

Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

Desenvolvimento, produção e caracterização de compósito
semicondutor com elevada estabilidade química

Danilo dos Santos

Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro (SP)

2017

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

Danilo dos Santos

Desenvolvimento, produção e caracterização de compósito
semicondutor com elevada estabilidade química.

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

Rio Claro - SP
2017

537.622 Santos, Danilo dos
S237d Desenvolvimento, produção e caracterização de
 compósito semicondutor com elevada estabilidade química /
 Danilo dos Santos. - Rio Claro, 2017
 40 f. : il., figs., gráfs.

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

1. Semicondutores. 2. Materiais eletrônicos processados
por via líquida. 3. Poli-o-metóxianilina. 4. Condutividade. 5.
Dopagem. I. Título.

Danilo dos Santos

Desenvolvimento, produção e caracterização de compósito
semicondutor com elevada estabilidade química.

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani F. Gozzi (orientador)
Prof. Dr. Alexandre Mesquita
Prof. Adj. Makoto Yoshida

Rio Claro, 14 de Novembro de 2017



Assinatura Aluno



Assinatura Orientador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais e irmão que me apoiaram e me incentivaram desde a escolha do curso e em toda minha graduação em seus momentos fácil e principalmente nos momentos mais complicados, se não fosse seu apoio não teria concluído o curso.

Aos meus amigos de laboratório, Luiza Gualter, Alisson (Obama), Flávio (Rozinha), Denis, Kayo e Guilherme, que tornaram o ambiente de trabalho mais alegre e agradável de se trabalhar e também sempre era solícitos quando precisei de ajuda durante a realização de experimentos e análise de dados.

Aos técnicos Geraldo Ap. de Lima Sobrinho, Leandro Xavier Moreno e principalmente o André Paganotti Faber que onde contribuía para alegrar o laboratório e sempre esteve disponível para eventuais assistências e conselhos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Giovani Gozzi, pela sugestão do tema, pelas discussões, pelos conselhos, onde ele se mostrou além de ser um orientador um grande amigo onde contribuiu para o laboratório ser um espaço extremamente favorável para o estudo e trabalho.

Agradeço aos meus amigos de graduação que fiz nestes anos que fiquei na Unesp e que sempre permaneceram por perto quando precisei os quais são Renato, Murilo, Henrique, Laura, Luiza e Livia. Destes amigos existe alguns que gostaria de agradecer em especial, começado pelo Henrique que desde quando iniciamos a graduação juntos se mostrou ser um grande amigo em todos os momentos. Também a Laura que sempre que quando precisei de alguém para conversar ela sempre esteve disposta, dando suporte e conselhos que me ajudam até hoje. Por fim e não menos importantes agradeço a Luiza por sua amizade nestes anos de convivência.

RESUMO

A caracterização e o estudo das propriedades elétricas de materiais que possam ser por rota líquida vêm crescendo constantemente. Esta classe de materiais permite o emprego de técnicas de baixo custo e alta produtividade como serigrafia, *spray-coating* e *roll-to-roll* para a produção de dispositivos eletrônicos. Materiais condutores e semicondutores com tais características podem ser aplicados como eletrodos e como material ativo em uma série de dispositivos eletrônicos, opto-eletrônicos e sensores. Neste trabalho as propriedades elétricas de um compósito preparado com o material semicondutor poli(o-metoxianilina) (POMA) dopado com o ácido p-toluenossulfônico e com 3-glycidiloxipropil-Trimetóxisilano (GPTMS) como fase com elevada estabilidade química foram estudadas. Com este compósito foram produzidos filmes sobre substratos de vidro por deposição spray. Sobre estes filmes foram depositados eletrodos de ouro por evaporação térmica de metais, viabilizando a caracterização elétrica, que foi efetuada em regime estacionário (dc). Com a caracterização em temperatura ambiente foi estudada a dependência da condutividade elétrica dos compósitos em função das concentrações do polímero semicondutor na matriz de GPTMS. Foi determinado que o material apresenta baixa condutividade elétrica (abaixo de 50% de POMA), ocorrendo uma transição abrupta da condutividade do compósito para um regime com elevada condutividade elétrica (acima de 50% de POMA). A transição entre estes regimes foi interpretada considerando-se que para concentrações de POMA em torno de 50% ocorre a percolação desta fase no material bifásico. O transporte de cargas nestes compósitos foi estudado com a caracterização elétrica em função da temperatura. Os dados experimentais foram interpretados segundo o modelo do transporte de cargas via *hopping* obtendo-se a energia de ativação em um intervalo de 10 *meV* a 80 *meV* linearmente crescente com a concentração de polímero semicondutor.

ABSTRACT

The electrical properties of solution-processed electronic materials have been studied because it is possible to produce low-cost electronic devices by high productivity techniques as, for example, screen printing, spray-coating and roll-to-roll. In this research, we studied the electrical properties of a composite prepared with doped poly(o-methoxyaniline), POMA, and with 3-glycidyloxypropyl-trimethoxysilane, GPTMS. We produced films of this composite onto glass substrates by spray-coating and gold top electrodes, electrical contacts, were produced by thermal evaporation. The electrical characterization of the composite was performed in steady state (dc) regime in order to study the dependence of the composite electrical conductivity with the POMA concentration in the GPTMS matrix. The composite material exhibited low electrical conductivity for POMA concentrations below 50%-wt, with an abrupt enhancement of the electrical conductivity with the POMA concentration increasing. The transition between the low and high conductivity regimes was interpreted considering that for 50% -wt of POMA occurs the percolation of the electronic phase on the biphasic material. The charge transport mechanism in the composite was studied performing the electrical characterization in diverse temperature conditions. The dependence of the composite electrical conductivity on the temperature was interpreted considering the hopping model as charge transport mechanism. We showed that the charge transport activation energy in the composite exhibits a linear increasing, from 10 *meV* to 80 *meV*, with the increasing of the POMA concentration.

Lista de ilustrações

Figura 1 – a) Sistema não percolado. (b) Sistema percolado com um único caminho. (c) Sistema percolado com vários caminhos.	9
Figura 2 – Representação dos saltos dos portadores de carga	10
Figura 3 – Formula estrutural plana do ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico(TSA)	12
Figura 4 – Estrutura química do 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPTMS).	13
Figura 5 – Formula estrutural da POMA(protonada)	14
Figura 6 – Montagem experimental do sistema para a destilação da o-anisidina	15
Figura 7 – Resultado final da síntese	17
Figura 8 – Mascara de deposição, kit aerógrafo e chapa aquecida.	19
Figura 9 – Filme de POMA, com os eletrodos depositados.	19
Figura 10 – Ilustração do filme com os eletrodos de ouro e suas dimensões	20
Figura 11 – Topografia local de um filme composto por POMA/GPTMS.	24
Figura 12 – Topografia global de um filme composto por POMA/GPTMS.	24
Figura 13 – Gráfico de I vs. V obtido do filme produzido com POMA/GPTMS (70/30)	25
Figura 14 – Gráfico de resistência em função da razão de aspecto	26
Figura 15 – Gráficos de condutividade em função da concentração	27
Figura 16 – Gráfico de I vs. V com variação da temperatura	28
Figura 17 – Gráfico da condutividade em função da temperatura	28
Figura 18 – Gráficos da $\ln$ condutividade com variação da temperatura	29
Figura 19 – Gráfico da energia de ativação em função da concentração	30
Figura 20 – Gráfico de $\ln \sigma_0$ em função da concentração	31

Lista de tabelas

Tabela 1 – Espessuras dos filmes compostos por POMA/GPTMS.	25
Tabela 2 – Resistência de folha e condutividade elétrica dos filmes compostos por POMA/GPTMS.	26
Tabela 3 – Energia de ativação da POMA/GPTMS.	30

Sumário

	Lista de ilustrações	1
	Lista de tabelas	2
	Sumário	3
1	INTRODUÇÃO	5
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1	Polímeros	7
2.2	Processo Sol-Gel	7
2.3	Teoria de Percolação	8
2.4	Transporte de Cargas em Materiais Desordenados	10
2.5	Dopagem Máxima da POMA	11
3	MATERIAIS	13
3.1	ORMOSIL: GPMTS	13
3.2	Poli(o-metoxianilina)(POMA)	13
3.3	Compósitos	14
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	15
4.1	Síntese POMA	15
4.2	Hidrolise GPTMS por Refluxo	17
4.3	Preparação de amostras de POMA	18
4.4	Método de caracterização elétrica	20
4.5	Caracterização Morfológica	22
5	RESULTADOS	23
5.1	Caracterização morfológica	23
5.2	Caracterização elétrica em temperatura ambiente	25
5.3	Caracterização elétrica com variação da temperatura	28
6	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	35

1 Introdução

Muitas pesquisas vêm sendo conduzidas visando o desenvolvimento, a caracterização e estudos das propriedades de materiais eletrônicos que possam ser processadas por rota líquida[1,2] Esta classe de materiais eletrônicos permite a fabricação de dispositivos utilizando técnicas de baixo custo e alta produtividade como serigrafia, spray-coating e roll-to-roll. Materiais condutores e semicondutores com tais características podem ser aplicados como eletrodos e como material ativo em uma série de dispositivos eletrônicos, opto-eletrônicos e sensores.

Há cerca de quarenta anos, o conceito de que os materiais poliméricos são exclusivamente isolantes elétricos foi mudado com a descoberta dos Polímeros condutores. O primeiro polímero condutor sintetizado foi o poliacetileno. Este foi sintetizado pela primeira vez em 1955 tendo como produto um pó escuro insolúvel, porém ainda não condutor. Cerca de vinte anos mais tarde no Instituto de Tecnologia de Tóquio, este material foi obtido em forma de uma película elástica brilhante. Em 1977 na Universidade da Pensilvânia, estudos sobre dopagem química e propriedades elétricas com essas películas resultaram por descobrir a propriedade da condutividade elétrica do poliacetileno.

Esses polímeros condutores são na verdade semicondutores que com a dopagem química atingem condutividades comparáveis às dos metais podendo ter sua condutividade alterada em até 15 ordens de grandeza[1]. Portanto, em princípio, pode-se controlar o valor de sua condutividade dentro de uma faixa que cobre valores entre $10^{-11} S/cm$ a $10^5 S/cm$ [1]. Assim, são produzidos diversos estudos de aplicações desses materiais buscando a aplicação em dispositivos.

A polianilina é um polímeros semicondutor, que pode ser dopado por protonação ácida com a facilidade de síntese e processamento de filmes e, principalmente, com estabilidade quando em presença do ar, tanto no estado não dopado quanto no dopado. Logo a polianilina (PANI) e seus derivados passaram a ser empregados para inúmeras aplicações, dentre elas as na área de dispositivos eletrônicos.

Assim neste trabalho propõe-se a utilização do polímero semicondutor derivado da polianilina, poli-o-metóxi-anilina (POMA) como material ativo de um compósito contendo adicionalmente um material *ormosil* 3-glycidiloxipropil-trimetóxisilano (GPTMS) como fase com elevada estabilidade química. A motivação deste trabalho é o desenvolvimento de um material semicondutor que pudesse ser processado por via líquida e que se tornasse insolúvel após o processamento, tornando também resistentes a alguns ataques químicos. Após a síntese realizamos a caracterização elétrica e o estudo do transporte de carga em nosso material. Realizamos então a preparação do material com diversas proporções entre seus componentes, com os quais foram preparados filmes finos com elevada estabilidade

química. As propriedades elétricas dos filmes foram obtidas e também realizamos o estudo dos mecanismos de transporte de cargas nos materiais desenvolvidos.

A presente monografia está estruturada em seis capítulos. Além da introdução, segue com uma pequena fundamentação teórica, capítulo 2, onde apresenta-se os aspectos teóricos mais relevantes para o estudo do transporte de carga no material desenvolvido além de, propriedades dos polímeros e suas características básicas, uma breve apresentação do processo Sol-Gel envolvida na produção do material, uma teoria que descreve estatisticamente a aglomeração do polímeros em filmes finos. No capítulo 3 são apresentados os materiais empregados para a fabricação dos filmes que foram propostos no presente trabalho e no capítulo 4 são apresentados os procedimentos experimentais para a execução do trabalho: para síntese do polímero semicondutor, para a hidrólise do GPTMS, para dopagem máxima do polímero semicondutor, para a preparação dos filmes produzidos e para caracterização morfológica e elétrica dos filmes que produzidos. No capítulo 5 apresenta-se e discute-se os resultados e obtidos da caracterizações morfológica e elétrica. No capítulo 6 apresenta-se as conclusões do presente estudo.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo apresentamos os conceitos fundamentais relacionados com o presente trabalho.

2.1 Polímeros

Os materiais orgânicos condutores foram descobertos em 1977 com o trabalho de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, mostrando a possibilidade de aumentar a condutividade elétrica do poliacetileno de 10^{-5} S/cm para 10^2 S/cm pela exposição deste material a vapores de iodo[1,4].

Os polímeros semicondutores tem em sua estrutura uma alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono da cadeia polimérica principal. Por essa característica estes materiais são chamados de polímeros conjugados. Alguns polímeros conjugados mais comuns são: o poli(p-fenilenovinileno), poli(p-fenileno), politiofeno, polipirrol, polietileno dioxitiofeno, polianilina, entre outros. Estes polímeros semicondutores são isolantes em temperatura de zero kelvin (0 K), mas o gap de energia apresenta magnitude que a excitação térmica poder ocorrer à temperaturas moderadas acarretando uma condutividade observável.

A condutividade em polímeros condutores depende da mobilidade dos portadores de carga introduzidos no sistema por meio de dopagem. No processo de dopagem dos polímeros é promovido com impurezas introduzidas nas vizinhanças das cadeias poliméricas, fazendo com que surjam defeitos localizados que são responsáveis pelo aumento da condutividade.

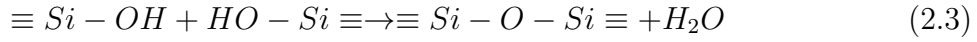
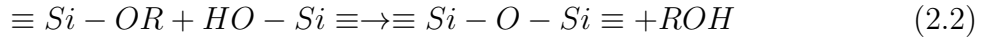
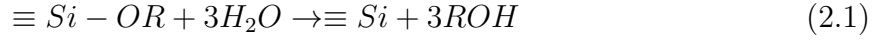
2.2 Processo Sol-Gel

O sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido, “*solids on liquids*”. Um coloide é uma suspensão com fase dispersa aproximadamente entre 1 e 1000 nm, onde forças gravitacionais são desprezíveis e interações são regidas por forças de curto-alcance, como a atração de Vander Waals [2,3] .

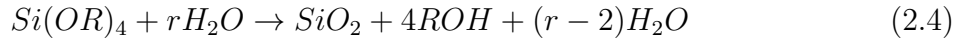
Havendo mudanças de pH e/ou temperatura, a viscosidade do sol aumenta significativamente devido à conectividade entre as partículas, assim, o material se torna um gel,

e este processo é chamado de gelificação. Dessa forma define-se o processo sol-gel.

Três reações estão envolvidas no processo sol-gel especificamente para o processo sol-gel de sílica, as quais são representadas pelas equações (2.1), (2.2) e (2.3):



A equação de (2.1) representa a substituição dos grupos (OR) por grupos hidroxila (OH) em um alcóxido metálico. A reações de condensação, como mostra a equação (2.2), envolvendo grupos silanol ($Si - OH$) geram siloxano ($Si - O - Si$) por produção de álcool (ROH). Na reação de condensação por água (H_2O) como mostra a equação análogamente à condensação por álcool ocorre (2.3).



A equação (2.4) mostra a reação global envolvida no processo *sol-gel*, onde a condensação dos grupos silanol ($Si - OH$) pode ser obtida termicamente sem a utilização de catalisadores, mas a hidrólise fica consideravelmente mais rápida e completa quando catalisadores são adicionados. Podemos adotar o uso de vários catalisadores, mas no processo sol-gel é mais comum utilizar ácidos ou bases.

As reações de hidrólise e condensação levam ao crescimento de aglomerados de sílica que eventualmente ligam-se para formar o gel. Estes aglomerados crescem por condensação de polímeros ou agregação de partículas, desta forma, ligações formadas entre os aglomerados produzem um único aglomerado após a hidrólise.[3]

2.3 Teoria de Percolação

A teoria da percolação é um conceito estatístico que descreve a formação de aglomerados de partículas. Este modelo matemático foi descrito em 1954 pelo engenheiro Simon

Broadbent e pelo matemático John Hammersley, quando investigaram o fluxo de um fluido através de um meio aleatório estático[4]. Mas a ideia do modelo foi proposta pela primeira vez pelo químico Paul Flory no início do ano 1940 quando estudava a gelificação de polímeros.

Como a teoria descreve a formação de aglomerados infinitos de partículas, podemos considerar então, se um sistema possuir esta formação significa que existe uma distribuição sequencial de partículas entre as extremidades do sistema. Assim neste mesmo sistema pode haver muitos caminhos que ligam as suas extremidades. Mas para que o sistema seja considerado percolado basta ter neste sistema apenas um caminho que conecte as suas extremidades.

A concentração mínima de um determinado componente em um sistema bifásico para que apareça o surgimento dos primeiros aglomerados que conectem-se as extremidades de um sistema qualquer é considerada a concentração de percolação.

A figura 1 mostra um sistema hipotético ilustrativo nas condições de um sistema não percolado, sistema percolado com um único caminho que liga as extremidades e sistema percolado que tem vários caminhos que ligam as extremidades da amostras.

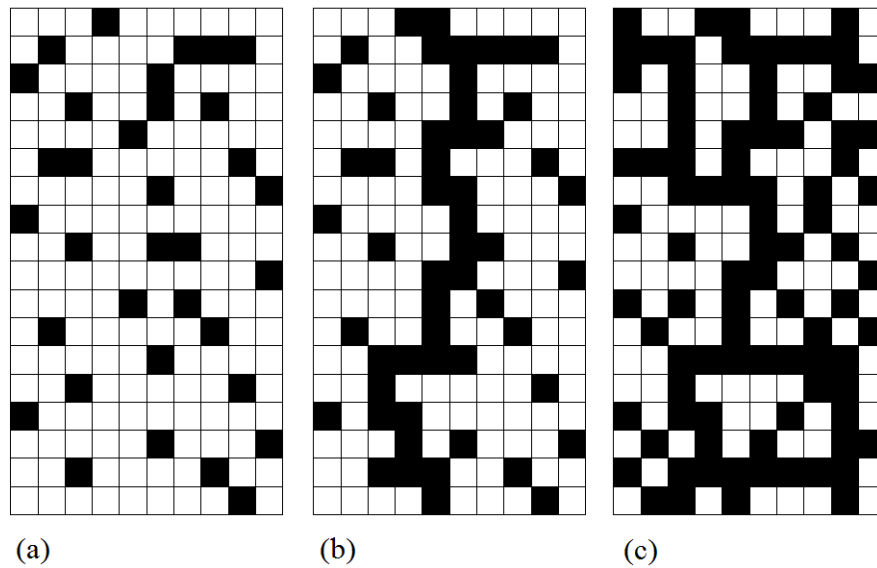


Figura 1 – **(a)** Sistema não percolado. **(b)** Sistema percolado com um único caminho. **(c)** Sistema percolado com vários caminhos.

Aplicando ao caso do nosso estudo, representando o sistema hipotético considera-se os pontos pretos representando o polímero semiconductor e os pontos brancos representando material ormosil. Podemos identificar que para um sistema não percolado os portadores de carga tem que efetuar saltos entre os aglomerados de polímeros para chegar até a outra extremidade da amostra. Com o aumento da concentração de POMA surge um caminho

que liga as extremidades assim a probabilidade dos portadores de carga efetuar saltos se compara à do transporte no material semiconductor puro. A partir da concentração de percolação os portadores de carga não precisam realizar mais saltos entre os aglomerados, sendo assim, é esperado que a partir da concentração de percolação o comportamento da curva condutividade em função da concentração de poli-o-metóxianilina(POMA) mude.

2.4 Transporte de Cargas em Materiais Desordenados

Existem vários modelos que podem ser utilizados para descrever o transporte de carga em materiais desordenados, como materiais poliméricos. O presente trabalho interpreta os resultados através do modelo de Abrahams e Miller em 1960 [5]. Este mecanismo considera que o portador de carga efetua saltos entre os estados localizados vizinhos, assim o transporte de carga se dá através de um tunelamento quântico assistido por fônons.

Assim a Equação 2.5 representa a dependência da condutividade elétrica com a temperatura segundo o modelo de Miller-Abrahams .

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\phi/K_B T} \quad (2.5)$$

A partir da Equação 2.5 pode-se obter parâmetros como energia de ativação, definida por ϕ , onde K_B representa a constante de Boltzmann e T a temperatura .

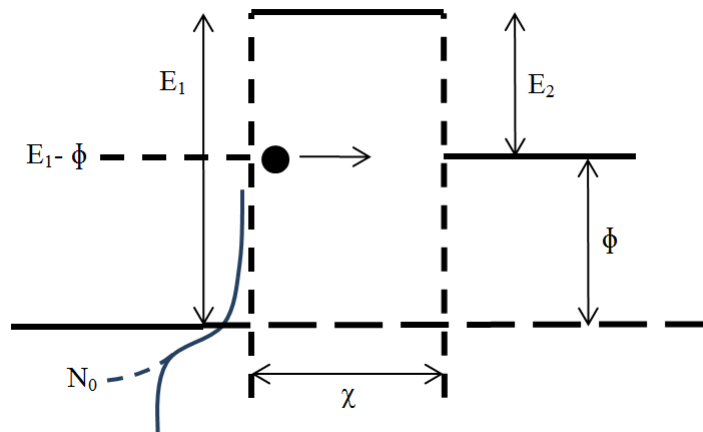


Figura 2 – Representação dos saltos dos portadores de carga

A figura 2 representa os dois estados envolvidos no transporte no transporte hopping um com energia E_1 e outro com energia $E_1 - \phi = E_2$ separados por uma distância χ .

Considerando este sistema pode-se calcular a probabilidade de um salto e conseguindo chegar nesta probabilidade podemos tirar algumas características elétricas importantes, mas para isso temos que fazer algumas aproximações.

A distribuição de Fermi Dirac $F(E)$ para $\frac{\phi}{K_B T}$ é aproximadamente igual a distribuição de Boltzmann $B(E)$ como apresentado na equação (2.6)

$$F(E) = B(E) \quad (2.6)$$

nesta aproximação a densidade de portadores disponíveis para o transporte pode ser calculado em termos da densidade total de portadores como apresentado na equação (2.7)

$$N_{at} = N_0 \cdot e^{\frac{-\phi}{K_B T}} \quad (2.7)$$

sabendo que a probabilidade de tunelamento através da vacância com largura χ é dada por $P_t = e^{\frac{-2\chi}{\gamma}}$ pode-se escrever a probabilidade de saltos entre os estados conforme apresentado na equação (2.8)

$$N_{hopping} = N_{at} \cdot P_t \quad (2.8)$$

a partir deste resultado pode-se determinar a densidade de portadores de carga que participam do transporte no material desordenado como apresenta-se na equação (2.9)

$$N_{hopping} = N_0 \cdot B(\phi) \cdot e^{\frac{-2\chi}{\gamma}} \quad (2.9)$$

substituindo a equação $\sigma = \mu N_0$ na equação (2.9) pode-se determinar uma expressão para representar a condutividade elétrica em um material desordenado.

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot N_0 \cdot e^{\frac{-\phi}{K_B T}} \cdot e^{\frac{-2\chi}{\gamma}} \quad (2.10)$$

assim chegamos na equação (2.10) onde nos possibilita representar a condutividade elétrica de um material desordenado descrita em função de densidade dos portadores de carga, e a mobilidade dos portadores de carga semelhante ao que foi feito por Abrahams e Miller em 1960, onde foi estudado estes conceitos para materiais desordenados em geral.

2.5 Dopagem Máxima da POMA

A Condutividade da POMA(poli(o-metoxianilina)) intrínseca é da ordem de (10^{-8} a 10^{-1} s/m). Após a dopagem a condutividade pode ser elevada para (1 s/m).

A máxima condutividade é alcançada quando 4 unidades de POMA somente 2 serão protonadas, desta forma o números de moles de TSA (ácido p-tolueno sulfônico) necessário para a dopagem máxima do polímero será a metade do numero de moles de meros da POMA.

Para isto deve-se considerar a massa molar do mero do polímero semiconductor e do ácido TSA.

Cada mero da POMA possui tem 7 carbonos, 7 hidrogênios, 1 nitrogênio e 1 oxigênio, tendo massa molar media e igual a $M_m = 121,36 \text{ g/mol}$

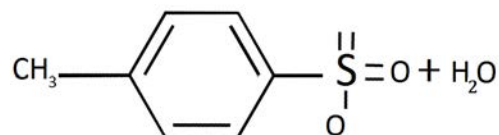


Figura 3 – Formula estrutural plana do ácido *p*-tolueno sulfônico(TSA)

O ácido p-tolueno sulfônico possui 8 hidrogênio, 7 carbonos, 3 oxigênios e 1 enxofre, é complexado com uma molécula de água como mostra a Figura 3. A massa molar media do TSA + H_2O é igual a $190,22 \text{ g/mol}$.

Considerando-se a massa molar do mero da POMA e do TSA complexado com água, determina-se que para ocorrer a dopagem máxima da POMA deve-se acrescentar a massa de TSA (ácido p-tolueno sulfônico) igual a 78 % da massa de POMA.

3 Materiais

Apresentamos os materiais utilizados no presente trabalho que foram empregados para a realização dos experimentos. Em 3.1 apresentamos o material ORMOSIL empregado como matriz transparente e quimicamente estável utilizado para dar estabilidade química ao material desenvolvido. Em 3.2 apresenta-se o polímero utilizado como fase semicondutora e em 3.3 apresenta uma definição de compósito.

3.1 ORMOSIL: GPMTS

O alcóxido 3-glicidoxipropil-trimetilsilano (GPTMS) é um importante trialcóxido de silício que exibe funcionalidades do silício e de um grupo epóxi na molécula, apresenta 3 radicais hidrolisáveis CH_3 como mostra a Figura 4. É comumente empregado como agente acoplante para fortalecer as interações entre as fases orgânicas e inorgânicas. Apresenta condutividade elétrica baixa da ordem de $10^{-9} S/cm$, é transparente na região da luz visível e também quimicamente estável.

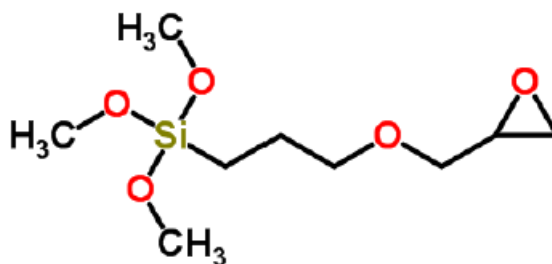


Figura 4 – Estrutura química do 3-glicidoxipropil-trimetoxissilano (GPTMS).

O GPTMS utilizado no presente trabalho foi fornecido pela empresa Σ -Aldrich, código 440167.

3.2 Poli(o-metoxianilina)(POMA)

A poli(o-metoxianilina), POMA é um polímero que em um dos seus estados de semi-oxidação, base de esmeraldina, pode ser protonado quando colocado num meio ácido (pH

< 4). Nesta condições a sua condutividade pode aumentar em até 10 ordens de grandeza, onde isso faz com que ele se torne um condutor elétrico.

A Figura 5 representa a formula estrutural química da poli(o-metoxianilina) na forma sal de esmeraldina(forma protonada).

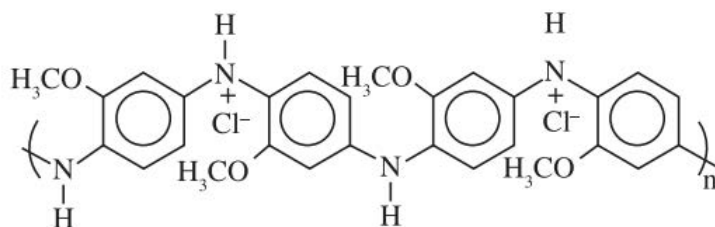


Figura 5 – Formula estrutural da POMA(protonada)

3.3 Compósitos

Quando combina-se dois ou mais materiais para formar um terceiro, no qual seus componentes estão separados em fases, esse terceiro material é chamado de compósito. Um compósito de proporções apropriadas pode apresentar propriedades melhores do que seus constituintes individuais, ou até mesmo novas propriedades. No geral pode-se dizer que os compósitos formam uma classe de materiais multifásicos e heterogêneos. Na maioria das vezes são formados por duas fases, uma contínua chamada matriz e uma outra fase descontínua.

Neste presente trabalho, desenvolvemos um compósito de POMA/GPTMS onde variamos a proporção em massa de POMA de 10% a 100% deste material com um incremento de 10% , tivemos como matriz o GPTMS e o componente POMA como componente descontínuo.

4 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo apresentamos os aspectos relacionados à preparação de todos os materiais utilizado, bem como os equipamentos e métodos para a caracterização elétrica e dos transportes de carga no compósito desenvolvido.

4.1 Síntese POMA

O processo que foi empregado para a síntese da POMA utiliza um agente oxidante para promover a polimerização em meio ácido. Para fazer a síntese utilizamos o monômero o-anisidina fornecido pela Sigma-Aldrich (código A88182) 99% de pureza, onde foi feita a destilação para tirar qualquer impureza do monômero, as quais são provenientes de oxidações da substância. Antes da destilação o monômero apresentava um coloração escura, que após o procedimento de destilação apresentou uma coloração transparente.

O aparato experimental utilizado para a destilação da o-anisidina está apresentado na Figura 6



Figura 6 – Montagem experimental do sistema para a destilação da o-anisidina

Para executar a destilação inseriu-se o 110 ml do monômero em um balão volumétrico de 200 ml (3), juntamente com a barra magnética para a solução ficar em agitação. O

material foi aquecido em um banho de óleo vegetal(2) para a temperatura ficar uniforme. Para manter a temperatura da solução estável em 80°C utilizamos um controlador de temperatura digital(8). Para fazer a destilação em uma temperatura relativamente baixa (80°C) utilizamos uma bomba de vácuo(10) juntamente ligada a um sistema de proteção(9) para evitar que líquidos sejam sugados pela bomba.

No processo de destilação quando inicia a evaporação da o-anisidina o vapor passa pela coluna fracionaria(4) onde parte do vapor já se condensa e retorna para o balão, o vapor que consegue passar para o condensador(5) que esta sendo resfriado com água retorna a fase líquida.

Ao final do sistema monômero o-anisidina foi obtido livre de impurezas, apresentando uma coloração clara quase transparente, onde foi armazenado em um balão volumétrico.

Após a destilação do monômero preparou-se 1 litro de solução de ácido sulfúrico H_2SO_4 com a molaridade de 1M. Como o ácido que utilizamos tem uma pureza de 96,5 %, para fazer esta solução adicionamos em 1 litro de água 55,3695 ml de ácido sulfúrico.

Esta solução foi dividida em dois béqueres de um litro, um com 400 ml desta solução e outro com as 600 ml restantes.

Após esta adicionou-se ao béquer com 400 ml de ácido sulfúrico 23,04 g de persulfato de amônio e ao béquer de com 600 ml da solução 56 ml do percussor o-anisidina destilado.

Os dois béquer foram deixados em agitação constante em um banho de gelo, álcool e sal até atingir aproximadamente 0°C . Após estabilização térmica vamos os dois conteúdos foram misturados e mantidos no banho térmico em agitação constante, por 4 horas. Finalizada esta etapa, pode-se observar a formação de um precipitado escuro resultante da polimerização da o-anisidina e, consequentemente a síntese da POMA.

A solução com o polímero sintetizado precipitado passou por um processo de filtração a vácuo, onde separou-se o polímero da solução. Para isso foi utilizado um Kitassato, um funil de Bunchner contendo um filtro de papel e uma bomba de vácuo. Neste processo o material polimérico sintetizado foi retido no papel de filtro.

Em seguida o polímero foi lavado com uma solução de H_2SO_4 , 1M onde foi utilizado o mesmo aparato de filtração a vácuo. Em seguida foi efetuada a lavagem com acetona realizada até que a solução residual do processo se apresentasse praticamente transparente, garantido com isso a completa remoção das impurezas da síntese do polímero. Após esta etapa de purificação do polímero, o pó apresentou coloração verde escura, característica do polímero dopado.

A desdopagem do polímero foi feita adicionando-se uma solução de NH_4OH com molaridade de 0,1M, onde ficou sob agitação constante por 16 horas. Ao final medimos o pH da solução onde obtemos em torno de 10, onde este valor é característico de uma solução básica. Caso o pH fosse menor, a solução deveria ficar por mais tempo sob agitação.

Nesta etapa o polímero apresenta coloração azul escura. Em seguida este material foi

lavado com acetona no mesmo aparato de filtragem.

Por fim, o polímero sintetizado e purificado foi removido do papel de filtro, este material foi mantido sob baixo vácuo por um período de 24 horas para promover a evaporação dos resíduos líquidos.

Após a síntese, a POMA foi peneirada a fim de facilitar a sua dissolução em solvente. O controle granulométrico foi feito usando-se em sequência peneiras do tipo malha 100, 170 e 400, com aberturas iguais a $150\ \mu\text{m}$, $90\ \mu\text{m}$ e $38\ \mu\text{m}$, respectivamente.

Apos todo este processo obtemos um pó de coloração azul escura como mostra a Figura 7

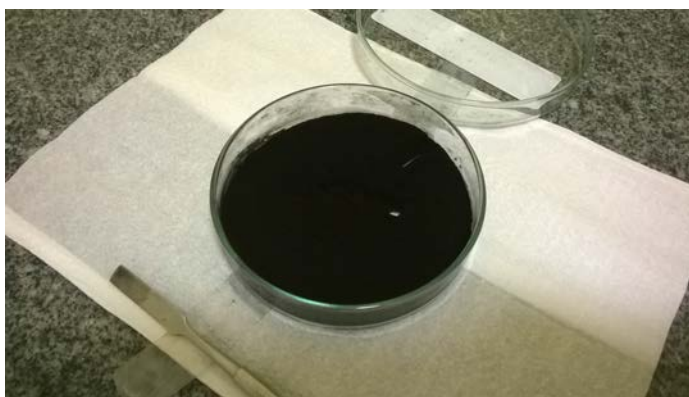


Figura 7 – Resultado final da síntese

4.2 Hidrolise GPTMS por Refluxo

Para realizar a hidrólise do GPTMS utiliza-se os seguintes materiais: 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMS), etilenoglicol, água (H_2O) destilada e ácido nítrico com uma pureza de 63% (HNO_3).

Inicialmente preparamos uma mistura do agente homogeneizante etilenoglicol e do agente precursor (GPTMS) onde temos 20ml de etilenoglicol e 54ml de (GPTMS), esta mistura foi colocada em um balão onde conectamos ele a um condensador.

A mistura foi deixada em agitação constante e em condição de refluxo a uma temperatura de 80°C durante 30 minutos. Após feito este processo promovemos a hidrólise adicionando uma solução de 15 ml de água deionizada e 1 ml de ácido nítrico. Em seguida esta solução permaneceu sob agitação constante ainda em condição de refluxo a uma temperatura de 80°C durante 4 horas.

Ao final do processo temos como resultado uma solução de GPTMS hidrolisado.

Com o GPTMS hidrolisado determinamos sua concentração, para isso utilizamos uma lamina de vidro onde fizemos sua pesagem encontrar a massa dela sem nenhuma substancia a mais, assim podemos comparar a massa obtida após a deposição. Depositamos então

um volume de GPTMS conhecido onde deixamos por 24 horas na estufa para evaporar o solvente, após às 24 horas efetuamos novamente a pesagem da lamina com o GPTMS, comparando agora com o valor da massa da lamina sem o GPTMS podemos tirar a concentração.

Assim obtemos a concentração do GPTMS hidrolisado de 0,5428 g por ml.

4.3 Preparação de amostras de POMA

Preparação compósito

A POMA dopada foi dissolvida em NMP com concentração de 20 mg por ml. Esta solução foi mantida em agitação constante durante 24h. O GPTMS hidrolisado também foi dissolvido em NMP com concentração de 20 mg por ml e mantido em agitação contante durante aproximadamente 4h.

Diferentes conteúdos destas soluções foram misturadas de maneira a obter soluções de compósitos com de 10 % a 100 % em massa de POMA. As soluções dos compósitos foram agitadas durante aproximadamente 4h, onde após este período os compósitos estão pronto para serem depositados.

Deposição dos compósitos

A deposição do compósito de POMA foi feita por “spray coating” manual. Para isso foi utilizando um kit aerógrafo da marca *Hongda Germany Tools*, utilizamos como substratos lâminas de microscópio que foram cortadas nas dimensões de 27,5 mm x 21,5 mm. Utilizamos uma máscara mecânica para fazer a deposição dos filmes de compósito delimitado com as dimensões de 14,0 mm x 4,0 mm. Na Figura 8 apresentamos os materiais citados que utilizamos para fazer a deposição.



Figura 8 – Mascara de deposição, kit aerógrafo e chapa aquecida.

A deposição foi realizada em uma temperatura de aproximadamente 70°C , onde colocamos as lâminas foram posicionadas sobre uma chapa de metal aquecida. Esse sistema foi mantido sobre a chapa até que todos os elementos estivessem em equilíbrio térmico.

Após ter entrado em equilíbrio térmico realizamos a deposição com o spray com uma pressão de ar igual a 30 *psi*.

As amostras obtidas são análogas à apresentada na Figura 9.

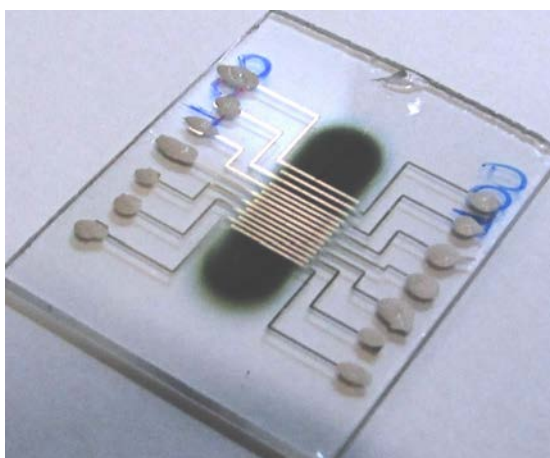


Figura 9 – Filme de POMA, com os eletrodos depositados.

Deposição dos eletrodos metálicos

A deposição dos eletrodos de ouro foi feita sobre os filmes de POMA/GPTMS, por evaporação térmica a vácuo. O processo foi realizado utilizando uma evaporadora Edwards modelo AUTO 306, que permite criar atmosfera com pressão na ordem de 10^{-6} *mBar*. A espessura dos eletrodos variou entre 80 *nm* e 110 *nm*. Para garantir que a distância entre os eletrodos fosse de 0,22 *mm*, foi colocada sobre os filmes uma máscara de sombra. Ao

final deste processo todas as amostras foram constituídas com 13 seções, como mostra a Figura 10. Como cada seção possui razão de aspecto igual a 0,055, a geometria empregada na produção das amostras possibilitou a caracterização dos filmes com diversas razões de aspecto (0,055; 0,11; 0,165; 0,22; 0,275; 0,33; 0,385; 0,44; 0,495; 0,55; 0,66; 0,77 e 0,88).

Estas razões de aspecto são as distâncias entre os eletrodos dividido pela largura do filme de 4 mm, assim chegamos nos valores que apresentamos anteriormente.

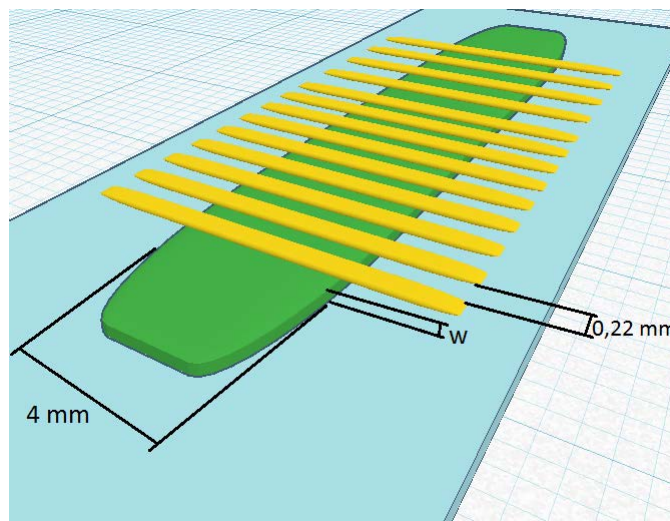


Figura 10 – Ilustração do filme com os eletrodos de ouro e suas dimensões

4.4 Método de caracterização elétrica

Para obtenção dos dados em temperatura ambiente, os eletrodos da amostra foram conectados a uma fonte de tensão e corrente source/meter *Keithley*, modelo 6717, que permite variar a tensão e efetuar medições de corrente elétrica. A coleta de dados foi feita automaticamente com um computador utilizando-se, para tanto, comunicação GPIB-USB entre o instrumento de medida e o computador.

Neste trabalho foi gerada uma excitação de tensão delimitada no intervalo de 0 a 100 V e de 0 a -100 V e como resposta foi medida a corrente que flui pela amostra. O procedimento foi realizado para todas as razões de aspecto iguais a (0,055; 0,11; 0,165; 0,22; 0,275; 0,33; 0,385; 0,44; 0,495; 0,55; 0,66; 0,77 e 0,88) permitindo

determinar uma relação de resistência elétrica dos filmes em função da razão de aspecto. Com os resultados desta medidas foram obtidos gráficos de I vs V , a partir dos quais as resistências elétricas dos filmes com diferentes razão de aspecto foram obtidas, onde que, segundo a Lei de Ohm (Equação 4.1) o coeficiente angular desta curva é igual ao inverso da resistência elétrica.

$$I = \frac{1}{R} \cdot V \quad (4.1)$$

Como efetuamos medidas para todas as razões de aspecto, um gráfico da resistência em função da razão de aspecto pôde ser construído. O coeficiente angular desta curva é conhecido como resistência de folha (R_s) que é medido em $\Omega \cdot Sq^{-1}$.

Podemos escrever a resistência de folha como sendo uma relação como mostra a Equação (4.2)

$$R_s = \frac{R}{n} \cdot 0,0055 \quad (4.2)$$

Como foi efetuada a uma análise perfilométrica das nossas amostras, onde vamos mostrar com mais detalhes na próxima seção conhecemos o valor da espessura dos filmes produzidos podendo tirar a relação da condutividade material.

Onde a condutividade elétrica do material e pode ser obtida a partir da resistência de folha conforme se apresenta na Equação (4.3)

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot \omega} \quad (4.3)$$

Também efetuamos a caracterização elétrica das amostras em função da temperatura. Neste caso, as amostras foram inseridas em um Criostato *Janis* com controlador de temperatura *Lakeshore* modelo 325. A temperatura foi variada de 100 K até 300 K com incremento de 20 K . O tempo de espera para que sistema entrasse em equilíbrio térmico foi de aproximadamente 10 minutos. Para essa caraterização fixamos a menor razão de aspecto igual a 0,055.

O tratamento de dados das medidas feita com variação da temperatura é bem semelhante ao que foi feito para medidas em temperatura ambiente, a única mudança foi a fixação de uma razão de aspecto.

4.5 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos filmes de POMA/GPTMS foi feita utilizando a técnica de perfilometria. Onde a análise perfilométrica foi realizada com o objetivo de determinar a espessura das amostras, para tal utilizamos um perfilômetro *Veeco Dektak 150*. As medidas foram realizadas de duas maneiras, uma foi feita de maneira que analisamos ao longo de toda a seção transversal onde teve a finalidade de além tirar a espessura conhecer a uniformidade do filme. As medidas foram realizadas localmente, onde foram feitos riscos nos filmes com um punção de aço. A profundidade da cavidade formada corresponde à espessura do filme. A análise foi realizada em quatro pontos diferentes da amostra e a espessura foi dada pela média dessas medidas. Esta metodologia permitiu a aferição da uniformidade da espessura dos filmes produzidos.

5 Resultados

Esta seção apresenta os resultados obtidos da caracterização de filmes do compósito POMA/GPTMS. Em 5.1 apresenta-se a caracterização morfológica dos filmes produzidos a partir dos compósitos de POMA/GPTMS, 5.2 apresenta-se a caracterização elétrica em temperatura ambiente, 5.3 apresenta-se a caracterização elétrica onde temos a variação da temperatura.

5.1 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada com o objetivo de determinar as espessuras dos filmes produzidos com o compósito de POMA/GPTMS. Foi efetuada a medida da espessura de todos os filmes pois, durante a deposição pelo método de spray manual é difícil de controlar a espessura pela possibilidade de variarmos a distância e o tempo de deposição de cada camada de compósito.

Assim foram feitas as análises perfilométricas dos filmes produzidos, onde desta análise obtém-se gráficos como apresentado na Figura 11 onde o qual foi obtido de uma medida local em uma amostra de POMA/GPTMS onde tivemos que expor o vidro para termos uma referência para tirar nossas medidas. Já a Figura 12 apresenta o resultado da análise global feita no filme como todo. A Tabela 1 apresenta o valor médio da espessura dos filmes produzidos, esse valor foi obtido a partir dos resultados das medidas de perfilométricas semelhantes ao da Figura 11. Como para cada amostra foram realizadas 3 medidas o erro apresentado na tabela indica a variação da média quadrática da espessura ao longo do comprimento do filme.

A técnica de deposição empregada no trabalho (Spray) temos uma grande dificuldade do controle da espessura dos filmes durante a deposição, assim a avaliação deste parâmetro ao longo do comprimento dos filmes produzidos é indispensável. As variações de espessura, indicadas pelas indeterminações apresentadas tabela 1 indicam que os filmes obtidos foram relativamente regulares. Finalmente, as variações da espessura dos filmes foram consideradas para determinação das propriedades elétricas do material desenvolvido.

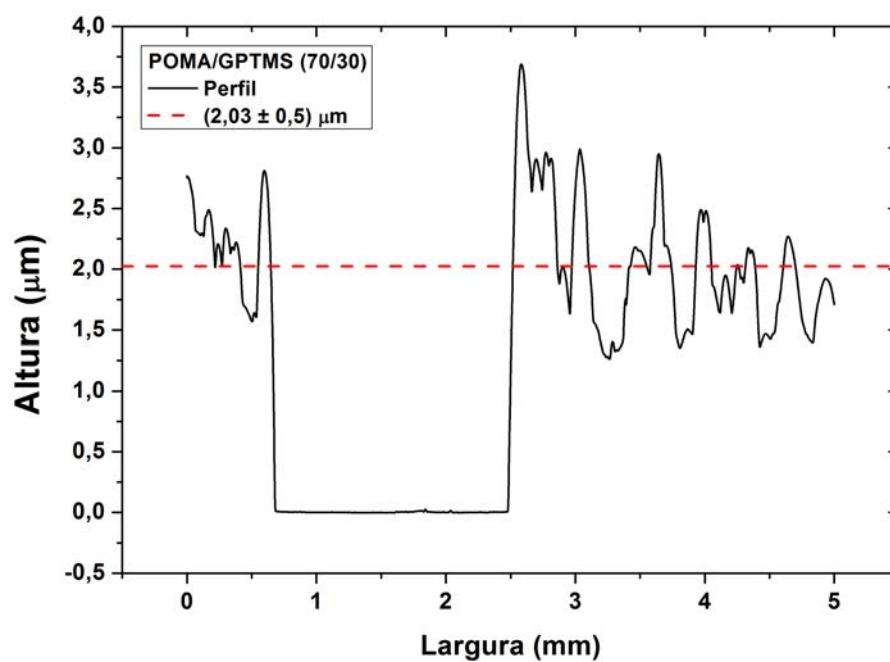


Figura 11 – Topografia local de um filme composto por POMA/GPTMS.

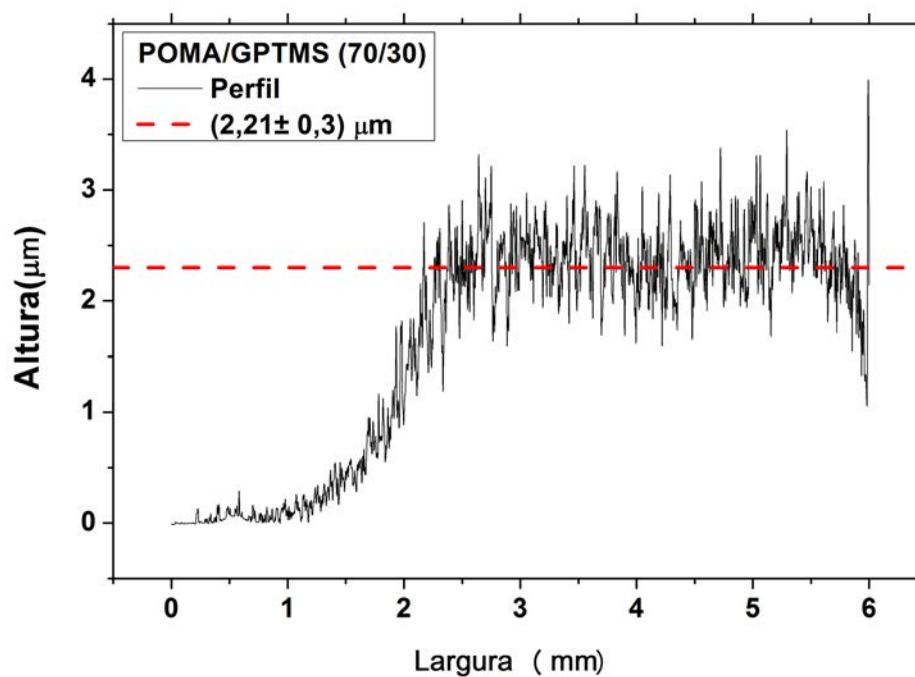


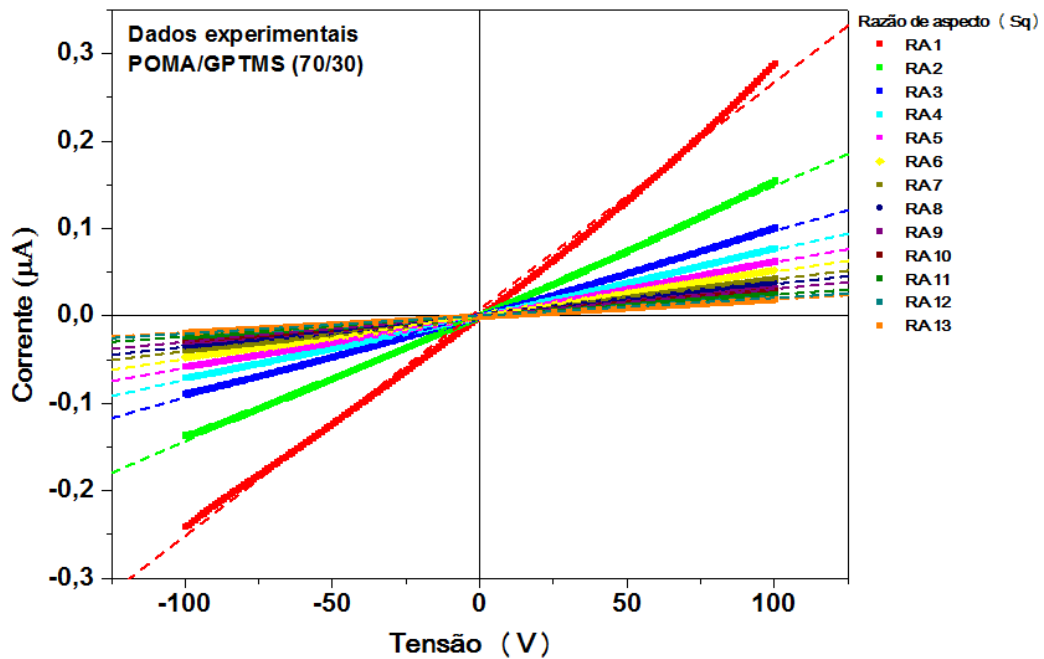
Figura 12 – Topografia global de um filme composto por POMA/GPTMS.

Tabela 1 – Espessuras dos filmes compostos por POMA/GPTMS.

C_{POMA} (% massa)	Espessura (μm)
10	$1,5 \pm 0,3$
20	$0,84 \pm 0,03$
30	$1,2 \pm 0,2$
40	$0,78 \pm 0,04$
50	$0,96 \pm 0,03$
60	$1,86 \pm 0,2$
70	$2,0 \pm 0,5$
80	$2,6 \pm 0,1$
90	$2,8 \pm 0,4$
100	$0,91 \pm 0,07$

5.2 Caracterização elétrica em temperatura ambiente

A caracterização elétrica em temperatura ambiente foi efetuada para todos os conjuntos de amostras produzidos. Contudo, na figura 13 apresentamos somente o resultado dos filmes de POMA/GPTMS (70/30), já que uma vez todas as amostras apresentam comportamento análogo. A Figura 13 apresenta as curvas de I vs. V , para todas as razões de aspectos, onde pode ser observado um comportamento ôhmico para todas elas, onde RA1 é a primeira razão de aspecto, RA2 a segunda e assim sucessivamente.

Figura 13 – Gráfico de I vs. V obtido do filme produzido com POMA/GPTMS (70/30)

A partir dos gráficos da corrente em função da tensão, pode-se determinar a resistência

elétrica dos filmes que foram produzidos construindo um gráficos semelhantes ao da Figura 14 onde apresentamos a resistência do material em função da razão de aspecto.

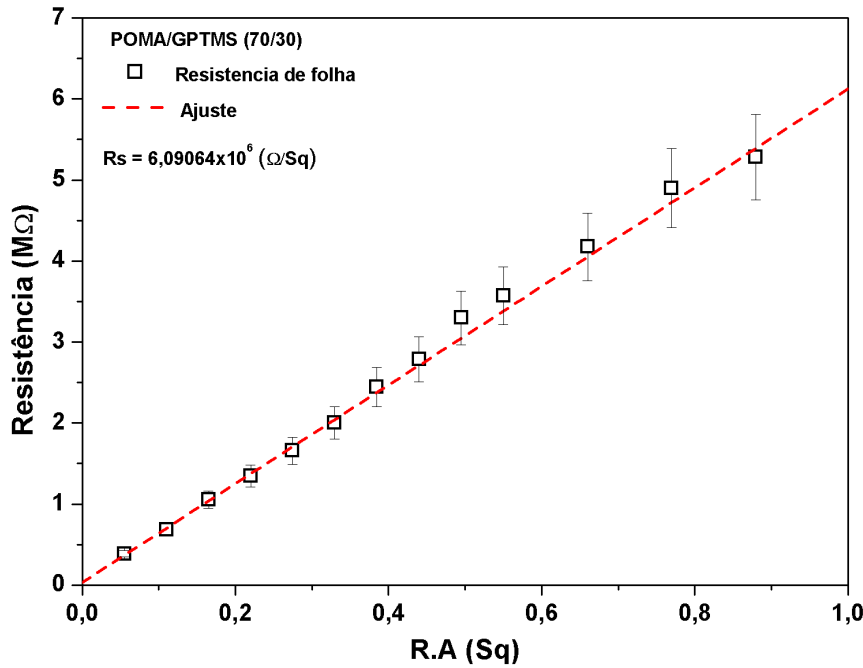


Figura 14 – Gráfico de resistência em função da razão de aspecto

Sabendo que a resistência de folha dos filmes é dada pelo coeficiente angular do gráfico da Figura 14 e conhecendo a espessura dos filmes podemos determinar a condutividade elétrica do material pela equação (4.3). A Tabela 2 mostra a resistência de folha e condutividade obtido para todo o conjunto de amostra produzido.

Tabela 2 – Resistência de folha e condutividade elétrica dos filmes compostos por POMa/GPTMS.

C_{POMA} (% massa)	R_s ($G\Omega/Sq$)	σ (mS/cm)
10	$233,4 \pm 0,2$	$0,0028 \pm 0,0002$
20	$208,3 \pm 0,1$	$0,0057 \pm 0,0002$
30	$77,45 \pm 0,01$	$0,011 \pm 0,003$
40	$117,44 \pm 0,02$	$0,011 \pm 0,003$
50	$0,40 \pm 0,01$	$2,573 \pm 0,001$
60	$0,012 \pm 0,005$	$43,61 \pm 0,05$
70	$0,0061 \pm 0,0002$	$80,70 \pm 0,05$
80	$0,0034 \pm 0,0002$	$114,53 \pm 0,02$
90	$0,0022 \pm 0,0004$	$159,68 \pm 0,05$
100	$0,011 \pm 0,001$	$167,29 \pm 0,02$

A Figura 15 apresenta a condutividade elétrica dos compósitos GPTMS/POMA em

função da concentração de POMA. Na Figura 15(a) apresenta-se o gráfico em escala linear, já na Figura 15(b) apresenta-se o gráfico em escala mono-log.

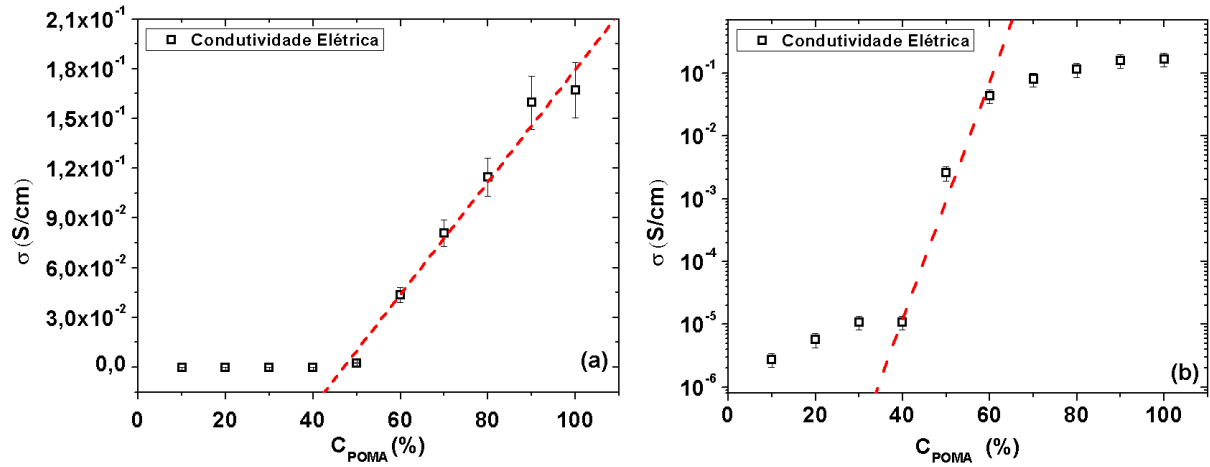


Figura 15 – Gráficos de condutividade em função da concentração

No gráfico ilustrado na Figura 15(b) verifica-se um aumento exponencial da condutividade elétrica até concentrações de POMA próximas a 50% e o gráfico ilustrado em Figura 15(a) apresenta um crescimento linear a partir da concentração de 50%. Portanto, o compósito apresenta mudança de comportamento da condutividade elétrica para concentração em torno 50%.

Neste resultado podemos verificar que para concentrações abaixo de 50 % de POMA o material apresenta baixa condutividade elétrica e acima de 50 % o material apresenta elevada condutividade elétrica. Este resultado pode ser interpretado segundo a teoria da percolação, apresentado na seção 2.3

A partir da concentração de percolação espera-se que o número de canais percolados aumente proporcionalmente à concentração do material semicondutor. Sendo assim, é esperado que a partir da concentração de percolação o comportamento da curva condutividade em função da concentração apresente um comportamento de crescimento linear como pode-se verificar na Figura 15(b). Para concentrações inferiores à de percolação, supõe-se a formação de ilhas não conectadas do material semicondutor. Neste caso, o transporte de cargas se dá por saltos de portadores de carga entre estas ilhas, as quais tem a distancia entre si reduzida conforme a concentração de material semicondutor é incrementada. Considerando-se a equação que descreve o transporte por salto de portadores de carga a Equação (2.10) é razoável supor que a condutividade do material não percolado apresente crescimento exponencial a concentração de semicondutor.

Para o estudo mais detalhado do transporte de cargas no material, utilizamos o recurso de caracterização elétrica com a variação da temperatura com vamos apresentar na sessão 5.3

5.3 Caracterização elétrica com variação da temperatura

A caracterização elétrica variando a temperatura foi efetuada para todo o conjunto de amostras produzido, como o presente trabalho descreve, mas vamos apresentar somente o resultado dos filmes de POMA/GPTMS (60/40), uma vez todas as amostras apresentam comportamento análogo a Figura 13 apresenta as curvas de I vs. V , para as diferentes temperaturas em que efetuamos as medidas. As medidas apresentadas foram feitas para a menor razão de aspecto (R.A.) que temos em nossa amostra.

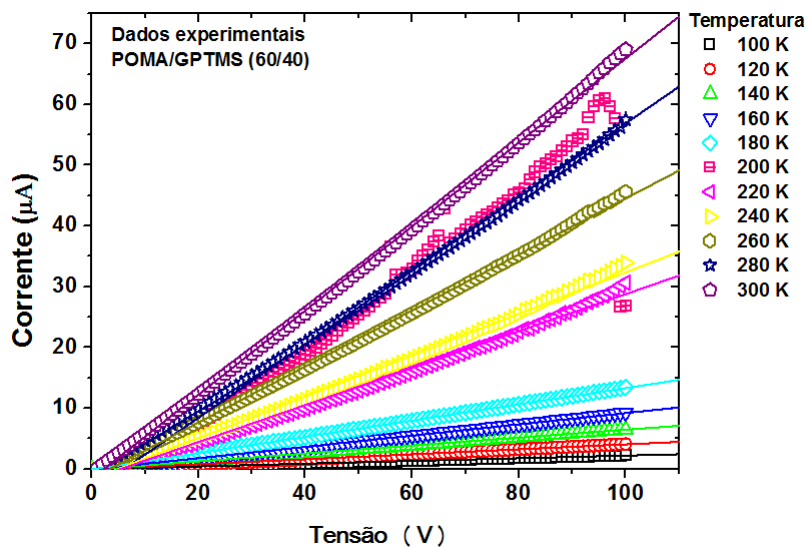


Figura 16 – Gráfico de I vs. V com variação da temperatura

A partir do gráfico de corrente em função da tensão com variação da temperatura podemos determinar a condutância elétrica do nosso filme em função da temperatura, e posteriormente determinar a condutividade com uso da mesma equação (4.3).

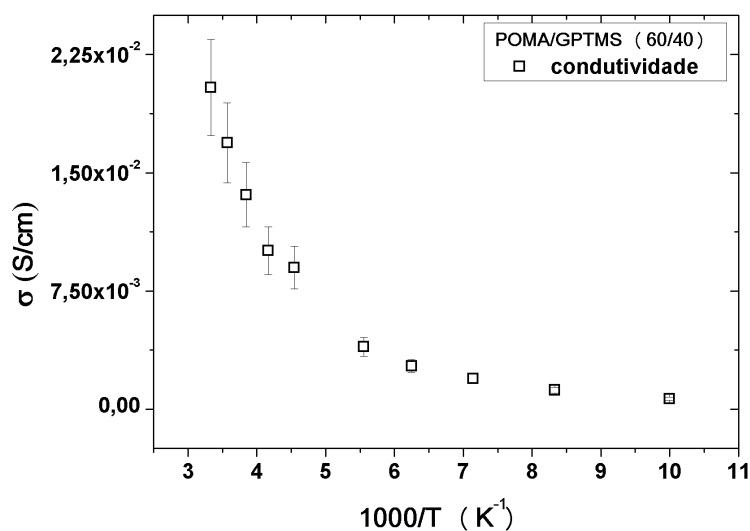


Figura 17 – Gráfico da condutividade em função da temperatura

No gráfico da Figura 17 podemos verificar que a condutividade aumenta conforme aumenta a temperatura com um comportamento exponencial como esperado segundo o modelo seria o comportamento. Para facilitar na análise foi feito um gráfico conforme mostra a Figura 18 onde apresentamos a relação do $\ln$ da condutividade em função do inverso da temperatura, onde deste gráfico conseguimos verificar que existe dois regimes [16], portanto existe uma transição em nosso material. Para facilitar a análise foi considerado somente o regime perto da temperatura ambiente.

O gráfico da Figura 18 mostra uma linearidade do $\ln$ da condutividade em função do inverso da temperatura, assim pode-se observar dois regimes de transporte de carga no material estudado, um em baixas temperaturas e outro perto da temperatura ambiente. Estes dois regimes, com transição na temperatura de $160K$ é característico do transporte de carga da POMA, conforme descrito na referencia[16]

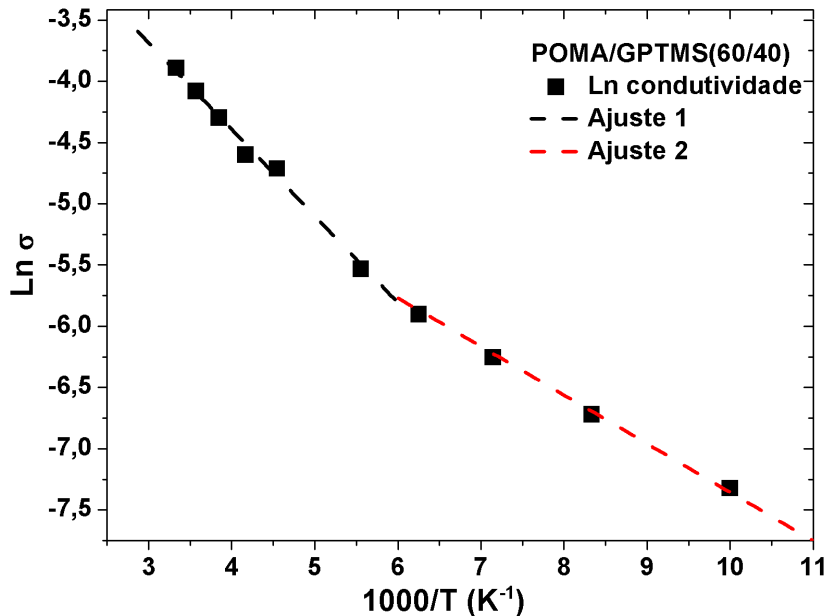


Figura 18 – Gráficos da $\ln$ condutividade com variação da temperatura

A partir do gráfico apresentado na Figura 18 pode-se então determinar a energia de ativação do transporte de cargas no material POMA/GPTMS e construir uma tabela que relaciona a concentração do polímero e sua respectiva energia de ativação como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Energia de ativação da POMA/GPTMS.

C_{POMA} (% massa)	Energia de Ativação (meV)
10	$9,54 \pm 0,3$
20	$19,70 \pm 0,3$
40	$34,85 \pm 0,8$
50	$49,81 \pm 0,4$
60	$60,94 \pm 0,5$
70	$53,47 \pm 0,4$
80	$72,10 \pm 0,3$
90	$80,94 \pm 0,2$
100	$83,13 \pm 0,2$

Com os dados apresentados na tabela pode-se representar graficamente a energia de ativação em função da concentração, como mostrado na Figura 19.

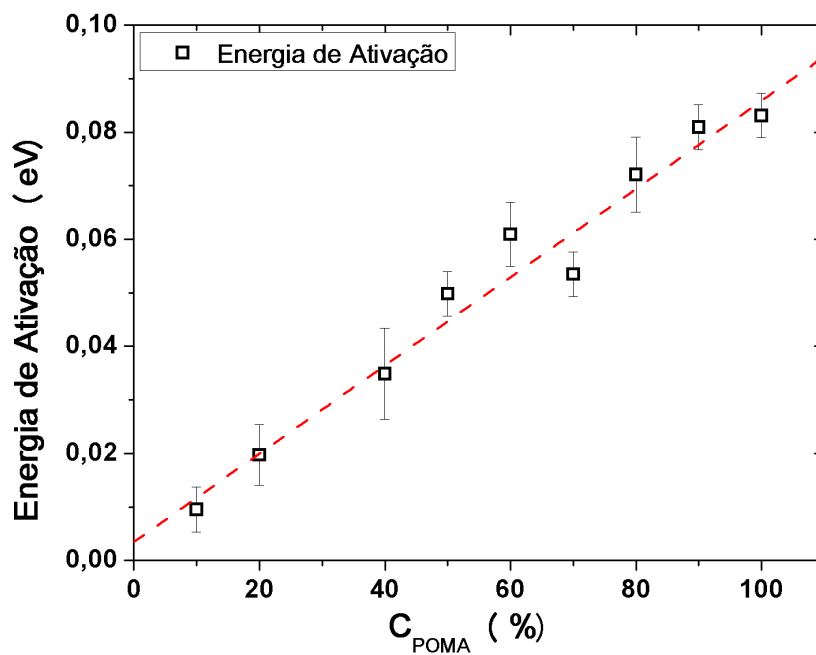


Figura 19 – Gráfico da energia de ativação em função da concentração

No gráfico da Figura 19 podemos verificar um comportamento linear da energia de ativação em função da concentração de POMA, para este resultado esperaríamos que seria o inverso pois intuitivamente conforme aumentamos a concentração de POMA espera-se que a energia de ativação seja menor, pois existe uma camada maior do polímero semicondutor facilitando assim o transporte de carga no material e diminuindo a energia de ativação. Mas como temos uma material bifásico não podemos esquecer da participação

do GPTMS, assim a energia de ativação que obtemos tem uma grande influencia pelo GPTMS, segundo o resultado que obtivemos conforme vamos aumentando a concentração de POMA vamos a aproximando de valores de energia de ativação para o transporte de carga somente no polímero onde estes valores são bem próximos ao que encontramos na literatura.[17]

Apos ter encontrado a energia de ativação do material vamos utilizar o gráfico da Figura 19 onde utilizamos do coeficiente angular para encontrar a energia de ativação, podemos agora usar o coeficiente linear e a equação de Miller-Abrahams (2.10) para calcular a densidade de portadores de carga nas amostras.

Fazendo então um gráfico, como mostra a Figura 20, que relaciona o $\ln \sigma_0$ com a concentração de POMA, onde tem-se junto neste gráfico um ajuste que foi feito de acordo com os parâmetros que encontramos de densidade de portadores de carga e mobilidade de portadores.

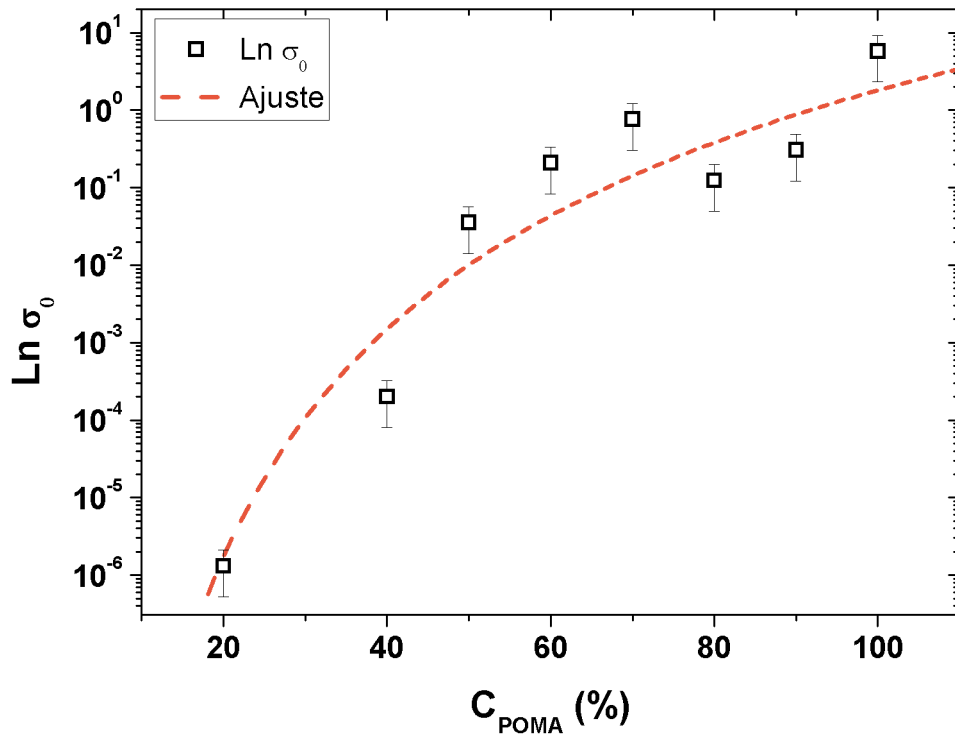


Figura 20 – Gráfico de $\ln \sigma_0$ em função da concentração

O ajuste feito fica a curva razoavelmente bem, onde adotamos a mobilidade de portadores de carga como sendo $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ conforme foi descrito na referencia [17]. O ajuste foi feito partindo da equação de Miller-Abrahams onde escrevemos os parâmetros que já conhecíamos e deixando alguns para o software *Origin pro 8* calcular, assim podemos chegar em um valor de densidade de portadores de carga de igual a $4,557 \cdot 10^{26} \text{ cm}^{-3}$

e na mobilidade de $10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A densidade de portadores encontrada foi maior do que estávamos esperando, mas isso pode ser justificado pois encontramos a densidade de portadores disponíveis, mas o que participam efetivamente em nosso sistema é uma porção inferior na ordem de 10^{17} cm^{-3} .

6 Conclusão

Foi sintetizado em laboratório o polímero semicondutor poli(o-metoxianilina) obtido em um estado de pó, com sua coloração característica para a POMA desdopada azul escura. Com este polímero promovemos a dopagem com o ácido p-toluenosulfônico com finalidade de obtermos o polímero com elevada condutividade elétrica.

Com este material foram produzidos compósitos contendo em sua composição o polímero semicondutor dopado e o material com elevada estabilidade química GPTMS. Os materiais foram obtidos com diversas concentrações do material semicondutor. Estes materiais foram depositados, utilizando a técnica de spray, sobre substratos de vidro, formando filmes com espessuras da ordem de μm , tendo uma variação das espessuras nos filmes entre (8 %) e (28 %). Estas variações de espessura dos filmes já era esperada pois como nossa técnica é manual dificilmente conseguimos manter um padrão de espessura para todos os filmes.

Com a caracterização elétrica destes filmes determinamos que o material desenvolvido apresentam um comportamento ôhmico e sua condutividade apresenta grandes variações em função da concentração do polímero semicondutor. Determinamos que a concentração de percolação da POMA em matriz de GPTMS ocorre para concentrações em massa de 50% POMA, a qual marca a transição entre dois regimes, um regime exponencial com concentração, verificado abaixo da concentração de percolação e outro regime linear, verificado acima da região de percolação.

A condutividade do material apresentou grandes variações com a concentração como esperado variando de $2,77 \mu S/cm$ a $167,295 mS/cm$. A partir da concentração de percolação verificou-se um comportamento linear da condutividade em função da concentração. Já a condutividade em regiões abaixo da concentração de percolação a condutividade apresenta um regime exponencial. Estes valores de condutividade são muitos bons para este material semicondutor que trabalhamos.

Realizamos a caracterização elétrica com variação da temperatura, para estudar os mecanismo de transporte de cargas no material desenvolvido e sua dependência função da temperatura. Uma vez que caracterizamos um material semicondutor desordenado o transporte de carga foi analisado com o modelo de *hopping* de Miller - Abrahams com esta análise determinamos que a energia de ativação do transporte de cargas apresenta comportamento linear em função da concentração da fase semi-condutora com valores de energia de ativação no intervalo entre $10 meV$ e $80 meV$.

Referências

- [1] ROCHA, FILHO, R, C. *Polímeros Condutores: descoberta e aplicações*. Química Nova Escola.
- [2] MONTEIRO, DANIELA, APARECIDA. *Propriedades elétricas de materiais híbridos de sílica/orgânico à base de GPTS/TEOS preparados pelo método sol-gel*. Dissertação de Mestrado: Pós-Graduação em Física - IGCE - Unesp, 2016.
- [3] LARRY, L, HENCH; JON, K, WEST. *The Sol-Gel Process* Advanced Materials Reseach Center, Florida 32611, may 16, 1989.
- [4] MATTOSO, L, H, C. *Polianilinas: Síntese, Estruturas e Propriedades*. Química Nova, v 19, p 388 - 398, 1996.
- [5] A, MILLER; E, ABRAHAMS. *Impurity Conduction at low Concentration*. Physical Review. Volume 120, Number 3, November 1, 1960.
- [6] MOTT, N, F; DAVIS, E, A. *Electronic Processes in non-crystalline*. Materials, 2.ed, Oxford[s.n], 1971.
- [7] KITTEL, C. *Introduction to Solide State Physics*.[S.I]:[S.N]; 2005.
- [8] EISBER, R; RESNICK, R. *Física Quântica Atomos, Moléculas, Sólidos, núcleos e Partículas*. Elsevier Editora, 1979
- [9] HALLIDAY, D; RESNICK, R. *Fundamentos de Física. Eletromagnetismo*. 8 ° ed. Rio de Janeiro: LTC, V.3, 2009.
- [10] K, C, KAO; W, HWANG. *Electrical transport in solids*. Pergamon Press, vol.14, 1981.
- [11] GONQUALVES, D, ETAL. *Poly(o-methoxyaniline) solubity deprotonation-protonation process in solution and cast films*. Synthetic metals, v.90, p.5-11, 1997.
- [12] PAQUOLA, A, G. *Diodo planar orgânico Schottky: Construção e caracterização*. Dissertação de Mestrado: Pós Graduação em Física IGCE - Unesp, 2014.
- [13] CARR, O; GOZZI, G; SANTOS, L, F; FARIA, R, M; CHINAGLIA, D, L. *Analysis of the electrical and optical proprerties of PDOT:PSS/PVS blends for low-cost and high-performace organic electronic and optoeletronic. devices*, tral, mater, res 2 (2015) 015002, DOI: 10.1088/2053-1613/2/1/015002.

-
- [14] CHINAGLIA, D, L. *et al.* *Fabrication of novel light-emitting devices based on green-phosphor/conductive polymer composites*. Philosophical Magazine Letters, V.87, issue 6, P.403 - 408, 2007.
- [15] COLUCCI, RENAN. *Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL(GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivo eletroluminescentes*. Dissertação de Mestrado: Pós-graduação em física – IGCE – Unesp, 2016.
- [16] BIANCHI, RODRIGO, FERNANDO. *Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismo de condução iônica ou eletrônica em sistemas desordenados: polianilinas, ormlytes e perovskitas tipo $SRT_{i(1-x)}RU_xO_3$* . Dissertação de mestrado: Instituto de física de São Carlos, 1997.
- [17] R. PATIL, X. JIANG, Y. HARIMA. *Mobilities of charge carriers in poly(o-methylaniline) and poly(o-methoxyaniline)*. Electrochimica Acta [0013-4686] Patil, 2004 vol:49 iss:26 pg:4687 -4690.