



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Estudo, Construção e Caracterização de Diodos Orgânicos Tipo Schottky.

Olivia Carr

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

Rio Claro (SP)

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Olivia Carr

Estudo, Construção e Caracterização de diodos Orgânicos tipo
Schottky.

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC -
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista - Campus de Rio Claro, como parte
dos requisitos para obtenção do grau de
Bacharelado em Física.

Orientador: Prof. Dante Luis Chinaglia

Rio Claro (SP)

2012

537.622 Carr, Olivia
C312e Estudo, construção e caracterização de diodos orgânicos
tipo Schottky / Olivia Carr. - Rio Claro : [s.n.], 2012
52 f. : il., figs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Dante Luis Chinaglia

1. Semicondutores. 2. Poli-o-metóxianilina. 3. Diodo tipo
Schottky. 4. Nível de dopagem. I. Título.

Olivia Carr

Estudo, Construção e Caracterização de diodos Orgânicos tipo Schottky.

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC
- apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - Campus de Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharelado em Física.

Comissão Examinadora

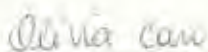
Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (orientador)

Profa. Dra. Deisy Piedade Munhoz

Profa. Dra. Ligya de Moura Walmsley

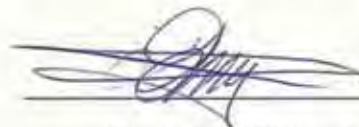
Rio Claro, 07 de Novembro de 2012.

Assinatura do(a) aluno(a)



Olivia Carr

assinatura do(a) orientador(a)



Dante Luis Chinaglia

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus amados pais e a minha avó Lidércia.

Agradecimentos

- A Deus.

- Aos meus pais, Edson e Siomara.

- A minha irmã Joyce.

- Ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia, que propôs o tema deste trabalho e que, além de orientador tornou-se um grande amigo, me incentivando a dar continuidade aos estudos em física.

- Ao Giovani Gozzi, pela ajuda nas medidas e pelas discussões sobre os ajustes das mesmas e também do trabalho.

- Ao Geraldo e Bocaiúva pelo suporte técnico.

- A todos os professores do departamento de Física da Unesp de Rio Claro.

- Aos amigos da graduação Filipe, Marina e Alisson, que além de grandes amigos foram grandes companheiros de estudos.

- Aos amigos Igor, Carlos e Marina pelo suporte no laboratório.

- Ao Alexandre, que me ajudou nos primeiros passos deste trabalho.

- Enfim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS.....	7
LISTA DE SIMBOLOS.....	8
RESUMO.....	10
ABSTRAT.....	11
Capítulo I	
1 INTRODUÇÃO.....	12
Capítulo II	
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1	
Semicondutores.....	14
2.2 Semicondutores Orgânicos.....	16
2.3 Junção Metal-Semicondutor.....	18
2.4 Emissão Schottky.....	21
Capítulo III	
3 MATERIAS	25
3.1 Polímero condutor.....	25
3.1.1 poli(o-metoxianilina) (poma).....	26
3.2 Polímero Isolantes.....	27
3.2.1 Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)).....	27
3.3 Blendas.....	28

Capítulo IV

4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	29
4.1	Preparação das amostras.....	29
4.1.1	Dopagem do polímero condutor POMA.....	29
4.1.2	Preparação da Blenda.....	29
4.1.3	Construção do dispositivo.....	30
4.2	Medidas e equipamentos utilizados para a caracterização dos dispositivos.....	32
4.3	Metodologia de análise dos dados.....	33

Capítulo V

5	RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS.....	36
5.1	Resultados e Análise para amostras do grupo A (Au/POMA/Al).....	37
5.2	Resultados e Análise para amostras do grupo B (Au/POMA/Al).....	41

Capítulo VI

6	CONCLUSÃO.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação convencional das bandas de energia: BV totalmente preenchida e uma banda larga de energia proibida separando-a de BC (isolantes); BV totalmente preenchida e sobrepondo BC (condutor); BV totalmente preenchida e uma banda estreita de energia proibida separando-a BC (semicondutores).....	15
Figura 2.2 – Politereftalato de etileno (PET) – estrutura química do mero de um segmento da cadeia contendo quatro meros, algumas propriedades e um exemplo de aplicação.....	16
Figura 2.3 – Estrutura química e energia da banda proibida do trans-poliacetileno (PA); poli p-vinileno (PPV); poli-etoxi metil hexilóxi-p-fenilenovinileno (MEH-PPV).....	17
Figura 2.4 – Diagrama de bandas de energia para o contato metal-semicondutor. a. Quando metal e semicondutor estão separados. b. Conectados tornando um único sistema. c. Quando δ é pequeno. d. Quando δ torna-se zero.....	19
Figura 2.5 – Barreiras para semicondutores de diferentes tipos de funções trabalhos. Tipo n – a. $q\phi_s < q\phi_m$, contato retificador; b. $q\phi_s > q\phi_m$, contato ôhmico; Tipo p – c. $q\phi_s < q\phi_m$, contato ôhmico; d. $q\phi_s > q\phi_m$, contato retificador.....	20
Figura 2.6 - Abaixamento da barreira devido ao efeito Schottky.....	23
Figura 3.1 – Fórmula estrutural plana da POMA.....	26
Figura 3.2 – Fórmula estrutural plana do P(VDF-TrFE) 70/30. Os índices n_1 e n_2 dão a relação em massa do PVDF e TrFE, respectivamente.....	28
Figura 4.1 - Estufa com exaustão, marca Fanem modelo 315SE.....	30
Figura 4.2 - Evaporadora de metais, modelo Auto 306 Coater do fabricante BOC EDWARDS.....	31
Figura 4.3 - Esquema do dispositivo após a formação do filme e posterior deposição dos eletrodos.....	31
Figura 4.4 – Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC.....	32
Figura 4.5 – Equipamentos usados nas medidas elétricas DC.....	33
Figura 5.1 – Curva I vs.V para diferentes espessuras de filmes. a) Curvas características, b) Curvas para obter a tensão de operação.....	37

Figura 5.2 – Fator de retificação do dispositivo com espessura de 70 μm	40
Figura 5.3 – a) Curvas de J vs. F para amostra de blenda com eletrodos de Au e Al para diferentes condutividades e o correspondente b) Fator de Retificação vs. Campo Elétrico.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Resumo das características das diferentes junções metal semicondutor apresentadas na figura 3.4 a-d.....	21
Tabela 5.1 - Valores ajustados para medidas I vs. V.....	38
Tabela 5.2 – Valores ajustados para medidas J vs. F e o Fator de Retificação (RR).....	42

LISTA DE ABREVIATURAS

DC	Corrente contínua
ddp	Diferença de Potencial
HCl	Ácido Clorídrico
Jvs.F	Curva de Densidade de Corrente x Campo Elétrico
Ivs.V	Curva de Corrente x Tensão
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
LUMO	Orbital Molecular não Ocupado de Menor Energia
MIS	Metal-isolante-semicondutor
NMP	N-Metil -2-Pirrolidona
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
PANI	Polianilina
POMA	Poli(o-metoxianilina)
POMA-TSA	POMA dopada com TSA
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno)
TSA	Ácido p-Tolueno Sulfônico

LISTA DE SIMBOLOS

σ	Orbital ligante da ligação química simples frontal.
π	Orbital de uma ligação dupla.
π^*	Orbital anti-ligante de uma ligação dupla.
k_B	Constante de Boltzmann.
T	Temperatura.
q	Carga do elétron.
ϕ	Diferença de Potencial.
$q \phi_m$	Função trabalho do metal.
$q \phi_s$	Função trabalho do semicondutor.
$q\chi_s$	Afinidade eletrônica do semicondutor.
V_{d0}	Potencial de contato ou difusão para voltagem igual a zero.
w	Largura da região de depleção no semicondutor.
δ	Distância entre metal e o semicondutor.
$q \phi_B$	Altura da barreira.
$q \phi_n$	Diferença de energia entre a energia da banda de condução, E_c e o nível de Fermi.
F	Campo Elétrico.
J_{sm}	Densidade de corrente elétrica semicondutor-metal.
J_{ms}	Densidade de corrente elétrica metal-semicondutor.
V_d	Potencial de difusão.
E_c	Energia da banda de condução.
E_v	Energia de banda de valência.

dn	Densidade de portadores.
E	Energia.
$N(E)$	Densidade de estados.
$F(E)$	Função de distribuição.
h	Constante de Planck.
m^*	Massa efetiva do elétron.
I	Corrente elétrica.
V	Diferença de potencial aplicada.
A^*	Constante de Richardson efetiva.
F_e	Força elétrica de Coulomb.
E_p	Energia potencial.
ϵ_{se}	Permissividade do semicondutor.
$q\phi_{Bi}$	Altura da barreira considerando o efeito de abaixamento.
β_s	Coefficiente de Schottky.
RR	Fator de retificação
σ	Condutividade elétrica.
L	Espessura do filme.
M_{TSA}	Massa do TSA.
M_{POMA}	Massa da POMA.

Resumo

Durante o século XX a eletrônica inorgânica foi amplamente desenvolvida resultando em diversos equipamentos de uso industrial ou doméstico de nosso dia-a-dia. Entretanto, no final do mesmo século foram verificadas propriedades eletrônicas em compostos orgânicos, dando origem ao campo da eletrônica orgânica. Desde então as propriedades físicas de dispositivos elementares, como diodos e transistores orgânicos, vêm sendo estudadas. Neste trabalho estudamos as propriedades de dispositivos de heterojunção fabricados com o polímero semicondutor poli-*o*-metóxianilina (POMA). Os dispositivos contendo eletrodos de Au e Al foram fabricados com material semicondutor com diferentes níveis de dopagem. Verificamos que as heterojunções são retificadoras apenas para dispositivos fabricados com semicondutor com elevado nível de dopagem (com condutividade superior a $1,77 \cdot 10^{-9}$ S/cm), conferindo aos dispositivos características de diodo tipo Schottky. Observou-se comportamento retificador para campos elétricos com baixa magnitude, abaixo do campo de operação (~ 600 V/cm), enquanto que para campo elétrico com magnitude superior à de operação um comportamento I vs. V linear foi obtido. Determinamos que este comportamento ôhmico tem origem no trânsito de lacunas através do volume do material semicondutor. Em dispositivos com o semicondutor fracamente dopado, a resistência elétrica do volume se torna elevada sendo o processo de transporte de cargas dominado pelo volume, para qualquer intensidade de campo elétrico aplicado.

Palavra Chaves: poli-*o*-metóxianilina, diodo tipo Schottky, nível de dopagem.

Abstract

During the twentieth century the inorganic electronics was largely developed being present in various industrial equipment or household use. However, at the end of that century were verified electronic properties in organic compounds, giving rise to the field of organic electronics. Since then, the physical properties of elementary devices such as diodes and organic transistors have been studied. In this work was studied the properties of diode devices fabricated with a semiconductor polymer, the poly-o-methoxyaniline (POMA). Devices containing electrodes of Au and Al were fabricated with semiconductor polymer of different doping levels. We found that the rectifying behavior for the heterojunctions metal/polymer are reached only for high doping level (with conductivity greater than $1,77 \cdot 10^{-9} \text{ S / cm}$), which gives the devices characteristic of a Schottky diode. The rectifying behavior was observed for electric fields of low magnitude, below the operating field ($\sim 600 \text{ V/cm}$), while for electric field greater than 600 V/cm the a linear behavior $I \text{ vs. } V$ was obtained. We determined that this Ohmic behavior arises from the charge transport over the volume of the semiconductor material after the lowering of the metal/semiconductor barrier. In devices with weakly doped semiconductor, the electrical resistance of the volume becomes high and the process of charge transportation is dominated by the volume, for any intensity of the applied electric field.

Key word: poly-o-methoxyaniline, Schottky diode type, doping level.

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da eletrônica evoluiu na primeira metade do século 20, com uso do dispositivo chamado de válvula termoiônica. A partir destes componentes foi construído o primeiro computador eletrônico, Eniac, em 1946 nos EUA. Em 1947 foi inventado o primeiro transistor feito em semicondutor, iniciando uma nova fase no desenvolvimento da eletrônica. A partir da década de 1960, presenciamos uma forte evolução nas tecnologias de semicondutores, onde os dispositivos discretos foram sendo substituídos por circuito integrado (CI), também chamado de chip. Em 2010 foram fabricados chips contendo alguns bilhões de transistores.

A maior parcela do mercado de semicondutores refere-se a CIs eletrônicos. Com base nos mesmos conceitos e plataformas tecnológicas desenvolveram-se dispositivos e circuitos optoeletrônicos (laser, LED, modulador, fotodetector, célula fotovoltaica), fotônicos (guia, chave, modulador), displays, sensores e atuadores, entre outros. Embora essas áreas representem uma parcela menor do mercado total de semicondutores, elas são essenciais, complementam e ampliam o mercado e as aplicações dos sistemas eletrônicos. Alguns exemplos de aplicações de semicondutores que podemos citar são: nos anos de 1950 – comunicação, militar e entretenimento eletrônico (rádio de pilha); anos 1960 – calculadora de mão, computador de terceira geração IBM360; anos 1970 – microprocessador e microcontrolador com inúmeras aplicações, relógio mundial; anos 1980 - PC, jogos eletrônicos, DSP (processamento digital de sinais); anos 2000 – TV digital e 3D, MP3, iPod, e-book readers, iPad, revolução no atendimento médico (Healthcare revolution). Além das tecnologias da informação e comunicação, há várias outras aplicações possíveis aos semicondutores, como por exemplo, na agricultura de precisão, alimentos, RFID (identificação por radiofrequência), transformação de matérias, energia, transporte, nanotecnologia, saúde, medicamentos, robótica entre outros.

Por outro lado, vemos também um grande investimento em tecnologias de semicondutores orgânicos para aplicações optoeletrônicas e eletrônicas. Mesmo sendo pouco competitiva em termos de desenvolvimento e integração, se comparada a atual eletrônica inorgânica, a eletrônica orgânica apresenta vantagens em termos de custo e possibilidades de aplicações específicas, como por exemplo, RFID (identificação por radiofrequência), controle e endereçamento de pixels em displays, iluminação OLED e células fotovoltaicas.

A eletrônica orgânica nasceu no final de década de 1970 com a descoberta de macromoléculas orgânicas (polímeros) semicondutoras, que quando dopadas são capazes de conduzir eletricidade. A partir daí tornou possível a fabricação de componentes eletrônicos orgânicos, que agregam às suas propriedades uma espessura ultrafina, flexibilidade e transparência, além de processamento de maneira mais simples e menos custosa. Atualmente alguns componentes de eletrônica orgânica são fabricados pela técnica de impressão gráfica *roll-to-roll*, utilizada na impressão de revistas e jornais, por exemplo. Essa técnica de produção em série é muito mais simples e barata do que a utilizada no processamento de semicondutores inorgânicos, onde se emprega vácuo e tratamentos térmicos com pressão e atmosfera específica. Desta forma, os circuitos e dispositivos eletrônicos orgânicos podem ser fabricados ao custo de um produto descartável [1].

Neste trabalho estudamos as propriedades de diodos tipo Schottky fabricados com o polímero semicondutor poli-*o*-metóxianilina (POMA). Estes diodos foram fabricados com eletrodos de ouro (Au) e alumínio (Al), sendo a condutividade elétrica do material semicondutor variada pela dopagem. Verificamos que o fator de retificação destes diodos depende do grau de dopagem embora a magnitude das barreiras de potencial de interface dos diodos não se altere com a dopagem. No entanto, a medida que a condutividade elétrica material semicondutor é diminuída, a resistência de volume supera a de injeção de portadores e assim, o dispositivo perde a característica de retificação.

Capítulo II

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tem por objetivo a descrição dos fundamentos teóricos empregados na análise dos dados que obtivemos de diodos de POMA. Na seção 2.1 descreveremos a estrutura eletrônica de um semicondutor, assim como as propriedades elétricas destes materiais. Na seção 2.2 introduziremos a categoria dos semicondutores orgânicos, na seção 2.3 descreveremos as propriedades de uma junção metal-semicondutor e na seção 2.4 descreveremos a teoria de injeção Schottky.

2.1 Semicondutores

Os materiais semicondutores são estruturas cristalinas formadas por ligações covalentes. No caso dois materiais inorgânicos são estruturas tridimensionais formadas por materiais como silício (Si) e germânio (Ge), por exemplo. No caso dos orgânicos, são estruturas unidimensionais formadas pelo carbono (C). Quando as ligações químicas são estabelecidas para a formação destes materiais os orbitais atômicos são superpostos, e como consequência, ocorre a formação de novos orbitais. Quando se considera um sistema de N átomos de uma dada espécie, cada orbital de um desses átomos dá origem a N novos orbitais, formando um conjunto de N níveis de energias muito próximas, a este arranjo energético dá-se o nome de banda de energia. Se considerarmos que um sólido contém algo como 10^{23} átomos/mol e uma banda de energia de 1eV, veremos que a diferença de energias entre os níveis da banda são muito próximos, constituindo uma banda de energias praticamente contínua [2].

Estas bandas podem estar ou não totalmente ocupadas por elétrons, e caso se aplique ao sólido um campo elétrico, os elétrons vão adquirir mobilidade somente se existirem níveis disponíveis não ocupados dentro da banda. Se não existir níveis desocupados, o elétron não apresentará mobilidade e o sólido comportar-se-á como um isolante de eletricidade. Caso a banda de energia do sólido esteja parcialmente preenchida, então os elétrons apresentam mobilidade e o material será um condutor de eletricidade.

Os semicondutores intrínsecos são materiais que possuem duas bandas de energia, uma delas completamente preenchida (banda de valência) e outra completamente vazia (banda de condução) separada por uma banda de energia quanticamente proibida, como mostra a figura 2.1. Para temperaturas acima do zero absoluto é possível que alguns elétrons ganhem energia térmica suficiente para saltar da banda de valência para a banda de condução, criando buracos (portadores de carga positiva) na banda de valência e portadores negativos (elétrons) na banda de condução. Deste modo, os portadores de carga em ambas as bandas adquirem mobilidade e o material passa a conduzir eletricidade. A probabilidade de isto ocorrer aumenta com o aumento da temperatura e depende fortemente da largura da banda proibida.

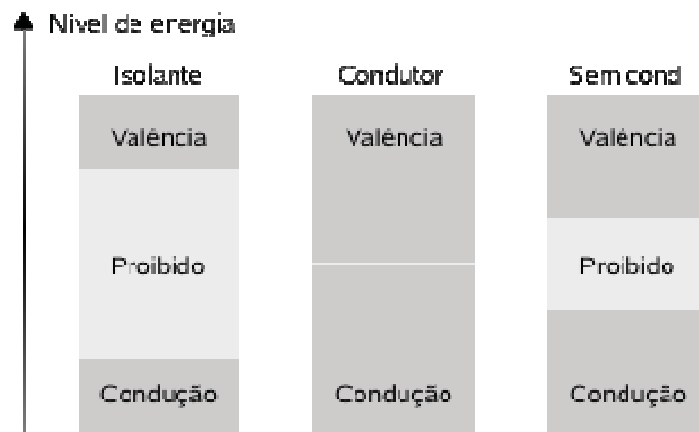


Figura 2.1 – Representação convencional das bandas de energia: BV totalmente preenchida e uma banda larga de energia proibida separando-a de BC (isolantes); BV totalmente preenchida e sobrepondo BC (condutor); BV totalmente preenchida e uma banda estreita de energia proibida separando-a BC (semicondutores).

As substâncias nas quais a largura da banda proibida é pequena são chamadas de *semicondutores*. O silício é um exemplo típico, um sólido covalente, com estrutura cristalina semelhante ao diamante, mas com uma banda proibida de somente 1 eV de largura. No diamante, o intervalo de energia entre as bandas de condução e valência é de cerca de 5,5 eV. Isso explica o fato de que o diamante é um isolante mesmo a temperaturas relativamente altas. Em temperatura ambiente a energia térmica é $k_B T \sim 0,026$ eV, sendo uma fração pequena da energia de gap de um semicondutor, contudo um número apreciável de elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução. Como existem

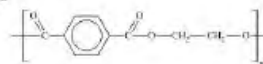
muitos estados vazios na banda de condução, um pequeno potencial elétrico aplicado pode facilmente mover esses elétrons, resultando em uma corrente elétrica moderada.

Quando um semicondutor é dopado com impurezas, ele passa a ser nomeado como semicondutor extrínseco. A principal característica elétrica destes materiais é a alta condutividade elétrica. Quando dopado com impureza, que possui cinco elétrons de valência, o átomo de impureza forma ligações covalentes com os quatro vizinhos da rede de Silício. O quinto elétron, não ligante, que apresenta baixa energia de ionização, pode ser facilmente excitado para a banda de condução da rede de Si a temperaturas moderadas, se tornando um elétron de condução. Este átomo de impureza recebe o nome de doador, e o semicondutor recebe o nome de semicondutor dopado tipo-n. Por outro lado, quando dopado com um átomo de impureza com três elétrons na camada de valência, o semicondutor apresenta ausência de um dos elétrons ligantes da rede de Silício. Esta ausência de ligação é interpretada como um buraco de carga positiva, que é gerado na banda de valência do semicondutor. Este tipo de material recebe o nome de semicondutor tipo-p, e a impureza adicionada recebe o nome de aceitadora. [3]

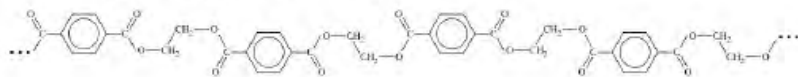
2.2 Semicondutores orgânicos.

politereftalato de etileno PET

mero



segmento da cadeia polimérica



exemplo de aplicação

PROPRIEDADES:

Temperatura de transição vítrea: $T_g \sim 75^\circ\text{C}$
 Módulo de Young: $\sim 30.000\text{ MPa}$
 Limite elástico: 50 - 150 %
 Isolante elétrico



Figura 2.2 – Politereftalato de etileno (PET) – estrutura química do mero de um segmento da cadeia contendo quatro meros, algumas propriedades e um exemplo de aplicação.

Polímeros são compostos de cadeias moleculares muito grandes contendo um ou mais tipos de unidades que se repetem, chamadas de unidades monoméricas. Como exemplo, apresentamos na Figura 2.2, a estrutura de uma unidade monomérica que se repete n vezes. Idealmente, as cadeias poliméricas são arranjos cristalinos unidimensionais e a estrutura eletrônica de uma molécula polimérica é análoga a de um cristal 1D. Um material polimérico é composto por muitas dessas moléculas organizadas de forma predominantemente amorfa. Desta maneira, a analogia com os cristais fica reduzida à molécula polimérica e não se estende ao material polimérico como um todo.

Já as ligações químicas que ocorrem para formar as cadeias principais das moléculas resultam da superposição de orbitais atômicos de átomos de carbono. Para que não haja violação do princípio de exclusão de Pauli, as energias dos orbitais moleculares formados são ligeiramente distintas umas das outras, como na descrição quântica da ligação química proposta por Feynmann [4]. Devido aos desdobramentos energéticos, há formação de uma banda de energia nas moléculas analogamente ao que ocorre nos materiais inorgânicos.

Os polímeros conjugados apresentam alternância entre ligações duplas, π , e ligações simples, σ , as quais apresentam diferentes comprimentos. As duplas ligações π resultam em dois orbitais moleculares: um ligante (π) completamente ocupado e outro antiligante (π^*) completamente vazio para cada célula unitária do cristal 1D. Respectivamente, estes orbitais são chamados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Há a possibilidade de elétrons poderem se movimentar por estes orbitais, que possuem diferenças de energia 1,5 e 4,0 eV [5]. No cristal 1D formado por um arranjo de tais células dimerizadas – contendo dois átomos de carbono duplamente ligados - há formação de uma banda de energia completamente preenchida (banda de valência) para orbitais ligantes e outra para os orbitais antiligantes, completamente vazia (banda de condução). As bandas de energia citadas são separadas por uma banda proibida com energia da ordem de eV, conferindo propriedades semicondutoras a essas moléculas. Na Figura 2.3 apresentamos a estrutura química de alguns polímeros conjugados e o diagrama de energia correspondente à molécula.

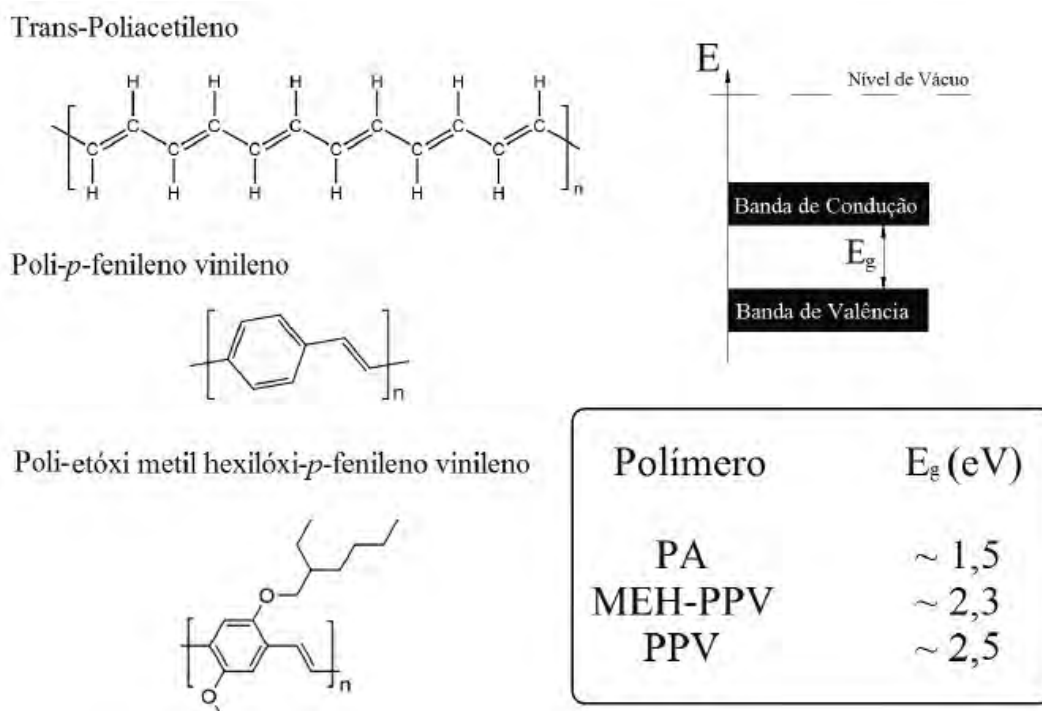


Figura 2.3 – Estrutura química e energia da banda proibida do trans-poliacetileno (PA); poli-*p*-fenileno vinileno (PPV); poli-etóxi metil hexilóxi-*p*-fenileno vinileno (MEH-PPV).

A estrutura eletrônica dos semicondutores orgânicos está fortemente associada aos orbitais moleculares das cadeias orgânicas. Neste caso há de se evidenciar dois orbitais moleculares como os mais relevantes, o orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) – mais energético orbital molecular ocupado – e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) – menos energético orbital molecular desocupado. Que são correspondentes ao limite superior da banda de condução e inferior da banda de valência, respectivamente[6].

Estudamos diodos fabricados a partir da poli(o-metoxianilina) (POMA) que é um polímero semicondutor, cristal unidimensional. Contudo, as propriedades dos materiais formados por estas moléculas sofrem influência do ordenamento das moléculas, que em geral é desordenado [7]. Neste Trabalho de Conclusão de Curso nos propusemos construir os diodos orgânicos (POMA) e estudar as propriedades elétricas. Estudamos a relação entre a condutividade elétrica do semicondutor orgânico, com diferentes graus de dopagem química e

as propriedades elétricas dos diodos. Em outras palavras, estudamos como as características de diodos de POMA variam ao decorrer da transição do material semicondutor para condutor, a partir da variação da dopagem. Deste modo, o processo estudado é do tipo intramolecular, embora as propriedades aferidas sejam macroscópicas.

2.3 Junção Metal-Semicondutor

A formação da junção metal-semicondutor é o contato físico de um metal com um semicondutor. Do ponto de vista eletrônico, esta junção estabelece contato elétrico entre o metal com nível de Fermi característico e o semicondutor. Em geral o nível de Fermi do metal encontra-se em energia distinta dos limites da banda de energia do semicondutor, ocorrendo assim, a formação de uma barreira de potencial na interface metal-semicondutor. Estas barreiras de potencial se opõem a injeção (ejeção) de portadores eletrônicos para a (da) banda de condução (valência) do semicondutor. Além disso, quando o nível de Fermi do metal não ajusta o do semicondutor ocorre à transferência de cargas eletrônicas a fim de estabelecer alinhamento dos níveis de Fermi de todo o sistema. Na figura 2.4 este processo é ilustrado a partir da junção de um metal com um semicondutor tipo-n.

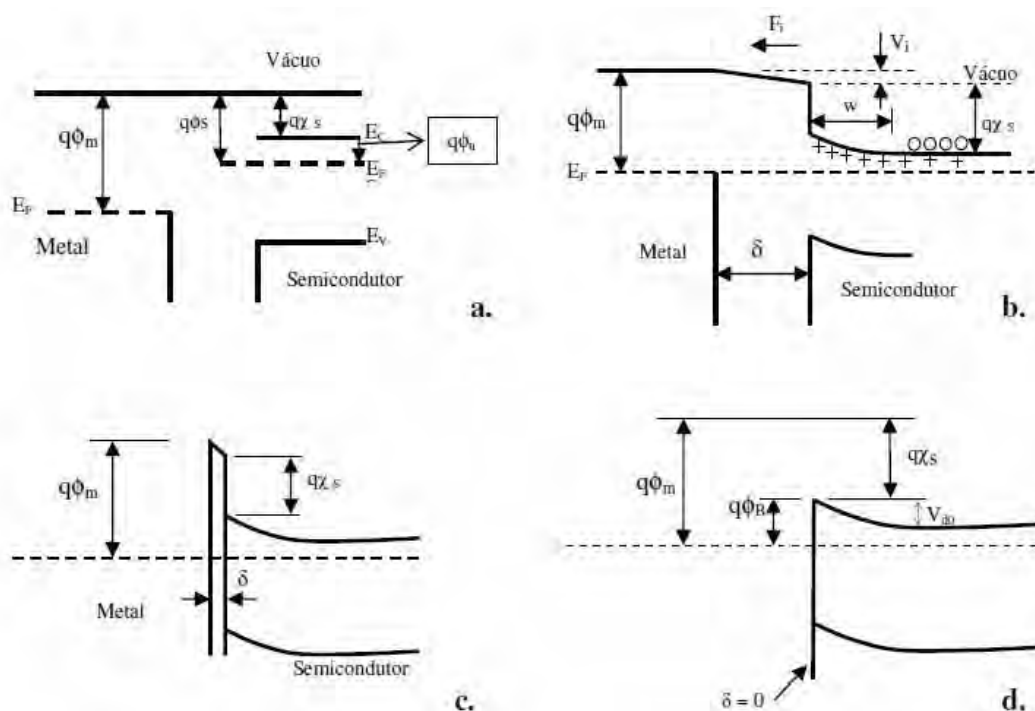


Figura 2.4 – Diagrama de bandas de energia para o contato metal-semicondutor. a. Quando metal e semicondutor estão separados. b. Conectados formando um único sistema. c. Quando δ é pequeno. d. Quando δ torna-se zero.

Nesta figura a função trabalho (ϕ_m) é obtida pela diferença de energia entre o nível de vácuo e o nível de Fermi do metal. No semicondutor χ_s é a afinidade eletrônica, ela é medida a partir do limite da banda de condução até o nível de vácuo e ϕ_s é a função trabalho do semicondutor. Quando se faz a diferença entre as duas funções trabalhos $q(\phi_m - \phi_s)$ obtém-se qV_{d0} , sendo que V_{d0} é chamado de potencial de contato ou potencial de difusão para voltagem igual a zero, que surge devido a difusão de cargas na interface. Com a difusão, uma carga negativa se acumula na superfície do metal, sendo esta equilibrada por uma carga positiva no semicondutor. Essa separação de cargas faz surgir um campo elétrico F_i na interface δ dos sólidos dirigidos da direita para esquerda. Embora esta deflexão das bandas de energia ocorra por decorrência da junção, a barreira de potencial de interface $q\phi_B$ não é alterada e segue a relação:

$$q\phi_B = q(\phi_m - \chi_s) \quad \text{Para injeção eletrônica} \quad (2.1-a)$$

$$q\phi_B = q(\chi_i - \phi_m) \quad \text{Para injeção de lacunas} \quad (2.1-b)$$

onde χ_i é o potencial de ionização do semicondutor.

A equação (2.1) é normalmente atribuída a Schottky, mas ela foi determinada primeiro por Mott (1938) [8]. No entanto a forma da barreira de potencial de interface também é relevante para o processo de injeção de cargas. Assim, no modelo proposto por Schottky e elaborado por Schottky e Spence, é suposto que a distribuição de cargas no semicondutor nas proximidades do metal é homogênea, resultando em um potencial eletrostático cresce com o quadrado da distância. O resultado deste fenômeno é a formação de uma barreira parabólica conhecida como barreira Schottky, com magnitude descrita pela equação (2.1).

As barreiras de potencial de interface se contrapõem à injeção de portadores eletrônicos no semicondutor. Sendo assim, a corrente elétrica que flui por uma junção metal

semicondutor pode ser controlada pela magnitude da barreira de potencial de interface. A figura 2.5 apresenta os diagramas de energias dos diferentes tipos de junção metal-semicondutor e os caracteriza como ôhmico ou retificador, que permite o fluxo de portadores eletrônicos e que se opõe ao fluxo de portadores respectivamente.

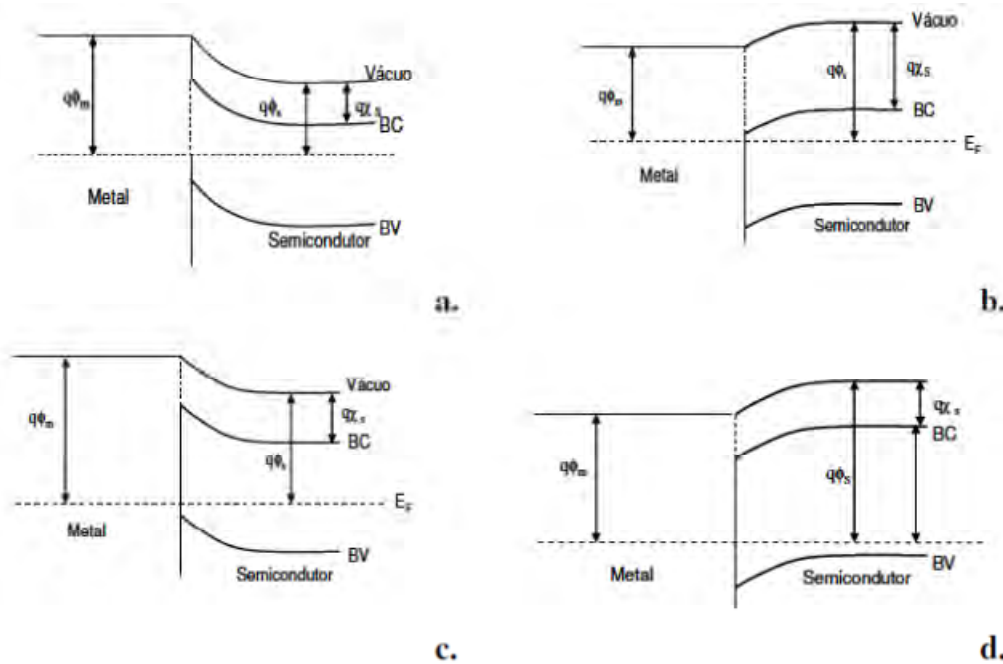


Figura 2.5 – Barreiras para semicondutores de diferentes tipos e funções trabalhos. Tipo n – a. $q\phi_s < q\phi_m$, contato retificador; b. $q\phi_s > q\phi_m$, contato ôhmico; Tipo p – c. $q\phi_s < q\phi_m$, contato ôhmico; d. $q\phi_s > q\phi_m$, contato retificador.

Na Tabela 2.1 apresentamos as principais características das junções metal-semicondutor apresentadas na Figura 2.5. A regra geral para a injeção de portadores eletrônicos através destas barreiras de potencial estabelece injeção mais intensa para menores barreiras de potencial de interface, as quais são descritas pela equação (2.1).

Tabela 2.1 – Resumo das características das diferentes junções metal-semicondutor apresentadas na figura 2.5 a-d.

Figura 2.5	Semicondutor		ϕ_B	Tipo de contato
a.	Tipo-n	$q\phi_s < q\phi_m$	Elevada	Retificador
b.	Tipo-n	$q\phi_s > q\phi_m$	Pequena	Ôhmico
c.	Tipo-p	$q\phi_s < q\phi_m$	Pequena	Ôhmico
d.	Tipo-p	$q\phi_s > q\phi_m$	Elevada	Retificador

Na Tabela 2.1 apresentamos as condições em que o metal injeta portadores de cargas no semicondutor, elétrons no semicondutor tipo-n, e lacunas no tipo-p. Contudo, a injeção de portadores eletrônicos a partir do semicondutor para os eletrodos também é possível. A característica de retificador ou ôhmico, neste caso, é oposta a apresentada na tabela 2.1 para os mesmos casos apresentados na figura 3.2. Em outras palavras, uma junção metal semicondutor se comporta como injetora ou não dependendo do sentido da corrente elétrica. Com base nesta característica é proposto o diodo de junção metal-semicondutor.

2.4 Emissão Schottky

O processo de injeção Schottky [9] é um processo similar ao de emissão Termiônica, no qual a injeção de portadores eletrônicos é termicamente estimulada. Considerando a condição em que a barreira de potencial de interface é muito mais intensa do que a energia térmica (0,026 eV para temperatura ambiente) a distribuição de portadores eletrônicos em função de sua energia pode ser descrita pela distribuição de Boltzmann, como mostra a equação (2.2) . Em geral, esta condição é observada na prática em junções metal-

semicondutora, uma vez que as barreiras de potencial de interface apresentam magnitudes superiores a décimos de eV.

$$Z(T) = \sum_i g_i e^{E_i/k_B T} \quad (2.2)$$

Onde $Z(T)$ é a função de partição, g_i é a degeneração ou número de estados tendo energia E_i , T é temperatura e k_B constante de Boltzmann.

Esta distribuição de energias considera os efeitos da temperatura na distribuição eletrônica dos materiais. A energia térmica presente nestes sistemas, quando em temperaturas superiores a 0 K, conferem aos elétrons a probabilidade de assumir valores energéticos superiores ao do nível de Fermi. Neste caso uma fração dos elétrons contidos em um metal podem, em uma junção metal semicondutor, possuir energia térmica suficiente para vencer as barreiras de potencial de interface. Segundo esta distribuição dos portadores de carga eletrônicos, em função de sua energia, existe uma fração do total destes portadores que se encontram termicamente ativados com energia que supera a barreira de potencial de interface. Esta fração de portadores não enfrenta nenhum obstáculo durante a passagem pela interface metal-semicondutor, e deste modo, ocorre fluxo de portadores de carga através da junção. Esta teoria, da emissão termoiônica, que foi desenvolvida por Richardson [10], descreve que a densidade de corrente elétrica que flui pela junção é dada pela equação (2.3).

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Sendo $q\phi_B$ a altura da barreira sem campo da carga imagem.

Nesta equação o termo exponencial está relacionado à distribuição de Boltzmann e estabelece a fração de portadores eletrônicos que possuem energia suficiente para superar a

barreira de potencial de interface. Deste modo, este termo não supera a unidade em nenhuma condição. Além de retornar menores valores quanto maior for a magnitude da barreira de potencial de interface. Em outras palavras, junções com barreiras de potencial com magnitude elevada são retificadoras e com magnitude pequena tendem a ser ôhmicas, como obtivemos da análise qualitativa apresentada na figura 2.3 e tabela 2.1.

O modelo de Richardson-Schottky trata de uma derivação do modelo de Richardson, a qual leva em consideração o abaixamento da barreira de potencial de interface causada pela combinação dos efeitos da carga imagem e campo elétrico. Do princípio da carga imagem sabemos que quando um elétron está próximo a um plano metálico, a uma distância x do plano, uma carga positiva será induzida na superfície do metal. Logo existe uma força de atração coulombiana entre estes portadores com cargas opostas, entre o elétron e a carga positiva induzida na superfície do metal, situada em $-x$. A carga positiva induzida é denominada como carga imagem [9]. Assim, um elétron colocado a distância x da superfície de metal experimenta uma força atrativa dada por [11]:

$$F_e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_{se}(2x)^2} = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x^2} \quad (2.4)$$

Onde ϵ_{se} é a permissividade do semicondutor.

Integrando a força com relação a distância obtém-se a energia potencial do elétron como descreve a equação (2.5):

$$E_p = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} \quad (2.5)$$

A Figura 2.6 apresenta um esquema da barreira de potencial de interface considerando o efeito da carga imagem e de um campo elétrico, que é externamente aplicado ao sistema. Nesta figura pode-se verificar um efeito de abaixamento da barreira, que tem origem nos efeitos combinados do campo elétrico e carga imagem.

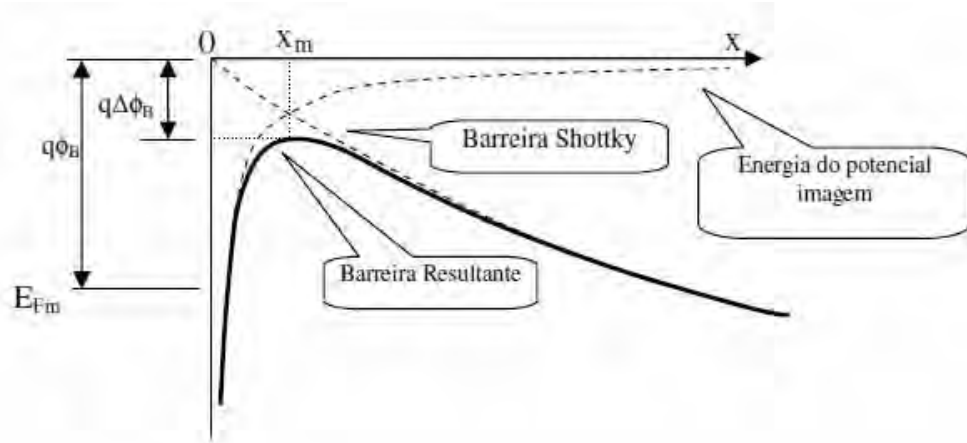


Figura 2.6 – Abaixamento da barreira devido ao efeito Schottky.

Considerando o abaixamento da barreira causado pela carga imagem, e a altura da barreira passa a ser:

$$q\phi_{Bi} = q(\phi_m - \chi_s) - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} \quad (2.6)$$

Onde $q(\phi_m - \chi_s)$ é a altura da barreira desprezando o efeito da carga imagem. Considerando também o abaixamento da barreira devido a aplicação do campo elétrico uniforme F , a nova altura da barreira passa a ser:

$$q\phi_{Bi} = q(\phi_m - \chi_s) - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} - qFx \quad (2.7)$$

A equação (2.7) apresenta um máximo em:

$$x_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon_{se}F} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Tomando $q\phi_{Bi}(x_m)$ se obtém a altura da barreira considerando os efeitos da carga imagem e do campo elétrico. Fazendo então a diferença entre a altura da barreira $q\phi_B$, onde não são considerados esse efeitos, com $q\phi_{Bi}(x_m)$, pode-se determinar o abaixamento da

barreira $q\Delta\phi_B$, que ocorre devido a interação do campo aplicado com o potencial da carga imagem.

$$q\Delta\phi_{Bi} = q\phi_B - q\phi_{Bi}(x_m) \quad (2.9)$$

A equação (2.9) resulta em:

$$q\Delta\phi_B = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} F^{1/2} \quad (2.10)$$

Considerando $(q^3/4\pi\epsilon_{se})^{1/2} = \beta_s$, coeficiente de Schottky, a equação (2.10) se torna:

$$q\Delta\phi_B = \beta_s F^{1/2} \quad (2.11)$$

Dessa forma a altura da barreira passa a ser:

$$q\phi_{Bi} = q\phi_B - \beta_s F^{1/2} \quad (2.12)$$

Levando em consideração o abaixamento da barreira, a equação (2.3) pode ser reescrita como:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T} + \frac{\beta_s F^{1/2}}{k_B T} \right) \quad (2.13)$$

A equação (2.13) é chamada de equação de Richardson-Schottky.

Capítulo III

3 MATERIAIS

Neste capítulo diferenciaremos um polímero condutor de um polímero isolante nas seções 3.1 e 3.2, respectivamente. Descreveremos os materiais usados para confecção do diodo, como a POMA e P(VDF-TrFE) nas seções 3.1.1 e 3.2., respectivamente e por fim na seção 3.3 discutiremos a junção de um polímero condutor e um isolante.

3.1 Polímero Condutor

A descoberta de polímeros condutores e semicondutores têm despertado grande interesse científico. Essa nova classe de condutores orgânicos é conhecida metais sintéticos, que unem as vantagens de um processamento em solução, tecnicamente simples, com o emprego de materiais com alta condutividade, próxima à de um metal. Deste modo o interesse científico está fortemente atrelado às vantagens tecnológicas dos materiais eletrônicos poliméricos. Os polímeros condutores tem se destacado na revolução tecnológica e científica. Dando novas perspectivas na microeletrônica, principalmente na melhoria da confiabilidade, simplificação na manufatura e redução das perdas operacionais em relação aos equipamentos existentes. Com certeza, as características desses materiais são devidas as sua versatilidade e ao baixo custo em relação aos materiais eletrônicos inorgânicos. Os polímeros possuem um vasto campo de aplicação, sendo utilizados em eletrodos de baterias recarregáveis, capacitores, proteção anti-corrosiva, diodos emissores de luz, radares, sensores, transistores, células solares e etc.

O desenvolvimento do primeiro polímero semiconductor intrínseco ocorreu em 1978, por Chiang et al [12]. Este trabalho demonstrou o processo de dopagem do poliacetileno, obtido originalmente com propriedades forma isolante, com ácido ou base de Lewis, tornando-o condutor elétrico. A condutividade elétrica deste material foi incrementada em até 13 ordens de grandeza. Conforme discutido anteriormente, a ligação que dá origem às bandas

de energias desta classe de materiais é a ligação dupla, assim elétrons podem ser removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade macromolecular. Deste modo, o processo de dopagem de semicondutores orgânicos é possível sem que ocorra a destruição das moléculas. Atualmente os polímeros eletrônicos mais amplamente utilizados são as polianilinas, polipirróis, politiofenos, polifluorenos e polifenilenoisvinileno, que são os que oferecem maiores possibilidades de aplicação, devido a sua estabilidade química e térmica em condições ambientais, processabilidade, facilidades de polimerização e de dopagem.

3.1.1 Poli(o-metoxianilina) (POMA)

A POMA é um derivado da PANI, com propriedades físicas similares, mas com maior solubilidade devido a incorporação do grupo flexível polar $-OCH_3$. Esse grupo ocasiona um aumento na polaridade total da cadeia polimérica [13] que favorece também suas propriedades mecânicas. A fórmula estrutural plana da POMA é ilustrada na Figura 3.1.

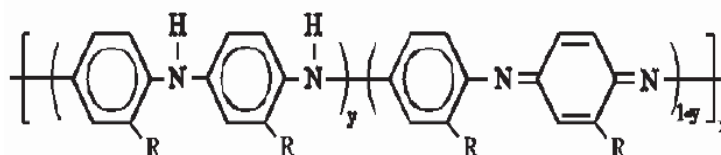


Figura 3.1 – Fórmula estrutural plana da POMA

Em relação à condutividade, a POMA possui menor condutividade se comparada a PANI, e isto é causado pelo grupo $-OCH_3$ que ocasiona distorções na planaridade da cadeia polimérica. O que dificulta a transição eletrônica e diminui conseqüentemente a condutividade [14]. Para a POMA o processo de dopagem é o mesmo que para a PANI por protonação, o qual não altera o número de elétrons na cadeia polimérica. Da mesma forma que acontece com a PANI, a protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imina, que são mais eletronegativos [15,16]. O processo usado é diferente dos outros polímeros, como

poliacetileno, pilopirrol e politiofeno, nos quais a dopagem é feita por oxidação e redução da cadeia, ou seja, há redução ou aumento de elétrons na cadeia [17].

Quando a dopagem é feita com ácidos sulfônicos, como o ácido p-tolueno sulfônico, (TSA), este ácido age como surfactante, que significa o grupo polar SO_3H interage com a cadeia polimérica e o grupo restante do ácido com o solvente [13]. Durante o processo de dopagem do polímero o valor de condutividade varia entre 10^{-10} e 10^{-3}S/cm [18]. A escolha do TSA é pelo fato deste apresentar a vantagem de tornar a POMA solúvel em solventes como m-cresol, DMF (N,N-dimetilformamida) e NMP (N-metil-2-pirrolidona), a POMA pode ser dopada também por trifluoracético (TFA), metileno sulfônico (MAS) e ácido clorídrico.

No geral, os polímeros condutores como o poliacetileno tem a condutividade aumentada com o grau de orientação e cristalinidade do polímero o mesmo pode-se concluir para a POMA.

3.2.2 Polímero Isolante

Para polímeros isolantes temos a saturação completa dos átomos de carbono, significa que cada átomo de carbono está ligado a quatro outros átomos e as ligações são do tipo σ , se entende que a banda de condução encontra-se completamente vazia enquanto a banda de valência encontra-se completamente cheia e estas bandas são separadas por uma banda proibida (*gap*) com energia maior que 6 eV. Assim estes materiais apresentam propriedades eletricamente isolantes. Neste caso, onde as moléculas são estabelecidas por ligações simples, a criação de um defeito carregado positivamente acarreta a destruição molecular. Contudo, a energia de ligação destes portadores à cadeia principal é bastante intensa, e por este motivo o material não apresenta portadores de cargas móveis. Por outro lado estas ligações com grande intensidade energética resultam em materiais com excelentes propriedades mecânicas.

Em síntese, os materiais poliméricos isolantes são mecanicamente mais estáveis que os condutores e semicondutores devido à sua estrutura eletrônica insaturada (formada por ligações covalentes simples). Neste sentido, pode-se produzir blendas poliméricas de um material eletrônico e um isolante com a finalidade de combinar as características eletrônicas de uma deles às mecânicas do outro.

3.2.1 Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE))

O PVDF-TrFE é um copolímero isolante que foi empregado com a finalidade de conferir estabilidade mecânica aos filmes poliméricos que fabricamos durante este TCC. Um copolímero apresenta diferentes meros em sua cadeia molecular. Este que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero base), também pode apresentar propriedades novas dependendo dos meros acrescentados. Os copolímeros do poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, podem ser elastômeros ou termoplásticos dependendo dos meros acrescentados, tornando-os materiais interessantes para aplicações industriais e científicas [19].

Um dos copolímeros formados a partir do PVDF, é o Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno), P(VDF-TrFE), que é um copolímero termoplástico em toda a faixa de composição, possui propriedades ferro e piroelétricas em temperatura ambiente, sendo muito usado como isolante ativo em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) de memórias não voláteis, transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras, sensores de temperatura e células solares.

O copolímero aleatório P(VDF-TrFE) 70/30, é formado por 70% em massa do polímero ferroelétrico poli(fluoreto de vinilideno), $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$, e 30% em massa do polímero trifluoretileno, $-(\text{CF}_2-\text{CHF})-$. Sua fórmula estrutural plana está apresentada na Figura 3.2.



Figura 3.2 – Fórmula estrutural plana do P(VDF-TrFE) 70/30. Os índices n_1 e n_2 dão a relação em massa do PVDF e TrFE, respectivamente

O P(VDF-TrFE) é solúvel para concentrações próximas de 0,5g por 100g de solvente orgânico como por exemplo o clorofórmio. Apresenta temperatura de transição vítrea em torno de -34°C e temperatura de fusão na faixa de 165 a 189°C .

3.3 Blendas

Blendas são misturas físicas de dois ou mais materiais poliméricos. A interação entre os polímeros da blenda pode se dar através de forças secundárias, como de Van der Waals, dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc. [20] O comportamento da blenda é influenciado direta ou indiretamente pela miscibilidade ou pelo grau de interação entre os diferentes componentes. Quando os constituintes da blenda se misturam intimamente, apresentando homogeneidade no nível molecular, ocorre a formação de uma única fase.

Blendas compostas de derivados de polianilina com polímeros isolantes convencionais apresentam miscibilidade dependente do dopante empregado. Para dopantes orgânicos ocorre maior miscibilidade entre os componentes da blenda. No caso do uso de dopantes inorgânicos, como o TSA, espera-se uma menor miscibilidade entre os componentes de uma blenda composta de POMA e PVDF-TrFE. Contudo devido ao aumento da polaridade nas cadeias moleculares da POMA, ocasionada pelo dopante, a miscibilidade é aumentada por interação dipolar com o material isolante, o qual apresenta constante dielétrica elevada.

Para uma blenda polimérica a condutividade depende fundamentalmente do grau de dopagem do polímero condutor e da proporção em massa desse polímero [21]. A proporção 25% de POMA e 75% de P(VDF-TrFE) é a proporção a partir da qual a condutividade final da blenda pouco se altera quando se aumenta a proporção da POMA na blenda.

Capítulo IV

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo discutiremos como foram preparadas as amostras na seção 4.1, quais equipamentos utilizados para realizar as medidas elétricas na seção 4.2 e finalmente como foram feitas as análises de dados na seção 4.3.

4.1 Preparação das amostras

Nesta seção descreveremos como é feita a dopagem do polímero e como foram confeccionados os filmes da blenda e posteriormente a deposição dos eletrodos de duplo metal.

4.1.1. Dopagem do polímero condutor POMA

Utilizamos o método de dopagem química, por protonação ácida da POMA, para controlar a condutividade elétrica de filmes da blenda POMA/PVDF-TrFE [22]. A POMA apresenta maior condutividade elétrica na condição de sal de esmeraldina, onde para cada quatro unidades repetitivas somente duas serão protonadas, desta forma o número de mols de TSA necessário para a dopagem máxima da POMA é metade do número de mols da POMA. Como a massa molar média da unidade repetitiva da POMA, que é 123g/mol, enquanto que o ácido p-tolueno sulfônico (TSA) possui massa molar 190,22g/mol, o sal de esmeraldina é obtido a partir da razão entre as massas molares do TSA e da POMA: $M_{TSA}/2M_{POMA}$. Empregando-se as massas molares destes componentes químicos o valor para a relação em massa destes componentes deve ser de aproximadamente 0.77 para ocorrer dopagem máxima da massa de POMA. Ou seja, para se obter um sal de esmeraldina é necessário acrescentar uma massa de TSA 77% da massa de POMA.

4.1.2 Preparação da Blenda

Dissolvemos a POMA em um béquer usando como solvente o 1-metil-2-pirrolidona (NMP), P.A., marca Synth com a concentração de 0,04g/ml. Em um segundo béquer dissolve-se o P(VDF-TrFE) 70/30 com uma concentração de 0,1g/ml também no NMP. Para ambos os polímeros a dissolução é feita a temperatura ambiente sob agitação constante por 24h. Em seguida é feita a dopagem da POMA usando TSA, P.A marca Vetek, código 00034107. Após 4 horas, acrescenta-se a solução de POMA dopada à solução de P(VDF-TrFE) com concentração de 0,10 g/ml dissolvido em NMP. Após a mistura das soluções dos dois polímeros, a solução resultante é mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por mais 24 horas. A proporção entre as massas dos diferentes polímeros foi de 25% de POMA e 75% de P(VDF-TrFE) [23], afim de assegurar que a blenda polimérica apresente condutividade elétrica similar à do polímero semiconductor puro, como foi apresentado no capítulo III de descrição dos matérias que empregamos.

4.1.3 Construção do dispositivo

As soluções da blenda foram depositadas pela técnica “ drop casting” sobre substratos de vidro. A quantidade de solução depositada foi controlada em 80 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$, resultando, após a remoção do solvente, em filmes de aproximadamente 70 μm de espessura. A remoção do solvente foi feita em uma estufa com exaustão, marca Fanem modelo 315SE, Figura 4.1, em temperatura de 50°C, durante 42h. Após sua formação, o filme da blenda foi removido da superfície do vidro de forma espontânea submergindo o sistema vidro/filme polimérico em água. Este processo ocorre espontaneamente por a superfície do vidro apresentar maior afinidade à água que ao material polimérico, assim a água espontaneamente remove o filme polimérico da superfície do vidro, ocupando o seu lugar.



Figura 4.1 - Estufa com exaustão, marca Fanem modelo 315SE.



Figura 4.2 - Eevaporadora de metais, modelo Auto 306 Coater do fabricante BOC EDWARDS.

A última etapa na construção do dispositivo consiste na evaporação térmica a alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) dos eletrodos metálicos sobre o filme. Para isso, emprega-se uma evaporadora de metais, modelo Auto 306 Coater do fabricante BOC EDWARDS, Figura 4.2. Neste trabalho foram usados os eletrodos metálicos de alumínio e ouro, com área de aproximadamente $1,1 \text{ cm}^2$ e espessura de aproximadamente 50 nm , cada qual depositado em uma das faces do filme polimérico. A Figura 4.3 mostra a arquitetura do dispositivo utilizada neste estudo. O padrão dos eletrodos foi estabelecido com o uso de máscaras mecânicas, que durante o processo de evaporação dos metais permite sua deposição em uma região do filme polimérico preestabelecida pela máscara.



Figura 4.3 – Esquema do dispositivo após a formação do filme e posterior deposição dos eletrodos.

Um grupo (grupo A) de dispositivos com material de dopagem constante – onde o material semicondutor dos diferentes dispositivos apresentou aproximadamente a mesma condutividade – porém com diferentes espessuras do filme semicondutor. O outro grupo (grupo B) com semicondutor com diferentes níveis de dopagem – condutividades distintas – entretanto com filmes deste semicondutor com espessura de $70 \mu\text{m}$.

4.2 Medidas e equipamentos utilizados para a caracterização dos dispositivos

Os dispositivos foram caracterizados quanto as suas propriedades elétricas pelas medidas I vs. V (corrente vs. tensão) utilizando uma fonte de tensão (operando a fonte no modo tensão) e tomando-se medidas da corrente elétrica (estacionária) associada à tensão aplicada. Para tanto empregamos uma fonte digital de tensão DC, marca Keithley, modelo 2410, capaz de fornecer tensões entre 0 V e 1100V e correntes de 0 a 1 A, limitadas por potencia . As medidas de corrente elétrica foram obtidas com o mesmo instrumento, o qual é capaz de aferir correntes entre 0 A e 20 mA. O esquema da montagem experimental está apresentado na Figura 4.4.

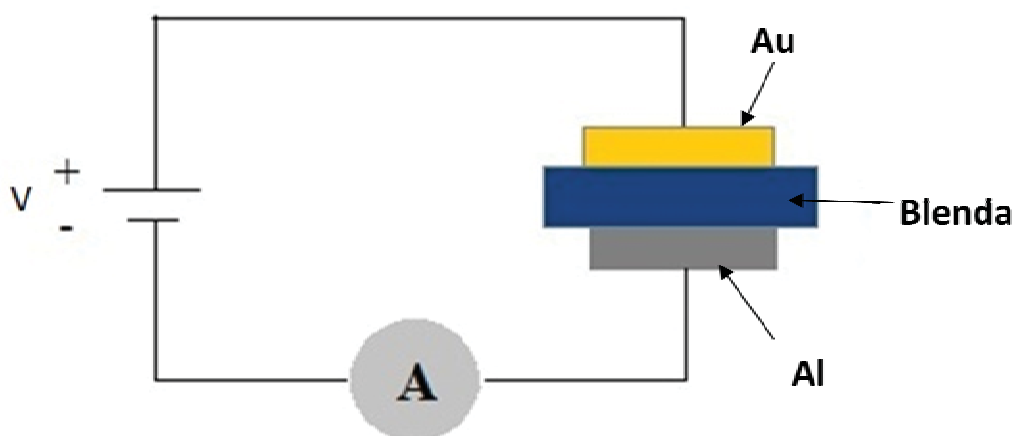


Figura 4.4- Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC.

O fluxo de cargas em um material eletrônico orgânico promove instabilidades químicas, em nível molecular, gerando radicais livres. Assim, o procedimento de caracterização elétrica acelera os processos de degradação do material eletrônico, principalmente os relativos a oxidação. Para minimizar estes efeitos, durante a caracterização as amostras foram mantidas no interior de um criostato conectado a uma bomba de vácuo de duplo estágio fabricada pela Edwards - modelo RV3, conferindo ao sistema uma pressão de trabalho da ordem de 10^{-3} Torr. Atrelada a esta redução de pressão ocorre redução na

concentração de agentes oxidantes, como O_2 e água, inibindo deste modo a degradação do polímero eletrônico.

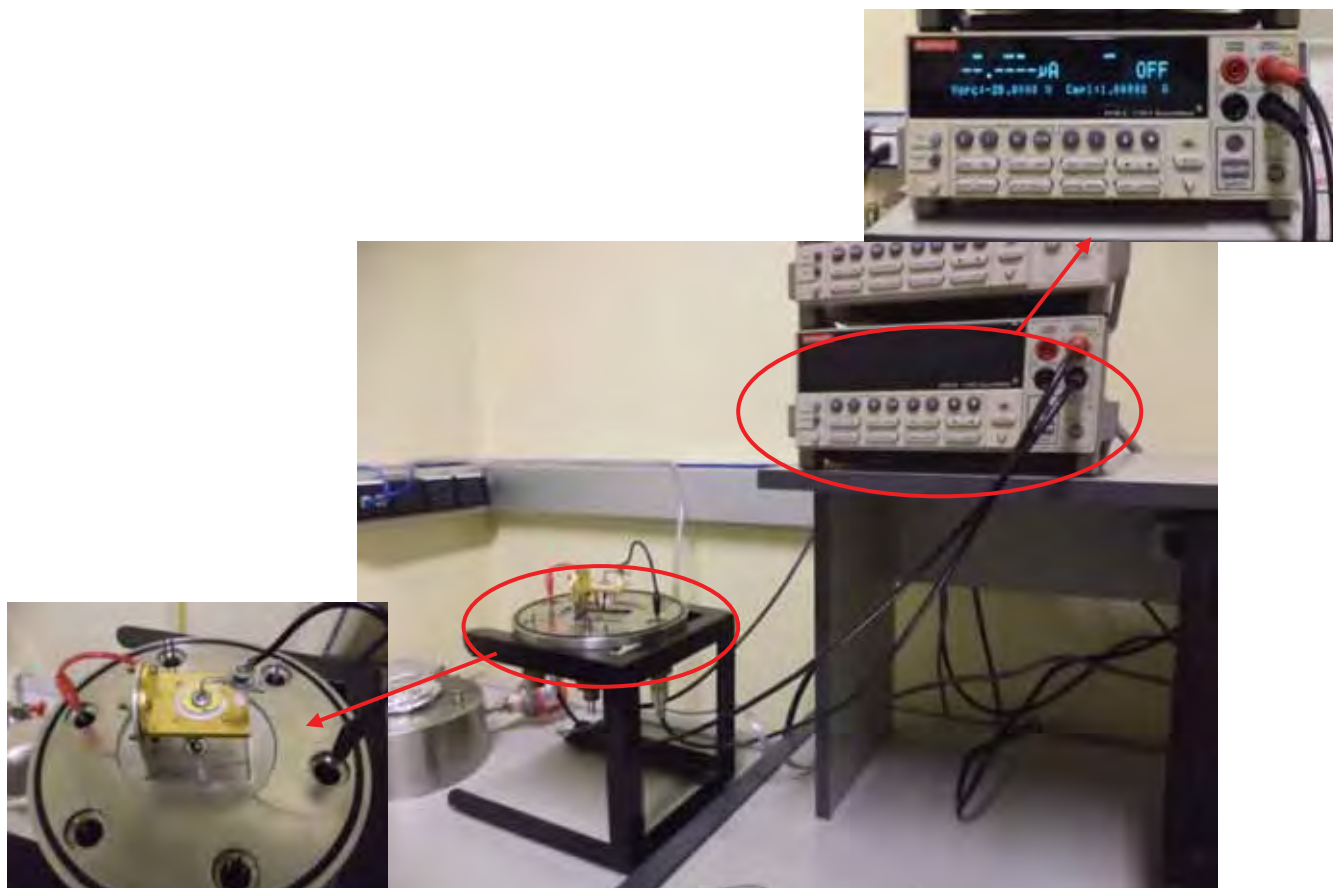


Figura 4.5 – Equipamentos usados nas medidas elétricas DC.

4.3 Metodologia de análise dos dados

Para a análise de nossos resultados obtivemos o fator de retificação dos diodos a partir da razão entre as correntes direta e reversa a uma dada voltagem. Dos gráficos $I_{vs.V}$ (corrente VS. Tensão) obtemos a tensão de operação (V_{op}) dos diodos, a partir da qual a corrente elétrica cresce abruptamente, e também a condutividade de volume dos diodos a partir do ajuste linear das curvas I vs. V . Como esta resistência elétrica é uma propriedade resultante do trânsito de cargas pelo volume do material polimérico esta segue a equação (4.1) e (4.2):

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

(4.1)

Onde R é a resistência, L é a distância entre os eletrodos, A área dos eletrodos e ρ é a resistividade.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

(4.2)

Onde σ é a condutividade do material.

A tensão de operação dos dispositivos foi analisada segundo a teoria de injeção Schottky, apresentada na seção 2.4, cuja corrente elétrica de injeção respeita a equação (2.13). Neste caso a corrente de injeção cresce abruptamente quando o argumento do termo exponencial tende a zero. Fisicamente o que ocorre é que o campo elétrico aplicado ao dispositivo se torna intenso o suficiente para anular a barreira de potencial de interface, a qual não mais se opõe ao trânsito de cargas elétricas. Experimentalmente, pudemos extrair este valor deste campo elétrico a partir da tensão de operação. Deste modo, foi possível determinar a magnitude das barreiras de potencial de interface como descrito na equação (4.3).

$$q\phi_B = \beta$$

(4.3)

Assim os diodos que fabricamos foram modelados por uma associação em série de dois elementos: i) injeção Schottky e ii) resistência de volume, como descrito na equação (4.4).

$$R = R_{vol} + R_{inj}$$

(4.4)

Deste modo o fator de retificação (RR, ou razão de retificação) dos diodos segue a expressão teórica apresentada na equação (4.5), dada pela razão entre as densidades correntes de polarização direta e reversa do diodo. Estas densidades de corrente são compostas pelos termos de injeção e de volume, de forma que o termo de volume não depende do modo de

polarização enquanto que o de injeção depende fortemente. Em modo de polarização direta a corrente de injeção é elevada uma vez que o nível de Fermi do Au apresenta energia próxima à do nível HOMO da Poma, e assim, a barreira de potencial de interface é quase nula. Em polarização reversa esta barreira é elevada já que o nível de Fermi do Al apresenta energia distinta à do nível HOMO da poma.

$$(RR)^{-1} = \frac{\frac{V/A}{J_{in}(F,\phi_{Au}) + R_{vol}}}{\frac{V/A}{J_{in}(F,\phi_{Al}) + R_{vol}}} \quad (4.5)$$

Assim, para baixas tensões – abaixo da tensão de operação do diodo –, onde os processos de injeção são predominantes a equação (4.5) pode ser reescrita como na equação 4.6, onde o fator de retificação assume um valor superior a unidade e independente da tensão externa aplicada ao diodo.

$$(RR) = \frac{A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Au}}{k_B T} + \frac{\beta F^{1/2}}{k_B T}\right)}{A^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Al}}{k_B T} + \frac{\beta F^{1/2}}{k_B T}\right)} \quad (4.6)$$

No limite onde a resistência do volume do diodo governa suas características, para tensões superiores à de operação, as curvas I vs. V são simétricas, não dependem do modo de operação. Assim o fator de retificação se torna 1. Deste modo o fator de retificação, segundo o modelo que propomos, assume um valor superior a unidade para tensões inferiores à de operação e tende a unidade, a medida que a tensão é elevada, pois corresponde respectivamente a duas condições distintas, de operação como diodo Schottky e como um resistor.

Capítulo V

5 RESULTADOS E ANÁLISE DE DADOS

Neste capítulo apresentaremos resultados obtidos de dispositivos fabricados a partir de filmes da blenda com propriedades semicondutoras entre eletrodos de ouro e alumínio. A caracterização dos dispositivos foi feita a partir de medidas da corrente elétrica como função da tensão de excitação dos dispositivos (medidas I vs.V). Convencionamos como modo de polarização direta a situação onde os portadores de carga positiva são injetados pelo eletrodo de ouro. Os dispositivos que fabricamos foram divididos em dois grandes grupos. Um grupo (grupo A) de dispositivos foi desenvolvido com material semicondutor com grau de dopagem constante – onde o material semicondutor dos diferentes dispositivos apresentou aproximadamente a mesma condutividade – porém com diferentes espessuras do filme semicondutor. O outro grupo (grupo B) foi obtido com dispositivos contendo semicondutor com diferentes níveis de dopagem – condutividades distintas – entretanto com filmes deste semicondutor com espessura de 70 μm .

5.1 Resultados e análise para as Amostra do Grupo A (Au/POMA/Al)

Na Figura 5.1 apresentamos os resultados obtidos dos dispositivos do grupo A, onde as espessuras dos filmes poliméricos que compõem os diferentes dispositivos foram 59 μm , 70 μm e 85 μm . Em condições de tensões altas (superiores a 5 V) observa-se um regime linear com resistência elétrica dependente da espessura do filme polimérico. Como as propriedades elétricas de uma junção metal-semicondutor, as quais são governadas por processos de injeção de cargas, não apresentam características I vs. V do tipo linear, é razoável supor que para altas tensões os contatos se tornam altamente injetores (ôhmicos) apresentando resistência ao fluxo de cargas bastante reduzido.

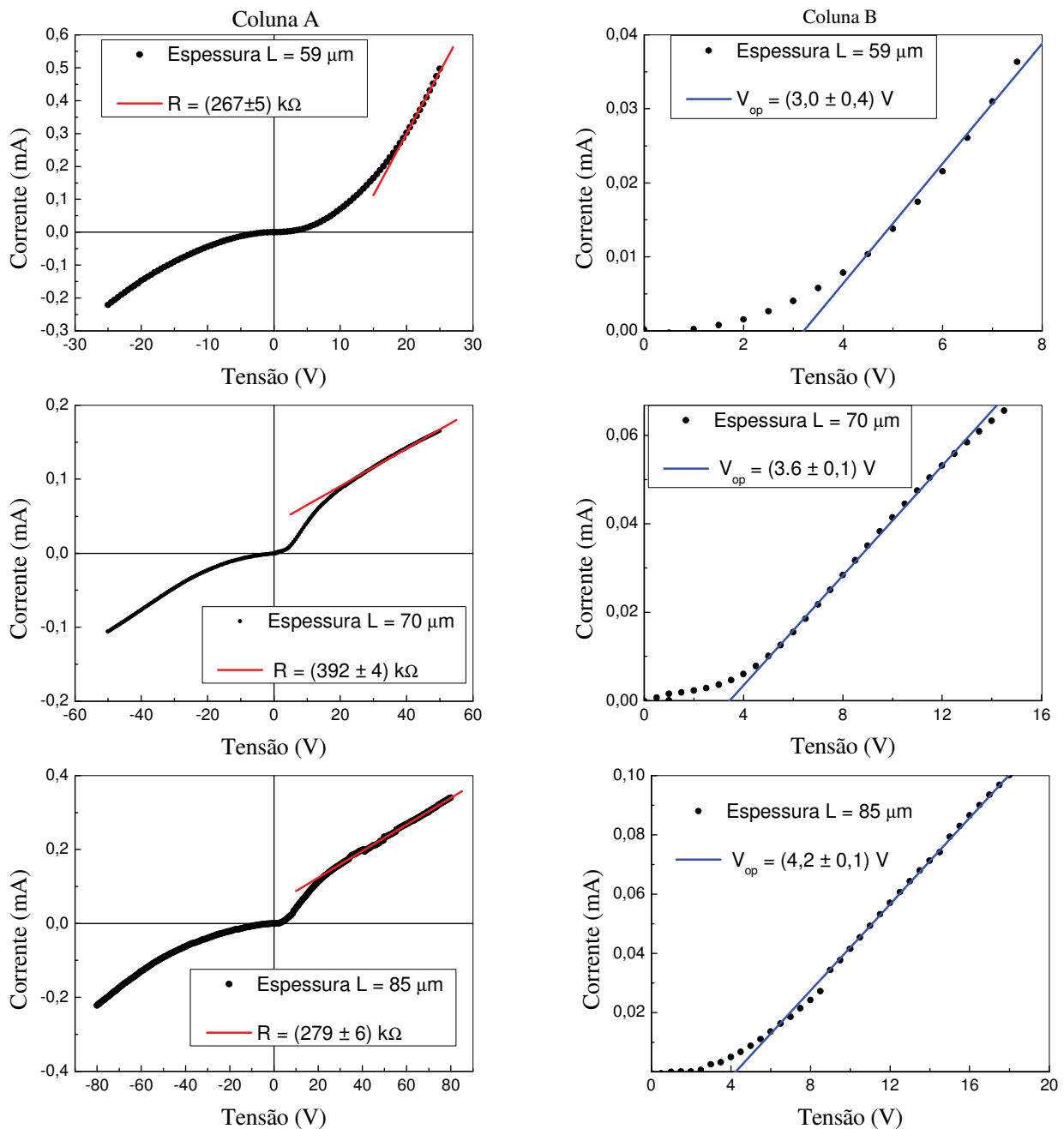


Figura 5.1 – Curva I vs.V para diferentes espessuras de filmes. a) Curvas características, b) Curvas para obter a tensão de operação.

Na Tabela 5.1 apresentamos as condutividades elétricas associadas à resistência elétrica dos dispositivos no regime de altas tensões. Estas condutividades foram calculadas com base na suposição de que para altas tensões os processos de injeção de carga no volume

do semicondutor é bastante eficiente, e neste caso, a resposta elétrica dos dispositivos é limitada pelo trânsito de portadores pelo volume do material semicondutor restante, após a largura w da barreira. As condutividades obtidas a partir de tal análise demonstraram-se iguais dentro da incerteza experimental, $\sigma \sim (1,6 - 1,9) \cdot 10^{-8}$ S/cm, no caso das amostras menos espessas. Este fato corrobora a hipótese do regime ôhmico observado ter origem no trânsito de cargas pelo volume do material semicondutor.

Tabela 5.1 – Valores ajustados para medidas I vs.V.

Espessura L (μm)	Campo Elétrico $F_{\text{op}}(\text{V/cm})$	Condutividade σ (10^{-8} S/cm)	Tensão de operação (V)
59	450 ± 70	$1,9 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,4$
70	460 ± 20	$1,6 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$
85	440 ± 20	$2,7 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,1$

Contudo, a condutividade obtida da amostra mais espessa foi cerca de 50 % mais elevada que as demais amostras. Este fato pode ser explicado devido à dificuldade de controle da dopagem do material semicondutor. Esta dificuldade tem origem no fato do TSA ser altamente higroscópico acarretando grande incerteza experimental durante o processo de pesagem do material dopante, e deste modo, impedindo o controle estequiométrico durante a dopagem do material semicondutor. Contudo estes dispositivos foram fabricados a partir de uma mesma solução, o que indica que a diferença na dopagem do semicondutor tem origem na heterogeneidade característica dos materiais poliméricos (amorfo). Embora seja esperada uma dispersão pequena para o nível de dopagem do semicondutor, esta acarreta variações de ordens de grandeza da condutividade elétrica deste material. Deste modo, a discrepância de condutividade obtida pode ser originada em pequenas variações do grau de dopagem (provavelmente muito inferiores a 1 %), o que é compatível com a natureza desordenada dos materiais poliméricos.

A partir dos resultados apresentados na figura 5.1 extraímos também a tensão de operação dos dispositivos. Este parâmetro foi obtido com base na suposição de que para baixas tensões (inferiores a 5 V) o processo de injeção de cargas no semicondutor seja não

ôhmico, deste modo em acordo com a característica não linear das curvas I vs. V. Esta tensão de operação foi determinada empiricamente. O procedimento empregado consistiu na extrapolação da reta (contínua azul) de ajuste do regime linear ao limite onde teoricamente se obtém corrente elétrica nula, como se apresenta na coluna da esquerda da figura 5.1. Este ponto coincide com o regime experimental onde a corrente elétrica apresenta grandes variações para pequenos incrementos da tensão de excitação, que é a definição experimental da tensão de operação de um diodo.

As tensões de operação determinadas empiricamente apresentaram dependência com a espessura do filme polimérico, indicando que os processos de injeção de cargas nos dispositivos fabricados são governados por efeito do campo elétrico. Deste modo na Tabela 5.1 apresentamos o campo elétrico de operação, associado à tensão de operação, a partir do qual se pode determinar um campo de operação de aproximadamente 450 V/cm independentemente da espessura do filme polimérico. Deste modo, a característica I vs. V dos dispositivos estudados em condições de baixas tensões é compatível com processos de injeção de cargas, por apresentar-se como um efeito de campo com comportamento não linear.

Dentre os diferentes possíveis processos de injeção que podem ocorrer no sistema estudado – injeção de lacunas através da interface Au-POMA, o processo de corrente elétrica limitada por carga espacial (SCLC – *space charge limited current*),n pode ser descartado. Neste processo a injeção de portadores é inibida pelo campo elétrico oriundo dos portadores já injetados no material. Este fato ocorre quando o transporte dos portadores de carga pelo volume do material semicondutor é muito baixo, de forma que os portadores injetados acumulam-se nas imediações dos eletrodos. Deste modo, o processo SCLC não depende da magnitude da barreira de potencial formada nas interfaces metal-semicondutor. Deste modo, dispositivos cujas propriedades são governadas pelo processo SCLC não apresentam retificação mesmo quando fabricados com eletrodos distintos, como no caso deste TCC. Na figura 5.2 apresentamos graficamente o resultado do fator de retificação do dispositivo com espessura de 70 μ m, onde observa-se que para tensões inferiores à de operação do dispositivos o fator de retificação é aproximadamente 5, deste modo descartando a possibilidade do processo de injeção ser do tipo SCLC.

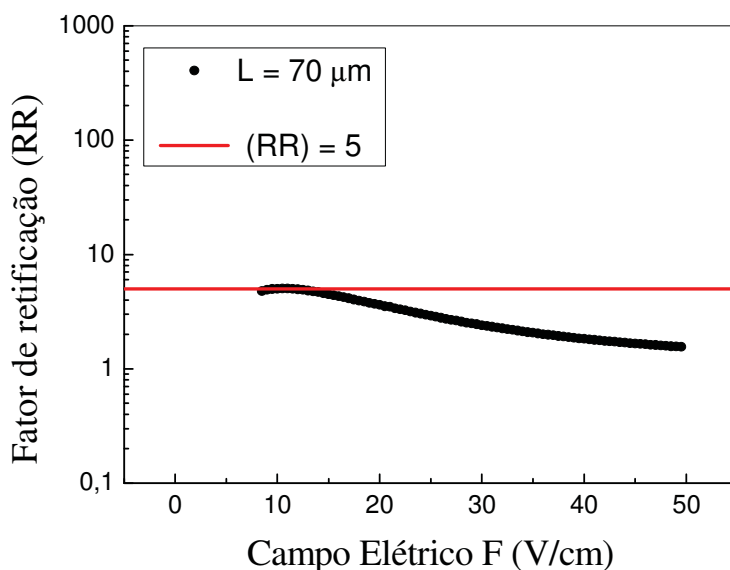


Figura 5.2 – Fator de retificação do dispositivo com espessura de $70\mu\text{m}$

Os demais processos de injeção podem ser divididos em dois grandes grupos: i) processos termicamente ativados e ii) tunelamento sem ativação térmica. Para efetivamente estabelecer qual destes processos governa a injeção nos dispositivos que fabricamos é indispensável a aferição, conhecer a característica I vs. V dos dispositivos em diversas condições deparadas com diferentes temperaturas. Entretanto, caracteriza a injeção de cargas nas junções metal-POMA como termicamente ativada. Assim, é razoável propor o processo de injeção tipo Schottky para descrever a injeção de lacunas através das junções Au-POMA que estudamos. Nesta interface a injeção não é quase Ôhmica, já que espera-se uma barreira Schottky com pequena magnitude. A injeção de portadores positivos a partir do eletrodo de Al ocorre no modo de polarização reversa, contudo pelo fator de barreira de potencial de interface, neste caso, ser mais elevada que a observada para a injeção a partir dos eletrodos de Au, a corrente de polarização reversa apresenta menores valores que a de polarização direta. Embora ocorra injeção de elétrons nos dispositivos estudados, estes portadores de cargas são muito menos móveis que os portadores positivos promovendo correntes elétricas desprezíveis.

Neste caso, a barreira de potencial de interface pode ser determinada a partir do campo elétrico de operação conforme descrito na equação (4.3), apresentada na seção anterior. Esta equação estabelece o campo elétrico necessário para que ocorra a anulação da barreira de potencial de interface. Ou seja, estabelece o mínimo campo elétrico necessário para tornar a

banda plana, na interface, favorecendo a alta injeção de portadores. Com isso, aproximando-se a partir deste campo, ao comportamento um contato Ôhmico. Este campo elétrico é o determinado empiricamente como o campo elétrico de operação dos dispositivos (on-set) assim, a altura da barreira de potencial para a injeção de lacunas através da barreira formada na interface Au-POMA foi obtida como $(4,6 \pm 0,2)$ meV. Este valor bastante reduzido é coerente com o esperado para uma junção Au-POMA cujos níveis energéticos são casados (aproximadamente 5,1eV para o Au e 5,16 eV para o nível HOMO da POMA), resultando em uma barreira de potencial diminuta.

Deste modo, estabelecemos que a operação dos dispositivos que fabricamos é do tipo diodo Schottky, para campo elétrico inferior ao de operação do diodo, e para campos elétricos superiores as propriedades dos dispositivos são governadas pelo transporte de cargas pelo volume do material semiconductor. Neste caso é razoável supor uma associação em série da resistência elétrica do diodo Schottky à resistência de volume do material semiconductor como proposto na equação (4.4). Como consequência desta suposição o fator de retificação dos dispositivos deve assumir um valor superior a unidade em condições de baixo campo elétrico, como apresentados na equação (4.6). A medida que o campo elétrico é intensificado este fator tende a unidade, já que as propriedades dos dispositivos passam a ser governadas pelo transporte no volume do semiconductor, que é independente do modo de polarização. Este comportamento pode ser verificado claramente na figura 5.3.

5.2 Resultados para amostras do grupo B

Como o foco principal deste trabalho é a caracterização dos dispositivos em função do nível de dopagem do semiconductor, apresentamos na Figura 5.3 resultados obtidos de diodos fabricados com semiconductor com diferentes condutividades, obtidas de distintos níveis de dopagem da POMA, e com mesma espessura (grupo B). As condutividades do semiconductor foram aferidas e apresentaram valores entre $9,4 \cdot 10^{-10}$ S/cm e $1,77 \cdot 10^{-8}$ S/cm. Pode ser observado nos dados apresentados na figura 5.3 que o fator de retificação depende fortemente da condutividade do semiconductor. Para condutividade elevada (da ordem de 10^{-8} S/cm) os dispositivos se comportam como um diodo, onde o fator de retificação é superior a unidade, tendendo a unidade a este valor com o aumento do campo elétrico aplicado.

Para condutividade igual a $6,8 \cdot 10^{-9}$ S/cm o fator de retificação permanece praticamente constante e igual a unidade, contudo as curvas I vs. V apresentam característica não-linear. Para condutividades inferiores a esta as curvas características I vs. V dos dispositivos são praticamente ôhmicas e o fator de retificação é próximo a unidade para qualquer valor de campo elétrico aplicado. Segundo o modelo circuital que propusemos – equação 4.4 – a característica ôhmica está associada ao trânsito de lacunas pelo volume do material semiconductor. Segundo esta concepção, conforme a condutividade do semiconductor é reduzida, e conseqüentemente apresenta resistência elétrica elevada, os processos de injeção são suprimidos. Em outras palavras a resistência ao fluxo de cargas elétricas (corrente elétrica) imposta pelas interfaces é inferior a imposta pelo volume do material semiconductor, assim os processos de injeção não se manifestam nas propriedades elétricas dos dispositivos.

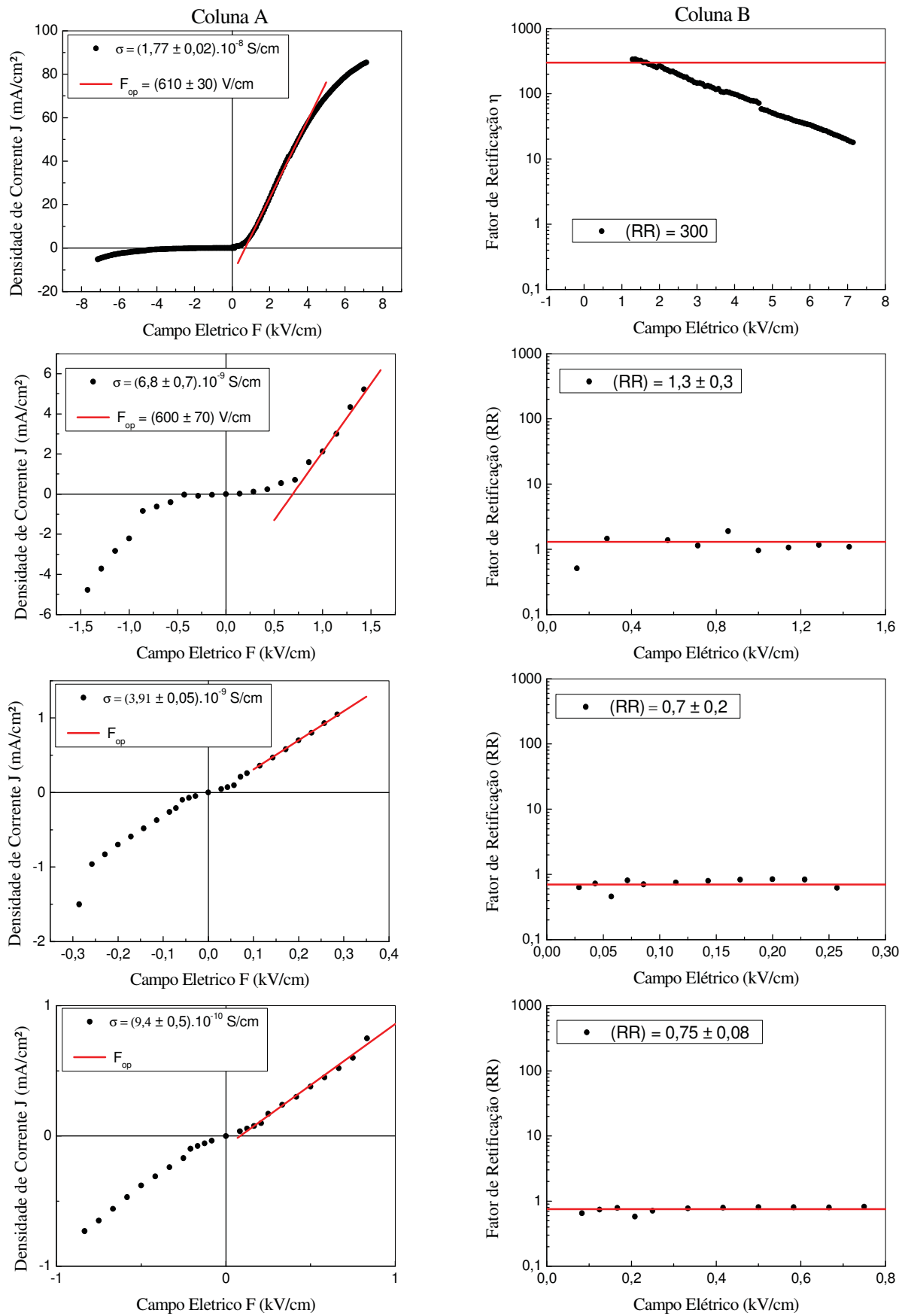


Figura 5.3 – a) Curvas de J vs. F para amostra de blenda com eletrodos de Au e Al para diferente condutividades e o correspondente b) Fator de Retificação vs. Campo Elétrico.

Os dispositivos governados pelas propriedades de transporte de cargas apresentam tensão de operação inconsistentes e com alta indeterminação, já que as propriedades de interface se manifestam de forma muito sutil e não podem ser aferidas com precisão. Conforme o material semiconductor apresenta maior condutividade elétrica a resistência elétrica de volume é reduzida, assim as propriedades de interface são mais relevantes. Neste caso os dispositivos apresentam retificação e o campo elétrico de operação não depende da condutividade do material semiconductor, conforme apresentado na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores ajustados para medidas J vs.F e o Fator de Retificação (RR).

Condutividade σ (S/cm)	Campo Elétrico F_{op} (V/cm)	Fator de Retificação (RR)
$(1,77 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$	619 ± 30	300
$(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$	600 ± 70	$1,3 \pm 0,3$
$(3,91 \pm 0,05) \cdot 10^{-9}$	-----	$0,7 \pm 0,2$
$(9,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$	-----	$0,75 \pm 0,08$

Destas observações é possível inferir que a resistência elétrica de interface é aproximadamente igual a de volume para a amostra com semiconductor de condutividade igual a $(6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$ S/cm. Neste caso a resistência elétrica de volume é aproximadamente igual a 910 k Ω . Em consequência, apenas os dispositivos com resistência elétrica inferior a esta apresentaram características de diodo. Para estes dispositivos, o campo elétrico de operação, o qual depende da magnitude da barreira de potencial de interface, foi determinado como independente do nível de dopagem, e para os dispositivos com baixa condutividade, a característica do regime é ôhmica, portanto o campo elétrico de operação (on-set) é nulo, como apresentado na tabela 5.2. Deste modo pode-se concluir que a barreira de potencial de interface não sofre influência do nível de dopagem do material semiconductor.

Capítulo VI

6 CONCLUSÕES

Caracterizamos o processo de injeção de lacunas em junções Au-POMA como sendo do tipo injeção Schottky através de uma barreira de potencial de interface de $(4,6 \pm 0,2)$ meV. Como esta barreira de potencial apresenta uma baixa magnitude, o campo elétrico necessário para anulá-la foi inferior a 620 V/cm. Para campos elétricos superiores a este, o processo de injeção de lacunas se torna praticamente ôhmico e um regime linear é obtido para as curvas características I vs. V dos dispositivos. Nesta condição, foi verificado que a resistência elétrica do dispositivo é equivalente à do transito de lacunas através do volume do filme polimérico semiconductor. Deste modo, o fator de retificação dos dispositivos, tende à unidade para campos elétricos elevados enquanto que para campo elétrico inferior ao de operação supera este valor.

A partir da caracterização dos dispositivos fabricados com semiconductor com diferentes níveis de dopagem verificamos que a magnitude da barreira de potencial de interface não depende do nível de dopagem do semiconductor. Contudo, quando a resistência elétrica, relativa ao transporte de lacunas pelo volume do semiconductor, supera 910 k Ω os dispositivos perdem as características de diodo comportando-se como resistores, com resistência elétrica controlada pelo trânsito de lacunas pelo volume dos dispositivos. Do ponto de vista tecnológico foi possível fabricar um dispositivo com semiconductor com condutividade de $(1,77 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$ S/cm, o qual apresentou fator de retificação 300, em geral para um excelente diodo orgânico tipo Schottky possui um fator de retificação da ordem de 10^3 [24]. O primeiro diodo apresentou baixo campo elétrico de operação (619 ± 30) V/cm.

Referências

- [1] FARIA, R. M., SWART, J. W., ANDRADE, J. B., CALIXTO, J. B., **Ciência, Tecnologia e Inovação para um Brasil competitivo**. 1 ed. Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciências, São Paulo, 2011.
- [2] EISBERG, R., RESNICK, R, **Física Quântica**, 29 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.
- [3] CÁRDENAS NETO, J. R. **Produção de heterojunções de polianilina/silício e nanofibras de polianilina para aplicações em dispositivos híbridos**. 2006, 112f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- [4] FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, Matthew L., **Lições de física de Feynman: volume 3, mecânica quântica**, 2 ed. definitiva. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [5] OZAKI, S. T. R., **Deteção de adulteração de combustíveis com sensores poliméricos eletrodepositados e redes neurais artificiais**. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2010.
- [6] GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. 2011, 139f, Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [7] GOZZI, G., Charge injection in na LED with a hybrid composite as the emissive layer, *Materials Science and Engineering C*, v. 31, n. 5, p. 969-974, 2011.
- [8] RHODERICK, E. H., **Metal-Semiconductor contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- [9] SZE, S. M., KWOK, K. Ng. **Physics of semiconductor Devices**. 3 Ed. Hoboken: John Wiley, 2007.
- [10] SIMMONS, J. G. Conduction in thin dielectric films. **J. Physics D: Appl. Phys.**, v. 4, p. 613-657, 1971.
- [11] KAO, K. C. **Electrical Transport in Solids**. V.14 PERGAMON PRESS, 1981.
- [12] STRONG, A. B. **Fundamentals of composites Manufacturing: Materials, Methods e Applications**. 2. Ed. Dearborn: SME, 2007
- [13] GONÇALVES, D. et.al. Poli(o-metoxianiline): solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 90, p. 5-11, 199.
- [14] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n. 4, p. 388-398, 1996.

- [15] FAEZ, R. et. al. Polímeros Condutores. **Química Nova Na Escola**, São Paulo, v. 11, p. 13-17, 2000.
- [16] SANTOS, O. S., **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescente**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- [17] ALVARES, D. A. **Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANI com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças**. 2008. 100f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [18] SANCHES, E. A. **Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli(o-metoxianilina)**. 2009. 148f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [19] WISNEIWSKI, C. **Caracterização de polímeros ferroelétricos: metodologia e resultados**. 1999. 145f. Tese (Doutorado) – Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- [20] ZIQUINATTI, F. **Estudo da miscibilidade e das propriedades mecânicas de blendas SAN/NBR**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Tecnológicas – CCT, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joenville, 2005.
- [21] BISCUOLA, M. A. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos luminescentes híbridos**. 2006. 77f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
- [22] Stefanelo, J. C. **Estudo das propriedades eletro-ópticas de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um composto híbrido**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.
- [23] CHINAGLIA, D.L. et al. Fabrication of Novel Light-Emitting Devices Based on Green-Phosphor/Conductive-Polymer Composites. **Philosophical Magazine Letters**, v. 87, issue 6, p.403-408, 2007.
- [24] Coêlho, I. J. S., **Injeção e Transporte de portadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e inorgânicos**. 2005. 156f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.