

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRO-ÓPTICA DE DISPOSITIVOS
ELETROLUMINESCENTES CONFECCIONADOS COM
UM COMPÓSITO HÍBRIDO**

Josiani Cristina Stefanelo

Orientador: Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

Dissertação de Mestrado elaborada junto
ao Programa de Pós-Graduação em Física
– Área de Concentração em Física
Aplicada, para obtenção do Título de
Mestre em Física Aplicada.

**Rio Claro (SP)
2009**

547.87 Stefanelo, Josiani Cristina
S816e Estudo das propriedades eletro-óptica de dispositivos
eletroluminescentes confeccionados com um compósito
híbrido / Josiani Cristina Stefanelo. - Rio Claro : [s.n.], 2009
77 f. : il., figs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Dante Luis Chinaglia

1. Polímeros. 2. Dispositivo emissor de luz. 3. Compósito
(POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn). 4. Emissão termoiônica
e emissão Schottky. 5. Emissão Poole-Frenkel. 6.
Espectroscopia de impedância. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (orientador)

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP/RIO CLARO (SP)

Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP/RIO CLARO (SP)

Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Departamento de Física e Química -
UNESP/ ILHA SOLTEIRA (SP)

Josiani Cristina Stefanelo

Rio Claro, 05 de Outubro de 2009.

Resultado: APROVADO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,
João Luiz Stefanelo e Vanda
Olivato Stefanelo e ao meu irmão
Helton Edimar Stefanelo

AGRADECIMENTOS

- A Deus.
- Aos meus pais, João e Vanda
- As minhas avós Ana Maria (*in memoriam*) e Aparecida e aos meus avôs Antonio (*in memoriam*).e Fausto
- Ao meu irmão Helton.
- A minha cunhada Amanda.
- Aos meus animaizinhos de estimação: bebê cachorro, Xis e mixirica, que sempre me alegravam quando eu chegava em casa.
- Ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia, além de orientador um grande amigo, que sempre me incentivou a continuar neste caminho
- A Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati, pela amizade e pela ajuda que me deu durante o trabalho e pelas discussões sobre o mesmo.
- Ao Giovani Gozzi, pela ajuda nas medidas de impedância e pelas discussões sobre os ajuste das mesmas e também do trabalho
- Ao Prof. Dr. Lucas F. Santos pelo empréstimo dos fotodiodos e pela ajuda com o software de controle dos aparelhos do laboratório.
- Aos professores Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet e Prof. Dr. Makoto Yoshida, pela ajuda sempre que precisei.
- Ao meu amigo Claudinho.
- Ao Saulo, Geraldo, Bocaiúva pelo suporte técnico.
- A Rosana, Maria e Maristela do Dep. de Física.
- A todos os professores do departamento de Física da Unesp de Rio Claro.
- Ao Níbio, técnico do Grupo de polímeros do IFSC-USP –São Carlos
- Aos amigos Rafael e Renato, que além de grandes amigos foram grandes companheiros de estudos.
- Aos amigos da graduação Juliano, Roger, Diego, Adriel e Tabata pela amizade.
- Ao meu amigo Adriano, que sempre me incentivou quando estava desanimada.
- Aos amigos Marcinho, Carlinhos, Igor, Malu e Bruno.
- A Vanessa pela ajuda e apoio quando estive em São Carlos.

- A todos os meus tios e primos que me incentivaram e me apoiaram, desde o início de minha trajetória.
- Ao Osmar, que me ajudou nos primeiros passos deste trabalho.
- Ao Grupo de Microscopia Eletrônica e Microanálises, NAP/MEPA ESALQ – USP.
- IMMP/Milênio-INEO, FAPESP e Fundunesp.
- A CAPES pela bolsa concedida.
- Enfim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE ABREVIACÕES.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv

CAPÍTULO 1

1. Introdução.....	1
1.1- Descrição do Trabalho.....	3

CAPÍTULO 2

2. Materiais e dispositivos eletroluminescentes inorgânicos.....	5
2.1- Polímeros Condutores.....	5
2.1.1- Polianilina (PANI).....	7
2.1.2- Poli(<i>o</i> -metoxianilina) (POMA).....	11
2.2- Polímero Isolante.....	12
2.2.1 - Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)).....	12
2.3- Blendas.....	13
2.4- Compósitos.....	14
2.5- Materiais Luminescentes Inorgânicos.....	15
2.6 - Dispositivos AC produzidos com pó EL.....	17
2.7 - Dispositivos DC produzidos com pó EL.....	18

CAPÍTULO 3

3. Fundamentos Teóricos.....	21
3.1 – Semicondutores.....	21
3.2 - Junção Metal-Semicondutor.....	22
3.3 – Processos de Transporte de Corrente por uma barreira.....	27
3.3.1 - Teoria da Emissão Termoiônica.....	28
3.3.2- Emissão Schottky.....	32

3.3.3 - Emissão Poole-Frenkel.....	34
3.3.4 – Método de medida de altura de barreira a partir da característica densidade de corrente x voltagem (J x V).....	36
3.4 - Espectroscopia de Impedância.....	38
3.4.1 – Método de medida de altura de barreira usando medidas de espectroscopia de impedância.....	42

CAPÍTULO 4

4. Procedimentos Experimentais.....	44
4.1 – Síntese Química da POMA de Baixo Peso Molecular.....	44
4.2- Preparação das Amostras.....	45
4.2.1- Dopagem máxima do polímero condutor POMA.....	45
4.2.2- Preparação da Blenda.....	46
4.2.3- Preparação do Compósito.....	46
4.2.4- Construção do dispositivo.....	47
4.3- Medidas e equipamentos utilizados para a caracterização dos dispositivos.....	48

CAPÍTULO 5

5. Resultados.....	50
5.1 - Caracterização Morfológica.....	50
5.2 – Caracterização elétrica do dispositivo FTO/Compósito/Al.....	52
5.2.1 – Característica J x V para a amostra FTO/Compósito/Al com polarização direta.....	52
5.2.2. Fator de retificação.....	56
5.2.3 - Característica J x V para a amostra FTO/Compósito/Al com polarização reversa.....	56
5.3 – Medidas elétricas e de espectroscopia de impedância para o dispositivo FTO/Compósito/Au.....	59
5.3.1 – Curva característica JxV.....	59
5.3.2 – Medida de Espectroscopia de Impedância AC e Ajuste Teórico.....	60

5.3.3 – Condutividade elétrica e Constante Dielétrica do Compósito Híbrido.....	62
5.3.4 - Mecanismos de Injeção e altura da Barreira.....	64
5.4 - Caracterização óptica para dispositivos com eletrodo superior de Al e Au.....	66
 CAPÍTULO 6	
6. Conclusão.....	69
 CAPÍTULO 7	
7. Propostas para estudos futuros.....	71
 Referências	 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Estados de oxidação da PANI.....	9
Tabela 5.1 -	Valores ajustados para medidas de espectroscopia de impedância usando modelo proposto.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Fluxograma mostrando os dois processos que podem originar a eletroluminescência e algumas aplicações.....	3
Figura 2.1 -	Fórmula estrutural plana de alguns dos principais polímeros intrinsecamente condutores.....	5
Figura 2.2 -	a. Estruturas degeneradas A e B do <i>trans</i> -poliacetileno; b. representação do sóliton (•) no <i>trans</i> -poliacetileno.....	7
Figura 2.3 -	Fórmula estrutural plana da PANI.....	8
Figura 2.4 -	Esquema de dopagem da polianilina em solução de HCl.....	9
Figura 2.5 -	Fórmula estrutural plana do Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico (TSA).....	10
Figura 2.6 -	Fórmula estrutural plana da poli(o-metoxianilina).....	11
Figura 2.7 -	Fórmula estrutural plana do P(VDF-TrFE)70/30. Os índices n_1 e n_2 dão a relação em massa de PVDF e TrFE, respectivamente.....	12
Figura 2.8 -	Diagrama de banda de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$	17
Figura 2.9 -	Estrutura de um dispositivo AC produzido com pó EL.....	18
Figura 2.10 -	Estrutura de um dispositivo DC produzido com pó EL.....	19
Figura 2.11 -	Estrutura microscópica do dispositivo DC produzido com pó EL depois do processo <i>Forming</i> , em que se pode observar a camada isolante de partículas.....	20
Figura 3.1 -	Diagrama de bandas de energia para o contato metal-semicondutor. a. Quando metal e semicondutor estão separados. b. Conectados formando um único sistema. c. quando δ é pequeno. d. quando δ torna-se zero.....	23
Figura 3.2 -	Propriedades da Barreira Schottky.....	24
Figura 3.3 -	Barreiras para semicondutores de diferentes tipos e funções trabalhos. Tipo n – (a) $q\phi_s < q\phi_m$, contato retificador; (b) $q\phi_s > q\phi_m$, contato ôhmico. Tipo p – (c) $q\phi_s < q\phi_m$, contato ôhmico; (d) $q\phi_s > q\phi_m$, contato retificador.....	26
Figura 3.4 -	Componentes da densidade de corrente na barreira Schottky. a. quando a tensão aplicada é zero. b. quando polarizado diretamente. c. quando polarizado reversamente.....	27

Figura 3.5 -	Principais processos de transporte de carga em uma junção metal-semicondutor.....	27
Figura 3.6 -	Abaixamento da barreira devido ao efeito Schottky.....	34
Figura 3.7 -	Abaixamento da barreira devido ao efeito Poole-Frenkel.....	35
Figura 3.8 -	Desvio na curva $\ln I \times V$	38
Figura 3.9 -	Espectro de impedância mostrando a frequência característica.....	41
Figura 3.10 -	Distribuição simétrica de tempos de relaxação.....	41
Figura 4.1 -	Esquema do dispositivo após a formação do filme de compósito híbrido e posterior evaporação do eletrodo metálico.....	47
Figura 4.2 -	Esquema da montagem experimental utilizada para medida AC da intensidade luminosa.....	49
Figura 4.3 -	Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC da intensidade luminosa.....	49
Figura 5.1 -	Micrografias do filme de P(VDF-TrFE) com aumento de 5000x. a. superfície superior. b. superfície inferior.....	50
Figura 5.2 -	Micrografias do filme de P(VDF-TrFE) com $Zn_2SiO_4:Mn$ com aumento de 5000x. a. superfície superior. b. superfície inferior.....	51
Figura 5.3 -	Micrografias do compósito híbrido com aumento de 5000x. a. superfície superior. b. superfície inferior.....	52
Figura 5.4 -	a. Curva $J \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al b. Para o mesmo dispositivo fazendo $\ln (J) \times V$, do qual se obteve o valor de η e o valor de J_0	53
Figura 5.5 -	Dados experimentais e o ajuste teórico empregando a equação 3.36 para o dispositivo FTO/CH/Al.....	55
Figura 5.6 -	Diagrama de bandas para o diodo FTO/CH/Al.....	56
Figura 5.7 -	$\ln(J) \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al para polarização reversa.....	57
Figura 5.8 -	Característica $J \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al para polarização reversa e ajuste teórico usando a Emissão Schottky.....	58
Figura 5.9 -	a. Característica $J \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al para polarização reversa e o ajuste teórico usando a Emissão Poole-Frenkel. b. parte em destaque da figura a.	59

Figura 5.10 -	Arquitetura do dispositivo.....	60
Figura 5.11 -	Característica JxV do dispositivo FTO/CH/Au.....	60
Figura 5.12 -	Resultados das medidas de espectroscopia de impedância e seus respectivos ajustes teóricos para o dispositivo FTO/CH/Au.....	62
Figura 5.13 -	Constante dielétrica (K) versus temperatura para o dispositivo FTO/CH/Au.....	63
Figura 5.14 -	Condutividade elétrica versus temperatura para o dispositivo FTO/CH/Au.....	64
Figura 5.15 -	Diagrama de Arrhenius para a resistência elétrica da interface CH/Au.....	65
Figura 5.16 -	Espectros de emissão de luz. a. Dispositivo FTO/Compósito/Al. b. Dispositivo FTO/Compósito/Au.....	66
Figura 5.17 -	Ajuste usando a equação 2.1 aos dados experimentais para o dispositivo FTO/CH/Al.....	67
Figura 5.18 -	Comportamento da intensidade luminosa medida com o fotodiodo em função do tempo para o dispositivo FTO/CH/Al.....	68

LISTA DE ABREVIATÖES

AC	Corrente Alternada
DBSA	Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico
BE	Base Esmeraldina
CH	Compósito Híbrido
C ₃ H ₈	Gás Propano
CO	Monóxido de Carbono
CRT	Tubos de raio catódico
CSA	Ácido Canforsulfônico
CuSO ₄	Sulfato de Cobre
DC	Corrente Contínua
ddp	Diferença de Potencial
DMA	Análise dinâmico-mecânico
DMF	N,N-dimetilformamida
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EL	Eletroluminescente
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor (Fluorine Tin Oxide)
GaAs	Arsênio-Gálio
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia(<i>highest occupied molecular orbital</i>)
ITO	Óxido de Estanho dopado com Índio (Indium Tin Oxide)
IV	Região espectral correspondente ao infravermelho
JxV	Curva densidade de corrente x voltagem
LED	Diodo Emissor de Luz
LUMO	Orbital Molecular não Ocupado de Menor Energia (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MIS	Metal-isolante-semicondutor
MnSO ₄	Sulfato de Manganês
NH ₃	Amônia
NH ₄ OH	Hidróxido de Amônio

(NH₄)S₂O₈	Persulfato de Amônio
NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
PANI	Polianilina
PDP	Display de plasma
PLED	Diodo Emissor de Luz Polimérico
PMMA	Polimetilmetacrilato
POMA	Poli(<i>o</i> -metoxianilina)
POMA-TSA	POMA dopada com TSA
PVA	Polivinil Álcool
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno)
RGB	Vermelho, verde e azul
SE	Sal Esmeraldina
SiO₂	Dióxido de Silício
SnO₂	Óxido de Estanho
<i>t</i>-PA	<i>Trans</i> -Poliacetileno
TSA	Ácido <i>p</i> -Tolueno Sulfônico
UV-Vis	Região espectral correspondente ao ultravioleta e ao visível
Zn₂SiO₄	Silicato de Zinco
Zn₂SiO₄:Mn	Silicato de Zinco dopado com Manganês
ZnO	Óxido de Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco
ZnS:Cu	Sulfeto de Zinco dopado com Cobre
ZnS:Mn²⁺	Sulfeto de Zinco dopado com íon Manganês +2

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Intensidade luminosa
σ	Orbital ligante da ligação química simples frontal
π	Orbital ligante de uma ligação dupla
π^*	Orbital anti-ligante de uma ligação dupla
λ	Comprimento de onda
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
q	Carga do elétron
ϕ	Diferença de Potencial
$q\phi_m$	Função trabalho do metal
$q\phi_s$	Função trabalho do semicondutor
$q\chi_s$	Afinidade eletrônica do semicondutor
V_{d0}	Potencial de contato ou difusão para voltagem igual a zero
w	Largura da região de depleção no semicondutor
V_i	Diferença entre os potenciais eletrostáticos fora das superfícies do metal e do semicondutor
F_i	Campo elétrico fora das superfícies do metal e do semicondutor
δ	Distância entre metal e o semicondutor
$q\phi_B$	Altura da barreira
ρ_c	Densidade de carga
F	Campo elétrico
J_{sm}	Densidade de corrente elétrica semicondutor-metal
J_{ms}	Densidade de corrente elétrica metal-semicondutor
V_d	Potencial de difusão

$q\phi_n$	Diferença de energia entre a energia da banda de condução, E_c , e o nível de Fermi.
E_{Fm}	Energia de Fermi para o metal
E_{Fn}	Energia de Fermi para um semiconductor do tipo n
E_C	Energia da banda de condução
E_V	Energia da banda de valência
dn	Densidade de portadores
E	Energia
$N(E)$	Densidade de estados
$F(E)$	Função de distribuição
h	Constante de Planck
m^*	Massa efetiva do elétron
v	Velocidade dos portadores (soma de todas as direções)
v_x	Velocidade dos portadores na direção x
v_y	Velocidade dos portadores na direção y
v_z	Velocidade dos portadores na direção z
v_{0x}	Velocidade mínima necessária para transpor a barreira na direção x
V	Diferença de potencial aplicado
A^*	Constante de Richardson efetiva
F_e	Força elétrica de Coulomb
E_p	Energia potencial
ϵ_{se}	Permissividade do semiconductor
q_{Bi}	Altura da barreira considerando o efeito do abaixamento
$q\Delta\phi_B$	Abaixamento da barreira efeito Schottky
β_s	Coeficiente de Schottky
$q\Delta\phi_{PF}$	Abaixamento da barreira pelo efeito Poole-Frenkel

β_{PF}	Coeficiente de Poole-Frenkel
J_{0PF}	Densidade de corrente para campo baixo para emissão Poole Frenkel
A^{**}	Constante de Richardson modificada
$q\phi_e$	Altura efetiva da barreira
η	Fator idealizado
J_0	Densidade de corrente de saturação
R_s	Resistência da região neutra do semiconductor (entre a região de depleção e o contato ôhmico)
I	Corrente elétrica
ω	Frequência angular
V_m	Amplitude máxima da tensão alternada
I_m	Corrente alternada
θ	Diferença de fase
V'	Componente real do fasor V
V''	Componente imaginária do fasor V
I'	Componente real do fasor I
I''	Componente imaginária do fasor I
Z^*	Impedância elétrica complexa
R	Resistência elétrica
C	Capacitância
Z'	Impedância elétrica real
Z''	Impedância elétrica imaginária
ω_c	Frequência característica
τ_c	Tempo de relaxação do sistema
ω_c	Frequência característica

E_a	Energia de ativação
g	Condutividade elétrica
g_0	Condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$
R_0	Resistência elétrica quando $T \rightarrow \infty$
ρ	Densidade de massa
M_{TSA}	Massa do TSA
M_{PANI}	Massa da PANI
G	Condutância elétrica
R_{CH}	Resistência elétrica do compósito híbrido
C_{CH}	Capacitância do compósito híbrido
α_{CH}	Parâmetro de desordem compósito híbrido
R_I	Resistência elétrica da interface
C_I	Capacitância da interface
α_I	Parâmetro de desordem da interface
R_{FTO}	Resistência elétrica do FTO
k	Constante dielétrica
t	Tempo
d	Espessura do filme de compósito

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um dispositivo eletroluminescente (EL) constituído de um compósito híbrido (CH), formado por uma blenda polimérica e um material EL inorgânico. A blenda é composta por um polímero condutor, a poli(*o*-metoxianilina) (POMA) dopada com ácido tolueno sulfônico (TSA), e um polímero isolante, o poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)). A esta blenda é acrescentado um material EL inorgânico, o silicato de zinco dopado com Manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$), formando assim, o compósito híbrido. O dispositivo foi construído depositando o compósito por *drop casting* sobre um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e após cristalização em uma estufa foi depositado um eletrodo de metal por evaporação à vácuo formando uma estrutura tipo “sanduíche”. Neste trabalho foram construídos dispositivos com eletrodo superior de Alumínio (Al) e Ouro (Au), denominados: FTO/CH/Al e FTO/CH/Au. O comportamento elétrico dos dispositivos de FTO/CH/Al foram analisados aplicando-se as teorias de Emissão Termoiônica, Emissão Schottky e Emissão Poole-Frenkel, o que tornou possível encontrar alguns parâmetros como: altura da barreira para a junção metal/CH, condutividade do CH e fator de retificação. O dispositivo de FTO/CH/Au foi caracterizado pela técnica de espectroscopia de impedância, sendo obtido também a altura da barreira para a junção metal/CH, a condutividade do CH, além da constante dielétrica do compósito e como variam esses dois últimos parâmetros com a temperatura. A aplicação das teorias de Emissão Termoiônica, Emissão Schottky e Emissão Poole-Frenkel produziram resultados semelhantes aos obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância. Os espectros de luminescência apresentaram um pico em $\lambda = 528 \text{ nm}$ com estabilidade temporal de emissão comparável a dos dispositivos inorgânicos puros.

Palavras Chave: Compósito (POMA/P(VDF-TrFE/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$), Dispositivo Emissor de Luz, Emissão Termoiônica e Emissão Schottky, Emissão Poole-Frenkel, Espectroscopia de Impedância.

ABSTRACT

In this work was developed an electroluminescent (EL) device made up with a hybrid composite (CH), that is formed by a polymeric blend and an inorganic EL material. The conductive polymer, poly(o-methoxyaniline) (POMA) doped with p-Toluene sulphonic acid (TSA), and an isolating polymer, the poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)), was used to make the polymer blend. An inorganic EL material, the zinc silicate manganese-doped ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$), was added to the blend, forming the hybrid composite. The composite was deposited by drop-casting over a Fluoride Tin Oxide substrate (FTO) and after the crystallization in an oven a metal electrode was deposited by vacuum evaporation, forming a type “sandwich” structure. In this work were constructed different devices. Aluminum (Al) and Gold (Au) were used as upper electrodes, therefore the device structures were: FTO/CH/Al and FTO/CH/Au. To analyze the electrical behavior of the FTO/CH/Al device was applied the theories of Thermionic Emission, Schottky Emission and Poole-Frenkel Emission. Using these theories was possible to obtain parameters such as; the barrier height from the metal/CH junction, CH conductivity and diode rectifier factor. The FTO/CH/Au device was characterized using the impedance spectroscopy technique. For this device was also possible to obtain the barrier height from the metal/CH junction, CH conductivity and CH dielectric constant. For the last two parameters the dependence with the temperature were also observed. The application of the theories of Thermionic Emission, Schottky Emission and Poole-Frenkel Emission produced similar results to that obtained by the impedance spectroscopy technique. The luminescence spectra, for the devices, showed a peak at $\lambda = 528$ nm with emission stability in time that it is comparable of pure inorganic devices.

Keywords: Composite (POMA/P(VDF-TrFE)/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$), Light Emitting Device, Thermionic Emission and Schottky Emission, Poole-Frenkel Emission, Impedance Spectroscopy.

CAPÍTULO 1

1. Introdução

A descoberta da eletroluminescência devido a aplicação de intensos campos elétricos em materiais inorgânicos foi realizada por Destriau em 1936¹. Em seu experimento, a emissão de luz foi observada a partir de partículas de ZnS (Sulfeto de Zinco), dispersas em óleo de mamona, mantidas sob dois eletrodos metálicos nos quais uma voltagem AC era aplicada. Este fenômeno difere da eletroluminescência devido a injeção de portadores que ocorre nos diodos de luz inorgânicos e nos atuais diodos emissores de luz (LEDs) orgânicos (OLEDs) e poliméricos (PLEDs). Em 1950, com a descoberta dos eletrodos condutivos transparentes feitos de SnO₂ (óxido de estanho), a descoberta de Destriau ganhou impulso, visando uma aplicação prática. Usando os eletrodos transparentes de SnO₂, tornou possível a fabricação comercial de dispositivos eletroluminescentes operados em voltagem AC, desenvolvidas pela Sylvania, sob nome Panelite. Nesta época, muitos dos pesquisadores viram nesta nova tecnologia possibilidades promissoras focando, a partir de então, seus trabalhos neste tema.

Entre os anos de 1950 e meados de 1960, foram conduzidos vários estudos com vista a aplicação das propriedades EL (eletroluminescentes) de pós inorgânicos, sob voltagem AC em painéis de luz plano para iluminação ambiente. Até aquele momento, no entanto, os resultados apresentavam-se insatisfatórios, devido a baixa luminância e estabilidade dos dispositivos desenvolvidos. O ponto crítico destes dispositivos era seu baixo tempo de vida, que é definido como o tempo necessário para que a luminância inicial caia pela metade, mantido o dispositivo sob operação constante. Este tempo não passava de algumas centenas de horas. Por volta de 1965 as pesquisas neste campo perderam o foco, principalmente pela descoberta dos diodos emissores de luz (LEDs) feitos a partir de monocristal de GaAs, que formavam uma junção p-n.

Contudo, dois trabalhos muito importantes publicados em 1968 deram novo impulso às pesquisas com estes dispositivos EL inorgânicos. O primeiro trabalho mostrou, pela primeira vez, que um dispositivo produzido pela deposição [*coating*] de pó de material eletroluminescente inorgânico sobre uma superfície com íons de cobre podia operar em voltagem DC².

O segundo trabalho mostrou que era possível construir um dispositivo AC usando um filme fino de ZnS dopado com fluorídios de terra-rara. Com isso, esses dispositivos passaram a ser estudados novamente, pois se via que os LEDs, recém descobertos, seriam inviáveis termicamente e ainda em termos de custos para produção de painéis de informação de grande área, pretendidos para os computadores e calculadoras que estavam chegando ao mercado.

Em 1974, Inoguchi et al publicaram um trabalho no qual uma camada ativa de ZnS:Mn²⁺ era intermediária a duas camadas isolantes em um dispositivo EL¹. Este tipo de dispositivo apresentava alta luminescência e um tempo de vida bastante longo resolvendo, desta forma, os dois maiores problemas anteriores. Neste mesmo ano Mito et al mostraram que painéis EL feitos a partir de fósforos inorgânicos poderiam ser usados em TVs¹. No entanto, apenas em 1983 entrou em produção, no Japão, um painel de matriz eletroluminescente com 6 polegadas de diagonal. Desde então, painéis EL com 3 camadas operando em voltagem AC vem sendo aprimorados com a introdução de novos materiais EL inorgânicos para as cores verde, vermelho e azul (RGB), e também com novas técnicas para a fabricação das camadas isolantes e EL inorgânica. Também os dispositivos com uma única camada tiveram grande desenvolvimento neste período, sendo hoje largamente empregados como *back light* em telas de cristal líquido.

Em 1977, com a descoberta da alta condutividade elétrica em filmes de poliacetileno dopado, feita por Shirakawa³, o foco das pesquisas teve novamente uma mudança de direção. Esta mudança, principalmente na área dos dispositivos EL, se intensificou quando em 1987 Tang e Slyke produziram nos laboratórios de pesquisa da Kodak, o primeiro dispositivo emissor de luz, baseado em moléculas orgânicas de baixo peso molecular (OLED). Esta linha de pesquisa ganhou ainda mais impulso em 1990, com a descoberta da EL em materiais poliméricos nos laboratórios da Universidade de Cambridge – UK. Com isso, os estudos com os materiais EL inorgânicos ficaram bastante reduzidos, e pouco desenvolvimento se observou a partir do final dos anos 1980. Entretanto, apesar do grande desenvolvimento dos materiais poliméricos com propriedade EL, a aplicação comercial destes em larga escala comercial ainda parece bastante distante devido, principalmente, aos custos, ainda muito elevados se comparados a outras tecnologias.

Neste momento é bom destacar que a geração de luz devido a eletroluminescência tem origem em processos diferentes podendo ser classificada em dois grupos: eletroluminescência devido a injeção e posterior recombinação de portadores e eletroluminescência devido a aplicação de alto campo elétrico. Na Figura 1.1, estão resumidos esses processos e algumas de suas aplicações.

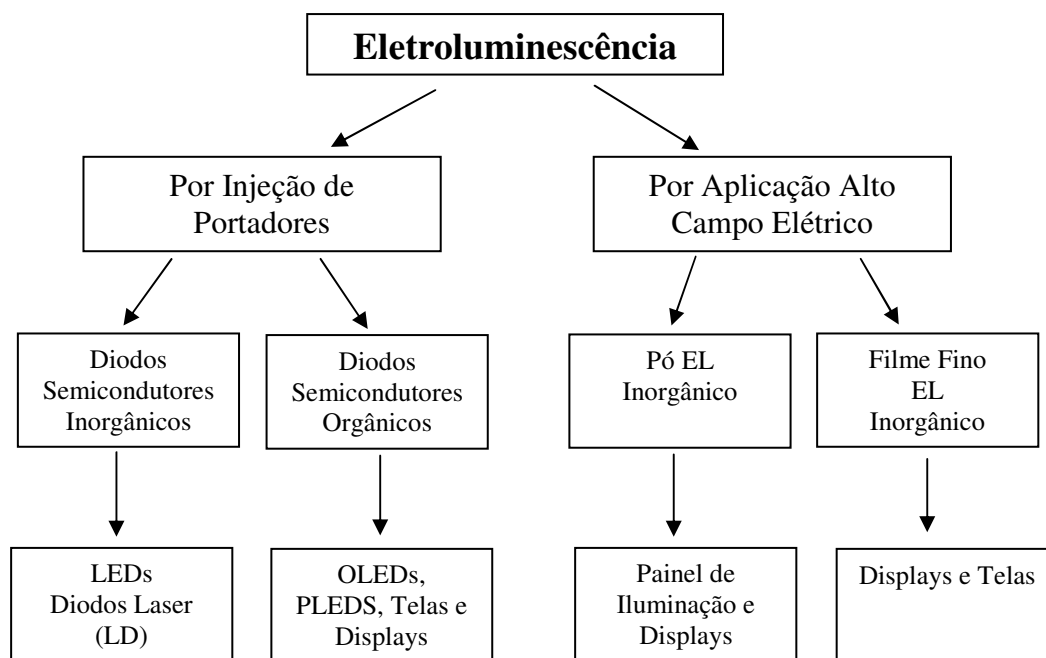


Figura 1.1 - Fluxograma mostrando os dois processos que podem originar a eletroluminescência e algumas aplicações.

Ficará claro no decorrer desta dissertação, que a linha de pesquisa na qual este trabalho se insere, tenta resgatar aspectos positivos dos materiais EL inorgânicos, conjugando essas propriedades as dos polímeros condutores atuais, de forma que se estabeleça uma nova e promissora área de interesse comercial e científico que, sob o nosso ponto de vista, vem crescendo. Esta área pode ser denominada como “Compósitos Eletroluminescentes Híbridos”.

1.1– Descrição do Trabalho

No **CAPÍTULO 2** são apresentados os materiais estudados neste trabalho. Além disso, apresenta-se o estado da arte para a construção de dispositivos AC e DC produzidos com pó EL.

No **CAPÍTULO 3** é abordada a fundamentação teórica em que está embasada esta dissertação. Nele é discutido como se forma uma junção metal-semicondutor e também são desenvolvidas as teorias que explicam os processos de transporte de corrente por uma barreira metal-semicondutor que foram usadas neste trabalho. Neste capítulo é apresentada, também, a técnica de espectroscopia de impedância e dois dos modelos que podem ser usados na análise de medidas de espectroscopia de impedância.

Os procedimentos experimentais são descritos no **CAPÍTULO 4**, neste capítulo é descrito o procedimento utilizado na síntese da POMA, como é construído o dispositivo, as montagens experimentais e equipamentos utilizados na caracterização morfológica, elétrica e óptica do dispositivo.

No **CAPÍTULO 5** são apresentados os resultados, se iniciando pelas análises morfológicas, seguido das medidas elétricas para o dispositivo FTO/Compósito/Al, e os ajustes dessas medidas utilizando as teorias usadas em diodos inorgânicos. O uso dessas teorias foi possível para este dispositivo, pois ele apresenta a característica da curva $J \times V$ (densidade de corrente $\times$ voltagem) similar a dos diodos inorgânicos. Para o dispositivo FTO/Compósito/Au, que não apresenta curva $J \times V$ semelhante a de um diodo inorgânico, é utilizada a técnica de espectroscopia de impedância para caracterizá-lo. Finalizando esse capítulo são apresentadas as medidas ópticas dos dispositivos.

A conclusão desta dissertação é apresentada no **CAPÍTULO 6**. Por fim, no **CAPÍTULO 7**, são apresentadas algumas propostas para estudos futuros.

CAPÍTULO 2

2. Materiais e dispositivos eletroluminescentes inorgânicos

2.1- Polímeros Condutores

Em 1977, foi descoberto por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, que o poliacetileno, um polímero intrinsecamente isolante, com condutividade de 10^{-3} S/m, poderia se tornar um polímero altamente condutor pela exposição a agentes oxidantes ou redutores. Esse processo foi denominado “dopagem”, denominação essa dada em analogia ao processo de dopagem de semicondutores. Após a dopagem, a condutividade obtida foi de aproximadamente 10^5 S/m. Assim, surgiram os primeiros polímeros condutores intrínsecos, dando início a uma nova área de pesquisa em polímeros^{4, 5}

Os polímeros condutores intrínsecos podem combinar propriedades dos polímeros convencionais, tais como, as propriedades mecânicas e processabilidade com o comportamento semelhante aos dos metais e semicondutores inorgânicos, tais como, o comportamento elétrico, ótico e magnético⁶.

O diferencial dos polímeros condutores, em relação aos isolantes, é que eles apresentam estruturas conjugadas, ou seja, existe uma alternância de ligações simples e dupla entre os carbonos na cadeia polimérica. Devido a essa característica de conjugação é mais apropriado chamá-los de polímeros conjugados. Entre os principais polímeros intrinsecamente condutores temos o poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno) e o poli(*p*-fenileno vinileno)⁵. A Figura 2.1 ilustra a fórmula estrutural química de alguns dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

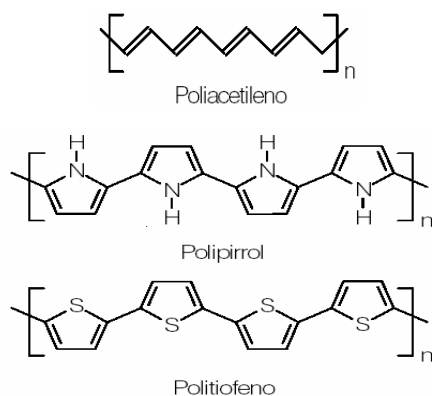


Figura 2.1 - Fórmula estrutural plana de alguns dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

A ligação simples entre os carbonos chamada de σ , é uma ligação frontal e quimicamente forte. Nos carbonos com dupla ligação, uma delas é σ e a outra é chamada π . A ligação π é dita lateral, pois envolve a “torção” dos orbitais eletrônicos sendo, portanto uma ligação mais fraca⁷.

As ligações σ são formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 . Essas ligações unem os átomos de carbono na cadeia principal, enquanto a sobreposição dos orbitais p_z forma a ligação π , que origina os orbitais ocupados π e os orbitais vazios π^* , que se abrem segundo a instabilidade de Peierls (ligações C-C são mais longas que ligações C=C). Estes orbitais π e π^* originam orbitais moleculares análogos à banda de valência e condução dos semicondutores inorgânicos, que recebem o nome de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre esses orbitais, chamada de gap ou gap π - π^* situa-se entre 1,5 e 4,0 eV, sendo essa característica importante para as propriedades eletrônicas desses materiais⁸.

Os agentes oxidantes ou redutores agem retirando um elétron do orbital π , ou introduzindo um elétron no orbital π^* , isso faz com que a cadeia adquira uma carga eletrônica líquida, compensada pelo contra-íon formado pela espécie doadora ou receptora. Assim, as reações de transferência de carga (oxidação e redução) podem gerar espécies carregadas em polímeros conjugados. A formação dessas espécies carregadas necessariamente envolve uma relaxação estrutural do sistema, o que leva a certa localização de densidade de carga eletrônica. O *trans*-poliacetileno é o único exemplo em que a relaxação estrutural forma somente sólito⁹.

O *trans*-poliacetileno (*t*-PA) é o polímero conjugado que apresenta estrutura química mais simples e por isso é usado como um protótipo para o estudo das propriedades eletrônicas desses materiais¹⁰. O *trans*-poliacetileno (*t*-PA) é o único polímero condutor que possui um estado fundamental degenerado¹¹, isto é, duas estruturas geométricas diferentes correspondem exatamente a mesma energia. Estas estruturas diferem uma da outra pela troca das ligações simples e duplas entre os carbonos⁴. A figura 2.2a ilustra as duas estruturas geométricas possíveis do *trans*-poliacetileno A e B. No entanto, um defeito estrutural na formação da molécula do *trans*-poliacetileno, pelas duas estruturas A e B, produz uma “barreira” na junção dessas estruturas que é definido como sólito. Sua representação pode ser vista na figura 2.2b, onde apesar da cadeia permanecer eletricamente neutra, apresenta o elétron π do carbono assinalado (•) desemparelhado. Esse defeito, que é isolado e neutro, leva a formação de um estado no meio do gap⁹. Além de neutro, com spin eletrônico $\frac{1}{2}$, podem existir sólitons

eletricamente carregados, que podem surgir quando espécies doadoras e receptoras são adicionadas à cadeia. Estes sólitons carregados não apresentam spin eletrônico^{8,9}. A formação desses sólitons carregados é responsável pelo aumento da condutividade elétrica desses materiais, pois eles podem se mover na cadeia carregando consigo tanto carga elétrica quanto a deformação da cadeia⁹.

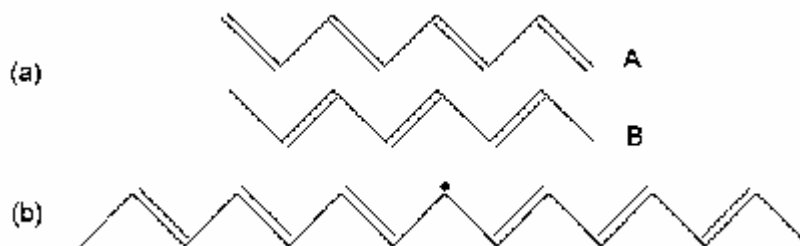


Figura 2.2 – a. Estruturas degeneradas A e B do *trans*-poliacetileno; b. representação do sóliton (●) no *trans*-poliacetileno.

Diferentemente do *trans*-poliacetileno, a grande maioria dos polímeros conjugados são formados por duas estruturas estáveis equivalentes de diferentes energias, que conduzem a um defeito estrutural com energias também distintas. Nesses materiais temos que os defeitos sempre ocorrem juntamente com a presença de um anti-defeito, chamado de anti-sóliton, sendo que a sequência de maior energia permanece entre o sóliton e o anti-sóliton. Se ambos os defeitos forem neutros esse par de defeitos pode decair rapidamente, mas se forem carregados positiva ou negativamente podem se estabelecer. A esses defeitos que se estabelecem dá-se o nome de pólarons, e sua criação está associada à formação de estados ligantes e antiligantes dentro do *gap* de energia. Podemos ter pólarons positivos, quando são carregados positivamente, e pólarons negativos, quando são carregados negativamente e ambos com spin eletrônico $\frac{1}{2}$. Se dois pares sóliton-(anti-sóliton) se encontram surge um outro tipo de defeito denominado de bipólaron com spin eletrônico nulo. O bipólaron pode ser negativo, quando 4 elétrons ocupam seus estados ou positivo quando seus estados não são ocupados por elétrons⁸.

2.1.1- Polianilina (PANI)

A PANI tem se destacado entre os polímeros condutores por apresentar facilidade de síntese, estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de

polimerização e baixo custo. Ainda, um dos grandes diferenciais da PANI, em relação a outros polímeros, é a facilidade com que se pode modificar a sua condutividade elétrica pelo emprego da dopagem química, obtendo-se condutividades elétricas finais relativamente altas^{6, 12}.

A produção da PANI e seus derivados podem ser feitos em diferentes bases, ou estados de oxidação, dentre as quais podemos citar a leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina⁶. A fórmula estrutural plana da PANI pode ser vista na figura 2.3.

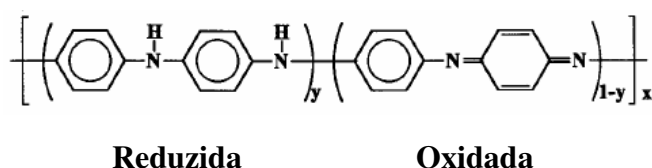


Figura 2.3 – Fórmula estrutural plana da PANI.

Na fórmula geral os índices denotados por y e (y-1) indicam as unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. Com o valor de y igual a 1 tem-se um polímero completamente reduzido, apresentando apenas nitrogênios amina. Tendo o valor de y igual a zero, no polímero haverá somente os nitrogênios imina e o polímero estará completamente oxidado⁶.

O estado de oxidação que é mais estável e alcança os maiores valores da condutividade elétrica depois de dopado é o estado esmeraldina (y = 0,5). Na tabela 2.1. pode-se observar os estados mais importantes de oxidação da PANI⁶.

Tabela 2.1 – Estados de oxidação da PANI.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor *	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base de esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

* Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

O processo de dopagem da PANI é do tipo não redox, obtida por protonação da cadeia, nesse processo não há alteração no número de elétrons na cadeia polimérica. O processo usado na PANI é diferente do de outros polímeros, como poliacetileno, polipirrol e politiofeno, nos quais a dopagem é feita por oxidação e redução da cadeia, ou seja, há redução ou aumento de elétrons na cadeia⁷. A figura 2.4 ilustra o esquema da dopagem da PANI por protonação em solução de HCl (Ácido Clorídrico).

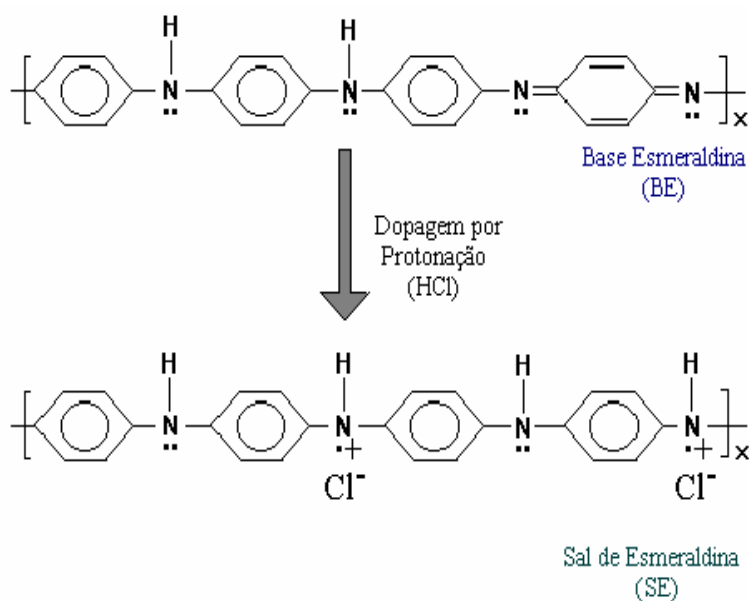


Figura 2.4 - Esquema de dopagem da polianilina em solução de HCl.

Conforme o esquema da figura 2.4 na dopagem da PANI a partir da base esmeraldina e usando uma solução de HCl, temos que os cátions H^+ liberado da ionização do HCl em solução se ligam aos pares anti-ligantes dos nitrogênios imina, provocando a quebra da ligação π , gerando um radical cátion. Com isso, o anel quinóide será restabelecido em benzenóide, o radical cátion será neutralizado eletrostaticamente pelo contra-íon Cl^- ⁸. A título de exemplo, com a protonação da base esmeraldina com uma solução aquosa 1M de HCl, consegue-se um aumento na condutividade de 10 ordens de grandeza⁶.

Para a dopagem da PANI, dois procedimentos são usados, o primeiro consiste em dispersar o polímero desdopado em uma solução aquosa ácida que age como um dopante primário. O segundo processo refere-se a dopagem secundária, no qual a combinação de um ácido orgânico funcionalizado e um solvente apropriado gera uma mudança conformacional das cadeias poliméricas de enoveladas para estendidas, o que ocasiona um aumento na condutividade⁶. Esse processo de dopagem secundária ocorre com a combinação do dopante secundário m-cresol e o dopante primário ácido canforsulfônico (CSA). Além do m-cresol outros fenóis substituídos agem como excelentes dopantes secundários, quando o dopante primário é o CSA, entre eles: p-cresol, 3-etilfenol, 2-clorofenol, 2-fluorofenol¹³.

Como já foi visto anteriormente a PANI apresenta nitrogênios aminas e iminas, ambos, teoricamente, poderiam ser protonados, mas a protonação ocorre principalmente nos nitrogênios iminas ($-N=$) que são mais eletronegativos^{5,14}. Assim, para se calcular a porcentagem de dopagem da PANI deve-se considerar apenas os nitrogênios imina que serão protonados.

As propriedades da PANI, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, entre outras, são influenciadas pelo tipo de dopante utilizado (orgânico, inorgânico ou poliacido)^{6,7}.

Quando a dopagem é feita com ácidos sulfônicos, como o ácido *p*-tolueno sulfônico, TSA, (ver figura 2.5) este ácido age como surfactante, que significa o grupo polar SO_3H interage com a cadeia polimérica e o grupo restante do ácido com o solvente¹².

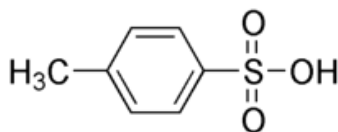


Figura 2.5 – Fórmula estrutural plana do Ácido *p*-tolueno sulfônico (TSA).

O método usado para sintetizar a PANI, determina a pureza e a linearidade da cadeia principal do polímero, além de influenciar na estrutura e morfologia da PANI, sendo estas duas características também influenciadas pela dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) e condições de processamento do polímero. Devido à variedade de métodos de sínteses e dopantes existentes, se obtém um grande número de estruturas amorfas e cristalinas.

No geral, os polímeros condutores como o poliacetileno tem a condutividade aumentada com o grau de orientação e cristalinidade do polímero. Os primeiros estudos feitos por Wang et al¹⁵ mostraram que a PANI não-dopada apresentava espectros de difração de raios-X característicos de uma amostra amorfa. No entanto, após dopagem com HCl, observa-se que a cristalinidade aumenta de 5% para até 30%⁶.

2.1.2- Poli(*o*-metoxianilina) (POMA)

A POMA é um derivado da PANI, com propriedades físicas similares, mas com maior solubilidade devido a incorporação do grupo flexível polar –OCH₃. Esse grupo ocasiona um aumento na polaridade total da cadeia polimérica¹² que favorece também suas propriedades mecânicas. A fórmula estrutural plana da POMA é ilustrada na figura 2.6.

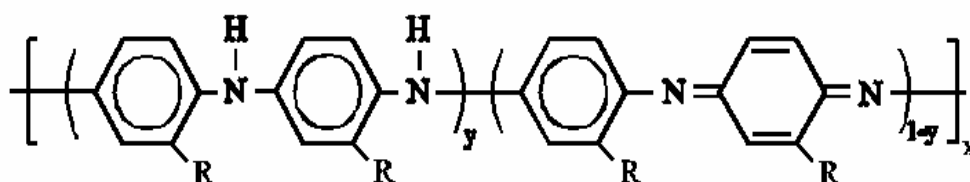


Figura 2.6 - Fórmula estrutural plana da poli(*o*-metoxianilina).

Em relação à condutividade, a POMA possui menor condutividade se comparada a PANI, e isto é causado pelo grupo –OCH₃ que ocasiona distorções na planaridade da cadeia polimérica, o que dificulta a transição eletrônica e diminui conseqüentemente a condutividade⁶.

Para a POMA o processo de dopagem é o mesmo que para a PANI por protonação, o qual não altera o número de elétrons na cadeia polimérica. Da mesma forma que acontece

com a PANI a protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imina, que são mais eletronegativos^{5, 14}.

2.2- Polímero Isolante

Para os polímeros isolantes temos a saturação completa dos átomos de carbono, isto significa que cada átomo de carbono está ligado a 4 outros átomos, e as ligações são do tipo σ , o que leva a banda de condução estar completamente vazia, a banda de valência completamente cheia e um *gap* de energia entre essas bandas maior do que 6 eV, que caracteriza estes materiais como isolantes¹⁶.

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

Um copolímero apresenta diferentes meros em sua cadeia molecular. Este material que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero base), também pode apresentar propriedades novas dependendo dos meros acrescentados. Os copolímeros do poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, podem ser elastômeros ou termoplásticos dependendo dos meros acrescentados, tornando-os materiais interessantes para aplicações industriais e científicas¹⁷.

Um dos copolímeros formados a partir PVDF, é o Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno), P(VDF-TrFE), que é um copolímero termoplástico em toda a faixa de composição, possui propriedades ferro e piroelétricas em temperatura ambiente, sendo por isso muito usado como isolante ativo em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) de memórias não voláteis, transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras, sensores de temperatura e células solares¹⁸.

O copolímero aleatório P(VDF-TrFE) 70/30, é formado por 70% em massa do polímero ferroelétrico poli(fluoreto de vinilideno), $-(CH_2-CF_2)-$, e 30% em massa do polímero trifluoretileno, $-(CF_2-CHF)-$ ¹⁷. Sua fórmula estrutural plana é mostrada na figura 2.7.

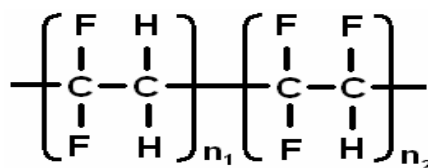


Figura 2.7 – Fórmula estrutural plana do P(VDF-TrFE)70/30. Os índices n_1 e n_2 dão a relação em massa de PVDF e TrFE, respectivamente.

2.3- Blendas

As blendas poliméricas são formadas pela mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros¹⁹. A interação entre os polímeros da blenda pode se dar através de forças secundárias, como van der Waals, dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc²⁰. O comportamento da blenda é influenciado direta ou indiretamente pela miscibilidade ou o grau de interação entre seus componentes, por isso para se conseguir as propriedades desejadas para uma blenda é necessário na sua formação levar em consideração essa característica.

Quando em uma mistura polimérica os segmentos moleculares dos constituintes da blenda se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, apresentando homogeneidade no nível molecular e formação de uma única fase, se tem uma blenda miscível. No entanto, quando os segmentos moleculares formadores da blenda não estão intimamente ligados, temos a formação de mais de uma fase, o que caracteriza uma blenda imiscível¹⁹.

Para determinar a miscibilidade dos componentes de uma blenda duas técnicas de análise térmica podem ser usadas: DSC (calorimetria exploratória diferencial) e DMA (análise dinâmico-mecânico)²⁰.

Medidas de DSC e DMA²¹ realizadas em blendas de PVDF/PANI mostraram que essa blenda é imiscível. De maneira geral, estudos realizados para as blendas compostas de derivados da polianilina com polímeros convencionais²², têm mostrado que dopantes orgânicos podem conduzir a uma maior miscibilidade entre os componentes da blenda. No caso do uso de dopantes inorgânicos, como o TSA²², uma maior miscibilidade pode ocorrer entre os componentes de uma blenda composta de POMA e PVDF, devido ao aumento da polaridade nas cadeias moleculares da POMA ocasionada pelo dopante.

Uma das aplicações para blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais é como materiais antiestáticos. Blendas formadas por poliuretano e polianilina co-dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e ácido clorídrico (HCl) contendo 0,1 % em massa de polianilina co-dopada foram consideradas bons materiais antiestáticos²³. As blendas de polímeros condutores com polímeros convencionais também parecem ter uma importante aplicação em proteção eletromagnética, essa aplicação requer condutividades, entre 10^{-1} e 10^1 S/m²⁴.

Outra aplicação de blendas usando polímero condutor e polímeros convencionais é na proteção de corrosão de metais, estudos mostram que a proteção de corrosão de metais pode ser conseguida usando blendas de PANI dopada e polimetilmetacrilato (PMMA)²⁵, para essas

blendas foi observado proteção em metais como Zn, Fe, Ni e Cu. Somente o PMMA age como uma barreira física contra corrosão, mas a proteção é menor quando comparado com a blenda condutora de PANI/PMMA.

Blendas poliméricas formadas pela combinação de um biopolímero e um polímero condutor²⁶, por exemplo, o biopolímero colágeno e a poli(o-etoxianilina), podem ter aplicações interessantes para desenvolver materiais úteis que requerem algum nível de condutividade elétrica, tais como no caso da osteocondutividade e regeneração de nervos.

2.4- Compósitos

Quando combinamos dois ou mais materiais para formar um terceiro material, no qual seus componentes estão separados em fases, esse terceiro material é chamado de compósito. Quando bem projetado, o compósito apresenta propriedades melhores do que seus componentes individuais, ou até novas propriedades^{27, 28}. De uma forma abrangente, pode-se dizer que os compósitos formam uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, que podem ser poliméricos ou não. Grande parte dos compósitos são formados por duas fases, uma fase contínua, denominada matriz, na qual o componente desta fase é tido como matricial, e uma outra fase descontínua denominada fase dispersa, na qual o componente é tido como estrutural^{29, 30}. A matriz do compósito pode ser: polímeros, metais, cerâmicas ou carbono.

Os compósitos podem ser encontrados como materiais compósitos fibrosos, nos quais fibras são os componentes estruturais, como materiais compósitos laminados, os quais contêm camadas de vários materiais, como materiais compósitos particulados, os quais possuem partículas dispersas na matriz e o último tipo de material compósito é combinação de dois ou três tipos já apresentados²⁷.

O compósito formado por PANI/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn, foi utilizado na construção de um dispositivo emissor de luz³¹. A composição de 05/95/80, de PANI, P(VDF-TrFE) e Zn₂SiO₄:Mn, respectivamente, apresentou uma condutividade da ordem de 10⁻³ S/m que se mostrou mais adequada para a construção dos dispositivos EL. No entanto, havia uma fraca adesão entre o filme do compósito e o substrato ITO ou FTO. Substituindo a PANI pela POMA houve uma melhora na adesão do filme ao substrato. Porém, por possuir uma menor condutividade, foi necessário aumentar a porcentagem em massa da POMA na blenda, o que de certa forma melhorou ainda mais a adesão do filme ao substrato¹⁴.

Uma outra aplicação para compósitos usando PANI é em sensores de gás, a PANI quando combinada ao náilon 6 forma um tecido de compósito³² que mostrou maior sensibilidade e resposta mais rápida para o gás NH_3 (amônia) do que para gases como CO (monóxido de carbono) e C_3H_8 (gás propano). Este compósito é uma alternativa atrativa para aplicação em sensores, devido a sua alta sensibilidade na detecção de gás, baixo custo e facilidade de preparação.

2.5- Materiais Luminescentes Inorgânicos

Introduzido na literatura por Wiedemann, em 1888, o termo luminescência tem sua tradução literal do latim como “brilho fraco”³³ e pode ser definido como um fenômeno no qual é produzida radiação não térmica, proveniente em parte, da energia absorvida de uma fonte independente.

A luminescência ocorre devido a três diferentes processos: excitação, absorção e conversão. No primeiro processo, a excitação pode ser decorrente de uma fonte de raios-X, elétrons, ultravioleta-vísivel (UV-Vis) ou infravermelho (IV). O segundo processo que consiste na absorção da energia de excitação e por último, no processo de conversão, no qual a energia absorvida pode ser convertida em uma ou mais das seguintes formas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais.

A denominação de fósforos geralmente é atribuída aos sólidos luminescentes inorgânicos. A luminescência pode também ocorrer em matérias que apresentam arranjos cristalinos ou amorfos, matérias condensadas ou não, orgânicas ou inorgânicas³⁴.

A composição da maioria dos fósforos é uma matriz e um ativador. O ativador é uma pequena quantidade de átomos de impurezas adicionados intencionalmente na matriz. No processo de luminescência os ativadores são excitados e quando retornam ao estado fundamental emitem radiação característica da transição envolvida^{34, 35}. Como matrizes mais comuns têm-se os óxidos, oxissulfetos, sulfetos e silicatos e como ativadores as terras raras e os elementos de transição³⁴.

Em certos fósforos, além da matriz e do ativador, temos a presença dos sensibilizadores que contribuem de forma positiva para a emissão. No processo de luminescência o ativador pode ser excitado de duas formas; na primeira pode absorver diretamente a excitação e na segunda o ativador pode ser excitado indiretamente pelo sensibilizador e/ou pela matriz. Nesta segunda forma o sensibilizador e/ou a matriz recebe a

excitação e transfere para o ativador através mecanismos de interações diversas, ou se não há transferência para o ativador ambos podem decair em processos radiativos ou não ³⁴.

O Silicato de Zinco dopado com Manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) é um fósforo usado desde 1930³⁶. Ele é um fósforo emissor verde largamente usado em painéis de dispositivos de plasma (Plasma display panel) (PDP), tubos de raios catódicos (CRT) e lâmpadas fluorescentes. Seu vasto emprego se deve a sua cor altamente saturada, luminescência forte e tempo de vida longo³⁷. A substituição dos íons de Zn^{+2} , pelos íons de Mn^{+2} no $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ favorecem as transições eletrônicas que resultam a emissão na região verde do espectro eletromagnético, com a banda de emissão centralizada em $\lambda = 520 \text{ nm}$ ³⁸. A luminescência tem origem na transição ${}^4\text{T}_1 \Rightarrow {}^6\text{A}_1$, que é proibida segundo as regras de seleção, e é por esse motivo que a luminescência tem uma persistência relativamente longa³⁸.

A figura 2.8 ilustra o diagrama de banda de energia do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, no qual o estado fundamental e o excitado do Mn^{+2} são representados por ${}^6\text{A}_1$ e ${}^4\text{T}_1$, respectivamente. O estado ${}^6\text{A}_1$ do Mn^{+2} localiza-se a aproximadamente 1,6 eV acima da banda de valência do Silicato de Zinco, enquanto que o estado ${}^4\text{T}_1$ do Mn^{+2} localiza-se a 2,38 eV acima do estado ${}^6\text{A}_1$ do Mn^{+2} . Como a largura da banda proibida do Silicato de Zinco é de aproximadamente 5,5 eV, para excitar um elétron do estado ${}^6\text{A}_1$ para a banda de condução do Silicato de Zinco, é necessário que a energia do fóton seja de pelo menos 3,9 eV (5,5-1,6). Portanto, quando o íon de Mn^{+2} absorve um fóton com energia maior que 3,9 eV, os elétrons no estado fundamental do nível d^5 podem ser excitados para a banda de condução do Silicato de Zinco. Então esses elétrons livres rapidamente relaxam para diferentes centros da rede cristalina do material, e alguns elétrons recombina-se imediatamente com os centros ionizados do Mn^{+3} , produzindo uma população inicial de centros excitados de Mn^{+2} no estado excitado ${}^4\text{T}_1$. Quando os elétrons do estado excitado relaxam para o estado fundamental, ocorre a emissão de fótons. Quanto aos elétrons restantes na banda de condução, estes são capturados por armadilhas do retículo cristalino³⁸.

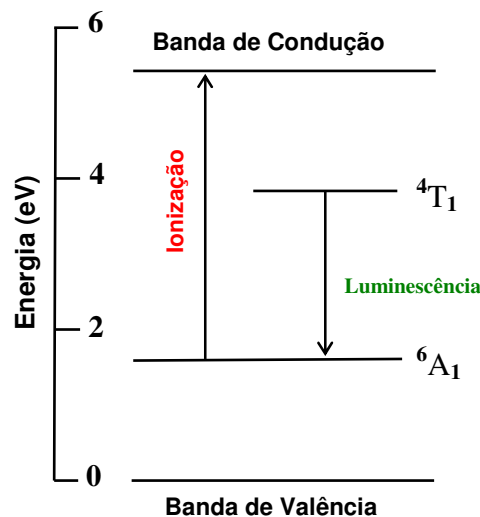


Figura 2.8 - Diagrama de banda de energia do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$.

Para o Zn_2SiO_4 (Silicato de Zinco) dependendo do íon dopante utilizado temos emissão de cores diferentes, por exemplo, quando o dopante usado é o Eu^{+3} temos emissão vermelha, já para o Eu^{+2} e Ce^{+3} temos emissão azul³⁶.

A produção comercial do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ emprega principalmente o método de reação de estado sólido³⁷, neste método os materiais precursores são os pós de SiO_2 e ZnO , eles são misturados em um moinho de bola e aquecidos em 800 °C por 4 horas em atmosfera ambiente. Em seguida o pó resultante, Zn_2SiO_4 , e o componente ativador MnSO_4 são misturados homogeneamente no moinho de bola, seguido de um aquecimento entre 1100 °C e 1400 °C por 4 horas também em atmosfera ambiente, produzindo desta forma o $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$. Embora este seja um processo simples ele tem como desvantagens a temperatura de queima alta e dificuldades para controlar o tamanho e forma das partículas. A fim de superar esses problemas novos métodos de fabricação têm sido estudados, entre eles o hidrotérmico³⁹, pirólise de spray^{40, 41}, sol-gel^{42, 43, 44}.

2.6 - Dispositivos AC produzidos com pó EL

A estrutura típica de um dispositivo eletroluminescente AC consiste de uma camada de material ativo, pó EL, com tamanho de partículas entre 5 e 20 μm , dispersas em um material dielétrico. A espessura da camada ativa é de 50-100 μm . Dois eletrodos, um transparente e outro metálico, este último associado a uma nova camada dielétrica completam o dispositivo, figura 2.9.

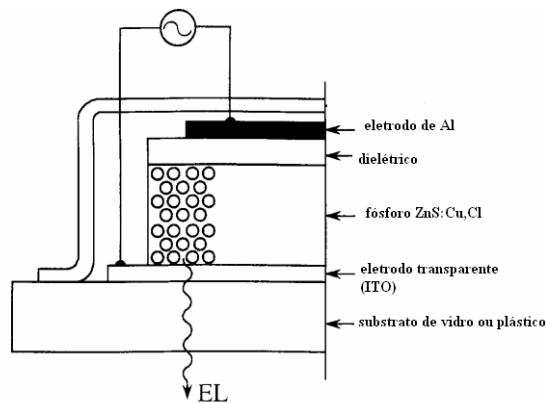


Figura 2.9 - Estrutura de um dispositivo AC produzido com pó EL¹.

O dielétrico pode ser um material orgânico, como o ciano-etil-celulose (Cyanoethylcelulose) que possui uma constante dielétrica relativamente alta, ou então um vidro com baixo ponto de fusão que às vezes também é usado como dispersor. O substrato pode ser de vidro ou de plástico flexível sob o qual existe um filme fino de material transparente e condutor, como por exemplo, o ITO (Óxido de estanho dopado com índio). Como altos campos elétricos são necessários para a operação do dispositivo, eventualmente pode ocorrer ruptura dielétrica entre os eletrodos. A camada dielétrica colocada próxima do eletrodo metálico tem por objetivo minimizar esta ocorrência.

Quando se aplica a este dispositivo uma voltagem AC entre 100 e 200 V, que corresponde a um campo da ordem de 10^4 V/cm se observa uma luminância característica do pó EL empregado. A luminância L que depende da voltagem aplicada, é dada pela seguinte expressão¹:

$$L = L_0 \exp \left[- \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/2} \right] \quad (2.1)$$

As constantes L_0 e V_0 dependem do tamanho das partículas do pó, da concentração destas no meio dielétrico, da constante dielétrica e da espessura do dispositivo.

2.7 - Dispositivos DC produzidos com pó EL

A estrutura típica de um dispositivo EL DC produzido a partir do pó pode ser observada na figura 2.10. A diferença básica entre essa estrutura e a usada nos dispositivos AC é a ausência da camada dielétrica, sendo o contato metálico depositado agora diretamente sobre a camada ativa. A camada ativa nestes dispositivos apresenta espessura entre 30 e 50

μm , sendo o tamanho das partículas entre 0,5 e 1 μm . Na camada de pó EL é introduzida uma pequena quantidade de material agregante. Porém, antes da deposição, as partículas do pó passam por um tratamento em solução aquecida de CuSO_4 formando uma fina camada condutora de Cu_xS sobre as partículas, tornando essa superfície eletricamente condutora. Assim, o dispositivo formado a partir do pó tratado com CuSO_4 é condutivo e não produz EL.

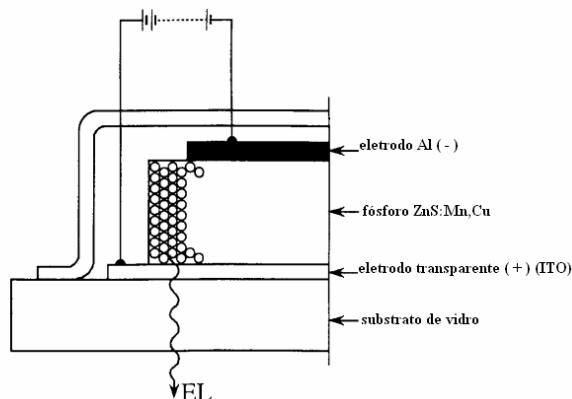


Figura 2.10 - Estrutura de um dispositivo DC produzido com pó EL¹.

Para completar a fabricação do dispositivo um processo chamado Formação (*Forming*) é necessário. Neste processo, uma voltagem DC com o eletrodo de Al polarizado negativamente, é aplicada ao dispositivo. Como o dispositivo é bastante condutor, uma corrente relativamente alta se estabelece. Esta corrente faz aquecer a camada ativa, possibilitando a migração dos íons Cu^+ em direção ao eletrodo negativo de Al. Isso produz uma fina camada de partículas isolantes, sem cobertura de Cu, próxima ao eletrodo de ITO. Essa estrutura após o processo de formação pode ser observada na figura 2.11. Estando agora, a região próxima ao ITO com partículas menos condutivas, boa parte da voltagem aplicada concentra-se agora nesta região, produzindo com isso um intenso campo elétrico sobre essas partículas, que passam a emitir luz. A espessura da camada livre de Cu cresce com o tempo até que a corrente caia o suficiente para que o aquecimento e transporte de íons Cu^+ sejam interrompidos. A espessura da camada isolante resultante do processo de Formação é da ordem de 1 a 2 μm .

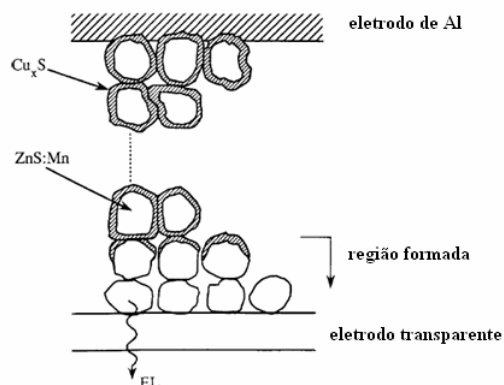


Figura 2.11 – Estrutura microscópica do dispositivo DC produzido com pó EL depois do processo *Forming*, em que se pode observar a camada isolante de partículas¹.

Nestes dispositivos elétrons são injetados da camada de Cu_xS , presumivelmente por tunelamento, para a região isolante. Então, são acelerados pelo campo elétrico existente nesta região excitando os centros luminescentes por impacto. Assim, o mecanismo de excitação dos centros luminescentes observados para os dispositivos DC é essencialmente o mesmo daquele observado nos dispositivos EL AC. Sendo assim, observa-se a mesma relação entre a luminância e a voltagem aplicada, descrita pela equação 2.1.

CAPÍTULO 3

3. Fundamentos Teóricos

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica sobre a junção metal-semicondutor (diagrama de bandas de energia), transporte de corrente por uma barreira e medida da altura da barreira metal-semicondutor a partir da curva $J \times V$ (densidade de corrente x voltagem). Será também apresentada a técnica de espectroscopia de impedância, bem como modelos de ajustes dos espectros de impedância para a obtenção da altura da barreira metal-semicondutor.

3.1 - Semicondutores

Quando um material tem um gap de energia da ordem de 1 eV, este material é chamado de semicondutor⁴⁵. Para os semicondutores intrínsecos quando a temperatura é de 0 K, todos os elétrons estão na banda de valência e não existem elétrons na banda de condução, logo os semicondutores são condutores pobres em temperaturas baixas. Em temperatura ambiente, a energia térmica $k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann, é uma fração considerável da energia do gap[†], e um número apreciável de elétrons são termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução. Como existem muitos estados vazios na banda de condução, um potencial aplicado pequeno pode facilmente mover esses elétrons, resultando em uma corrente moderada. Como exemplo de semicondutores podemos citar o Silício (Si) e o Germânio (Ge), que possuem quatro elétrons de valência⁴⁶.

Um semicondutor intrínseco é aquele que está livre de impurezas e sua estrutura tem um alto nível de cristalinidade. Nele o número de lacunas é igual ao número de elétrons.

Quando um semicondutor é dopado com impurezas, ele passa a ser um semicondutor extrínseco. Se a impureza acrescentada possuir cinco elétrons de valência, ao substituir um átomo de silício, o átomo de impureza forma ligações covalentes com os quatro vizinhos de silício, e o quinto elétron que tem uma baixa energia de ionização, pode ser facilmente

[†] Na temperatura ambiente $k_B T$ é 0,026eV, que é muito menor que a energia do gap de um isolante que é da ordem de 9 eV.

excitado a uma temperatura moderada para se tornar um elétron de condução. O átomo de impureza acrescentado recebe o nome de doador. E o semiconductor recebe o nome de semiconductor do tipo n, devido as cargas negativas livres.

Do mesmo modo, se um átomo de impureza com três elétrons na camada de valência substitui um átomo de silício, ocorre a falta de um elétron para formar as ligações covalentes com os quatro vizinhos de silício. Na posição onde falta o elétron, podemos dizer que um buraco de carga positiva é gerado na banda de valência do silício. Este tipo de semiconductor recebe o nome de semiconductor do tipo p, e a impureza adicionada será um aceitador⁴⁷.

3.2 - Junção Metal-Semiconductor

A formação da junção metal-semiconductor ocorre quando um metal faz contato com um semiconductor, após o contato temos a formação de uma barreira na interface metal-semiconductor, e essa barreira é responsável por controlar a condução de corrente bem como a capacitância da interface entre os dois materiais⁴⁵.

Considerando o caso ideal, sem estados de superfície, como mostrado na figura 3.1a, no qual um metal e um semiconductor do tipo-n estão inicialmente separados, e supondo ainda, que semiconductor possua função trabalho menor do que a do metal, se ocorrer uma ligação elétrica entre eles, como por exemplo, por um fio, figura 3.1b cargas fluirão do semiconductor para o metal e o equilíbrio térmico é estabelecido como um sistema único. Temos que os níveis de Fermi do metal e do semiconductor são forçados a coincidirem.

A função trabalho ($q\phi$) é a diferença de energia entre o nível de vácuo e o nível de Fermi. Sendo que o nível de Fermi^{††}, representa o estado de energia com 50% de probabilidade de estar preenchido, se não existir banda proibida⁴⁸. Para o metal temos a função trabalho igual a $q\phi_m$, e para o semiconductor a função trabalho é $q\phi_s$. No semiconductor $q\chi_s$ é a afinidade eletrônica, ela é medida da parte de baixo da banda de condução até o nível de vácuo. Existe também $q\phi_n$ que é a diferença de energia entre a energia da banda de condução, E_c , e o nível de Fermi.

^{††} Para maiores detalhes de como determinar o nível de Fermi para metais e semicondutores intrínsecos e extrínsecos favor consultar a referência ⁴⁸.

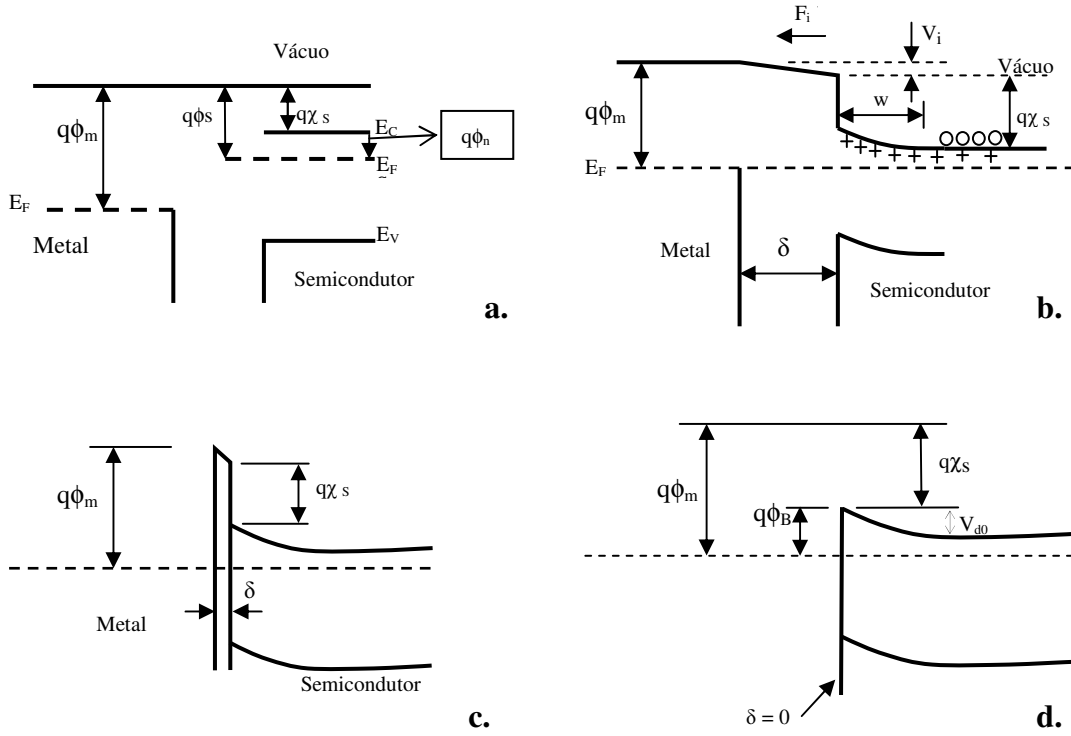


Figura 3.1 – Diagrama de bandas de energia para o contato metal-semicondutor. **a.** Quando metal e semicondutor estão separados. **b.** Conectados formando um único sistema. **c.** quando δ é pequeno. **d.** quando δ torna-se zero.

Quando se faz a diferença entre as duas funções trabalhos $q(\phi_m - \phi_s)$ obtém-se qV_{d0} , sendo que V_{d0} é chamado de potencial de contato ou potencial de difusão para voltagem igual a zero^{45, 49} que surge devido a difusão de cargas na interface. Com a difusão, uma carga negativa se acumula na superfície do metal, sendo esta equilibrada por uma carga positiva no semicondutor. Essa separação de cargas faz surgir um campo elétrico F_i na interface δ dos sólidos dirigido da direita para a esquerda. Para o semicondutor do tipo n, a carga positiva será fornecida pelos elétrons de condução retirados da superfície, deixando íons doadores positivos não compensados numa região com falta de elétrons. Como a concentração de doadores é muitas ordens de grandeza menor do que a concentração de elétrons no metal, os doadores não compensados ocupam uma camada de espessura w , comparável a largura da região de depleção em uma junção p-n, e as bandas do semicondutor são encurvadas para cima como mostrado na figura 3.1b.

A diferença V_i entre os potenciais eletrostáticos fora das superfícies do metal e do semicondutor é dada por $V_i = \delta F_i$. Quando o metal e o semicondutor são aproximados, V_i tende a zero se F_i permanecer finito, e quando eles se tocam, figura 3.1d, a barreira devido ao

vácuo desaparece totalmente e estamos com um contato metal-semicondutor ideal⁴⁹. E para este caso a altura de barreira $q\phi_B$ é dada por:

$$q\phi_B = q(\phi_m - \chi_s) \quad (3.1)$$

A equação (3.1) é normalmente atribuída a Schottky, mas ela foi determinada primeiro por Mott (1938)⁴⁹.

No entanto, nas aplicações práticas, a situação mostrada na figura 3.1d dificilmente é obtida devido a formação de uma fina camada isolante entre o metal e semicondutor (normalmente óxido de Si de espessura de 0 – 20 Angstrom) que recebe o nome de camada interfacial. Portanto para um contato real temos um diagrama mais parecido com a figura 3.1c, entretanto a camada interfacial é tão estreita que os elétrons podem tunelar de forma relativamente fácil através dela⁴⁹.

No modelo proposto por Schottky (1938) e elaborado por Schottky e Spenke (1939), é suposto que no semicondutor a distribuição de cargas próxima ao metal é homogênea, de modo que os doadores não compensados ocasionam uma carga espacial uniforme na região de depleção. Portanto, a intensidade do campo elétrico aumenta linearmente com a distância a partir da borda da região de depleção e o potencial eletrostático cresce com o quadrado da distância. O resultado é uma barreira parabólica conhecida como barreira Schottky, que é mostrada na figura 3.2⁴⁹.

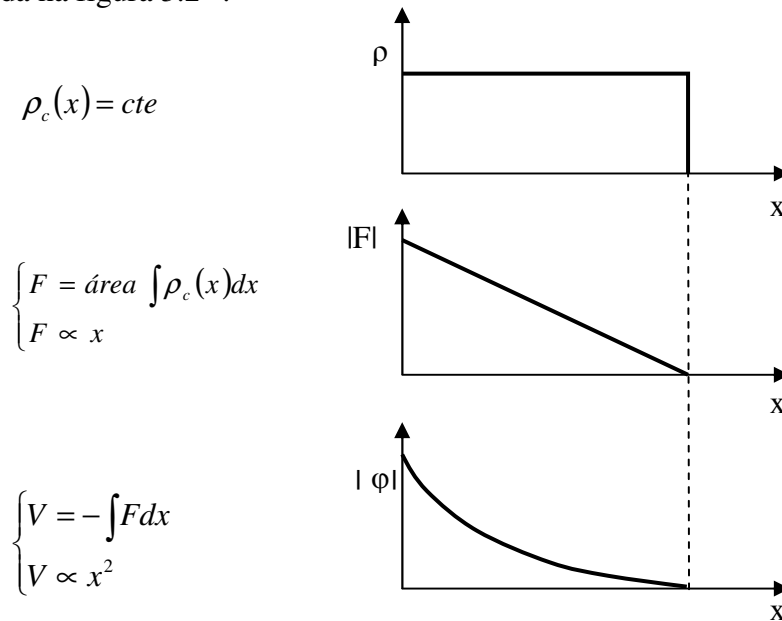


Figura 3.2 - Propriedades da Barreira Schottky.

Para o caso do semicondutor do tipo n com função trabalho $q\phi_s$ menor do que a função trabalho do metal $q\phi_m$, discussão até agora realizada, o contato comporta-se como retificador, figura 3.3a. Quando se toma um semicondutor do tipo n com função trabalho $q\phi_s$ maior que a função trabalho do metal $q\phi_m$, ao igualar os níveis de Fermi ocorre um acúmulo de elétrons na interface metal-semicondutor, o que faz as bandas do semicondutor se encurve baixo formando o diagrama mostrado na figura 3.3b. Se este contato for polarizado da forma que os elétrons fluam do semicondutor para o metal, eles não encontraram barreira de potencial. Caso a polarização seja feita de modo que os elétrons fluam na direção oposta, do metal para o semicondutor, temos então uma concentração relativamente alta de elétrons na região onde as bandas são encurvadas para baixo se comportando como um cátodo o qual é facilmente capaz de proporcionar uma abundante fonte de elétrons. Esse tipo de contato é denominado de contato ôhmico, que possui uma resistência suficientemente baixa de forma que a corrente possa ser determinada pela resistência do volume do semicondutor, ao invés de ser determinada pelas propriedades de contato⁴⁹.

No caso da função trabalho do semicondutor $q\phi_s$ menor que $q\phi_m$, para um semicondutor do tipo p, o diagrama obtido é mostrado na figura 3.3c, que também representa um contato ôhmico. Quando a função trabalho $q\phi_s$ é maior que $q\phi_m$, as bandas são encurvadas para baixo, por causa da carga negativa dos aceitadores ionizados, como as lacunas tem dificuldade de se mover por debaixo da barreira, este é o caso análogo à figura 3.3a para o semicondutor do tipo p e proporciona um contato retificador, figura 3.3d. Na prática os contatos ôhmicos, mostrados na figuras 3.3b e c são bastante incomuns.

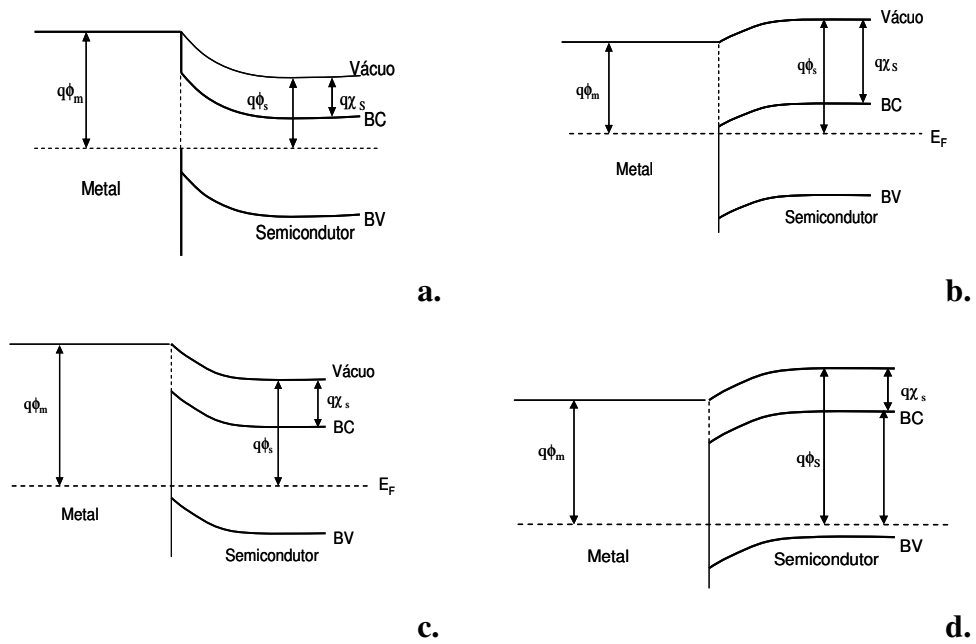


Figura 3.3 - Barreiras para semicondutores de diferentes tipos e funções trabalhos.

Tipo n – **a.** $q\phi_s < q\phi_m$, contato retificador

b. $q\phi_s > q\phi_m$, contato ôhmico

Tipo p – **c.** $q\phi_s < q\phi_m$, contato ôhmico

d. $q\phi_s > q\phi_m$, contato retificador

Depois de atingido o equilíbrio em um contato metal-semicondutor, ou seja, os níveis de Fermi igualados e com a ausência de potencial aplicado, tem-se que a densidade de corrente J_{sm} passando do semicondutor para o metal deve ser igual e oposta a densidade de corrente J_{ms} passando do metal para o semicondutor, figura 3.4a.

Assumindo um semicondutor do tipo n, se uma voltagem é aplicada ao contato de forma que o metal é positivo, temos que as bandas do semicondutor são erguidas em energia relativa ao metal e o campo elétrico faz com que a barreira que os elétrons devem transpor diminua.

Como a resistividade do metal é muito menor que a da região de depleção, o decréscimo no campo elétrico ocorre completamente na região de barreira do semicondutor modificando assim o formato da barreira. Ocorre que o potencial de difusão V_d diminui se comparado ao caso de $V = \text{zero}$, figura 3.4b. Devido a essa diminuição, a quantidade de elétrons com possibilidade de transpor a barreira do semicondutor para o metal aumenta, logo J_{sm} aumenta. Entretanto a altura da barreira $q\phi_B$ não é modificada de forma que J_{ms} permanece constante, assim existe um fluxo resultante de elétrons para o metal (polarização direta).

Se a voltagem aplicada for invertida, de forma que o semiconductor se torne positivo, as bandas de energia são baixadas em relação as do metal e o potencial de difusão V_d é aumentado. Dessa forma, decresce o número de elétrons capazes de sobrepor a barreira na direção do semiconductor para o metal, diminuindo J_{sm} , figura 3.4c. Novamente a barreira $q\phi_B$ metal-semiconductor não se altera, assim J_{ms} mantém-se, havendo, portanto um fluxo de elétrons para o semiconductor. Por maior que seja o potencial aplicado, J_{sm} não pode ser menor do que zero, de forma que a corrente resultante satura no valor J_{ms} passando a ser independente da voltagem aplicada⁴⁹.

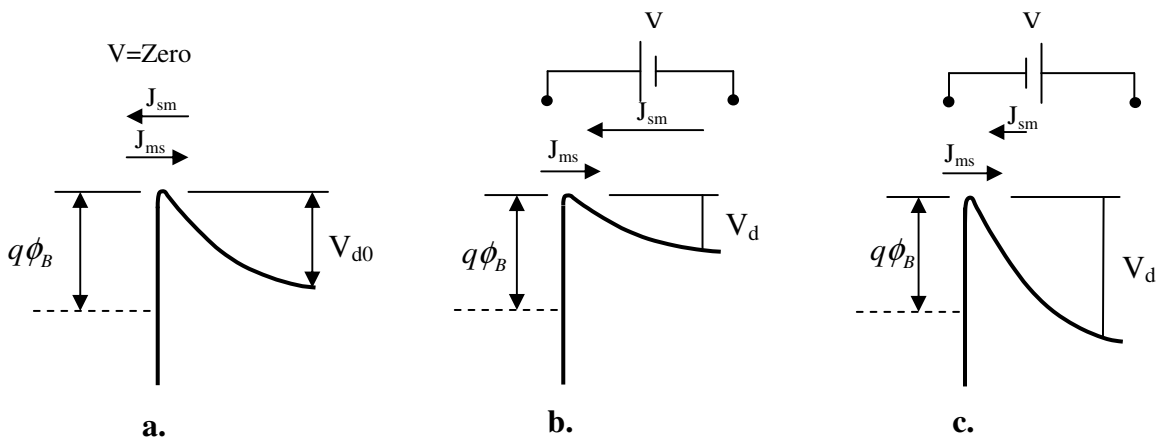


Figura 3.4 – Componentes da densidade de corrente na barreira Schottky. **a.** quando a tensão aplicada é zero. **b.** quando polarizado diretamente. **c.** quando polarizado reversamente.

3.3 – Processos de Transporte de Corrente por uma barreira

São cinco os principais processos de transporte de carga em uma junção metal-semiconductor, os quais são mostrados na figura 3.5.

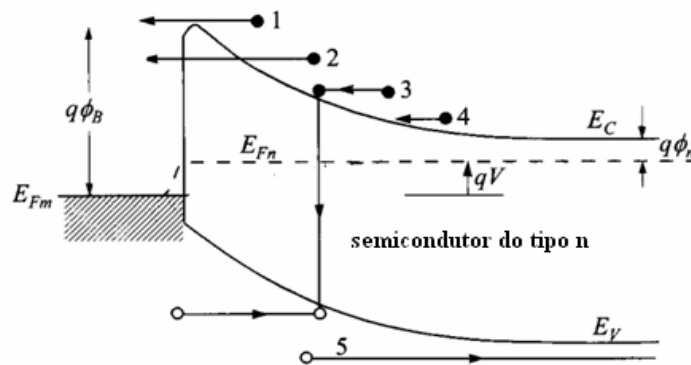


Figura 3.5 - Principais processos de transporte de carga em uma junção metal-semiconductor.

- (1) Emissão de elétrons do semiconductor sobre a barreira de potencial no metal;
- (2) Tunelamento quântico de elétrons através da barreira;
- (3) Recombinação na região de espaço de carga;
- (4) Difusão de elétrons na região de depleção;
- (5) Buracos injetados do metal que difundem no semiconductor

Existem teorias que descrevem esses processos de transporte de cargas na junção metal-semiconductor, uma delas é a teoria da emissão termoiônica que descreve bem o processo de transporte (1), no qual elétrons são transportados do semiconductor sobre a barreira de potencial no metal. Para semicondutores altamente dopados o modelamento por tunelamento descreve adequadamente o comportamento da junção. No caso de semicondutores fracamente dopados é aplicado a teoria de difusão⁵⁰.

3.3.1 - Teoria da Emissão Termoiônica

Para essa teoria as seguintes suposições são consideradas⁴⁵:

- (1) Que a altura da barreira é muito maior do que $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura;
- (2) O equilíbrio térmico é estabelecido no plano da emissão;
- (3) O equilíbrio térmico não é afetado pela existência do fluxo de corrente, supondo dois fluxos de corrente, um do metal para o semiconductor e outro do semiconductor para o metal.

Com essas suposições, a forma da barreira torna-se irrelevante e o fluxo de corrente depende somente da altura da barreira. A densidade de corrente do semiconductor para o metal, J_{sm} , é dada pela concentração de elétrons com energia suficiente para superar a barreira de potencial.

$$J_{sm} = \int_{E_{Fn} + q\phi_B}^{\infty} q v_x dn \quad (3.2)$$

Sendo, $E_{Fn} + q\phi_B$ a energia mínima requerida para a emissão termoiônica no metal, v_x a velocidade dos portadores e dn a densidade de portadores dada por:

$$dn = N(E)F(E)dE$$

$$dn \approx \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \exp\left(-\frac{E - E_c + q\phi_n}{k_B T}\right) dE \quad (3.3)$$

Sendo $N(E)$ a densidade de estados, $F(E)$ a função de distribuição, m^* a massa efetiva do elétron, h constante de Planck e $q\phi_n$ a diferença de energia entre a energia da banda de condução, E_c , e o nível de Fermi.

Se postulado que toda a energia dos elétrons na banda de condução é energia cinética, então:

$$E - E_c = \frac{1}{2} m^* v^2 \quad (3.4)$$

$$dE = m^* v dv \quad (3.5)$$

Substituindo (3.4), (3.5), na equação (3.3), obtemos:

$$dn \approx 2 \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T}\right) (4\pi v^2 dv) \quad (3.6)$$

A equação (3.6) fornece o número de elétrons por unidade de volume que tem velocidade entre v e $v + dv$ distribuídas em todas as direções:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (3.7)$$

Usando a relação $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ e a equação (3.6) e (3.7) obtemos:

$$J_{sm} = 2q \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \int_{v_{ox}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_z^2}{2k_B T}\right) dv_z$$

$$J_{sm} = \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m^* v_{0x}^2}{2k_B T}\right) \quad (3.8)$$

Sendo a velocidade mínima necessária para transpor a barreira igual v_{0x} , tem-se que:

$$\frac{1}{2} m^* v_{0x}^2 = q(V_{d0} - V) \quad (3.9)$$

Onde V_{d0} é o potencial de contato ou difusão para voltagem igual a zero.

Substituindo (3.9) em (3.8) obtemos:

$$J_{sm} = \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{q(V_{d0} - V)}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

Pode-se reescrever a equação (3.10) da seguinte forma:

$$J_{sm} = \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q(\phi_n + V_{d0})}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

Como já foi visto, o potencial de contato é $qV_{d0} = q\phi_m - q\phi_s$, sendo que $q\phi_s = q(\phi_n + \chi_s)$, logo se obtém:

$$qV_{d0} = q\phi_m - q(\phi_n + \chi_s) \quad (3.12)$$

A equação (3.12) pode ser reescrita:

$$qV_{d0} + q\phi_n = q\phi_m - q\chi_s \quad (3.13)$$

Lembrando que $q\phi_B = q(\phi_m - \chi_s)$, equação 3.1, obtém-se:

$$qV_{d0} + q\phi_n = q\phi_B \quad (3.14)$$

Assim, a equação (3.11) pode ser escrita em função da altura da barreira e da voltagem aplicada:

$$J_{sm} = \left(\frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

Como $\left(\frac{4\pi q m^* k_B^2}{h^3} \right) = A^*$, logo a equação (3.15) pode ser reescrita:

$$J_{sm} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (3.16)$$

Sendo A^* a constante de Richardson efetiva para a emissão termoiônica.

Temos uma segunda densidade de corrente que flui do metal para o semicondutor, J_{ms} e como a altura da barreira permanece a mesma para elétrons se movendo nesse sentido, essa densidade de corrente não é modificada quando aplicada uma tensão. Dessa forma o valor da corrente J_{ms} deve ser igual ao valor da corrente do semicondutor para o metal J_{sm} quando $V = 0$, ou seja, quando o equilíbrio térmico prevalece.

$$J_{ms} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

Fazendo a soma da equação (3.16) e (3.17) obtemos a densidade de corrente total:

$$J = \left[A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \right] \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (3.18)$$

A equação (3.18) relaciona a corrente e a voltagem para a emissão termoiônica, e indica que a altura da barreira é independente da polarização, embora existam várias razões pelas quais a altura da barreira possa depender do campo elétrico na região de depleção e, portanto da polarização aplicada. Mesmo quando tem-se um contato perfeito sem camada interfacial, ocorre abaixamento na altura da barreira devido a força da carga imagem e a aplicação de campo elétrico⁴⁹. Esse fenômeno de abaixamento é denominado de “efeito Schottky”,⁵¹.

3.3.2- Emissão Schottky

A emissão Schottky⁴⁵ leva em conta o efeito Schottky, que é um processo similar ao da emissão Termiônica, no qual o transporte de carga ocorre sobre a barreira, mas agora levando em consideração o abaixamento da barreira causada pela combinação dos efeitos da carga imagem e campo elétrico.

Do princípio da carga imagem sabemos que quando um elétron está próximo a um plano metálico, com uma distância x do plano, uma carga positiva será induzida na superfície do metal. Logo existe uma força de atração entre o elétron e a carga positiva induzida na superfície do metal, essa força é equivalente a força que existiria entre o elétron e uma carga positiva igual, colocada em $-x$. A carga positiva induzida é denominada como carga imagem⁴⁵. Assim, um elétron colocado a distância x da superfície do metal experimenta uma força atrativa dada por^{51, 52}:

$$F_e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_{se}(2x)^2} = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x^2} \quad (3.19)$$

Sendo ϵ_{se} a permissividade do semicondutor.

Integrando a força com relação a distância obtém-se a energia potencial do elétron, que é:

$$E_p = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} \quad (3.20)$$

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

$$q\phi_{Bi} = q\phi_m - q\chi_s - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} \quad (3.21)$$

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

$$q\phi_{Bi} = q\phi_m - q\chi_s - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} - qFx \quad (3.22)$$

A equação (3.22) tem um máximo em:

$$x_m = \left(\frac{q}{16\pi\epsilon_{se}F} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

Logo, tomando $q\phi_{Bi}(x_m)$ se obtém a altura da barreira considerando os efeitos da carga imagem e do campo elétrico. Fazendo então a diferença entre a altura da barreira $q\phi_B$, onde não são considerados esses efeitos, com $q\phi_{Bi}(x_m)$, pode-se determinar o abaixamento da barreira $q\Delta\phi_B$, que ocorre devido a interação do campo aplicado com o potencial da carga imagem.

$$q\Delta\phi_B = q\phi_B - q\phi_{Bi}(x_m) \quad (3.24)$$

A equação (3.24) resulta em:

$$q\Delta\phi_B = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} F^{1/2} \quad (3.25)$$

Considerando $\left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} = \beta_s$, coeficiente de Schottky, a equação (3.25) se torna:

$$q\Delta\phi_B = \beta_s F^{1/2} \quad (3.26)$$

Dessa forma a altura da barreira passa a ser:

$$\begin{aligned} q\phi_{Bi} &= q\phi_B - q\Delta\phi_B \\ q\phi_{Bi} &= q\phi_B - \beta_s F^{1/2} \end{aligned} \quad (3.27)$$

A equação da emissão Termoiônica de Richardson (saturada), é dada por⁵²:

$$J = A * T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (3.28)$$

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

Levando em consideração o abaixamento da barreira, a equação (3.28) se torna:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta_s F^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (3.29)$$

A equação (3.29) é a equação de Richardson-Schottky.

A emissão Schottky é considerada como um mecanismo de condução limitada e ocorre em baixas voltagens⁵³.

Na figura 3.6 podemos ver o efeito do abaixamento da barreira, que ocorre devido aos efeitos combinados do campo elétrico e carga imagem.

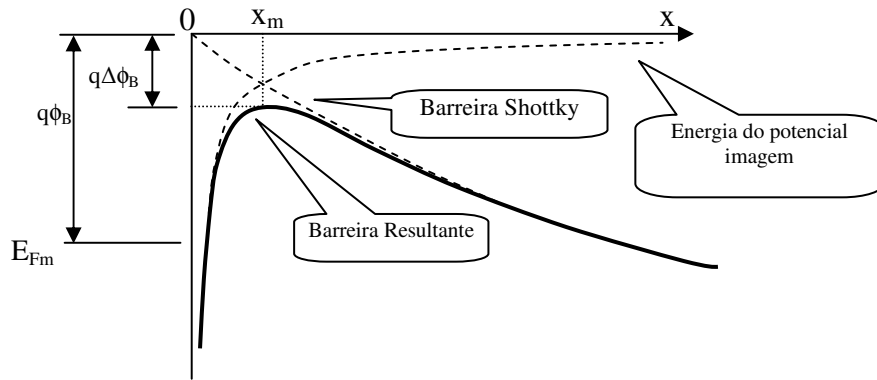


Figura 3.6 – Abaixamento da barreira devido ao efeito Schottky.

3.3.3 - Emissão Poole-Frenkel

O efeito Poole-Frenkel é algumas vezes chamado de efeito Schottky interno, pelo fato do efeito do mecanismo ser dependente do campo elétrico e excitação térmica de portadores positivos ou negativos aprisionados em armadilhas. Neste modelo o campo elétrico aplicado é responsável pelo abaixamento da barreira de potencial para elétrons aprisionados favorecendo com isso, a soltura desses por ativação térmica. A grande diferença entre a emissão Schottky e a emissão por Poole-Frenkel é que neste último as cargas positivas estão fixas nos centros de aprisionamentos, enquanto para a emissão Schottky a carga positiva, que é a carga imagem, é uma carga que pode mover-se livremente na barreira. Esta diferença confere a emissão por Poole-Frenkel um efeito duas vezes maior ao obtido pela emissão Schottky. O efeito do campo aplicado e o abaixamento da barreira de potencial para um elétron armadilhado no

modelo de Poole-Frenkel em uma dimensão está esquematizado na figura 3.7⁵¹. A emissão por Poole-Frenkel predomina quando altos campos elétricos são aplicados⁵³.

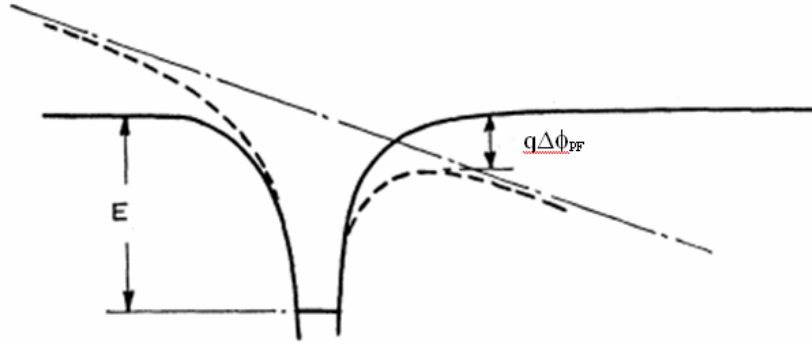


Figura 3.7 - Abaixamento da barreira devido ao efeito Poole-Frenkel.

O abaixamento da barreira devido ao efeito Poole-Frenkel é dado por⁵¹:

$$q\Delta\phi_{PF} = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} F^{1/2} \quad (3.30)$$

Considerando $\left(\frac{q^3}{\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} = \beta_{PF}$, a equação (3.30) pode ser reescrita como:

$$q\Delta\phi_{PF} = \beta_{PF} F^{1/2} \quad (3.31)$$

β_{PF} é conhecido com coeficiente de Poole-Frenkel

Comparando a equação (3.25) e (3.30), que prevêm o valor do abaixamento da barreira para o efeito Schottky e Poole-Frenkel, respectivamente, verifica-se que a relação entre os abaixamentos da barreira para os dois efeitos é dada por: $q\Delta\phi_{PF} = 2q\Delta\phi_B$. Como $F^{1/2}$ é comum para ambos os abaixamentos, temos que $\beta_{PF} = 2\beta_s$ ⁵¹.

Na emissão Poole-Frenkel a densidade de corrente em função do campo elétrico é dada por⁵².

$$J = J_{0PF} \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2}}{k_B T} \right) \quad (3.32)$$

Sendo J_{0PF} a densidade de corrente para campo baixo. Seu valor pode ser encontrado extrapolando o gráfico $\ln(J)$ versus $F^{1/2}$ para $F = 0$.

Quando desenvolvido por Frenkel o efeito da atenuação de barreiras ocasionado por um campo elétrico externo era para explicar a atenuação das barreiras de potencial no volume do material. Contudo, tal efeito é observado em interfaces e sua expressão matemática é deduzida sob as mesmas condições físicas, o que resulta em uma expressão com mesma forma funcional. Desta forma o termo emissão Poole-Frenkel vem sendo usado para a atenuação de barreiras nas interfaces, mesmo não tendo sido desenvolvido para interfaces¹⁶.

3.3.4 – Método de medida de altura de barreira a partir da característica densidade de corrente x voltagem (J x V)

Os diodos Schottky feitos a partir de semicondutores de alta mobilidade possuem característica JxV dada pela Teoria da Emissão Termoiônica⁴⁹, desde que a polarização direta não seja muito alta. De acordo com esta teoria, como foi visto na seção 3.3.1, temos:

$$J = J_0 \{ \exp(qV / k_B T) - 1 \} \quad (3.33)$$

onde

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp \{ - q(\phi_B - \Delta\phi_B) / k_B T \} \quad (3.34)$$

Na equação 3.34 $q(\phi_B - \Delta\phi_B)$ é altura efetiva da barreira, $q\phi_e$, e A^{**} , é a constante de Richardson modificada. Essa constante leva agora em conta a massa efetiva dos elétrons, reflexão dos elétrons e espalhamento por fônons. Apesar dessas considerações, os valores de A^* e A^{**} são em geral considerados os mesmo para os casos práticos, pois estes tem pouca influência nos resultados finais obtidos quando se emprega a equação 3.33.

Na verdade a equação ideal 3.33 nunca é satisfeita, mas a equação modificada 3.35 satisfaz muitos casos reais.

$$J = J_0 \exp(qV / \eta k_B T) \{ 1 - \exp(-qV / k_B T) \} \quad (3.35)$$

A constante η é chamada de fator idealizado, ele pode depender da temperatura e é aproximadamente independente de V. Seu valor é maior que a unidade.

Para valores de V maiores que $3k_B T/q$ a equação 3.35 pode ser escrita em uma forma mais simples, como segue:

$$J = J_0 \exp(qV / \eta k_B T) \quad (3.36)$$

Sendo η dado pela expressão 3.37, q carga eletrônica, V a voltagem aplicada, T a temperatura e J_0 é a densidade de corrente de saturação. Da inclinação da curva $\ln(J) \times V$ é possível determinar o valor de η .

$$\eta = \frac{q}{k_B T} \frac{dV}{d(\ln J)} \quad (3.37)$$

Assim, plotando-se $\ln J \times V$ para polarização direta deve-se obter uma linha reta, exceto para a região onde $V < 3k_B T/q$.

Para se obter o valor de J_0 , extrapolamos a reta obtida com o gráfico $\ln J \times V$ para a tensão zero. A altura da barreira pode ser obtida da equação 3.38⁴⁵:

$$q\phi_B = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{J_0} \right) \quad (3.38)$$

Um fato importante a se destacar é que o valor da altura da barreira $q\phi_B$ não é muito sensível a escolha de A^{**} , em temperatura ambiente. Um aumento de 100% em A^{**} causará um aumento de somente 0,018 V em ϕ_B ⁴⁵.

Quando se tem a aplicação de uma alta corrente direta, a diferença de potencial associada a resistência série R_s , da região neutra do semiconductor (entre a região de depleção e o contato ôhmico), faz com que a voltagem aplicada na região de depleção seja menor do que a aplicada aos terminais do diodo⁴⁹. Desta forma, J passa a ser proporcional a $\exp\{q(V - IR_s)/k_B T\} - 1$, sendo I a corrente através do diodo. No gráfico $\ln I \times V$ observamos um desvio ΔV do gráfico em relação ao prolongamento da reta para tensões maiores, esse desvio é mostrado na figura 3.8.

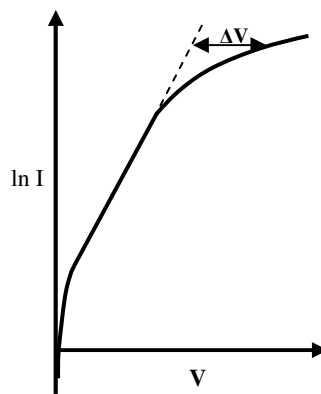


Figura 3.8 – Desvio na curva $\ln I \times V$

Para se obter o valor da resistência série R_s existem duas formas: A primeira consiste de um método mais direto, no qual é aplicado uma voltagem suficientemente alta (maior que $q\phi_B$) de forma que as bandas do semiconductor se tornem planas. Neste caso, a região de depleção irá desaparecer e a resistência da barreira será desprezível comparada com R_s . Assim, a medida de I e V conduz diretamente ao valor de R_s . A segunda usa a curva $\ln I \times V$. Para altos valores de polarização direta, ocorre um deslocamento horizontal ΔV entre a curva real e a linha extrapolada da região linear (figura 3.8), fornecendo a queda de voltagem IR_s na região neutra. Plotando $\Delta V \times I$ o valor R_s pode ser determinado.

3.4 - Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de Impedância é um método poderoso para caracterizar as propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos condutores. Esse método pode ser usado em qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semiconductor, misturas de eletrônico-iônico e mesmo em dielétricos⁵⁴.

Essa técnica baseia-se na aplicação um campo elétrico ou potencial oscilante com o tempo, entre duas faces paralelas de uma amostra nas quais são depositadas eletrodos, e no estudo dos mecanismos de polarização associados ao material. Em relação ao estudo dos mecanismos de polarização, os tempos de relaxação dos movimentos das partículas microscópicas (moléculas, íons, átomos, elétrons) que constituem o material, são obtidos através das propriedades complexas (impedância, condutividade, etc) como função da frequência (ω) de um campo elétrico aplicado⁵⁵.

O estímulo elétrico mais usado nessa técnica é a tensão alternada do tipo senoidal medindo-se, como resposta a esse estímulo, as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. Como resultado dessa medida se obtém o espectro de impedância que é composto pelos gráficos da parte real e da parte imaginária em função da frequência para o dispositivo ou material de interesse confinado entre os dois eletrodos. Com o espectro de impedância pode-se obter parâmetros que podem ser divididos geralmente em duas categorias: a primeira inclui os parâmetros que são pertinentes ao material, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas; a segunda inclui os parâmetros que são pertinentes a interface entre o material e o eletrodo, como a capacitância da região interfacial, o coeficiente de difusão, a injeção e acumulação de cargas⁵⁶.

Para um potencial aplicado entre as duas faces paralelas da amostra do tipo:

$$V = V_m \exp(j\omega t) \quad (3.39)$$

Obtém-se como corrente-resposta:

$$I = I_m \exp(j\omega t + \theta) \quad (3.40)$$

Sendo que V_m e I_m são as amplitudes máximas da tensão e corrente alternadas, respectivamente, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ e θ é a diferença de fase entre o sinal aplicado (potencial) e sinal de resposta (corrente). Quando se tem um comportamento puramente resistivo a diferença de fase é zero⁵⁴.

O potencial aplicado pode ser escrito em forma de um fasor:

$$V = V' + jV'' \quad (3.41)$$

Por sua vez, a corrente pode ser escrita da forma:

$$I = I' + jI'' \quad (3.42)$$

Sendo a impedância complexa total dada pela razão entre o fasor tensão e o fasor corrente, temos:

$$Z^* = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} \quad (3.43)$$

Logo quando aplicada a tensão alternada, quanto maior for a dificuldade de um sistema a passagem da corrente, maior será sua impedância⁵⁷.

A análise dos dados resultantes de medidas de espectroscopia de impedância pode ser realizada empregando-se circuitos elétricos equivalentes que simulam o sistema físico real.

Essa associação facilita o entendimento dos processos de condução e de polarização elétrica que ocorrem durante a aplicação de um campo elétrico alternado⁵⁸.

Para fazer este tipo de associação, ajustamos as curvas de impedância do circuito equivalente as medidas de impedâncias experimentais, com esse ajuste conseguimos obter os valores dos componentes do circuito.

Nas análises das medidas de impedância usando circuitos equivalentes, costuma-se combinar resistores e capacitores, como ocorre no circuito RC, no qual resistor e capacitor são ligados em série e/ou paralelo¹⁶.

Para avaliar principalmente a relaxação dielétrica dos materiais existem alguns modelos e equações. O modelo mais simples é o modelo de Debye¹⁶ que descreve um único tempo de relaxação para os dipolos elétricos.

O modelo de Debye pode ser resumido pela equação 3.44:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (3.44)$$

Da equação 3.44 podemos definir uma parte real e uma parte imaginária da impedância do circuito:

$$Z'(\omega) = \text{Re}[Z^*(\omega)] = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.45)$$

$$Z''(\omega) = -\text{Im}[Z^*(\omega)] = \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega RC)^2} \quad (3.46)$$

Para esse modelo temos uma única frequência característica, essa frequência ocorre quando $Z'(\omega_c) = Z''(\omega_c)$, e é dada por:

$$\omega_c = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau_c} \quad (3.47)$$

Sendo τ_c é o tempo de relaxação do sistema.

Na figura 3.9 podemos observar a existência da frequência característica ω_c .

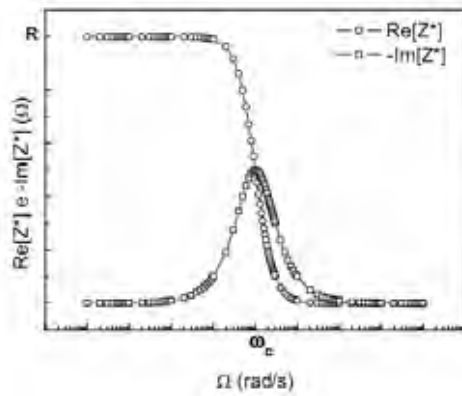


Figura 3.9 - Espectro de impedância mostrando a frequência característica.

No entanto, existem resultados experimentais que não podem ser explicados pelo modelo de Debye. Para explicar alguns desses resultados Cole-Cole⁵⁹ modificou a equação de Debye, acrescentando o expoente $(1 - \alpha)$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$). Onde α é o parâmetro de desordem de Cole-Cole. Fazendo α igual a zero obtém-se novamente a equação de Debye. O modelo de Cole-Cole está embasado em uma distribuição simétrica de tempos de relaxação. A expressão para a impedância complexa de um sistema com uma distribuição simétrica de tempos de relaxação é dada por:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega RC)^{(1-\alpha)}} \quad (3.48)$$

A distribuição simétrica dos tempos relaxação para o modelo de Cole-Cole pode ser vista na figura 3.10, onde se pode observar que para maiores valores de α as curvas para a distribuição de tempos de relaxação são mais largas. Como previsto pela equação 3.49⁶⁰.

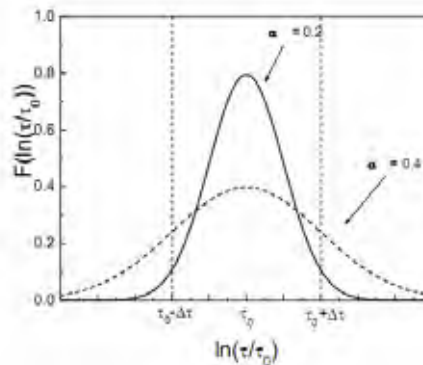


Figura 3.10 – Distribuição simétrica de tempos de relaxação.

A função de distribuição dos tempos de relaxação é dada pela equação 3.49⁶¹.

$$F(\ln(\tau/\tau_0)) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \pi \alpha}{\cosh\{(1-\alpha)\ln(\tau/\tau_0)\} - \cos \alpha \pi} \quad (3.49)$$

3.4.1 – Método de medida de altura de barreira usando medidas de espectroscopia de impedância

Usando a equação de Arrhenius⁶² é possível obter a relação entre a resistência e a temperatura, a qual é dada por um parâmetro denominado de energia de ativação (E_a). A forma mais usual dessa equação leva em consideração a condutividade (g), ou seja,

$$g = g_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.50)$$

Sendo g_0 uma constante denominada condutividade elétrica quando $T \rightarrow \infty$, E_a a energia de ativação para um processo ativado termicamente, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

A equação 3.50 pode ser reescrita em função da resistência elétrica, ficando da seguinte forma:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.51)$$

Quando aplicamos a função $\ln$ de ambos os lados, obtemos que:

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln\left(\frac{1}{R_0}\right) - \frac{E_a}{k_B T} \quad (3.52)$$

Fazendo um gráfico $\ln\left(\frac{1}{R}\right) \times \frac{1}{T}$, que é denominado de diagrama de Arrhenius, a inclinação da reta fornece o valor da energia de ativação do processo (E_a).

Quando é feito o diagrama de Arrhenius para o caso de baixos campos, é possível considerar que não há abaixamento da barreira⁶³, logo a energia de ativação pode ser

considerada igual a altura da barreira, pois a energia de ativação é a energia mínima necessária para o portador sobrepor a barreira.

CAPÍTULO 4

4. Procedimentos Experimentais

4.1 – Síntese Química da POMA de Baixo Peso Molecular

Quando se começou a sintetizar polímeros condutores, isso depois da descoberta do poliacetileno em 1977, os primeiros materiais apresentaram problemas que prejudicavam a formação de filmes, como baixa resistência mecânica, baixa massa molar e difícil processabilidade⁶⁴. Posteriormente, foram feitos aperfeiçoamentos nos processos de síntese a fim de melhorar essas características. Um processo de síntese que é comumente usado, na síntese química da PANI⁶⁵ é o processo em que se usa um agente oxidante para promover a polimerização da anilina. Com esse processo é possível produzir um polímero com boa capacidade de formação de filme e boas estabilidades térmica e química.

Por ser a POMA um derivado da PANI emprega-se em sua produção o mesmo processo de síntese, ou seja, usando um agente oxidante para promover a polimerização. Esse processo, empregado neste trabalho, é realizado em quatro etapas, como segue.

Na primeira etapa o monômero da ortoanisidina, com pureza 99% fabricada pela Sigma-Aldrich, foi purificado pelo método da destilação fracionada com a finalidade de eliminar todas as substâncias oxidadas.

Na segunda etapa, etapa de polimerização, em um primeiro béquer diluiu-se 11,52 g de Persulfato de Amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) (agente oxidante) em 200 ml de solução de HCl 1M. Em um segundo béquer 28 ml de ortoanisidina (previamente destilada) é dissolvido em 300ml de HCl 1M. A razão molar de monômero por oxidante foi de 4:1. Os dois béqueres são colocados em recipientes com gelo até a temperatura estabilizar em torno de 0 °C. Após a estabilização da temperatura, é misturado o conteúdo do primeiro béquer, que contém o agente oxidante, ao conteúdo do segundo béquer que contém a ortoanisidina, essa mistura deve ser realizada lentamente. A mistura final é deixada sob agitação a temperatura constante de 0 °C por pelo menos 4 horas.

Após aproximadamente 4 horas, inicia-se a terceira etapa da síntese. Nesta etapa filtra-se a vácuo a solução resultante, usando um funil de Büchner. Em seguida o material resultante da polimerização é lavado, ainda no funil Büchner, com 1L de solução de HCl 1M e depois com acetona, até que o filtrado apresente uma coloração praticamente incolor.

Nesta etapa da síntese é realizada ainda a desdopagem. Neste, o pó resultante do processo anterior é acrescentado em 1000 mL de solução básica de NH_4OH 0,1 M e deixado sob agitação por 16 horas a temperatura ambiente. Depois desse tempo mede-se o pH, que deve estar em torno de 10. Caso o pH seja menor do que 10, repete-se o processo de desdopagem por mais algumas horas.

Iniciando-se a quarta e última etapa, filtra-se a vácuo a mistura resultante da terceira etapa usando um funil de Büchner. O pó resultante, após a filtragem, é lavado com acetona, ainda no funil de Büchner, até o filtrado ficar praticamente incolor. Por fim, o material resultante é removido do funil, colocado numa placa de petri e deixado sob secagem á vácuo pelo período mínimo de 24 horas.

4.2 - Preparação das Amostras

4.2.1 - Dopagem máxima do polímero condutor POMA

A principal distinção entre os polímeros convencionais e os condutores está no conceito de dopagem. Durante o processo de dopagem um polímero que apresenta um baixo valor de condutividade, tipicamente de materiais isolantes (de 10^{-8} a 10^{-3} S/m), é convertido a um material que possui condutividade próxima a de um metal (10^2 a 10^6 S/m). Na PANI e seu derivado como a POMA, sua dopagem ocorre por meio protonação. Neste trabalho empregou-se a POMA com dopagem máxima para a confecção do compósito.

Para se determinar a quantidade de ácido necessário para a dopagem da POMA se utiliza a massa molar média da unidade repetitiva da POMA, que é de 123 g/mol. Considerando que para cada quatro unidades repetitivas somente duas serão protonadas, desta forma o número de mols de TSA necessário para a dopagem máxima da POMA é metade do número de mols de POMA. O ácido p-tolueno sulfônico (TSA) possui massa molar 190,22 g/mol. Fazendo a razão entre as massas de TSA e POMA ($M_{\text{TSA}}/M_{\text{POMA}}$) se obtém o valor de aproximadamente 0,77, portanto para ocorrer a dopagem máxima deve-se acrescentar a massa de POMA uma massa de TSA igual a 77% da M_{POMA} . A escolha do ácido TSA se deve ao fato deste apresentar a vantagem de tornar a POMA solúvel em solventes, como m-cresol, DMF (N,N-dimetilformamida) e NMP (N-metil-2-pirrolidona), enquanto que quando dopada com HCl ela é solúvel somente em m-cresol e levemente solúvel em DMF¹².

4.2.2- Preparação da Blenda

Após a síntese da POMA, que se apresenta na forma de pó, ela é peneirada para se ter um controle granulométrico usando-se consecutivamente três peneiras, malha mesh 100 – abertura 150 μm , malha mesh 170 – abertura 90 μm e malha mesh 400 – abertura 38 μm . A POMA é utilizada na confecção das blendas somente após esse controle granulométrico.

O primeiro passo para a preparação das blendas é dissolver em um primeiro béquer a POMA, usando como solvente o 1- metil 2- pirrolidona (NMP), P.A., marca Synth. A concentração usada foi de 0,04 g/ml. Em um segundo béquer dissolveu-se o P(VDF-TrFE) 70/30 com uma concentração de 0,25 g/ml também no NMP. Para ambos os polímeros a dissolução é feita à temperatura ambiente sob agitação constante. O tempo para a dissolução é de 24 horas, depois desse tempo é feita a dopagem máxima da POMA usando o TSA, P.A. marca Vetek, código 000341 07. Após 4 horas de acrescentar o TSA na POMA, é iniciada a formação da blenda. Para tanto, acrescenta-se a solução de POMA dopada à solução de P(VDF+TrFE). Depois da mistura das soluções dos dois polímeros, a solução resultante é mantida sob agitação constante a temperatura ambiente.

O tempo de formação da blenda é de 24 horas, e a proporção em massa de cada polímero é de 25% de POMA e 75% de P(VDF-TrFE)⁶⁶. Para uma blenda polimérica a condutividade depende fundamentalmente do grau de dopagem do polímero condutor e da proporção em massa desse polímero³¹. A proporção 25% de POMA e 75% de P(VDF-TrFE) é a proporção a partir da qual a condutividade final da blenda pouco se altera quando se aumenta a proporção da POMA na blenda.

4.2.3 - Preparação do Compósito

Para formar o compósito é acrescentado a blenda POMA/P(VDF-TrFE) uma fase inorgânica micro-particulada, o Silicato de Zinco dopado com Manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) obtido da Sigma-Aldrich, código Z-4500 . Esse silicato é um pó branco em seu estado natural, eletricamente isolante, com partículas de forma irregular e de tamanho entre 0,2 e 7 μm . Antes de ser acrescentado a blenda o $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ é deixado durante 24 horas na estufa com exaustão sob a temperatura de 60°C, para que seja eliminada a umidade do material. Depois de acrescentadas as micro-partículas à mistura da blenda, a mistura é deixada sob agitação magnética em temperatura ambiente durante 24 horas. Passado aproximadamente 1 hora depois de se acrescentar a micro-partícula a mistura é colocada em um banho de ultra-

som, marca unique modelo USC1450, por 1 hora, com o objetivo de que as micro partículas se desagreguem, e desta forma tenha uma maior uniformidade em sua distribuição na amostra. Para a formação do compósito, várias proporções entre os constituintes foram testadas³¹. A que se apresentou mais adequada para a construção dos dispositivos, ou seja, com melhores propriedades morfológicas e elétricas foi a 25/75/80, que corresponde a uma blenda com 25%, de POMA, 75% de P(VDF-TrFE) e adicionado a esta, 80% de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ (porcentagens em massa). É interessante destacar, neste ponto, que a densidade do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ é quatro vezes maior que ($\rho = 4.1 \text{ g/cm}^3$) a densidade da blenda. Assim, a adição de 80% em massa deste material representa um volume muito inferior ao ocupado pela blenda dos polímeros, ou seja, as micro partículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ficam completamente dispersas na blenda polimérica em solução. Como a blenda em solução apresenta um estado bastante viscoso, o produto final formado é um colóide, onde as micro partículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ estão dispersas.

4.2.4 - Construção do dispositivo

Após a preparação do compósito na forma de colóide, este é depositado por “*drop casting*” sobre um substrato de Óxido de estanho dopado com Flúor (FTO). A quantidade de solução coloidal colocada sobre o substrato é $100 \mu\text{l/cm}^2$ que resulta, após a remoção do solvente, em filmes de aproximadamente $100 \mu\text{m}$. A remoção do solvente é feita em uma estufa com exaustão, marca Fanem modelo 315SE, na temperatura de 50°C , durante 42 horas.

A última etapa na construção do dispositivo consiste na evaporação de um eletrodo metálico sobre o filme do compósito. Para isso, emprega-se uma evaporadora de metais, modelo Auto 306 Coater do fabricante BOC EDWARDS. Neste trabalho foram usados os eletrodos metálicos de Al e Au com área de aproximadamente $1,1 \text{ cm}^2$ e espessura de aproximadamente 100 nm . A figura 4.1 mostra a arquitetura do dispositivo utilizada neste estudo.

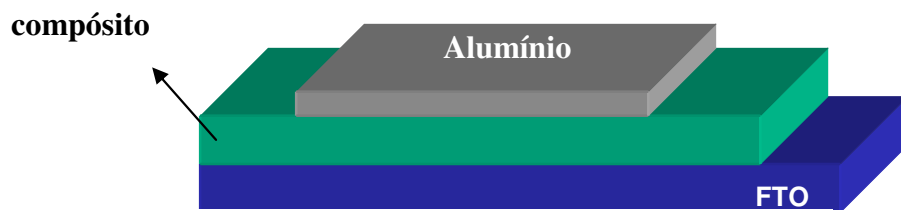


Figura 4.1 - Esquema do dispositivo após a formação do filme do compósito híbrido e posterior evaporação do eletrodo metálico.

4.3 - Medidas e equipamentos utilizados para a caracterização dos dispositivos

Para caracterização morfológica das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) fabricado pela *ZEISS* modelo DSM 940 pertencente ao NAP/MEPA (Núcleo de Apoio à Pesquisa/ Microscopia Eletrônica Aplicada à Pesquisa Agropecuária) da ESALQ/ USP.

A caracterização elétrica e óptica dos dispositivos foram realizadas no interior de um criostato que, conectado a uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio, fabricada pela *Edwards*, modelo RV3, confere ao sistema um pressão de trabalho da ordem de 10^{-3} Torr.

Para a caracterização elétrica dos dispositivos foi usada uma fonte digital de tensão DC, marca *Keithley*, modelo 2410 tensão 0-1100 V corrente 0-20 mA.

Para as medidas de eletroluminescência com excitação AC, foi utilizado um transformador de voltagem (Variac), modelo ATV-215-M, da empresa *Sociedade Técnica Paulista - STP*, na frequência de 60Hz e a tensão entre 0 a 140 V_{rms} aproximadamente. Para essas medidas o variac foi ligado em série com um multímetro digital da marca *Keithley*, modelo 2001, com o qual se mede a corrente do circuito. Um outro multímetro digital, marca *Mastech* modelo MS8230B, foi ligado em paralelo com a amostra para medir voltagem aplicada sobre a mesma. Um esquema na figura 4.2 ilustra como é essa montagem experimental.

Na medida da intensidade luminosa foi empregado um fotodiodo da companhia *United Detector*, modelo UDT UV100. As características interessantes deste fotodiodo são a sua alta sensibilidade e linearidade da resposta de corrente com a intensidade luz incidente, para a região do visível. As medidas de corrente do fotodiodo foram realizadas com um eletrômetro modelo 6517A, fabricado pela *Keithley*. A figura 4.3 ilustra um esquema da montagem experimental para essa medida.

Para obter o espectro da luz emitida pelos dispositivos utilizou-se um espectrômetro fabricado pela *Ocean Optics*, modelo HR 4000. Este é conectado ao computador e com o uso de um programa fornecido pelo fabricante foram realizadas as medidas do espectro de emissão.

Nas medidas de espectroscopia de impedância utilizou-se um Impedancímetro *Solartron*, Modelo 1260 Impedance/Gain Phase Analyser. A amplitude da voltagem aplicada foi de 1,0 V_{RMS}. A temperatura foi variada usando um criostato de ciclo fechado de He fabricado pela *Jannys Cryogenics* e um compressor de He (*APD Instruments*). Para o controle

da temperatura foi usado um controlador de temperatura modelo 9600-1 da *Scientific Instruments*.

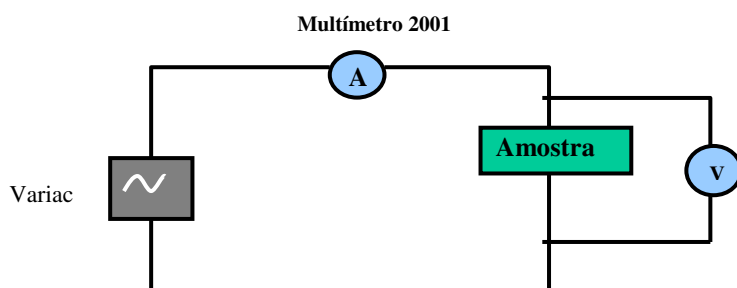


Figura 4.2 – Esquema da montagem experimental utilizada para medida AC da intensidade luminosa.

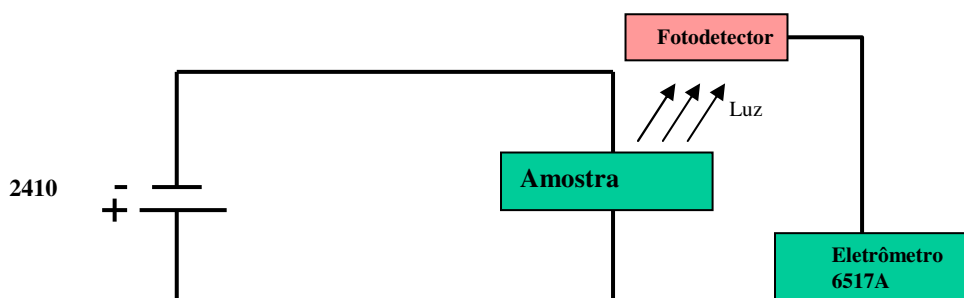


Figura 4.3 - Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC da intensidade luminosa.

CAPÍTULO 5

5. Resultados

5.1 - Caracterização Morfológica

Na figura 5.1a e b são mostradas as micrografias do filme de P(VDF-TrFE) superfície superior e inferior respectivamente, nelas é possível notar a formação de estruturas esféricas em ambas as superfícies, essas estruturas esféricas são características da formação do filme de P(VDF-TrFE), sendo denominadas esferolitos. Na micrografia da superfície superior, figura 5.1a, é observada a formação de esferolitos com dimensão de aproximadamente $1,6\ \mu\text{m}$, enquanto que na superfície inferior, figura 5.1b é observada a formação de esferolitos maiores com dimensão de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$.

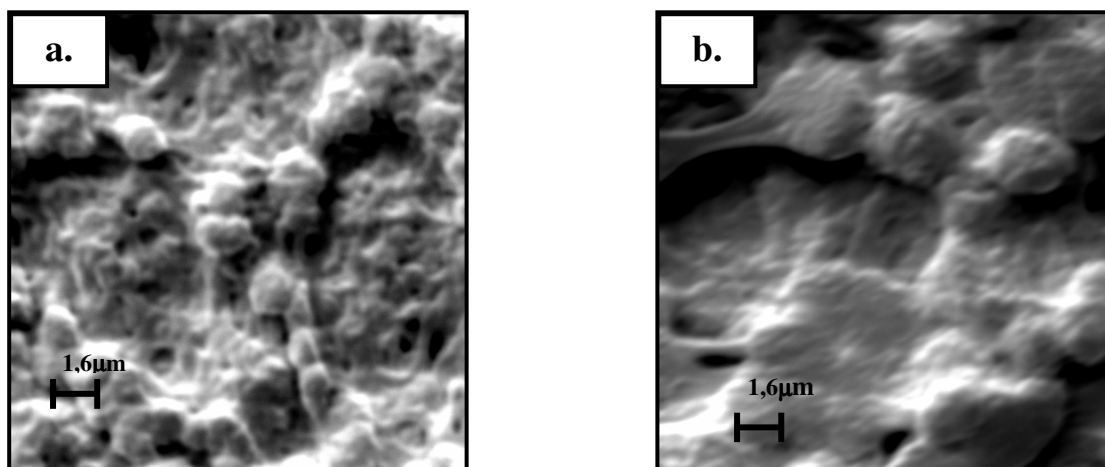


Figura 5.1 – Micrografias do filme de P(VDF-TrFE) com aumento de 5000x. **a.** superfície superior. **b.** superfície inferior.

Analizando agora a figura 5.2, que mostra as micrografias dos filmes de (PVDF-TrFE) com as micropartículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ da marca Sigma, pode-se observar que acrescentando as micropartículas continua a ocorrer a formação de esferolitos com dimensões de aproximadamente $3\ \mu\text{m}$ na superfície inferior do filme, figura 5.2b, como já foi visto na figura 5.1b. Ao acrescentar o $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ocorreu mudanças na superfície superior do filme, isso pode ser visto comparando as figura 5.1a e 5.2a. A adição das micropartículas possibilitou a não formação dos esferolitos na superfície superior do filme de P(VDF-TrFE).

A figura 5.2a mostra a micrografia da superfície superior do filme de P(VDF-TrFE) com as micropartículas. Este apresenta um aspecto mais liso com a presença de buracos e algumas micropartículas de silicatos com dimensão de aproximadamente 0,2 μm .

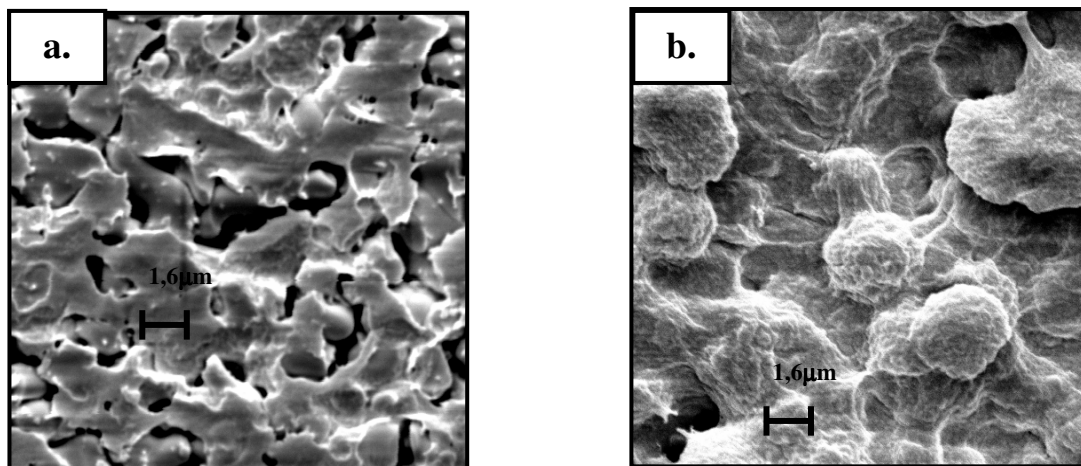


Figura 5.2 – Micrografias do filme de P(VDF-TrFE) com $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ com aumento de 5000x. **a.** superfície superior. **b.** superfície inferior.

As micrografias do compósito híbrido, formado por POMA/P(VDF-TrFE)/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ na proporção em massa de 25/75/80 estão apresentadas na figura 5.3. Na superfície superior, figura 5.3a, ocorre a formação dos esferolitos característicos do P(VDF-TrFE) e, além disso, existe a presença de algumas micropartículas de silicato dispersas nessa superfície, com dimensões entre 0,2 μm e aproximadamente 2 μm . A superfície inferior é mostrada na figura 5.3b, apresenta uma maior quantidade de micro-partículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ dispersas de dimensões de aproximadamente 0,5 μm a 3 μm , além da presença de aglomerados de silicato.

O fato de haver micropartículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ de maior tamanho na superfície superior do **compósito** do que na parte superior do filme de **P(VDF-TrFE)/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$** , ocorre provavelmente devido a diferença de viscosidade inicial das misturas. Para a superfície superior do filme de P(VDF-TrFE) com $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, figura 5.2a, que possui uma concentração menor e consequentemente uma viscosidade menor, houve somente a presença de micropartículas de silicato menores, da ordem de 0,2 μm . Para este mesmo filme as micropartículas maiores devem estar dispersas próximas da superfície inferior e no volume do filme.

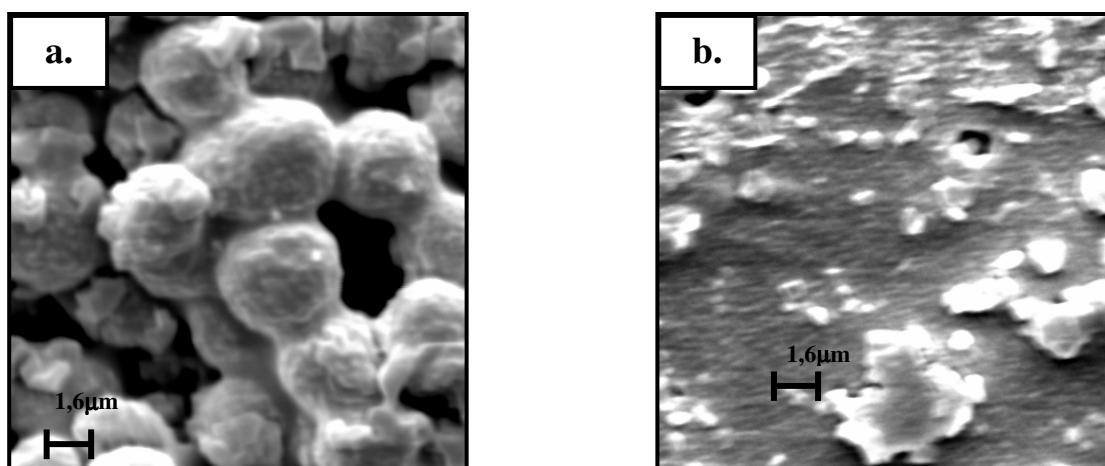


Figura 5.3 – Micrografias do compósito híbrido com aumento de 5000x. **a.** superfície superior. **b.** superfície inferior.

5.2 – Caracterização elétrica do dispositivo FTO/Compósito/Al

Para a caracterização elétrica dos dispositivos formados por FTO/Compósito híbrido(CH)/Al aplicamos as teorias normalmente empregadas para dispositivos inorgânicos. O motivo do emprego das teorias tradicionais, foi tentar estabelecer um método rápido e prático para avaliar alguns dos nossos dispositivos, que apresentem curva característica JxV muito semelhantes aquelas obtidas para os diodos inorgânicos. Desta forma, usando essas mesmas teorias, seremos capazes de fazer uma análise comparativa entre os nossos resultados e ainda confrontá-los com aqueles obtidos por análise similar para os semicondutores inorgânicos ou orgânicos, citados na literatura.

5.2.1 – Característica JxV para a amostra FTO/Compósito/Al com polarização direta

A curva JxV (densidade de corrente x voltagem) para FTO/CH/Al está apresentada na figura 5.4. Este resultado indica um comportamento de retificação tipo diodo, para o dispositivo, devido à formação do contato Schottky da interface do CH/Al, enquanto o FTO forma um contato ôhmico com o CH. A formação da barreira Schottky se deve a diferença de função trabalho entre o metal e o CH semicondutor. Como visto no capítulo 3, seção 3.3.4 a característica JxV em polarização direta é representada pela equação 3.36, válida para $V > 3k_B T/q$ (para $T = 300\text{ K}$, $k_B T/q = 0,025\text{ eV}$) a qual é escrita da forma mais simples^{45,49}:

Como já vimos η é um fator idealizado dado pela expressão 3.37. A partir da inclinação da curva $\ln(J) \times V$ para polarização direta, figura 5.4b, foi possível determinar o valor de η igual a 232,18 para este diodo.

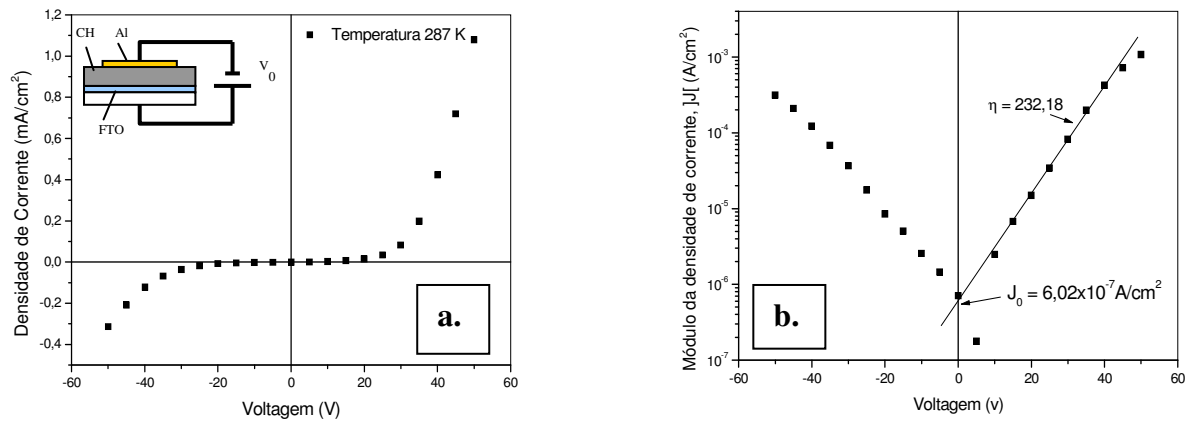


Figura 5.4 – a. Curva $J \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al. **b.** Para o mesmo dispositivo fazendo $\ln(J) \times V$, do qual se obteve o valor de η e o valor de J_0 .

O fator idealizado η maior que a unidade indica um comportamento da curva $J \times V$ fora do ideal, ou seja, o potencial inicial de retificação é maior quanto maior o valor de η . Para diodos construídos com polímeros condutores, ITO/Polímero condutor/Al os valores típicos de η estão entre 1,36 e $10,7^{67}$. O desvio acentuado no valor de η tem origem em estados de interface, nas propriedades eletrônicas dos polímeros ou compósitos e ainda, na condutividade ou espessura da camada semicondutora. Valores de η maiores que a unidade indica que alguns diodos orgânicos tipo Schottky apresentam o contato metal-polímero menos retificador. Esta situação pode ser resultado da posição do nível de Fermi dos semicondutores orgânicos que podem estar posicionados muito próximos da borda da banda de valência, HOMO. Assim, as propriedades retificadoras dos diodos semicondutores orgânicos podem depender da posição do nível de Fermi e da estrutura de bandas do semicondutor. Além disso, o dopante afeta a posição do nível de Fermi nos polímeros que por sua vez modifica as propriedades retificadoras do diodo. No nosso caso em particular a diferença acentuada no valor de η se deve principalmente a alta resistência da camada semicondutora (que é espessa), como veremos adiante. É de se esperar ainda, que uma blenda apresente condutividade menor que do polímero condutor isoladamente e que isso contribua também, para o aumento no valor de η . No entanto, as propriedades mecânicas das blendas POMA/P(VDF-TrFE) são muito superiores as da POMA apenas. A construção dos dispositivos apresentados neste trabalho só

foi possível devido a melhora das propriedades mecânicas viabilizadas pela mistura dos dois polímeros.

Para dispositivos que apresentam uma larga região semicondutora neutra, que é a região do semicondutor entre a região de depleção e o contato ôhmico, essa larga região conduz a um alto valor de η no ajuste dos dados experimentais. Para esses casos é comum atribuir na expressão 3.36 a ddp (diferença de potencial) desta região associando-se a ela uma resistência constante, R_s , assim:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{\eta k T}\right) \quad (5.1)$$

Com isso, para algumas casos é possível separar os efeitos dos estados de interface, atribuídos exclusivamente ao η , dos de volume, atribuídos a ddp $R_s I$.

Em nossos estudos observamos que a equação 5.1 só é satisfeita se atribuirmos ao valor de R_s uma função dependente da voltagem e da temperatura. Para simplificar o problema fizemos a opção de manter o valor de η elevado, atribuindo a ele tanto os efeitos dos estados de interface, bem como os resultantes da região semicondutora neutra.

O valor extrapolado da densidade de corrente, para voltagem igual a zero, é a corrente de saturação J_0 . A altura da barreira, $q\phi_B$, pode ser obtida a partir deste valor usando a equação 3.38, vista na seção 3.3.4:

$$q\phi_B = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{A^{**} T^2}{J_0}\right) \quad (3.38)$$

O valor de $q\phi_B$ não é muito sensível com relação ao valor de A^{**} . O valor teórico de A^{**} para os semicondutores está em torno de $120 \text{ A/cm}^2\text{-K}^2$. Usando o valor de $J_0 = 6,02 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ obtido da figura 5.4b obtém-se a altura da barreira do diodo FTO/CH/Al como sendo $q\phi_B = 0,76 \text{ eV}$.

Utilizando a equação 3.36 foi possível ajustar os dados obtidos para a polarização direta na temperatura de 287 K (14 °C), representado na figura 5.4b para voltagens positivas. A boa concordância entre a previsão teórica e os resultados experimentais pode ser observada na figura 5.5. Para este ajuste empregamos o valor de $\eta = 232,18$ determinado anteriormente, sendo o valor de $J_0 = 4,6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, utilizado neste ajuste, um pouco menor do que o

determinado pela figura 5.4b. A pequena diferença entre esses valores pouco modifica a altura da barreira determinada anteriormente. No caso de se utilizar $J_0 = 4,6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, se obtém $q\phi_B = 0,75 \text{ eV}$, valor este muito próximo do anteriormente determinado. Este resultado indica que para o intervalo de voltagem considerado (10 a 40 V aproximadamente) a corrente no diodo é controlada por uma barreira tipo Schottky, mas com dependência da camada semicondutora e de estados localizados na interface. Usando alguns desvios ΔV , figura 5.5, e suas respectivas correntes ($I = J \times \text{área do eletrodo de Al}$) foi construído um gráfico de $\Delta V \times I$, do qual a inclinação da reta resulta na resistência R_s , que é a resistência associada a região neutra do semicondutor (entre a região de depleção e o contato ôhmico, que para este trabalho denominaremos de R_{CH}). Com os valores de ΔV e I extraídos do gráfico da figura 5.5 obtém-se $R_{CH} = 1,02 \times 10^4 \Omega$, que equivale a uma condutividade de $0,96 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ para voltagem próxima de 40 V.

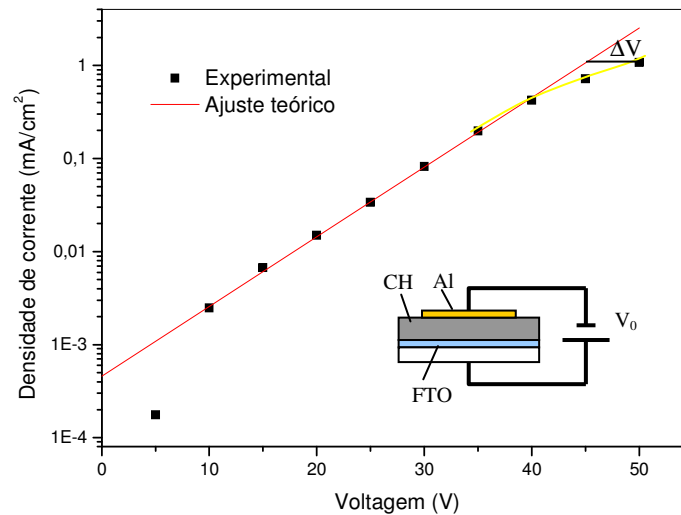


Figura 5.5 – Dados experimentais e o ajuste teórico empregando a equação 3.36 para o dispositivo FTO/CH/Al.

Na figura 5.6 está representado em um diagrama de banda, a estrutura do diodo FTO/CH/Al para voltagem igual a zero. V_{d0} representa o potencial de difusão para voltagem zero.

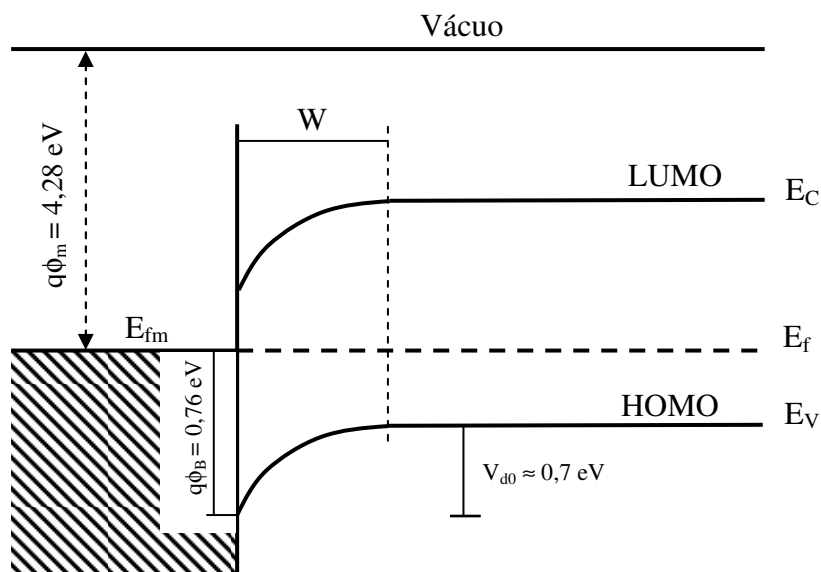


Figura 5.6 - Diagrama de bandas para o diodo FTO/CH/Al.

Considerando que para a POMA completamente dopada ocorre o deslocamento do nível de Fermi para próximo do HOMO pode-se estimar o valor do potencial de difusão como sendo da ordem de 0,7 V. Como indicado na figura 5.6.

5.2.2. Fator de retificação

A razão de retificação (ou fator de retificação, RR) para corrente direta pode ser calculada pela razão entre as correntes direta e reversa a uma dada voltagem. Para o nosso diodo este valor está em torno de 3,5. Os valores observados na literatura para diodos poliméricos⁶⁸ usando PANI estão na faixa de 25 e 6×10^4 . O valor de RR extremamente baixo, juntamente com o valor de η extremamente alto, indicam a baixa propriedade retificadora do nosso dispositivo.

5.2.3 - Característica JxV para a amostra FTO/Compósito/Al com polarização reversa

Para um diodo Schottky a corrente reversa, chamada corrente de saturação, é independente da voltagem aplicada, tendo como origem o movimento dos portadores minoritários. Neste caso a corrente observada em polarização reversa devido as portadores

minoritários é menor quando comparada com a corrente na polarização direta. No entanto, outros processos podem ocorrer, tais como emissão termiônica e abaixamento de barreira por efeito Poole-Frenkel. Assim, a característica JxV para corrente reversa em um diodo pode ser analisada pela emissão Schottky (emissão termiônica assistida por campo sobre uma barreira de superfície (field-assisted thermionic emission over a surface barrier)), ou pela emissão por poole-Frenkel (Field-assisted thermal detrapping of carriers), descritas na seção 3.3.2 e 3.3.3, respectivamente. Estes mecanismos estão expressos nas equações 3.29 e 3.32.

A relação entre os coeficientes de Schottky e Poole-Frenkel é dada por:

$$\beta_{PF} = 2\beta_s = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon_{se}d} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

Para a emissão por Schottky, a corrente de saturação, para polarização reversa, pode ser calculada por:

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T} \right) \quad (5.3)$$

Usando a expressão 5.3 se obtém $J_0 = 6,2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Esse valor tem excelente concordância com o valor extrapolado de $J_0 = 7,0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ obtido para a região I da curva $\ln(J) \times V^{1/2}$ apresentada na figura 5.7. Esse resultado indica que a altura da barreira, como calculada anteriormente, é bastante confiável.

Como pode ser visto na figura 5.7 o gráfico $\ln(J) \times V^{1/2}$ apresentou duas regiões, região I para voltagens baixas e região II para voltagens mais altas.

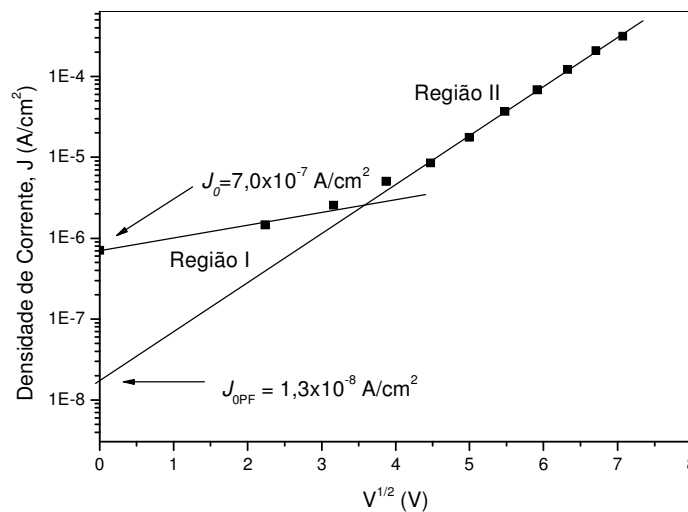


Figura 5.7 – $\ln(J) \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al para polarização reversa.

Tendo o valor de J_0 para emissão Schottky, pode-se ajustar a curva $J \times V$ para polarização reversa, obtendo dessa forma o valor do coeficiente de Schottky β_S . Na figura 5.8 pode-se observar que usando a emissão Schottky os dados experimentais não ficam perfeitamente ajustados, sendo possível ajustar os dados somente para baixos valores de tensão. A partir deste ajuste foi possível determinar o valor aproximado da constante de Schottky como sendo: $\beta_S = 1,7 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{m}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$.

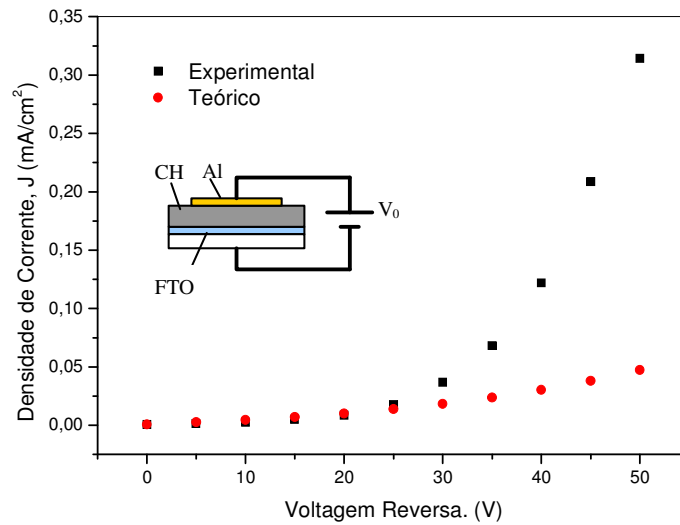


Figura 5.8 – Característica $J \times V$ para o dispositivo FTO/CH/Al para polarização reversa e ajuste teórico usando a Emissão Schottky.

Na figura 5.9 pode-se observar os dados ajustados segundo o modelo de emissão de Poole-Frenkel. O bom ajuste obtido sugere que em corrente reversa a condução no diodo FTO/CH/Al ocorre predominantemente na condição de emissão Poole-Frenkel com $\beta_{PF} = 3,59 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2}$. Para baixos potenciais, no entanto, o ajuste entre o modelo e os dados experimentais não foi bom, figura 5.9b, indicando neste caso ser predominante a emissão Schottky que é usualmente empregada para estes casos. Portanto, diferentemente do observado para polarização direta, onde ocorre apenas emissão Termoiônica, na polarização reversa, observa-se a predominância da emissão Schottky para baixas tensões (0 a 20 V aproximadamente) e a emissão por Poole-Frenkel, dominante para tensões mais elevadas. A grande diferença entre o caso da polarização direta e reversa é que nesta última a resistência da camada semicondutora pode ser desprezada frente a resistência da interface metal semicondutor (barreira). Com isso, o fator idealizado η , que em princípio é usado para ajustar também a influência da resistência da região neutra do semicondutor, pode ser desprezado.

Comparando os valores obtidos para os coeficientes β_S e β_{PF} pode-se observar que a relação prevista pela equação 5.2 é satisfeita, ou seja, $\beta_{PF} \approx 2 \beta_S$.

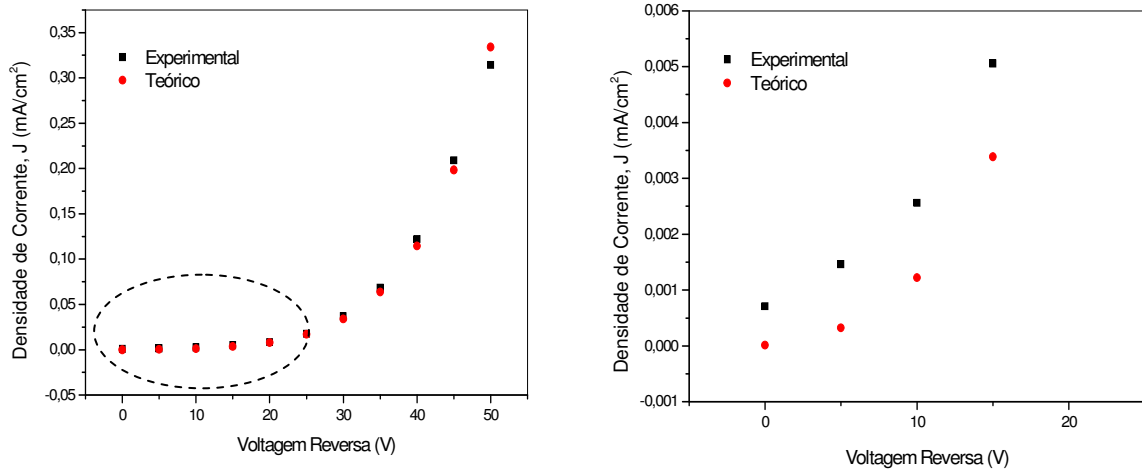


Figura 5.9 – a. Característica JxV para o dispositivo FTO/CH/Al para polarização reversa e o ajuste teórico usando a Emissão Poole-Frenkel. **b.** parte em destaque da figura **a**.

A prevalência do modelo de Poole-Frenkel no ajuste dos dados para polarização reversa indica a existência de estados localizados na interface metal-semicondutor, responsáveis pelo aprisionamento de portadores. Este fato induz a possibilidade da existência de uma fina camada interfacial isolante entre o metal e o semicondutor formada, provavelmente, por óxido de Al.

5.3 – Medidas elétricas e de espectroscopia de impedância para o dispositivo FTO/Compósito/Au

5.3.1 – Curva característica JxV

Para um dispositivo formado por um substrato de FTO/CH/Au, foram feitas medidas elétricas de corrente versus voltagem DC (JxV) e medidas de espectroscopia de impedância AC. Na figura 5.10 pode-se observar a arquitetura empregada na construção deste dispositivo bem como o modo de sua polarização para a medida DC. Na figura 5.11 estão apresentados os resultados das medidas JxV desse dispositivo para temperatura ambiente (aprox. 25 °C).

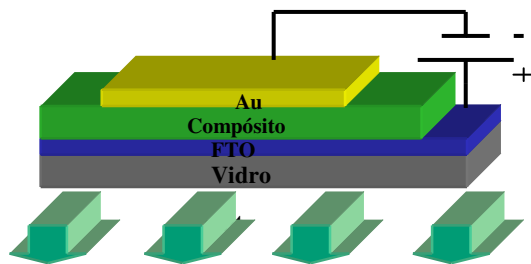


Figura 5.10 - Arquitetura do dispositivo.

Considerando que interface FTO-CH apresenta um contato ôhmico, o resultado da curva $J \times V$, figura 5.11, indica que a interface CH-Au também se comporta como um contato ôhmico.

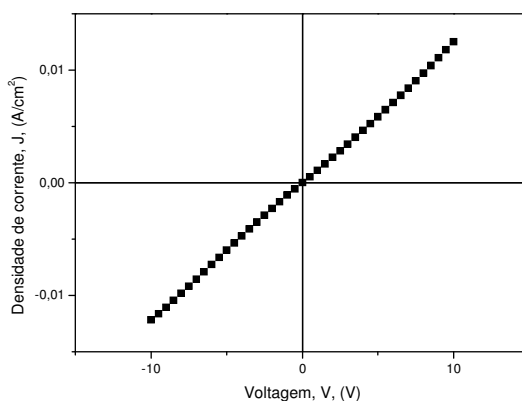


Figura 5.11 - Característica $J \times V$ do dispositivo FTO/CH/Au

5.3.2 – Medida de Espectroscopia de Impedância AC e Ajuste Teórico

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de 1Hz a 10 MHz, para diferentes temperaturas utilizando-se um criostato de ciclo fechado de He como descrito no capítulo 4, seção 4.3.

Para o modelamento teórico foi levado em conta um estudo anterior⁶⁹ feito com o compósito POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn com diferentes porcentagens de Zn₂SiO₄:Mn. Este estudo mostrou que para esse compósito existiam dois mecanismos de transporte, um referente a matriz polimérica e um segundo referente a interface matriz polimérica e Zn₂SiO₄:Mn, para a porcentagem de Zn₂SiO₄:Mn de 60%. Quando a porcentagem de

Zn₂SiO₄:Mn era aumentada para 80%, na qual ocorre maior emissão de luz, ocorria uma convergência dos dois mecanismos de transporte, sendo impossível distingui-los. Assim, nestas condições, pode ser proposto um único mecanismo de transporte para o volume, como veremos a seguir.

Na figura 5.12 estão representados os resultados das medidas AC usando espectroscopia de impedância para diferentes temperaturas. O modelo proposto para as medidas AC é formado por três mecanismos em série. Um mecanismo de injeção de carga para a interface CH-Au, outro de transporte de carga no volume do compósito híbrido e um último relacionado as características do substrato. As proposições do modelo estão resumidas na expressão 5.4, que segue.

$$Z^*(\omega) = \frac{R_{CH}}{[1 + (j\omega R_{CH} C_{CH})^{(1-\alpha_{CH})}]} + \frac{R_I}{[1 + (j\omega R_I C_I)^{(1-\alpha_I)}]} + R_{FTO} \quad (5.4)$$

Nessa expressão estão definidos para o volume do compósito uma resistência R_{CH} e uma capacitância C_{CH} , para a interface CH/Metal, uma resistência R_I e uma capacitância C_I e para o eletrodo de FTO uma resistência de contato R_{FTO} . A resistência R_{FTO} engloba a resistência intrínseca do substrato de FTO, a resistência de contato do FTO com meio externo e todas outras decorrente deste, como por exemplo, a resistência dos cabos de conexão. Para o volume do compósito e para a interface CH/metal empregou-se o modelo de Cole-Cole⁵⁹. Assim sendo, existem dois parâmetros de desordem α_{CH} e α_I , associados as propriedades de transporte de carga dessas regiões do dispositivo. Na figura 5.12 estão representados os resultados experimentais da impedância real ($\text{Re}[Z^*]$), da impedância imaginária ($\text{Im}[Z^*]$) em função da frequência e o diagrama de Argand ($\text{Im}[Z^*]$ versus $\text{Re}[Z^*]$). Pode-se observar também, na figura 5.12, o resultado do ajuste teórico usando o modelo descrito pela expressão 5.4.

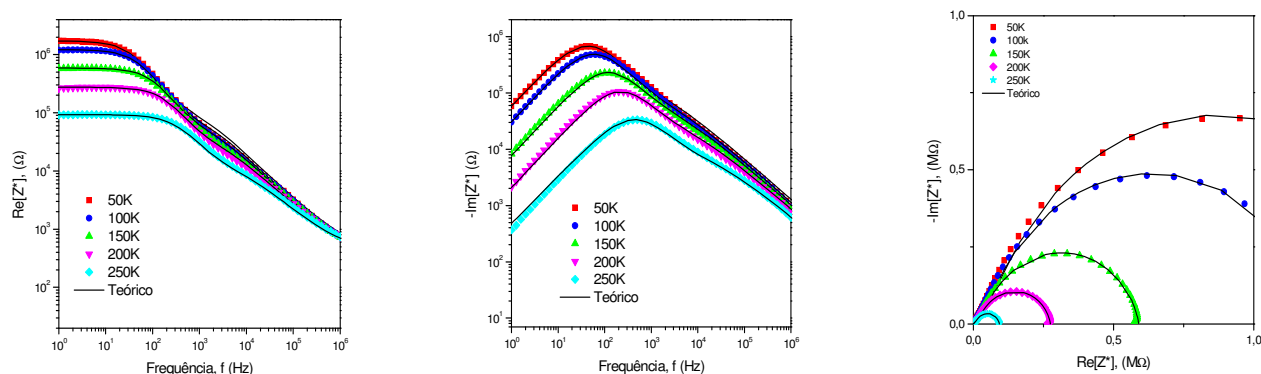


Figura 5.12 – Resultados das medidas de espectroscopia de impedância e seus respectivos ajustes teóricos para o dispositivo FTO/CH/Au

Pode-se observar da figura 5.12 que o modelo proposto se ajustou bem as medidas experimentais. Os valores obtidos com o ajuste estão apresentados na tabela 5.1. Desses ajustes é possível notar que os parâmetros como as resistências do compósito (R_{CH}) e a da interface (R_I) são os mais influenciados pela temperatura. Para as capacitâncias do compósito (C_{CH}) e da interface (C_I) ocorre uma variação muito pequena com a temperatura. Em relação aos parâmetros de desordem, ambos, α_{CH} e α_I , se mantêm praticamente constante na faixa de temperatura de 50 a 250K.

Tabela 5.1 - Valores ajustados para medidas de espectroscopia de impedância usando modelo proposto.

Temp. (K)	R_{CH} (KΩ)	C_{CH} (nF)	R_I (MΩ)	C_I (nF)	α_{CH}	α_I	R_{FTO} (Ω)
50	90	0,90	1,630	2,3	0,31	0,12	230
100	70	0,94	1,150	2,4	0,31	0,11	240
150	50	0,95	0,540	2,5	0,31	0,11	250
200	30	0,97	0,245	3,0	0,32	0,11	300
250	10	1,00	0,083	4,5	0,33	0,15	350

5.3.3 – Condutividade elétrica e Constante Dielétrica do Compósito Híbrido

A partir das características geométricas do dispositivo e dos valores obtidos dos ajustes das medidas AC, para R_{CH} e C_{CH} , foi possível determinar a condutividade elétrica (g) e a constante dielétrica (K) do compósito para diferentes temperaturas. De posse desses dados construímos o gráfico da figura 5.13, onde pode-se observar que houve pouca variação da

constante dielétrica do compósito para as temperaturas empregadas nos experimentos (50 a 250K). Houve um aumento de cerca de 7%, e os valores da constante dielétrica (K), variaram de 92 a 99. Para a PANI, polímero este do qual a POMA é derivada, os valores de K são em geral maiores do que 104, em um sistema parcialmente cristalino⁷⁰, valores estes muito próximos aos determinados para nosso compósito. A combinação de um polímero condutor, PANI, com um isolante, polivinil álcool (PVA), formando um compósito, obteve-se K altos na faixa de 200 a 1000, neste caso bem maiores do que os obtidos neste trabalho⁷¹.

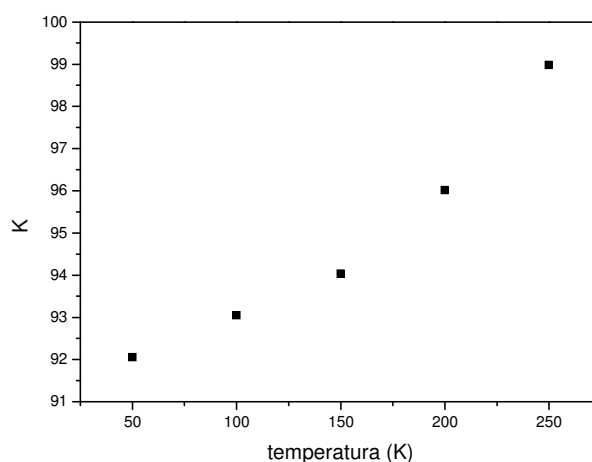


Figura 5.13 - Constante dielétrica (K) versus temperatura para o dispositivo FTO/CH/Au.

Por outro lado a condutividade é altamente dependente da temperatura e essa dependência pode ser observada na figura 5.14, onde vemos que na faixa de temperatura medida, a condutividade aumentou quase 10 vezes, de 10^{-5} para 10^{-4} S/m.

A condutividade obtida pela análise AC foi $g \approx 0,9 \times 10^{-4}$ S/m, para a temperatura de 250 K. Para a temperatura de 287 K é de se esperar um valor maior que o encontrado para 250 K. Usando a curva da condutividade x temperatura (Figura 5.14), obtida com a medida AC, e extrapolando o valor para 287 K, usando a equação obtida com o ajuste teórico, é encontrada uma condutividade em torno de $1,24 \times 10^{-4}$ S/m, indicando valor próximo ao obtido na seção 5.2.1 para a mesma temperatura $0,96 \times 10^{-4}$ S/m

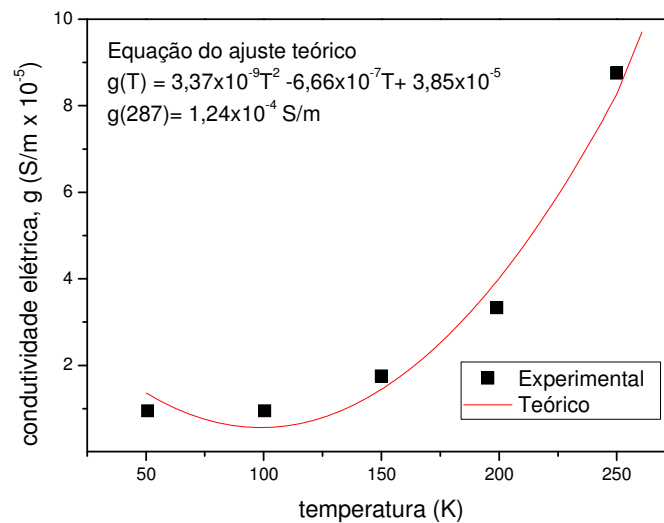


Figura 5.14 – Condutividade elétrica versus temperatura para o dispositivo FTO/CH/Au

5.3.4 - Mecanismos de Injeção e altura da Barreira

Com os parâmetros de ajustes encontrados para a interface CH/Au pode-se inferir sobre os mecanismos de injeção nesta interface. Usando o valor da resistência da interface R_I é possível construir o diagrama de Arrhenius, como mostrado na figura 5.15. Neste diagrama é possível observar que temos duas energias de ativação relacionadas ao mecanismo de injeção da interface. Uma energia de ativação maior para altas temperaturas (região 1) e outra energia de ativação muito próxima de zero (região 2). Da inclinação da curva do diagrama para a região 1 foi encontrada uma energia de ativação de 0,06 eV, indicando que para altas temperaturas o mecanismo de injeção é termicamente ativado, ou seja, o portador sobrepõe a barreira. Já para a região 2, de temperaturas baixas, a energia de ativação é muito próxima de zero, ou seja, 0,003 eV. Isso indica que nesta região prevalece um mecanismo de injeção que não é termicamente ativado, ou seja, tipo tunelamento. Assim, para temperaturas baixas entre 50 K e 100 K, os portadores de carga não possuem energia suficiente para superar a barreira, sendo que o mecanismo de transporte dos portadores através da barreira, neste intervalo de temperatura, se dá por tunelamento. Já para temperaturas mais altas, maior que 100K, os portadores passam a ter energia suficiente para superar a barreira, logo prevalece o mecanismo de injeção no qual os elétrons sobrepõe a barreira.

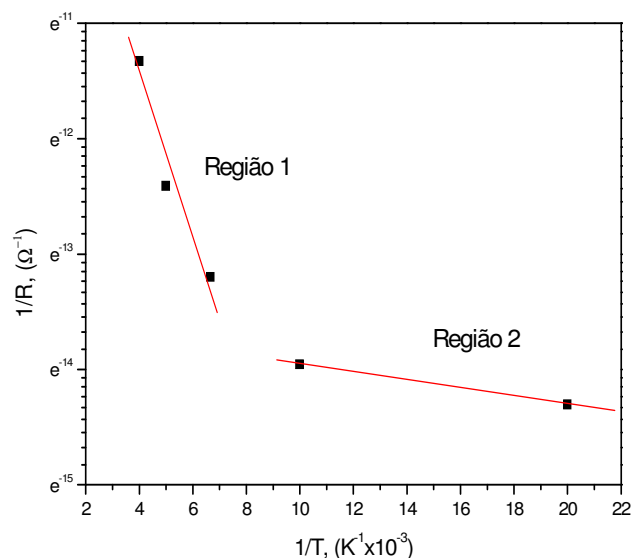


Figura 5.15 - Diagrama de Arrhenius para a resistência elétrica da interface CH/Au.

Usando a região 1, onde o mecanismo de injeção é termicamente ativado, pode-se estimar a altura da barreira da interface CH/Au. Como nas medidas foi empregado baixo campo elétrico (aprox. 10^4 V/m) esse baixo campo elétrico garante uma desprezível atenuação da barreira de potencial de interface por efeito de campo. Sendo assim, podemos considerar a energia de ativação igual em magnitude, a barreira de potencial da interface, logo a barreira de potencial encontrada para a interface CH/Au é de 0,06 eV. Esse valor comprova a natureza ôhmica observada na interface CH/Au.

Sabendo-se a função trabalho do Au ($\phi_{Au} = 5,1$ eV) e usando o valor encontrado da barreira CH/Au, pode-se, somando esses dois valores, encontrar o valor do nível HOMO do compósito que é de 5,16 eV, valor este muito próximo do encontrado na literatura para interfaces semelhantes⁷². Como nesta condição os níveis de Fermi do Au e da POMA estão emparelhados podemos estimar que o nível de Fermi da POMA se encontra 0,06 eV acima do HOMO. Considerando a largura do gap para a POMA como sendo igual a 3,85 eV⁷³, a baixa diferença de energia entre o nível de Fermi em relação ao nível HOMO indica que a POMA apresenta uma dopagem do tipo P, concordando com os dados da literatura⁷². A partir do nível HOMO do compósito pode-se inferir a respeito da altura barreira para um dispositivo com outras interfaces, como por exemplo, CH/Al. Considerando a função trabalho do Al ($\phi_{Al} = 4,28$ eV) e o nível HOMO de 5,16 eV, encontrado anteriormente para o compósito,

determina-se uma altura de barreira de 0,88 eV para a interface CH/Al. Este valor está razoavelmente próximo ao valor determinado usando-se as medidas JxV, seção 5.2.1.

As possíveis causas da diferença dos valores obtidos para a altura da barreira metal/CH está nos métodos usados. O método usando a espectroscopia de impedância se mostra mais preciso, pois é usado um potencial baixo, logo os efeitos devido a carga imagem e campo elétrico são menores, e ainda o valor obtido nesse método resulta da análise de valores e condições específicas da interface.

5.4 - Caracterização óptica para dispositivos com eletrodo superior de Al e Au

Nas figuras 5.16a e b são mostrados os espectros de emissão de luz dos dispositivos constituídos de FTO/Compósito/Al e FTO/Compósito/Au, respectivamente, obtidos usando espectrômetro fabricado pela *Ocean Optics*, modelo HR 4000.

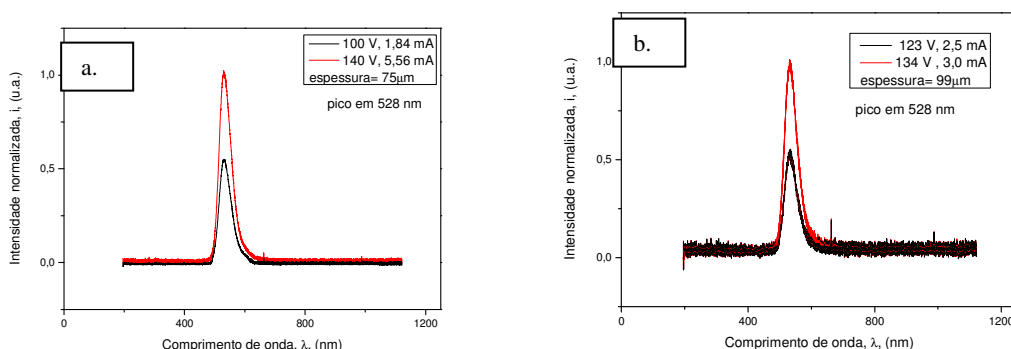


Figura 5.16 - Espectros de emissão de luz. **a.** Dispositivo FTO/Compósito/Al. **b.** Dispositivo FTO/Compósito/Au.

Observando as figuras 5.16a e b notamos que ambos os espectros de emissão de luz, obtidos sob tensão AC, possuem picos em torno 528 nm, independente da tensão aplicada. Em um espectro de fotoluminescência obtido usando uma luz monocromática com comprimento de onda 280 nm como fonte de excitação foi observado um espectro de fotoluminescência similar ao de eletroluminescência com pico em torno do mesmo comprimento de onda⁶⁶, o que indica que a emissão é proveniente do decaimento da mesma espécie excitada no silicato de zinco, atribuída a transição ${}^4T_1 \Rightarrow {}^6A_1$ no íon Mn^{+2} , independente da fonte de excitação. É observado nos espectros de emissão, figuras 5.16a e b, um aumento na intensidade de luz emitida com o aumento da tensão aplicada. Tanto para os espectros da figura 5.16a quanto os

da figura 5.16b, encontramos uma largura de banda a meia altura de 50 nm, mostrando que a luz emitida apresenta boa pureza de cor.

Para a intensidade luminosa em função da tensão a dependência é descrita pela equação 2.1 (seção 2.6), determinada empiricamente para dispositivos que contém material inorgânico eletroluminescente operando em voltagem AC¹:

$$L = L_0 \text{Exp}[-(V_0/V)^{1/2}] \quad (2.1)$$

Sendo L_0 e V_0 parâmetros constantes em relação a tensão, mas que dependem de características intrínsecas do dispositivo como tamanho e concentração das partículas dos fósforos, da constante dielétrica do meio em que o fósforo está disperso e a espessura do dispositivo.

Com a equação 2.1 foi obtido um ajuste coerente para a curva de intensidade luminosa em função da tensão, mostrado na figura 5.17, para o dispositivo com eletrodo de Al operando com tensão AC com luminescência se iniciando em 100 V.

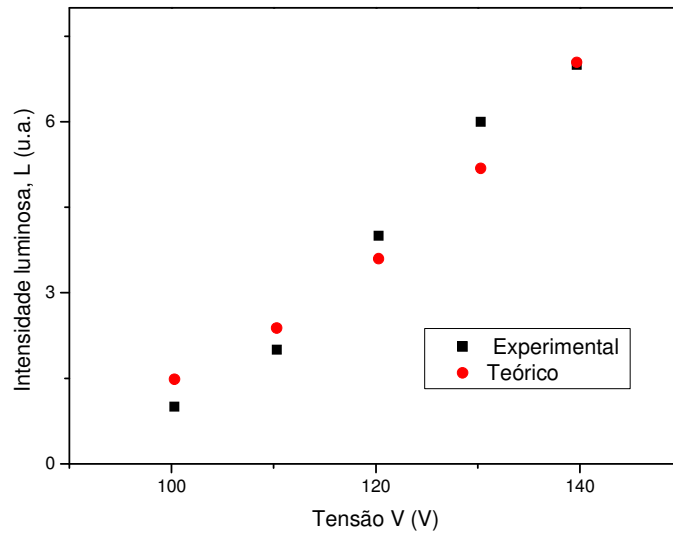


Figura 5.17 - Ajuste usando a equação 2.1 aos dados experimentais para o dispositivo FTO/CH/Al.

Para avaliar a dependência não linear das curvas de $L \times V$ calculou-se o fator de discriminação (ou razão de discriminação) que é dada pela razão da intensidade luminosa obtida em uma tensão V pela obtida em $V/3$, ou seja, $L(V)/L(V/3)$. Em dispositivos

eletroluminescentes inorgânicos AC, feitos a partir do pó do fósforo, o valor do fator de discriminação está em torno de 100. Para o dispositivo que apresentou a curva de intensidade luminosa x Tensão (LxV) mostrada na figura 5.17, o valor do fator de discriminação encontrado foi 109, valor este próximo dos observados na literatura para os dispositivos inorgânicos.

O comportamento da intensidade luminosa do dispositivo operando sob uma tensão de 60 V, foi medido com o fotodiodo em função do tempo, seu comportamento é mostrado na figura 5.18.

O decaimento da intensidade luminosa com o tempo segue a seguinte expressão:

$$L/L_0 = (1 + \gamma t)^{-1} \quad (5.5)$$

Empregando a equação 5.5 pode-se observar que esta se ajusta perfeitamente aos dados experimentais para o decaimento da intensidade luminosa com o tempo, figura 5.18, ou seja, o dispositivo opera de forma similar aos produzidos com materiais unicamente inorgânicos¹. A intensidade luminosa variou menos que 10% durante uma operação de duas horas, mostrando uma boa estabilidade no tempo para este dispositivo.

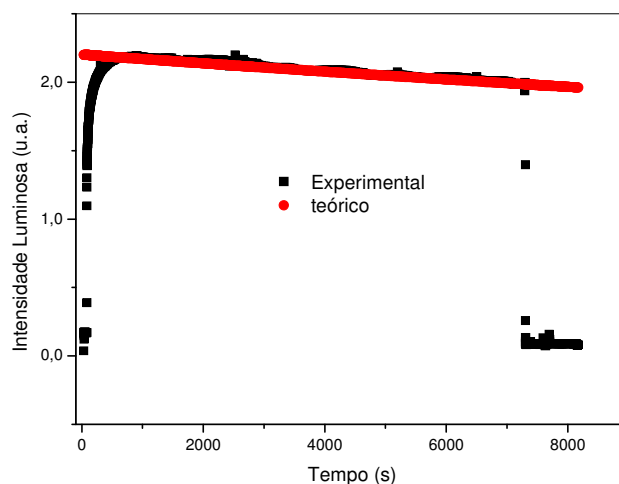


Figura 5.18 - Comportamento da intensidade luminosa medida com o fotodiodo em função do tempo para o dispositivo FTO/CH/Al.

CAPÍTULO 6

6. Conclusão

Neste trabalho foram estudadas as propriedades morfológicas, elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes construídos a partir de um compósito híbrido (CH) composto, por POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn. Os dispositivos foram construídos a partir da deposição do CH por drop-casting empregando-se a arquitetura tipo sanduíche, FTO/CH/metal. A caracterização morfológica dos filmes de P(VDF-TrFE) mostrou que o acréscimo do Zn₂SiO₄:Mn ocasionou a não formação de esferolitos na superfície superior do filme de P(VDF-TrFE), enquanto que a superfície inferior não foi alterada. Na caracterização morfológica do CH foi observada a formação de esferolitos e a presença de micropartículas de silicato na superfície superior, enquanto que a superfície inferior apresentou uma maior quantidade de micropartículas de silicato, além de aglomerados da mesma.

A aplicação das teorias da emissão Termoiônica, emissão Schottky e Poole-Frenkel, na análise das curvas JxV, tornou possível determinar importantes parâmetros que viabilizam a caracterização de diferentes dispositivos, possibilitando assim uma análise comparativa entre os mesmos, quando submetidos a uma voltagem DC. No caso específico do dispositivo constituído de FTO/CH/Al obtivemos, aplicando essas teorias, uma altura de barreira para a junção CH/Al da ordem de 0,76 eV, condutividade do CH igual a $9,6 \times 10^{-5}$ S/m e fator de retificação 3,5 (indicando uma baixa propriedade de retificação para esse dispositivo especificamente). O valor do fator idealizado η extremamente alto, juntamente com a grande espessura da camada de CH sugerem que grande parte da ddp aplicada ao dispositivo permanece sob a camada semicondutora neutra, ou seja, entre a região de depleção e o contato ôhmico. Apesar das teorias citadas acima não terem sido desenvolvidas especificamente para aplicação em sistemas orgânicos, ou como em nosso caso particular, para um compósito orgânico/inorgânico, estas teorias vêm se mostrando bastante úteis⁶⁷ e ainda uma ferramenta simples para uma primeira caracterização de dispositivos com característica tipo diodo. A eficácia dessas teorias pôde por nós ser comprovada comparando-se os resultados obtidos por um método diferente, no caso medidas de espectroscopia de impedância.

Com o uso da técnica de espectroscopia de impedância obteve-se a resistência da interface CH/Au. De posse desse resultado e conhecendo-se a função trabalho do Al foi

possível determinar a altura da barreira para a junção metal/CH, que foi da ordem de 0,88 eV. A análise AC viabilizou também o cálculo da condutividade do CH e constante dielétrica (K) para diferentes temperaturas. Observou-se que a condutividade do CH é altamente dependente da temperatura, aumentando quase 10 vezes na faixa de temperatura investigada, de 50 a 250 K. Por outro lado, a temperatura pouco interfere na constante dielétrica (K), para esta, houve um aumento de somente 7% na faixa de temperatura medida.

Apesar de tanto a técnica de espectroscopia impedância como também a análise da característica JxV, produzirem resultados semelhantes, o valor da altura da barreira mais confiável é aquele em que se emprega a espectroscopia de impedância, pois neste caso se trabalha na condição de um menor campo, ou seja, pode-se desprezar o efeito de abaixamento da barreira pelo efeito de campo e carga imagem.

A emissão de luz produzida pelo dispositivo ocorre predominantemente para $\lambda = 528$ nm. A luminescência e a estabilidade no tempo para os dispositivos indicam um comportamento semelhante aquele previsto para dispositivos inorgânicos, construídos com pó eletroluminescente inorgânico, o que indica que o compósito híbrido funciona como um bom dispersante para as micropartículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$. Assim, entendemos que a proposta de se empregar uma fase polimérica condutora para dispositivos EL híbridos é bastante interessante permitindo uma série de aplicações.

CAPÍTULO 7

7. Propostas para estudos futuros

1. Tentar construir dispositivos da forma tradicional, usando o método *forming*. Como esse método diminui a adesão do filme com o substrato, seria necessário construir filmes auto-sustentáveis e depositar o FTO sobre o filme, esta deposição pode ser feita por elétron-beam ou sputtering.
2. Construir dispositivos usando os mesmos fósforos utilizados nos dispositivos AC e DC produzidos com pó EL, o ZnS:Cl,Cu e ZnS:Mn,Cu .
3. Construir diodos usando a POMA e encontrar altura da barreira metal/polímero e outros parâmetros como condutividade elétrica.
4. Construir dispositivos menos espessos para que a o potencial aplicado se concentre sobre a interface metal/CH.

Referências

-
- ¹ YEN, W.M.; SHIONOYA, S. (Deceased); YAMAMOTO, H. **Practical Applications of Phosphors**. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006
- ² VECHT, A.; WERRING, N.J.; SMITH, P.J.F. High-efficiency d.c. electroluminescence in ZnS (Mn, Cu). **Journal of Physics D-Applied Physics**, v.1, p.134-136, 1968.
- ³ CHIANG, C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, Amsterdam, v.39, p.1098-1101, 1977.
- ⁴ BREDAS, J.L.; STREET, G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v.18, p.309-315, 1985.
- ⁵ FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova Na Escola**, São Paulo, v.11, p.13-17, 2000.
- ⁶ MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n.4, p.388-398, 1996.
- ⁷ ALVARES, D. A. **Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANI com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças**. 2008. 100f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ⁸ BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ⁹ SANTOS, L. F. **Estudos de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz**, 2003. 200f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ¹⁰ SKOTHEIM, T. A. **Handbook of Conducting Polymers**, v.II. New York: Marcel Dekker Inc., 1986.
- ¹¹ SU, W.P.; SCRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, Amsterdam, v. 42, p.1698-1701, 1979.
- ¹² GONÇALVES, D. et al. Poly(o-methoxyaniline): solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.90, p.5-11, 1997.
- ¹³ MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.69, p.85-92, 1995.

-
- ¹⁴ SANTOS, O. S. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- ¹⁵ WANG, F. et al. Study on the crystallinity of polyaniline. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, v.160, p.175-184, 1988.
- ¹⁶ GOZZI, G. **Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metoxi, 5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV)**. 2008. 113f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ¹⁷ WISNIEWSKI, C. **Caracterização de polímeros ferroelétricos: metodologia e resultados**. 1999. 145f. Tese (Doutorado) - Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
- ¹⁸ CAPITÃO, R. C. **Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE)**. 2002. 120f. Dissertação (Mestrado) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ¹⁹ PASSADOR, F. R.; PESSAN, L.A.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.16, n.003, p.174-181, 2006.
- ²⁰ ZIQUINATTI, F. **Estudo da miscibilidade e das propriedades mecânicas de blendas SAN/NBR**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Tecnológicas - CCT, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2005.
- ²¹ LANGIANO, S. C.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C.; MALMONGE, L. F. Análises de DMA e DSC de blendas de PVDF/PANI. In: **CBECIMat – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS**, 17., 2006, Foz do Iguaçu, Anais ano 2006, p. 8090-8097.
- ²² ROCHA, I.S. et al. Effect of Doped and Undoped POMA on the Morphology and Miscibility of Blends with Poly(vinylidene fluoride) (PVDF). **Materials Research**, v. 2, n. 2, p.63-66, 1999.
- ²³ KWON, J. -Y.; KOO, Y. -S.; KIM, H. -D. Preparation and properties of waterborne polyurethane/polyaniline codoped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid blends. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.93, p. 700-710, 2004.
- ²⁴ LASKA, J.; ZAK, K.; PRON, A. Conducting blends of polyaniline with conventional polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.84, p.117-118, 1997.

-
- ²⁵ PEREIRA DA SILVA, J.E.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I.; TORRESI, R.M. Polyaniline/Poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. **Progress in organic coatings**, v.58, p. 33-39, 2007.
- ²⁶ PIZA, M.A. et al. Interaction mechanism of poly(o-ethoxyaniline) and collagen blends. **Polymer**, v.44, p. 5663-5670, 2003.
- ²⁷ JONES R. M. **Mechanics of composite materials**. 2. ed. Philidelphia: Taylor & Francis, 1999.
- ²⁸ STRONG, A. B. **Fundamentals of composites Manufacturing: Materials, Methods e Applications**. 2. ed. Dearborn: SME, 2007.
- ²⁹ MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**, São Paulo, Editora Blücher, 1991.
- ³⁰ LEBRÃO, G. W. **Viabilidade de fabricação de tubo para prótese de membro inferior em compósito híbrido epóxi carbono-vidro**. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- ³¹ BISCUOLA, M. A. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos luminescentes híbridos**. 2006. 77f. Dissertação (mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.
- ³² Hong, K.H.; Oh, O.W.; Kang, T.J. Polyaniline-Nylon 6 composite fabric for ammonia gas sensor. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.92, p. 37-42, 2004.
- ³³ VIJ, D. R. **Luminescence of Solids**. New York: Plenum Press, 1998.
- ³⁴ PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês**. 1995. Dissertação (Mestrado) - Instituto Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- ³⁵ YEN, W.M.; SHIONOYA, S. (Deceased); YAMAMOTO, H. **Fundamentals of Phosphors**. CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- ³⁶ TAKESUE, M. et al. Formation mechanism and luminescence and appearance of Mn-doped zinc silicate particles synthesized in supercritical water. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1307-1313, 2008.
- ³⁷ CHO, T. H.; CHANG, H. J. Preparation and characterizations of Zn₂SiO₄:Mn green phosphors. **Ceramics International**, v.29, p.611-618, 2003.
- ³⁸ SUN, X. W.; KWOK, H. S. Pulsed laser deposition of silicate phosphor thin films. **Appl. Phys. A**, v.69, p.S39-S23, 1999.

-
- ³⁹ WAN, J. et al. Controlled synthesis and relationship between luminescent properties and shape/crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{+2}$ phosphor. **Journal of luminescence**, Amsterdam, v.121, p. 32-38, 2006.
- ⁴⁰ KANG, Y. C.; PARK, H. D. Brightness and decay time of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphor particles with spherical shape and fine size. **Appl. Phys. A**, v.77, p.529-532, 2003
- ⁴¹ LIM, M. A.; KANG, Y. C.; PARK, H. D. $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Phosphor Particles Prepared from the Polymeric Precursors in Spray Pyrolysis. **Journal of the electrochemical society**, v.148, p.H171-H175, 2001.
- ⁴² LIN, J.; SÄNGER, D.U.; MENNING, M.; BÄRNER, K. Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphor films. **Materials Science and Engineering**, v.B64, p. 73-78, 1999.
- ⁴³ MIKI, T.; OGAWA, T.; ISOBE, T. Low -temperature synthesis of nanosize $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}^{+2}$ phosphor from the precursor sol in supercritical ethanol and its photoluminescent properties. **Journal of Sol-Gel and Technology**, v.31, p. 73-77, 2004.
- ⁴⁴ LIN, J.; SU, Q. Comparative Study of $\text{Ca}(\text{SiO}_3)_6\text{O:A}$ Phosphors prepared by Sol-Gel and Dry Methods ($A = \text{Pb}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$). **J. Mater. Chem.**, v.5(4), p. 603-606, 1995.
- ⁴⁵ SZE, S.M., KWOK, K. Ng. **Physics of semiconductor Devices**. 3. ed. Hoboken: John Wiley, 2007.
- ⁴⁶ SZE, S.M. **Semiconductor devices Physics and Technology**. 2 ed., New York: John Wiley, 2002.
- ⁴⁷ CÁRDENAS NETO, J. R. **Produção de heterojunções de polianilina/silício e nanofibras de polianilina para aplicações em dispositivos híbridos**. 2006. 112f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- ⁴⁸ Millman, J. **Eletrônica dispositivos & circuitos**. v.2. McGraw-Hill do Brasil, 1981.
- ⁴⁹ RHODERICK, E.H. **Metal-Semiconductor Contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- ⁵⁰ MACEDO, A. G. **Dispositivos emissores de luz com base em silício poroso tendo como elterodo transparente o óxido de estanho dopado com Flúor (FTO)**. 2006. 87f. Dissertação (mestrado) – Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, Universidade federal do Paraná, 2006.
- ⁵¹ KAO, K C. **Electrical Transport in Solids**. v.14. PERGAMON PRESS, 1981.
- ⁵² SIMMONS, J. G. Conduction in thin dielectric films. **J. Physics D: Appl. Phys.**, v. 4, p. 613-657, 1971.

-
- ⁵³ CHANG, J.P.; LIN, Y.-S. Dielectric property and conduction mechanism of ultrathin zirconium oxide films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n.22, p.3666-3668, 2001.
- ⁵⁴ MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experimental, and applications**. 2. ed., New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- ⁵⁵ BIANCHI, R. F. **Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico e eletrônico em sistemas desordenados: polianilinas, ormolytes e perovskitas tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}$** . 1997. 91f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁵⁶ CHINAGLIA, D.L. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n.4, p.4504-1-4504-9, 2008.
- ⁵⁷ NUCCI, A. M. **Estudo de propriedades dielétricas de sistema epóxi anidrido**. 2005. 88f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- ⁵⁸ TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e mistura de etanol/água**. 2008. 83f. Tese (Doutorado) - Doutorado em ciência e tecnologia de materiais, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2008.
- ⁵⁹ COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
- ⁶⁰ BÖTTCHER, C.J.F.; BORDEWIJK, P. **Theory of electric polarization, dielectrics in time-dependent fields**, v. II. 2.ed. Amsterdã: Elsevier Scientific publishing company, 1978.
- ⁶¹ ZIEMATH, E. C. **Medidas dielétricas em cristais de KCN a ultra baixas frequências**. 1985. 118f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.
- ⁶² PETOWSKY, M.; FRECH, R. Temperature dependence of ion transport the compensated Arrhenius equation. **J. Phys. Chem. B**, v.113, p.5996-6000, 2009.
- ⁶³ GOZZI, G. et al. Estudo da injeção de carga em leds com camada emissiva composta por um compósito híbrido. Artigo a ser submetido, em 2009.
- ⁶⁴ POPE, M.; SWENBERG, C.E. **Electronic process in organic crystals and polymers**. 2.ed., New York: Oxford Press, 1999.
- ⁶⁵ MATTOSO L.H.C., **Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilinas e seus Derivados**. 1993. 195f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

-
- ⁶⁶ CHINAGLIA, D. L. et al. Fabrication of Novel Light-Emitting Devices Base don Green-Phosphor/Conductive-Polymer Composites. **Philosophical Magazine Letters**, v. 87, issue 6, p. 403 – 408, 2007.
- ⁶⁷ YAKUPHANOGLU, F.; SENKAL, B.F. Current-voltage and capacitance-voltage characteristics of the ITO/polyaniline doped boron trifluoride/Al Schottky diode. **Polym. Adv. Technol.**, v. 19, p.1882-1886, 2008.
- ⁶⁸ FARAG, A.A.M. et al. Transport properties of n-polyaniline/p-porous silicon heterojunctions. **Hindia – International Journal of Modern Physics B**, v. 21, n. 30, p.5099-5111, 2007.
- ⁶⁹ GOZZI, G. et al. Electric characterization of a hybrid composite base don POMA/P(VDF-TrFE)/ $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ using impedance spectroscopy. **J. Physics D: Appl. Phys**, v. 39, p.3888-3894, 2006.
- ⁷⁰ JOO, J. Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines. **Physical Review B**, v. 57; p.9567-9580, 1998.
- ⁷¹ LU, J. et al. High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications. **Polymer**, v. 48, p.1510-1516 , 2007.
- ⁷² REIS, F. T.; SANTOS, L. F.; FARIA, R. M. Temperature dependent impedance spectroscopy on polyaniline based devices. **IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation**, v. 13, n.5, p. 1074-1081, 2006.
- ⁷³ MUKHERJEE, P.; NANDI, A. K. Electronic properties of poly (o-methoxy aniline)-silver nanocomposite thin films: influence of nanoparticle size and density. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 781-786, 2009.