rugosidades ele apresenta [67]. Neste estudo isso pode ser facilmente explicado pela quantidade não apenas de impurezas que se aderem ao substrato toda vez que ele é emerso da solução, mas também das próprias partículas de material polimérico que não foram bem dissolvidas e que acabam por se fixar na estrutura, como foi comprovado pela primeira imagem de força lateral do PPy na Figura 4.2.

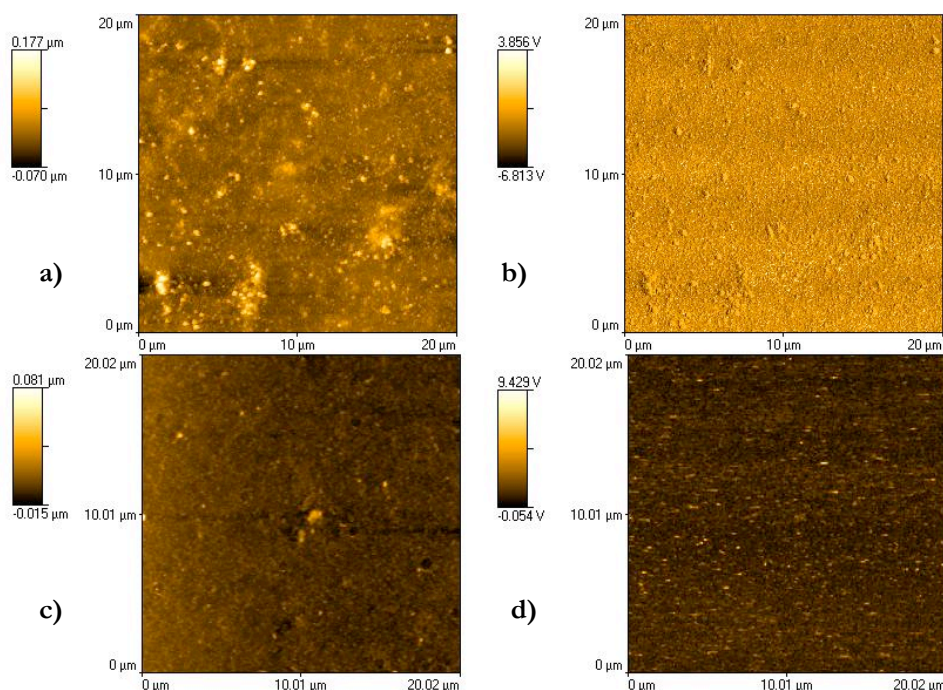


Figura 4.31: Imagens 20 μm x 20 μm . 5 bi-camadas PEDOT:PSS-PEI (a) topografia (b) fase. 5 bi-camadas PEDOT:PSS-PPy (c) topografia (d) fase.

4.4.1.3 Caracterização Elétrica

Unindo os problemas de controle do ambiente para a fabricação das amostras às variáveis do sistema de caracterização elétrica, que não foi adaptado para caracterizações nanométricas, uma comparação objetiva é altamente complexa. Por isso, analisou-se qualitativamente os resultados por grupos de características.

As amostras de PEI-PEDOT:PSS apresentaram espessura da ordem de 125 nm enquanto que àquelas de PPy-PEDOT:PSS da ordem de 25 nm. Essa característica, apesar da mesma quantidade de bi-camadas, indica uma presença maior de cadeias de PEDOT:PSS na primeira amostra em detrimento da segunda. Com mais caminhos para atravessar o material, as correntes de contribuição do dispositivo fizeram com que a resistência da primeira se fixassem na metade da segunda. Essa relação (de 5 vezes mais espesso, mas com apenas o dobro da condutância) indicaria que se o filme de PEI-PEDOT:PSS tivesse menos camadas, chegando a mesma espessura do filme PPy-PEDOT:PSS, este apresentaria uma maior condutância que aquele. Esse fato seria comprovado pelo fato do PPy também ser conjugado, facilitando a injeção de carga através do filme. E como, no caso, não há um interesse em filmes demasiadamente espessos, mas sim homogêneos e controláveis, acredita-se que a eleição de PPy e não de PEI como par para a bi-camada seja uma melhor escolha.

Percebe-se também pelo gráfico que os filmes de PPy-PEDOT:PSS fabricados em vidro e em quartzo apresentam condutâncias parecidas apesar das diferentes espessuras. Neste caso, sabe-se que parte do aumento da espessura das amostras de vidro se dá pelas camadas-colchão PEI-PVS-PEI-PVS que foram utilizadas. Como foi comprovado na seção de UV-vis, o colchão pode ter feito com que as camadas fossem mais homogêneas, mas ainda assim não impediram que esses filmes apresentassem maior rugosidade, o que acabou por compensar a maior concentração de PEDOT:PSS que o filme possuía estabilizando a condutividade em um mesmo patamar das amostras que não apresentavam duas bi-camadas de colchão.

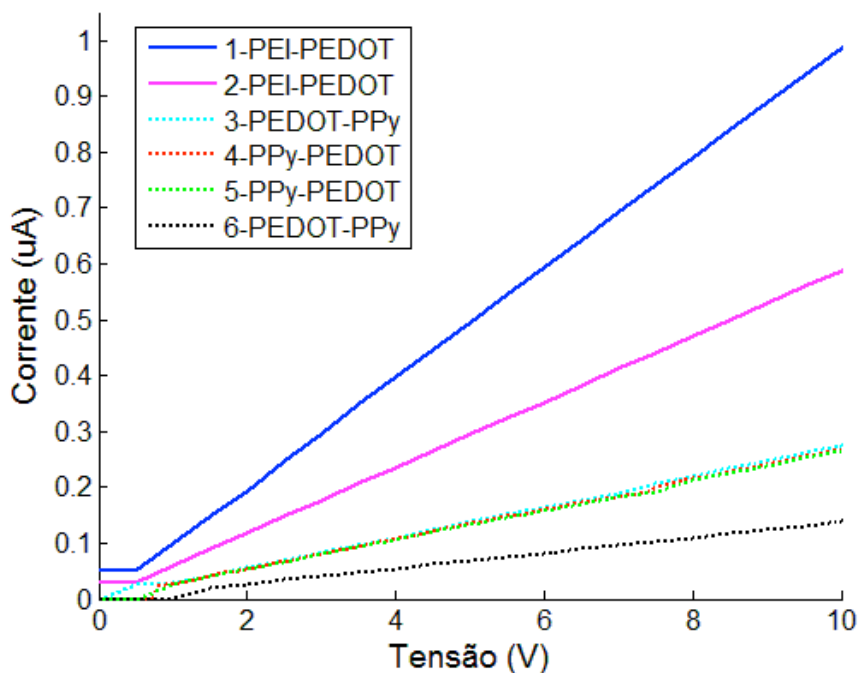


Figura 4.32: Curva IV das diversas amostras multi-camadas. (As indicações PEDOT são do composto PEDOT:PSS)

Tabela 4.5: Resumo das características das amostras analisada de filmes multi-camadas PPy-PEDOT:PSS e PEI-PEDOT:PSS. As amostras em vidro possuem as bi-camadas em ordem inversa.

n°	Filme	Técnica(s)	Espessura	Resistência medida	Absorbância Máxima	Rugosidade Ra - R _{rms} [nm]
1	Quartzo 5(PEI-PEDOT:PSS)	LbL	125 nm	10,14 MΩ	0,5	50 – 77 ⁹
2	Quartzo 5(PEI-PEDOT:PSS)	LbL	126 nm	17,03 MΩ	0,45	11 – 17
3	Quartzo 5(PEDOT:PSS-PPy)	LbL	31 nm	36,40 MΩ	0,17	4 – 6
4	Vidro 5(PPy-PEDOT:PSS)	LbL	66 nm	38,25 MΩ	N/A	40 – 53
5	Vidro 4(PPy-PEDOT:PSS)	LbL	53 nm	38,60 MΩ	N/A	16 – 21
6	Quartzo 5(PEDOT:PSS-PPy)	LbL	20 nm	73,13 MΩ	0,12	4 – 7

4.4.2 FTO-PEDOT:PSS

Na tentativa de melhorar o contato dos filmes de PEDOT:PSS-PPy para realizar as medidas em C-AFM tentou-se uma aproximação via filmes de FTO. A mesma referência que trata dos filmes de PEDOT:PSS-PPy para a porta do FET também trabalha com a mesma bi-camada na construção de LED orgânico [14]. Foi utilizado ITO (óxido de índio e estanho) como base da junção, mas devido à disponibilidade apenas do FTO este foi utilizado para a junção.

Para comprovar o crescimento do filme (como o substrato é vidro e não seria adequado a banda no UV-vis) utilizou-se as imagens topográficas do SPM. O filme foi feito em algumas etapas:

1. Uma lâmina de Vidro-FTO foi tratada com Zn e ácido clorídrico para remover metade do FTO presente.
2. Levou-se a lâmina ao *Sputtering* para hidrofilição por bombardeamento de argônio.
3. Realizou-se um ciclo LbL em solução de PEI.
4. Realizou-se um segundo ciclo LbL em solução de PEDOT:PSS.

Por fim foram realizadas as medidas elétricas e no SPM. A Figura 4.33 mostra a estrutura que se espera encontrar em (a) e aquela que acredita-se que foi realmente formada depois das análises em (b). Destaca-se que apenas sobre o PEDOT:PSS foi necessário o contato extra visto que pela boa condutividade do FTO não foi necessário introduzir outro elemento.

⁹ Pelas imagens da amostra acredita-se que ela tenha sido contaminada por poeira do ambiente alterando a rugosidade típica do filme que se esperava na mesma ordem da amostra seguinte, 11 – 17 nm.

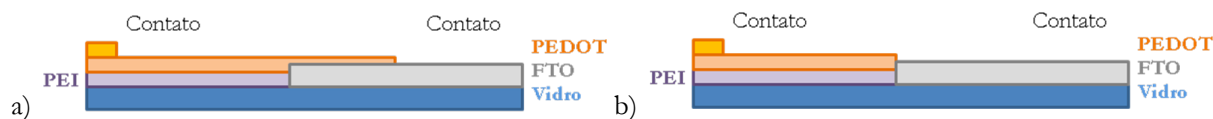


Figura 4.33: Estrutura da junção FTO-PEDOT:PSS (a) como se esperava (b) como ficou comprovado.

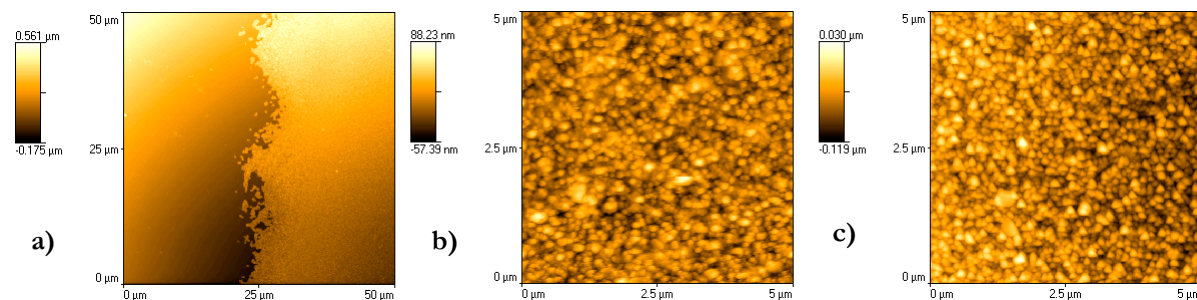


Figura 4.34: (a) Limiar da junção PEDOT:PSS-FTO. Topografia do filme de FTO (b) puro e (c) de uma posição que deveria ter PEDOT:PSS sobre o filme de FTO.

A imagem do SPM é, aparentemente, conclusiva: o PEDOT:PSS não foi capaz de adsorver sobre a camada de FTO. Isso não significa que novos estudos com outras camadas ou processos de ativação dos sítios do FTO não possam ser feitos. Outros trabalhos em curso no próprio LDCI indicam que essa junção vertical é possível. A característica elétrica da junção horizontal está na Figura 4.35. Se comparada a outras características, a junção apresentou melhor condutividade que filmes multi-camadas, mas pior condutividade que os filmes finos de PEDOT:PSS.

4.4.3 Junção Au-PMMA

Sabendo da dificuldade encontrada de caracterizações via C-AFM dos filmes multi-camadas de PEDOT:PSS-PEI e PEDOT:PSS-PPy partiu-se para uma abordagem híbrida na tentativa de produzir uma junção com alguma característica que pudesse ser útil no estudo de RTDs. Tendo a disposição o *Sputtering* com alvo de ouro e amostras de PMMA utilizou-se o conceito da técnica LbL para fabricar uma bi-camada Au-PMMA. A diferença básica está no fato de que o PMMA não é solúvel em água e, assim, foi utilizada acetona para a solução. Devido à força desse solvente o passo de lavagem retirou toda a camada de PMMA que foi adsorvida. Acredita-se que isso se deu tanto pela força do solvente como pela fraqueza da interação entre o PMMA e o Au.

O PMMA é um polímero usualmente visto como um material isolante. Enquanto sua característica isolante seja parte do conceito que a junção quer mostrar, alguns trabalhos mostram que partes da cadeia de PMMA interagem eletrostaticamente com materiais carregados positivamente [41]. Conseqüentemente, foi suposto que entre as interações que permitiram a formação da junção estejam forças eletrostáticas juntamente com as forças de Van der Waals.

Apesar das circunstâncias, reduzindo-se o passo da lavagem formou-se o filme Au-PMMA. As figuras Figura 4.36, Figura 4.37, Figura 4.38 e Figura 4.39 mostram a caracterização dessa junção. As imagens topográficas revelam os dois lados do limiar entre o ouro e o PMMA (Figura 4.36). O histograma da Figura 4.37b indica a distribuição dos pontos da imagem de força lateral (atrito) feita em AFM Modo Contato. Esse histograma mostra duas distribuições distintas de pontos, o que indica dois grandes grupos de pontos com atritos semelhantes intra-grupo, porém diversos se considerarmos os dois grupos. Essa imagem – e sua

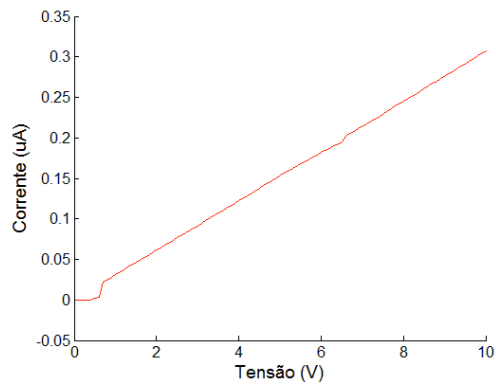


Figura 4.35: Curva IV característica da junção PEDOT:PSS-FTO formada.

distribuição – comprova a presença de dois materiais no limiar da junção. Tal comprovação foi necessária visto que, pelo ouro ser opaco, não seria possível fazer a imagem em UV-Vis para comprovar o crescimento do filme pelas bandas características.

Por fim, a imagem Figura 4.38 mostra a característica condutiva feita em C-AFM Modo Contato também em um limiar dos materiais da junção. Essa característica não apenas reitera a conclusão da imagem de força lateral, mostrando a região condutiva e aquela não condutiva, como permite a realização de medidas elétricas através do módulo de espectroscopia por ponto único explicado em 2.5.1.5. Como resultado dessa bateria de medidas foi possível formar uma junção chamada MOIS (Metal-Isolante Orgânico-Semicondutor) utilizando-se da ponteira do próprio C-AFM como semicondutor; sua característica diodo é mostrada na Figura 4.38b.

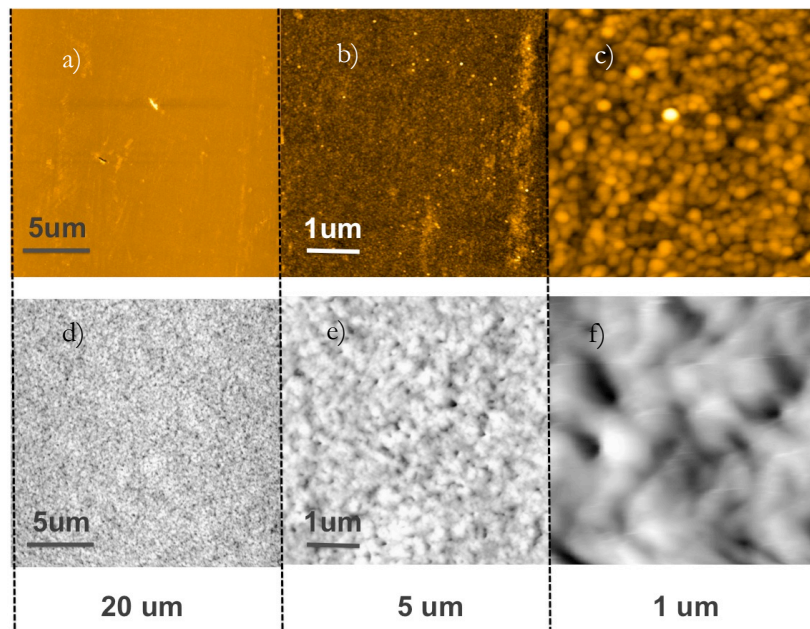


Figura 4.36: Topografia do Au (a) 20 x 20 µm (b) 5 x 5 µm (c) 1 x 1 µm e do PMMA (d) 20 x 20 µm (e) 5 x 5 µm (f) 1 x 1 µm

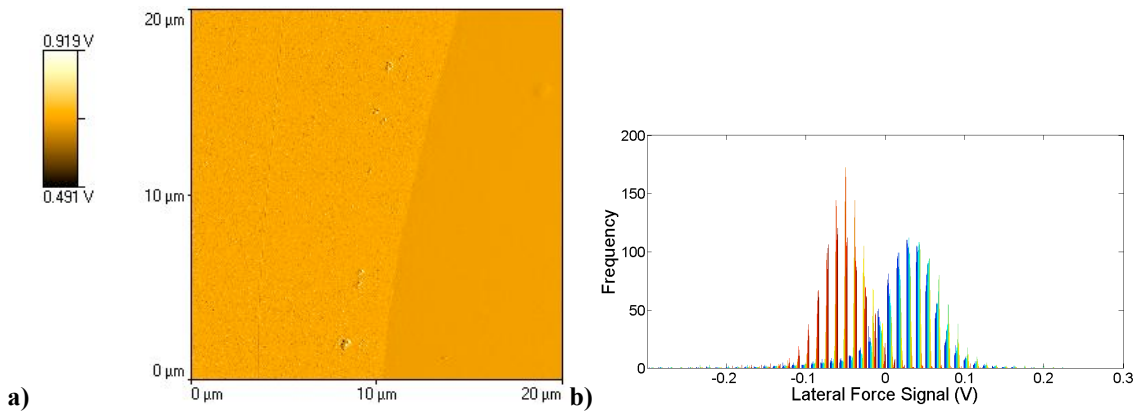


Figura 4.37: (a) Imagem de força lateral do limiar de um filme de Au-PMMA (b) Histograma dos dados da imagem em a.

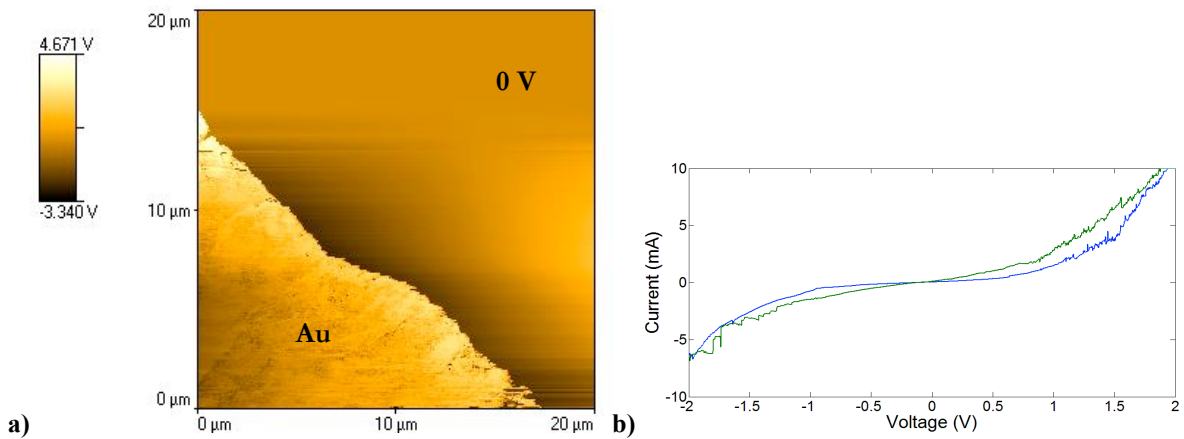


Figura 4.38: Imagem C-AFM do limiar de uma amostra Au-PMMA (b) Curva IV feita através da técnica de espectroscopia de ponto único.

$$PMMA[nm] = Au_PMMA[nm] - Au[nm] = 32 - 15 = 17nm \quad (2)$$

Na Figura 4.39 indica-se a técnica utilizada para a medida de espessura. Medidas foram feitas para o ouro puro e outras para o Ouro com PMMA. Uma linha dessas medidas é mostrada na figura como ilustração. A equação (2) mostra a conta simples utilizada para encontrar a espessura do PMMA.

A grande espessura do PMMA (o dobro do que foi considerado para o PEDOT:PSS, 8 nm) acredita-se que tenha sido efeito da falta de uma lavagem mais eficiente que retirasse o PMMA que não estava bem adsorvido no ouro. Mas como já foi identificado, ainda não foi possível controlar o processo de lavagem com solventes orgânicos que possibilitem a permanência do filme adsorvido apesar da força do solvente.

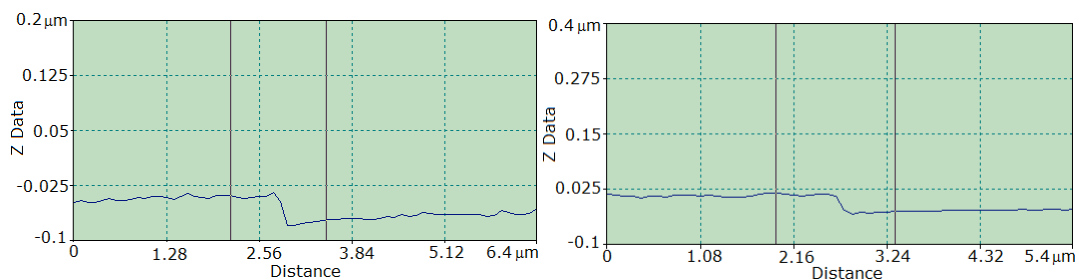


Figura 4.39: Amostra das medidas realizadas para encontrar a espessura do filme e de cada camada em separado.

4.4.4 Comparação geral

Apenas como referência, ficam catalogados nessa seção os dados encontrados das amostras analisadas nesse trabalho bem como suas curvas IV traçadas sobre o mesmo gráfico na Figura 4.40.

Percebe-se que as amostras de *Dip Coating* 7 e D, fabricadas nas mesmas condições ambientes, obtiveram rugosidades similares apesar da diferença de espessura e condutividade. Já as amostras de LbL, devido aos inúmeros fatores ambientais de fabricação de cada amostra, não obtiveram consistência nos valores de rugosidade.

No entanto, apesar das diferenças as amostras mostram uma certa tendência no relacionamento da espessura e da resistência, analisando de maneira qualitativa e considerando a diferença entre os grupos de amostras por material e por técnica de fabricação. O ponto de exceção é, certamente, a amostra 3. Durante as baterias de testes nenhum filme LbL bi ou tri-camada apresentou condutividade consistente exceto a amostra 3. Com apenas 16 nm, o filme considerado mono-camada de PEDOT:PSS (quando na verdade é uma bi-camada se considerado a sua camada-colchão) apresentou a maior condutividade entre todos os filmes LbL. Acredita-se por ser a amostra utilizada para a cinética de crescimento do filme de PEDOT:PSS, a contínua repetição do ciclo LbL em um mesmo polímero tenha possibilitado que as cadeias poliméricas se estabilizassem de modo mais homogêneo fazendo com que o filme final apresentasse melhor condutividade. Esse é um grande resultado positivo na tentativa de melhorar a uniformidade dos filmes e pode ser de grande valia para aplicações futuras que serão tratadas no campo de propostas na seção 4.7.

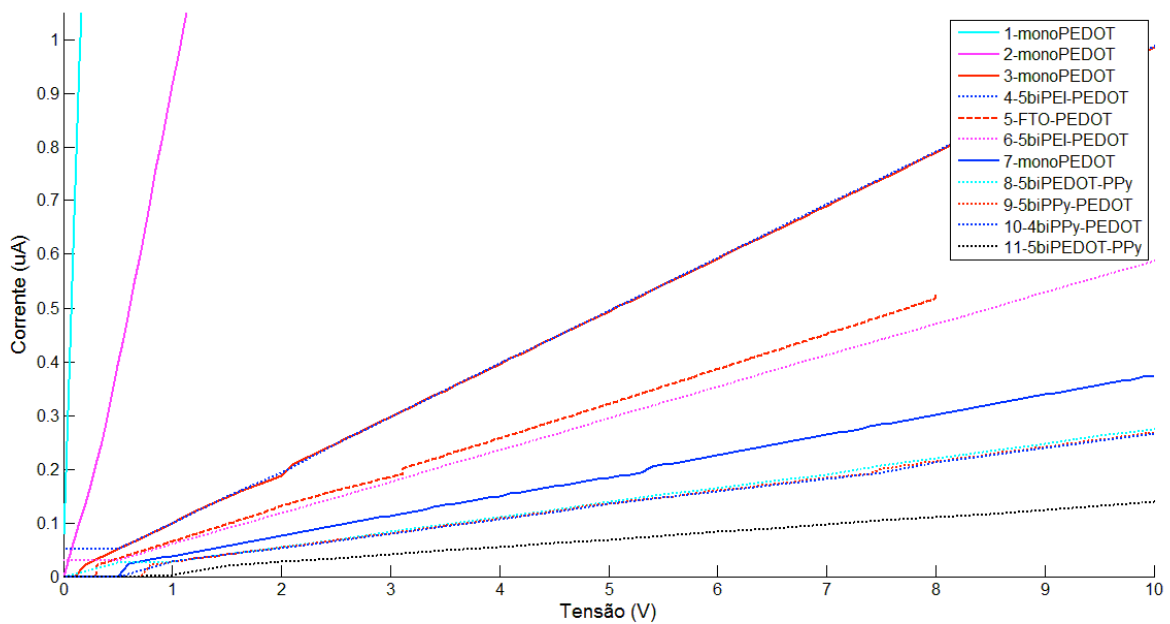


Figura 4.40: Compilação de curvas IV dos diversos filmes utilizados como análise.

Tabela 4.6: Tabela resumo de características das amostras

Nº	Filme	Técnica	Espessura	Resistência medida	Absorbância Máxima	Rugosidade Ra - R _{rms} [nm]
A	Vidro	--	--	10 GΩ.m ¹⁰	--	2,23 – 2,96
B	Quartzo	--	--	750 PΩ.m ¹¹	--	3,86 – 5,38
C	Quartzo 2(PEI-PVS)	LbL	25 nm	--	--	2,90 – 4,70
1	Vidro 1(PEDOT:PSS)	<i>Casting</i>	2,5 μm	0,18 MΩ	N/A	78 – 114
2	Vidro 1(PEDOT:PSS)	<i>Casting</i>	580 nm	1,23 MΩ	N/A	123 – 150
3	Quartzo 1(PEI- PEDOT:PSS)	LbL	16 nm	10,16 MΩ	0,16-0,2	25 – 36
4	Quartzo 5(PEI- PEDOT:PSS)	LbL	125 nm	10,14 MΩ	0,5	50 – 77 ¹²
5	Vidro 1(FTO-PEI- PEDOT:PSS)	LbL	200 nm	15,66 MΩ	N/A	N/A
6	Quartzo 5(PEI- PEDOT:PSS)	LbL	126 nm	17,03 MΩ	0,45	11 – 17
7	Vidro 1(PEDOT:PSS)	<i>Dip Coating</i>	130 nm	26,68 MΩ	N/A	33 – 46
8	Quartzo 5(PEDOT:PSS- PPy)	LbL	31 nm	36,40 MΩ	0,17	4 – 6
9	Vidro 5(PPy- PEDOT:PSS)	LbL	66 nm	38,25 MΩ	N/A	40 – 53
10	Vidro 4(PPy- PEDOT:PSS)	LbL	53 nm	38,60 MΩ	N/A	16 – 21
11	Quartzo 5(PEDOT:PSS- PPy)	LbL	20 nm	73,13 MΩ	0,12	4 – 7
D	Vidro 1(PPy)	<i>Dip Coating</i>	462 nm	--	N/A	26 – 32
E	Vidro 1(Au-PMMA)	<i>Sputterign LbL</i>	32 nm	Diodo	N/A	16 – 20

¹⁰ Griffiths, David (1999) [1981]. "7. Electrodynamics". In Alison Reeves (ed.). *Introduction to Electrodynamics* (3rd edition ed.). Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall. p. 286.

¹¹ Serway, Raymond A. (1998). *Principles of Physics* (2nd ed ed.). Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub. p. 602.

¹² Pelas imagens da amostra acredita-se que ela tenha sido contaminada por poeira do ambiente alterando a rugosidade típica do filme que se esperava na mesma ordem da amostra seguinte, 11 – 17 nm.

4.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CURVAS IV

Um fato recorrente nas medidas elétricas durante esse processo foi a presença de pontos de bloqueio de corrente em quase todas as curvas. Na Figura 4.41 estão identificadas seis medidas distintas de duas amostras de PPy-PEDOT:PSS em 3 extensões: -5 V a 5 V, -10 V a 10 V e -20 V a 20 V.

Inicialmente pensou-se que essas características estariam ligadas às barreiras de potencial que existem nas redes poliméricas das amostras e que o fato de serem bi-camadas (e com isso potenciais distintos) e a assimetria de um filme como PPy-PEDOT:PSS-PPy-PEDOT:PSS e não PPy-PEDOT:PSS-PPy levaria os bloqueios a se deslocarem ora na parte positiva ora na parte negativa da curva.

Entretanto, com o passar das medidas percebeu-se que mesmo filmes mono-camada de 580 nm de puro PEDOT:PSS iniciavam a formação dessas mesmas estruturas (Figura 4.42) e em mono-camadas de 130 nm a estrutura já era idêntica aquela apresentada pelas multi-camadas.

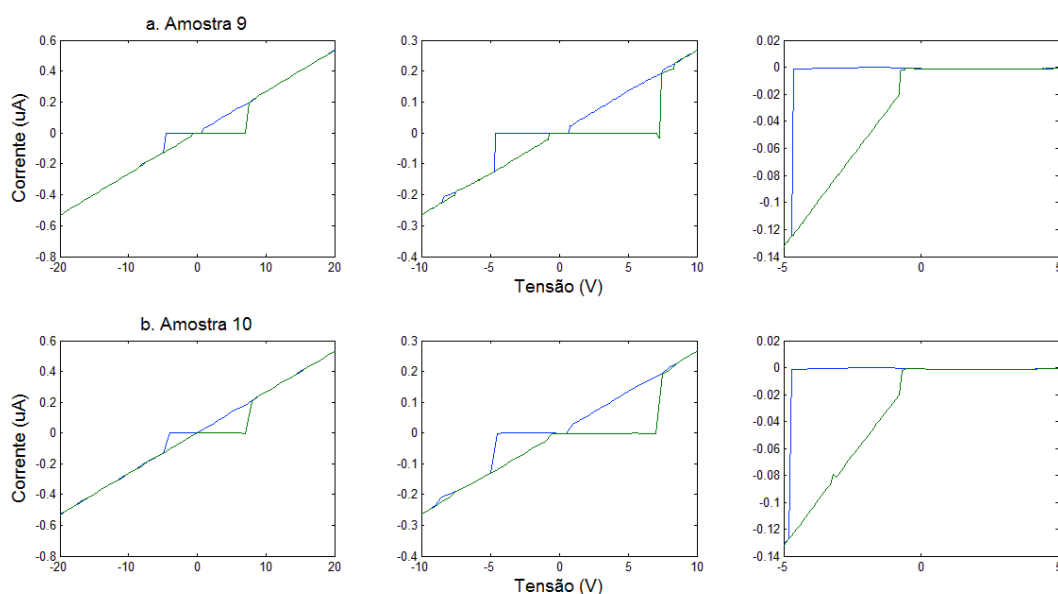


Figura 4.41: Característica de bloqueio das curvas IV de PPy-PEDOT:PSS. (a) LbL de 5 bi-camadas (b) LbL de 4 bi-camadas. As curvas azuis representam passos crescentes (fonte de tensão de -20 V a 20 V, por exemplo) enquanto curvas verdes mostram passos decrescentes (de 20 V a -20 V, por exemplo).

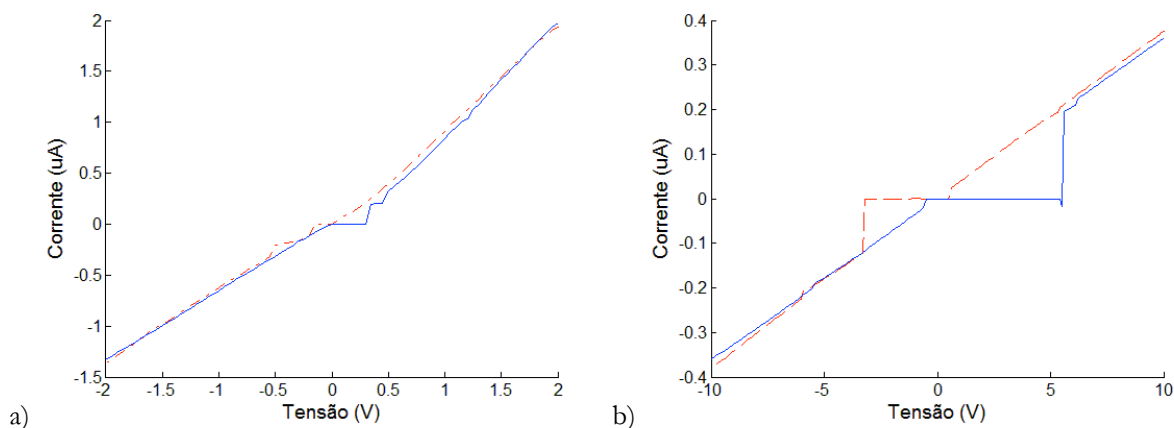


Figura 4.42: Curva IV de mono-camada de PEDOT:PSS de (a) 580 nm (b) 130 nm. Vermelho indica passos crescentes, azul decrescentes.

Para facilitar a visualização, as curvas IV das diversas amostras aqui analisadas foram colocadas em um mesmo gráfico e foi focado justamente a região que apresentou esse comportamento para o caso da medida por passos crescentes de tensão (Figura 4.43). A legenda está colocada em ordem decrescente de forma que a amostra número 1 é aquela com a maior condutividade e a amostra número 11 com a menor.

Por esse gráfico percebe-se que essa característica está mais ligada a condutividade do que a espessura propriamente dita (vide Figura 4.44 com os filmes 4 e 7 de mesma espessura). Restam duas alternativas:

1. Problemas no equipamento e/ou no contato com o filme que impede que correntes muito baixas sejam mensuradas a medida que o equipamento se aproxima do zero (em ambas as direções o bloqueio acontece na direção do zero e não se afastando dele).
2. Todos os filmes possuem PEDOT:PSS considerado um dos melhores condutores orgânicos. Apesar disso, devido aos defeitos intrínsecos existentes em suas cadeias potencializados pelas formas de fabricação amorfas (LbL, *Dip Coating*, *Casting*) de filmes finos e ultrafinos, barreiras de potencial existentes dentro das amostras (buracos, falhas, impurezas) causaram o bloqueio da passagem dos elétrons.

É interessante ressaltar que Jafri et al. reportam característica semelhante em seus filmes LbL, entretanto para eles o resultado foi oposto [7]. Filmes com muitas bi-camadas e mais condutores apresentavam essa característica. Para eles a explicação era dada porque filmes finos ainda eram afetados por áreas de cobertura incompletas que permitiam caminhos de infiltração através dos filmes.

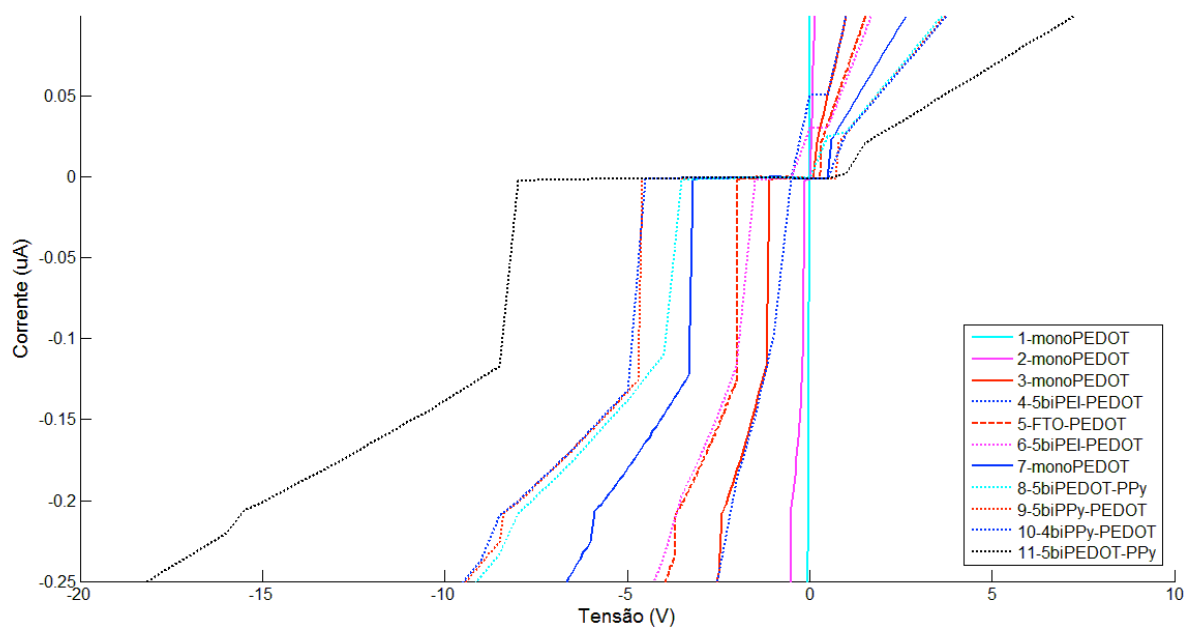


Figura 4.43: Detalhe das curvas IV das amostras.

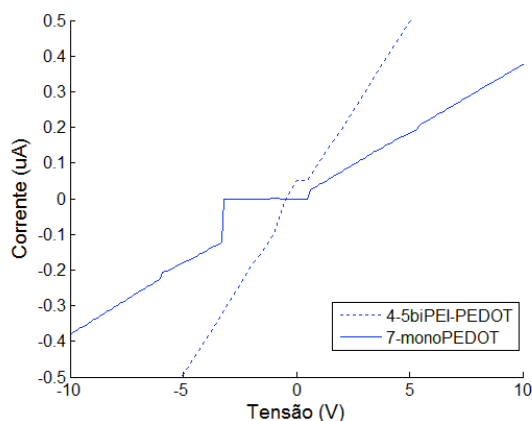


Figura 4.44: Curva IV de duas amostras de mesma espessura mas com característica de bloqueio diferentes.

4.6 ANÁLISES FINAIS

Reverendo os resultados encontrados nesse trabalho é importante ressaltar um dado: na seção 2.2.2 encontra-se uma referência da literatura que indica que o PEDOT:PSS pode chegar a ter uma condutância de 550 S/cm. Entretanto, como pode ser comprovado pela tabela resumo na seção 4.4.4 a condutância máxima em filmes ultrafinos foi de 5 μ S na montagem descrita na metodologia. Algumas considerações tornam-se necessárias:

1. Sabe-se que o composto PEDOT:PSS é menos condutor que sua forma simples como PEDOT.
2. Cabos e conectores da montagem interferem nas medidas aumentando as perdas.
3. Este trabalho mostra que, exceto em casos especiais, a diminuição da espessura do filme de PEDOT:PSS acarreta um aumento da resistência de folha e, com isso, uma diminuição da condutividade.

Devido à constância dos resultados sempre na mesma ordem de grandeza, acredita-se que os resultados estejam consistentes. Seria importante analisar o estado das amostras de PEDOT:PSS que o LDCI possui com o intuito de analisar sua condutividade. É possível que as amostras utilizadas estivessem em processo mais avançado de degradação pelas condições de armazenamento e o tempo de utilização das amostras desde que foram adquiridas.

Esse ponto é muito importante devido à necessidade de bons condutores para a realização de nanodispositivos eletrônicos. Se forem novamente analisados os gráficos de curva IV percebe-se que a junção Au-PMMA apresenta correntes muito superiores para uma mesma tensão aplicada quando comparada com os outros filmes aqui apresentados. Em aplicações da nanoeletrônica espera-se que as correntes sejam pequenas não pela alta resistência (que invariavelmente acaba por gerar mais perdas), mas pelo controle fino de tensão que permite que apenas grupos pequenos de elétrons atravessem o dispositivo. A melhora da condutividade dos filmes ultrafinos dos processos aqui desenhados deve ser um dos pontos levados com muita seriedade em trabalhos futuros, pois pode depender dele o sucesso da aplicação. O resultado otimista da amostra 3 de PEDOT:PSS leva a crer que uma otimização do processo pode levar a filmes com mais potencial de uso.

É importante notar que nenhuma técnica pode ser tratada sem analisar suas dificuldades. Assim, alguns pontos mostram que, apesar de grandes benefícios, alguns entraves podem ser fatais à boa manipulação da técnica LbL. O primeiro deles depende basicamente da qualidade do seu ambiente de trabalho e outros materiais acessórios à fabricação dos filmes. Apesar do processo básico necessitar de materiais simples como Becker, substrato, solvente e soluto, para a engenharia das soluções e qualidade do filme outras ferramentas podem e, algumas vezes, devem ser usadas para o sucesso da aplicação. Jato de nitrogênio,

filtros Millipore, estufas de aquecimento, equipamento de caracterização do processo, ácidos e bases para dopagem, são alguns dos materiais que podem fazer a diferença na qualidade final do produto. Além disso, quanto mais finas e homogêneas precisarem ser as camadas, mais limpo e controlado deve ser o ambiente. Uma das grandes vantagens do trabalho com os polímeros é a adaptabilidade das cadeias em relação ao substrato e suas imperfeições [52], essa característica se expande para imperfeições das camadas inferiores e para as impurezas que possam conter. Isso significa que as impurezas acabam fazendo parte das multi-camadas gerando níveis de energia intermediários na análise das bandas de energia que nem sempre são bem-vindos.

Foi realizando essas análises que se ponderou a real possibilidade de formar dispositivos nanoeletrônicos com a ajuda de materiais orgânicos. A junção Au-PMMA demonstrada nesse trabalho mostra que apesar de extremamente fina, a camada de PMMA aparentemente não permitiu o tunelamento. Isso se explicaria porque os níveis intermediários gerados pelas impurezas na interface podem ter capturado tais elétrons, permitindo sua passagem apenas quando a energia aplicada foi alta o suficiente para haver emissões termiônicas, fazendo com que os elétrons pulassem a barreira formando a corrente de diodo.

Conversando com pesquisadores uma coisa parece certa: a fabricação de nanodispositivos inorgânicos não é nada trivial e depende de um ambiente altamente controlado para se conseguir a funcionalidade correta e, também, a reprodutibilidade dos resultados. Filmes altamente homogêneos impedem os problemas de interface que muitas vezes degradam ou impedem o funcionamento do dispositivo. Para o caso dos materiais orgânicos os defeitos fazem parte da própria síntese dos polímeros. Isso faz com que, apesar da flexibilidade, esses materiais gerem problemas não tão simples de serem superados.

Em relação à técnica de microscopia por varredura de sonda, pode-se dizer que este trabalho trata apenas de uma superficial porcentagem de todo o potencial que o SPM pode trazer. Definitivamente cada módulo merece atenção e estudo. São tantas as variáveis que envolvem o processo de medida e análise que fazem com que cada imagem seja um núcleo de estudo. Os problemas relacionados à essa técnica poderiam ocupar dezenas de páginas: problemas de ponteiros, impurezas, polarização, ganhos, etc. Trabalhar com SPM significa ter paciência para chegar a resultados consistentes.

4.7 PROPOSTAS

Os processos e técnicas demonstrados nesse trabalho possuem potencial para implementação de sistemas orgânicos e híbridos. Algumas vezes será necessário pensar com inovação, já que a maioria dos sistemas eletrônicos está baseado em semicondutores inorgânicos. A mudança inorgânico-orgânico requer adaptações que vão desde sanar os problemas que são reportados nas seções anteriores até contornar os mesmos com novas arquiteturas, dopagens, modelos, etc.

Pensando na evolução desse processo, propõe-se que seja analisado a validade de se estudar mais profundamente cada um dos passos. O objetivo desse trabalho foi realizar uma primeira aproximação, a otimização ainda não foi alcançada.

Para a técnica LbL seria interessante isolar cada uma das variáveis que pode alterar o processo (umidade, temperatura, concentração da solução, pH da solução, secagem com jato de nitrogênio, recozimento, filtragem das soluções) e realizar medidas adequadas para analisar seu efeito. Além disso, propõe-se o estudo de mais materiais a fim de aumentar a gama de possibilidades. Dos resultados desse trabalho, motiva-se buscar um processo que consistentemente apresente adsorção do PEDOT:PSS sobre o filme de FTO. Acredita-se que os processos químicos de lavagem que o material tenha sofrido antes desse trabalho, unido a hidrofilição do vidro possam ter influenciado o processo LbL. Encoraja-se mais estudos nesse campo especialmente graças a grande condução do FTO que permite trabalhos com o módulo C-AFM do microscópio de varredura por sonda. Conjuntamente, deve-se analisar os fatos que possam ter levado a alta condutividade do filme 3 de PEDOT:PSS. Uma tentativa interessante será isolar as características ambientes (fabricar várias amostras ao mesmo tempo) e analisar se longa imersão dos filmes, apesar de não gerar grande diferença na absorbância, possa influenciar a condutividade da amostra.

Para aplicações verticais ou horizontais, a qualidade encontrada no filme 3, retratada por sua condutividade, certamente seria de grande valia.

O SPM é definitivamente uma grande inovação para esse tipo de processo. Não apenas pode-se acompanhar visualmente o crescimento das camadas, mas também é possível caracterizá-las com os diversos módulos apresentados pelo microscópio.

O módulo C-AFM se torna particularmente importante uma vez que possui a aplicação da espectroscopia de ponto único que pode ser fator chave para as mesmas medidas de curva IV, porém em ambiente mais controlado. Unindo-se ao FTO acredita-se que os filmes possam ser melhor analisados nesse módulo. Propõe-se que, da mesma forma como feito para a junção Au-PMMA, uma única camada ultrafina de polímero isolante seja depositada sobre os filmes condutores e sua funcionalidade seja verificada através do C-AFM já que essa montagem na bancada de medidas elétricas utilizada (por ser para a microeletrônica inorgânica) não está suficientemente adaptada para medidas tão delicadas. Dessa maneira também tenta-se isolar as regiões dos filmes em que não haja buracos e a interpenetração não descaracterize o dispositivo.

Foi pensando em como contornar os problemas de interpenetração e qualidade da cobertura que os processos de nanomanipulação com SPM vislumbraram uma aplicação direta dentro desse processo. Uma das dificuldades da fabricação via oxidação ou *scratch* (arranhar) é o fato desses processos alterarem apenas uma pequena espessura superficial do filme. Na teoria, fabricando filmes suficientemente finos (controlar por todas as variáveis já tratadas) essa alteração ocorrerá em toda a sua espessura podendo-se criar padrões e desenhos que funcionem como o empilhamento proposto pelos filmes multi-camadas. A literatura na seção 2.5.2 comprova que esses processos já estão sendo utilizados com sucesso em polímeros. A proposta então fica sendo uma abordagem horizontal da tentativa vertical de produção de junções túneis. Como referência, em 1998 Goser e Pacha já mostravam em seus trabalhos diversas arquiteturas de implementação de transistores. Na Figura 4.45c pode ser visto a proposta de um transistor a tunelamento ressonante. Nele são usados dois pontos quânticos para criar vias isolantes da mesma forma como os polímeros isolantes deveriam funcionar na abordagem vertical. Inicialmente propõe-se começar com apenas uma via e aumentar a complexidade à medida que os resultados forem positivos.

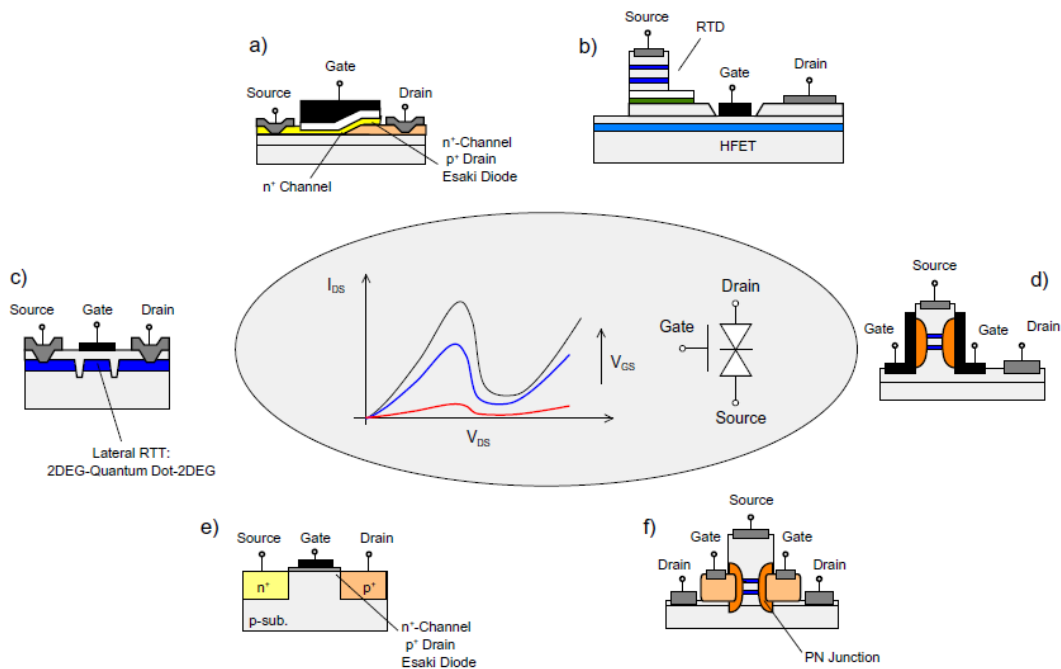


Figura 4.45: Diferentes implementações de Transistores de efeito de campo a tunelamento ressonante [10].

5 CONCLUSÕES

Conhecer-se, aceitar-se e superar-se são as armas para vencer todos os desafios. É um processo contínuo que te amadurece a cada passo. Viva cada etapa para que, ao final da caminhada, possa colher vitórias apesar de qualquer derrota.

Monique Cruvinel Bandeira

A linha de processos que foi implementada ao longo desse trabalho encontrou diversos pontos positivos e outros negativos. A fabricação de filmes ultrafinos é definitivamente uma grande área de estudo que requer mais do que o procedimento prático de uma técnica. Simples como o LbL e complexos como o SPM, todos eles contribuem na linha de desenvolvimento para as aplicações. Aqui se destacou como a junção desses diversos processos contribuiu para uma avaliação mais profunda de cada passo.

O processo e os procedimentos propostos foram validados através da série de resultados apresentados na seção 4. Estes foram além e demonstraram fatos novos como as comparações realizadas e a junção implementada. A maleabilidade do processo permitiu que novas descobertas (como as considerações entre PEI, PEDOT:PSS e PPy) fossem incorporadas a linha de produção sem a perda das informações já existentes.

Problemas de tempo, ambiente, controle, disponibilidade de conhecimento e equipamentos afetaram o ponto final da série de processos que se tentou implementar. As junções túnel não chegaram a apresentar resultados positivos, mas os filmes ultrafinos aliados ao SPM abriram horizontes novos de trabalhos através das propostas de nanomanipulação.

Comprovou-se que o controle do *hopping* e o tunelamento através de camadas isolantes são fortemente dependentes dos problemas de interface que podem fazer com que os trabalhos com polímeros sejam mais lentos que o esperado. Apesar disso, sua flexibilidade química e física são grandes vantagens para processos nos quais nem sempre podem ser usados os materiais inorgânicos, como o LbL em diferentes formatos de superfícies e o uso do *scratching* do SPM.

Por fim, a conclusão desse trabalho aponta um caminho positivo para aplicações futuras que o LDCI venha a realizar. Os passos iniciados com esse processo podem ser utilizados em diversos níveis da academia, unindo alunos da graduação até doutorandos. Vê-se necessário ressaltar novamente a importância de um bom planejamento para esses estudos. O trabalho em conjunto e a troca de informações é essencial para evitar problemas que foram encontrados ao longo do caminho, como a utilização errônea de procedimentos. Ao mesmo tempo destaca-se a positiva interação entre alunos e professores de diferentes departamentos e universidades na busca por soluções. São essas interações que possibilitam (e possibilitarão) a otimização do processo já que a nanotecnologia é, por definição, uma ciência altamente convergente.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1]. Porter, A. L., and J. Youtie. "How interdisciplinary is nanotechnology?" *Journal of Nanoparticle Research*, 2009: 1023-1041.
- [2]. Ramsden, J. J. "What is nanotechnology?" *Nanotechnology Perceptions*, 2005: 3-17.
- [3]. BCC Research. "2010 Nanotechnology Research Review." *BCC research*. BBC. 2011 □□□ Janeiro. <http://www.bccresearch.com/report/2010-nanotechnology-review-nan047b.html> (accessado julho 2011).
- [4]. "Quantum Dots: Global Market Growth and Future Commercial Prospects." *BCC research*. 2011 □□□ fevereiro. <http://www.bccresearch.com/report/quantum-dots-market-prospects-nan027c.html> (accessado julho 2011).
- [5]. "Electronic Chemicals and Materials: The Global Market." *BCC Research*. 2011 □□□ janeiro. <http://www.bccresearch.com/report/electronic-chemicals-materials-smc043b.html> (accessado julho 2011).
- [6]. "Nanotechnology: A Realistic Market Assessment." *BCC research*. 2010 □□□ julho. <http://www.bccresearch.com/report/nanotechnology-realistic-market-assessment-nan031d.html> (accessed 2011 □□□ julho).
- [7]. Jafri, S. H. M., S. Promnimit, C. Thanachayanont, e J. Dutta. "Characterization of Layer by Layer devices fabricated by nanotechnology." *New Technologies for Urban Safety of Mega Cities in Asia*. Phuket, Tailândia: Asian Institute of Technology, novembro de 2006.
- [8]. Toniolo, R. *Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando o Polímero Poli-isobuteno e Dispositivos Chaveadores Feitos em Geometria de Contatos Co-Planares*. Tese de Doutorado, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [9]. Chiavenato, I. *Administração nos novos tempos*. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Campus, 1999.
- [10]. Goser, K., and C. Pacha. "System and circuit aspects of nanoelectronics." *ESSCIRC'98*. The Hague: 24th European Solid-State Circuits Conference, 1998. 18-29.
- [11]. Xiong, C., Y. Wang, P. Chen, and Z. Yu. "Fabrication of p-well resonant tunneling diode based on SiGe/Si and its DC-parameter extraction." *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2004: 379-382.
- [12]. Pettenghi, H., M. J. Avedillo, and J. M. Quintana. "Novel improved RTD based implementation of multi-threshold logic gates." *Research in Microelectronics and Electronics*, 2005: 82-85.
- [13]. Okada, Y., Y. Iuchi, M. Kawabe, and J. S. Harris. "Fabrication of p-well resonant tunneling diode based on SiGe/Si and its DC-parameter extraction Fabrication of p-well resonant tunneling diode based on SiGe/Si and its DC-parameter extraction." *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999 □□□ 15-fevereiro: 160-162.
- [14]. Khillan, R. K., Y. Su, Y. M. Lvov, and K. Varahramyan. "Layer-by-Layer Nanoarchitecture of Ultrathin Films of PEDOT-PSS and PPy to Act as Hole Transport Layer in Polymer Light Emitting Diodes and Polymer Transistors." *IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS AND PACKAGING TECHNOLOGIES*, 2005 □□□ 4-dezembro: 748-753.
- [15]. Hemtanon, B., C. Thanachayanont, D. Das, and J. Dutta. "Diode fabricated by layer by layer deposition of semiconductor particles." *TENCON 2005 - 2005 IEEE Region 10 Conference*. Melbourne, 2005. 1-6.

- [16]. Chiang, C. K., et al. "Electrical conductivity in doped polyacetylene." *Physical Review Letters*, 1977: 1098-1101.
- [17]. Schweizer, Thomas M. "Electrical characterization and investigation of the piezoresistive effect of PEDOT:PSS thin films." Georgia: Georgia Institute of Technology, 2005 □□□ 15-Abril.
- [18]. Har-Lavan, R., I. Ron, F. Thieblemont, and D. Cahen. "Toward metal-organic insulator-semiconductor solar cells, based on molecular monolayer self-assembly on n-Si." *Applied Physics Letters*, 2009: 043308.
- [19]. H. Zhang, S. Boussaad, N. Ly, N.J. Tao, Magnetic-field-assisted assembly of metal/polymer/metal junction sensors, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 133–135.
- [20]. G. Yu, J. Wang, J. McElvain, A.J. Heeger, Large-area, full-color image sensors made with semiconducting polymers, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1431–1434.
- [21]. E.M. Genies, M. Marchesiello, Conducting polymers for biosensors, application to new glucose sensors GOD entrapped into polypyrrole, GOD adsorbed on poly(3-methylthiophene), *Synth. Met.* 57 (1993) 3677–3682.
- [22]. Kus, Mahmut, and Salir Okur. "Electrical characterization of PEDOT:PSS beyond humidity saturation." *Sensors and Actuators B: Chemical* 143 (2009): 177-181.
- [23]. D.S. Park, Y.B. Shim, S.M. Park, Degradation kinetics of polypyrrole films, *J. Electrochem. Soc.* 140 (2002) 2749–2752.
- [24]. D.S. Park, Y.B. Shim, S.M. Park, Degradation of electrochemically prepared polypyrrole in aqueous sulfuric acid, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 609–614.
- [25]. Y.B. Shim, M.S. Won, S.M. Park, Electrochemistry of conductive polymers VIII, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 538–544.
- [26]. Madelung, O. *Introduction to solid-state theory*. Springer, 1996.
- [27]. Lemos, G. B. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [28]. Chiquito, A. J., e F. Lanciotti Jr. "Super-redes semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica." *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2004: 315-322.
- [29]. Jiang, Guoqian, Akira Baba, and Rigoberto Advincula. "Nanopatterning and Fabrication of Memory Devices from Layer-by-Layer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate) Ultrathin Films." *Langmuir* 23 (2007): 817-825.
- [30]. Wang, Y. "Research progress on a novel conductive polymer–poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)." Symposia D, E and F from MRS International Materials Research Conference, 2009: 012023.
- [31]. Ahonen H J, Lukkari J and Kankare J 2000 *Macromolecules* 33 6787
- [32]. Smith, Rachel R., Adam P. Smith, Jeffery T. Stricker, Barney E. Taylor, and Michael F. Durstock. "Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate)." *Macromolecule* 39 (2006): 6071-6074.
- [33]. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R. *Adv. Mater.* 2000, 12, 481.

- [34]. Ramanavicius, A., A. Kausaite, A. Ramanaviciene, J. Acaite, and A. Malinauskas. "Redox enzyme – glucose oxidase – initiated synthesis of polypyrrole." *Synthetic Metals*, 2006: 409-413.
- [35]. Kim, D. Y., J. Y. Lee, D. K. Moon, and C. Y. Kim. "Stability of Reduced Polypyrrole." *Synthetic Metals*, 1995: 471-474.
- [36]. Abthagir, P. S., e R. Saraswathi. "Junction Properties of Metal/Polypyrrole Schottky Barriers." *Journal of Applied Polymer Science*, 2001: 2127-2135.
- [37]. Blackwood, D., e M. Josowicz. "Work Function and Spectroscopic Studies of Interactions between Conducting Polymers and Organic Vapors." *Journal Phys Chem*, 1991: 493-502.
- [38]. Shaktawat, V., N. Jain, R. Saxena, N. S. Saxena, and T. P. Sharma. "Electrical conductivity and optical band gap studies of polypyrrole doped with different acids." *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007 □□□ julho: 2130-2132.
- [39]. Çapan, I., R. Çapan, T. Tanrisever, and S. Can. "Poly(methyl methacrylate) monolayers at the air–water interface." *Material Letters*, 2005: 2468-2471.
- [40]. António, Nsingi Ngoma. Estudo dos Mecanismos de Despolimerização térmica do Poli(Metacrilato de Metilo). Tese de Mestrado, Lisboa: Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [41]. Hurysz, K. M., J. K. Cochran, K. J. Lee, T. H. Sanders, e J. L. Clark. *Dual Adsorption on Negatively Charged Surfaces in Non-Aqueous Media*. Georgia: Georgia Institute of Technology, 1994.
- [42]. Prigogine, I., S. A. Rice, J. L. Barrat, and F. Joanny. *Theory of Polyelectrolyte Solutions*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [43]. Dobrynin, A. V., and M. Rubinstein. "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces." *Progress in Polymer Science*, 2005: 1049-1118.
- [44]. Iler, R. K. *Journal of Colloid Interface Science*, 1966: 569-594.
- [45]. Decher, G., e J. D. Hong. "Makromolekulare Chemie. ." *Macromolecular Symposia* . 1991. 321-327.
- [46]. Stockton, W. B.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2717
- [47]. Shimazaki, Y.; Mitsuishi, M.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Langmuir***1997**, *13*, 1385.
- [48]. Serizawa, T.; Hamada, K.-I.; Kitayama, T.; Fujimoto, N.; Hatada, K.; Akashi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1891
- [49]. Serizawa, T., S. Kamimura, N. Kawanishi, and M. Akashi. "Layer-by-Layer Assembly of Poly(vinyl alcohol) and Hydrophobic Polymers Based on Their Physical Adsorption on Surfaces." *Langmuir*, 2002: 8381-8385.
- [50]. Decher, G. "Layer-by-Layer Adsorption (LbL): An Enabling Technology for the Nanoconstruction of Multifunctional Films on Solvent Accessible Surfaces." *An Introduction to Polyelectrolyte Multilayers*. Institut Charles Sadron, [lecture].
- [51]. Laschewsky, A. *Molecular self-assembly of polyelectrolytes*. Compilação literária, Potsdam, Germany: Group of Applied Polymer Chemistry - University of Potsdam, 2006.

- [52]. Ariga, K., J. P. Hill, and Q. Ji. "Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007: 2319-2340.
- [53]. Hsieh 1997 Hsieh, M.C., Farris, R. J. & McCarthy, T. J. (1997), *Macromolecules*, 30, 8453-8458
- [54]. Decher, G. "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites." *Science* 277 (1997): 1232-1237.
- [55]. Ferreira, M., e M. F. Rubner. "Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 1. Layer-by-Layer Manipulation of Conjugated Polyions." *Macromolecules*, 1995: 7107-7114.
- [56]. Scriven, E. "Physics and Applications of Dip Coating and Spin Coating." *Better Ceramics Through Chemistry III Symposium*. Reno, Nevada: Materials Res. Soc. Symp. Proc., 1988. 717-729.
- [57]. Mattoso, L. H. C., M. Ferreira, and O. N. Oliveira Jr. "Filmes Langmuir-Blodgett." *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1994.
- [58]. Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett films: An Introduction*. Cambridge: Cambridge University Press., 1996.
- [59]. *Beer_lambert*. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Beer_lambert.png (acesso em julho de 2011).
- [60]. *National Physical Lab*. http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_8/3_8_7.html (acesso em julho de 2011).
- [61]. *AFM block diagram* (acesso em julho de 2011)
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg
- [62]. Notargiacomo, A., et al. "Atomic force microscopy lithography as a nanodevice development technique." *Nanotechnology*, 1999: 458-463.
- [63]. Fang, T. H., W. J. Chang, and S. L. Tsai. "Nanomechanical characterization of polymer using atomic force microscopy and nanoindentation." *Microelectronics Journal*, 2005: 55-59.
- [64]. Austin, M. D., and S. Y. Chou. "Fabrication of 70 nm channel length polymer organic thin-film transistors using nanoimprint lithography." *Applied Physics Letters*, 2002: 4431-4433.
- [65]. Martín, C., G. Rius, X. Borrísé, and F. Pérez-Murano. "Nanolithography on thin layers of PMMA using atomic force microscopy." *Nanotechnology*, 2005: 1016-1022.
- [66]. *The Royal Society of Chemistry*. "Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications." 2010
- [67]. Piovesan, E., A. A. Hidalgo, A. Marletta, M. L. Vega, e R. Ruggiero. "Influência da espessura nas propriedades de absorção e emissão e na morfologia de filmes automontados de poli(P-fenileno vinileno)." *Química Nova*, 2006: 916-921.

7 Anexos

7.1 GRÁFICOS FT-IR PARA FILMES PEI-PPY

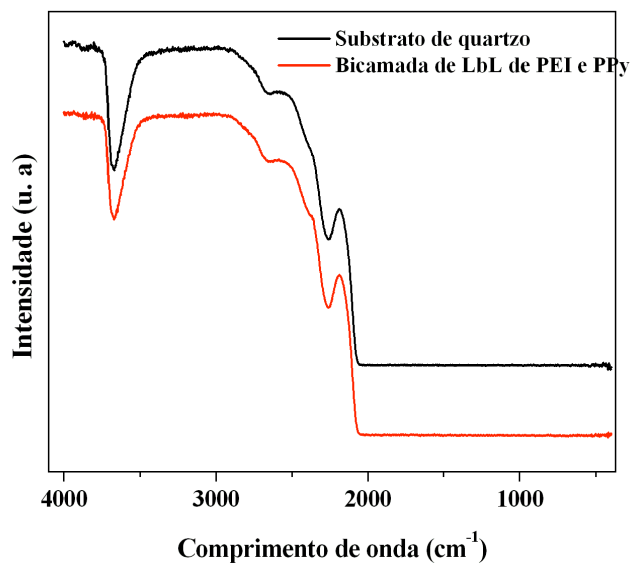
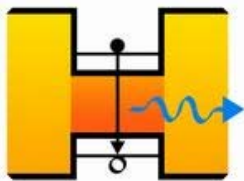


Figura 7.1: Gráfico resultado das medidas do FT-IR de uma amostra de quartzo puro e outra com uma bi-camada de PEI-PPy

Devido a falta de novos vales que indiquem outros elementos, conclui-se que o equipamento não conseguiu realizar a medida devido a baixa espessura do filme.

7.2 CONGRESSO - LDSD 2011

7.2.1 Carta



LDSD 2011
7th International Conference on
Low Dimensional Structures and Devices
May 22 - 27, 2011
Telchac – Nuevo Yucatán - México
<http://ldsdcinvestav.mx>

March 13, 2011

LETTER OF INVITATION

Dear Monique Bandeira,
mcbandeira@unb.br
Brazil

On behalf of the Organizing Committee of the 7th *International Conference on Low Dimensional Structures and Devices*, I am pleased to inform you that your paper **“FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF A Au/PMMA/Sb METAL-ORGANIC INSULATOR-SEMICONDUCTOR JUNCTION”** (Ref.: 94) has been accepted for **Poster** presentation.

We invite you to participate in the LDSD 2011 Conference to be held in Telchac, Nuevo Yucatán, México during May 22 – 27. We are sure that your participation will contribute to the success of the Conference.

We look forward to meeting you in Telchac.

On behalf of the Organizing Committee, yours sincerely,



Prof. Isaac Hernández-Calderón
Physics Department
Cinvestav
07360 Mexico City
Mexico

Chairmen **Mohamed Henini**, Nottingham University, UK (Mohamed.Henini@nottingham.ac.uk)
LDSD2011: **Isaac Hernández-Calderón**, Cinvestav, México (Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx)

7.2.2 Artigo

Fabrication And Characterization Of A Au/PMMA/Sb Metal-Organic Insulator-Semiconductor Junction

M. C. Bandeira^a and J. G. Guimarães^a

^a *Department of Electric Engineering, University of Brasilia, CP 4386, CEP 70904-970 Brasilia, DF - Brazil*

Abstract. This work shows the growth and characterization of a Poly(methyl methacrylate) (PMMA)–Au heterostructure. The adsorption of a PMMA thin-film using layer-by-layer (LbL) technique was made on a Au thin-film formed by sputtering deposition on a glass substrate. Topographic, frictional effects and electrical characterizations were obtained using Scanning Probe Microscopy (SPM). Using the SPM silicon doped antimony probe as the semiconductor, a metal-organic insulator-semiconductor (MOIS) structure was characterized by its current-voltage curve showing a diode-like characteristic.

Keywords: Hybrid junction, layer-by-layer, atomic force microscopy, conductive-AFM.

PACS: 81.07.Pr, 63.22.Np, 68.37.Ps, 85.35.-p

INTRODUCTION

Nanotechnology brings new light to electronics. It passes through known problems such as energy saving, interface, energy dispersion, number of devices per area, cost, and among novel features that quantum physics do not let go unnoticed. Surface effects, new chemical properties, electronic tunneling and hopping are some of the assets when working with nanoscale dimensions. In this context two of the promises are thin-film structures and polymeric materials. Different techniques can be used to create multilayer films (organic or even organic-inorganic structures). Among those there are Langumir-Blodgett deposition technique and chemical self-assembly, but neither is so versatile or simple as the layer-by-layer technique [1,2,3].

Layer-by-layer (LbL), Sputtering Technique and Scanning Probe Microscopy (SPM)

Firstly proposed on 1966 by Iler [4], this self-assembly technique was rediscovered by Decher on 1991 [5]. The layers are formed as the substrates are dipped in solutions of charged materials. This is usually an electrostatic adsorption process, but other collaborations as the hydrophobic interactions, hydrogen bonding, Van der Walls forces may also be a part of this adsorption process [6,7].

On the other hand, the sputtering technique is a physical vapor deposition (PVD) method that uses high-energy particles generated by glow discharges to bombard a target. The atoms or molecules ejected by the bombardment condense on a substrate forming a thin film.

SPM uses the Voltage feedback, given by the probe during the scanning, to create images that represent several characteristics. The images brought in this study are: topography, lateral force, deflection and conductive characteristic. Each image shows the respectively material its feature and when scanning two materials in the same sample individual traits can be spotted.

METHODOLOGY

The Metal-Organic Insulator junction [8,9,10] was fabricated on a glass substrate cleaned with acetone washes ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) and a 300 s argonium etch at 40 Pa. Without exiting the vacuum chamber, the Au thin-film was formed by a 1000 s sputtering deposition. The applied voltage was 0.85 kV.

Exiting the vacuum chamber and using layer-by-layer technique the sample was immersed on a PMMA/Acetone dipping solution for 10min followed by an immersion on washing solution and dried under nitrogen airflow.

To complete the MOIS junction the sample was adjusted on the SPM scanner and a silicon doped antimony probe was placed on the Conductive-AFM chip holder. The Voltage-Current curve was captured using single-point spectroscopy.

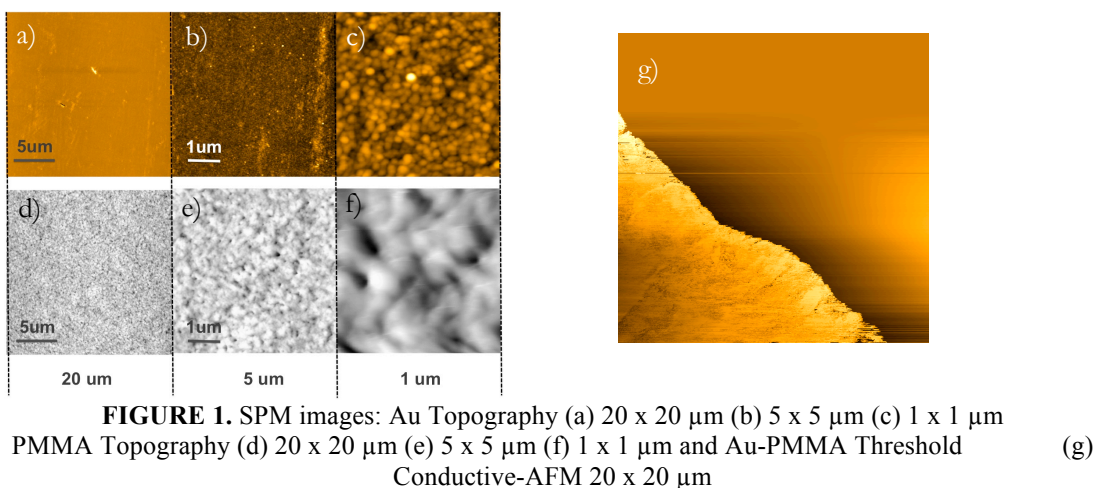
All characterizations were made using contact approach (Contact Mode and C-AFM Mode). The different features brought by SPM images were: thickness, roughness, frictional aspects and conductivity variations.

RESULTS AND ANALYSIS

PMMA is a vinyl polymer usually seen as an uncharged material. While its insulating characteristics are part of this concept some works show portion of PMMA chain acting as part of electrostatic interactions with positively charged materials and solutions [11,12]. Consequently it was supposed that among the interactions that enabled the PMMA adsorption on the Au film were electrostatic interaction as well as Van der Waals forces.

For the purpose of working with insulator barriers the flawed coverage formed by LbL can generate contact between the two sides of a barrier [13]. This characteristic allied with the interpenetration of multi-layers in this process are the main issues that may block the junction progression. Nevertheless, preliminary results in the characterizations show that the hybrid structure is stable and may be used in more complex structures.

Starting with the morphology characterization each side of the threshold Au-PMMA was scanned on contact mode. The topographic images, Fig. 1(a-f), show morphology differences between Au and PMMA films. With this characterization was possible to measure the roughness on each surface. Results for the $20 \times 20 \mu\text{m}$ image show an arithmetic average of absolute values roughness R_a of 1.747 nm for Au and 0.045 nm for PMMA. As for the root mean squared roughness R_{RMS} the value was 2.215 nm for Au and 0.058 nm for PMMA.



Trough lateral force it is possible to measure frictional aspects. During the scanning the friction between the probe and the scan causes torsion on the cantilever-probe set. This torsion can be than measured by the laser displacement and the values placed on a histogram. On the sample surface

threshold a lateral force measure was made and the histogram is showed in Fig. 2(a). The distinctive distributions show that different frictional aspects are found on each side of the Au-PMMA edge.

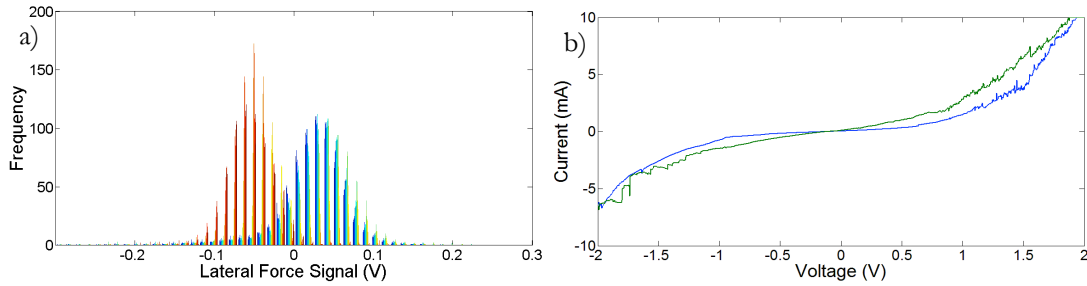


FIGURE 2. (a) Lateral Force Histogram; (b) MOIS junction I-V curve

Electrical conductivity variations can be measured by the C-AFM mode. Fig. 1(g) shows that although one side is clearly electrical responsive on the other side the conductive probe was unable to distinguish any solid conductivity. That result indicated that at least in some points the PMMA film had fairly covered the Au layer indicating that a next layer may be isolated from Au contact. Confirming this result by more measures and structuring following layers (conductive-insulating-conductive) it is possible to fabricate in the future a double barrier quantum well structure (DBQW).

Also with C-AFM mode it is possible to use single-point spectroscopy to measure the I-V curve, i.e. the current-voltage relationship on a fixed point. The silicon doped antimony probe was used to complete the MOIS junction and the result showed a diode-like characteristic. Using the topography approach it was possible to measure the mean thickness of the PMMA film for this junction. The results show one of the line-measurements for the Au film thickness and another one for the bi-layer Au-PMMA. The mean value for the PMMA thickness was established subtracting the Au layer result from the Au-PMMA bi-layer (Eq. 1).

$$PMMA[nm] = Au_PMMA[nm] - Au[nm] = 32 - 15 = 17nm \quad (1)$$

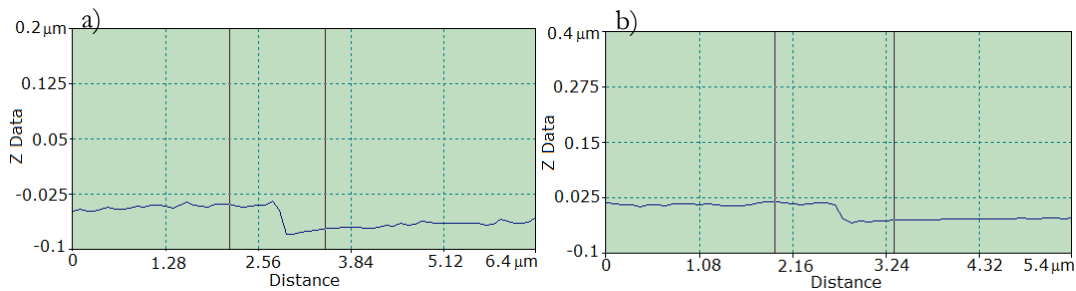


FIGURE 3. One sample of film thickness measurement: (a) Au film; (b) PMMA/Au film

CONCLUSION

Measurements and characterization showed that although different from the familiar approach of opposed-charged polyelectrolytes the layer-by-layer technique was successfully used to fabricate a hybrid structure. SPM image characterizations proved the adsorption of the PMMA film on the Au surface by showing the relative differences between both materials. The point-spectroscopy was used to decipher the current-voltage curve of the MOIS junction and a diode-like characteristic was found. The work shows that the junction may develop in a more complex structure and new studies are already following this one to fabricate a hybrid DBQW junction.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge CAPES, NAMITEC/CNPq and DPP/ University of Brasilia for financial support.

REFERENCES

1. F. N. Crespilho, V. Zucolotto, O. N. Oliveira Jr., F. C. Nart., *Int. J. Electrochem. Sci.* **1**, 194-214 (2006).
2. M. C. Petty, Langumir-Blodgett films: An Introduction, Cambridge Un. Press, Cambridge (1996).
3. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1553-1554 (1996).
4. R.K. Iler, *Journal of Colloid Interface Sci.* **21**, 569-594 (1966).
5. G. Decher, J. D. Hong, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **46**, 321-327 (1991).
6. N. A. Kotov, *NanoStructured Materials* **11**, 789-796 (1999).
7. T. Serizawa, S. Kamimura, N. Kawanishi and M. Akashi, *Langmuir* **18** (22), 8381-8385 (2002).
8. M. Yun, M. Arif, S. Gangopadhyay, S. Guha, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **937** (2006).
9. R. Har-Lavan, I. Ron, F. Thieblemont, D. Cahen. *Applied Physics Letters* **94**, p. 043308 (2009)
10. S. Mangal, S. Adhikari. P. Banerji *Applied Physics Letters* **94**, p. 223509 (2009).
11. K. M. Hurysz, J. K. Cochran, K. J. Lee, T. H. Sanders Jr., J. L. Clark, report, Georgia Inst. Of Tech Atlanta School of Materials Science and Engineering, 1994.
12. S.S. Sekhon, H. P. Singh, XIV International Conference on Solid State Ionics, pp. 545-548 (2004).S. H. M. Jafri, S. Promnimit, C. Thanachayanont, J. Dutta, Report of New Technologies for Urban Safety of Mega Cities in Asia, Asian Institute of Technology, Thailand (2006).