



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



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DIODO SCHOTTKY ORGÂNICO COM
ARQUITETURA PLANAR

Lucas Augusto Moisés

Prof. Dr. Giovani F. Gozzi

Rio Claro (SP)

2015

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

Lucas Augusto Moisés

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DIODO
SCHOTTKY ORGÂNICO COM ARQUITETURA PLANAR

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Física
do Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2015

547.87 Moisés, Lucas Augusto
M714f Fabricação e caracterização de diodo Schottky orgânico
com arquitetura planar / Lucas Augusto Moisés. - Rio Claro,
2015
34 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Giovani Gozzi

1. Polímeros. 2. Dopagem de polímero orgânico. 3.
Eletrodos interdigitados. 4. Sensor de ácido. I. Título.

Lucas Augusto Moisés

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DIODO SCHOTTKY ORGÂNICO COM ARQUITETURA PLANAR

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Licenciado em Física.

Comissão Examinadora
Prof.º Dr. Giovani F. Gozzi (orientador)
Prof. Dr. Luiz Antonio Barreiro
Profª. Adj. Lygia Christina de Moura Walmsley

Rio Claro, 23 de Fevereiro de 2015



Assinatura do aluno



Assinatura do orientador

Agradecimentos

- A Deus. Aos meus pais, Maria do Carmo e Djalma pelo apoio nos estudos e pela ajuda nos momentos em que precisei.
- Aos meus irmãos Isaias e Daniel.
- Ao prof^o Dr. Giovanni Gozzi, que propôs esse trabalho, e que durante sua execução foi um orientador e um grande amigo.
- Ao Cleber Murinm, pela ajuda e disposição em me esclarecer aspectos teóricos envolvidos nesse trabalho.
- Ao André e Geraldo pelo suporte técnico.
- A todos os professores do departamento de Física da Unesp Rio Claro.
- A amiga Vanessa pelo apoio e motivação na realização desse trabalho.
- A amiga de graduação, Ana Cláudia, pela amizade e companheirismo nos estudos.
- Aos amigos de laboratório Alisson, Emily e Olívia.
- Por fim, agradeço a todos que colaboraram de maneira direta ou indireta na realização desse trabalho.

Sumário

Lista de Ilustrações	i
Lista de Tabelas	ii
Lista de Abreviaturas.....	iii
Lista de Símbolos.....	iv
Resumo	vi
Abstract.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Semicondutores.....	3
2.2 Semicondutores orgânicos	6
2.3 Junção Metal-Semicondutor	8
2.4 Teoria da Emissão Termiônica	122
3. MATERIAIS	166
3.1 Polímero Condutor, Polímero Semicondutor Dopado	166
3.2 Poli(o-metoxianilina) (POMA).....	166
3.3 Poli(metil metacrilato).....	177
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	19
4.1 Síntese Química da POMA de baixo peso molecular.....	19
4.2 Fabricação do Dispositivo.....	20
4.3 Dopagem do semipolímero condutor.....	23
4.4 Equipamentos e procedimentos para a caracterização elétrica	23
5. RESULTADOS E ANÁLISE DE DADOS	26
5.1 Caracterização elétrica do dispositivo	26
6. CONCLUSÃO	33
7. Bibliografia.....	34

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2-1: Bandas de energia referentes a: (a) átomo isolado, (b) Sistema com 4 átomos, (c) 1 Mol de átomos (retirado de [8]).....	4
Figura 2-2: Bandas de energias para diferentes tipos de materiais.....	5
Figura 2-3: Estrutura química do monômero politereftalato de etileno (PET) (retirado de [10]).....	6
Figura 2-4: Estrutura química e diferença de energia entre as bandas do trans-poliacetileno (PA); poli-p-finilenovinileno (PPV); poli-etoxi-metil hexilóxi-p-fenilenovinileno (MEH-PPV) (retirado da referencia (11))	7
Figura 2-5: Contato simples entre um metal e um semiconductor tipo-p: a.) Antes do contato b) Depois do contato e com equilíbrio térmico estabelecido.....	8
Figura 2-6: Diagrama de energias apresentando a barreira Schottky em um semiconductor tipo-p sob a influência de tensão aplicada : (a) Condição de equilíbrio. (b). Polarização direta (c). Polarização reversa	10
Figura 2-7: Comportamento I x V em um diodo ideal (em preto) e em um diodo real (em vermelho).....	11
Figura 3-1: Fórmula estrutural plana da POMA. (retirado da referência [7])	17
Figura 3-2: Fórmula estrutural plana do PMMA. (Retirado da referência [18])	18
Figura 4-1: a) Geometria dos eletrodos interdigitados e suas dimensões em milímetros. Em destaque, a representação dos metais ouro e alumínio e suas dimensões. b) Substrato com eletrodos interdigitados. c) Ampliação permitindo a visualização dos dois metais (retirado da referência [19])	21
Figura 4-2: a) Substrato limpo sobre a chapa aquecida pronto para deposição. b) Substrato com solução de POMA/Poliéster Comercial. c) Anteparo posto sobre as lâminas.....	22
Figura 4-3: Substrato com o filme após a evaporação do solvente. b) Terminais expostos após a remoção do filme. c) Camada protetora de tinta prata sobre os terminais.	23
Figura 4-4: Esquema da montagem experimental para caracterização elétrica do dispositivo no regime de polarização direta.	24
Figura 4-5: a) Fonte utilizada para caracterização elétrica dos dispositivos. b) Dispositivo posicionado na capsula de vácuo. c) Cápsula fechada para vácuo.	25

Figura 5-1: Dados obtidos na Caracterização I x V para os diferentes tempos de imersão na solução ácida.....	26
Figura 5-2: Fator de retificação para os diferentes tempos de imersão na solução ácida.	27
Figura 5-3: Resistencia elétrica do dispositivo em função do tempo de exposição à solução ácida.....	28
Figura 5-4: Tensão de operação (V_{op}) para os diferentes tempos de imersão na solução ácida.....	29
Figura 5-5: Logarítmico da corrente elétrica em função da tensão de excitação obtidos em diferentes tempos de exposição à solução ácida ajustados pelo modelo da emissão termiônica.	29
Figura 5-6: Fator de Idealidade em função do tempo de exposição do dispositivo ao ácido.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados obtidos através do ajuste.	30
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

HCl	Ácido Clorídrico
I vs. V	Curva de Corrente Elétrica versus Tensão
HOMO	Orbital Molecular com Maior Energia (do Inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Orbital Molecular com Menor Energia (do Inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
PANI	Polianilina
POMA	Poli(o-metoxianilina)
NMP	N-metil-2-Pirrolidona
PET	Politereftalato de etileno
nV	Nível de Vácuo
nF	Nível de Fermi
BC	Banda de Condução
TFA	Ácido trifluoracético
MAS	Ácido Metileno Sulfônico
TSA	Ácido Sulfônico Tolueno

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Orbital ligante de uma ligação química simples frontal
σ^*	Orbital antiligante de uma ligação química simples frontal
π	Orbital ligante de uma ligação dupla
π^*	Orbital antiligante de uma ligação dupla
K_B	Constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K)
T	Temperatura (K)
q	Carga do elétron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C)
ϕ	Diferença de Potencial (V)
ϕ_m	Função trabalho do metal (eV)
ϕ_s	Função trabalho do semicondutor (eV)
χ_s	Afinidade Eletrônica (eV)
V_d	Potencial de contato ou difusão para voltagem igual a zero (V)
w	Largura da região de depleção no semicondutor (m)
ϕ_B	Altura de barreira de potencial na interface metal-semicondutor (eV)
J_{sm}	Densidade de corrente elétrica no sentido semicondutor-metal (A/cm^2)
J_{ms}	Densidade de corrente elétrica no sentido metal-semicondutor (A/cm^2)
V_b	Tensão aplicada – diferença entre o nível de Fermi do metal e do semicondutor
V_j	Potencial “visto” pelos elétrons do semicondutor na junção.
E_c	Energia do estado menos energético da banda de condução (eV)
E_v	Energia do estado mais energético da banda de valência (eV)
dn	Incremento da densidade de portadores
E	Energia (eV)
$N(E)$	Densidade de estados (cm^{-3})

$F(E)$	Função de distribuição estatística de Fermi-Dirac
h	Constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15}$ eV.s)
m^*	Massa efetiva do elétron (kg)
I	Corrente elétrica (A)
V	Diferença de potencial (V)
A^*	Constante de Richardson efetiva ($120,17$ A/cm ² .K ²)
η	Fator de idealidade

RESUMO

Usualmente, diodos orgânicos poliméricos são fabricados com uma arquitetura do tipo sanduíche, onde os eletrodos são depositados nas faces de um filme semicondutor polimérico. Esta metodologia leva a dois problemas: i) a superfície superior do filme polimérico em geral é rugosa e irregular, resultando em um campo elétrico não uniforme no dispositivo; ii) durante a deposição do eletrodo na face superior no filme polimérico, por evaporação térmica de metais, ocorre a difusão de átomos metálicos para o interior do filme polimérico alterando, por esta razão, a estrutura eletrônica do material. Estes dois problemas acarretam na formação de junções metal-semicondutor que não são bem definidas, o que é indispensável para a produção de diodos Schottky de boa qualidade, com fator de idealidade próximo à unidade e baixa tensão de operação. Para evitar tais problemas, neste trabalho foi proposta a fabricação de diodos orgânicos onde o semicondutor foi depositado sobre uma estrutura de eletrodos interdigitados de ouro e alumínio. A dopagem da camada ativa se deu imergindo o dispositivo em ácido clorídrico com pH 2 durante diferentes tempos visando promover diferentes níveis de dopagem do polímero semicondutor. Foi demonstrado que os diodos propostos, por terem junções metal-semicondutor bem definidas, operam como diodos Schottky com bom fator de idealidade, 10 ± 3 , e baixa tensão de operação, $1,2 \pm 0,2$ V, considerando-se o esperado para diodos orgânicos. Em contraposição aos valores do fator de idealidade e tensão de operação, o diodo apresentou fator de retificação em torno de 7, que é um valor a quem do esperado para um bom diodo orgânico. Demonstrou-se também que tais características são dependentes do nível de dopagem do material semicondutor e que foram otimizadas apenas quando o polímero semicondutor foi dopado com a imersão na solução ácida durante tempos superiores a 50 s. Como foi demonstrado que as características básicas do diodo são dependentes do nível de dopagem do material semicondutor demonstrou-se que o dispositivo desenvolvido pode ser aplicado como sensor de ácidos.

ABSTRACT

Usually organic polymeric diodes are made with a semiconductor layer placed between two electrodes in a sandwich-like architecture, where the electrodes are deposited on the surfaces of a polymeric semiconductor film. This methodology leads to two main problems: i) the polymeric film top surface is rough and irregular, resulting in non-uniform electric field into the device; ii) during the deposition of metallic electrode in the top surface polymeric film, by thermal evaporation, occurs the diffusion of metal atoms into the polymeric film, changing the material electronic structure. Thus, the metal-semiconductor junction is not well defined, which is essential for the production of good quality Schottky diode, which exhibits ideality factor close to the unity and low turn-on voltage. In order to avoid these two problems, in the present research was proposed to manufacture an organic diode with the semiconductor polymeric layer deposited over bimetallic (gold and aluminum) interdigitated electrodes. The doping of the active layer was performed by immersing the device in hydrochloric acid solution with pH 2 during different times in order to promote different doping levels of the semiconductor polymer. Was verified that the proposed diode, which exhibits well-defined metal-semiconductor junction, operates as a Schottky diode, with good ideality factor, 10 ± 3 , and low turn-on voltage, $1,2 \pm 0,2$ V, in comparison with conventional organic polymeric diodes. Contrasting with the ideality factor and turn-on voltage, the diode rectification ratio was obtained as 7, a value lower than the expected for a good organic diode. Was also showed that the diode characteristics were dependent on the semiconductor polymer doping level, and that the diode characteristics were optimized with doping promoted by immersion in the acid solution for times longer than 50 s. Furthermore, as was showed that the diodes properties are dependent on the semiconductor polymer doping level, it was verified that the developed device is useful for the application as acid sensor.

1. INTRODUÇÃO

O efeito retificador de uma junção metal-semicondutor é o fenômeno físico que governa a operação de diodos de hetero-junção, que são componentes eletrônicos amplamente utilizados na atualidade. O efeito retificador é atribuído a dispositivos que permitem a passagem de correntes elétricas com intensidades distintas dependendo do sentido de polarização do dispositivo. Este efeito foi observado pela primeira vez em 1874 por Ferdinand Braun, porém, modelos teóricos que descrevessem tal comportamento surgiram décadas depois. Um dos mais importantes modelos para descrever o fenômeno da retificação foi proposto por Schottky em 1938 [1] em que sugere o surgimento de uma barreira de potencial devido a cargas espaciais presentes no material semicondutor. No modelo conhecido como modelo de barreira Schottky a barreira de potencial formada na interface entre o material semicondutor e o eletrodo metálico é a responsável pelo efeito de retificação do dispositivo formado por um metal em contato com um material semicondutor.

No cenário dos materiais semicondutores uma importante descoberta se deu no ano de 1977, quando, no grupo de pesquisa liderado pelo químico japonês Hideki Shirakawa, verificou-se que dopando o polímero orgânico poli(trans-acetileno) com iodo, sua condutividade elétrica era incrementada em até 8 ordens de grandeza analogamente aos materiais semicondutores inorgânicos [2]. Essa descoberta deu início a um importante ramo de pesquisa atual, a eletrônica orgânica, que emprega compostos orgânicos e orgânicos poliméricos com propriedades semicondutoras, que vêm recebendo especial atenção devido a sua versatilidade de aplicações, seu baixo custo e facilidade de processamento quando comparado com materiais semicondutores inorgânicos [2]. Entre os dispositivos produzidos com esses polímeros, destacam-se os diodos, transistores, sensores, entre outros, sendo que no presente trabalho nos ateremos apenas ao tema dos diodos orgânicos poliméricos.

Usualmente, os diodos orgânicos são produzidos com uma arquitetura tipo sanduíche, que consiste na deposição de um filme semicondutor polimérico sobre um eletrodo seguida da deposição de um eletrodo metálico sobre o filme polimérico [3]. Essa arquitetura apresenta problemas decorrentes do processo de deposição dos eletrodos metálicos por este ser promovido pela evaporação térmica de metais, que promove a difusão de átomos metálicos para o interior do filme polimérico. Como consequência, ocorre a formação de uma interface metal-semicondutor que não é bem definida [4]. Para a fabricação de diodos do tipo Schottky, as junções metal-semicondutor devem ser bem definidas. Sendo assim, diodos orgânicos tipo

Schottky fabricados nessa arquitetura não são interessantes, pois apresentam uma qualidade muito ruim quando comparada com diodos inorgânicos.

No presente trabalho de conclusão de curso, propõe-se a construção de um diodo Schottky com arquitetura planar, assim como o estudo de suas propriedades elétricas. O diodo que foi fabricado neste trabalho emprega o polímero semicondutor poli-*o*-metoxialinina (POMA) depositado sobre um substrato contendo eletrodos interdigitados de ouro (Au) e alumínio (Al). O material semicondutor foi dopado expondo-se o diodo à uma solução de ácido clorídrico com pH 2. Com esta arquitetura obteve-se diodos com uma qualidade superior quando comparada com os dispositivos de arquitetura sanduíche. Além disso foi demonstrado que as propriedades do diodo fabricado dependem do nível de dopagem do material semicondutor podendo ser empregado como sensor de ácido.

A presente monografia está estruturada em sete capítulos. Além da presente introdução, segue com uma fundamentação teórica, capítulo 2, onde apresenta-se os aspectos teóricos relevantes para descrever os mecanismos de operação dos diodos de hetero-junção: as propriedades físicas dos materiais semicondutores, os aspectos particulares dos semicondutores orgânicos, as propriedades físicas de junções metal semicondutor e o modelo da emissão termiônica para descrever a injeção de cargas através de uma junção metal-semicondutor. No capítulo 3 são apresentados os materiais empregados para a fabricação do diodo orgânico proposto no presente trabalho e no capítulo 4 são apresentados os procedimentos experimentais para a execução do presente trabalho: para síntese do polímero semicondutor, para fabricação dos dispositivos, para dopagem do polímero semicondutor e os equipamentos e metodologias para a caracterização elétrica do diodo fabricado. No capítulo 5 apresenta-se os resultados obtidos da caracterização do diodo assim como a análise dos dados. No capítulo 6 apresenta-se as conclusões obtidas com o presente trabalho de conclusão de curso e no capítulo 7 apresenta-se a bibliografia utilizada para a execução do presente trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste capítulo é descrever os aspectos teóricos envolvidos na análise dos dados obtidos através da caracterização do dispositivo. Na primeira seção (2.1) será descrita a estrutura eletrônica de um semicondutor intrínseco e de um semicondutor extrínseco. Na seção 2.2 as propriedades elétricas de um semicondutor orgânico serão tratadas. Em seguida, serão discutidas as propriedades elétricas de uma junção metal-semicondutor (Seção 2.3). Por fim, na seção 2.4 será descrito a teoria de injeção em um dispositivo do tipo diodo Schottky, que opera através do processo de emissão termiônica.

2.1 Materiais Semicondutores

Os materiais semicondutores possuem estruturas cristalinas formadas por ligações covalentes. Nos semicondutores inorgânicos, essas estruturas cristalinas são tridimensionais, diferente dos semicondutores orgânicos, que apresentam, na maioria das vezes, estruturas unidimensionais formadas por átomos de carbono (C) [6]. As propriedades elétricas desses materiais, seja ele orgânico ou inorgânico, dependem das características da superposição dos orbitais atômicos dos elementos que os compõe. Essas propriedades podem ser entendidas com base na teoria de Bandas [7] que enuncia que em um sistema com N átomos idênticos, cada um dos orbitais desses átomos dá origem a N novos orbitais, formando assim um conjunto de N níveis com energias muito próximas; esse conjunto é denominado Banda de Energia. Considerando que um sólido possua 10^{23} átomos/mol e uma banda de energia de 1 eV, conclui-se que a diferença de energia entre dois níveis próximos é muito pequena, da ordem de 10^{-23} eV, uma vez que os níveis não assumem mesmo valor energético. Deste modo, constitui-se uma banda praticamente contínua, como mostra a Figura 2-1.

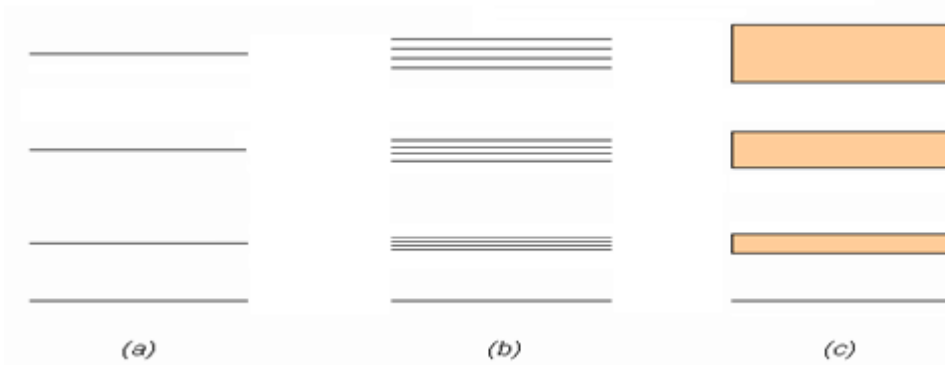


Figura 2-1: Bandas de energia referentes a: (a) átomo isolado, (b) Sistema com 4 átomos, (c) 1 Mol de átomos (retirado de [8])

Denomina-se banda de valência a banda formada por níveis de energia ocupados por elétrons da última camada da distribuição eletrônica do elemento que compõe o material e banda de condução a banda oriunda da superposição dos orbitais subsequentes à camada de valência. Entre essas duas bandas existe uma região quanticamente proibida denominada “gap” e a dimensão desta região que determina se um material é condutor, semiconductor ou isolante. Como discutido, as bandas de energia podem estar ou não ocupadas com elétrons. Desta forma, quando um campo elétrico é aplicado ao material, os elétrons só adquirirão mobilidade se existirem níveis desocupados de energia na banda em que se situam. Se esses níveis não existirem, não haverá mobilidade de portadores de cargas, e o material se comportará como um isolante elétrico.

Como ilustrado na Figura 2-2, materiais condutores possuem “gap” nulo, de modo que a banda formada será semi-preenchida favorecendo a mobilidade dos portadores de carga. Os materiais isolantes, por sua vez, possuem a banda de valência completamente preenchida por elétrons e banda de condução completamente vazia e a região proibida entre essas duas bandas é suficientemente grande para tornar impossível o salto de elétrons entre essas bandas. No diamante, material isolante, essa região proibida apresenta energia de cerca de 7 eV. Considerando que a energia térmica seja dada por $K_B T$ (0,026 eV em temperatura ambiente), praticamente se torna impossível o diamante conduzir eletricidade [6] uma vez que a energia térmica é muito inferior a necessária para que os elétrons adquiriram energia suficiente para serem excitados da banda de valência para a banda de condução.

Os materiais semicondutores, assim como os isolantes, em temperatura de zero absoluto, possuem a banda de valência completamente preenchida por elétrons e a de condução completamente vazia. Porém a região proibida entre essas bandas é suficientemente menor de modo que, em temperaturas acima do zero absoluto, os elétrons da banda de

valência possuem energia suficiente para serem excitados para a banda de condução acarretando assim no surgimento de buracos na banda de valência (portadores com carga positiva) e elétrons na banda de condução (portadores de carga negativa). Desta maneira o material passa a ter portadores móveis com carga negativa na banda de condução e positiva na banda de valência e o material passa a conduzir eletricidade quando submetido a uma diferença de potencial, resultando em uma corrente elétrica. Como exemplo, pode-se citar cristais de silício, um dos materiais semicondutores mais utilizados na indústria eletrônica, que é um sólido formado por uma estrutura cristalina de ligações covalentes um “*gap*” de 1 eV.

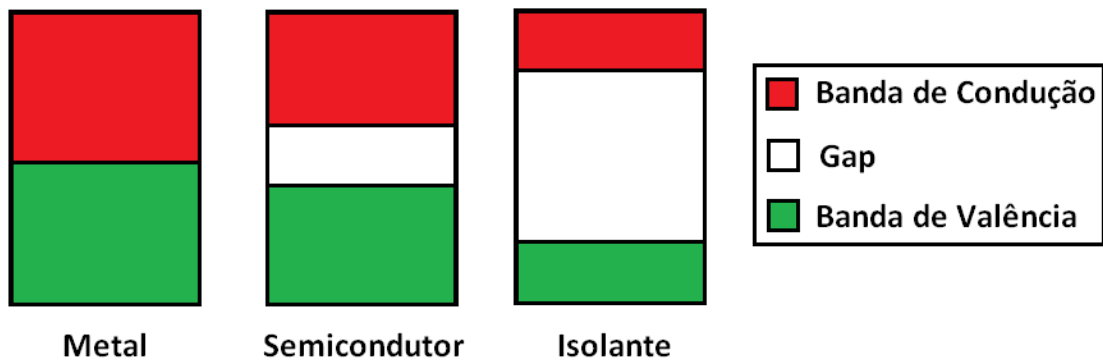


Figura 2-2: Bandas de energias para diferentes tipos de materiais

Os semicondutores podem sofrer alterações nas suas características elétricas quando dopado com impurezas, passando assim a ser nomeado de semicondutor extrínseco. Um semicondutor tetravalente como, por exemplo, o Germânio (Ge) ou o Silício (Si), pode ser dopado com uma impureza pentavalente, que passa a compor a rede cristalina formando quatro ligações covalentes com os átomos vizinhos. Neste caso, o quinto elétron de valência da impureza, que não estabeleceu ligação, pode ser facilmente excitado para a banda de condução mesmo a baixas temperaturas, permitindo assim a condução de elétrica no material. Nessas condições, o átomo de impureza é denominado “doador”, o semicondutor de semicondutor tipo-n e o nível de Fermi do material semicondutor se aproxima da banda de condução [9]. Por sua vez, quando um semicondutor tetravalente é dopado com impurezas trivalentes, os átomos dopantes inseridos na rede cristalina apresentam ausência de uma ligação ocasionada pela ausência do quarto elétron de valência na impureza. Neste caso, um elétron responsável por uma ligação da rede cristalina do semicondutor, um elétron da banda de valência, pode ser facilmente excitado para o nível desocupado do dopante promovendo, deste modo, o surgimento de uma lacuna na banda de valência do cristal semicondutor. Esse

tipo de material é denominado de semicondutor tipo-p, a impureza de “aceitadora” e o nível de Fermi do material semicondutor se aproxima da banda de valência [9].

2.2 Semicondutores orgânicos poliméricos

Os polímeros (poli = muitos + meros = partes) consistem em longas camadas constituídas pela repetição de unidades mais simples denominadas de meros. Estes materiais são, em geral, excelentes isolantes térmicos e elétricos. Na Figura 2-3 está representada a fórmula química de um dos polímeros mais utilizados na atualidade, o politereftalato de etileno (PET), onde a cadeia polimérica é constituída por n repetições do mero tereftalato de etileno.

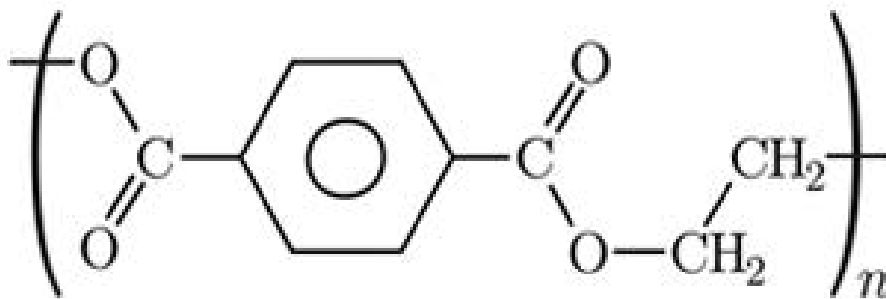


Figura 2-3: Estrutura química do monômero politereftalato de etileno (PET)
(retirado de [10])

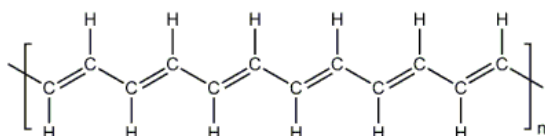
Idealmente, uma cadeia polimérica é descrita como um arranjo cristalino unidimensional com o mero como célula unitária e estrutura eletrônica equivalente a um cristal 1D. O material polimérico como um todo é constituído por muitas dessas moléculas organizadas de maneira predominantemente desordenada. Deste modo, a analogia com os materiais cristalinos fica reduzida a apenas um número reduzido de meros e não ao material como um todo.

As ligações químicas covalentes que ocorrem para a formação da cadeia polimérica resultam da superposição dos orbitais atômicos, assim como nos materiais cristalinos. Para que o princípio de exclusão de Pauli não seja violado, ocorre então desdobramento dos níveis energéticos de forma que os orbitais resultantes assumam valores distintos e muito próximos e, analogamente aos materiais inorgânicos, a sucessão desses vários desdobramentos dá origem a uma estrutura eletrônica molecular de bandas de energia.

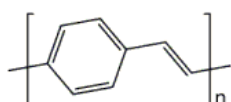
Os polímeros semicondutores pertencem à classe dos polímeros conjugados, em que são denominadas assim pelo fato da cadeia apresentar alternância de ligações simples, sempre do tipo σ , e duplas, compostas por uma ligação σ e uma π . As ligações duplas π dão origem a dois orbitais moleculares, um ligante completamente ocupado (π) e um antiligante completamente vazio (π^*). Numa cadeia, formada por um grande número dessas ligações, um grande número de meros, ocorre a superposição desses orbitais dando origem a duas bandas de energia: uma banda completamente preenchida proveniente dos orbitais ligantes e uma banda completamente vazia, oriunda dos orbitais antiligantes. Dentre os orbitais que formam as bandas de energia das moléculas, dois são destacados e denominados como: HOMO (*highest occupied molecular orbital*) – orbital molecular ocupado mais energético - e LUMO (*lowestun ocupied molecular orbital*) – orbital molecular desocupado menos energético.

Nesta classe de polímeros, os conjugados, há possibilidade de elétrons serem excitados da banda de valência à banda de condução uma vez que possuem diferença de energia entre 1,5 e 4 eV [5]. Deste modo, as propriedades elétricas desses materiais equivalentes à dos materiais semicondutores inorgânicos. Na Figura 2-4 apresentamos a estrutura química de alguns polímeros conjugados e o diagrama de energia correspondente à cada molécula.

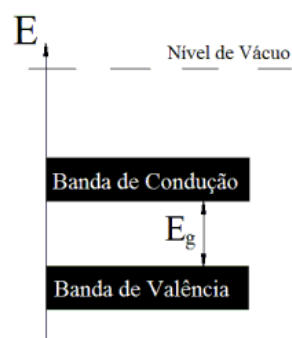
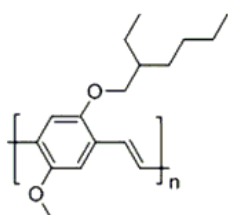
Trans-Poliacetileno



Poli-*p*-fenileno vinileno



Poli-etóxi metil hexilóxi-*p*-fenileno vinileno



Polímero	E_g (eV)
PA	~ 1,5
MEH-PPV	~ 2,3
PPV	~ 2,5

Figura 2-4: Estrutura química e diferença de energia entre as bandas do trans-poliacetileno (PA); poli-*p*-fenileno vinileno (PPV); poli-etóxi-metil hexilóxi-*p*-fenileno vinileno (MEH-PPV) (retirado da referencia (11))

2.3 Junção Metal-Semicondutor

Junção metal-semicondutor é o contato físico entre um material semicondutor e um metal. De acordo com os materiais que constituem tal contato, as características do conjunto podem apresentar diferentes comportamentos quando submetido a um campo elétrico. Das características desses materiais, destacamos a função trabalho (ϕ_m) do metal que é dada pela diferença entre o nível de vácuo (nV) e o nível de Fermi (nF) do mesmo. Para o semicondutor, destacamos a afinidade eletrônica (χ_s) definida pela diferença entre o nível de vácuo e o limite mínimo da banda de condução (BC). ϕ_s é definida como função trabalho do semicondutor e é dada também pela diferença entre o nível de vácuo e o nível de Fermi do semicondutor. Serão discutidas nessa seção as características do contato entre um metal e um semicondutor tipo-p cuja função trabalho é menor que a do metal, como é o caso particular do semicondutor empregado no presente trabalho.

Se ocorrer uma ligação elétrica entre esses dois materiais, como por exemplo, contatando-os diretamente ou com um fio entre eles, elétrons fluirão do metal para o semicondutor afim que uma condição de equilíbrio seja estabelecida, levando o nível de Fermi de ambos, metal e semicondutor, a coincidirem, como ilustrado na Figura 2-5.

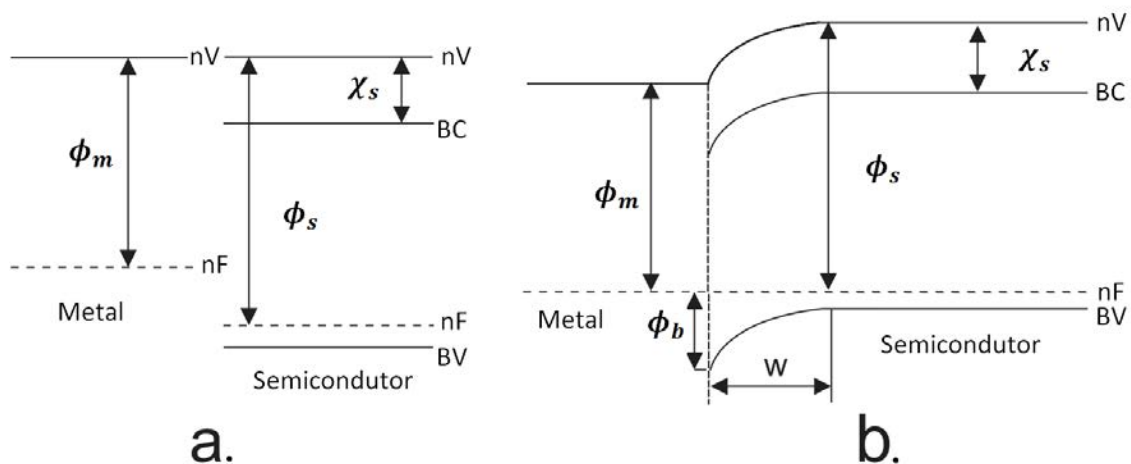


Figura 2-5: Contato simples entre um metal e um semicondutor tipo-p: a.) Antes do contato b) Depois do contato e com equilíbrio térmico estabelecido.

Pelo processo de difusão de elétrons, na junção metal semicondutor, uma carga negativa oriunda do metal se acumula na superfície do semicondutor e origina assim um “buraco” de carga positiva no metal. Essa separação de cargas estabelece assim uma diferença

de potencial e conseqüentemente um campo elétrico. Neste caso, a diferença entre as funções trabalho do Metal e do semiconductor ($q[\phi_m - \phi_s]$) fornece V_d , denominado potencial de contato ou potencial de difusão para tensão igual a zero, que surge devido a difusão de cargas na interface. Devido a diferença de densidade de estados (quantidade de elétrons por unidade de volume por unidade de energia) entre o metal e o semiconductor, a concentração de aceitadores no semiconductor é muitas ordens de grandeza menor que a concentração de elétrons oriundos do metal. Os elétrons remanentes ocupam assim uma camada de comprimento w (região de depleção) próxima a interface. Deste modo, as bandas de energia do semiconductor são encurvadas para baixo como mostrado na Figura 2-5 b.

Levando em consideração que o semiconductor é do tipo-p, onde ocorre predominantemente o transito de buracos na banda de valência, com a junção do metal ao semiconductor surgirá uma barreira de potencial que se opõe ao fluxo de cargas na junção entre os diferentes materiais. Onde esta barreira de potencial, ϕ_b , como mostra a figura 2-5, é aproximadamente igual para portadores de cargas que se deslocam em ambos os sentidos (do metal para o semiconductor e do semiconductor para o metal) desde que se considere que o nível de Fermi do semiconductor, em aproximação, coincida com o nível mais energético de sua banda de valência. A altura da barreira (ϕ_b) devido à junção metal-semiconductor é dada pela equação 1.

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s \quad (1)$$

A equação 1 foi proposta por Mott em 1938, mas atribuída em geral a Schottky. Schottky, em colaboração com Spence, propôs um modelo que descrevesse o potencial eletrostático na barreira em função da distância (em relação a interface). Para a elaboração desse modelo considerou-se a distribuição de cargas no semiconductor, próximo ao metal, homogênea. Como resultado, encontrou que o potencial possui dependência quadrática com a distância e amplitude da barreira descrita pela equação 1.

A análise feita até agora considerou apenas o sistema em equilíbrio, ou seja, sem tensão externa aplicada ao dispositivo. Com a aplicação da tensão externa, aumenta-se a energia dos elétrons ligados ao terminal da fonte com polaridade negativa aumentando o nível de Fermi do material correspondente. Considerando a corrente baixa e toda resistência parasitária desprezível, a separação dos níveis de Fermi entre os materiais será igual ao produto da tensão aplicada com a carga do elétron.

Nesta condição, a altura da barreira de potencial para portadores de cargas (buracos) que se deslocam do metal para o semiconductor não é modificada com a aplicação da tensão. Porém, para o deslocamento de portadores de carga do metal para o semiconductor, com a aplicação desta tensão externa, a barreira potencial será alterada conforme descreve a equação (2):

$$qV_j = q(V_d - V_b) \quad (2)$$

Onde V_j é potencial “visto” pelos elétrons do semiconductor na junção, V_d o potencial de difusão e V_b o potencial aplicado na interface. Deste modo, os diagramas de banda correspondentes aos regimes de polarização direta, condição em que a barreira de potencial é reduzida com a aplicação de uma tensão externa, e reversa, condição em que a barreira de potencial é elevada com a aplicação de uma tensão externa, estão representados na Figura 2-6.

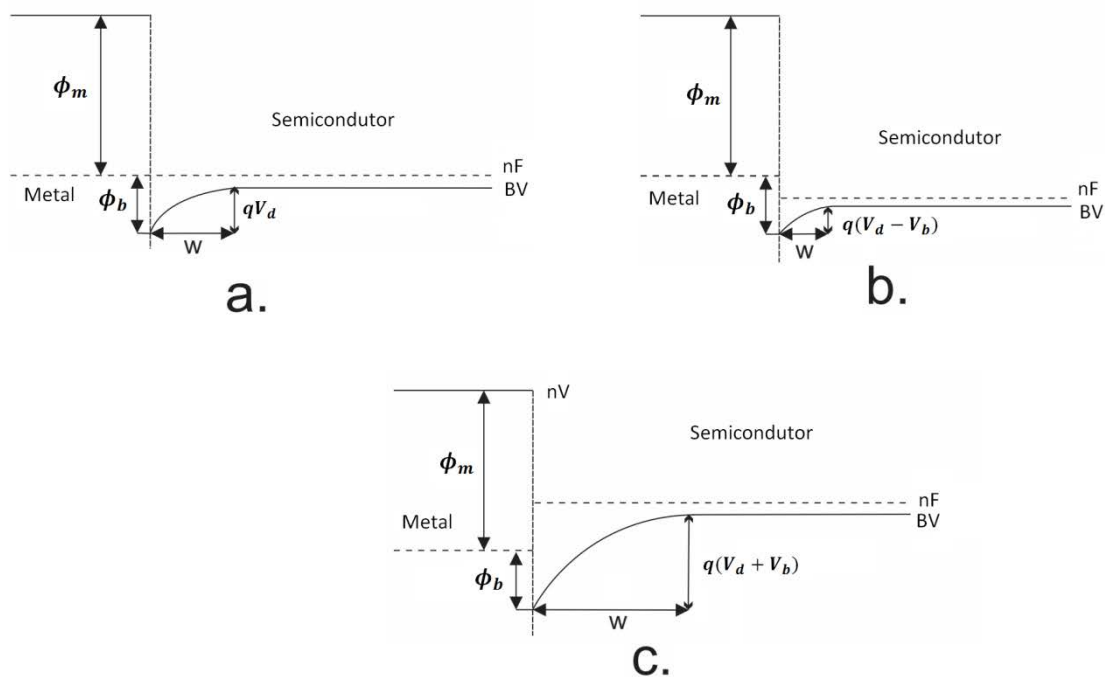


Figura 2-6: Diagrama de energias apresentando a barreira Schottky em um semiconductor tipo-p sob a influência de tensão aplicada : (a) Condição de equilíbrio. (b). Polarização direta (c). Polarização reversa

O gráfico corrente elétrica vs. tensão ($I \times V$) de um diodo ideal, em que a resistência de volume é inexistente, está representado na Figura 2-7. Em polarização reversa a condução é quase nula devido à barreira ϕ_b que se opõe a passagem dos portadores que fluem do metal para o semiconductor. Em polarização direta os portadores tem o sentido de movimento

inverso, e em tensões menores que V_d , predomina um comportamento exponencial da corrente com a tensão aplicada. Tal comportamento é descrito pela teoria de emissão termiônica, discutida na próxima subseção. Para tensões iguais ou superiores a V_d , a barreira de potencial vista pelos portadores (V_j) será neutralizada e a corrente do dispositivo tende ao infinito.

Para um diodo real em polarização direta, no regime de baixas tensões, observa-se também um comportamento exponencial análogo ao de um diodo ideal, porém com correntes de intensidades menores. Isso se deve a efeitos da resistência de volume do dispositivo. Para tensões iguais ou superiores a $V_{d'}$ (potencial necessário para neutralizar a barreira de potencial V_j) a corrente elétrica que flui pelo dispositivo não será infinita, apresentará um comportamento linear com a variação da tensão e a taxa de crescimento dependerá da resistência de volume do dispositivo.

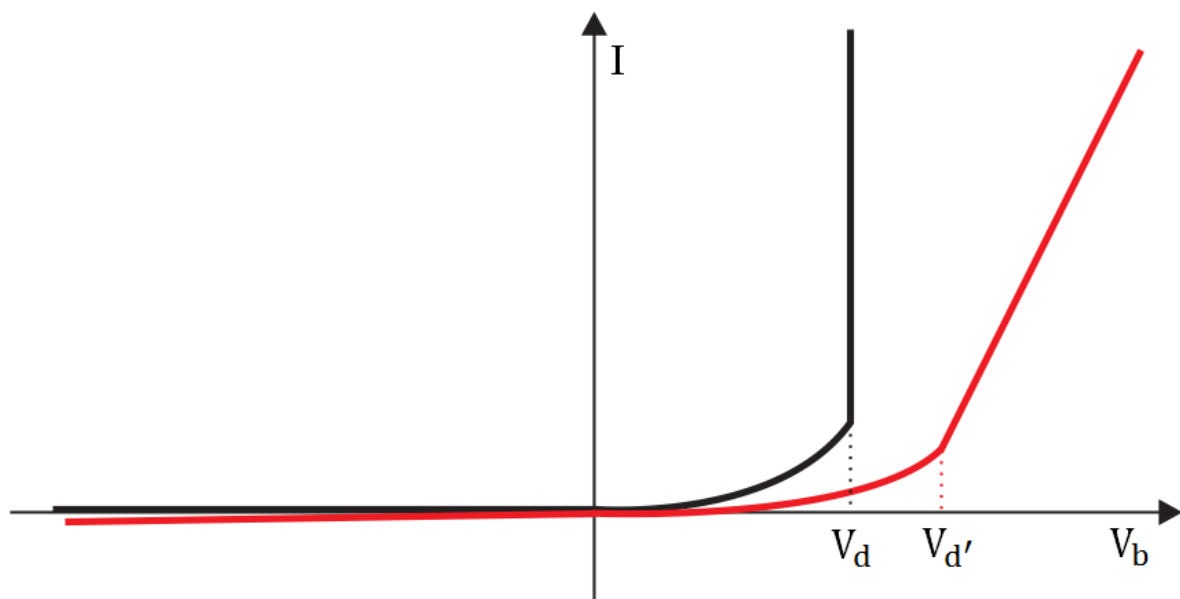


Figura 2-7: Comportamento $I \times V$ em um diodo ideal (em preto) e em um diodo real (em vermelho)

2.4 Teoria da Emissão Termiônica

Nessa teoria, é proposto que a forma da barreira seja irrelevante para o processo de transporte de cargas, que depende apenas da magnitude da barreira de potencial formada na interface metal-semicondutor [1]. Esta teoria é geral e pode descrever a injeção de cargas através de quais quer barreiras de potencial de interface, incluindo sistemas como válvulas termiônicas (interfaces metal-vácuo). Na descrição que segue aplicaremos a teoria da emissão termiônica ao caso particular da junção formada pelo contato entre um metal e um semicondutor tipo-p cuja função trabalho é menor que a do metal. Neste sistema particular, os portadores de cargas majoritários são os buracos na banda de valência (portadores positivos – que se deslocam no mesmo sentido da corrente elétrica) e a barreira de potencial enfrentada pelos portadores que partem do metal em direção ao semicondutor é independente da tensão de excitação e tem intensidade descrita pela equação (1). No caso oposto, dos portadores que partem do semicondutor em direção ao metal a barreira de potencial é dependente da tensão de excitação como descrito na equação (2). Em outras palavras no regime de polarização direta, a junção metal semicondutor em foco, tem o eletrodo metálico polarizado negativamente e o semicondutor positivamente, enquanto que em polarização reversa o eletrodo metálico é polarizado positivamente e o semicondutor negativamente.

A densidade de corrente elétrica através de uma barreira de potencial de interface será gerada como resultado do trânsito de portadores de cargas com energia superior à tal barreira de potencial de interface, isto é, de portadores de cargas com energia superior a $E_f + q\phi_b$. Neste caso, o número de portadores de cargas com energia superior a $E_f + q\phi_b$ pode ser determinado como descrito na equação (3), onde $N(E)$ ($N(P)$) é o número de portadores em função da energia (momento) destes portadores e $F(E)$ ($F(P)$) é a distribuição estatística de Fermi-Dirac em função da energia (momento) dos portadores.

$$n = \int_{E_f + q\phi_b}^{\infty} N(E)F(E).dE = \int_{P(E_f + q\phi_b)}^{\infty} N(P)F(P).dP \quad (3)$$

No caso do transporte de cargas unidimensional, na direção x , a densidade de corrente será dada pelo produto entre a carga dos portadores, o número de portadores e a velocidade de deriva dos portadores, v_x , ou momento dos portadores na direção x , P_x , como descreve a equação (4).

$$J = e n v_x = \frac{e n}{m^*} P_x = \frac{e}{m^*} \int_{P(E_f+q\phi_b)}^{\infty} N(P)F(P)P_x \cdot dP \quad (4)$$

Onde, m^* é numericamente equivalente a massa efetiva do portador de carga e $N(P) = \frac{2}{h^3}$. A distribuição de Fermi-Dirac para o caso particular de estados cuja diferença de energia em relação à do nível de Fermi é muito superior a energia térmica, $k_B T$, pode ser aproximada pela estatística de Boltzmann devido à pouca ocupação dos estados, como mostrado na equação (5).

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(P)-E_f}{k_B T}}} \approx e^{\frac{E_f-E(P)}{k_B T}} \quad (5)$$

No caso particular de uma junção metal semiconductor as barreiras de interface apresenta magnitudes da ordem de centenas de meV, enquanto que a energia térmica em temperatura ambiente é de aproximadamente 26 meV. Por esta razão, a aproximação apresentada na equação (5) será utilizada para a solução do problema da emissão termiônica. Neste caso a equação (4) pode ser reescrita como segue na equação (6).

$$J = \frac{2 e}{m^* h^3} e^{\frac{E_f}{k_B T}} \int_{P(E_f+q\phi_b)}^{\infty} e^{\frac{P_x^2+P_y^2+P_z^2}{2m^*k_B T}} P_x \cdot dP \quad (6)$$

Onde os portadores que contribuem com o transporte de carga tem velocidade de deriva apenas na direção x , onde a energia cinética dos portadores nessa direção é igual a diferença energética $E - (E_f + q\phi_b)$. Sendo assim, a integral em dP consiste em uma integral tripla em termos dos incrementos de momento nas três dimensões espaciais, nos limites de momento de $+\infty$ e $-\infty$ para as direções y e z (direções para as quais não existe barreira de potencial se opondo ao movimento) e de $P(E_f + q\phi_b)$ a ∞ para a direção x (direção para a qual existe uma barreira de potencial se opondo ao movimento dos portadores de cargas). A solução desta integral tripla pode ser obtida empregando-se a identidade $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 x^2} \cdot dx = \frac{1}{a} \pi^{1/2}$ para as integrações nas direções y e z e uma integração pelo método de substituição para a integração na direção x . Como resultado final desta integração obtém-se a equação de Richardson-Dushman (equação (7)).

$$J = \frac{4 \pi m^* e}{h^3} (k_B T)^2 e^{\frac{-q\phi_b}{k_B T}} \quad (7)$$

Na junção metal-semicondutor para a qual pretende-se modelar o trânsito de portadores deve ser considerado em dois sentidos distintos: i) do metal para o semicondutor e ii) do semicondutor para o metal. No caso (i) a barreira de potencial é independente da tensão de excitação, com magnitude $q\phi_b$. No caso (ii) a barreira de potencial é dependente da tensão de excitação segundo a equação (2) que pode ser escrita em aproximação como $qV_j = q(\phi_b - V_b)$. A equação para a densidade de corrente no caso (i) está descrita na equação (8-a) e para (ii) na equação (8-b).

$$J_{ms} = \frac{4 \pi m^* e}{h^3} (k_B T)^2 e^{\frac{-q\phi_b}{k_B T}} \quad (8 - a)$$

$$J_{sm} = \frac{4 \pi m^* e}{h^3} (k_B T)^2 e^{\frac{-q(\phi_b - V_b)}{k_B T}} \quad (8 - b)$$

No regime de polarização direta a corrente resultante é dada por $J = J_{sm} - J_{ms}$ como apresenta a equação (9).

$$J_{Dir} = \frac{4 \pi m^* e}{h^3} (k_B T)^2 e^{\frac{-q\phi_b}{k_B T}} \left(e^{\frac{qV_b}{k_B T}} - 1 \right) = AT^2 e^{\frac{-q\phi_b}{k_B T}} \left(e^{\frac{qV_b}{k_B T}} - 1 \right) \quad (9)$$

Onde $A = \frac{4 \pi m^* e}{h^3} k_B^2$ é a constante de Richardson.

O modelo de emissão termiônica descrita pela equação (9) representa o caso em que o diodo é ideal em regime de polarização direta, onde considera-se que toda queda de potencial ocorre na junção metal-semicondutor. Em outras palavras, um diodo ideal, o qual pode ser modelado pela equação (9), é aquele cujo a resistência elétrica de volume, associada ao transito de cargas no volume do material semicondutor, é desprezível em comparação com a resistência elétrica da interface. Deste modo, a equação (9) não é aplicável a um dispositivo real. Deste modo, a equação (9) é modificada empiricamente adicionando-se o fator η (Fator de idealidade do Diodo) e esta é descrita por:

$$J_{sm} = J_0 \left[\exp\left(\frac{\eta qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (10)$$

O fator de idealidade indica a qualidade de um diodo e quanto mais próximo da unidade maior a qualidade do dispositivo.

3. MATERIAIS

Na primeira seção deste capítulo, apresentamos uma breve introdução a cerca de polímeros condutores, semicondutores dopados. Neste capítulo, na seção 3.2 apresentamos o polímero semicondutor poli-o-metoxianilina (POMA) e o mecanismo para dopá-lo. Por fim, na seção 3.3, apresentamos o polimetilmetacrilato PMMA, principal componente do poliéster comercial utilizado na construção dos dispositivos, cuja função foi otimizar as propriedades mecânicas do filme e melhorar a aderência deste ao substrato.

3.1 Polímero Condutor, Polímero Semicondutor Dopado

A descoberta desta classe de polímeros tem despertado grande interesse dos cientistas. Conhecidos como metais sintéticos, os polímeros condutores têm como vantagens o processamento em solução, versatilidade de aplicações, baixo custo de produção quando comparado com materiais eletrônicos inorgânicos e também condutividade próxima a um metal quando dopados [12].

A descoberta da possibilidade de um polímero conduzir eletricidade se deu em 1978, no laboratório do Prof. Alan J. Heeger por Hideki Shirakawa trabalhando em conjunto com Alan G. MacDiarmid. Foi descoberto que o poli-trans-acetileno, polímero intrinsecamente isolante, quando dopado com um ácido ou uma base de Lewis passava a conduzir eletricidade. A condutividade desse material foi incrementada em até 10 ordens de grandeza através do processo de dopagem [2]. Isso se deve a alternância entre ligações duplas e simples presente na cadeia polimérica. No caso, os elétrons que compõe as ligações duplas podem ser removidos da cadeia polimérica sem destruir completamente as ligações que conferem estabilidade à cadeia, tornando assim possível a dopagem do material semicondutor.

Os polímeros semicondutores mais utilizados são as polianilinas, polipirróis, politiofenos, polifluorenos e polifenilenoisvinileno devido à estabilidade química e térmica em condições normais, processabilidade e facilidade de polimerização [6].

3.2 Poli(o-metoxianilina) (POMA)

A POMA é um derivado do polímero Polianilina (PANI), com propriedades físicas similares porém com solubilidade maior devido à incorporação do grupo flexível polar $-OC_3$

como cadeia lateral da molécula [13]. A fórmula estrutural plana da POMA é ilustrada na Figura 3-1.

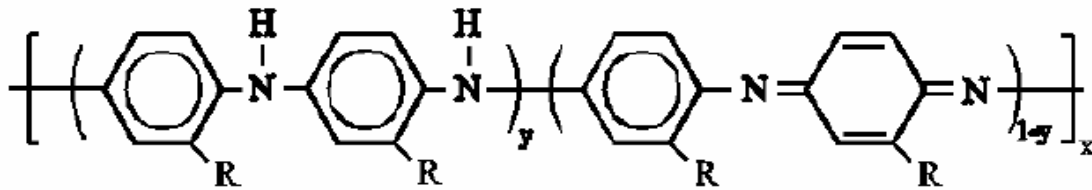


Figura 3-1: Fórmula estrutural plana da POMA. (retirado da referência [7])

A POMA possui menor condutividade quando comparada com a PANI (esse valor depende bastante do processo de síntese das soluções e do dopante utilizado, porém a POMA pode atingir condutividade da ordem de 10^{-3} S/cm quando dopada com Ácido Sulfônico Tolueno (TSA), enquanto que a PANI dopada com HCl pode atingir cerca 1 S/cm [13]). Isso se deve também a incorporação do grupo $-OC_3$ uma vez que estas ramificações laterais aumentarem a distância entre as cadeias poliméricas [14] dificultando assim mobilidade dos portadores de carga de uma cadeia polimérica para a outra.

O processo de dopagem da POMA, assim como para todos os derivados da PANI se dá por meio de uma reação de protonação. Trata-se de uma reação não redox, ou seja, que não altera o número de elétrons na cadeia, que ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos ($-N=$), onde a ligação dupla é quebrada para que o nitrogênio se ligue a um átomo de hidrogênio [15]. A dopagem da polianilina, assim como da POMA, pode ser promovida com uma grande diversidade de ácidos diferentes como, por exemplo, o trifluoracético (TFA) e o Metileno Sulfônico (MAS) [6].

3.3 Poli(metil metacrilato)

Poli(metil metacrilato) é um polímero sintético produzido através da polimerização do metil-metacrilato. Seu processo de síntese se dá inicialmente através da reação de propileno, material oriundo do petróleo, com benzeno para a formação de isopropilbenzeno, conhecido também como cumeno. O cumeno, em sequência, é oxidado para a obtenção de hidroperóxido

de cumeno e, em seguida, tratado com ácido para a formação de acetona. A acetona por sua vez é convertida, através de processos químicos, em metil-metacrilato, um líquido inflamável. Por fim é feita a polimerização do metil-metacrilato sob influência de radicais livres, resultando assim no PMMA sólido [16]. A unidade monomérica do polímero está representada na Figura 3-2.

O PMMA possui características interessantes o que possibilita sua aplicação em diversas áreas da tecnologia. Consiste em um plástico com elevada resistência mecânica, altamente resistente a riscos e elevado módulo de Young (1800-3100 MPa) [16].

Outra característica interessante é sua baixa absorção de água (0.3-2%) [16] favorecendo assim sua aplicação em engenharia elétrica.

É um dos polímeros mais resistentes a exposição solar sendo assim adequado também a aplicações ao ar livre. Possui baixa absorção de luz visível, transmitindo cerca de 93 %, porém permite a passagem de luz ultravioleta e infravermelha [16].

Também é comumente utilizado na medicina odontológica para a fabricação de próteses dentárias e também na medicina estética [17].

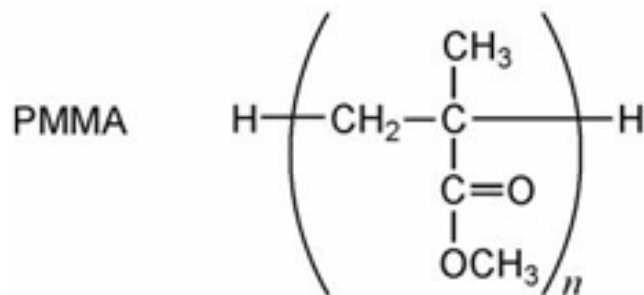


Figura 3-2: Fórmula estrutural plana do PMMA.
(Retirado da referência [18])

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreveremos os processos para a síntese da POMA na seção 4.1. Em seguida, na seção 4.2, discutiremos a metodologia utilizada para a fabricação do diodo estudado. Na seção 4.3, será exibido o método empregado para a dopagem do semicondutor e por fim, na seção 4.4, os equipamentos e a montagem para a realização das medidas elétricas serão apresentados.

4.1 Síntese Química da POMA de baixo peso molecular

O processo de síntese da POMA se deu inicialmente destilando o monômero *o*-anisidina a fim de eliminar as substâncias oxidadas e impurezas [19]. Para tal, o monômero foi depositado em um balão volumétrico de 200 ml e ficou sob agitação com auxílio de uma barra magnética. Para manter o sistema em uma temperatura uniforme, o material foi aquecido utilizando-se um banho de óleo vegetal a 80° C. Devido à temperatura relativamente baixa, a destilação foi feita em vácuo (da ordem de 10⁻² mbar). O vapor de *o*-anisidina produzido, livre de impurezas, inicialmente passou por uma coluna de fracionamento e posteriormente por um condensador refrigerado a água retornando ao estado líquido apresentado ao final desta etapa uma coloração clara. O armazenamento da *o*-anisidina destilada foi feito em balões inseridos após o condensador. Pequenas frações de *o*-anisidina destilada obtidas nos instantes iniciais da destilação foram armazenadas num balão menor, com 50 ml volume, e posteriormente descartadas pelo fato de que esse material destilado pode conter impurezas. Após essa fração inicial ser coletada, o destilado puro foi coletado em um balão de 100 ml. Em seguida, o balão que a continha foi embalado em papel alumínio (a fim de proteger o material da incidência luz) e mantida uma geladeira para sua conservação.

Em sequência separou-se em dois béqueres as quantidades de 200 ml (béquer 1) e 300 ml (béquer 2) de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com molaridade de 1M [19]. No béquer 1 foi adicionado 11,52 g de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) com a finalidade de atuar como agente oxidante. No béquer 2 foi adicionado 28 ml do monômero *o*-anisidina, destilado para sofrer polimerização. Ambas as soluções foram preparadas sob agitação constante. Posteriormente, ainda sob agitação, os béqueres foram inseridos em um banho de gelo, álcool e sal a cerca de 0 °C e mantidos até a estabilização da temperatura das soluções contidas nos béqueres. Após isso, adicionou-se o conteúdo do béquer 1 ao béquer 2 e após a mistura a

solução permaneceu em agitação constante durante 4 horas em uma temperatura de cerca de 0 °C. Ao fim dessa etapa, observou-se a formação de um precipitado escuro indicando a polimerização da *o*-anisidina.

O polímero sintetizado foi filtrado a vácuo com o auxílio de um Kitassato, um funil de Bunchner contendo um filtro de papel e uma bomba de vácuo. Já filtrado, o material polimérico foi lavado, empregando-se para tanto no mesmo mecanismo de filtragem, com banhos com solução de H₂SO₄ 1M. Para a remoção de impurezas, foi feito o mesmo procedimento utilizando acetona. Tal lavagem foi realizada até que a solução residual do processo se apresentasse praticamente transparente, garantido com isso a completa remoção das impurezas. Após esta etapa, o pó resultante apresentou coloração verde escura, propriedade do polímero dopado, em seu estado condutor.

O processo de desdopagem foi feito adicionando-se este material em uma solução de NH₄OH, com molaridade de 0,1M, sob agitação constante por 16 horas. Após esse processo, a solução foi novamente filtrada para a separação do material polimérico e em seguida lavada. Ao final desta etapa, o polímero obtido possuía coloração azul escura, característica do polímero não dopado.

Por fim, o material obtido foi inserido em uma placa Petri e mantido sob vácuo por um período de 24 horas para promover a evaporação dos resíduos líquidos oriundos da etapa de filtragem e limpeza.

A POMA sintetizada apresentou-se na forma de aglomerados e a fim de facilitar a sua dissolução em solvente, foi necessário peneira-la. Tal processo se deu utilizando uma sequência de peneiras do tipo malha *mesh* 100 e 170 com aberturas de 150 µm e 90 µm, respectivamente.

4.2 Fabricação do Dispositivo

O processo de fabricação dos dispositivos se deu em três etapas: limpeza dos substratos; preparação e deposição de solução do material semicondutor polimérico e por fim a formação do filme semicondutor. Neste trabalho de TCC foi proposta a produção de um diodo polimérico depositando o material semicondutor sobre substratos contendo eletrodos interdigitados de Au e Al. A representação esquemática com as dimensões dos eletrodos interdigitados está reproduzida na Figura 4-1.

Tal substrato (com área de 3,8 cm²) já estava disponível no laboratório como resultado do trabalho de mestrado [19]. Para sua fabricação foi empregado um substratos de vidro, o

processo denominado litografia ótica pela técnica de lift-off e a evaporação dos metais pelo método *DC-Sputtering*. Estes substratos foram feitos no laboratório nacional de luz síncrotron LNLS.

A limpeza dos substratos se deu imergindo-os em solução de água e detergente aquecida a 100 °C por 10 min, para a remoção de gorduras e poeira. Em seguida o substrato foi lavado em água destilada cinco vezes consecutivas e posteriormente submetido em banho de ultrassom (em água destilada), durante mais 10 min, para a remoção total do detergente. Para finalizar a limpeza, os substratos foram submetidos a dois banhos com 5 minutos de duração cada. Primeiramente em acetona fervente e em seguida em álcool isopropílico fervente. Concluído os banhos, os substratos foram inseridos em uma estufa com exaustão da marca Fenem modelo 315SE a 90 °C por 5 min para secagem.

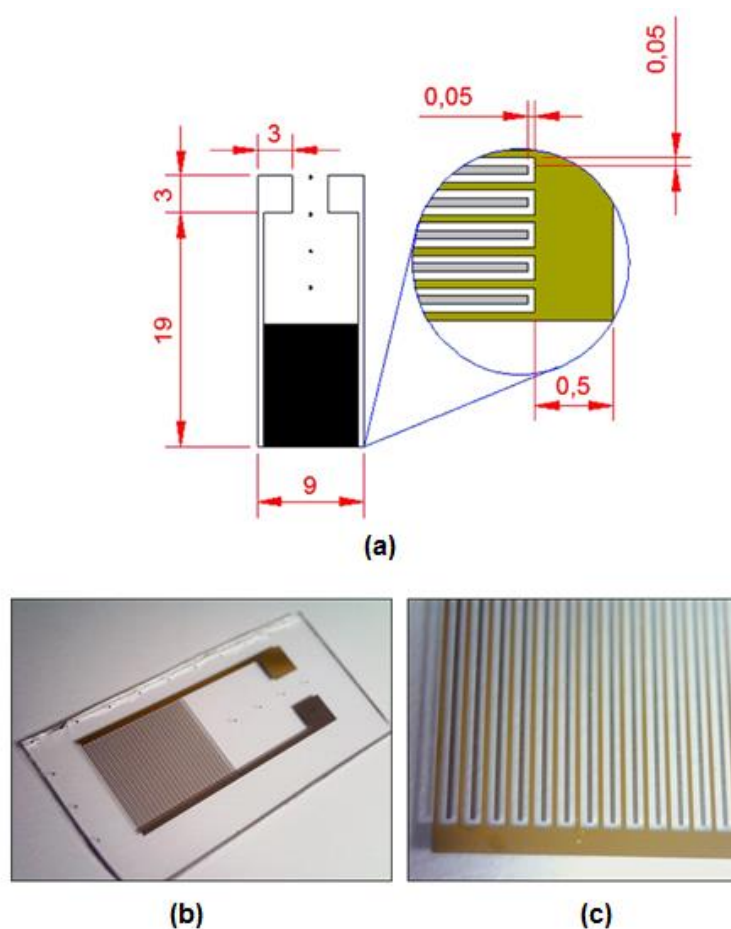


Figura 4-1: a) Geometria dos eletrodos interdigitados e suas dimensões em milímetros. Em destaque, a representação dos metais ouro e alumínio e suas dimensões. b) Substrato com eletrodos interdigitados. c) Ampliação permitindo a visualização dos dois metais (retirado da referência [19])

O processo de preparação da solução foi iniciado diluindo o polímero semiconductor POMA no solvente orgânico NMP (1-metil 2-pirrolidona) (Fabricante: Synth) com

concentração de 27 mg/ml. Adicionalmente, polimetil metacrilato (PMMA) foi diluído com concentração de 9,66 mg/ml também em NMP. Ambas as soluções foram agitadas pelo período de 24 h e por duas vezes foram submetidas a um procedimento com ponta ultrassônica (Fabricante: Sonics & Materials Inc.; Modelo VCX130PB) com potência de 39 W durante trinta segundos. Em seguida foi adicionado à solução de POMA uma quantidade de solução de PMMA na proporção volumétrica de 3:1 para obter-se uma mistura dos materiais poliméricos com proporção de massa de aproximadamente 90:10 (POMA:PMMA).

Em seguida, foi realizada a deposição da solução de material semiconductor sobre o substrato contendo os eletrodos interdigitados pelo processo *drop casting* com o auxílio de uma micropipeta. A formação do filme de material semiconductor foi promovida com a evaporação do solvente. Para isso, o substrato foi posto em contato com uma chapa aquecida a 50 °C por um período de 24 horas (Figura 4-2-a e Figura 4-2-b). Sobre os substratos, colocou-se um anteparo com a finalidade de evitar a queda de partículas suspensas no ar sobre as amostras, mas de maneira a permitir a evaporação do solvente como mostra a Figura 4-2-c.

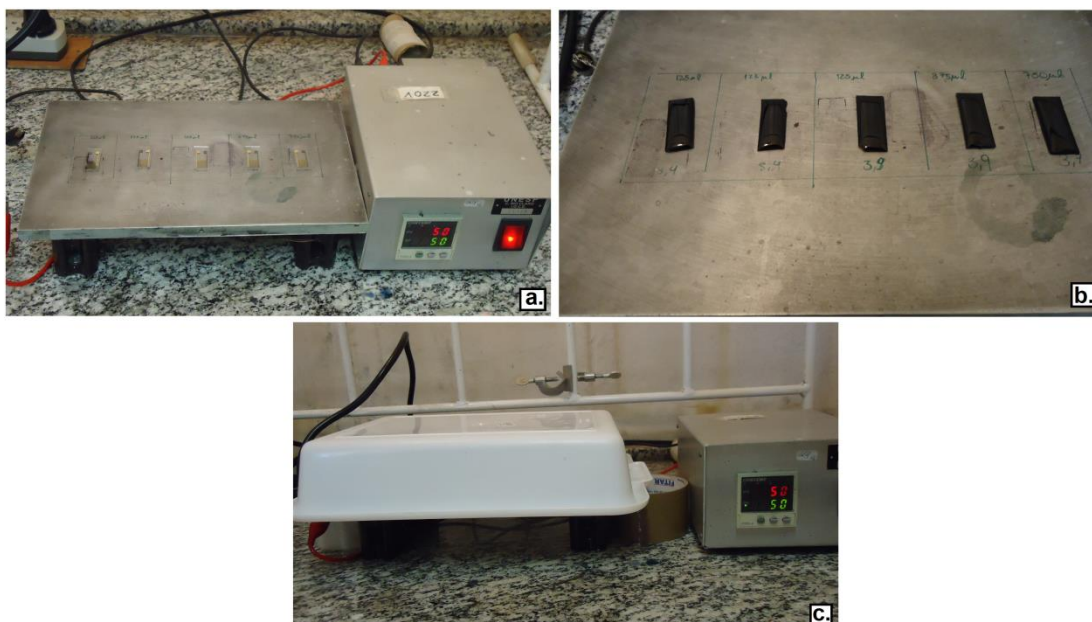


Figura 4-2: a) Substrato limpo sobre a chapa aquecida pronto para deposição. b) Substrato com solução de POMA/Poliéster Comercial. c) Anteparo posto sobre as lâminas.

Por fim, para viabilizar os contatos elétricos das amostras foi necessário remover o filme polimérico depositado sobre os terminais. Esse processo foi feito aplicando hastes de plástico com ponteiros de algodão embebidas em NMP. Em seguida, já com o filme

removido, foi aplicada uma fina camada de tinta prata sobre os terminais com a finalidade de protegê-los de possíveis danos durante a conexão aos instrumentos de medidas. Na Figura 4-3 estão representadas as diferentes fases de preparação do substrato para efetuar o contato elétrico.

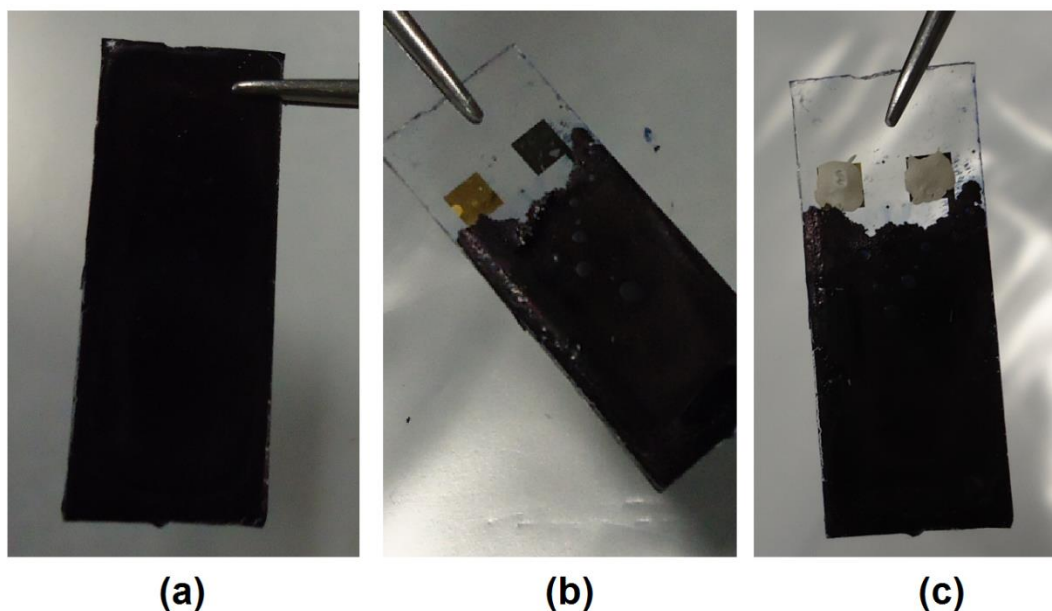


Figura 4-3: Substrato com o filme após a evaporação do solvente. b) Terminais expostos após a remoção do filme. c) Camada protetora de tinta prata sobre os terminais.

4.3 Dopagem do polímero semicondutor

A dopagem do material semicondutor foi promovida imergindo o dispositivo em solução de ácido clorídrico ($\text{pH} = 2$) durante diferentes períodos (10 s, 20 s, 50 s, 100 s, 200 s, 500 s) acumulativos, i.e., na primeira medida a amostra foi exposta 10 s, na segunda etapa durante mais 10 s, totalizando 20 s de exposição ao ácido, e assim por diante. Após cada etapa de imersão, o dispositivo foi lavado com água destilada para remoção do ácido e em seguida este foi seco com jato de ar comprimido (com umidade relativa de aproximadamente 6 %).

4.4 Equipamentos e procedimentos para a caracterização elétrica

Os dispositivos foram caracterizados quanto a suas propriedades elétricas a partir das curvas características de corrente elétrica vs. tensão ($I \times V$) utilizando uma fonte de tensão e

tomando-se medidas da corrente elétrica associada à tensão aplicada. Foi utilizada para tal uma fonte digital, marca *Keithley*, modelo 2410 com a capacidade de fornecer tensões de 0 a 1100 V e correntes de 0 a 1 A (Figura 4-5-a), limitadas pela potência de 20 mW. Os dados de corrente elétrica foram obtidos com mesmo instrumento, o qual possui capacidade de aferir correntes entre 0 e 1 A. O esquema da montagem experimental está representado na Figura 4-4. As medidas foram realizadas respeitando o intervalo de tensão aplicada ao dispositivo de -5 V a 5 V. No intervalo de 0 V a 5 V (- 5 V), o eletrodo de ouro, contato ôhmico, foi polarizado positivamente (negativamente) e o de alumínio, contato bloqueante, negativamente (positivamente), este regime foi considerado como o regime de polarização direta (reversa) uma vez que os portadores de carga positiva deslocam-se do semiconductor para o metal (do metal para o semiconductor) na interface bloqueante (semiconductor-alumínio).

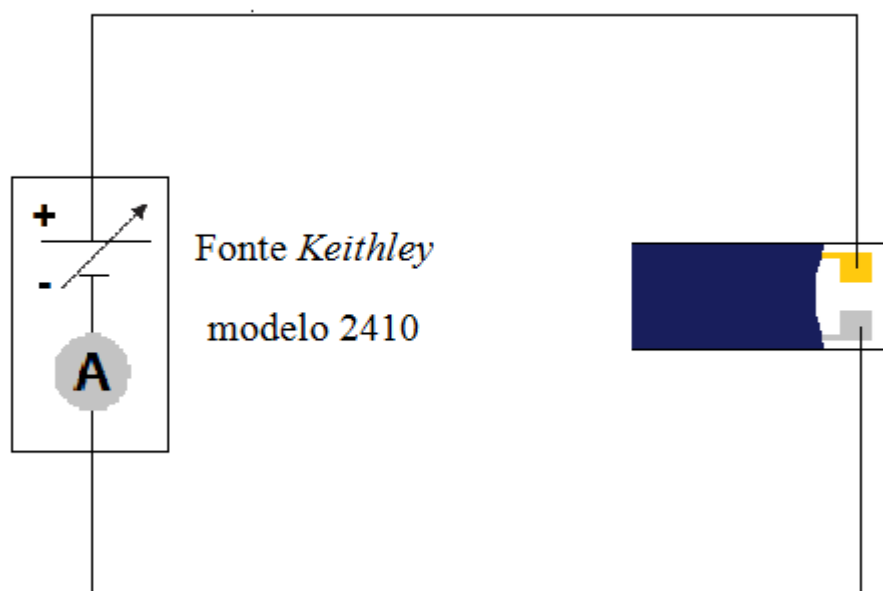


Figura 4-4: Esquema da montagem experimental para caracterização elétrica do dispositivo no regime de polarização direta.

O fluxo de cargas em um material orgânico, em geral, promove instabilidades químicas, em nível molecular, gerando radicais livres. Assim o processo de caracterização elétrica acelera a degradação do polímero, principalmente por oxidação. Com o objetivo de minimizar esses efeitos, durante a caracterização, as amostras foram mantidas em uma câmara de vácuo, com pressão da ordem de 10^{-2} Torr, de acordo com a Figura 4-5-c. Arelada a essa redução de pressão ocorre a redução de agentes oxidantes presentes no ar, como o O_2 e H_2O e inibindo de tal forma a degradação do material.

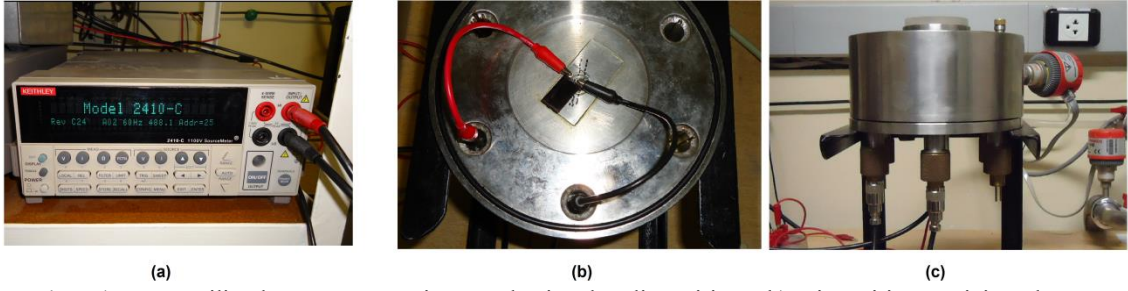


Figura 4-5: a) Fonte utilizada para caracterização elétrica dos dispositivos. b) Dispositivo posicionado na capsula de vácuo. c) Cápsula fechada para vácuo.

5. RESULTADOS E ANÁLISE DE DADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos através da caracterização do dispositivo fabricado. O dispositivo foi caracterizado quanto a suas propriedades elétricas a partir das curvas características de corrente elétrica vs. tensão ($I \times V$), obtidas em função do nível de dopagem do material semiconductor. O menor tempo de exposição ao ácido foi de 10 segundos, chegando a tempos de exposição de até 500 segundos. Os dados obtidos, para os diferentes tempos de imersão na solução ácida, estão apresentados na Figura 5-1.

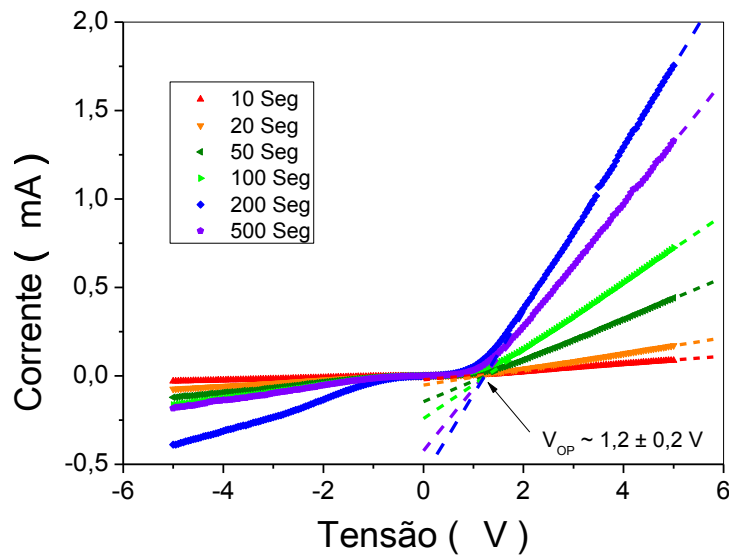


Figura 5-1: Dados obtidos na Caracterização $I \times V$ para os diferentes tempos de imersão na solução ácida.

Observa-se que para a polarização reversa o dispositivo apresenta correntes inferiores quando comparada com as obtidas em polarização direta, indicando assim um comportamento retificador. O fator de retificação, grandeza adimensional, é dada pela razão entre correntes em regime de polarização direta e o módulo da tensão reversa correspondente. Este fator indica em quais faixas de tensão o dispositivo obteve melhor comportamento retificador. Próximo de um, indica um comportamento simétrico da curva I vs. V e quanto maior esse fator significa que a corrente em polarização direta é mais intensa quando comparada com a corrente em polarização reversa, denotando um comportamento retificador. Os valores de Fator de Retificação obtidos do dispositivo estão representados na Figura 5-2.

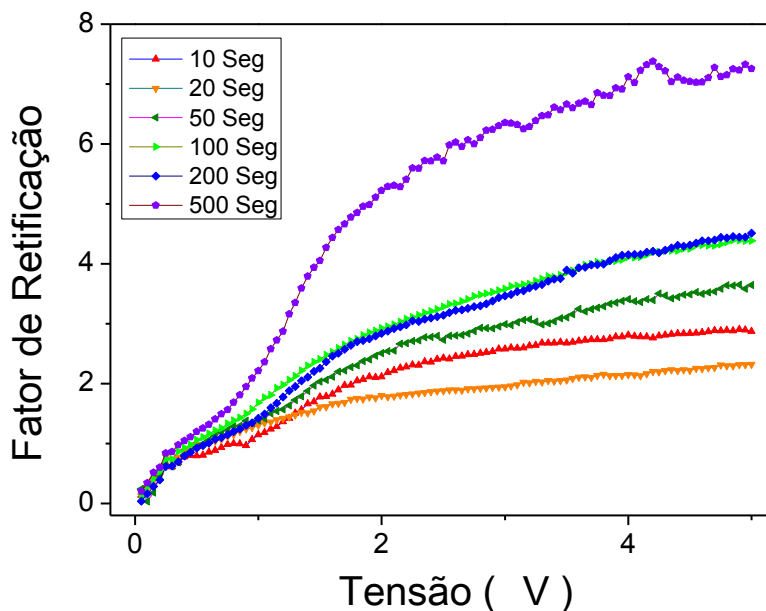


Figura 5-2: Fator de retificação para os diferentes tempos de imersão na solução ácida.

Observa-se que para tensões próximas a 1 V, o fator de retificação permaneceu próximo da unidade para os diferentes tempos de imersão indicando assim um comportamento não retificador. Para tensões maiores que 1 V, esse valor foi incrementado chegando a um comportamento retificador. Observa-se também que, aumentando o tempo de imersão, há o incremento no Fator de Retificação indicando que quanto mais dopado o semiconductor estiver, mais retificador o dispositivo é.

Em polarização direta, no intervalo de 0 a aproximadamente 1 V, a taxa de crescimento da corrente com a tensão é menor que a verificada para tensões maiores que 1 V, indicando que nestes intervalos de operação processos físicos distintos governam as propriedades elétricas do dispositivo. Para tensões a partir de 1 V, a dependência da corrente com a tensão apresentou um comportamento linear, comportamento ôhmico. Observa-se tal fato na Figura 5-1. Assim, foram realizados ajustes lineares das curvas I x V para tensões superiores a 1 V, com os quais obteve-se a resistência elétrica do dispositivo (através do inverso do coeficiente angular das curvas), como mostra a Figura 5-3.

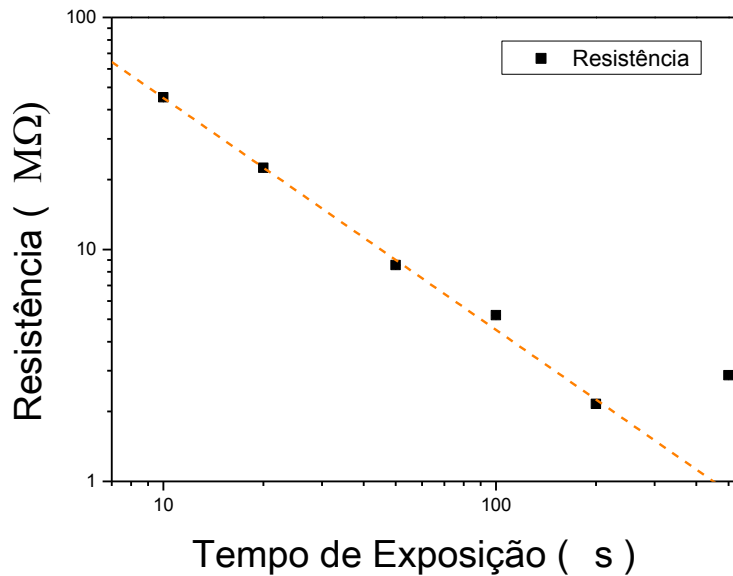


Figura 5-3: Resistência elétrica do dispositivo em função do tempo de exposição à solução ácida.

Observa-se na Figura 5-3 que a resistência elétrica do dispositivo diminui com o aumento do tempo de exposição ao ácido até 200 s segundo a função $R(t) = \frac{R_0}{t}$. O parâmetro R_0 foi determinado através do ajuste dos dados como 450 MΩ e a partir de 200 s, a resistência manteve-se aproximadamente constante com valor de 2,5 MΩ. Como a resistência do dispositivo diminui com o aumento do tempo de exposição ao ácido, tal fato representa forte indício de que a resistência do dispositivo deve ser dominada pela resistência de volume uma vez que com o aumento da dopagem do semiconductor (com o aumento do tempo de exposição ao ácido), ocorre o aumento da condutividade do material semiconductor favorecendo de tal modo a redução da resistência elétrica de volume do dispositivo.

O valor de tensão para o qual o comportamento ôhmico inicia-se, denominado de tensão de operação (V_{op}) (determinado a partir da raiz das funções de ajuste) está apresentado na Figura 5-4 para os diferentes tempos de exposição. Nota-se através dela que para os tempos de exposição ao ácido de 10 s e 20 s, V_{op} apresenta valores menores quando comparado com tempos igual ou superior a 50 segundos, para os quais V_{op} manteve-se praticamente constante em $1,2 \pm 0,2$ V.

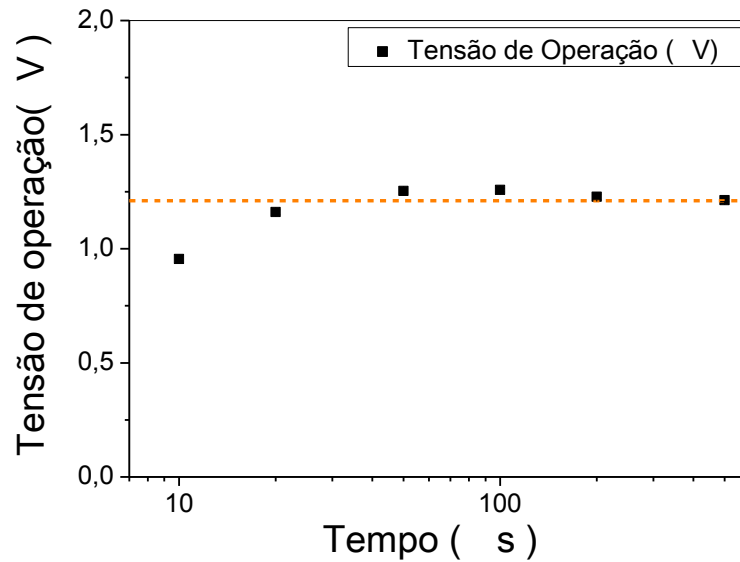


Figura 5-4: Tensão de operação (V_{op}) para os diferentes tempos de imersão na solução ácida.

Na Figura 5-5 estão representados os valores de I vs. V em que o eixo das ordenadas encontra-se na escala logarítmica, onde nota-se que para tensões inferiores a V_{op} o comportamento das curvas é exponencial. Por esta razão foi realizado nesse intervalo de tensão o ajuste de acordo com a Teoria da Emissão Termiônica (apresentada no capítulo 2, equação (10)).

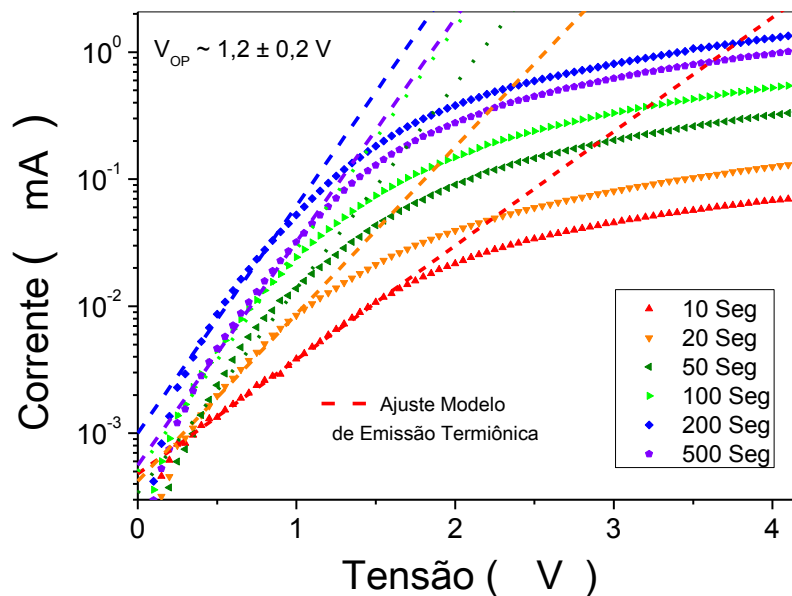


Figura 5-5: Logarítmico da corrente elétrica em função da tensão de excitação obtidos em diferentes tempos de exposição à solução ácida ajustados pelo modelo da emissão termiônica.

Através dos coeficientes angulares das retas de ajuste dos dados experimentais apresentados na Figura 5-5 pelo modelo de emissão termiônica, foi possível determinar o fator de idealidade do diodo fabricado em função do tempo de exposição do dispositivo à solução ácida. Esses dados estão representados na

Figura 5-6 e na Tabela 1. Tal fator, de acordo com a figura 5, diminui gradativamente até os primeiros 50 segundos e a partir de então permanece praticamente constante atingindo uma média de $10,0 \pm 0,3$. O valor obtido para o fator de idealidade é muito inferior ao obtido de diodos orgânicos produzidos com a arquitetura sanduiche, os quais apresentam fator de idealidade aproximadamente 200 [5].

Tempo de exposição ao ácido (s)	$I_0 \times 10^{-10}$ (A)	η
10	$4,8 \pm 0,1$	$18,6 \pm 0,4$
20	$4,2 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,3$
50	$3,4 \pm 0,4$	$10,4 \pm 0,4$
100	$7,4 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,3$
200	12 ± 1	$10,0 \pm 0,3$
500	$5,6 \pm 0,4$	$9,5 \pm 0,2$

Tabela 1: Dados obtidos através do ajuste dos resultados apresentados na figura 5-5 pelo modelo da emissão termiônica, equação (9).

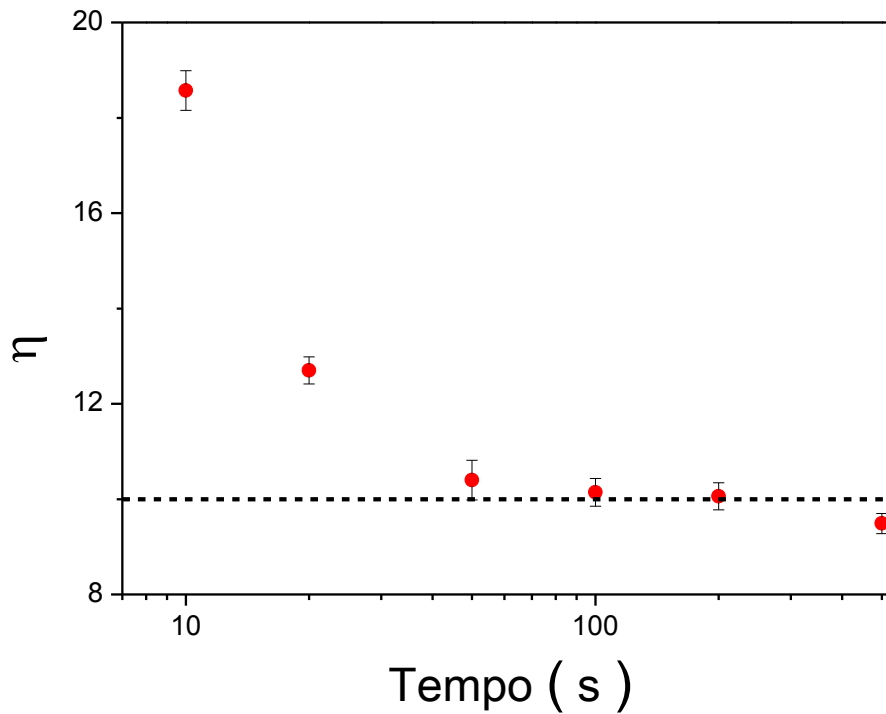


Figura 5-6: Fator de Idealidade em função do tempo de exposição do dispositivo ao ácido.

Comparando as Figuras 5-4 e 5-6 nota-se que o fator de idealidade, para os tempos de exposição ao ácido de 10 s e 20 s, é maior que a média enquanto a tensão de operação é menor que sua média. Para tempos de exposição ao ácido superiores a 50 segundos, ambos os parâmetros, fator de idealidade e tensão de operação, apresentam comportamento praticamente constante. Idealmente, V_{op} determina o limiar em que a tensão aplicada ao dispositivo se torna suficiente para neutralizar a região de depleção e conseqüentemente a barreira de potencial de interface imposta pelo contato, em nosso caso, da interface semiconductor-alumínio.

No dispositivo que foi desenvolvido, que não se comporta como um diodo ideal (com fator de idealidade superior a 1), o modelo de circuito que melhor o representa considera um diodo ideal em serie com a resistência de volume do material. Para o caso onde a resistência de volume é muito maior que a imposta pela barreira de potencial, o dispositivo tende a apresentar um comportamento predominantemente ôhmico, dominado pela resistência de volume. Nesta situação a raiz da função de ajuste do comportamento linear das curvas $I \times V$, como os apresentados na Figura 5-1, seria praticamente nula. No caso da resistência de

volume ser muito menor que a imposta pela barreira de potencial, o dispositivo tende a apresentar um comportamento próximo ao de um diodo ideal. Neste caso, a raiz da função de ajuste do comportamento linear das curvas $I \times V$ seria V_{op} , diferente de zero.

Levando em conta as características de um diodo Schottky não ideal, o fato de a tensão de operação apresentar uma redução conforme o tempo de exposição à solução ácida é reduzido, ao mesmo passo que o fator de idealidade é incrementado, indica que para este caso a resistência de volume do dispositivo é da mesma ordem de grandeza da resistência imposta pela barreira de potencial, deslocando de tal modo V_{op} para valores cada vez menores e o fator de idealidade para valores cada vez maiores conforme o nível de dopagem do material semiconductor é reduzido. Já para tempos de exposição ao ácido igual ou maiores a 50 s, é admissível que a resistência de volume do material se torna suficientemente menor que a resistência imposta pela barreira de potencial, uma vez que o fator de idealidade atinge um valor mínimo, de forma que as curvas $I \times V$ apresentaram V_{op} constante.

6. CONCLUSÃO

Produzimos um diodo polimérico com arquitetura planar utilizando eletrodos interdigitados de ouro e alumínio e um filme do polímero semicondutor poli(metoxianilina), depositado pelo método *drop-casting*, como camada ativa. Promovemos a dopagem do polímero semicondutor por imersão em ácido clorídrico com pH 2 durante diferentes tempos com a finalidade de promover diferentes níveis de dopagem.

O dispositivo construído apresentou em polarização direta correntes mais intensas que em polarização reversa, comportamento típico de um dispositivo retificador, com fator de retificação em torno de 7. A tensão de operação, V_{op} , foi obtida com valor médio de $1.2 \pm 0,2$ V. Para tensões de excitação no regime de polarização direta superiores a V_{op} , o dispositivo exibiu um comportamento linear, com resistência inversamente proporcional ao tempo de exposição do semicondutor ao ácido dopante do material semicondutor. Esta resistência elétrica foi atribuída à resistência de volume do dispositivo, ao trânsito dos portadores de carga através do material semicondutor dopado, já que em tal regime de polarização a resistência elétrica da junção metal-semicondutor se torna desprezível e a resistência de volume da camada ativa do dispositivo diminuiu com o aumento do nível de dopagem do material semicondutor.

Para o regime de polarização direta com tensões inferiores a V_{op} , o dispositivo apresenta um comportamento típico de diodo Schottky, com fator de idealidade dependente do nível de dopagem tendendo ao valor ótimo de 10.0 ± 0.3 para tempos de exposição à solução ácida superiores a 50 s. Esse fator de idealidade é baixo quando comparado com diodos orgânicos fabricados com o mesmo semicondutor polimérico e arquitetura do tipo sanduíche. Atribuímos o bom fator de idealidade do dispositivo a arquitetura planar, que garante a formação de junções metal semicondutor bem definidas por evitar a difusão de átomos metálicos no interior do dispositivo.

Verificamos também uma forte dependência da resistência de volume e do fator de idealidade do diodo com o nível de dopagem do material semicondutor, por esta razão o dispositivo construído pode ser empregado como sensor de ácido capazes de dopar o polímero semicondutor, como o ácido clorídrico.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1- S. M. SZE, K. K. N. **Physics of Semiconductor Devices**. 3ª. ed. Ney Jersey: Wiley-Interscience, 2007.
- 2- ROCHA-FILHO, R. C. Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 12, p. 11-14, Novembro 2000.
- 3- BURROUGHESB, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539 - 541, Outubro 1990.
- 4- RONALDO GIRO, M. J. C. Atomistic molecular dynamics study of interface formation: Al on poly(p-phenylene vinylene). **PHYSICAL REVIEW B**, v. 78, n. 15, Outubro 2008.
- 5- STEFANELO, J. C. **Estudo das Propriedades Eléctro-óptica de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um compósito híbrido**. Universidade Estadual Paulista(UNESP). Rio Claro. 2009.
- 6- CARR, O. **Estudo, Construção e Caracterização de diodos Orgânicos tipo Schottky**. Universidade Estadual Paulista(Unesp). Rio Claro. 2012.
- 7- ROBERT EISBERG, R. R. Física Quântica. [S.l.]: Campus, p. 565-570.
- 8- ESQUADRAODOCONHECIMENTO.WORDPRESS.COM. **Esquadrão do Conhecimento**. Acesso em: 10 Janeiro 2015.
- 9- SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. [S.l.]: Unicamp, 2009.
- 10- WWW.COPAJUSSARA.BLOGSPOT.COM.BR. **Experimentos com o profº Marcos Antônio**. Acesso em: 29 Janeiro 2015.
- 11- GOZZI, G. **Estudo das propriedades eléctricas de células eletroquímicas emisoras de luz de derivados de polifluoreno**. Universidade Estadual de São Paulo(Unesp). Rio Claro. 2011.
- 12- FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 13-18, Maio 2000.
- 13- GONQALVES, D. et al. Poly(o-methoxyaniline) : solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. **Synthetic Metals**, v. 90, p. 5-11, 1997.
- 14- MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388-398, 1996.
- 15- JIN-CHIN CHIANG, A. G. M. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, p. 193-205, Fevereiro 1986.

- 16- KOLEVA, M. Disponível em: <http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/plastics/plastics_PMMA.pdf>. Acesso em: 16 Janeiro 2015.
- 17- [HTTP://WWW.ESTETICABRASIL.COM.BR/](http://WWW.ESTETICABRASIL.COM.BR/). **Medicina Estética**. Disponível em: <<http://www.esteticabrasil.com.br/pmma.htm>>. Acesso em: 16 Janeiro 2015.
- 18- [HTTP://WWW.BOWERS.CHEM.UCSB.EDU](http://WWW.BOWERS.CHEM.UCSB.EDU). **Bowers**. Disponível em <<http://www.bowers.chem.ucsb.edu/>>. Acesso em: 16 Janeiro 2015.
- 19- PAQUOLA, A. G. **Diodo planar orgânico Schottky: Construção e Caracterização**. Universidade Estadual paulista(Unesp). Rio Claro. 2014.