



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0901577-9 B1



* B R P I 0 9 0 1 5 7 7 B 1 *

(22) Data do Depósito: 01/04/2009

(45) Data de Concessão: 18/02/2020

(54) Título: DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUÍDO DE POLÍMERO CONDUTOR E ÓXIDO DE ZINCO E METAIS

(51) Int.Cl.: H01L 21/02.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) Inventor(es): ERONIDES FELISBERTO DA SILVA JUNIOR; JORLANDIO FRANCISCO FELIX; ELDER ALPES DE VASCONCELOS; WALTER MENDES DE AZEVEDO.

(57) Resumo: DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUÍDO DE POLÍMERO CONDUTOR E OXIDO DE ZINCO E METAIS. Refere-se a presente invenção a um dispositivo nanométrico sem icond utor constituído de uma heterojunção polímero condutor (PANI) e óxido de zinco (ZnO), cujo monitoramento das propriedades de dopagem e do grau de oxidação do polímero condutor e das dimensões físicas dos filmes de óxidos de zinco consegue-se obter dispositivos eletrônicos com características elétricas específicas, com esta tecnologia é possível obter uma junção do tipo p-n semicondutora com características de diodo retificador como também obter um dispositivo do tipo Varistor com tensões de ruptura controlada, cujas características inéditas estamos solicitando privilégio de invenção. O dispositivo é composto de um filme metálico, ouro ou alumínio, um filme fino de polianilina de espessura e tamanhos variados, um filme de oxido de zinco de espessura e tamanhos e finalmente contatos metálicos de alumínio ou ouro conforme mostra figura (1). As características elétricas destes novos dispositivos são superiores aos dispositivos comerciais devido ao fato de ser um dispositivo híbrido orgânico o que torna estatecnologia mais barata e mais acessível de ser produzido. Outro aspecto importante é a possibilidade do controle da tensão de ruptura do dispositivo (...).

DISPOSITIVO SEMICONDUTOR NANOESTRUTURADO DO TIPO VARISTOR CONSTITUÍDO DE POLÍMERO CONDUTOR E ÓXIDO DE ZINCO E METAIS

01. A presente invenção refere-se a um dispositivo nanométrico semicondutor, constituído de uma heterojunção polímero condutor (polianilina - PANI) e óxido de zinco (ZnO), que, através do monitoramento das propriedades de dopagem do polímero condutor e das dimensões físicas dos filmes de óxidos de zinco, consegue-se obter vários dispositivos eletrônicos com características elétricas específicas; dependendo do conjunto de parâmetros, é possível, com esta tecnologia, obter uma junção semicondutora do tipo *p-n*, com características retificadoras, como também, obter um dispositivo com características elétricas de um varistor, cujas características inéditas estamos solicitando privilégio de invenção. O dispositivo, conforme mostrado na Figura 1, é composto de um suporte mecânico de vidro, cerâmica ou plástico (1), sobre o qual é depositado, através de evaporação térmica, um filme metálico de ouro, de 100nm de espessura (2). Sobre esta superfície, é depositado um filme de polianilina, com 200nm de espessura, através da técnica de *spin-coating* (3). A polianilina pode estar no seu estado desdopado (completamente isolante) ou natural (baixa condutividade). Sobre a polianilina, é depositado, através da técnica de evaporação térmica, um filme de óxido de zinco, com espessuras de 100 a 400nm (4). Finalmente, um filme de alumínio, de 200nm de espessura (5), é depositado para fazer o segundo contato elétrico da heterojunção polianilina/ZnO. As características elétricas destes novos dispositivos comparam-se aos dispositivos encontrados na literatura, com uma característica superior, devido ao fato de ser um dispositivo híbrido orgânico, o que torna esta tecnologia mais barata e mais acessível de ser produzido em um país em desenvolvimento. Outro aspecto importante é o fato de ser possível

controlar as tensões de trabalho do dispositivo, em função do grau de dopagem e da espessura dos componentes dos dispositivos; sendo assim, é possível preparar uma gama de dispositivos com variadas tensões de trabalho.

02. A presente proposta refere-se a um sistema híbrido orgânico inorgânico, com características elétricas específicas, que depende de parâmetros de fabricação e que pode ser utilizado como um diodo retificador ou varistor. A característica principal desta invenção é o fato de que foi possível obter um dispositivo com resposta elétrica de um varistor, controlando-se o estado de dopagem do polímero condutor; este fato físico inédito permite, pela primeira vez, o desenvolvimento de um dispositivo eletrônico híbrido com estas características, que, antes, só era possível com dopagem no substrato inorgânico do ZnO.

03. O ZnO é um material semicondutor amplamente estudado há diversos anos, que tem sido estrategicamente aplicado em diversas áreas, tais como: abrasivos, revestimentos de freios, produtos odontológicos, lubrificantes, pigmentos em tintas para proteção UV, dispositivos eletrônicos, dispositivos optoeletrônicos, etc. O ZnO é transparente na região UV-visível do espectro eletromagnético, devido a seu *gap* direto de $\sim 3,37\text{eV}$. Esta característica torna o ZnO excelente para o desenvolvimento de dispositivos nesta região do espectro. Por outro lado, a sua alta energia de ligação faz dele um forte candidato para aplicações em dispositivos emissores de luz, pois, quanto maior for essa energia de ligação, maior será a eficiência de emissão de luz. É importante mencionar, também, que, sobre condições específicas de deposição e/ou crescimento, e usando técnicas de processamento apropriadas, é possível, utilizando-se o ZnO como material precursor, a obtenção de diversos tipos de heteroestruturas, tais como: nanoanéis, nanohélices, nanomolas, nanocintas, nanoarcos, nanofios, nanoestrelas.

Trabalhos recentes mostram que estas nanoestruturas, devido a sua grande razão volume/área, são ideais para o desenvolvimento de sensores de gás e sensores químicos. Estas características tornam o ZnO um material interessante, do ponto de vista de aplicações avançadas.

04. Os óxidos condutores transparentes, comumente designados pela sigla inglesa, TCO (*Transparent Conducting Oxide*), têm se distinguido substancialmente entre os materiais, em parte, por causa de seu uso corriqueiro como eletrodos transparentes. Muitos dispositivos eletrônicos, como células fotovoltaicas e LEDs (diodos emissores de luz), necessitam de uma camada condutora transparente para melhorar a eficiência no seu funcionamento. Neste caso, o TCO é utilizado em forma de filmes finos, funcionando como contatos elétricos transparentes. Consequentemente, as propriedades elétricas, óticas e químicas, de filmes de TCO convencionais, consistindo de óxidos metálicos dopados e não dopados, tais como, ZnO, In₂O₃, SnO₂ e CdO, estão sendo intensamente estudadas nos últimos anos. Com o objetivo de se obter filmes finos para aplicações específicas, novas técnicas de produção destes materiais têm sido ativamente desenvolvidas e estudadas nos últimos anos. Dependendo da técnica utilizada, filmes finos de TCO são obtidos na forma amorfa ou policristalina, com resistividade da ordem de 10⁻³Ω.cm. Dentre várias técnicas de deposição, as mais utilizadas são: *sputtering*, evaporação térmica resistiva, *Physical Vapor Deposition* (PVD), *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition* (MOCVD), *pulsed laser deposition* (PLD), eletroquimicamente, *spray pyrolysis*, entre outras. Os filmes obtidos exibem, em geral, uma transmitância igual ou superior a 80% no intervalo de comprimento de onda visível do espectro eletromagnético, e concentração de portadores da ordem de 10²⁰cm⁻³, e alta energia de *band gap*. Para maximizar a transmitância e a resistividade dos filmes finos, que são propriedades importantes para aplicação em dispositivos,

os processos requerem um controle fino de certas variáveis. No caso das técnicas de vaporização térmica resistiva e *sputtering*, por exemplo, as variáveis de processo que afetam a qualidade dos filmes produzidos são: fluxo de oxigênio (O_2) dentro da câmara (se a quantidade de O_2 for excessiva, aumentará a resistividade, e, se, por outro lado, a quantidade de O_2 for ínfima, a transmitância será deficiente), temperatura do substrato (permite maior adesão do filme e pode melhorar a resistividade) e taxa de deposição (influência na homogeneidade do filme).

05. Devido ao fato de ser um semicondutor de *gap* largo e ter alta energia de ligação, o ZnO desperta muita atenção em aplicações como dispositivos. Por exemplo, um dispositivo produzido com material de *gap* largo pode exibir alta tensão de ruptura, baixa geração de ruído e pode operar em altas temperaturas e alta potência. Dessa forma, o desempenho de dispositivos eletrônicos produzidos com este material é diferente em baixos e altos campos elétricos. Por outro lado, as propriedades elétricas de filmes de ZnO, na maioria das vezes, são difíceis de se quantificar, pois elas dependem fortemente da metodologia de síntese e/ou deposição e/ou crescimento, conseqüentemente, refletindo-se na qualidade das amostras produzidas. Do ponto de vista da concentração de portadores, varia muito de acordo com a qualidade dos filmes, mas, usualmente, é aproximadamente 10^{16}cm^{-3} . O maior valor já publicado para o ZnO dopado, do tipo *n*, é $\approx 10^{20} \text{cm}^{-3}$, e, quando os seus portadores majoritários são buracos, ou seja, dopado do tipo *p*, pode chegar a $\approx 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

06. Os polímeros orgânicos condutores, por outro lado, são caracterizados pela presença de uma conjugação π estendida, na sua cadeia principal, e por propriedades específicas, tais como: baixas energias de transições óticas, baixos potenciais de ionização, altas

afinidades eletrônicas. Portanto, eles são mais facilmente oxidados e reduzidos do que os polímeros convencionais. Estes materiais são sintetizados pela polimerização, via acoplamento oxidativo, de um monômero em solução, contendo, geralmente, anéis aromáticos, ou ligações múltiplas carbono-carbono. O processo de polimerização pode ser químico ou eletroquímico, e o nível de condutividade destes materiais situa-se na faixa de 10^2 a $10^{-11} \text{S.cm}^{-1}$; além disso, estes materiais combinam as características dos plásticos com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos metais ou semicondutores, e se apresentam como um material alternativo para substituir os semicondutores inorgânicos na eletrônica, devido a sua diversidade e facilidade de síntese, preparação de filmes finos (a partir de uma solução do polímero) por *spin coating* ou *dip coating*, e, principalmente, devido ao seu baixo custo. As propriedades mecânicas (flexibilidade, resistência e elasticidade) destes materiais permitem a sua utilização na fabricação de novos dispositivos eletrônicos, formados completamente de material plástico. Além disto, apresentam propriedades eletrocromáticas, e suas propriedades luminescentes são comparáveis ou superiores às dos semicondutores inorgânicos, possibilitando, assim, a sua utilização na fabricação de LEDs, dispositivos de junção, diodos Schottky e FETs. Entre os polímeros condutores, a polianilina tem se destacado, em parte, devido às suas propriedades elétricas poderem ser reversivelmente controladas pela mudança do estado de oxidação da cadeia principal, ou pela protonação dos átomos de nitrogênio imina da cadeia polimérica. Além disso, a forma condutora da polianilina apresenta uma excelente estabilidade térmica e ambiental.

→ **Fundamentos da invenção**

07. A presente invenção refere-se a um processo original de

fabricação de filmes finos nanoestruturados, de óxido de zinco, polímeros condutores e filmes metálicos, para o desenvolvimento de heterojunções com propriedades elétricas distintas, ou seja, diodos retificadores caracterizados por conduzir eletricidade somente em uma das polarizações, como também, heterojunções com propriedades de um varistor, dispositivo caracterizado por conduzir eletricidade tanto na polarização direta quanto na reversa. Isto é, possuem propriedades de resistores variáveis, de forma que, à medida que aumenta-se a diferença de potencial aplicada ao varistor, sua resistência elétrica diminui.

08. O dispositivo, conforme mostrado na Figura 1, é composto de um suporte mecânico de vidro, cerâmica ou plástico (1), sobre o qual é depositado, através de evaporação térmica, um filme metálico de ouro, de 100nm de espessura (2). Sobre esta superfície, é depositado um filme de polianilina, com 200nm de espessura, através da técnica de *spin-coating* (3). A polianilina pode estar no seu estado desdopado (completamente isolante) ou natural (baixa condutividade). Sobre a polianilina, é depositado, através da técnica de evaporação térmica, um filme de óxido de zinco, com espessuras de 100 a 400nm (4). Finalmente, um filme de alumínio, de 200nm de espessura (5), é depositado para fazer o segundo contato elétrico da heterojunção polianilina/ZnO. Esta configuração possibilita a caracterização elétrica dos dispositivos, como mostram os resultados das Figuras 2-4. A Figura 2 mostra as curvas características $I \times V$ da heterojunção Al/ZnO/PANI/Au, para dispositivos processados com ZnO em forma de contato, com espessura típica de 100nm, e a PANI no estado dopado; observa-se que esta resposta elétrica é característica de um dispositivo do tipo *p-n*, com características retificadoras.

09. A Figura 3 mostra um segundo tipo de curvas características $I \times V$, obtidas com os dispositivos processados com o ZnO em forma de

contato, com espessuras de 100nm, 200nm e 350nm, respectivamente, onde, em (d), é mostrado a comparação das curvas $I \times V$ características destes três dispositivos; em todos os casos, a PANI encontra-se no estado desdopado. Observa-se que, neste caso, o dispositivo apresenta uma resposta elétrica característica de um dispositivo do tipo varistor, ou seja, o dispositivo conduz nas duas polarizações (direta e reversa), com uma tensão de ruptura que varia entre ± 40 volts, dependendo das condições de fabricação do dispositivo, apresentando coeficiente de não linearidade (α) em torno de 15. Observa-se que as curvas $I \times V$ têm características não lineares e apresentam um alto grau de simetria, independente da espessura do contato de ZnO utilizado. Visto que uma das propriedades mais importantes de um varistor é sua característica $I \times V$ não linear, percebe-se o potencial para aplicação dessas heterojunções com varistores. Em um dispositivo tipo varistor, o ideal é que o mesmo apresente alto valor de coeficiente de não linearidade (α).

10. A Figura 4 mostra a comparação das curvas $I \times V$ entre um varistor comercial de 11V e dois dispositivos processados à base de ZnO e PANI. (a) Heterojunção com o ZnO, com espessura típica de 100nm e a PANI no estado desdopado; (b) varistor comercial; (c) heterojunção com o ZnO, com espessura típica de 200nm e a PANI no estado desdopado. Podemos concluir que o nosso dispositivo tem características semelhantes ao comercial, com um adicional de que é possível modificar a tensão de ruptura do dispositivo, de acordo com os parâmetros de fabricação. O fundamento desta invenção tem como base o fato do polímero condutor polianilina poder ser preparado em diversos estados de dopagem e grau de oxidação. Quando o polímero encontra-se no estado dopado, o dispositivo tem características de uma junção $p-n$; por outro lado, quando o polímero encontra-se, no dispositivo, no estado semi-dopado ou desdopado, a heterojunção apresenta característica de um dispositivo varistor. As propriedades elétricas dos

varistores convencionais não só dependem de fatores como estequiometria da superfície do óxido, metodologia de preparação do pó, temperatura e atmosfera de calcinação, mas, principalmente, da grande área específica, devido à baixa densificação do óxido. Além disso, o processo de fabricação dos varistores convencionais envolve altas temperaturas de processamento (em torno de 1200°C); conseqüentemente, o controle preciso de altas temperaturas é difícil, e envolve, também, maior gasto de energia. A voltagem de varistores convencionais é determinada através da espessura do material (geralmente, é processado em formato cilíndrico) e do tamanho de grão do material (por exemplo, ZnO), onde cada contorno de grão comporta-se como um microvaristor, de 2 a 3V. Dessa forma, a relação que determina a voltagem de um varistor comercial é dada pela equação $V_n = (3V)n$, onde n é o número médio de contorno de grão entre os eletrodos; por outro lado, a espessura do varistor, D , é dado por $D = (n + 1)d$, onde d é o tamanho médio dos grãos.

11. Com relação à heterojunção ZnO/PANI apresentada nesta patente, o controle da voltagem do varistor (tensão de ruptura) é feito através do controle da espessura do ZnO, ou seja, aumentando a espessura do ZnO, aumenta-se a tensão de ruptura, idêntico ao varistor convencional; entretanto, a nossa metodologia permite um controle extra da tensão de ruptura. Além de controlarmos a voltagem do varistor através da espessura do ZnO, é possível, também, controlá-la através da dopagem do polímero. Com a PANI no seu estado desdopado (completamente isolante), é possível obter varistores com tensão de ruptura de até 40V. Por outro lado, quando a PANI está no estado natural (baixa condutividade), é possível obter varistores com voltagem de 5V.

REIVINDICAÇÃO

1) Dispositivo semiconductor do tipo varistor baseado numa heterojunção polianilina/óxido de zinco com tensão de ruptura dependente da dopagem da polianilina e da espessura da camada de óxido de zinco, como mostra a Figura 1, **caracterizado por** ser composto de um suporte mecânico de vidro, cerâmica ou plástico (1), sobre o qual é depositado, através de evaporação térmica, um filme metálico de ouro, de 100nm de espessura (2), acima do qual é depositado um filme de polianilina, com 200nm de espessura, através da técnica *spin-coating* (3), sobre o qual é depositado, através da técnica de evaporação térmica, um filme de óxido de zinco, com espessuras de 100 a 400nm (4), acima do qual, finalmente, um filme de alumínio de 200nm de espessura (5) é depositado, para fazer o segundo contato elétrico da heterojunção polianilina/ZnO, a polianilina podendo estar no seu estado desdopado (completamente isolante) ou natural (baixa condutividade).

FIGURAS

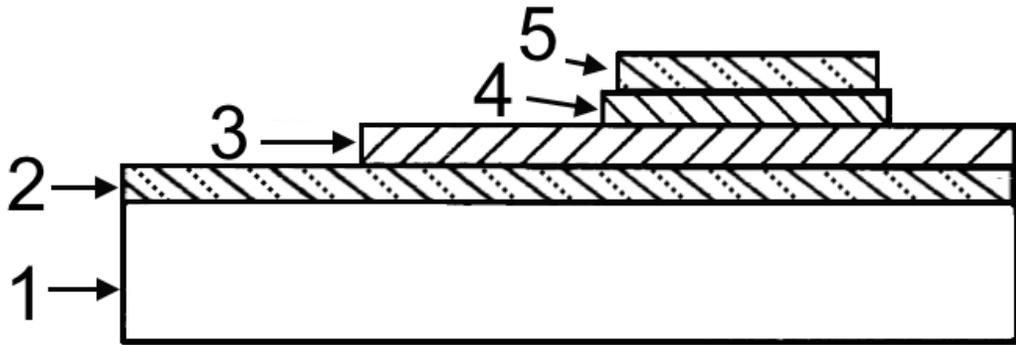


Figura 1

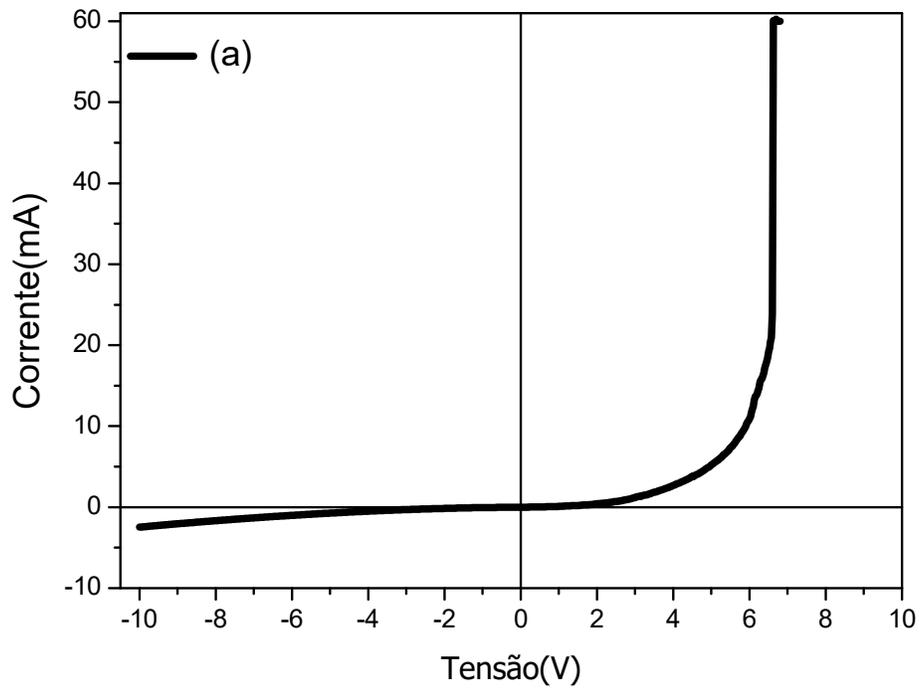


Figura 2

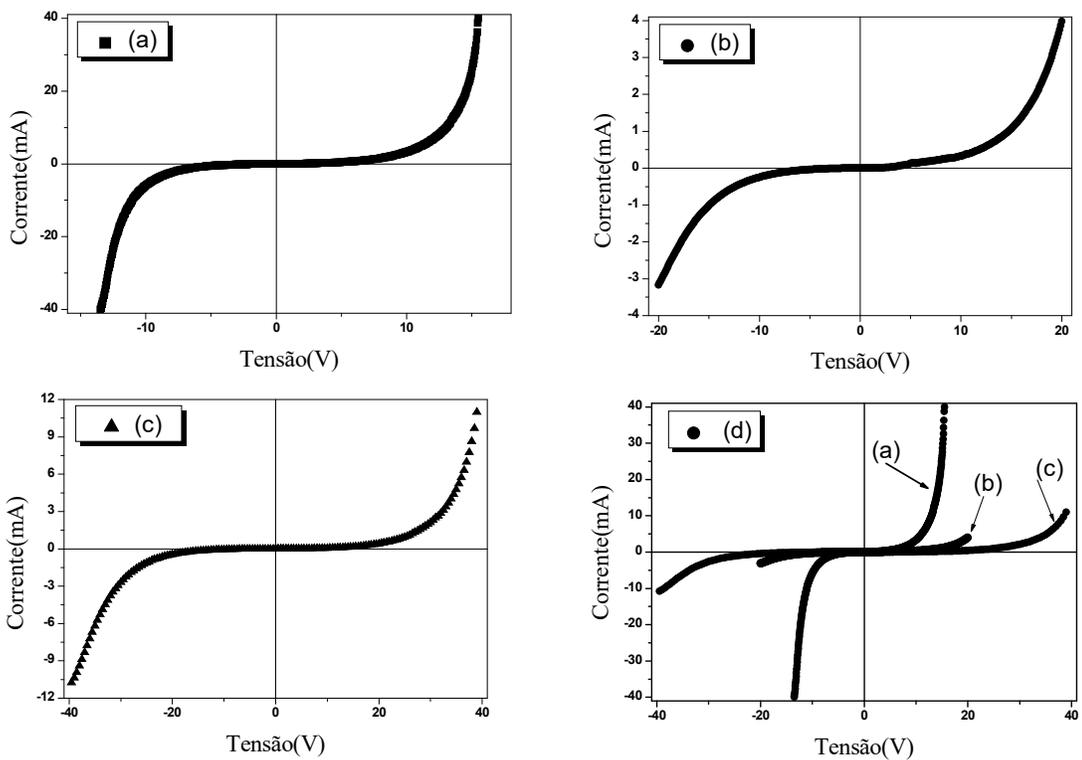


Figura 3

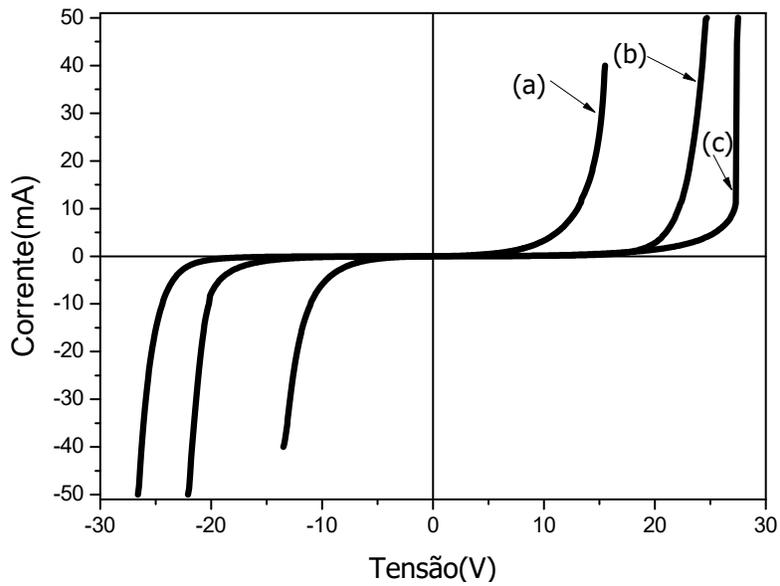


Figura 4