

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

AISSAN DOUGLAS MACHADO

ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FILMES FINOS DE DERIVADOS DE
POLITIOFENO

Presidente Prudente

2015

AISLAN DOUGLAS MACHADO

ESTUDO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FILMES FINOS DE DERIVADOS DE
POLITIOFENO

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientadora: Prof. Dra. Clarissa A. Olivati.

Presidente Prudente

2015

Machado, Aislan Douglas.

Estudo da condutividade elétrica em filmes finos
de derivados de politiofeno / Aislan Douglas
Machado, 2015

74 f. : il.

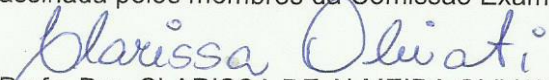
Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

1. Politiofenos regioirregulares, 2. Langmuir, 3.
Langmuir - Blodgett, 4. Condutividade

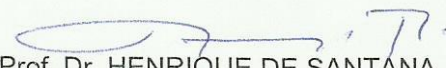
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de ciências e tecnologia,
Presidente Prudente, 2015

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE AISLAN DOUGLAS MACHADO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 13 dias do mês de março do ano de 2015, às 13:30 horas, no(a) Anfiteatro VI - Unesp Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de AISLAN DOUGLAS MACHADO, intitulado "Estudo da condutividade elétrica em filmes finos de derivados de politiofeno". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI


Prof. Dr. NERI ALVES


Prof. Dr. HENRIQUE DE SANTANA

Dedico este trabalho a minha esposa, filha e família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pois sem ele nada disso seria possível.

A minha querida esposa Flávia que sempre esteve ao meu lado apoiando nas horas mais difíceis, pelo amor e carinho e pelo meu maior presente, nossa filha Júlia!

A minha mãe e meu pai pela dedicação e amor por me educarem e me ensinarem as coisas certas da vida.

A meus irmãos André, Allan e Arthur pela amizade e apoio, e por sempre me incentivarem a buscar os meus sonhos.

A minha orientadora e professora Clarissa pela paciência e por ter me ajudado a concluir mais esta etapa da minha vida.

Aos amigos do laboratório, professores, funcionários e colegas do DFQB.

Aos funcionários do programa – POSMAT por sempre me atenderem bem, tirando dúvidas e ajudando sempre que possível.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.

Ao apoio financeiro CAPES, CNPq e FAPESP.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”
L’Age nouveau, Edições 99 – 104, 1957 – Louis Pasteur

RESUMO

Grandes avanços tecnológicos na área de eletrônica vêm sendo alcançados nos últimos anos. Com isso há uma busca por dispositivos cada vez melhores, e por sua vez cada vez menores, como por exemplo as grandes máquinas que se transformaram em dispositivos microscópicos. Assim, a busca por dispositivos utilizando moléculas orgânicas revolucionou ainda mais este setor, surgindo a eletrônica orgânica. Neste contexto, os estudos envolvendo filmes finos se mostraram bastante promissores, devido a sua alta capacidade de organização, a fabricação de filmes em escalas nanométricas, entre outras vantagens. Neste trabalho foram utilizados derivados alquilados de politiofenos (P3ATs) regioirregulares (RI). Devido a desorganização molecular estes politiofenos ainda são pouco estudados. Neste contexto este trabalho teve como objetivo fabricar filmes mistos Langmuir-Blodgett (LB) de derivados alquilados de politiofeno regioirregulares (RR) com ácido esteárico (*Stearic Acid*, SA), afim de obter filmes de boa qualidade em relação a suas propriedades elétricas. Por possuir um caráter anfifílico, esta molécula é muito usada como referência na fabricação de filmes Langmuir. Esta técnica foi escolhida por possuir um alto controle de crescimento e organização destes filmes, podendo assim ser investigado como a organização proporcionada pela técnica influencia na regioirregularidade das moléculas. Foram fabricados filmes LB de poli(3-butiltiofeno), poli(3-octiltiofeno) e de poli(3-dodeciltiofeno) misturados em diferentes proporções de ácido esteárico, pois os mesmos, apesar de possível, não possuem uma boa deposição em sua forma pura. Foram analisadas as isotermas de pressão dos filmes de Langmuir destes derivados para determinação dos parâmetros de deposição. Além disso, foi possível constatar uma melhora na qualidade da deposição dos filmes em relação a quantidade de SA inseridos na solução. Os filmes LB foram crescidos em dois diferentes tipos de substratos, os eletrodos interdigitados de ouro (*Interdigitated Electrodes*, IDEs) e o ITO (*Indium-Tin Oxide*) para realização das medidas elétricas. Através destas medidas foi possível calcular valores para a condutividade destes P3ATs. Através destes valores foi possível constatar que há uma porcentagem ideal de mistura entre as moléculas de SA e P3AT para obter uma boa resposta elétrica.

Palavras-chave: Politiofenos regioirregulares, Langmuir, Langmuir-Blodgett, condutividade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Primeiro transistor fabricado (à esquerda) e um transistor comercial moderno (à direita).....	15
Figura 2: Fragmento da estrutura molecular de alguns polímeros intrinsecamente condutores ²	17
Figura 3: Esquema representativo da hibridização sp^2 e da formação dos orbitais moleculares na cadeia do polímero.....	18
Figura 4: Defeito do tipo sóliton no t-PA ⁸	19
Figura 5: Ligação covalente do átomo de Silício ²⁷	20
Figura 6: Diagrama de energia $\Phi_m > \Phi_{sp}$ (a) antes do contato e (b) depois do contato.....	23
Figura 7: Diagrama de energia $\Phi_{sp} > \Phi_m$ (a) antes do contato e (b) depois do contato.....	24
Figura 8: Molécula de Ácido Esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$).....	24
Figura 9: À esquerda vemos o Suminagashi sobre a superfície da água onde após a conclusão do desenho o mesmo é transferido para o papel.....	25
Figura 10: Representação esquemática da fabricação de filmes casting; (a) fabricação da solução e espalhamento, (b) evaporação lenta do solvente e (c) formação do filme casting.....	27
Figura 11: (a) Ligação do tipo HT e (b) ligações do tipo HH entre meros de tiofeno.....	28
Figura 12: Ilustração dos derivados de politiofeno utilizados neste trabalho. Onde n varia de 3 à 11 carbonos sendo $n = 3$ poli(3-butiltiofeno), $n = 7$ poli(3-octiltiofeno) e $n = 11$ poli(3-dodeciltiofeno) ³⁴	29
Figura 13: Representação esquemática de um eletrodo interdigitado com $N = 10$ dígitos. Onde h representa a altura, L o comprimento e w a largura dos dígitos.....	31
Figura 14: Fotoalinhadora utilizada para sensibilizar o fotoresiste com radiação ultravioleta.....	33
Figura 15: Filme metálico depositado em substrato de vidro com padrões formados previamente pela presença de material fotoresiste.....	33
Figura 16: Substratos após a metalização imersos em acetona, processo denominado lift-off para remoção da camada fotoresiste.....	34
Figura 17: Fase final da confecção dos eletrodos interdigitados.....	34
Figura 18: Representação esquemática de um dispositivo SW ITO/filme/Al, mostrando a disposição dos contatos elétricos.....	35
Figura 19: Cuba de Langmuir ⁷	36
Figura 20: Isoterma de pressão do ácido esteárico.....	37
Figura 21: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3BT.....	42
Figura 22: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3OT.....	42
Figura 23: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3DDT.....	43
Figura 24: Filme de Langmuir de P3BT puro evidenciando a) a fase gasosa, b) a fase condensada em 30 mN/m e c) o colapso do filme.....	46
Figura 25: Deposição do filme LB de P3OT puro.....	46
Figura 26: Filme de Langmuir puro de P3DDT evidenciando as fases a) gasosa, b) líquida, c) condensada em 20 mN/m e d) a fase condensada em ~60 mN/m, não sendo possível observar o colapso do filme.....	47
Figura 27: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3BT.....	48
Figura 28: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3OT.....	49
Figura 29: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3DDT.....	49
Figura 30: Curvas I vs V para os filmes LB de P3BT em (a) IDE e (b) SW.....	51

Figura 31: Curvas I vs V para os filmes casting de P3BT em (a) IDE e (b) SW	52
Figura 32: Diagrama de Argand para os filmes de P3BT SW com (a) 66 % em Mol de SA e (b) 43 % em Mol de SA.....	53
Figura 33: Medidas de impedância Real e Imaginária vs frequência para as diferentes proporções de ácido esteárico (a) 66 % e (b) 43 %.	54
Figura 34: Curvas I vs V para os filmes LB de P3OT em (a) IDE e (b) SW	56
Figura 35: Curvas I vs V para os filmes casting de P3OT em (a) IDE e (b) SW.....	57
Figura 36: Diagrama de Argand para os filmes de P3OT SW com (a) 66 % em Mol de SA e (b) 43 % em Mol de SA.....	58
Figura 37: Medidas de impedância Real e Imaginária vs frequência para as diferentes proporções de ácido esteárico (a) 66 % e (b) 43 %.	58
Figura 38: Curva I vs V para o filme de P3DDT sobre substrato de IDE.....	60
Figura 39: Curvas I vs V para os filmes casting de P3DDT em (a) IDE e (b) SW	61
Figura 40: Diagrama de Argand para os filmes de P3DDT SW com (a) 66 % em Mol de SA e (b) 43 % em Mol de SA.....	62
Figura 41: Medidas de impedância Real e Imaginária vs frequência para as diferentes proporções de ácido esteárico (a) 66 % e (b) 43 %.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massa molar dos materiais utilizados.....	30
Tabela 2: Parâmetros de deposição (filmes LB) obtidos para o P3BT.....	44
Tabela 3: Parâmetros de deposição (filmes LB) obtidos para o P3OT	44
Tabela 4: Parâmetros de deposição (filmes LB) obtidos para o P3DDT	44
Tabela 5: Condutividade elétrica para os filmes de P3BT	55
Tabela 6: Condutividade elétrica para os filmes de P3OT	59
Tabela 7: Condutividade elétrica para os filmes de P3DDT	63
Tabela 8: Condutividade elétrica dos P3ATs RIs com diferentes proporções de SA	64

LISTA DE ABREVIACÕES

P3ATs – Derivados alquilados de politiofenos

P3BT – Poli(3-butiltiofeno)

P3OT – Poli(3-octiltiofeno)

P3DDT – Poli(3-dodeciltiofeno)

RI – Regioirregulares

RR – Regiorregulares

LB – Langmuir-Blodgett

SA – Ácido esteárico

IDEs – Eletrodos interdigitados de ouro

ITO - *Indium-Tin Oxide*

SW - Sanduiche

t-PA – Trans-poliacetileno

HT – Head-tail

HH – Head-head

TR – Transfer ratio

AFM – Microcóspio de força atômica

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIACÕES	12
CAPÍTULO I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. POLÍMEROS CONJUGADOS	16
1.2. SEMICONDUTORES – INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS	19
1.2.1. SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS	20
1.2.2. SEMICONDUTORES EXTRÍNSECOS	21
1.3. CONTATOS ENTRE METAL E SEMICONDUTOR	21
1.3.1. CONTATOS OHMICOS	22
1.3.2. CONTATO RETIFICADOR: A BARREIRA SCHOTTKY	23
1.4. FILMES LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT	24
1.5. FILMES <i>CASTING</i>	26
1.6. POLITIOFENOS E APLICAÇÕES	27
CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS	29
2.1. MATERIAIS.....	29
2.2. SUBSTRATOS	30
2.3. FABRICAÇÃO DOS FILMES	35
2.3.1. LANGMUIR-BLODGETT.....	35
2.4. MEDIDAS ELÉTRICAS.....	39
2.4.1. MEDIDAS COM CORRENTE ALTERNADA(AC)	39
2.4.2. MEDIDAS COM CORRENTE CONTÍNUA (DC)	39
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
3.1. FILMES LANGMUIR.....	41
3.1.1. ANÁLISE COMPLEMENTAR	48
3.2. MEDIDAS ELÉTRICAS.....	51
3.2.1. P3BT	51
3.2.2. P3OT	56
3.2.3. P3DDT	60
CAPÍTULO IV –CONSIDERAÇÕES FINAIS	66

4.1. CONCLUSÃO	66
4.2. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	67
REFERÊNCIAS	68

CAPÍTULO I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1. INTRODUÇÃO

Se passaram mais de 6 décadas desde que o homem revolucionou o mundo substituindo as válvulas termiônicas por transistores. Dispositivos semicondutores¹ que deram início a um grande avanço na tecnologia, principalmente, na eletrônica. Atualmente, a eletrônica se tornou um dos principais pilares da economia mundial². A base deste setor são os modernos dispositivos, desde grandes máquinas e computadores, aos dispositivos microscópicos. Na Figura 1 é mostrado o primeiro transistor fabricado (à esquerda) e um transistor comercial moderno (à direita). É notável o avanço científico presente nesses componentes. Um dos materiais básicos utilizados nestes equipamentos é o Silício, que é o semicondutor inorgânico mais comum presente na eletrônica.

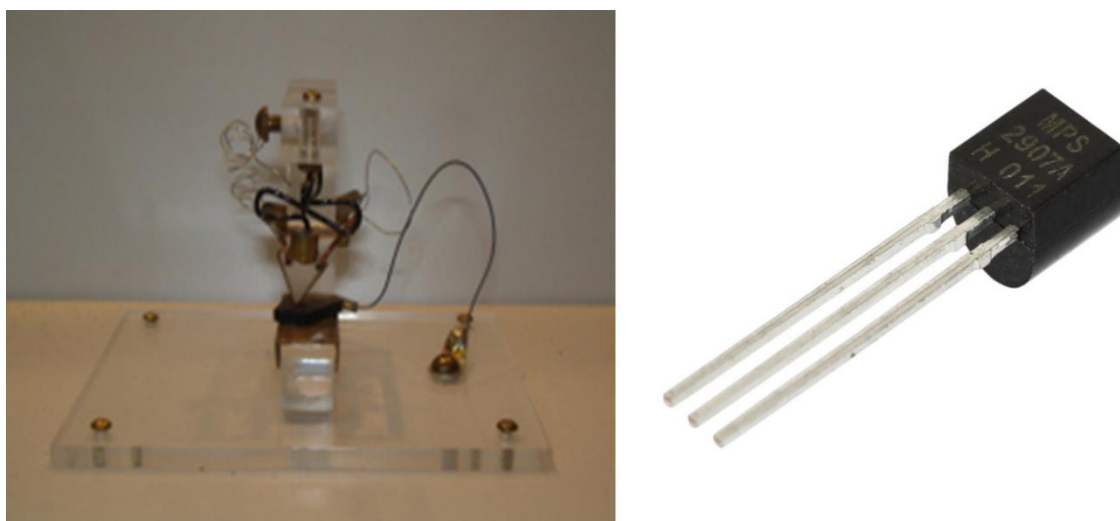


Figura 1: Primeiro transistor fabricado (à esquerda) e um transistor comercial moderno (à direita)³

Contudo, com a descoberta de materiais orgânicos que são capazes de conduzir corrente elétrica⁴ surgiu um novo ramo para a eletrônica, chamada de eletrônica orgânica. Isso possibilitou um grande avanço nos estudos envolvendo materiais orgânicos visando aplicações na eletrônica. Para tais aplicações é preciso conhecer as propriedades mais básicas destes materiais (elétricas, magnéticas, ópticas, etc.), pois estas podem influenciar diretamente no comportamento e no bom desempenho de um dispositivo.

Dentro deste contexto, o estudo destes materiais via filmes finos possibilita uma maior compreensão destas propriedades em escalas nanométricas. Isto se deve ao fato que materiais formados por blocos construtores (como por exemplo: partículas, grãos ou fases) e que possuem um valor elevado para a relação superfície/volume, de modo geral, apresentam suas propriedades básicas suficientemente diferentes do material em sua forma original (pó, barra, solução, etc.)⁵ quando estão na forma de filmes finos; ou seja, compreendendo suas propriedades em escalas nanométricas se torna possível desenvolver dispositivos cada vez menores com um desempenho melhor.

Este trabalho de mestrado teve como um dos objetivos principais a caracterização de derivados alquilados de politiofenos quanto à sua condutividade elétrica. Para tanto foram fabricados filmes finos destes derivados através das técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e *casting*. Além de analisar possíveis influências da técnica de fabricação com relação à condutividade destes materiais, foram realizadas comparações entre a influência causada (ou não) pelos dispositivos com geometrias e materiais diferentes. O foco deste trabalho foi determinar a condutividade de derivados de politiofeno, e não necessariamente como se dão os mecanismos de transporte de cargas dentro do material. Porém é interessante entender estes processos para maior compreensão de fatores que influenciam em suas propriedades eletrônicas⁶; por isso, estes conceitos serão discutidos brevemente nos tópicos à seguir.

Devido à dificuldade de deposição de filmes finos de derivados alquilados de politiofeno (P3ATs) em sua forma pura, foi utilizado um método alternativo, o de fabricação de filmes mistos⁷. Esse tipo de estudo foi realizado em diversos trabalhos^{8,9,10,11,12,13}, onde foram adicionadas moléculas de um ácido graxo (neste caso o ácido esteárico) para que fossem otimizados os parâmetros de deposição. Essa inserção possibilita que os filmes dos P3ATs sejam depositados mais facilmente sobre os substratos. Além disso, também foram estudadas as influências dessa molécula em relação à resposta elétrica dos filmes, visto que irá existir uma nova organização devido a sua presença.

1.1. POLÍMEROS CONJUGADOS

Os materiais poliméricos ganharam grande destaque no meio científico nas últimas décadas; os primeiros estudos realizados com esses materiais, ainda que de forma empírica, foram as vésperas da Segunda Guerra Mundial. Com o passar dos anos, muitos pesquisadores

dedicaram os trabalhos de suas vidas ao estudo de polímeros. Durante muito tempo os polímeros eram utilizados apenas como isolantes elétricos, mas por meio de um erro experimental, foram descobertas as propriedades condutoras dos polímeros ⁴.

No ano de 1976 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, em uma tentativa de sintetizar o poliacetileno, um estudante supervisionado por Hideki Shirakawa, obteve um filme lustroso prateado ao invés de um pó escuro. Ao estudarem a metodologia empregada pelo estudante, perceberam que ele havia utilizado uma quantia 1000 vezes maior que a necessária de catalisador. Juntamente com MacDiarmid e Heeger¹⁴, ambos da universidade da Pensilvânia, EUA, descobriram que ao dopar esse filme com iodo, esse material tinha sua condutividade aumentada.

A essa classe de polímeros foi dado o nome de polímeros condutores ou conjugados. Estão ilustrados, na Figura 2, alguns polímeros classificados como condutores. Entre eles estão, o polipirrol, o polifurano, a polianilina, o polifenileno e o politiofeno¹⁵.

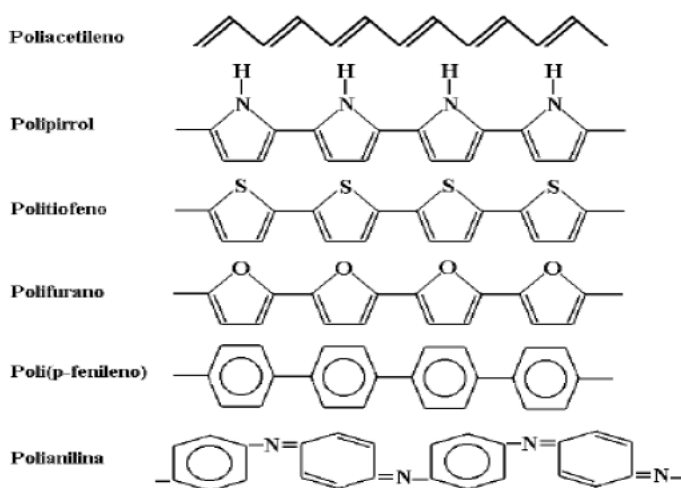


Figura 2: Fragmento da estrutura molecular de alguns polímeros intrinsecamente condutores².

É possível observar que, de modo geral, um polímero intrinsecamente condutor possui em sua cadeia polimérica principal ligações simples e duplas alternadas, por essa razão são chamados de polímeros conjugados. Modelos teóricos mostram que é através da alternância da conjugação que ocorre a condução elétrica nestes materiais.

Nas primeiras tentativas de explicar o mecanismo de condução nos polímeros condutores utilizou-se o poliacetileno, devido à sua estrutura química bastante simples. O poliacetileno é um polímero orgânico com unidade de repetição $(C_2H_2)_n$ que possui alternância de ligações simples e ligações duplas entre os átomos de carbono (Figura 2). Este

tipo de ligação do carbono e hidrogênio (hibridização sp^2) forma o que chamamos de orbitais moleculares ocupados (π) e orbitais moleculares desocupados (π^*) que se abrem obedecendo a instabilidade de *Peierls*^{16,17} (ligações C-C são mais longas que as ligações C=C, chamado de dimerização). Onde as ligações σ são formadas pela sobreposição dos orbitais sp^2 , e as ligações π são formadas pela sobreposição dos orbitais p_z . A Figura 3 ilustra esse tipo de formação.

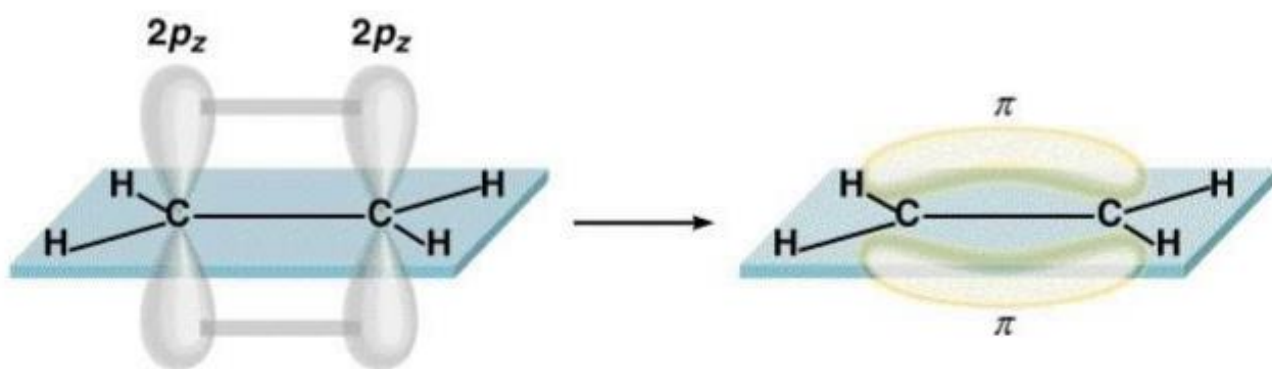


Figura 3: Esquema representativo da hibridização sp^2 e da formação dos orbitais moleculares na cadeia do polímero¹⁸.

Os orbitais moleculares são análogos as bandas de valência e de condução presentes nos semicondutores inorgânicos. O último nível ocupado da banda π é denominado de *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*) e o primeiro nível desocupado da banda π^* é denominado de *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre essas bandas é conhecida como energia de *gap* (região de energia “proibida” aos elétrons).

A formação do *gap* nos materiais poliméricos é através da diferença de energia entre os orbitais moleculares π e π^* , o que explica o comportamento semicondutivo dos mesmos, porém não explica de fato como é feito o transporte de cargas. Podemos explicar este transporte utilizando o modelo de defeitos estruturais. O trans-poliacetileno (t-PA) apresenta a estrutura mais simples dentre os polímeros conjugados tendo como característica degenerescência no estado fundamental^{16,19} através da introdução de defeitos estruturais na cadeia polimérica. A este defeito foi atribuído o nome de “*sóliton*” devido à sua localização e translação sem a perda de energia¹⁶. A presença deste *sóliton* está ligada ao aparecimento de um estado energético dentro da região do *gap*^{16,20,21}. É ilustrado na Figura 4 um *sóliton* presente na estrutura do t-PA.

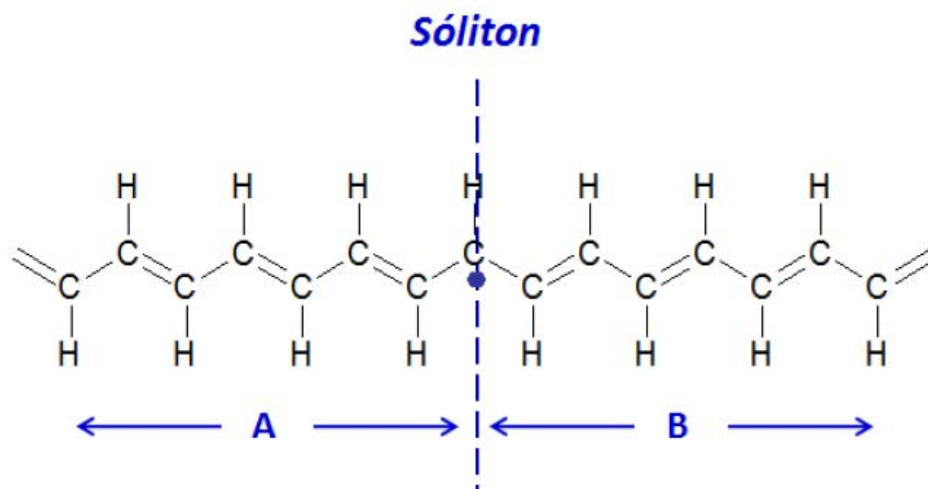


Figura 4: Defeito do tipo sóliton no t-PA⁸.

A formação de *sólitons* é observada apenas no t-PA devido a sua característica única de degenerescência no estado fundamental, onde os caminhos A e B (presentes na Figura 4) possuem a mesma energia. Em todos os outros materiais o que observamos são caminhos com diferentes energias, e portanto, para manter a condição de equilíbrio (minimização da energia) esse tipo de defeito deve ocorrer juntamente com um anti-defeito. Sendo esse tipo de ocorrência denominado de “*polaron*”^{8,16,22,23}, cuja formação está diretamente ligada a formação de estados ligantes e anti-ligantes dentro da região de energia do *gap*.

Portanto a condutividade nos polímeros conjugados se deve a existência de portadores de carga através de seu movimento ao longo das ligações π -conjugadas. De qualquer maneira, não podemos analisar a condutividade no volume do material (*bulk*), para isso consideramos apenas um fragmento da estrutura conjugada do material; portanto é necessário considerar o efeito da transferência de cargas entre as cadeias poliméricas, ou seja, o *hopping*²⁴.

1.2. SEMICONDUTORES – INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS

Uma das classes de materiais mais estudadas no campo da eletrônica é a dos semicondutores. São materiais com propriedades condutivas intermediárias aos metais e isolantes. Dentro de um material sólido os elétrons estão agrupados em regiões de energia permitidas. Essas regiões são chamadas de bandas de energia. As bandas de energia mais

internas do material as quais estão completamente ocupadas por elétrons são chamadas de bandas de valência. E por sua vez as bandas parcialmente preenchidas são chamadas de bandas de condução. Nos materiais semicondutores essas bandas de energia estão parcialmente preenchidas, podendo conter elétrons nas bandas de condução e buracos nas bandas de valência. Assim, uma de suas principais características é a condução bipolar, ou seja, é possível encontrar condução através de elétrons e de buracos nestes materiais.³⁰

Existem ainda dois tipos de semicondutores que devem ser considerados para fins de aplicações: os intrínsecos e os extrínsecos.^{25,26}

1.2.1. SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS

Semicondutores intrínsecos são materiais que apresentam propriedades semicondutoras em sua forma natural. Dois grandes exemplos desses tipos de semicondutores são o Silício (Si) e o Germânio (Ge). Ambos possuem quatro elétrons de valência os quais formam ligações covalentes para formar sua estrutura cristalina.^{25,26,30,27}

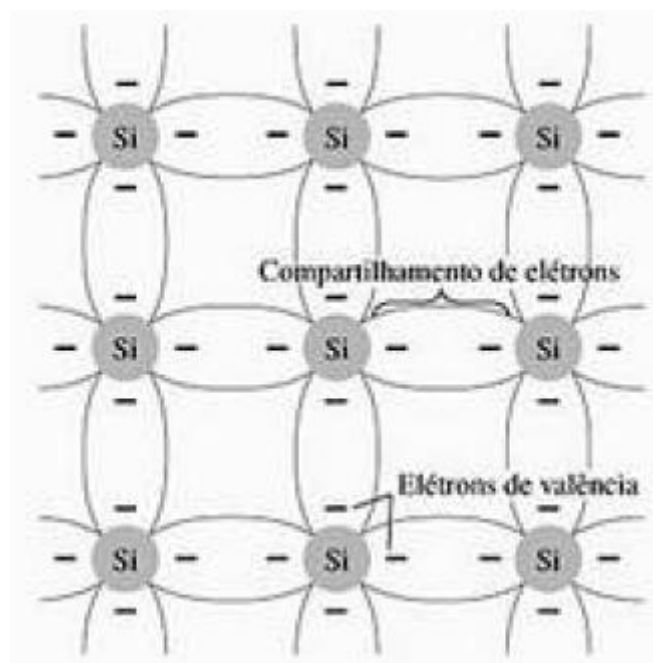


Figura 5: Ligação covalente do átomo de Silício²⁷

Sendo assim para uma molécula sem impurezas, tanto o Si quanto o Ge não possuem cargas livres a 0K, onde portadores de carga podem ser criados através de excitação térmica.³⁰ Sendo assim são chamados de semicondutores intrínsecos.

1.2.2. SEMICONDUTORES EXTRÍNSECOS

Alguns tipos de semicondutores podem ter sua quantidade de portadores de cargas aumentada através da dopagem. Esse aumento pode ser predominante para um tipo de portador, como por exemplo apresentar maior número de buracos, se tornando assim um semiconductor modificado. A esses tipos de semicondutores chamamos de extrínsecos, onde a essa predominância de portadores de carga chamamos de tipo *p* e *n*.

Um semiconductor do **tipo *n*** é feito, por exemplo, pela troca de átomos de Si ou Ge por átomos como o fósforo (P) ou arsênico (As), os quais possuem cinco elétrons na camada de valência. Quatro desses cinco elétrons se ligam covalentemente aos demais átomos da estrutura, deixando apenas um elétron livre. Esse elétron excedente fica alocado em um nível imediatamente inferior à banda de condução, e dessa forma necessitam de uma pequena quantidade de energia para saltarem para banda de condução. Por isso dizemos que a condução de cargas neste material é através de elétrons.

Já um semiconductor **tipo *p*** é feito, por exemplo, pela troca de átomos de Si e Ge por átomos como o boro (B), alumínio (Al) ou gálio (Ga), os quais possuem três elétrons na camada de valência. Sendo assim, esses três elétrons se ligam com os demais deixando um “buraco” em um dos átomos. Esse buraco pode se mover através do material permitindo assim a condução. Esses buracos formam um nível de energia imediatamente acima da banda de valência do material e isso faz com que o número de buracos na banda de valência sejam maiores que o número de elétrons na banda de condução. Isso faz com que a condução nestes tipos de materiais seja predominantemente através de buracos. Desta mesma maneira, classificamos os materiais orgânicos como semicondutores do **tipo *p*** e **tipo *n*** utilizando o conceito de bandas de energia.

1.3. CONTATOS ENTRE METAL E SEMICONDUTOR

Existem dois tipos de contatos que podem ser formados na interface metal/semiconductor (MS), ôhmicos e retificadores²⁸; cuja principal característica é a forma com que conduzem a corrente elétrica, ou seja, o fluxo de corrente elétrica. Um contato do tipo ôhmico (ou neutro) não influi na densidade de portadores quando é aplicado uma

diferença de potencial sobre a interface (MS) já um contato retificador parte dos portadores de carga que contribuem para o transporte são portadores em excesso não gerados no volume da amostra. Estes contatos também podem ser chamados de injetores ou bloqueantes. De modo geral podemos entender os contatos analisando o valor de sua função trabalho (Φ) na interface MS. Assim:

$$\Phi_{sp} > \Phi_m \text{ ou } \Phi_{sn} < \Phi_m = \text{Barreira Schottky}$$

$$\Phi_{sp} < \Phi_m \text{ ou } \Phi_{sn} > \Phi_m = \text{Contato ôhmico}$$

Onde temos Φ_{sp} que é a função trabalho de um semiconductor do tipo p , Φ_{sn} para um semiconductor do tipo n e Φ_m para a função trabalho do metal. Nos tópicos a seguir serão discutidos brevemente cada tipo de contato.

1.3.1. CONTATOS OHMICOS

Um contato é caracterizado pelas barreiras de potencial dos metais utilizados; neste tipo de contato o sentido da polarização não interfere na corrente, ou seja, os metais ôhmicos não apresentam uma barreira de potencial na interface^{29,30}. Para melhor entender este efeito utilizaremos um semiconductor do tipo p .

Nesse tipo de semiconductor o contato ôhmico será formado quando a função trabalho do semiconductor for menor que a do metal ($\Phi_{sp} < \Phi_m$). Uma caracterização de corrente vs Tensão (I vs V), na maioria das vezes, é determinada pela resistividade do material ao invés da característica do contato. Portanto observaremos uma relação linear entre a corrente elétrica e a tensão aplicada. Na Figura 6 é apresentada uma representação do diagrama de energia para este tipo de contato.

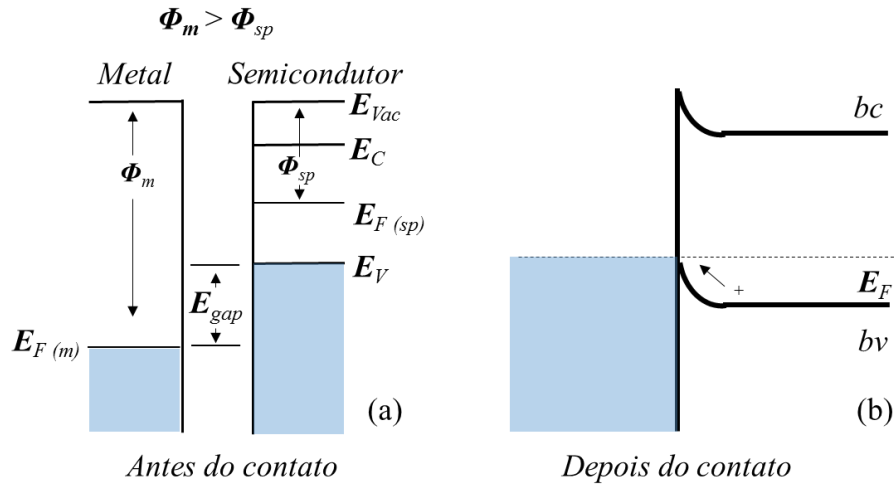


Figura 6: Diagrama de energia $\Phi_m > \Phi_{sp}$ (a) antes do contato e (b) depois do contato

Onde E_F é o nível de energia de *Fermi*, E_C e E_V são respectivamente a energia da banda de condução e de valência, E_{gap} é a região de energia onde não existem cargas, E_{vac} a energia mínima para que um elétron se desprenda do material e bc e bv são respectivamente as bandas de condução e de valência do semicondutor.

1.3.2. CONTATO RETIFICADOR: A BARREIRA SCHOTTKY

Em um contato retificador o sentido da polarização interfere na corrente devido a formação de uma barreira de potencial formada na interface, a essa barreira damos o nome de barreira schottky. Utilizando ainda o semicondutor do tipo *p*, neste caso, a barreira schottky será formada quando a função trabalho do metal for menor que a do semicondutor ($\Phi_{sp} > \Phi_m$).

Desta forma, quando o metal é colocado em contato com o semicondutor, elétrons do metal se redistribuem passando para o semicondutor, fazendo com que o nível de energia de *Fermi* se altere. Assim, a altura da barreira schottky Φ_b pode ser determinada através das funções trabalho do metal e do semicondutor ($\Phi_b = \Phi_m - \Phi_{sp}$). Na Figura 7 é apresentada uma representação do diagrama de energia para este tipo de contato.

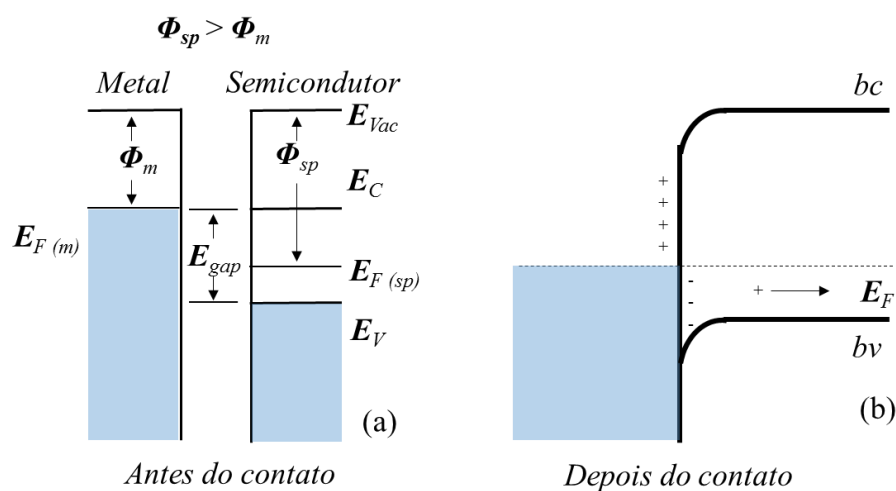


Figura 7: Diagrama de energia $\Phi_{sp} > \Phi_m$ (a) antes do contato e (b) depois do contato

1.4. FILMES LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

As técnicas de fabricação de filmes finos Langmuir e Langmuir-Blodgett consistem no espalhamento de uma solução de moléculas anfifílicas, ou seja, com uma das extremidades atraídas pela subfase aquosa (hidrofílica - polar) e a outra extremidade repelida (hidrofóbica - apolar)³¹. Sua forma mais estável em água ou outro ambiente polar é na forma de micela³². Uma molécula (por exemplo) com estas características é o ácido esteárico (*Stearic Acid*– SA), representado na Figura 8.

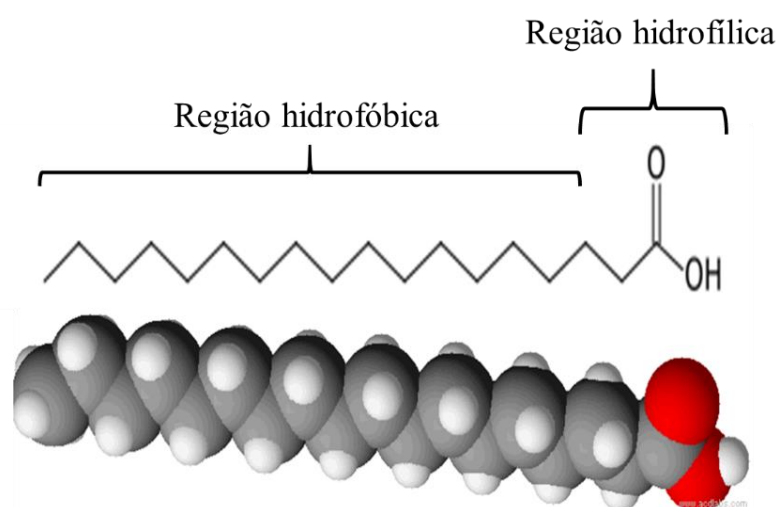


Figura 8: Molécula de Ácido Esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$)

É possível identificar essas duas regiões em diversos tipos de moléculas. Após o espalhamento da solução sobre a superfície da subfase aquosa obtemos os filmes Langmuir, e a deposição deste filme em um substrato sólido é chamado de Langmuir-Blodgett.

Os primeiros relatos de tal técnica conhecidos pelo homem foram com os babilônios que espalhavam óleo sobre a superfície da água para formação de filmes finos coloridos. Outros pioneiros da técnica foram os japoneses que utilizavam uma técnica artística chamada *suminagashi* (Tinta preta deixe fluir)^{31,33,34} que consistia no espalhamento de corantes à base de proteínas e outras moléculas para formação de desenhos; tais filmes eram transferidos para folhas de papel encostando-as na superfície da água. Um exemplo moderno desta técnica pode ser visto na Figura 9.



Figura 9: À esquerda vemos o *Suminagashi* sobre a superfície da água onde após a conclusão do desenho o mesmo é transferido para o papel.³⁵

Porém apenas com o cientista Benjamin Franklin surgiu o interesse científico com relação a filmes finos. Em uma visita à Londres para resolver assuntos coloniais, Franklin percebeu que ao espalhar uma camada de óleo sobre uma lagoa de Clapham Common, que a mesma tinha uma influência levemente calmante sobre a superfície da lagoa. Fazendo isso relatou à Sociedade Real de Londres em 1774³¹⁻³⁴.

Tempos depois Agnes Pockels relatou suas experiências também com filmes finos (realizadas em uma cuba simples em sua cozinha) à Lorde Rayleigh, as quais posteriormente foram publicadas através do artigo *Surface Tension* na revista *Nature* em 12 de março de 1891. Foi nesta época que se desenvolveram as técnicas de limpeza usadas como padrão até hoje, pois perceberam a importância deste processo durante os experimentos. Em suas

experiências Pockels trabalhou no confinamento de uma monocamada através de barreiras. Isto serviu como precursor para os estudos de Hardy, Rayleigh e Devaux os quais buscaram confirmar se realmente existiria uma monocamada sendo formada sobre a superfície da água. Rayleigh foi o primeiro a relatar que os filmes poderiam ser tão finos que sua espessura poderia chegar a espessura de uma única molécula³¹.

Contudo, apenas com Irving Langmuir que a técnica obteve maiores avanços. Utilizando muitas das ideias de Pockels e de outros cientistas, no ano de 1917 Langmuir publicou “A constituição e propriedades fundamentais dos sólidos e líquidos”³⁶. Irving estudou os efeitos sobre a superfície, além da relação entre a pressão de superfície e a área das moléculas em uma subfase aquosa (isotermas de Pressão vs Área por molécula). Langmuir estudou moléculas ácidas, ésteres e álcoois, e observou que as áreas por moléculas não dependiam do comprimento da cadeia molecular, o que mostrou que para suas moléculas apenas as “cabeças” hidrofílicas estavam imersas na subfase.

Sua assistente de laboratório Katherine Blodgett, trabalhava com Langmuir no estudo de propriedades das monocamadas flutuantes. Katherine desenvolveu uma técnica para realizar a transferência destes filmes para substratos sólidos. Assim foi possível a constituição de filmes com multicamadas. Com a publicação dos resultados obtidos, Langmuir ganhou o Prêmio Nobel de Química no ano 1932³¹. Posteriormente estas técnicas receberam o nome destes dois cientistas, Irving Langmuir, pelo estudo de filmes formados sobre uma subfase aquosa, e Katherine Blodgett (Langmuir-Blodgett), pela deposição dos filmes formados sobre a subfase em substratos sólidos, sendo assim possível depositar multicamadas moleculares.

Atualmente os campos de pesquisa envolvendo polímeros condutores cresceu muito, principalmente com a descoberta destas novas técnicas de fabricação de filmes finos. Em particular, a técnica de fabricação LB proporcionou um grande avanço no quesito organização molecular.

1.5. FILMES CASTING

A técnica de fabricação de filmes finos *casting* é baseada no espalhamento de uma solução aquosa sobre um substrato^{37,38}. O filme é formado após a evaporação total do solvente utilizado na solubilização do material de interesse, ficando apenas o filme sobre o substrato. Pode parecer um processo bastante simples, porém os cuidados necessários para a formação

de um bom filme precisam de muita atenção, como por exemplo, a temperatura adequada para se obter um processo de evaporação lento para o solvente, evitando que o mesmo danifique o filme formado.

Além disso, a espessura dos filmes pode ser controlada através da concentração da amostra na solução, tornando assim os filmes formados pela técnica *casting* similares aos formados pela técnica de Langmuir-Blodgett com relação às propriedades de deposição do filme. Onde, um dos maiores diferenciais é a nanoestruturação proporcionada por cada técnica.

É apresentado na Figura 10 um esquema representativo resumindo este processo.

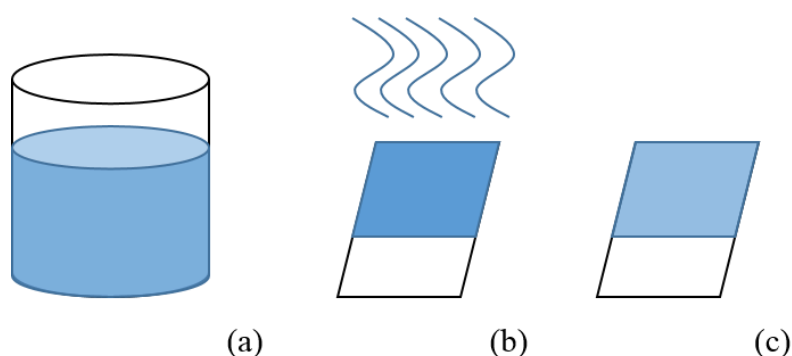


Figura 10: Representação esquemática da fabricação de filmes *casting*; (a) fabricação da solução e espalhamento, (b) evaporação lenta do solvente e (c) formação do filme *casting*.

1.6. POLITIOFENOS E APLICAÇÕES

Os politiofenos (PTs) são polímeros que possuem em sua cadeia anéis tiofênicos alternados com ligações π -conjugadas. São polímeros estáveis quanto a sua solubilidade, processabilidade, propriedades térmicas além de apresentar altas condutividades quando dopados. Foram inicialmente preparados no ano de 1980³⁹. Desde então foram utilizados para os mais diversos tipos de aplicação. Por exemplo como sensores^{40,41,42,43}, células solares^{44,45,46}, condutores elétricos⁴⁷, transistores^{48,49,50} e diodos emissores de luz (LEDs – Light Emitting Diodes)^{51,52,53}.

Para melhorar as propriedades dos PTs pesquisadores incorporaram cadeias laterais ao polímero na tentativa de melhorar sua solubilidade, a qual foi significativamente aumentada²⁰ para os PTs utilizados. Assim foram “criados” os politiofenos alquilados ou poli(3-alkiltiofeno). Por volta do ano 1985 surgiu o primeiro P3AT o qual possuía uma regiorregularidade em torno de 50 a 80%²⁹.

Além disso, esses derivados podem ser classificados em relação à sua regioregularidade. Esse grau pode ser determinado através da quantidade de ligações cabeça-cauda (*head-tail* ou *HT*- Figura 11a) formada durante sua síntese. Existem também as ligações do tipo cabeça-cabeça (*head-head* ou *HH* Figura 11b), e calda-calda (*tail-tail* ou *TT* Figura 11c).

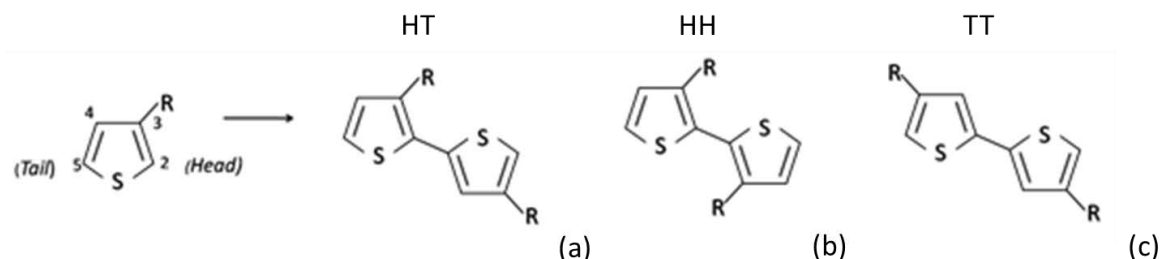


Figura 11: (a) Ligação do tipo HT, (b) ligações do tipo HH e (c) ligações do tipo TT entre meros de tiofeno.

Os politiofenos utilizados para este projeto são classificados como RI, ou seja, não possuem uma organização preferencial para suas cadeias poliméricas nem tanto uma simetria definida. Estudos comprovam que os P3ATs RR possuem melhores respostas elétricas devido à sua alta organização de estruturas HT⁵⁴. Este fato faz com que os P3ATs RR apresentem menores valores de impedimento estérico das cadeias laterais, fazendo com que estes possuam um melhor empacotamento tridimensional. Nos P3ATs a presença de ligações HH podem ocasionar na torção das cadeias principais do polímero, sendo assim, haverá um aumento no *gap*. Esse aumento por sua vez faz com que o material tenha sua condução prejudicada. Desta maneira, este estudo visa verificar a influência da organização proporcionada por uma técnica de fabricação em uma molécula de estrutura desorganizada.

CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATERIAIS

Um dos objetivos deste trabalho é verificar a influência das cadeias laterais presentes em determinados derivados de politiofeno na fabricação de filmes e em suas propriedades elétricas. Para isto foram utilizados três derivados alquilados de politiofeno RI: o poli(3-butiltiofeno) (P3BT), o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e o poli(3-dodeciltiofeno) (P3DDT). Todos adquiridos através da empresa Sigma-Aldrich sob os códigos 511420-1G (P3BT), 510831-1G (P3OT) e 510866-1G (P3DDT).

As estruturas químicas destes derivados são mostradas na Figura 12.

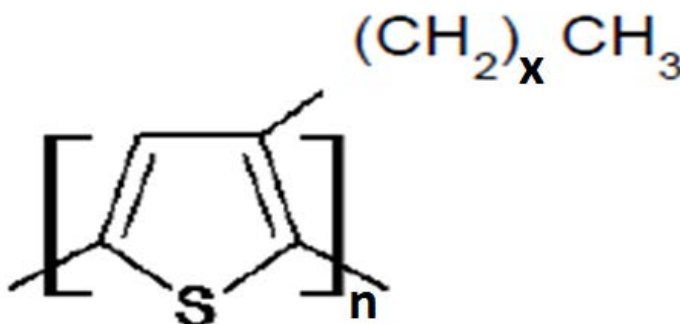


Figura 12: Ilustração dos derivados de politiofeno utilizados neste trabalho. Onde **n** é o número de unidades repetitivas, e **x** varia de 3 à 11 carbonos sendo **x** = 3 poli(3-butiltiofeno), **x** = 7 poli(3-octiltiofeno) e **x** = 11 poli(3-dodeciltiofeno)³⁴.

Para a fabricação dos filmes mistos foi utilizado o ácido esteárico. O ácido esteárico é um ácido graxo de cadeia longa saturado com 18 carbonos, de fórmula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Por possuir um caráter anfifílico, esta molécula é bastante usada como referência na fabricação de filmes Langmuir. Neste trabalho o ácido esteárico foi utilizado com o intuito de auxiliar na deposição dos P3ATs RI.

Foram escolhidas duas técnicas de fabricação de filmes finos: LB e *casting*. Em uma primeira etapa foram fabricados filmes finos pela técnica LB, e em seguida foram fabricados filmes pela técnica *casting* para ser realizada a comparação dos resultados. A técnica LB visa organizar estas moléculas, assim poderemos estudar a influência da organização do filme proporcionada pela técnica LB com as respostas elétricas do material. Já a técnica *casting* não

fornece uma organização tão boa quanto a fornecida pela técnica LB. Portanto os filmes *casting* foram utilizados como comparação da resposta elétrica devida a organização.

São apresentados na Tabela 1 as massas moleculares dos materiais estudados neste trabalho, estes dados foram utilizados para a fabricação dos filmes Langmuir, LB e *casting*.

Tabela 1: Massa molar dos materiais utilizados

Material	Massa molecular do monômero (g/mol)
P3BT	138
P3OT	194
P3DDT	250
SA	284,5

2.2. SUBSTRATOS

O intuito de utilizar tipos diferentes de dispositivos foi analisar a influência da orientação da passagem de corrente dentro do filme com relação às medidas elétricas realizadas. Para isso, foram utilizados dois tipos de substratos, os eletrodos interdigitados de ouro (IDEs) e o ITO (*Indium-Tin Oxide*); assim as medidas foram realizadas passando corrente elétrica paralela (IDE) e perpendicularmente (ITO) ao *dipping* do filme.

É importante citar que a utilização dos IDEs é muito interessante pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, tornando mais fácil o estudo de materiais com condutividades baixas. Além disso, os IDEs são fabricados previamente a sua utilização o que torna mais fácil a produção de filmes sobre este tipo de dispositivo. Já os dispositivos em “sanduiche” (*sandwich* – SW) devem ser feitos juntamente com cada filme, como será visto um pouco mais adiante no texto, o que torna o processo mais difícil e com maior ocorrência de defeitos. Por envolver uma quantidade grande de etapas em sua fabricação, os dispositivos em SW são mais difíceis de serem produzidos. Assim, quando uma amostra apresenta algum tipo de defeito, como o curto circuito por exemplo, o tempo de fabricação de um novo dispositivo é muito maior se comparado aos IDEs os quais raramente apresentam algum defeito.

Os IDEs foram fabricados no Laboratório de Microfabricação (LMF) do Laboratório Nacional de Luz e Síncrotron (LNLS) situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) sob a proposta LMF – 16557 “Fabricação e caracterização elétrica de dispositivos a partir de filmes automontados e Langmuir – Blodgett”, coordenadora Dra. Clarissa A. Olivati sob o projeto de nº 5547.

Cada eletrodo é fabricado com as mesmas características; são $N = 50$ dígitos com dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w). Uma representação esquemática é mostrada na Figura 13 para um IDE com $N = 10$.

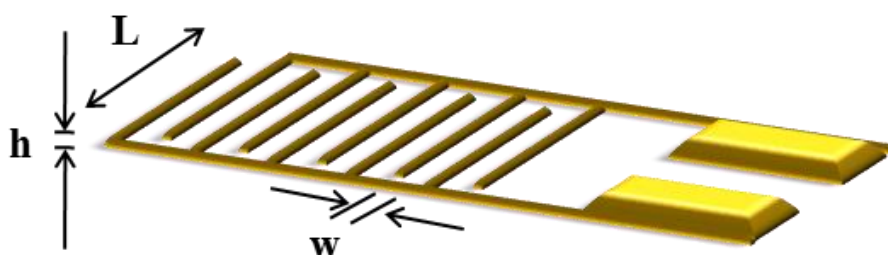


Figura 13: Representação esquemática de um eletrodo interdigitado com $N = 10$ dígitos. Onde h representa a altura, L o comprimento e w a largura dos dígitos.

A fabricação dos eletrodos é realizada através da técnica de fotolitografia. É um processo usado na microfabricação de filmes finos selecionando regiões à serem removidas do substrato. Para realizar a transferência de uma forma geométrica contida em uma máscara (fotolito) é utilizada a radiação ultravioleta; o substrato de vidro recebe uma cobertura de um composto químico fotossensível (fotoresiste) para ser realizada a gravação.

Assim é possível depositar um filme de ouro no formato gravado, onde as regiões não gravadas com a máscara ainda contém o fotoresiste, protegendo o substrato. Uma visão mais detalhada do processo será descrita a seguir para compreender melhor o processo de fabricação dos eletrodos:

- 1) Limpeza dos substratos de vidro utilizando um ultra-som a 50 °C com água deionizada e detergente Extran durante 10 minutos.
- 2) Banho de solução piranha nos substratos de vidro, seguida por banho com água deionizada. Após o banho o substrato de vidro é levado para secar em uma chapa aquecedora em 120 °C por alguns minutos.

- 3) Aplicação de HMDS utilizando um spinner operando em 3000 rpm durante alguns segundos.
- 4) Aplicação de fotoresiste Clariant AZ 4210 utilizando um spinner operando em 3000 rpm por 30 segundos.
- 5) Aquecimento do substrato com fotoresiste em placa aquecedora a 120°C durante 5 minutos para acelerar a evaporação do solvente.
- 6) Utilizando um fotolito (máscara de acetato com padrões claro e escuro), o fotoresiste é exposto à radiação ultravioleta definindo as regiões a serem despolimerizadas (regiões claras do fotolito). Para a gravação do padrão desejado foi utilizada uma fotoalinhadora Karl Süss MJB3, que pode ser observada na Figura 14, operando com uma lâmpada ultravioleta de 300 W, em um tempo de exposição de 30 segundos.
- 7) A revelação do fotoresiste é feita através da imersão da lâmina em uma solução de líquido revelador Clariant K400 durante aproximadamente 30 segundos.
- 8) Após a revelação as lâminas foram expostas ao plasma de oxigênio gerado pelo equipamento Barrel Asher Plasma Technology SE80 a fim de remover algum resíduo e garantir uma boa aderência do metal que será depositado posteriormente. A exposição ao plasma foi feita por 3 minutos, com pressão de 100 mTorr e potência de 100 W.
- 9) O contato elétrico foi depositado utilizando um sistema de *sputtering* Balzers (BA510) para depositar o filme metálico. O filme é composto por uma camada de 20 nm de cromo (Cr) para auxiliar a adesão dos metais no substrato de vidro e outra de 80 nm de ouro (Au). Alguns substratos metalizados podem ser observados na Figura 15.
- 10) O último passo consiste do processo denominado *lift-off*, onde as lâminas de vidro metalizadas são mergulhadas em acetona por cerca de uma hora para remoção do fotoresiste que consistia de molde para o eletrodo interdigitado. Conforme o fotoresiste é dissolvido, o ouro depositado por cima dele é removido, restando apenas filme metálico nas regiões onde não havia fotoresiste antes da metalização (regiões claras do fotolito).

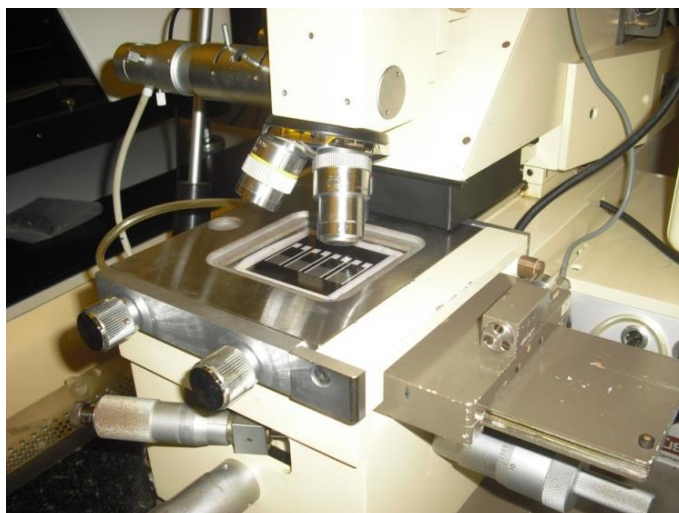


Figura 14: Fotoalinhadora utilizada para sensibilizar o fotoresiste com radiação ultravioleta.

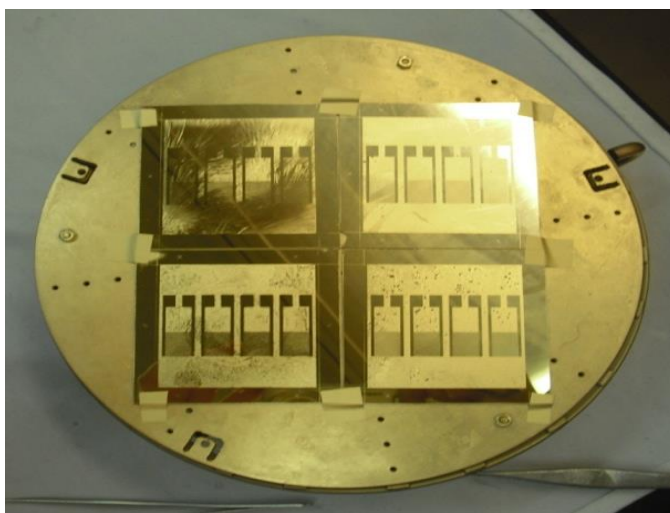


Figura 15: Filme metálico depositado em substrato de vidro com padrões formados previamente pela presença de material fotoresiste.

Para cada substrato de vidro são retirados 4 IDEs que são separados posteriormente com um cortador de vidro. Nas Figura 16 e Figura 17 é possível observar mais detalhadamente os 4 IDEs durante o processo de *lift-off*. Após este processo os eletrodos foram limpos com acetona e álcool isopropílico antes de serem utilizados para receber os filmes.



Figura 16: Substratos após a metalização imersos em acetona, processo denominado lift-off para remoção da camada fotoresiste.

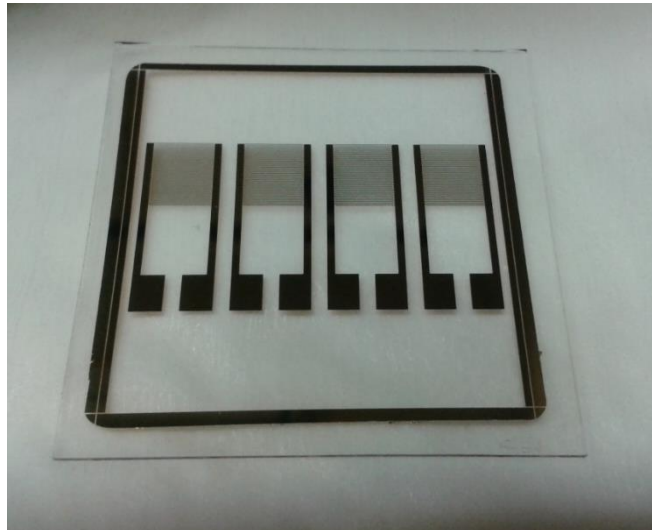


Figura 17: Fase final da confecção dos eletrodos interdigitados.

Os dispositivos do tipo SW foram obtidos depositando filmes finos sobre eletrodos transparentes de óxido de índio dopado com estanho (ITO) e evaporando contatos sobre o filme. Primeiramente foram utilizados contatos de Alumínio resultando em uma amostra do tipo (ITO/P3AT/Al). Os substratos de vidro recobertos de ITO foram importados da empresa de manufatura Delta Technologies.

Um dos problemas da fabricação deste tipo de dispositivo é a grande ocorrência de curto circuitos devido à espessura dos filmes; pois durante o processo de evaporação o material a ser evaporado pode se difundir através do filme ocasionando o curto-circuito. É possível tentar contornar esse problema seguindo alguns padrões durante a evaporação, como:

Manter vácuo de 4 horas antes de começar a evaporação e utilizar uma taxa de evaporação baixa, principalmente no início da metalização.

A evaporação do contato superior é realizada utilizando uma evaporadora Boc Edwards Auto 306 disponível no departamento de Física, Química e Biologia. O contato superior possui aproximadamente 80 nm de espessura cuja área efetiva do dispositivo é de 0,12 cm².

É possível observar na Figura 18 uma estrutura do dispositivo SW.

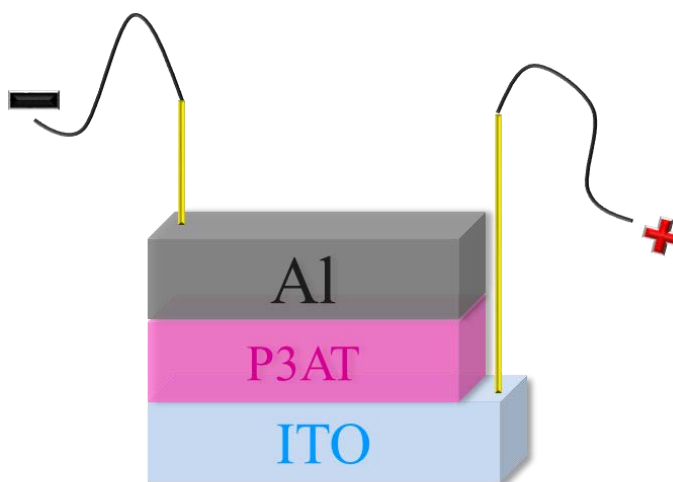


Figura 18: Representação esquemática de um dispositivo SW ITO/filme/Al, mostrando a disposição dos contatos elétricos.

2.3. FABRICAÇÃO DOS FILMES

2.3.1. LANGMUIR-BLODGETT

Os filmes finos foram fabricados através da técnica de deposição Langmuir-Blodgett pois com esta técnica é possível controlar parâmetros como a composição, estrutura e espessura do filme^{7,29}. Contudo alguns materiais como, por exemplo, os derivados alquilados do politiofeno não apresentam boa deposição devido à formação de monocamadas rígidas na subfase aquosa^{34,7,29}. Para tornar possível a deposição destes filmes foi necessária a introdução de uma molécula anfifílica, neste caso o ácido esteárico^{55,56}.

A fabricação dos filmes é realizada em uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000, que é constituída por uma cuba de teflon (para evitar interações entre as moléculas da solução

e a superfície da cuba e também para facilitar o processo de limpeza); um par de barreiras móveis para compressão do filme formado na superfície da subfase (usualmente de água ultrapura); possui ainda um sensor de pressão de superfície, de posicionamento das barreiras além de uma haste móvel com velocidade controlável vertical para deposição em substrato. Na Figura 19 é apresentada uma foto de uma cuba de Langmuir.

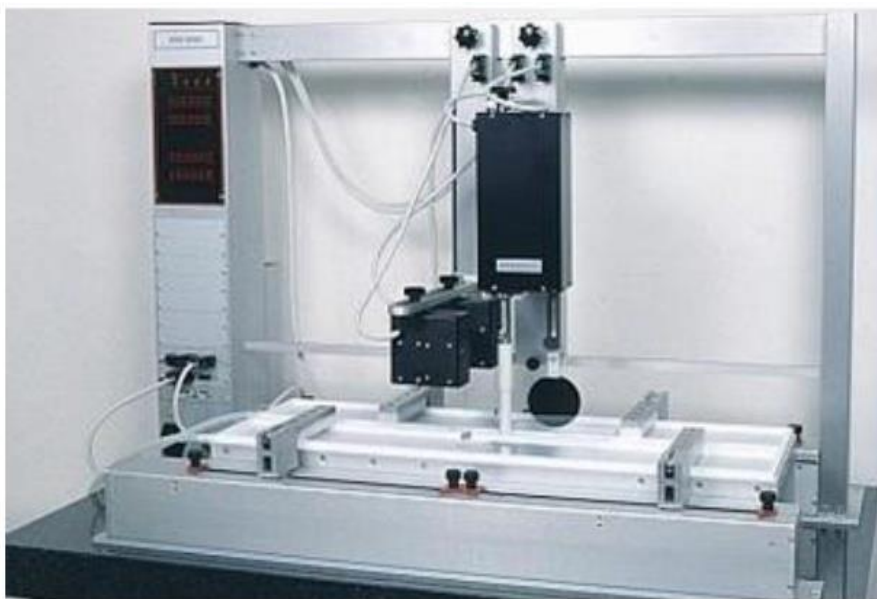


Figura 19: Cuba de Langmuir⁷.

O primeiro passo do processo é realizar a limpeza da cuba, utilizando clorofórmio para que sejam evitados restos de outras soluções na cuba. Assim, a cuba é preenchida com aproximadamente 1350 mL de água ultrapura, obtida através de um sistema de purificação de água da Millipore. Com a subfase já estabelecida é posicionado o sensor de pressão para controle do espalhamento da solução.

As soluções usadas foram feitas através da mistura dos derivados alquilados de politiofenos e ácido esteárico com uma razão de 2:1 mM (SA: P3AT) utilizando como solvente o clorofórmio^{7,56}. Um estudo sistemático foi realizado variando a porcentagem em moléculas tanto para os P3AT e o ácido esteárico, sendo estas porcentagens 66 e 43% em moléculas de SA.

Para controlar os parâmetros dos filmes, são colocados no software da cuba KSV os dados da concentração, o volume e a massa molecular da solução, qual subfase foi utilizada, e também as dimensões do substrato (para realizar a deposição). Por se tratar de uma solução mista foram colocadas a concentração, e o volume total da solução (soma dos valores de

ambos materiais P3AT e SA), e no caso da massa molecular foi realizada a média em relação as massas e porcentagens dos materiais.

O volume de solução espalhado para fabricação dos filmes foi de 250 μL para o P3BT e o P3OT, e de 500 μL para o P3DDT. Após o espalhamento é necessário esperar 15 minutos para que ocorra a evaporação do solvente da solução (clorofórmio), pois assim só ficaram dispersas na subfase as moléculas do polímero e do ácido, para então se dar início a compressão das barreiras.

Esta compressão faz com que as moléculas se aproximem cada vez mais até o ponto em que começam a interagir entre si na superfície da subfase, este processo resulta em uma caracterização do tipo isoterma de pressão. Através desta isoterma é possível identificar as “fases” do filme, podendo ser determinada a pressão ideal para deposição, que é a qual a distância entre as moléculas é mínima formando assim as monocamadas⁵⁷. Na Figura 20 é apresentada a isoterma para o ácido esteárico ilustrando a distribuição das moléculas nas fases: gasosa, líquida, sólida e o ponto de colapso.

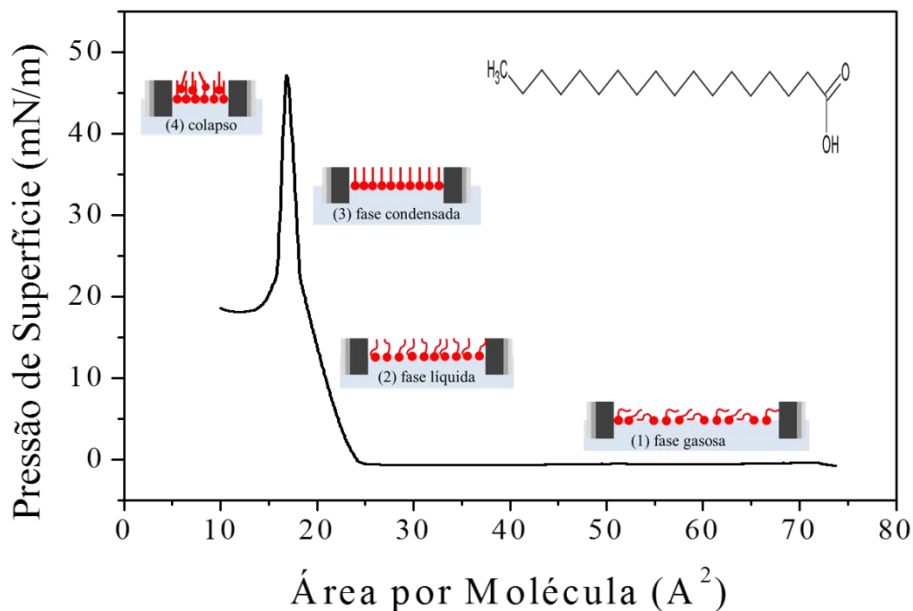


Figura 20: Isoterma de pressão do ácido esteárico

Por se tratar de uma molécula com cadeia longa onde estão bem definidas a cabeça hidrofílica e a cauda hidrofóbica (canto superior da Figura 20), o ácido esteárico possui suas fases bem formadas. No momento do espalhamento temos a chamada fase gasosa, pois as moléculas do material estão dispersas na subfase onde consideramos que não há nenhuma

interação entre elas. Na fase líquida começam as interações intermoleculares onde a pressão superficial começa a subir. A fase sólida ou condensada, é o ponto de interesse da isoterma, nesta fase, consideramos que as moléculas do material estão a uma distância mínima uma da outra, formando uma monocamada. Como as barreiras móveis continuam comprimindo o filme a distância entre as moléculas fica tão reduzida que as monocamadas começam a se desmontar fazendo assim que o filme fique desordenado, a esta fase damos o nome de colapso.

Assim, é possível realizar a deposição do material quando este se encontra na fase condensada. No software é possível estipular a pressão desejada para que o filme seja comprimido até que a atinja. Neste trabalho de mestrado foram utilizados dois tipos de substratos para deposição: o ITO e os IDEs.

Para se obter uma boa deposição do filme LB, são necessários estudos empíricos para determinar parâmetros ideais de pressão e velocidade de deposição, além da taxa de transferência (do inglês, *Transfer Ratio* – TR) obtida no próprio software. A pressão ideal para deposição é obtida em análise da isoterma, e a velocidade pode ser determinada observando-se os valores obtidos na TR. Os valores da TR equivalem a razão entre a área de monocamada retirada da superfície (à pressão constante) e a área do substrato que se encontra imersa. Assim, quanto mais próximos os valores forem a 1 melhor será a deposição^{7,31}.

A espessura dos filmes LB foi medida através de um microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscopy* – AFM), utilizando um microscópio Nanosurf modelo EasyScan 2. Para este tipo de investigação foram utilizados os dispositivos SW, onde é feito um “risco” na amostra com o auxílio de um bisturi criando assim um vale na amostra. Assim a ponta de silício do AFM é posicionada sobre esta região para medir a diferença de altura do vale com relação à superfície do filme. A espessura média obtida nos filmes foi de 150 nm.

2.3.2. FILMES CASTING

Para a fabricação dos filmes pela técnica *casting* foi utilizada uma solução dez vezes mais concentrada. Este fato não afeta os resultados afim de comparação, pois o cálculo da condutividade é feito utilizando apenas a altura dos dígitos dos IDEs, sendo assim, tanto para os filmes LB quanto para os filmes *casting* foi utilizada a espessura de 100 nm. Para filmes com espessuras maiores que a altura dos dígitos não existem diferenças com relação as

medidas elétricas, pois consideramos que os dígitos funcionam como capacitores de placas paralelas onde a corrente está orientada diretamente de uma placa a outra, sem considerar efeitos de borda. Portanto apenas devemos garantir que esses filmes possuam uma espessura mínima de 100 nm.

Os filmes *casting* foram fabricados seguindo o mesmo padrão utilizado para os filmes LB, mantendo as proporções de 66 e 43% em moléculas de ácido esteárico. Assim, foi possível realizar um estudo comparativo entre as técnicas desde o processo de fabricação.

2.4. MEDIDAS ELÉTRICAS

2.4.1. MEDIDAS COM CORRENTE ALTERNADA(AC)

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o intuito de determinar a condutividade dos filmes em corrente alternada. Para isso foram obtidas curvas de impedância real ($Z'(\omega)$) e imaginária ($Z''(\omega)$) a fim de serem identificados valores de resistência elétrica do material, correlacionando estes valores com os parâmetros geométricos do substrato para determinarmos a condutividade dos materiais.

As medidas foram realizadas em um analisador de impedâncias SOLARTRON modelo 1260 A, aplicando uma tensão alternada de 100 mV varrendo uma faixa de frequência de 1 Hz à 1 MHz. Foi aplicado também uma tensão de corrente contínua variando de 0 V à 5,5 V.

Apenas para os dispositivos do tipo SW foi possível obter esse tipo de medida. No caso dos IDEs não foi possível obter valores de resistência para a amostra, onde R provavelmente é maior que o limite do aparelho, sendo assim, durante as medidas foi possível observar apenas ruídos.

2.4.2. MEDIDAS COM CORRENTE CONTÍNUA (DC)

Medidas I vs V foram realizadas nos filmes para a caracterização das amostras utilizando-se uma fonte de tensão Keithley modelo 238. Assim ambos os dispositivos (SW e

IDEs) com os filmes são submetidos a tensões da fonte variando de -10 a 10 V, em passos de 100 mV em intervalo de espera entre um passo e outro de 100 ms.

Para o cálculo da condutividade (IDEs) é necessário realizar o ajuste dos gráficos com uma equação de primeiro grau do tipo ($y = ax + b$), onde $b = 0$. Através da Lei de Ohm utilizando as equações (1) e (2), podemos encontrar o valor da condutividade (σ) do material.

$$V = R \cdot I \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

Assim, podemos obter através dos gráficos de I vs V a inclinação das retas que neste caso é o valor inverso da resistência ($1/R$). Onde a razão l/A para os IDEs é encontrada através da equação da constante de cela k , que é definida pela equação (3)⁵⁸.

$$k = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K \left[(1-k^2)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (3)$$

Onde N é o número de dígitos, L o comprimento dos dígitos, e $K(k)$ uma integral elíptica dada pela equação (4).

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \int \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2 t^2)]^{\frac{1}{2}}} \quad (4)$$

Assim para o eletrodo utilizado neste trabalho o valor da constante de cela é $5,1 \text{ m}^{-1}$.

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. FILMES LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

Apesar da boa qualidade dos filmes de Langmuir quanto a sua organização e facilidade de controle, os P3ATs não são facilmente depositados quando em solução pura, fato devido à formação de monocamadas muito rígidas na subfase aquosa^{7,59}. Os P3ATs quando espalhados a partir de uma solução pura formam agregados sobre a subfase, pois não possuem um caráter anfifílico suficiente para formar uma monocamada verdadeira. Assim, estudos mostram que para que seja possível a deposição de multicamadas deste polímero é necessário a inserção de ácidos graxos de cadeias longas (como o SA) para produção de um filme misto^{7,60}.

Neste contexto, foram fabricados filmes Langmuir e LB de P3ATs, com diferentes porcentagens de SA inseridos nas soluções, com o intuito de estudar uma porcentagem ideal para uma boa deposição e resposta elétrica. Este estudo já foi realizado em trabalhos anteriores feitos em nosso grupo para uma classe de derivados alquilados do politiofeno RR⁷. Os P3ATs utilizados neste trabalho são denominados RI. Tanto a solução de P3BT quanto a de P3OT apresentaram boa solubilidade em clorofórmio, não sendo necessário o uso de nenhum equipamento para acelerar o processo, porém o P3DDT não possui uma solubilidade tão boa se comparado com os outros dois. Assim para a fabricação da solução de P3DDT foi utilizado um equipamento Ultracleaner 800 A para facilitar a solubilização da molécula em clorofórmio.

As isotermas de pressão para os filmes de Langmuir com as diferentes porcentagens moleculares de ácido esteárico para o P3BT, P3OT e P3DDT são mostradas nas Figuras 21, 22 e 23 respectivamente.

Para escolha das porcentagens utilizadas neste trabalho foi feito um estudo inicialmente com o P3BT (Figura 21), onde é possível observar através das isotermas de pressão que para porcentagens menores que 24 % as transições entre fases não são nítidas⁶¹; sendo assim, foram escolhidas as porcentagens de 66 e 43 % em moléculas de SA para os outros derivados. Para todas as isotermas a pressão onde ocorre a transição entre fase líquida e fase sólida é em torno de 30 mN/m, e sendo possível identificar com nitidez todas as fases de transição para todos os derivados.

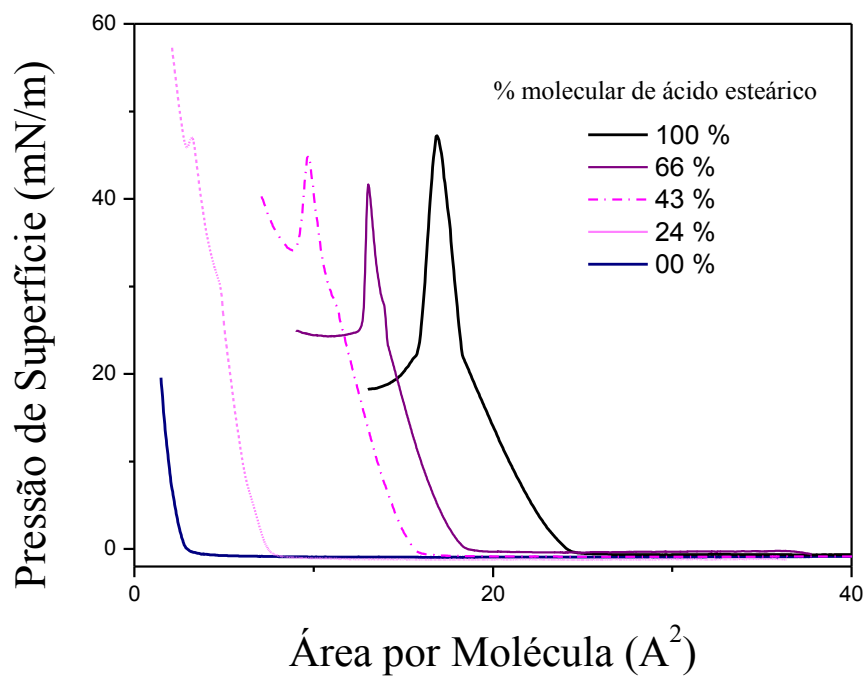


Figura 21: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3BT

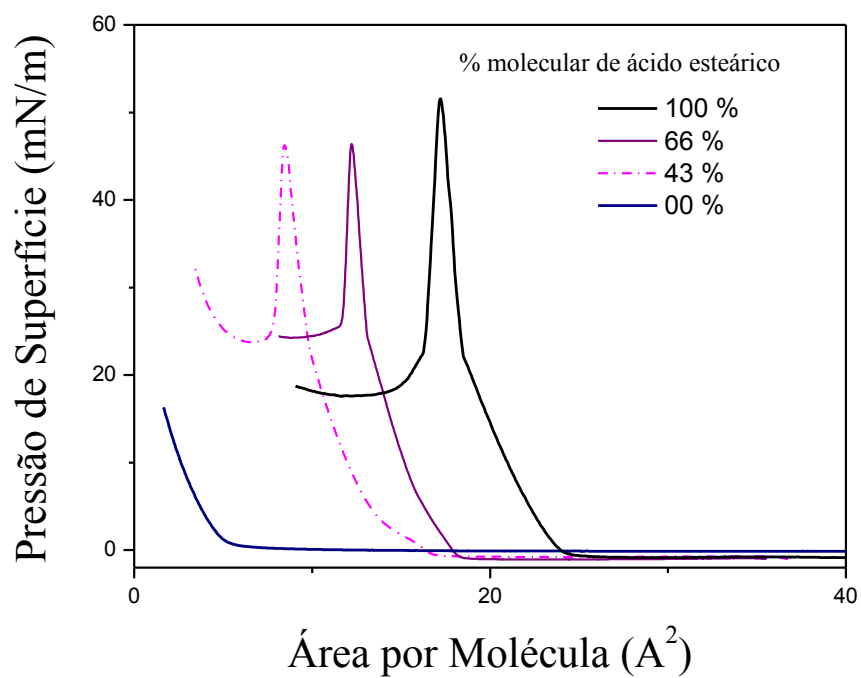


Figura 22: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3OT

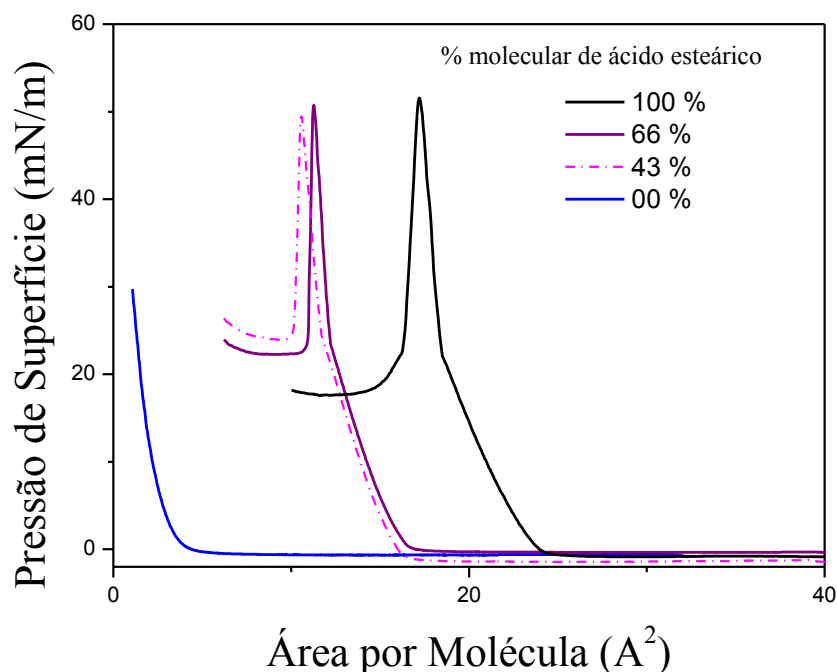


Figura 23: Isothermas de Pressão vs Área por molécula para o P3DDT

É visível nas isothermas do P3BT e P3OT que com a diminuição da porcentagem de SA presentes na subfase há uma diminuição da área por molécula e um leve aumento da pressão de colapso, este fato é observado em outros trabalhos^{7,62,63,64}. Porém para o P3DDT as isothermas de pressão para 66 e 43 % em moléculas de SA não há uma separação muito evidente. Provavelmente a estrutura formada entre as moléculas de SA e P3DDT para ambas as porcentagens, apresentam semelhanças. Assim, mesmo com quantidades diferentes de moléculas as isothermas mostraram áreas por moléculas semelhantes.

Também foi possível obter os valores para as áreas por molécula na fase sólida para os filmes de Langmuir estudados. Para o P3BT nas porcentagens de 66, 43, 24 e 00 % temos os valores de 15,1; 13; 6,6 e 2,8 Å² respectivamente. Para o P3OT nas porcentagens de 66, 43 e 00 % temos os valores de 14; 11,1 e 5 Å². E para o P3DDT nas porcentagens de 66, 43 e 00 % temos os valores de 13; 12,8 e 2,9 Å². Se analisarmos apenas as áreas por moléculas dos P3ATs puros temos, o P3BT com 2,8 Å², para o P3OT 5 Å² e para o P3DDT 2,9 Å², valores estes menores do que o esperado para um anel tiofênico orientado perpendicularmente a superfície da água que é de 14,7 Å² o que sugere a formação de aglomerados para os três derivados^{7,65}.

Após o estudo dos filmes Langmuir dos P3ATs, estes foram transferidos para diferentes substratos. Foram depositadas 31 camadas controladas a partir dos valores da TR fornecidas pelo software da cuba de Langmuir. Os dados obtidos para a deposição dos filmes de P3BT, P3OT e P3DDT estão dispostos nas Tabelas 2, 3 e 4 respectivamente.

Tabela 2: Parâmetros de deposição (filmes LB) obtidos para o P3BT

Porcentagem de ácido esteárico (% molecular)	66	43
Volume espalhado (μL)	250	250
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	32	32
Velocidade do dipping (mm/min) (cima)	7	5
Velocidade do dipping (mm/min) (baixo)	5	4
TR (cima)	0,8 – 1	0,8 – 1
TR (baixo)	0,8 – 1	0,8 – 1

Tabela 3: Parâmetros de deposição (filmes LB) obtidos para o P3OT

Porcentagem de ácido esteárico (% molecular)	66	43
Volume espalhado (μL)	250	250
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	32	32
Velocidade do dipping (mm/min) (cima)	11	10
Velocidade do dipping (mm/min) (baixo)	10	9
TR (cima)	0,8 – 1	0,8 – 0,9
TR (baixo)	0,8 – 1	0,8 – 1

Tabela 4: Parâmetros de deposição (filmes LB) obtidos para o P3DDT

Porcentagem de ácido esteárico (% molecular)	66	43
Volume espalhado (μL)	500	500
Taxa de Compressão (mm/min)	10	10
Pressão de deposição (mN/m)	32	32
Velocidade do dipping (mm/min) (cima)	5	4
Velocidade do dipping (mm/min) (baixo)	4	4
TR (cima)	0,6 – 0,8	0,7 – 0,8
TR (baixo)	0,7 – 0,8	0,6 – 0,8

Para determinar a velocidade de *dipping* é preciso analisar os valores de TR obtidos, assim foram necessárias várias tentativas de deposição para se obter a melhor velocidade do *dipper*.

Através das Tabelas acima podemos ver que para todos os P3ATs a velocidade de deposição é maior para os P3ATs com 66 % em moléculas de SA, sugerindo uma maior facilidade na deposição para as soluções com maior quantidade de SA.

Para os filmes LB de P3BT e P3OT foram obtidos filmes de boa qualidade, porém para o P3DDT a qualidade da deposição não foi muito boa. Podemos identificar através dos valores de TR obtidos para os filmes de P3DDT, que o melhor valor de TR obtido foi de 0,8, quando para o P3BT e P3OT foi igual a 1. Vale ressaltar que foram mostrados nas Tabelas o intervalo de valores obtidos de TRs (valores máximos e mínimos), sendo que não necessariamente foram obtidos os maiores valores durante toda a deposição. Assim, para os filmes de P3BT foram obtidas as melhores TRs, e para o P3OT TRs intermediárias (apesar de chegarem à 1 em algumas camadas), e para o P3DDT as piores TRs. Sendo assim podemos dizer que para o P3DDT (nas melhores TRs) aproximadamente 80 % da quantidade de material que saiu da subfase aquosa foi depositado sobre o substrato, ou TRs mais baixas apenas 60%. Este fato mostra que os filmes de P3DDT possuem boa qualidade tanto quanto os de P3BT e P3OT, mesmo não apresentando TRs tão altas quanto para os outros derivados.

Um outro ponto a ser discutido foi a quantidade de solução espalhada para se obter uma boa deposição. Para os filmes de P3BT e P3OT foram necessários apenas 250 µl de solução enquanto para o P3DDT foi necessário o dobro de solução (500 µl). Comparando os valores de TR obtidos, podemos relacionar a qualidade de deposição com a presença de uma cadeia lateral menor, pois para o P3BT foram obtidos bons valores de TR sugerindo uma melhor deposição, assim sucessivamente para o P3OT, e por último para o P3DDT. Sendo assim, entendemos que a presença de uma cadeia lateral muito grande, favorece algum tipo de interação maior entre as moléculas do P3AT com as de SA, ocasionando a formação de aglomerados que dificultam a deposição.

Foram realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa, trabalhos com os P3ATs puros utilizados neste trabalho. Nas Figuras 24, 25 e 26 são apresentadas fotos da formação dos filmes de Langmuir puro sobre a subfase aquosa.

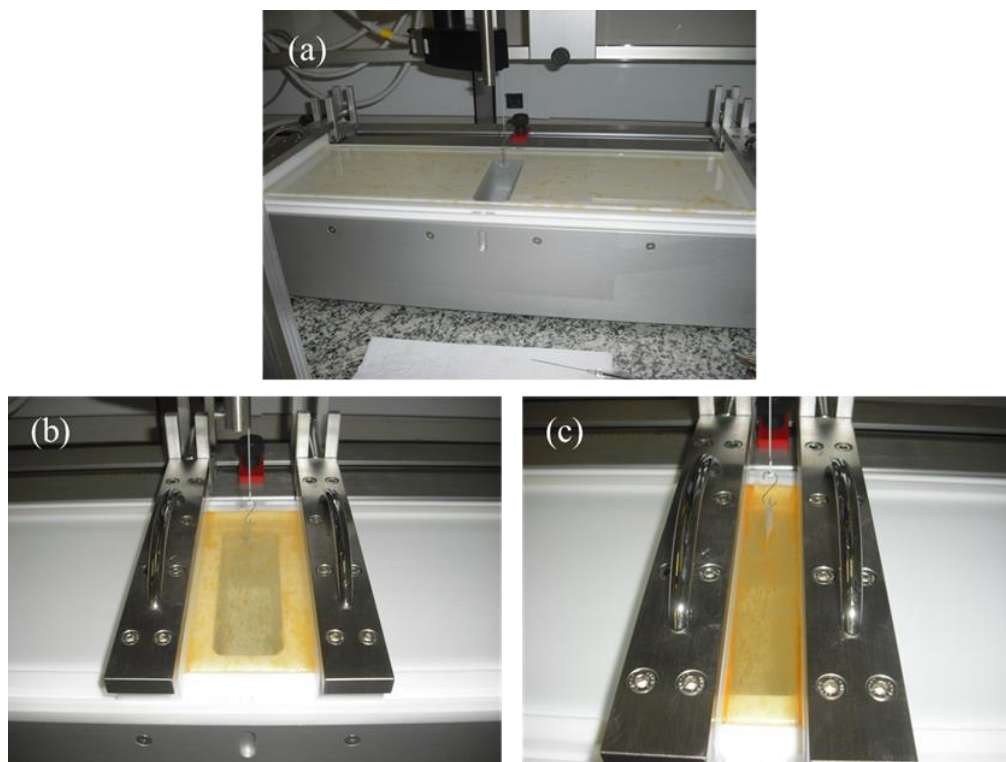


Figura 24: Filme de Langmuir de P3BT puro evidenciando a) a fase gasosa, b) a fase condensada em 30 mN/m e c) o colapso do filme.

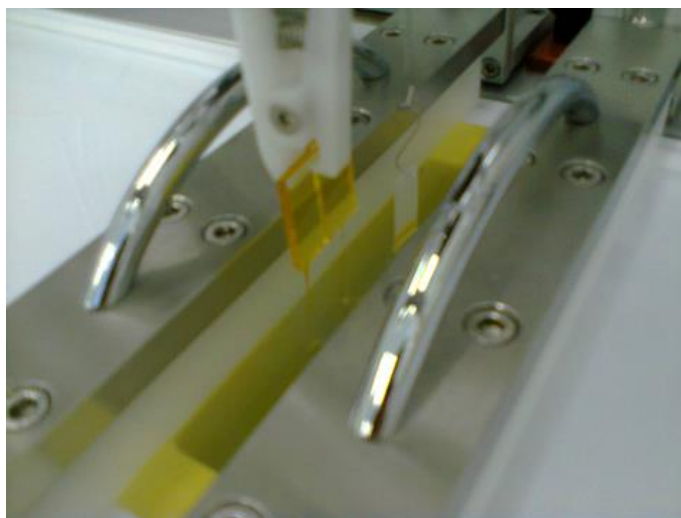


Figura 25: Deposição do filme LB de P3OT puro.

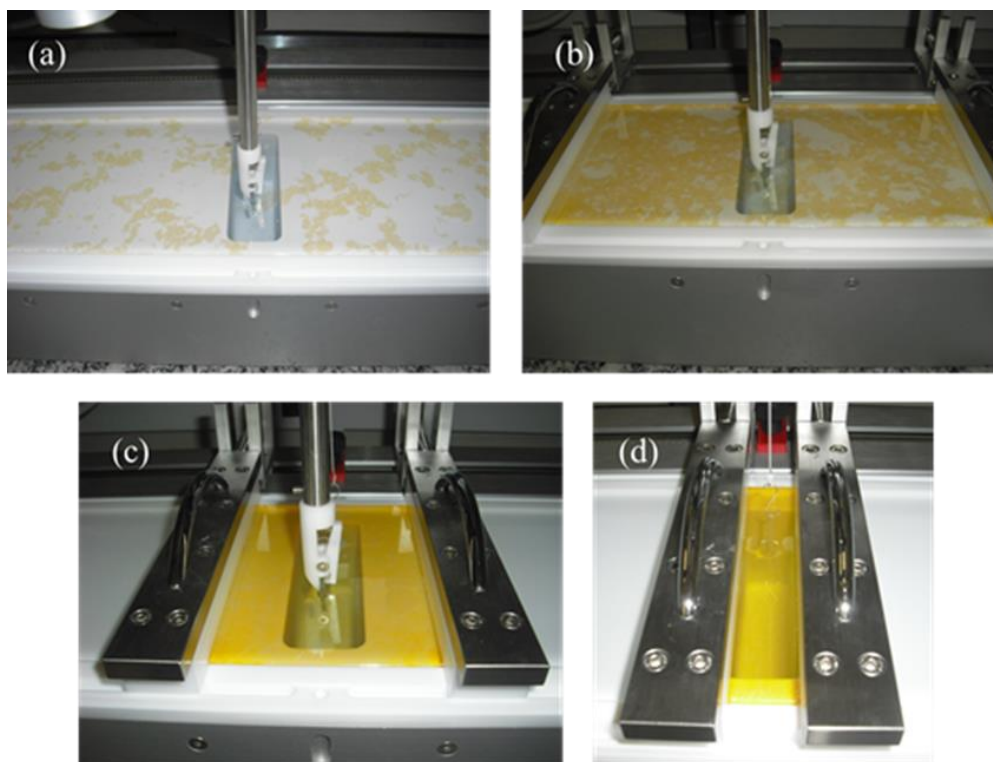


Figura 26: Filme de Langmuir puro de P3DDT evidenciando as fases a) gasosa, b) líquida, c) condensada em 20 mN/m e d) a fase condensada em ~60 mN/m, não sendo possível observar o colapso do filme.

Analisando as isotermas de pressão destes filmes foram realizadas tentativas de deposição LB com os derivados RI de P3ATs puros. Foi então constatado (como era esperado) que devido à formação de agregados sobre a superfície da subfase aquosa, que o P3BT não possui uma boa deposição.

Para os filmes LB de P3OT e P3DDT foi possível realizar a transferência para o substrato, onde não foi necessário manter uma baixa velocidade para obter um valor de $TR = 1$. Podemos observar que durante a deposição do P3OT (Figura 25), uma camada altamente viscosa é transferida para o substrato. Isto se deve ao fato de que filmes Langmuir de derivados RI de politiofeno originam filmes LB com espessura da ordem de milímetros³⁴, o que evidencia que os filmes Langmuir não formem uma monocamada verdadeira na subfase aquosa.

Com isso podemos ver claramente a importância da inserção do ácido esteárico na solução dos P3ATs, onde o mesmo faz com que seja possível realizar uma deposição com bons parâmetros, obtendo um filme fino de qualidade.

3.1.1. ANÁLISE COMPLEMENTAR

Um estudo complementar com relação à disposição das moléculas do polímero sobre a subfase quando em fase sólida foi realizado. Alguns trabalhos utilizam uma maneira alternativa de analisar as isotermas de soluções mistas⁷, ao invés de serem colocados no software do equipamento os dados equivalentes a média entre o polímero e o SA, são colocados os dados apenas do SA. Assim, nas Figuras 27, 28 e 29 estão expostas as isotermas para o P3BT, P3OT e P3DDT, respectivamente, com essa alteração de valores no software.

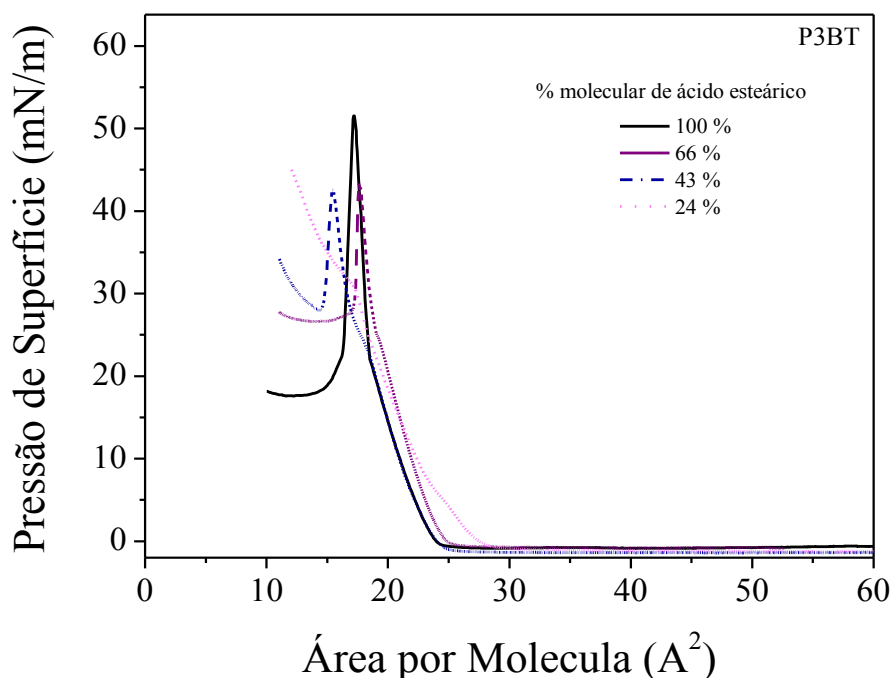


Figura 27: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3BT

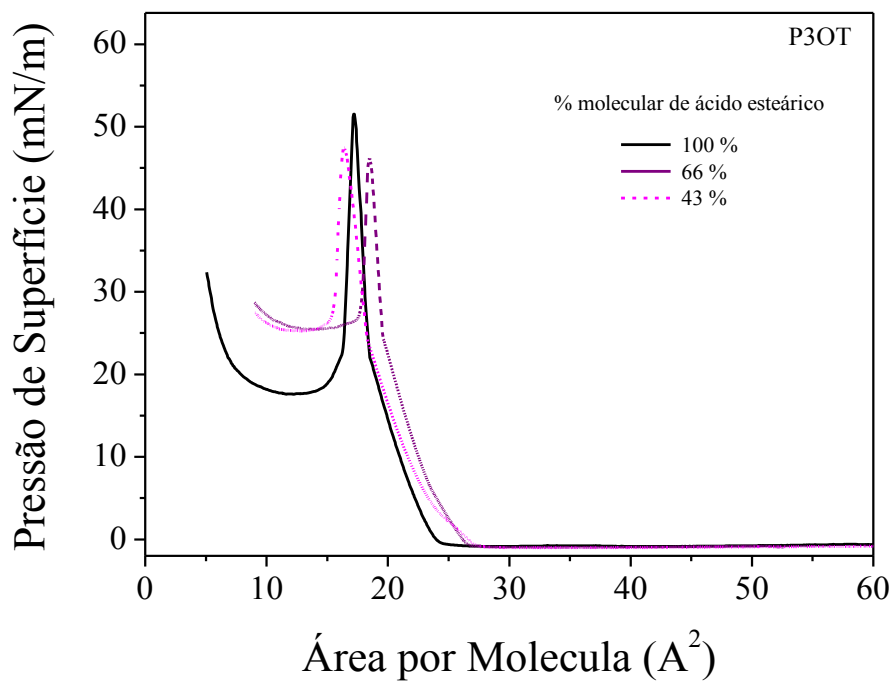


Figura 28: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3OT

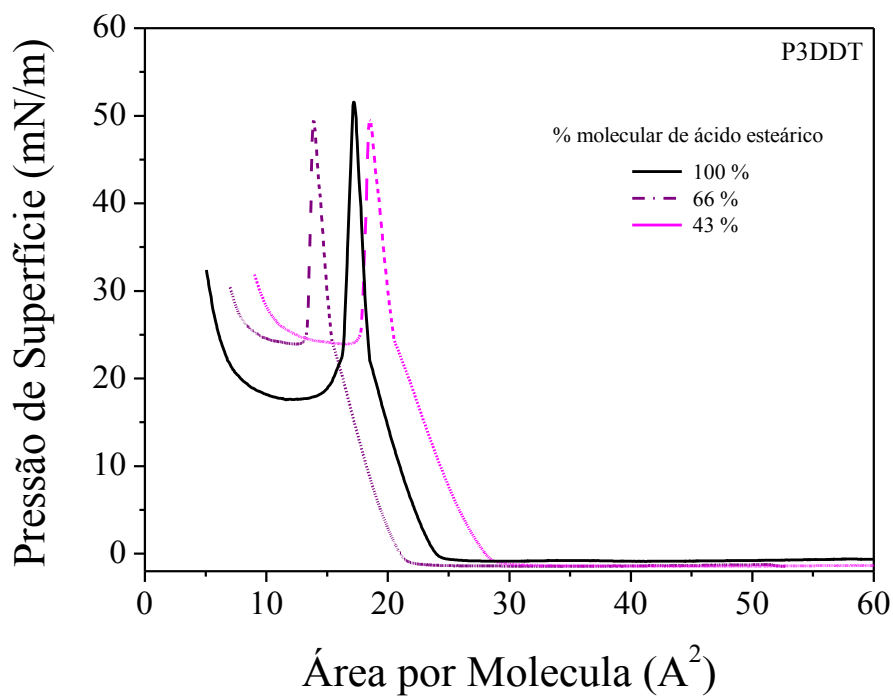


Figura 29: Isotermas de Pressão vs Área por molécula para o P3DDT

Através destas isotermas, podemos notar que as áreas por molécula de todos os filmes LB de P3BT e P3OT ficaram muito próximas da área do ácido esteárico puro

sugerindo que há a formação de uma monocamada de filme de SA sobre a subfase aquosa (interface ar-água) onde os polímeros estão dispostos sobre esta camada. Porém para os filmes de P3DDT a situação citada não se repete.

Para o filme LB de P3DDT com 66 % em moléculas de SA a área por molécula obtida foi em torno de $17 \text{ \AA}^2$, sendo que a do ácido esteárico puro é de aproximadamente $20 \text{ \AA}^2$; provavelmente houve uma interação maior entre as moléculas do P3DDT com as de SA formando aglomerados ao invés de uma monocamada verdadeira. Tomando a área de um anel tiofênico orientado perpendicular à subfase aquosa que é de $14,7 \text{ \AA}^2$ podemos dizer que, provavelmente, os filmes com 66 % em moléculas de SA estão dispostos perpendicularmente à subfase aquosa. No caso do filme LB de P3DDT com 43 % em moléculas de SA a área por molécula foi em torno de $22 \text{ \AA}^2$. Da mesma maneira se analisarmos a área de um anel tiofênico orientado paralelamente à subfase aquosa que é de $28 \text{ \AA}^2$ podemos dizer que os filmes com 43 % em moléculas de SA tendem a se orientar paralelamente a subfase aquosa, porém não totalmente. Esta diferença observada para o P3DDT pode justificar a dificuldade encontrada para depositar estes filmes, onde para o P3DDT com 66 % em moléculas de SA provavelmente houve uma formação de aglomerados entre o PT e o SA e para os filmes de 43 % em moléculas de SA através da interação entre as moléculas o SA não está formando uma monocamada verdadeira, fazendo assim que a deposição não tivesse uma boa qualidade.

Um estudo similar foi realizado em nosso grupo de pesquisa utilizando os derivados P3BT e P3OT RR⁷. Da mesma maneira, foram colocados no software da cuba de Langmuir apenas os dados referentes ao SA. Neste estudo foram observados indícios da formação de uma monocamada de SA sobre a interface ar-água. Para os filmes de 66 e 43 % em moléculas de SA, foi constatada a formação de uma camada de SA onde os P3ATs estariam dispostos sobre esta camada. Para uma concentração de 24 % em moléculas de SA ambos P3ATs apresentaram áreas próximas de $14,7 \text{ \AA}^2$, sugerindo que estas moléculas estariam inseridas na interface ar-água de maneira perpendicular. Enquanto que para menor porcentagem (5 %) as isotermas sugerem que os P3ATs estejam também inseridos na interface, porém de maneira paralela, pois a área por molécula obtida para estes polímeros foi de aproximadamente $28 \text{ \AA}^2$, área característica de um anel tiofênico orientado paralelamente a interface ar-água.

Se compararmos os resultados obtidos para os P3ATs RR com os obtidos neste trabalho de mestrado, vemos que há um certo padrão, pois para o P3BT e o P3OT com 66 e 43 % em moléculas de SA, foi observada a formação de uma monocamada de SA.

3.2. MEDIDAS ELÉTRICAS

3.2.1. P3BT

Para as medidas elétricas em corrente contínua foram fabricados filmes LB e *casting* sobre substratos de ITO e IDEs. Os filmes foram feitos com duas diferentes proporções de AS, onde as curvas de I vs V estão apresentadas nas Figura 30 (LB) e 31 (*casting*). Os filmes depositados sobre o substrato de ITO receberam posteriormente eletrodos superiores de Al evaporados resultando em uma estrutura SW.

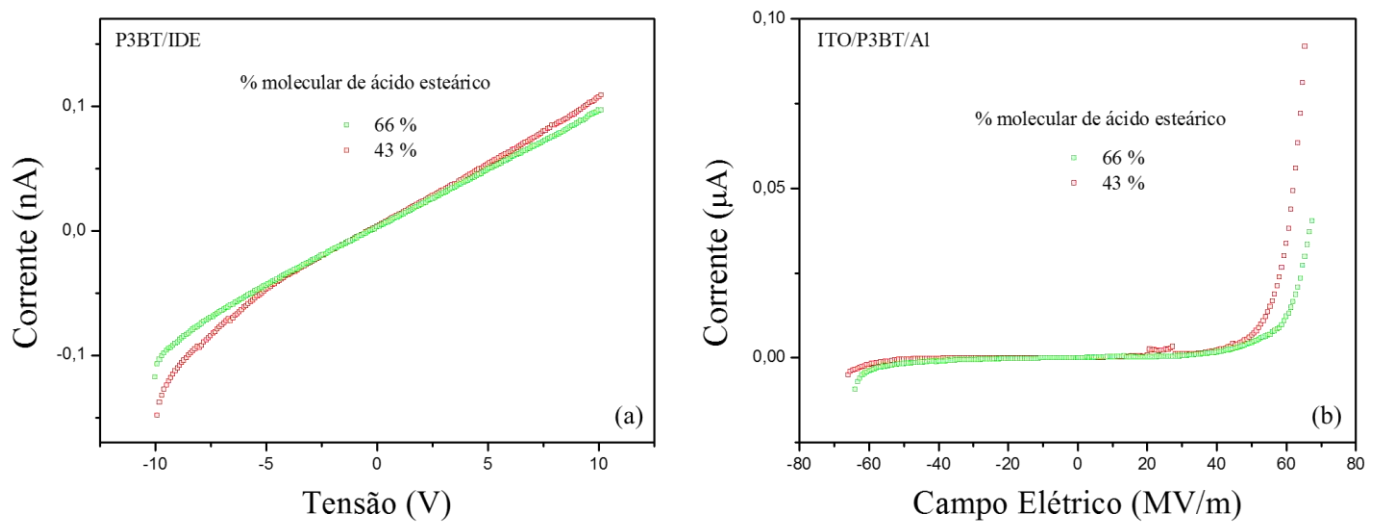


Figura 30: Curvas I vs V para os filmes LB de P3BT em (a) IDE e (b) SW

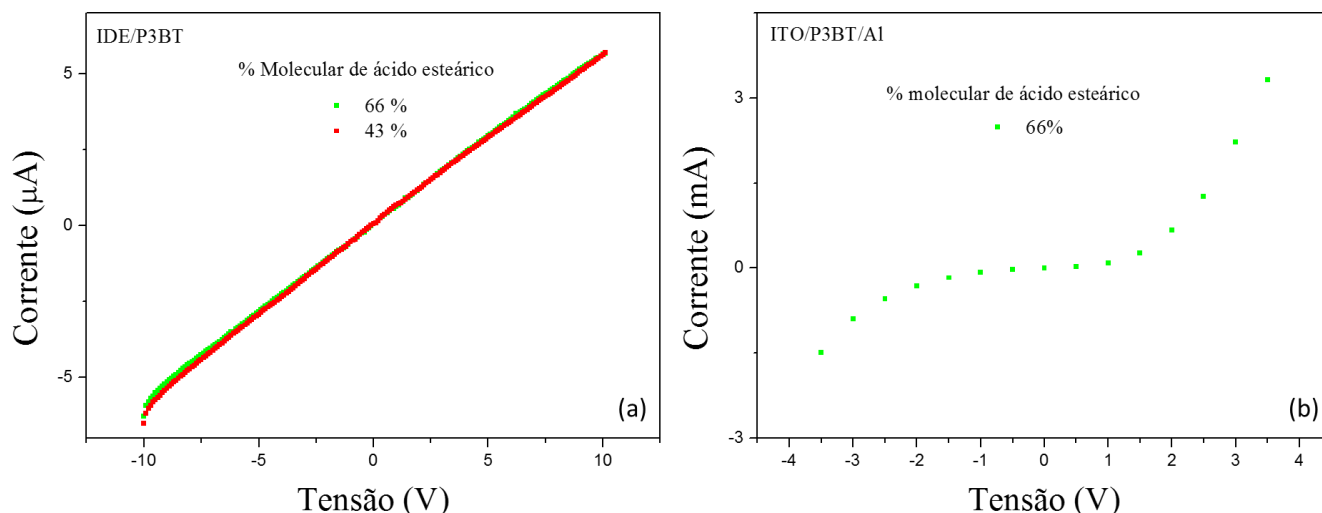


Figura 31: Curvas I vs V para os filmes *casting* de P3BT em (a) IDE e (b) SW.

Os resultados obtidos para as medidas realizadas nos filmes sobre os IDEs (Figura 30a e 31a) mostraram um comportamento ôhmico⁶⁵, como era esperado devido a composição do dispositivo (Au/P3BT/Au) onde não há a presença de uma barreira de potencial na interface metal/polímero como citado no tópico (1.3.1.). E para os filmes em SW observamos um comportamento típico de um diodo retificador²⁸ (tópico 1.3.2.), pois os filmes de P3BT estão entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho (Φ) proporcionando o aparecimento de uma barreira de potencial na interface.

Em uma primeira análise podemos observar que os filmes LB (Figura 30) com menor porcentagem em moléculas de SA (43 %) apresentaram, apesar de sutil, um comportamento mais condutor que os com maior porcentagem (66 %), tanto para os IDEs quanto para os SW. Isto já era esperado devido ao caráter mais isolante das moléculas de SA, o que indica que quanto menos moléculas isolantes, melhor a condução. Esse efeito não é observado para os filmes *casting* onde para os IDEs tanto para os filmes de 43 % quanto para os filmes de 66 % as curvas parecem apresentar o mesmo resultado. E no caso dos dispositivos SW com filmes *casting* foi possível obter curvas apenas para os filmes com 66 % em moléculas de SA, onde os filmes com 43 % apresentaram curto circuito. Foram realizadas novas tentativas, porém sem êxito.

Analisando as curvas I vs V (Figuras 30b e 31b) vemos que os filmes LB apresentam uma maior retificação da corrente para tensões negativas quando comparados aos filmes *casting*. Ao que parece nos filmes LB a estrutura formada prejudica a condução para tensões

negativas, onde as diferentes proporções de SA as estruturas moleculares formadas no filme fino provavelmente acentuam essas respostas elétricas. Já para o filme *casting*, vemos que este apresenta boa condução de corrente elétrica mesmo para tensões negativas, provavelmente devido a estruturação do filme, a qual está facilitando a condução de corrente dentro do filme independente do sentido.

A partir das medidas em corrente contínua e corrente alternada foi possível estimar a condutividade elétrica dos filmes. Sendo que para as medidas em corrente contínua utilizou-se para o cálculo a equação (2). A partir das medidas em corrente alternada foi possível realizar uma comparação entre as respostas elétricas dos filmes quando à passagem de corrente. Porém para este tipo de medida somente foram utilizados os dispositivos SW, pois não foi possível obter resultados para os IDEs, sendo observados apenas “ruídos” durante as medidas. Nas Figuras 32 e 33 são mostradas as medidas de Impedância para os filmes LB de P3BT.

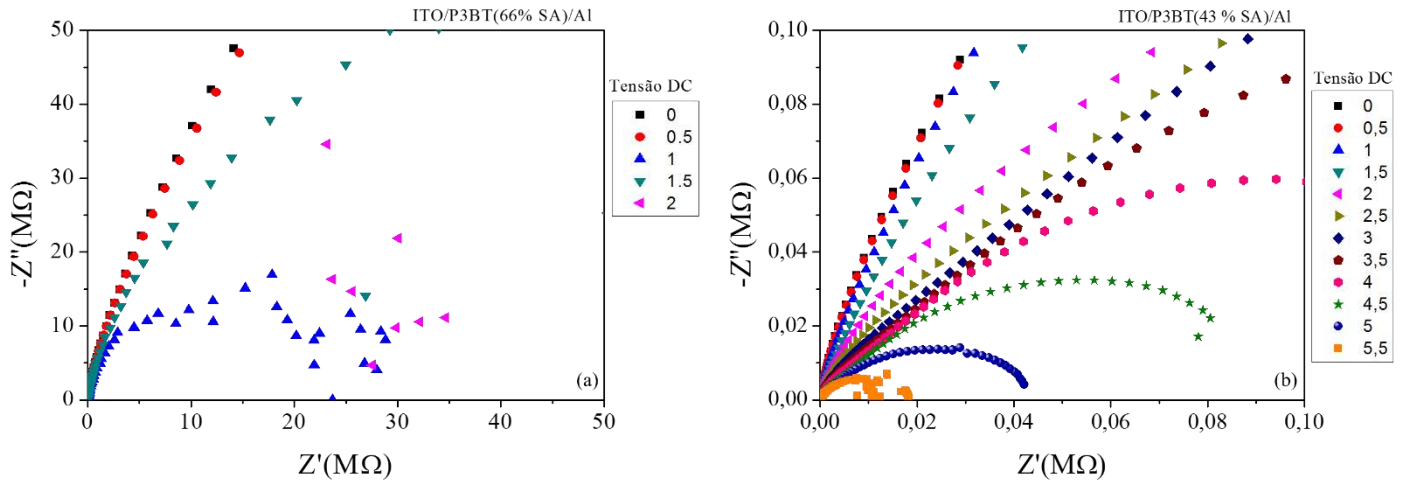


Figura 32: Diagrama de Argand para os filmes LB de P3BT SW com (a) 66 % em Mol de SA e (b) 43 % em Mol de SA.

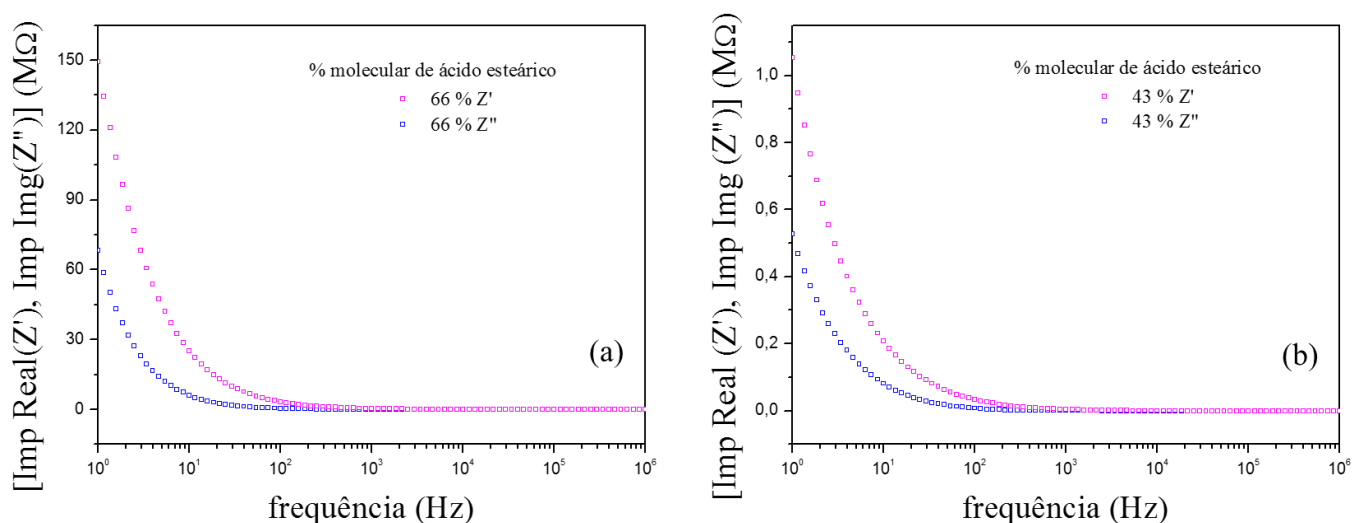


Figura 33: Medidas de impedância Real e Imaginária vs frequência para as diferentes proporções de ácido esteárico (a) 66 % e (b) 43 %.

Podemos ver claramente que há uma diminuição da resistência quando diminuimos a quantidade de SA presente no filme (Figura 33). Isto comprova o mesmo comportamento observado nas medidas com corrente contínua, mostrando que os filmes com 43 % em moléculas de SA estão conduzindo melhor a corrente elétrica. Para os filmes *casting* foram realizadas as medidas AC, porém durante as medidas foi possível observar apenas ruídos, através dos quais tornaram inviáveis retirar quaisquer conclusões.

Para o cálculo da condutividade AC, utilizamos a Equação (2), onde a área efetiva do contato é de $0,12 \text{ cm}^2$, e l é a espessura do filme de P3BT em nm. O valor da resistência é obtido através das medidas de impedância quando aplicada uma tensão constante igual a 0 V, porém não foi possível obter esse valor pode ser obtido através da Figura 33. Fica visível que para o intervalo medido não é possível identificar o pico de relaxação da amostra e nem um patamar em baixas frequências para estimar a resistência do material.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores calculados de condutividade para os filmes LB e *casting* de P3BT sobre IDE.

Tabela 5: Condutividade elétrica para os filmes de P3BT

Porcentagem de ácido esteárico	R (Ω)		Condutividade (S/m)	
	LB	<i>casting</i>	LB	<i>Casting</i>
	IDE	IDE	IDE	IDE
66	$1,04 \times 10^{11}$	$1,73 \times 10^6$	$4,88 \times 10^{-11}$	$2,93 \times 10^{-6}$
43	$9,00 \times 10^{10}$	$1,71 \times 10^6$	$5,66 \times 10^{-11}$	$2,96 \times 10^{-6}$
00	--	$9,10 \times 10^9$	--	$5,60 \times 10^{-10}$

*não foi possível obter filmes LB puros do P3BT, para comparação.

Podemos observar que para os filmes LB com menor concentração de SA, os valores da condutividade elétrica são maiores do que os com maiores concentrações de moléculas de SA. Porém esse aumento de condutividade é relativamente pequeno visto que a variação está na mesma ordem de grandeza. Sendo assim, uma das vantagens de se utilizar os filmes com 43 % em moléculas de SA, é a qualidade de deposição; pois os mesmos possuem (ligeiramente) uma melhor resposta elétrica e um filme mais homogêneo (a olho nu).

Para os filmes *casting* os valores das condutividades das proporções de 66 e 43 % de moléculas de SA apresentaram valores muito próximos, não havendo variação com relação quantidade de SA utilizada. Isso comprova o observado nas curvas I vs V onde a inclinação das curvas é praticamente a mesma. Comparando os resultados dos filmes LB e *casting* podemos ver que os filmes *casting* são mais condutores que os filmes LB em 5 ordens de grandeza. Ao que parece a técnica de fabricação *casting* está proporcionando uma maior organização das cadeias dentro do filme se comparada a técnica LB. Ou seja, de alguma maneira o SA está interagindo com o P3BT de forma a proporcionar um alinhamento maior das cadeias do material. Sendo assim, esse fenômeno pode estar facilitando os processos de condução dentro das cadeias (intracadeias) e entre as cadeias (intercadeias).

O filme LB de P3BT não possui uma boa deposição em solução pura, portanto não foi possível comparar os valores de condutividade contendo SA com a condutividade do filme contendo apenas P3BT, isto foi constatado anteriormente em um trabalho realizado em nosso grupo de pesquisa, onde, foi possível fabricar apenas os filmes com o P3OT e o P3DDT, sendo assim calculados os valores para a condutividade elétrica em sua forma pura.

Para o filme *casting* de P3BT foi possível obter filmes em solução pura. Sendo assim podemos ver através dos valores de condutividade que os filmes com SA mostraram um aumento de 4 ordens de grandeza se comparados aos filmes puros. Isso mostra que o SA está facilitando a condução dentro material. Um fato muito parecido foi apresentado em um

trabalho onde foram inseridos cristais líquidos em filmes LB de OC₁OC₆-PPV para melhorar as propriedades luminescentes do material. Foi observado que houve um aumento significativo na luminescência do material, onde esse foi atribuído à redução dos processos de transferência de energia não radioativos, sendo assim atribuído a presença dos cristais líquidos e não a técnica de fabricação dos filmes⁶⁶.

3.2.2. P3OT

Foram realizadas também medidas elétricas DC para os filmes de P3OT feitos através das técnicas LB e *casting*. Os gráficos I vs V para os filmes de P3OT fabricados sobre IDEs e SW estão apresentados nas Figura 34 e 35, para LB e *casting* respectivamente.

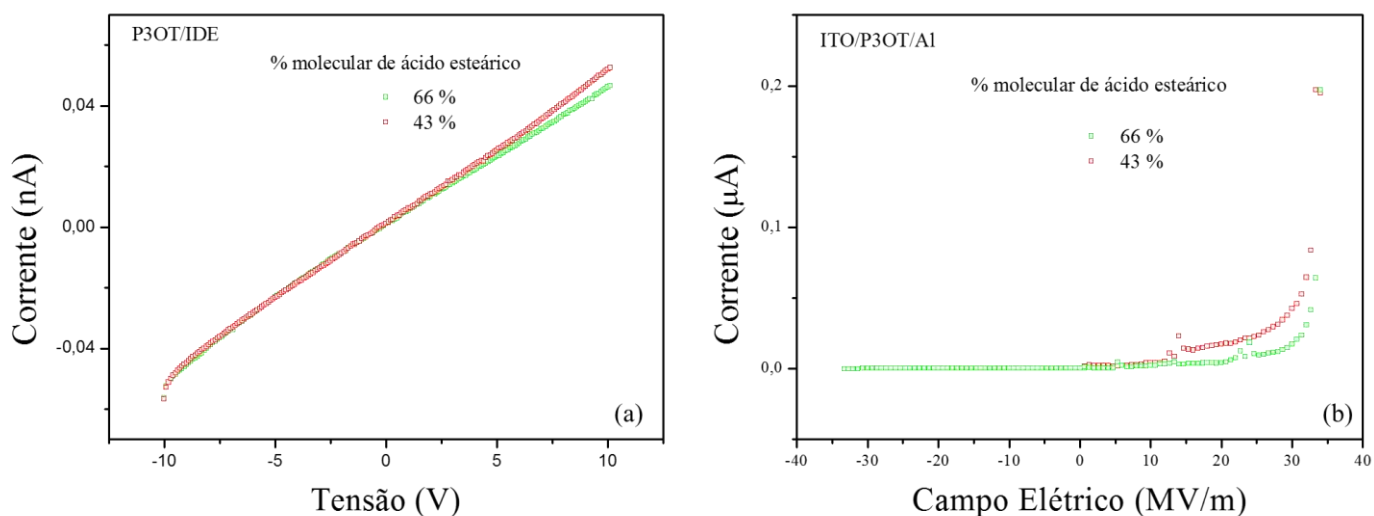


Figura 34: Curvas I vs V para os filmes LB de P3OT em (a) IDE e (b) SW

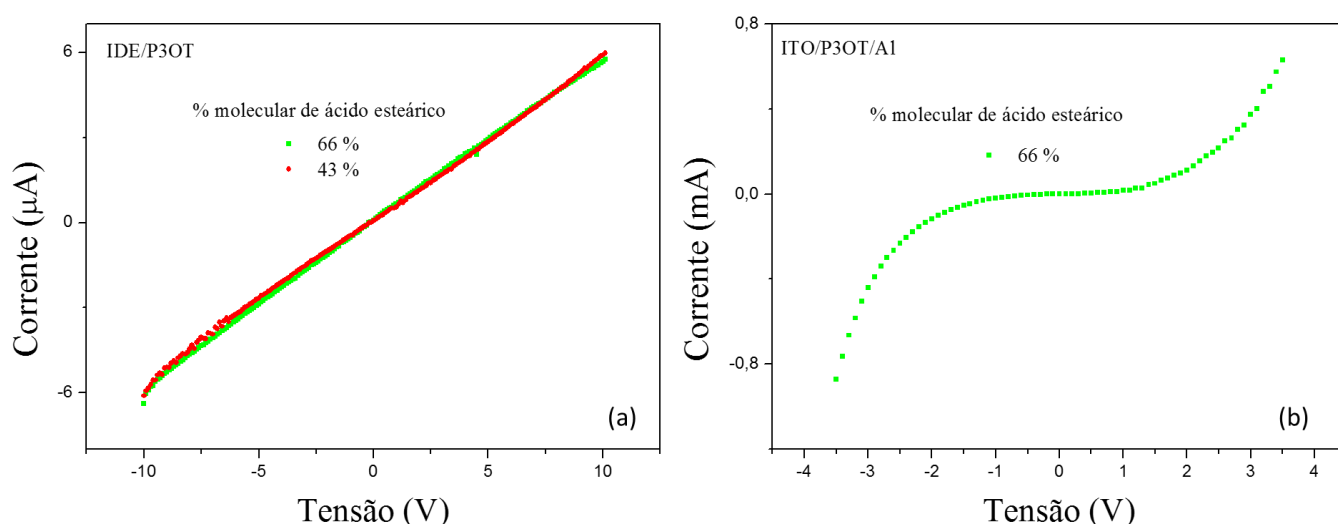


Figura 35: Curvas I vs V para os filmes *casting* de P3OT em (a) IDE e (b) SW

Podemos ver que similarmente aos filmes de P3BT, os resultados obtidos para as medidas com os filmes sobre os IDEs (Figura 34a e 35a) apresentam um comportamento ôhmico, e para os filmes em SW observamos também um comportamento típico de um diodo retificador. Novamente os filmes LB com menor porcentagem em moléculas de SA (43 %) apresentam um comportamento mais condutor, apesar de sutil, que os filmes com maior porcentagem (66 %), tanto para os IDEs quanto para os SW, como esperado.

Também é observado que para os filmes *casting* em IDE há uma grande similaridade na inclinação das curvas I vs V para ambas proporções de SA. Para os filmes em SW, vemos a condução de corrente com facilidade tanto para tensões negativas quanto para tensões positivas, assim como no caso dos filmes *casting* de P3BT. É possível ver claramente através dessa curva que há uma grande facilidade de condução dentro do filme mesmo em geometrias diferentes provenientes dos diferentes tipos de dispositivos. Como no caso anterior está apresentado apenas a medida para o filme *casting* com 66 % em moléculas de SA, devido a ocorrência de curto circuito na amostra de 43 %.

As medidas AC, foram realizadas somente para os dispositivos SW com filmes LB, como no caso dos filmes de P3BT. Nas Figuras 36 e 37 são mostradas as curvas de Impedância para os filmes de P3OT.

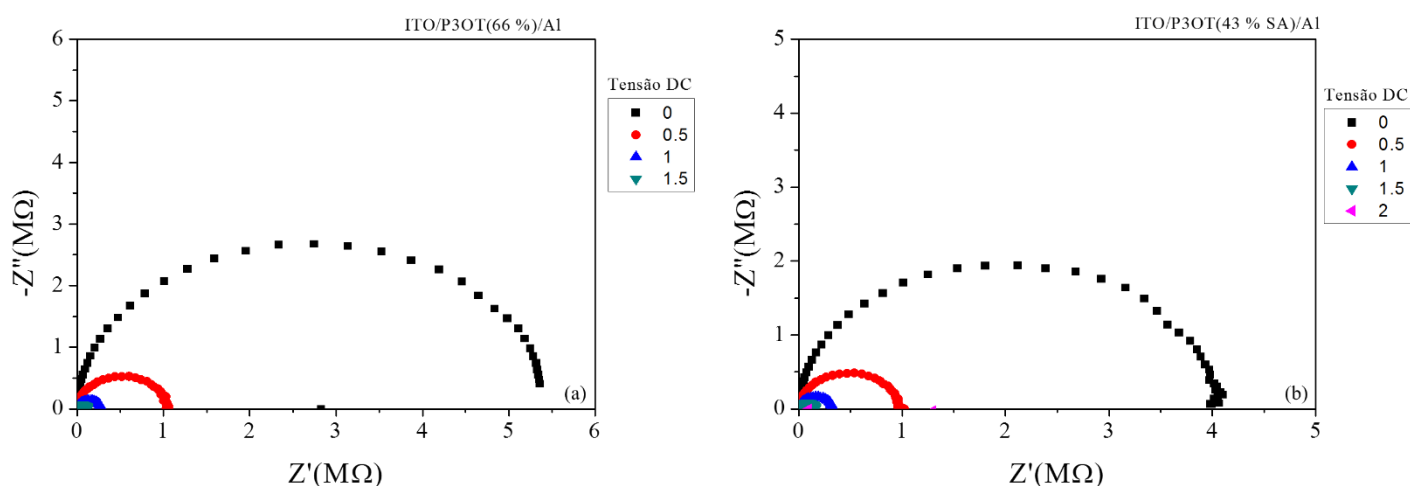


Figura 36: Diagrama de Argand para os filmes de P3OT SW com (a) 66 % em Mol de SA e (b) 43 % em Mol de SA.

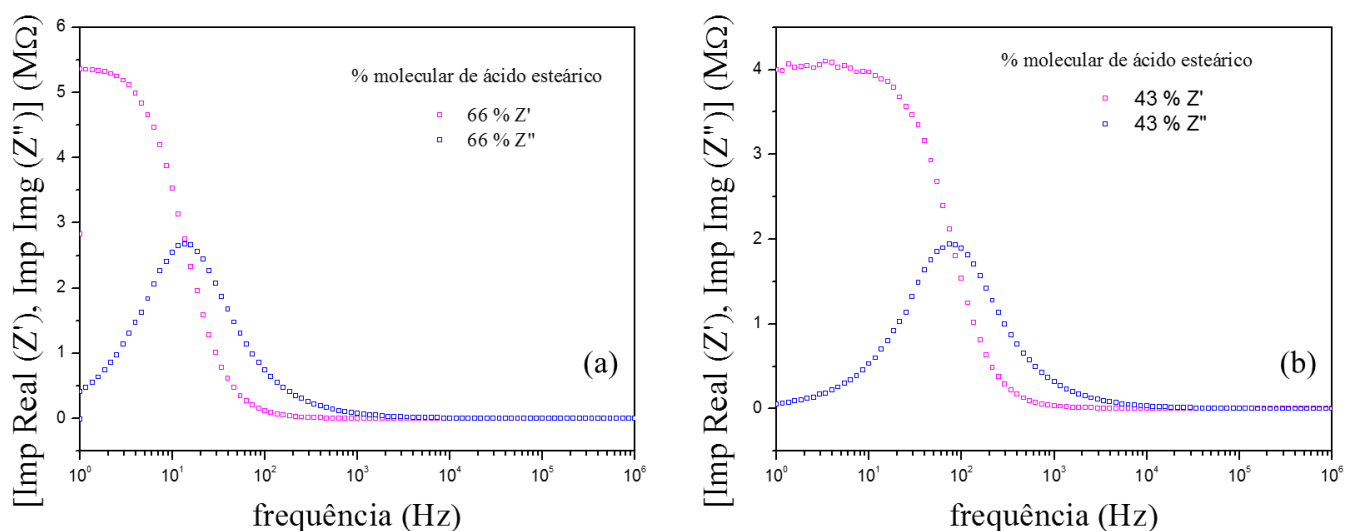


Figura 37: Medidas de impedância Real e Imaginária vs frequência para as diferentes proporções de ácido esteárico (a) 66 % e (b) 43 %.

Assim como para o P3BT vemos uma diminuição da resistência com a diminuição da proporção de SA presentes no filme. Porém essa variação foi pequena se comparado ao P3BT, onde para 66 % em moléculas de SA foi estimada uma resistência de 5,4 MΩ e para 43 % em moléculas de SA foi de 4 MΩ. Apesar de sutil, podemos concluir que os filmes com menor concentração apresentam maior condutividade elétrica.

O cálculo da condutividade foi realizado para as medidas de impedância, utilizando a Equação (2), com a área efetiva do contato sendo 0,12 cm², e l é a espessura em nm do filme de P3OT. Similarmente, o valor da resistência foi obtido através das medidas de impedância quando aplicada uma tensão constante igual a 0 V, esse valor pode ser obtido através da

Figura 37. São apresentados os valores calculados de condutividade na Tabela 6, para os filmes LB e *casting* de P3OT sobre IDE e SW. Nesta tabela também apresentamos os valores de condutividade para o filme LB puro do P3OT.

Tabela 6: Condutividade elétrica para os filmes de P3OT

Porcentagem de ácido esteárico	R (Ω)			Condutividade (S/m)		
	LB		<i>Casting</i>	LB		<i>Casting</i>
	IDE	SW	IDE	IDE	SW	IDE
66	$2,09 \times 10^{11}$	$5,4 \times 10^6$	$1,718 \times 10^6$	$2,43 \times 10^{-11}$	$2,31 \times 10^{-9}$	$2,96 \times 10^{-6}$
43	$1,99 \times 10^{11}$	4×10^6	$1,757 \times 10^6$	$2,55 \times 10^{-11}$	$3,12 \times 10^{-9}$	$2,90 \times 10^{-6}$
00	$3,83 \times 10^{10}$	--	$4,95 \times 10^9$	$1,33 \times 10^{-10}$	--	$1,03 \times 10^{-9}$

Analisando a Tabela 6, vemos que similarmente aos filmes LB de P3BT os valores da condutividade elétrica para as diferentes proporções de ácido esteárico seguem um padrão; para menor quantidade de SA maior condutividade. Um outro ponto a ser observado é a diferença da ordem de grandeza dos filmes de SW em relação aos IDEs para o caso dos filmes LB. Como nas medidas em SW a corrente elétrica atravessa o filme perpendicularmente podemos dizer que há algum tipo de organização preferencial nos filmes que favoreça a passagem da corrente neste sentido onde, as cargas podem estar sendo conduzidas através das cadeias principais do polímero como também entre as cadeias, o chamado *hopping* eletrônico²⁴.

Como citado anteriormente, para o P3OT foi possível realizar a deposição do filme LB puro, assim podemos comparar os valores da condutividade, porém apenas para o IDE. Podemos ver claramente que na ausência do ácido esteárico o P3OT possui uma melhor condutividade, provavelmente ocasionada pelo caráter isolante do ácido esteárico. Todavia, para a deposição do filme LB puro foi necessário a utilização de uma velocidade do *dipping* em torno de 1 mm/s, ou seja, dez vezes menor do que a utilizada para a deposição dos filmes mistos do P3OT. Portanto, os filmes contendo moléculas de SA possuem melhor deposição e suas condutividades estão apenas uma ordem de grandeza menor, tornando viável o uso dos filmes mistos, vendo que as moléculas de SA não atrapalham as propriedades elétricas do filme quando fabricado pela técnica LB.

Novamente vemos que os valores das condutividades para ambas proporções dos filmes *casting* apresentaram valores muito próximos, não apresentando uma diferença significativa, assim como no caso anterior para os filmes de P3BT. Se compararmos os

resultados dos filmes LB e *casting* em IDE, podemos ver que os filmes *casting* são também mais condutores que os filmes LB em 5 ordens de grandeza. E mais, os filmes *casting* possuem condutividade maior que os filmes LB em SW. Isso mostra que a conformação estrutural ocorrida durante a fabricação dos filmes *casting* facilitou o processo de cargas mesmo quando a corrente passa paralelamente ao *dipping* do filme. E ainda, se comparado ao valor da condutividade dos filmes *casting* em solução de P3OT pura, vemos que há também um grande aumento na condutividade, evidenciando ainda mais a ideia de que o SA está auxiliando no alinhamento das cadeias do material quando o filme é fabricado pela técnica *casting*.

3.2.3. P3DDT

As medidas de I vs V foram realizadas para os filmes LB de P3DDT fabricados sobre IDEs, porém não foi possível obter resultados para os dispositivos em SW. Também foram feitas medidas para filmes *casting* de P3DDT para ambos dispositivos. São apresentadas nas Figuras 38 e 39 as curvas de I vs V para os filmes de P3DDT.

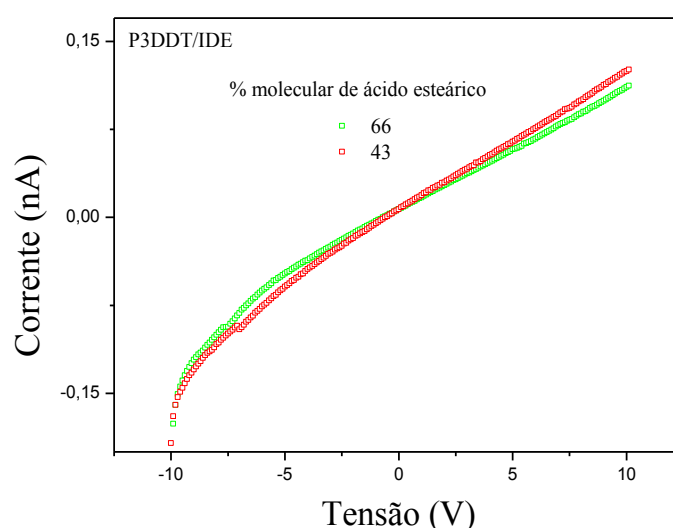


Figura 38: Curva I vs V para o filme de P3DDT sobre substrato de IDE.

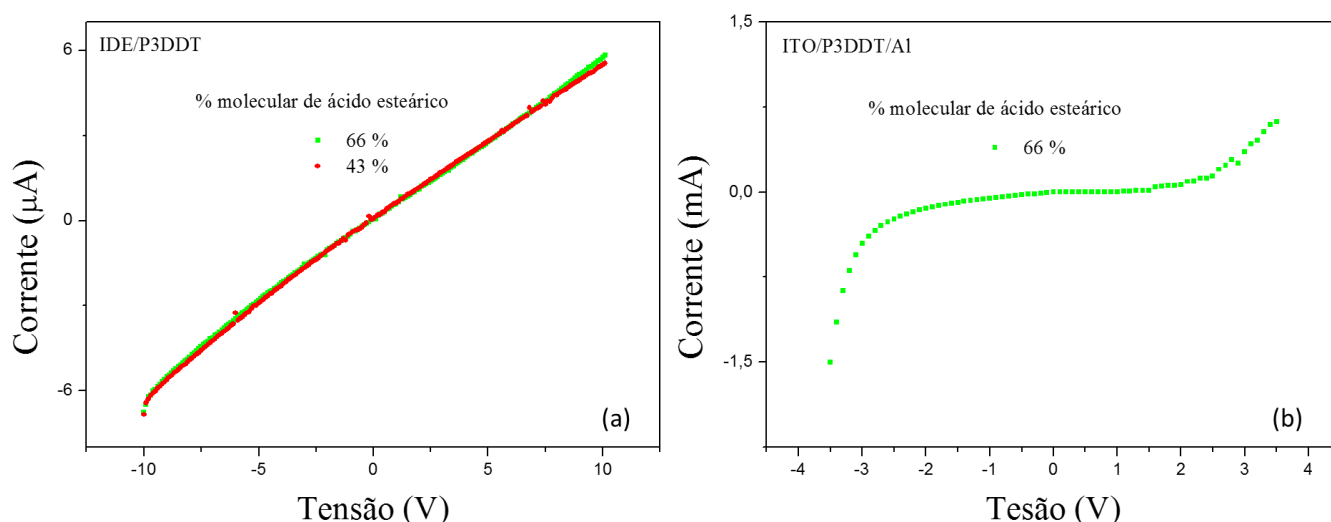


Figura 39: Curvas I vs V para os filmes *casting* de P3DDT em (a) IDE e (b) SW

Assim como nos casos anteriores (P3BT e P3OT), as medidas com os filmes sobre os IDEs (Figura 38 e Figura 39a) apresentam um comportamento ôhmico; onde podemos observar que o filme com menor porcentagem em moléculas de SA (43 %) apresenta um comportamento mais condutor que o com maior porcentagem (66 %), para os filmes LB. Isso nos leva a crer que há um padrão para os P3ATs RI utilizados neste trabalho, onde os filmes com melhor reposta elétrica possuem a mesma porcentagem em moléculas de SA quando estes são fabricados pela técnica LB. As curvas mostram também uma proximidade na inclinação para os filmes *casting*. Vemos também que os filmes *casting* em SW não apresentam retificação da corrente mesmo para tensões negativas, evidenciando o caráter altamente condutor destes filmes.

Seguindo com a caracterização elétrica, medidas AC foram realizadas somente para os dispositivos SW. Nas Figuras 40 e 41 são mostradas as curvas de Impedância para os filmes LB de P3DDT.

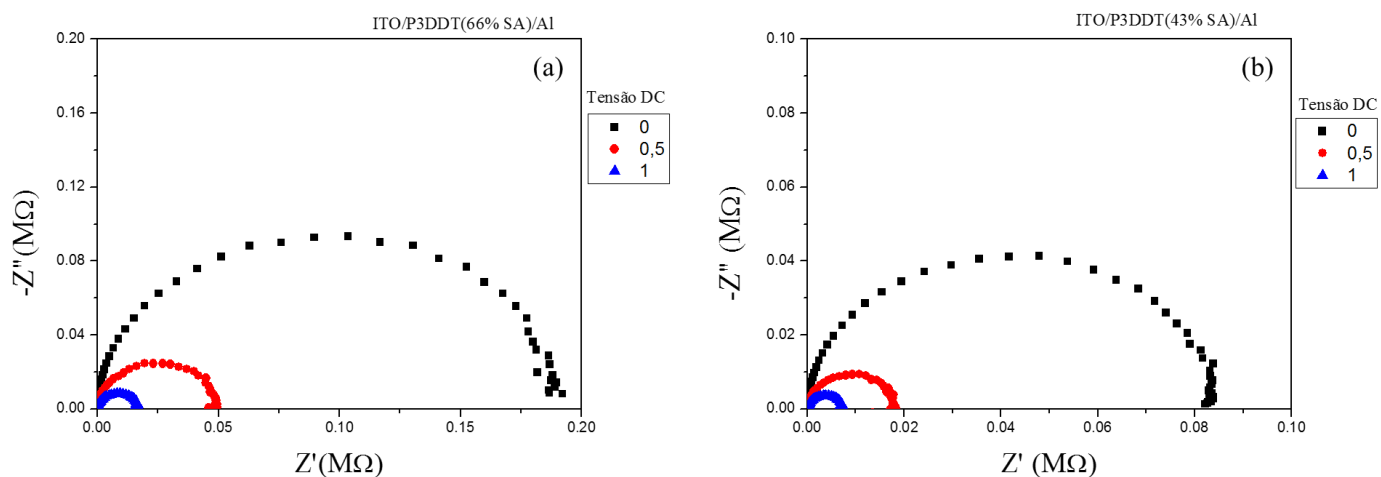


Figura 40: Diagrama de Argand para os filmes de P3DDT SW com (a) 66 % em Mol de SA e (b) 43 % em Mol de SA.

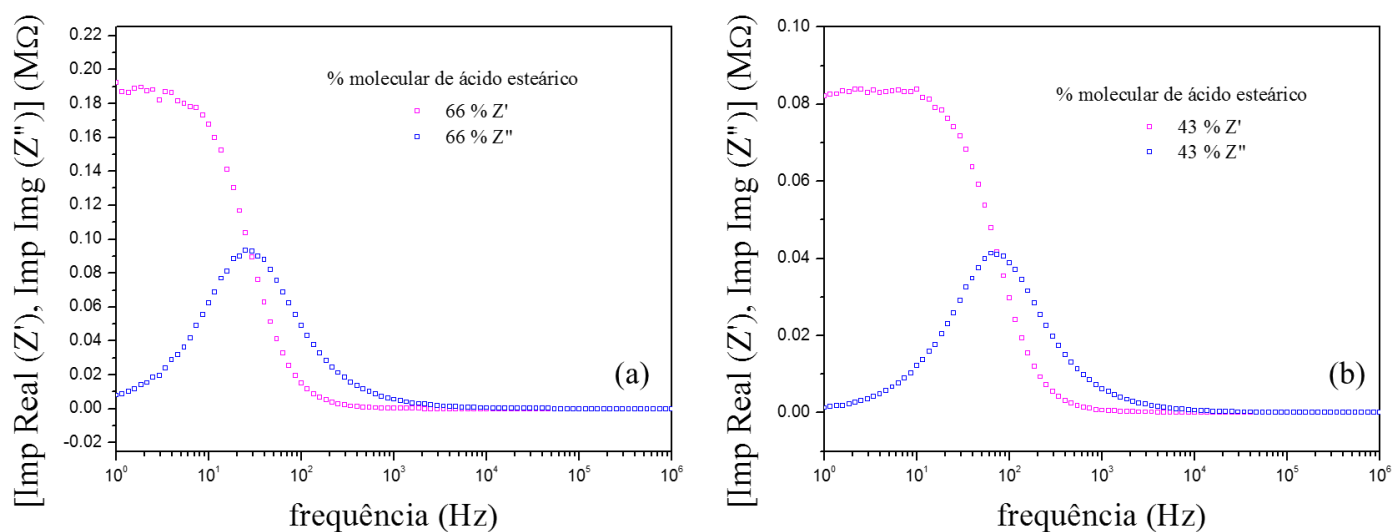


Figura 41: Medidas de impedância Real e Imaginária vs frequência para as diferentes proporções de ácido esteárico (a) 66 % e (b) 43 %.

Analisando a Figura 41 podemos ver que há uma diminuição da resistência com a diminuição da quantidade de SA, como nos casos anteriores, apesar de também ser sutil como no caso do P3OT. Sendo que a resistência é de aproximadamente 0,19 $M\Omega$ para o filme com 66 % e de 0,08 para o filme com 43 % em moléculas de SA.

A condutividade elétrica foi calculada utilizando a Equação (2), onde a área efetiva do contato é de 0,12 cm^2 , e l é a espessura em nm do filme de P3DDT. Tomando, o valor da resistência obtido através das medidas de impedância quando aplicada uma tensão constante

igual a 0 V, retirado da Figura 41. Os valores calculados de condutividade são apresentados na Tabela 7, para os filmes LB e *casting* de P3DDT sobre IDE e SW.

Tabela 7: Condutividade elétrica para os filmes de P3DDT

Porcentagem de ácido esteárico	R (Ω)			Condutividade (S/m)		
	LB		<i>casting</i>	LB		<i>Casting</i>
	IDE	SW	IDE	IDE	SW	IDE
66	$8,38 \times 10^{10}$	$0,19 \times 10^6$	$1,71 \times 10^6$	$6,08 \times 10^{-11}$	$6,57 \times 10^{-8}$	$2,96 \times 10^{-6}$
43	$7,58 \times 10^{10}$	$0,08 \times 10^6$	$1,71 \times 10^6$	$6,72 \times 10^{-11}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$2,97 \times 10^{-6}$
00	$3,18 \times 10^{10}$	--	$7,94 \times 10^9$	$1,6 \times 10^{-10}$	--	$6,42 \times 10^{-10}$

Através da Tabela 7, é possível identificar o mesmo padrão observado para os filmes LB de P3OT, onde os valores da condutividade elétrica para os diferentes tipos de substratos possuem valores distintos em até 3 ordens de grandeza. Provavelmente há algum tipo de organização preferencial nos filmes favorecendo a passagem da corrente no sentido perpendicular ao filme, isto pode ser concluído através do aumento da condutividade para os dispositivos SW. Podemos dizer que a corrente está sendo conduzida através das cadeias principais do polímero, mas também entre as cadeias. Assim como para o P3OT, também foi possível realizar a deposição do filme puro de P3DDT, portanto podemos comparar os valores da condutividade, porém novamente, apenas para os IDEs.

Fica claro que a presença do ácido esteárico proporciona uma leve diminuição na condução elétrica. Ainda assim, os filmes contendo moléculas de SA são melhores em deposição e possuem condutividade com apenas uma ordem de grandeza menor que em solução pura, favorecendo o uso dos filmes mistos.

Para os filmes *casting* os valores da condutividade foram muito próximos, assim como nos casos anteriores. Com relação aos filmes LB e *casting* em IDE, ainda prevalecem maiores os valores dos filmes *casting*, mesmo se comparados com os filmes em SW. Com isso vemos que filmes com os P3ATs RI fabricados pela técnica *casting* possuem maior condutividade do que filmes fabricados pela técnica LB. Onde, os filmes em solução pura para ambas as técnicas apresentaram valores muito próximos, sendo assim, a técnica *casting* se destacou para fabricação de filmes altamente condutores se comparados aos filmes LB.

Foi possível observar que a proporção de 43 % em moléculas de SA mostrou melhor condutividade para os P3ATs RI utilizados neste trabalho. A Tabela 8 mostra os valores da condutividade elétrica dos três derivados.

Tabela 8: Condutividade elétrica dos P3ATs RIs com diferentes proporções de SA

Material	Condutividade (S/m) (IDE)						Condutividade (S/m) (SW)	
	LB			<i>casting</i>			LB	
	66 %	43 %	00 %	66 %	43 %	00 %	66 %	43 %
P3BT	$4,88 \times 10^{-11}$	$5,66 \times 10^{-11}$	--	$2,93 \times 10^{-6}$	$2,96 \times 10^{-6}$	$5,60 \times 10^{-10}$	--	--
P3OT	$2,43 \times 10^{-11}$	$2,55 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{-10}$	$2,96 \times 10^{-6}$	$2,90 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-9}$	$2,31 \times 10^{-9}$	$3,12 \times 10^{-9}$
P3DDT	$6,08 \times 10^{-11}$	$6,72 \times 10^{-11}$	$1,62 \times 10^{-10}$	$2,96 \times 10^{-6}$	$2,97 \times 10^{-6}$	$6,42 \times 10^{-10}$	$6,57 \times 10^{-8}$	$1,52 \times 10^{-7}$

Através da Tabela 8 podemos comparar as condutividades dos P3ATs RI utilizados. Para os filmes LB depositados sobre IDE é claro o aumento da condutividade para os filmes com 43 % em moléculas de SA. Porém todos eles apresentam condutividade da ordem de 10^{-11} S/m. Também podemos ver que a maior condutividade foi observada para o P3DDT em ambas proporções de SA. Isso nos leva a crer que há alguma influência do tamanho das cadeias laterais no mecanismo de transporte de corrente, muito provavelmente favorecendo o transporte entre as cadeias.

Para os dispositivos em SW comprovamos que há um aumento na condutividade devido a diminuição de SA presente nos filmes. Também vemos que o P3DDT apresentou as maiores condutividades, confirmando o observado nos dispositivos IDE. Além do aumento observado devido a geometria do dispositivo podemos concluir que o tamanho da cadeia lateral está influenciando para o aumento da condutividade.

Com relação as técnicas de fabricação, fica evidente que os filmes fabricados pela técnica *casting* apresentam maiores valores de condutividade para os três derivados de P3AT. Podemos ver também que em comparação entre os três derivados o material que apresentou maior condutividade continuou sendo o P3DDT, porém é um valor infinitesimalmente maior. Ao que parece, a técnica *casting* está provendo um ordenamento estrutural dentro do filme culminando para uma condução melhor, mesmo para a passagem de corrente elétrica paralela ao *dipping* do filme. Se analisarmos as medidas realizadas em SW para os filmes *casting* vemos que os mesmos são bons condutores tanto para tensões positivas quanto para negativas,

sugerindo que o mesmo comportamento observado para correntes paralelas pode ser observado para corrente perpendiculares ao *dipping*. Se compararmos ainda a condutividade dos filmes com solução pura para os três derivados, vemos que o aumento foi significativo para os filmes *casting*.

Um estudo para viabilizar a fabricação de dispositivos SW com contatos de ouro (Au/P3AT/Au) foi realizado para fins de comparação entre este tipo de dispositivo. Durante o processo foram depositados filmes de P3ATs por ambas as técnicas sobre substratos de Au. Porém não foi possível a evaporação de contatos de Au sobre os filmes, ocasionando em problemas como o curto na amostra. Para tentar contornar este impedimento foram fabricados dispositivos SW com diferentes geometrias, mas o problema ainda persistiu. Ficando assim este ponto a ser fruto de pesquisas futuras com estes derivados.

CAPÍTULO IV –CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1. CONCLUSÃO

O estudo do comportamento elétrico de derivados do politiofeno em forma de filmes finos se mostra importante devido ao fato destes filmes terem alto potencial de aplicação como camadas ativas de dispositivos orgânicos. O estudo da condutividade elétrica devido a diferentes morfologias é crucial para aplicação destes filmes finos. Portanto este trabalho teve como intuito estudar como diferentes técnicas de deposição teriam influência na condutividade elétrica. Dentro deste contexto, através deste trabalho foi possível realizar um estudo sistemático para obtenção de filmes mistos de derivados alquilados de politiofenos com ácido esteárico, através das técnicas LB e *casting*. Os filmes formados foram reproduzíveis e de boa qualidade, tendo uma deposição melhor em relação aos filmes puros.

Identificou-se, no caso da técnica LB, através dos valores da condutividade elétrica que há um ponto ótimo em relação às respostas elétricas e a deposição dos filmes. Sendo que para maiores quantidades de SA seu caráter isolante predomina diminuindo a condução, e para maiores quantidades de P3AT se torna mais difícil a deposição dos filmes, devido a não formação de monocamadas verdadeiras. Assim tomamos a proporção de 43 % em moléculas de SA como melhor em relação a resposta elétrica e deposição.

Também foi possível identificar nos filmes de P3OT e P3DDT um certo padrão de aumento de condutividade quando passamos correntes elétricas perpendicularmente ao filme. Isso sugere que há uma organização preferencial quando depositamos os filmes, o que favorece a passagem da corrente. Provavelmente este aumento seja devido a condução entre as cadeias principais do polímero (transporte intercadeia). Além disso, foi observado também que entre os P3ATs RI utilizados neste trabalho, o P3DDT apresentou a maior condutividade, sugerindo que há alguma relação entre o tamanho da cadeia lateral e o aumento da condutividade.

Foi realizado um estudo comparativo utilizando filmes finos de P3ATs fabricados pela técnica *casting*. Pode-se observar que os filmes *casting* mistos apresentaram maiores valores de condutividade com relação aos filmes LB. Provavelmente a forma com que os filmes estão estruturados proporcionou uma melhor condução de corrente na direção paralela ao filme. Ou seja, a presença do ácido esteárico pode estar aumentando o comprimento de

conjugação dos polímeros estudados facilitando o transporte intercadeias. Esse comportamento foi observado nos dispositivos SW onde pudemos ver que os filmes *casting* conduzem cargas elétricas tanto para tensões positivas quanto para negativas, indicando a facilidade de condução dentro dos filmes.

Através deste trabalho foi possível fabricar filmes de politiofenos RI através da técnica LB devido a inserção de moléculas de SA tornando possível uma melhor deposição e resposta elétrica dos filmes. Portanto este trabalho possui grande potencial para estudos posteriores, além dos estudos comparativos a serem realizados, podem ser estudadas possíveis aplicações destes filmes.

4.2. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de compreender melhor as interações entre as moléculas de SA e P3ATs é de interesse que sejam realizados estudos, entre outros, a respeito da morfologia destes filmes. Assim será possível analisar a homogeneidade destes filmes a nível manométrico.

Uma outra proposta é o estudo da variação da proporção de SA nas soluções de filmes *casting* a fim de se encontrar uma porcentagem ótima, visto que para as proporções utilizadas a condutividade apresentou valores semelhantes.

Além disso, viabilizar a fabricação de dispositivos SW utilizando contatos ôhmicos (Au/P3AT/Au) para ambas as técnicas, assim podendo comparar as medidas quanto a organização dos filmes, a influência da estrutura do dispositivo (IDE e SW) e também quanto a influência dos tipos de contatos (ôhmico ou retificador).

Através destes estudos se espera que seja possível utilizar estes derivados de politiofeno, identificando qual dispositivo, técnica de fabricação ou até mesmo proporção de materiais, ideal para determinada aplicação.

REFERÊNCIAS

-
- ¹BOYLESTAD R. L., NASHELSKY L., *Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos*. 8^a Ed. São Paulo – Prentice Hall, p. 1 (2004)
- ²*Eletrônica orgânica: contexto e proposta de ação para o Brasil*. DF – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, p. 7 (2011)
- ³ Imagens adaptadas através da internet.
- ⁴*Polímeros condutores*. Química Nova na Escola. n° 11, MAIO (2000)
- ⁵GOMES M. J. M., *Materiais nanoestruturados e amorfos*. Relatório sobre a disciplina de Materiais Nanoestruturados e Amorfos, do curso de Licenciatura em Física da Universidade do Minho, Portugal, p. 4 (2003)
- ⁶GONSALVES V. C., *Síntese e caracterização de derivados de politiofeno para utilização em sensores*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2010)
- ⁷SILVA E. A., *Fabricação e caracterização elétrica de sensores a partir de filmes finos poliméricos*. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (2013)
- ⁸YLI-LAHTI P., PUNKKA E., STUBB H., KUIVDLAINENP.; *Thin Solid Films*, 179, 221 (1989)
- ⁹WATANABE L., CHEUNGJ. H., RUBNERM. F.; *J. Phys. Chem.*, 94, 8715(1990)
- ¹⁰SKOTHEIMT. A., YANGX. Q., CHENJ., INAGAKIT., DEN BOER M., TRIPATHYS., SAMUELSEN L., RUBNERM. F., HONGK., WATANABE I., OKAMOTO Y.; *Thin Solid Films*, 178, 233 (1989)

-
- ¹¹PUNKKAE., RUBNERM. F., HETTINGERJ. D., BROOKSJ. S., HANNAHS S. T., Phys. Rev. B, 43, 9076(1991)
- ¹²CHENJ. M., YANGX. Q., CHAPMAND., NELSONM., SKOTHEIMT. A., EHRLICH S. N., ROSNERR. B., RUBNERM. F., Mol.Cryst. Liq. Cryst., 190, 145(1990)
- ¹³WATANABEL., HONGK., RUBNERM. F.; Thin Solid Films, 179, 199(1989)
- ¹⁴Chiang C.K., Drury M.A., Gau, S.C., Heeger A.J., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Park Y.W., Shirakawa H.; *"Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x"*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978)
- ¹⁵PAULA F. R., *Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno) à temperatura ambiente*, Tese de Doutorado - Instituto de Física, Universidade de São Paulo (2009)
- ¹⁶BIANCHI R. F., *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2002)
- ¹⁷GOMES L. C., *Instabilidades estruturais e eletrônicas em nanofios de silício com metais encapsulados*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais (2010)
- ¹⁸*Introdução à Química Orgânica.* Disponível em www.ebah.com.br/content/ABAAAA/introducao-a-quimica-organica?part=3 Visualizado em 07 maio 2014.
- ¹⁹POPE M., SWENBERG C. E.; *Electronic process in organic crystal and polymers*, Clarendon press, 2nd Ed., Oxford Press (1999)
- ²⁰SKOTHEIN T. A., *Handbook of conducting polymers Vol I*, Ch. 21, 22 e 24, 1st Ed., Marcel Dekker Inc. (1986)
- ²¹FRIEND R. H., *Electronic properties of conjugated polymers*, Phys. Chem. Elec. Ions in Cond. Mat., p. 625 (1984)

²²BREDAS J. L., STREET G. B., *Polarons, Bipolarons, and solitons in conducting polymers*. Acc. Chem. Res. 18, 309 – 315, IBM Research Laboratory, San Jose, California (1985)

²³SANTOS M. J. L., *Caracterização do estado polaron do polipirrol através de Raman e propriedades fotoluminescentes do polipirrol/oxazina 720*, Tese de Doutorado – Centro de ciências exatas, Universidade Estadual de Maringá (2010)

²⁴HEEGER A. J., *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*. Synthetic Metals, Vol 125, n° 1, p. 23-24 (2001)

²⁵PIERCE, J. F., *Dispositivos de junção semicondutores*, São Paulo, Editora da USP, cap 1. (1972)

²⁶ASKELAND, D. R., *The science and engineering of materials*, 3th, Boston, PWS Publishing Company, cap. 18, p 612-620 (1994)

²⁷BOYLESTAD, R. L., *Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos*. 8ª edição, São Paulo, Prentice Hall, cap. 1, p 5-7 (2004)

²⁸ZANDONAY R., *Preparação e Caracterização de Filmes Finos de Cobalto em Silício tipo p*. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina (2007)

²⁹PEI, J. et al. *Thiophene-Based Conjugated Polymers for Light-Emitting Diodes: Effect of Aryl Groups on Photoluminescence Efficiency and Redox Behavior*. Macromolecules, v. 34, n. 21, p. 7241–7248, doi:10.1021/ma0107051 (2001)

³⁰OLIVATI C. A., *Efeito fotovoltaico e fotocondutividade em dispositivos poliméricos*. Dissertação de mestrado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (2000)

³¹CONSTANTINO C. J. L., *Filmes de Langmuir e Langmuir-blodgett de ligninas*. Dissertação de mestrado – Instituto de Física, Universidade de São Paulo (1995)

³²SILVA S. L. F., VOLPE P. L. O.; *Estudo do efeito de aditivos macrocíclicoseteres coroa e ciclodextrinas na termodinâmica de micelização do SDS*. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1998)

³³BONARDI C., *Potencial de superfície de filmes de langmuir e langmuir-blodgett*, Tese de doutorado – Instituto de Física, Universidade de São Paulo (1995)

³⁴NUNES B. M., *Fabricação e caracterização de filmes langmuir e langmuir-blodgett de derivados de poliofenos*. Dissertação de mestrado – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (2012)

³⁵Imagens adaptadas através da internet.

³⁶LANGMUIR I., *the constitution and fundamental properties of solids and liquids*. J. Am. Chem. Soc., 39 (9), 1848–1906 (1917)

³⁷ POPIOLSKY, T. M., *Avaliação da Incorporação de Nanopartículas de Ouro em Filmes automontados de Polieletrólitos Fracos*, Dissertação de mestrado – Universidade de Caxias do Sul” (2011)

³⁸ SHIMIZU, F. M., *Fabricação e caracterização de filmes finos e ultrafinos de coroas de éter com azobenzene incorporado e estudo da birrefringência fotoinduzida*, Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (2008)

³⁹SCIENCE, P.; EDITION, P. C. e WILEY, J. *Synthesis and Properties of Poly(2,5-Thienylene)*. v. 18, p. 2869–2873 (1980)

⁴⁰BAI, H. e SHI, G. *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*. Sensors, v. 7, n. 3, p. 267–307, doi:10.3390/s7030267 (2007)

⁴¹LI, B. et al. *Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers*. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 123, n. 2, p. 651–660, doi:10.1016/j.snb.2006.09.064 (2007)

⁴²LI, C. e SHI, G. *Polythiophene-based optical sensors for small molecules*. ACS applied materials & interfaces, v. 5, n. 11, p. 4503–10, doi:10.1021/am400009d (2013)

⁴³GONÇALVES, V. C. et al., *Detection of volatile organic compounds using a polythiophene derivative*, Phys. Status Solidi A, v.207, 1756-1759 (2010)

⁴⁴YANG, X. et al. *Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells*. Nano letters, v. 5, n. 4, p. 579–83, doi:10.1021/nl048120i (2005)

⁴⁵SUN, Y. et al. *Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency*. Nature materials, v. 11, n. 1, p. 44–8, doi:10.1038/nmat3160 (2012)

⁴⁶YIP, H. L.; JEN, A. K. Y.; *Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells*. Energy & Environmental Science, v. 5, n. 3, p. 5994, doi:10.1039/c2ee02806a (2012)

⁴⁷ANDERSSON, M. R. et al. *conductors*. p. 1933–1940 (1999)

⁴⁸LEE, M.; CHEN, Z.; PIETRO, R.; *Electrooptical Spectroscopy of Uniaxially Aligned Polythiophene Films in Field-Effect Transistors*. Chemistry of Materials, v. 25, p. 2075–2082 (2013)

⁴⁹SIRRINGHAUS, H. *Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, v. 17, n. 20, p. 2411–2425, doi:10.1002/adma.200501152 (2005)

⁵⁰WU, P.-T. et al. *Regioregular Poly(3-pentylthiophene): Synthesis, Self-Assembly of Nanowires, High-Mobility Field-Effect Transistors, and Efficient Photovoltaic Cells*. Macromolecules, v. 42, n. 22, p. 8817–8826, doi:10.1021/ma901829d (2009)

-
- ⁵¹AYDIN, A. e KAYA, İ. *Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties*. *Electrochimica Acta*, v. 65, p. 104–114, doi:10.1016/j.electacta.2012.01.028 (2012)
- ⁵²CUTLER, C. a. et al. *Alkoxysulfonate-Functionalized PEDOT Polyelectrolyte Multilayer Films: Electrochromic and Hole Transport Materials*. *Macromolecules*, v. 38, n. 8, p. 3068–3074, doi:10.1021/ma047396+ (2005)
- ⁵³LECLERC M., FAID K.; *Electrical and optical properties of processable polythiophenes derivatives: Structure-property relationships*. *Advance Materials*, Departamento de Chimie, Universidade de montreal. (1997)
- ⁵⁴SINGHAL R., CHAUBEY A., SRIKHIRIN T., APIWANTRAKUL S., PANDEY S. S., MALHOTRA B. D.; *Immobilization of glucose oxidase onto Langmuir–Blodgett films of poly-3-hexylthiophene*. *Current Applied Physics*, v. 3, n. 2-3, p. 275–279, doi:10.1016/S1567-1739(02)00215-8 (2003)
- ⁵⁵ROBITAILLE L., LECLERC M.; *Synthesis, Characterization, and Langmuir-Blodgett Films of Fluorinated Polythiophenes*. *Macromolecules*, v. 27, n. 7, p. 1847–1851, doi:10.1021/ma00085a028 (1994)
- ⁵⁶MENEZES T. A. V., *Manual Resumido de Langmuir-Blodgett e Operação da Cuba*. [S.l.: s.n.] (2011)
- ⁵⁷MATTOSO L. H. C., FERREIRA M., JUNIOR O. O.; *Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores*. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, p. 23–34 (1994)
- ⁵⁸OLTHUIS W., STREEKSTRA W., BERGVELD P.; *Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors*. v. 25, p. 252–256 (1995)

⁵⁹PAWLICKA A., et al. *Effect of polymer molecular weight on Langmuir monolayers and the deposition of Langmuir-Blodgett films of poly (3-butylthiophene) and stearic acid*. Thin solid films, v. 244, p. 723–727 (1994)

⁶⁰ROBERTS G. ED *Langmuir-Blodgett Films*. New York: Plenum Press, p. 425, (1990)

⁶¹CHYLA A.; KUCHARSKI S., JANIK R.; *Component Langmuir and Langmuir-Blodgett films containing monomeric and polymeric alkyl heteroaromates: surface plasmon resonance and electrical conductivity*. Thin solid films, v. 285, n. 95, p. 0–3 (1996)

⁶²XU Y. U., et al. *Preparation and Electrical Conductivity of Langmuir – Blodgett Films of Poly (3-alkylthiophene)* s. n. January 1997 (1998)

⁶³OCHIAI K., et al. *Fabrication of chiral poly(thiophene) Langmuir–Blodgett films*. Thin Solid Films, v. 327-329, p. 454–457, doi:10.1016/S0040-6090(98)00685-3 (1998)

⁶⁴LOGSDON P., PFLEGER J., PRASAD P.; *Conductive and optically non-linear polymeric Langmuir-Blodgett films of poly (3-dodecylthiophene)*. Synthetic metals, v. 26, p. 369–381 (1988)

⁶⁵SZE S. M., NG K. K.; *Physics of Semiconductor Devices*. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, p. 832 (2007)

⁶⁶ FERREIRA M., BALOGH D. T., GIACOMETTI J. A., OLIVATI C. A.; *Incorporation of a liquid Crystal to enhance the luminescence properties of Langmuir-Blodgett films of OC₁OC₆-PPV*. Journal of Luminescence, v. 129, p. 1381-1384 (2009)