

Estudos Experimentais e Teóricos de Transporte em Grande Escala, Parcialmente Matrizes Alinhadas de Carbono de Parede Única Nanotubos em Tipo Filme Fino Transistores

C. Kocabas,^{†,‡} N. Pimparkar,^{†,§} O. Yesilyurt,[|] SJ Kang,[¶] MA Alam,^{*,§} e JA Rogers^{*,¶,‡,†,§}

Departamentos de Física, Materiais e Engenharia Científica, Química e Engenharia Elétrica e de Computação, Beckman Institute e Frederick Seitz Materials Research Laboratory, UniVersity of Illinois, Urbana-Champaign 61801, School of Electrical and Engenharia de Computação, Purdue UniVersity, West Lafayette, Indiana 47907-1285, e Departamento de Ciência de Materiais e Nanotecnologia, Bilkent UniVersity, 06800 Bilkent, Ancara, Turquia

Recebido em 11 de dezembro de 2006;

Manuscrito revisado recebido

7 de março de 2007

ABSTRATO

O transporte modulado por gate através de filmes parcialmente alinhados de nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) em estruturas de transistores do tipo filme fino é estudado experimental e teoricamente. As medições são relatadas em SWNTs crescidos por deposição de vapor químico com graus variados sistematicamente de alinhamento e cobertura em transistores com uma variedade de comprimentos de canal e orientações perpendiculares e paralelas à direção do alinhamento. Um modelo de transporte baseado em percolação de primeiros princípios fornece uma estrutura simples, mas quantitativa, para interpretar os parâmetros de transporte às vezes contra-intuitivos medidos nesses dispositivos. Os resultados destacam, por exemplo, a influência dramática de pequenos graus de desalinhamento SWNT no desempenho do transistor e implicam que a cobertura e o alinhamento são fenômenos correlacionados e, portanto, devem ser otimizados simultaneamente. As características de transporte refletem a heterogeneidade na rede de percolação de metal-semicondutor anisotrópico subjacente e não podem ser reproduzidas por modelos de transporte clássicos.

Filmes finos de nanotubos de carbono de parede única (SWNTs) representam uma classe de material eletrônico que pode servir como camadas semicondutoras e/ou condutoras de alto desempenho em transistores de efeito de campo (TFT) do tipo filme fino e outros dispositivos.¹⁻⁸ As estatísticas favoráveis de tais filmes podem fornecer uma rota para sistemas eletrônicos baseados em tubos práticos, eliminando a necessidade de controle preciso sobre as propriedades ou posições de SWNTs individuais. Os filmes podem consistir em qualquer arranjo de tubos, desde redes aleatórias até matrizes

normalmente em coberturas que correspondem a um pouco menos ou um pouco mais do que uma monocamada (apropriado para o controle máximo do portão). Em tais TFTs de rede, as resistências de contato tubo-tubo têm efeitos prejudiciais no transistor geral desempenho. Reduzir ou eliminar esses contatos tubo-tubo pode melhorar o desempenho. Esse objetivo pode ser alcançado projetando os dispositivos de modo que (i) os SWNTs sejam suficientemente longos (comprimento LS) para conectar diretamente os eletrodos de fonte/drenagem (comprimento do canal LC) e (ii) os SWNT sejam configurados em arranjos densos e alinhados que evitar sobreposições tubo-tubo. Gerar matrizes bem alinhadas com cobertura quase monocamada representa um desafio experimental considerável. Alguns métodos promissores dependem do crescimento de deposição de vapor químico guiado por van der Waals favorável e/ou interações de borda de passo entre os tubos e o substrato subjacente (quartzo ou safira).⁹⁻¹¹ Quando implementado com substratos recozidos, concentrações moderadas de catalisador e crescimento otimizado condições, matrizes bem alinhadas em cobertura razoavelmente alta são possíveis.¹² Mesmo nesses casos, no entanto, alguns

* Autores correspondentes. E-mail: jrogers@uiuc.edu; e-mail alam@purdue.edu.

† Esses autores contribuíram igualmente para este trabalho. ‡ Departamento de Física, Universidade de Illinois. § Escola de Engenharia Elétrica e de Computação, Purdue University.

| Departamento de Ciência de Materiais e Nanotecnologia, Bilkent University.

¶ Departamento de Engenharia de Materiais e Ciências, Universidade de Illinois.

Departamento de Química, Universidade de Illinois.

+ Departamento de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade de Illinois.

¶ Instituto Beckman, Universidade de Illinois.

) Laboratório de Pesquisa de Materiais Frederick Seitz, Universidade de Illinois.

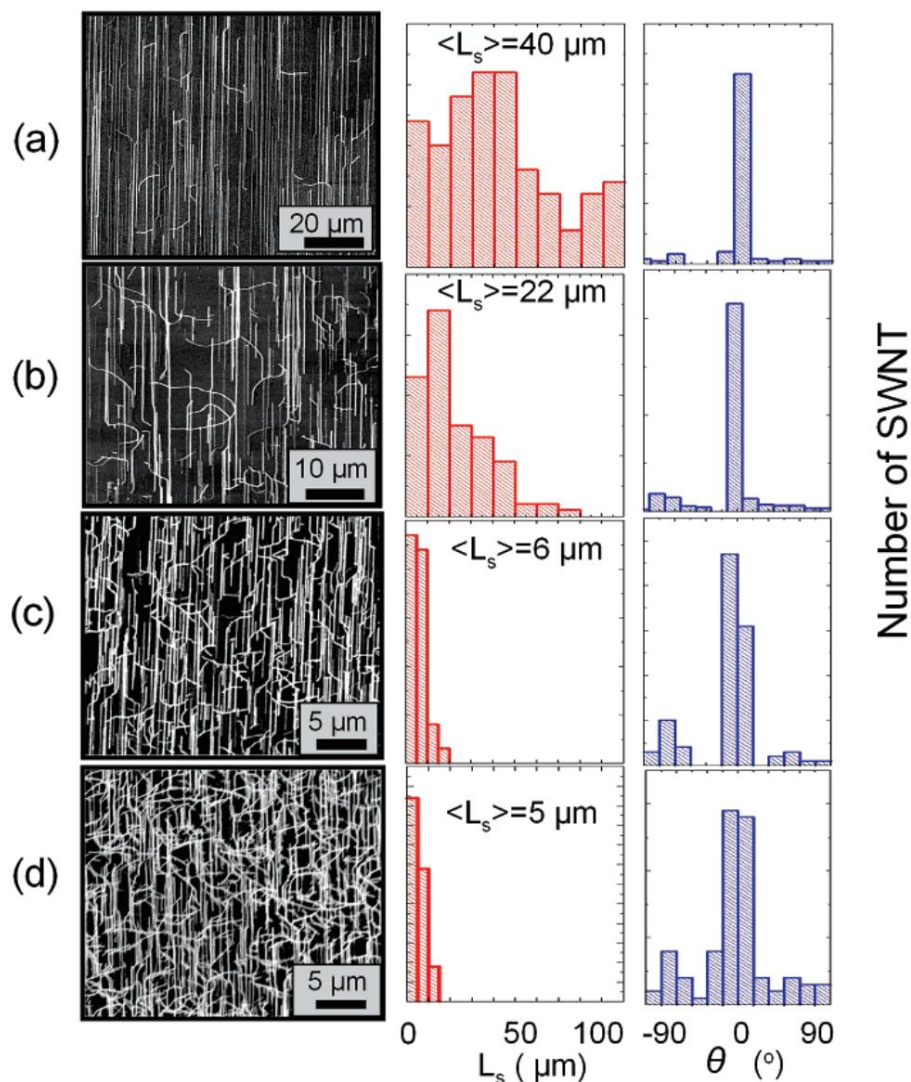


Figura 1. (ad) Micrografias eletrônicas de varredura (SEMs) e informações estatísticas sobre os quatro tipos de filmes de nanotubos de carbono de parede simples estudados. Os filmes variam de casos bem alinhados e de baixa cobertura (a) a casos parcialmente alinhados e de alta cobertura (d). Os gráficos de histograma mostram dados para o comprimento do tubo, L_s e orientação do tubo, θ , determinados a partir da análise de imagem dos SEMs. Os SWNTs em todos os casos têm diâmetros entre 1 e 3 nm.

existe um grau de desalinhamento, que tende a aumentar com o aumento da cobertura do tubo. A influência mesmo de um pequeno número de tubos desalinhados no transporte pode ser significativa, uma vez que tais tubos podem se cruzar e, assim, estabelecer contatos elétricos com muitos outros tubos alinhados.

O conhecimento preditivo da física do transporte percolativo através de arranjos heterogêneos parcialmente alinhados (um terço dos tubos são metálicos), portanto, é um pré-requisito para interpretar e otimizar o desempenho elétrico desses filmes finos. O sistema envolve, em geral, uma combinação de (i) transporte de um eletrodo para outro através de tubos individuais que ligam os eletrodos fonte/drenagem e (ii) transporte do tipo percolação em uma rede de tubos anisotrópicos.

O comprimento e a cobertura dos tubos e a orientação e comprimento do canal do transistor (LC) determinam as contribuições relativas desses dois caminhos para o transporte geral em um dispositivo específico. Os efeitos da anisotropia na percolação através de redes puramente condutivas foram estudados em filmes de metal estruturados¹³ e nanotubos de carbono/compósitos de polímeros.¹⁴ O presente relatório examina um dif

tipo diferente de rede anisotrópica, que envolve percolação modulada por porta e transporte direto em estruturas de transistores. Este problema particular, que é de suma importância para a implementação de SWNTs como camadas ativas em sistemas eletrônicos de filme fino, bem como o caso mais geral de transporte de percolação modulada por porta em redes anisotrópicas heterogêneas (ou seja, uma com elementos metálicos e semicondutores), não foi estudado antes. Os resultados aqui apresentados incluem estudos experimentais e teóricos de transporte e propriedades de escala de transistores que usam filmes submonolayer de SWNTs com graus de alinhamento e cobertura sistematicamente variados, desde filmes bem alinhados de baixa cobertura até filmes parcialmente alinhados de alta cobertura. O bom acordo entre a medição e a teoria valida os principais aspectos do modelo e revela novas rotas para melhorar as propriedades de transporte dos filmes.

A Figura 1 mostra micrografias eletrônicas de varredura (SEMs) de filmes SWNT típicos daqueles estudados aqui. Essas amostras foram cultivadas por deposição de vapor químico convencional em substratos de quartzo cortados ST12 usando catalisadores de ferritina fundidos por rotação.

Antes do crescimento, os wafers de quartzo foram recozidos por 8 h a 900 °C ao ar e limpos com acetona, álcool isopropílico e água deionizada (DI). As condições de recozimento, as concentrações do catalisador e as condições de crescimento determinam a cobertura e o alinhamento dos SWNTs nos filmes resultantes.

Variando esses parâmetros, podemos obter filmes que variam de bem a moderadamente alinhados e de baixo ($\sim 0,1\%$) a alto ($\sim 2\%$), em termos de porcentagem da superfície coberta por SWNTs. Para os casos aqui estudados, utilizamos quatro filmes diferentes (Figura 1) com graus de alinhamento definidos principalmente pelas concentrações do catalisador. Soluções do catalisador (ferritina, Aldrich, diluída em água DI) com concentrações de 0,1, 0,2, 0,76 ou 3,8 mg/mL foram colocadas no substrato de quartzo e, após 1 min, algumas gotas de metanol foram adicionadas. O substrato foi então girado a 3000 rpm por 30 s usando um spin coater, seguido de enxágue completo com metanol. O aquecimento a 900 °C por 10 min oxidou o catalisador.

O resfriamento à temperatura ambiente e o aquecimento a 900 °C em um ambiente de hidrogênio reduziram o catalisador. A purga com hidrogênio a 900 °C por 1 min e a introdução de um fluxo de metano (2500 sccm) e hidrogênio (75 sccm) a 900 °C por 10 min levou ao crescimento de SWNTs. Os diâmetros dos tubos em todos os casos estão entre 1 e 3 nm, conforme determinado pela microscopia de força atômica,⁹ com alguma tendência para tubos de diâmetro maior (ou pequenos feixes) com cobertura crescente. Estudos anteriores de SWNTs desenvolvidos por deposição química de vapor com catalisadores de ferritina indicam que cerca de um terço dos tubos são metálicos e dois terços são semicondutores.¹⁵ A proporção de números de semicondutores para tubos metálicos foi avaliada diretamente pela queima elétrica de um único ou alguns tubos e contando os tubos metálicos e semicondutores individualmente. Os detalhes dos experimentos são fornecidos nas Informações de Apoio. Os gráficos de histograma resumem as distribuições de comprimentos de tubo (LS) e orientações (\tilde{y}), conforme determinado a partir da análise de imagem dos SEMs. As orientações dos tubos geralmente mudam em uma ou ambas as extremidades. Os valores reportados de \tilde{y} correspondem a segmentos de tubos que possuem uma única orientação, conforme observado no campo de visão. Da mesma forma, os valores de LS correspondem aos comprimentos desses segmentos de tubo. Os comprimentos médios dos tubos, \bar{y}_{LS} , foram determinados pela média aritmética dos valores LS medidos; os comprimentos dos filmes 1-4 foram de 40, 22, 6 e 5 μm , respectivamente. O grau de alinhamento pode ser definido em termos de um parâmetro de anisotropia, R , onde $R = L/\bar{L}$ ($\tilde{y}_i = 1/N \sum_i \tilde{y}_i$, $\cos \tilde{y}_i / \tilde{y}_i$) $1/N \sum_i \tilde{y}_i$, $\sin \tilde{y}_i$. Os filmes 1-4 têm $R = 21,4, 6,5, 6,0$ e $2,9$, respectivamente. Esses procedimentos de crescimento produzem fortes correlações entre a cobertura, o comprimento do tubo e o grau de anisotropia. Também observamos que, embora as abordagens apresentadas aqui requeiram substratos de quartzo, as redes anisotrópicas podem ser transferidas para outros substratos, incluindo folhas plásticas finas e flexíveis.¹⁶

Construímos transistores de porta superior nos quais os filmes (filmes 1-4, conforme ilustrado na Figura 1) servem como a camada do semicondutor. A fabricação começou com o crescimento dos filmes em quartzo, seguido da definição dos eletrodos fonte e dreno de Ti/Pd (1 nm/25 nm; depositado por evaporação por feixe de elétrons) por fotolitografia e levantamento. Um elenco giratório

uma camada de epóxi fotocurável (MicroChem, SU8-2) com espessura de $\sim 1,3 \mu\text{m}$ forneceu um dielétrico de porta com constante dielétrica de $\sim 4,0$ e capacitância por unidade de área de $2,8 \text{ nF}/\mu\text{m}^2$. Os estudos por três razões: (1) esses materiais permitem a fabricação simples e de baixo custo de dispositivos com vazamento de porta muito baixo, (2) os polímeros, ao contrário de muitos dos materiais inorgânicos finos de alta capacitância que têm foram explorados em dispositivos de tubo único, não alteram as propriedades eletrônicas dos tubos, e (3) o acoplamento do portão aos tubos pode ser aproximado por um modelo de placas paralelas para a capacitância (ou seja, as separações do tubo do tubo são, na maioria dos casos, pequeno em comparação com a espessura do dielétrico da porta). Dielétricos mais finos são desejáveis para o desempenho do dispositivo, mas não são importantes para os presentes estudos. A fotolitografia e o levantamento definiram um eletrodo de porta no topo deste dielétrico, alinhado ao canal, e também partes sobrepostas dos eletrodos de fonte/drenagem.

Aberturas no dielétrico formadas por padrões fotolitográficos forneciam acesso de sondagem elétrica à fonte e ao dreno. Usamos esses procedimentos para fabricar os transistores com comprimentos de canal de LC) 5, 10, 25, 50 e 100 μm , todos com larguras de $W = 250 \mu\text{m}$. A Figura 2 mostra a geometria do dispositivo. Os canais foram orientados paralelamente ou perpendicularmente à direção preferida para o alinhamento do tubo.

Para cada dispositivo, as correntes entre a fonte e o dreno foram medidas com um viés (V_{sd}) de 0,5 V durante a varredura do gate (V_g) entre -40 V e 40 V. Em todos os casos, a corrente para o gate foi inferior a 100 nA.

Para analisar as características de transporte desses filmes, consideramos o comportamento de escalonamento das correntes “ON” e “OFF”, I_{on} e I_{off} , em função do comprimento do canal LC. A corrente ON é medida em $V_{sd} = 0,5 \text{ V}$ e $V_g = -40 \text{ V}$; a corrente OFF corresponde à corrente mínima observada para a faixa de tensões de porta entre -40 V e 40 V, com $V_{sd} = 0,5 \text{ V}$. (A leve resposta ambipolar dos transistores motiva o uso de tal definição para I_{off} .)

Embora os transistores tenham apresentado alguma histerese, como é típico de dispositivos desse tipo, os valores de corrente, I_{on} e I_{off} , que constituem o foco deste artigo, permanecem robustos, independente da direção ou histórico das tensões aplicadas à porta. A Figura 2e mostra uma resposta típica do dispositivo e a dependência do comprimento do canal. Um total de 80 dispositivos foram medidos para cada um dos filmes 1-4: 40 com o canal ao longo da direção de alinhamento preferencial e 40 com orientações perpendiculares a ele para cinco diferentes comprimentos de canal, LC) 5, 10, 25, 50 e 100 μm .

A Figura 3 ilustra um conjunto representativo de diferentes dispositivos que foram estudados. Os layouts dos tubos possuem níveis correlatos de cobertura, alinhamento e comprimento do tubo, para os procedimentos de crescimento aqui utilizados. (Relatórios recentes descrevem estratégias de crescimento que eliminam algumas dessas correlações.¹⁷) Em baixa cobertura, resultam graus extremamente altos de alinhamentos e longos comprimentos de tubo, levando a muitos tubos que conectam os eletrodos de fonte e dreno, quase sem sobreposições de tubo a tubo. Esta configuração leva a grandes correntes ON, mas também grandes correntes OFF devido à presença dos tubos metálicos. Em alta cobertura, o alinhamento pode ser ruim e os tubos curtos; esta configuração leva à percolação

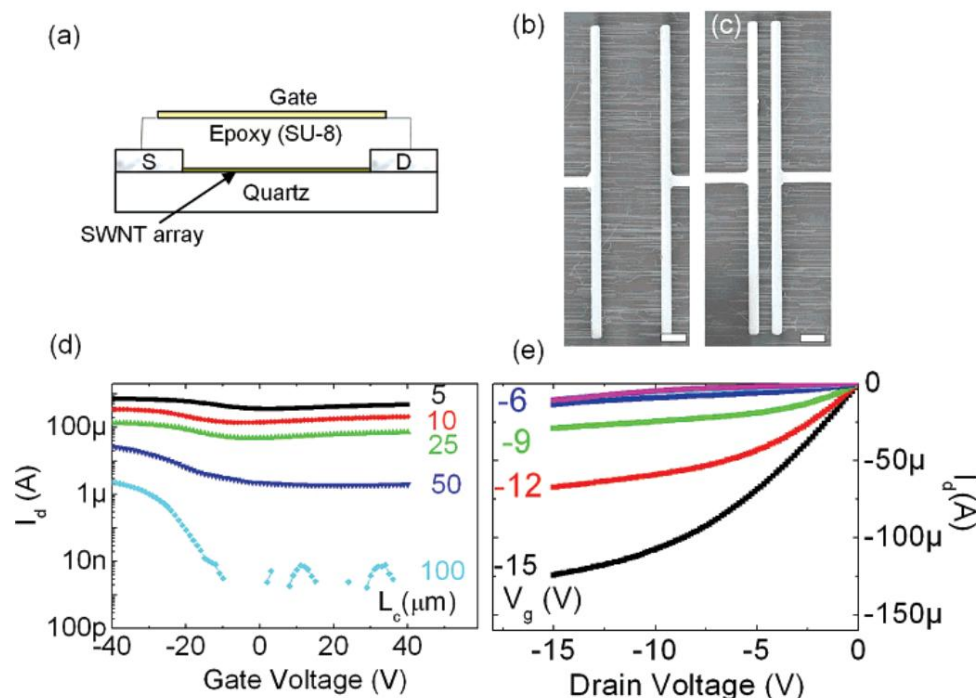


Figura 2. (a) Layout do dispositivo de transistores de filme fino fabricados em SWNT. (b, c) Imagens SEM de eletrodos S/D com SWNTs. A barra de escala é de 10 μm . Dados típicos coletados de dispositivos representativos que revelam propriedades de escala de transporte em função do comprimento do canal do transistor, LC de 5, 10, 25, 50 e 100 μm (d) e características de saída para comprimento do canal de 100 μm (e).

vias de transporte e altas taxas liga/desliga devido à pequena chance de pontes de tubos ou vias de corrente puramente metálicas.

Tipos de considerações semelhantes, mas diferentes, levam a diferentes comportamentos com diferentes orientações de canal. As partes c e d da Figura 3 mostram dispositivos com a mesma cobertura de tubo, mas diferentes orientações de canal. Correntes ON mais baixas e razões liga/desliga mais altas são observadas para orientação perpendicular (Figura 3f) em comparação com a orientação paralela. Medições deste tipo fornecem um meio para quantificar o nível de anisotropia elétrica na rede, em termos da razão das correntes ON medidas nas direções paralela e perpendicular. A Figura 3g mostra a anisotropia de corrente calculada, $A \parallel / A_{\perp}$, avaliada no estado ligado, de casos de rede alinhada, parcialmente alinhada densa e aleatória. A maior anisotropia ocorre, como esperado, nos dispositivos alinhados. O aumento da cobertura do tubo tende a diminuir a anisotropia. Em casos que envolvem algum nível de vias de transporte de percolação, a anisotropia da corrente ON diminui com o aumento do comprimento do canal. O crescimento em rede completamente aleatório, por exemplo, em SiO₂ amorfo, não fornece nenhuma condução anisotrópica.

Uma revisão das características elétricas medidas para redes alinhadas (Figuras 1a e 4a), parcialmente alinhadas (Figuras 1c e 4b) e parcialmente alinhadas densas (Figuras 1d e 4c) mostra que, de forma análoga aos transistores clássicos, I_{on} e I_{off} diminuem com o aumento LC. As inserções correspondentes mostram amostras de redes geradas aleatoriamente. Ao contrário dos transistores clássicos, no entanto, os expoentes de escala (comprimento do canal) de I_{on} e I_{off} são significativamente diferentes.^{7,18} Essa anomalia é destacada na razão de I_{on}/I_{off} (I_{RI}) que, em vez de permanecer constante (como seria esperado para transistores clássicos), aumenta com LC. Além disso, a taxa na qual RI aumenta com LC aumenta com a diminuição

cobertura. Finalmente, antecipa-se que I_{on} e I_{off} se aproximam individualmente de zero para uma rede perfeitamente alinhada como LC f LS, mas notavelmente ambas as correntes permanecem finitas mesmo com LC . LS. Essas três características de transporte contra-intuitivas de tubos alinhados indicam que modelos clássicos baseados em mobilidade "de cima para baixo" não são mais adequados e que um tratamento "de baixo para cima"¹⁸ de transporte baseado em modelos de percolação de varetas é necessário.

Construímos um modelo numérico de stick-percolation para este sistema, populando aleatoriamente uma grade bidimensional (2D) por sticks de comprimento (LS) e orientação (\hat{y}) com função de densidade de probabilidade (PDF) consistente com condições experimentais (Figura 1). Um terço dos tubos gerados são metálicos e os dois terços restantes são semicondutores (informações de suporte) (os resultados não são muito sensíveis à fração precisa de tubos metálicos entre 1/3 e 1/4, consulte as informações de suporte). Uma vez que I_{on} e I_{off} são finitos, as resistências de contato não são importantes e o transporte de resposta linear (V_{sd} pequeno e V_g constante elimina a necessidade de resolver a equação de Poisson) dentro de segmentos de bastões individuais dessa rede anisotrópica de bastões o sistema é bem descrito pela teoria da difusão por deriva.^{7,19-21} A equação de difusão por deriva de baixa polarização, $J \propto \nabla \phi$, quando combinada com a equação de continuidade de corrente, $\nabla \cdot J = 0$, fornece o potencial bidimensional ϕ ao longo da dimensão x (consulte as informações de suporte)

$$d^2 \phi / dx^2 = - \sum_i c_{ij} (i - j) \quad (1)$$

Aqui, s é o comprimento ao longo do tubo e c_{ij} (G_0/G_1) é o coeficiente de transferência de carga adimensional entre os tubos i e

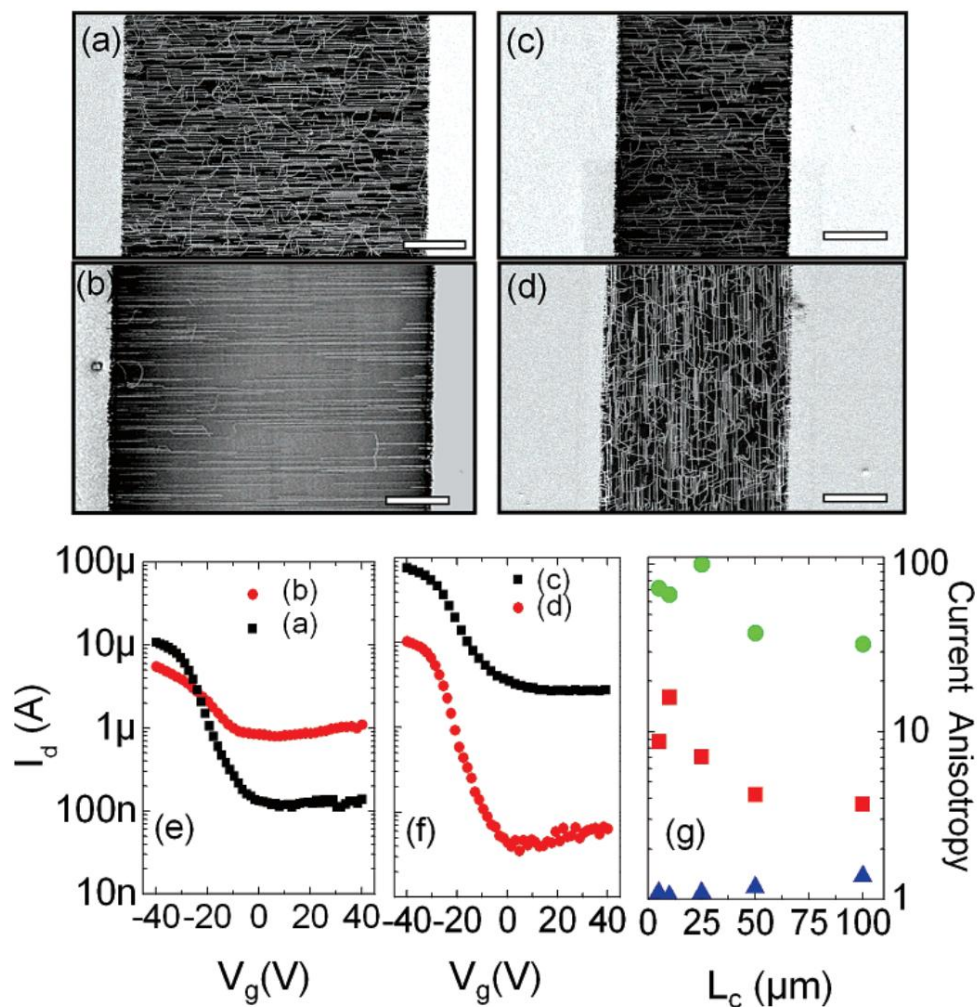


Figura 3. Micrografias eletrônicas de varredura (SEMs) de transistores com comprimentos de canal de 50 μm (a, b) e 25 μm (c, d) com diferentes orientações de canal e graus de alinhamento e cobertura. As barras de escala são 10 μm . (e) Curvas de transferência de dois dispositivos com diferentes coberturas de tubo e mesmo comprimento de canal (L_c) 50 μm . (f) Curvas de transferência de dispositivos com canais orientados paralelamente ($I_{||}$, preto) e perpendiculares (I_{\perp} , vermelho) à direção de alinhamento. (g) Dependência do comprimento do canal da anisotropia da corrente ON ($I_{||}/I_{\perp}$) para rede alinhada (verde), densa parcialmente alinhada (vermelho) e rede aleatória (azul).

j em seu ponto de interseção. G_0 ($0.1 e^2/h$)²² e G_1 ($q\eta\mu/\gamma x$)⁷ são mútuos e autocondutores dos tubos. Aqui, n é a densidade da portadora, μ é a mobilidade e γx é o espaçamento da grade. A rede contém tubos metálicos e semicondutores.

O íon é calculado pela atribuição de $G_1(\text{metal})$ e $G_1(\text{semi})$, enquanto I_{off} é calculado pela configuração de $G_1(\text{semi})$ $10^{-4} \times G_1(\text{metal})$.²³ $G_1(\text{metal})$ é considerado relativamente insensível a V_g . Centenas dessas amostras são construídas para refletir com precisão o PDF de comprimento e distribuição de anisotropia na Figura 1, e a média dessas correntes é comparada com os dados medidos.

Antes de usarmos nosso modelo stick-percolation para interpretar as três características contra-intuitivas da rede anisotrópica discutidas acima e mostradas na Figura 4, vamos primeiro analisar o caso mais simples de dependência da corrente ON em L_c para a rede stick completamente aleatória.⁷ Como é bom Como sabemos, em um clássico condutor de filme 2D a corrente será simplesmente inversamente proporcional a L_c , ou seja, $I_{\text{on}} \propto k/L_c$, que é a lei de Ohm. Aqui, k é uma constante específica do material. No entanto, as redes stick são condutores 2D não clássicos e satisfazem a relação de dimensionamento de tamanho finito^{24,25}

$$I_{\text{on}} \sim \frac{k}{L_c} \left(\frac{L_c}{L_s} \right)^m \quad (2)$$

onde, o expoente atual m é a constante universal que depende apenas da cobertura normalizada (número FSLs de SWNTs por unidade de área e L_s é o comprimento do SWNT) e da anisotropia dos tubos. Por exemplo, para uma rede completamente aleatória²⁴ e com uma cobertura muito maior que o limiar de percolação (FSLs $2.4, 2362/\gamma$),²⁶ a maioria dos sticks da rede estão conectados conforme mostrado na Figura 5a. Portanto, a rede de alta cobertura se comporta como um condutor 2D e $m \rightarrow 1$, ou seja, $I_{\text{on}} \propto k/L_c$ (Figura 5c, os círculos vermelhos são valores experimentais e a linha vermelha é a simulação), que é novamente a lei de Ohm. Mas para uma rede aleatória com cobertura *no/próximo* do limite de percolação (FSLs $\gamma 4,2362/\gamma$), todos os sticks não estão conectados à fonte e ao dreno e existem muitas ilhas.² Esses conjuntos desconectados formam novos caminhos de percolação à medida que L_c é reduzido, aumentando efetivamente a largura do canal e aumentando o expoente de corrente para $m \rightarrow 1,9, 7, 24$ ou seja, $I_{\text{on}} \propto (k/L_s)(L_s/L_c)^{1,9}$. Por exemplo, o

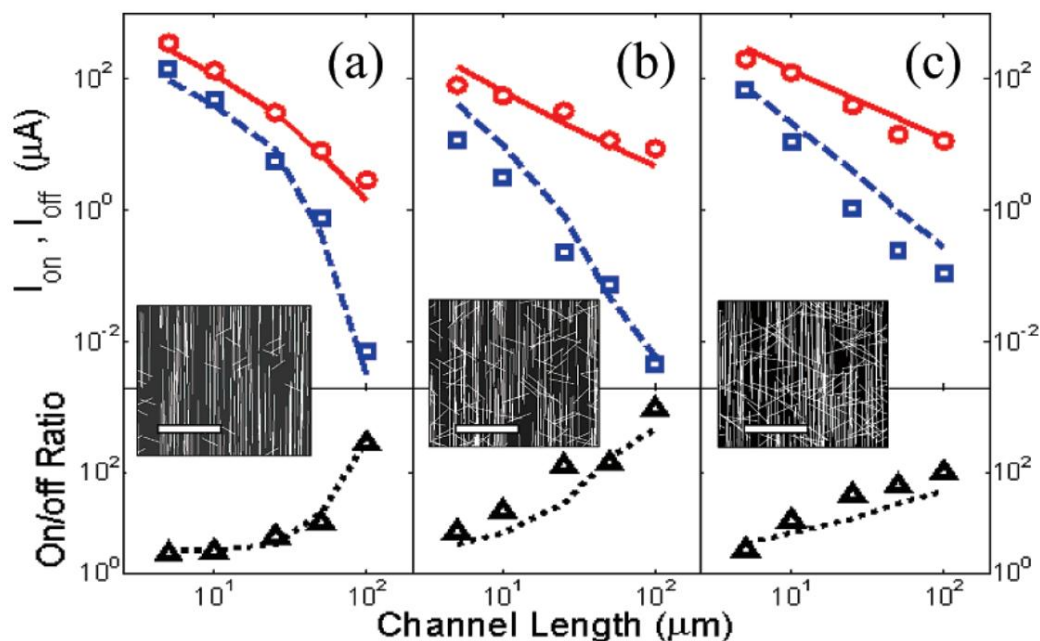


Figura 4. Corrente ON I_{on} , corrente OFF I_{off} e razão liga/desliga para (a) alinhadas, (b) parcialmente alinhadas e (c) redes densas parcialmente alinhadas correspondentes aos painéis a, c e d da Figura 1, respectivamente, onde os símbolos mostram resultados experimentais e as linhas mostram resultados de simulação. Os expoentes atuais, mR (eq 1) para (a), (b) e (c) são adequados para a relação liga/desliga $1,7, 1,53, 1,53$, respectivamente, mostrando as redes simuladas com barra de escala $10 \mu m$.

rede de cobertura intermediária (densidade acima do limiar de percolação, mas ainda baixa em comparação com a rede densa) mostrada na Figura 5b, tem um expoente atual de $m = 1.4$. As linhas pontilhadas mostram os caminhos atuais em cada dispositivo. A escala de corrente ON aparece na Figura 5c (quadrados azuis). A Figura 5d mostra o expoente atual (m) vs cobertura, onde os símbolos representam as duas curvas na Figura 5c. Dispositivos com alta cobertura e longo comprimento de canal ($LC \cdot LS$) se aproximam do limite do dispositivo macroscópico (comportamento ôhmico clássico).^{5,27} Assim, as redes aleatórias e de baixa cobertura (Figura 5a, FLS $2/3$) são cultivadas em SiO_2 (100 nm)/Si onde Si forma um portão traseiro.

A seguir, vejamos o segundo quebra-cabeça da relação liga/desliga: O escalonamento da relação liga/desliga, RI, para redes aleatórias, mostrado na Figura 5e, na cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis), casos fornece insights adicionais. Observe que aproximadamente um terço dos tubos são metálicos e dois terços são semicondutores (informações de suporte). No estado ON, o tubo 2 total (metálico mais de corrente experimental). Seu m não é considerado anteriormente. Por outro lado, a cobertura efetiva da rede no estado OFF é $\sim FLS \cdot 2/3$ (somente tubos metálicos conduzem) com o expoente de corrente sendo m_{off} .

Como m escala inversamente como LC^2 (Figura 5d), seg $< m_{off}$. FLS Como $RI \propto I_{on}/I_{off} \propto (1/LC)^{m_{on}}/(1/LC)^{m_{off}} = (1/LC)^{m_{on}-m_{off}}$, portanto RI aumenta com o expoente $m_{on} - m_{off}$ em função de LC . Além disso, o modelo prevê que o RI vs LC aumenta mais rapidamente para rede de menor cobertura. Isso é uma consequência da mudança rápida do expoente, m , na cobertura mais baixa versus m relativamente constante na cobertura mais alta (compare os círculos vermelhos com os quadrados azuis na Figura 5e).

A análise da corrente ON (I_{on}), corrente OFF (I_{off}) e relação on/off (RI) para redes anisotrópicas (Figura 4) é

qualitativamente semelhante ao das redes aleatórias (Figura 5). De fato, as explicações básicas das duas primeiras características não intuitivas de uma rede anisotrópica, ou seja, (a) escalonamento não clássico da corrente ON e escalonamento da corrente OFF e (b) aumento de RI com LC na Figura 4, são exatamente as mesmas dos recursos mostrados na Figura 5 (discutidos acima). No entanto, *quantitativamente* existem diferenças significativas: primeiro note que as redes anisotrópicas de alta cobertura apresentam expoentes (γ) que são semelhantes à rede aleatória (círculos vermelhos na Figura 4b,c e na Figura 5c). Os resultados são completamente diferentes para os casos de menor cobertura. Devido à compensação entre a cobertura do tubo, o comprimento do tubo e a orientação associada ao processo de crescimento, os expoentes atuais podem mudar drasticamente. O modelo stick percolation descrito acima pode ser empregado para explicar o comportamento dessas redes anisotrópicas e as simulações (linhas) concordam com os experimentos (símbolos) bem como mostrado na Figura 4. Cada ponto de simulação das Figuras 4 e 5 reflete a solução média de ~ 200 amostras estatísticas. Os expoentes atuais para redes alinhadas (Figuras 1a e 4a), parcialmente alinhadas (Figuras 1c e 4b) e densas parcialmente alinhadas (Figuras 1d e 4c) para I_{on} , I_{off} e RI são $\gamma_{1, on} = 4,8, 2,78, 1,53$ e $\gamma_{1, off} = 1,7, -3,1, -1,78, -0,53$, respectivamente. Embora algumas escalas esperadas de expoentes de corrente e saídas de corrente possam ser observadas por meio de comparações entre tipos de dispositivos, cada caso de rede deve ser analisado separadamente devido às correlações entre comprimento do tubo, alinhamento do tubo e cobertura. Para as redes anisotrópicas, a baixa cobertura fornece baixas taxas de ligar/desligar e a alta cobertura fornece taxas de ligar/desligar semelhantes às redes aleatórias. Nos primeiros casos, os tubos de expansão minimam o transporte, de modo que a relação liga/desliga é quase constante (< 10) até o comprimento do canal de $50 \mu m$. A cobertura intermediária do tubo fornece a maior relação liga/desliga. Todos os tipos de redes ren

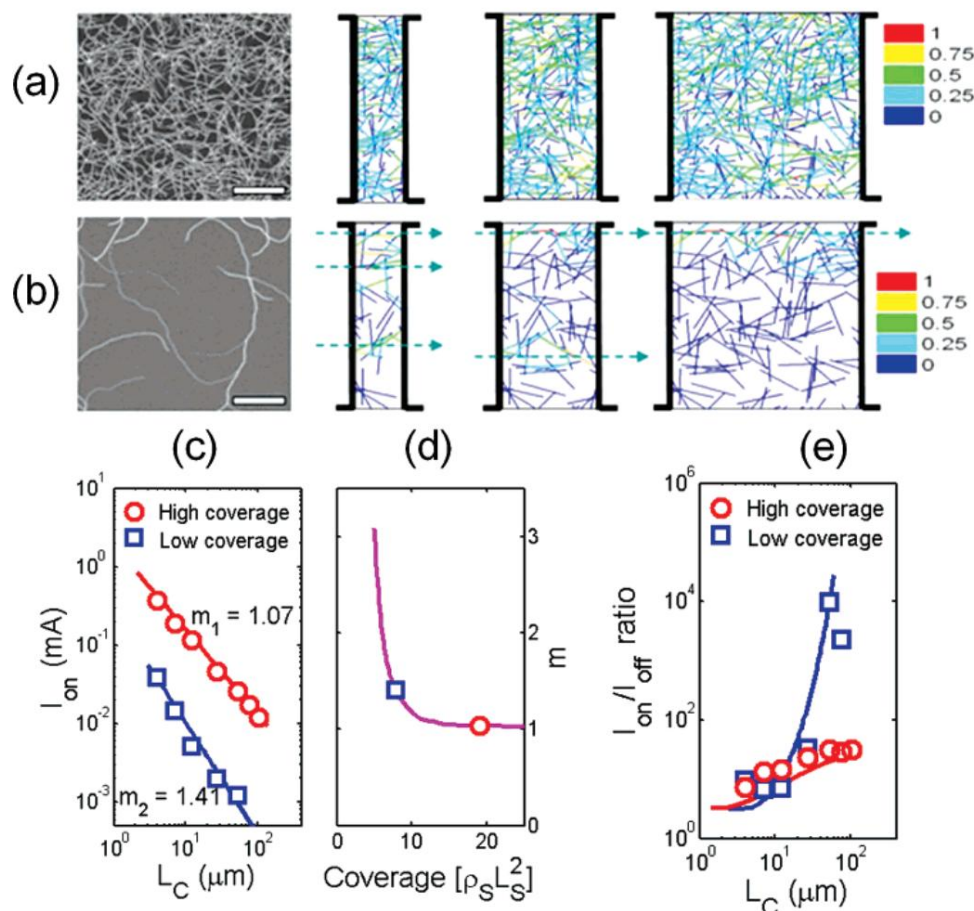


Figura 5. Imagens SEM (barra de escala de 5 μm) e distribuição de corrente normalizada simulada para rede com cobertura alta (a) e baixa (b) para L_C 4, 8, 16 μm, respectivamente. As setas pontilhadas mostram os caminhos atuais. (c) Corrente ON experimental (símbolos) e simulada (linhas) (I_{on}) vs comprimento do canal (L_C) para cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis). (d) Corrente ON simulada (I_{on}) vs comprimento do canal (L_C) para cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis). (e) Relação I_{on}/I_{off} vs comprimento do canal (L_C) para cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis). (f) Relação I_{on}/I_{off} vs comprimento do canal (L_C) para cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis). (g) Relação I_{on}/I_{off} vs cobertura para cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis). (h) Relação I_{on}/I_{off} vs cobertura para cobertura alta (círculos vermelhos) e baixa (quadrados azuis). A taxa de aumento é maior para cobertura menor.

limites inferiores na relação liga/desliga dados por $1 + 2G1(\text{semi})/G1(\text{metal})$ e 3 (assumindo condutância igual no estado LIGADO) como $L_C \rightarrow 0$, onde todos os tubos ligam S/D diretamente independentemente do alinhamento (Figuras 4 e 5e).

A abordagem de stick percolation também destaca a importância do desalinhamento em ditar o desempenho do transistor de canal longo e resolve o terceiro dilema de por que as correntes não caem para zero quando L_C se aproxima de L_S . Na Figura 1a, o grau de desalinhamento parece insignificante.

Se este fosse o caso, I_{on} e I_{off} teriam caído drasticamente como $L_C \rightarrow L_S$, porque o limiar de percolação para um sistema perfeitamente alinhado se aproxima do infinito ($F_{perc} \rightarrow \infty$). No entanto, as correntes I_{on} e I_{off} não mostram mudanças drásticas quando L_C se aproxima de L_S . Isso ocorre porque um número muito pequeno de tubos curtos desalinhados pode ligar os tubos mais longos (de outra forma desconectados) e reduzir drasticamente o F_{perc} a valores finitos. O desalinhamento também reduz as variações na saída de corrente com a orientação do canal em relação à direção preferencial do alinhamento do tubo. No limite de canal longo ($L_C > L_S$), esta anisotropia pode ser extremamente alta, já que a ausência de tubos spanning no caso perfeitamente alinhado resulta em saída de corrente zero (nos estados ON e OFF). Abreviado

canais ($L_C < L_S$), o grau de anisotropia é moderado, com relações de corrente na faixa de ~ 2 para os casos perfeitamente alinhados e isotrópicos.

Uma descoberta relacionada é que nossos resultados implicam que, para transistores com $L_C > L_S$, o alinhamento perfeito não é ideal e, na verdade, transportaria menos corrente do que sistemas ligeiramente não alinhados. Neste caso, a percolação domina e altas taxas liga/desliga são possíveis mesmo com uma população significativa de tubos metálicos. Por outro lado, os transistores de canal curto ($L_C < L_S$), que são necessários para tecnologias de alto desempenho, têm baixas relações liga/desliga, que refletem aproximadamente os números relativos de tubos metálicos e semicondutores. Nesse regime, uma abordagem para remover os efeitos dos tubos metálicos pode ser necessária para produzir dispositivos aceitáveis.^{2,28,29} Essas e outras previsões baseadas nesses modelos fornecem insights sobre métodos para otimizar filmes SWNT para várias aplicações em eletrônica.

Reconhecimento. Agradecemos S. Kumar e Professor J. Y. Murthy pela ajuda na geração de redes aleatórias e ao Professor J.L. Gray pelo simulador de dispositivo 1D "ADEPT". Agradecemos ao professor Moonsub Shim e Taner Ozel por

experimentos micro-Raman. A OY reconhece o apoio financeiro da NanoTam (Bilkent University). Agradecemos também a T. Banks e K. Colravy pela ajuda com o processamento usando as instalações do Laboratório de Pesquisa de Materiais Frederick Seitz. Este material é baseado no trabalho apoiado pela National Science Foundation sob Grant DMI-0328162, Departamento de Energia dos EUA, Divisão de Ciências de Materiais sob o Prêmio No. DEFG02-91ER45439, através do Fred erick Seitz MRL e Centro de Microanálise de Materiais no Universidade de Illinois em Urbana-Champaign, a Rede de Nanotecnologia Computacional e a Fundação Lilly.

Informações de suporte disponíveis: Discussões sobre a determinação da porcentagem de SWNT metálico e semicondutor, derivação do potencial adimensional ao longo do tubo e efeito da variação da proporção do tubo metálico. Este material está disponível gratuitamente na Internet em <http://pubs.acs.org>.

Referências

- (1) Neve, ES; Novak, JP; Campbell, PM; Parque, D. *Appl. Física Tornou-se*. **2003**, 82, 2145-2147.
- (2) Zhou, YX; Gaur, A.; Hur, SH; Kocabas, C.; Meitl, MA; Shim, M.; Rogers, JA *Nano Lett.* **2004**, 4, 2031-2035.
- (3) Kocabas, C.; Meitl, MA; Gaur, A.; Shim, M.; Rogers, J.A. *Nano Lett.* **2004**, 4, 2421-2426.
- (4) Meitl, MA; Zhou, YX; Gaur, A.; Jeon, S.; Usrey, ML; Strano, MS; Rogers, JA *Nano Lett.* **2004**, 4, 1643-1647.
- (5) Hu, L.; Pike, DS; Gruner, G. *Nano Lett.* **2004**, 4, 2513-2517.
- (6) Hur, SH; Kocabas, C.; Gaur, A.; Parque, OO; Shim, M.; Rogers, JA *J. Appl. Física* **2005**, 98, 1143021-1143026.
- (7) Kumar, S.; Murthy, JY; Alam, MA *Phys. Rev. Deixe* **2005**, 95, 0668021-0668024.
- (8) Hur, SH; Khang, DY; Kocabas, C.; Rogers, JA *Appl. Física Tornou-se*. **2004**, 85, 5730-5732.
- (9) Kocabas, C.; Hur, SH; Gaur, A.; Meitl, MA; Shim, M.; Rodgers, JA *Small* **2005**, 1, 1110-1116.
- (10) Ismach, A.; Segev, L.; Wachtel, E.; Joselevich, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 6140-6143.
- (11) Han, S.; Liu, XL; Zhou, CW *J. Am. Chem. Sociedade* **2005**, 127, 5294-5295.
- (12) Kocabas, C.; Shim, M.; Rogers, JA *J. Am. Chem. Sociedade* **2006**, 128, 4540-4541.
- (13) Smith, LN; Lobb, CJ *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 3653-3658.
- (14) Du, FM; Fischer, JE; Winey, KI *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 1214041-1214044.
- (15) Li, YM; Peng, S.; Mann, D.; Cão, J.; Tu, R.; Cho, KJ; Dai, H. *J. J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6968-6971.
- (16) Como, SH; Parque, OO; Rogers, JA *Appl. Física Fácil*. **2005**, 86, 2435021-2435023.
- (17) Kang, SJ; Kocabas, C.; Ozel, T.; Shim, M.; Pimparkar, N.; Alam, MA; Rogers, JA *Nat. Nanotechnol.*, no prelo.
- (18) Pimparkar, N.; Guo, J.; Alam, MA *IEEE Trans. dispositivos eletrônicos*, na imprensa.
- (19) Li, SD; Yu, Z.; Rutherglen, C.; Burke, PJ *Nano Lett.* **2004**, 4, 2003-2007.
- (20) Perebeinos, V.; Tersoff, J.; Avouris, P. *Nano Lett.* **2006**, 6, 205-208.
- (21) Zhou, XJ; Parque, JY; Huang, SM; Liu, J.; McEuen, PL *Phys. Raposa. Fácil*. **2005**, 95, 1468051-1468054.
- (22) Führer, MS; Nygard, J.; Shih, L.; Forero, M.; Yoon, YG; Mazzoni, MSC; Choi, HJ; Ihm, J.; Louie, SG; Zettl, A.; McEuen, PL *Science* **2000**, 288, 494-497.
- (23) Seidel, RV; Graham, AP; Rajasekharan, B.; Unger, E.; Liebau, M.; Duesberg, GS; Kreupl, F.; Hoenlein, W. *J. Appl. Física* **2004**, 96, 6694-6699.
- (24) Pimparkar, N.; Kumar, S.; Cão, Q.; Rogers, JA; Murthy, JY; Alam, MA *Electron DeVice Lett.* **2007**, 28, 157-160.
- (25) Stauffer, D.; Aharony, A. *Introdução à teoria da percolação*; Taylor e Francis: Londres, 1992.
- (26) Pike, GE; Seager, CH *Phys. Rev. B* **1974**, 10, 1421-1434.
- (27) Cao, Q.; Hur, SH; Zhu, ZT; Sun, Y.; Wang, CJ; Meitl, MA; Shim, M.; Rogers, JA *Adv. Mate.* **2006**, 18, 304-309.
- (28) Pimparkar N.; Guo J.; Alam MA *IEDM Tech. Digest* **2005**, 21.5, 541.
- (29) Kumar, S.; Pimparkar, N.; Murthy, JY; Alam, MA *Appl. Física Tornou-se*. **2006**, 88, 123505.

NL062907M