

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

**Alexandre Guidio Paquola**

**DIODO PLANAR ORGÂNICO SCHOTTKY: CONSTRUÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO**

**Rio Claro – SP**  
**2014**

**Alexandre Guidio Paquola**

**DIODO PLANAR ORGÂNICO SCHOTTKY: CONSTRUÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *Campus* de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

**Orientador:** Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

**Rio Claro – SP  
2014**

537.622 Paquola, Alexandre Guidio  
P219d Diodo planar orgânico Schottky: construção e  
caracterização / Paquola, Alexandre Guidio. - Rio Claro, 2014  
85 f. : il., figs., gráfs., tabs.

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

1. Semicondutores. 2. Eletrodos interdigitados de bimetal.  
3. Poli-o-metoxianilina. 4. Emissão Schottky. 5. Emissão  
termiônica. I. Título.

**Alexandre Guidio Paquola**

**DIODO PLANAR ORGÂNICO SCHOTTKY: CONSTRUÇÃO E  
CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do *Campus* de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

**Orientador:** Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

**COMISSÃO EXAMINADORA**



**Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia - Orientador**

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



**Prof. Dr. Giovanni Gozzi**

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



**Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos**

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Departamento de Física -  
UNESP/ SÃO JOSÉ DO RIO PRETO (SP)

Rio Claro – SP, 06 de Agosto de 2014.

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Angela e Roberto.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia, pela proposta, amizade, confiança em mim depositada, conversas, discussões e paciência na orientação deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Giovani Gozzi pela participação, conversas, ajuda e discussões realizadas.
- Aos meus pais Angela e Roberto, minha irmã Ana Claudia e meus familiares pelo apoio, carinho e por torcerem pelo meu sucesso.
- À Camila pela compreensão, companhia, amor e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Aos meus amigos de república, graduação e mestrado pela amizade, companheirismo e momentos de divertimento vividos ao longo dos anos.
- Aos colegas que participaram do Laboratório de Polímeros durante o período de realização dos experimentos: Loui, Alisson, Olívia e Emily.
- Ao Ângelo Gobbi e Maria Helena Piazzetta, do laboratório de Microfabricação do LNNano - CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais), pela ajuda no processo de litografia e deposição dos eletrodos interdigitados.
- À Secretária Departamento de Física, da UNESP-Rio Claro: Maristela Rebusini.
- Aos Técnicos do Departamento de Física, da UNESP-Rio Claro: André Paganotti Faber, Geraldo Ap. de Lima Sobrinho, Leandro Xavier Moreno e Claudio Luis Silva Bocaiuva.
- Aos professores do Departamento de Física, da UNESP-Rio Claro, que direta ou indiretamente contribuíram para com este trabalho, mas acima de tudo para minha formação.
- À FAPESP (processo N° 2012/01624-5), Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Rede de Nano Biotecnologia (nBioNet) e a Fundunesp.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

## RESUMO

Normalmente díodos orgânicos são feitos com uma camada polimérica semicondutora colocada entre dois eletrodos numa arquitetura tipo sanduíche. O processo de fabricação envolve principalmente dois passos: a) formação do filme polimérico semicondutor sobre um substrato metálico (eletrodo inferior) e b) deposição de um eletrodo metálico por evaporação térmica sobre a superfície superior do filme polimérico semicondutor. O principal problema com este procedimento é que a superfície superior do filme semicondutor torna-se rugosa se comparada com a superfície inferior, que permanece em contato com o substrato. Além disso, a evaporação térmica promove a difusão dos átomos de metal para dentro da camada semicondutora, tornando esta interface não bem definida. Para evitar a rugosidade da superfície e a difusão de metal no filme semicondutor foi desenvolvido, neste trabalho, uma estrutura planar interdigitada bimetálica (Au, Al) sobre a qual o material semicondutor foi depositado. Poli-*o*-metoxianilina não dopada foi depositada sobre a estrutura interdigitada por “*drop casting*” e a dopagem foi promovida através da exposição da superfície livre de eletrodos em ácido HCl (0,1 M). A característica corrente-tensão dos dispositivos foi monitorada em função de diferentes tempos de exposição a solução ácida usando uma fonte de corrente/tensão Keithley 2410. Foi verificado que a forma da curva característica do diodo é altamente dependente do tempo de dopagem, apresentando inicialmente um comportamento linear (Ôhmico) até ao de um diodo de alta qualidade. Para tempos de exposição de ácido superior a 250 s a curva característica do diodo passa a decair, apontando que a difusão do ácido alcança os eletrodos interdigitados, na face inferior do filme semicondutor, causando a degradação dos eletrodos. O menor valor obtido para o fator de idealidade do diodo e para a tensão de operação foi de:  $\eta = 8$  e  $V_{OP} = 0,900 \pm 0,004$  V, respectivamente. Estes valores indicam que a mínima resistência de volume do dispositivo foi atingida. Empregando tempos de exposição otimizados foi possível fabricar diodos com fator de retificação de cerca de 25. Medidas realizadas em diferentes temperaturas indicam que a operação do diodo ocorre tipicamente pelo processo Schottky.

**Palavras Chave:** Eletrodos interdigitados de bimetálica, Diodos planares orgânicos, Poli-*o*-metoxianilina, Diodos Schottky, Emissão termiônica, Emissão Schottky.

## ABSTRACT

Usually organic diodes are made with a semiconducting polymeric layer placed between two electrodes in a sandwich-like architecture. The fabrication process involves mainly two steps: a) film formation over a metallic substrate (bottom electrode) and b), metallic electrode deposition by thermal evaporation over the top surface. The main problem with this procedure is that the semiconductor film top surface becomes rough if compared with the bottom surface, which remains in contact with the substrate. Additionally the thermal evaporation of electrodes promotes diffusion of metal atoms into the semiconducting layer, making this interface not well defined. To avoid surface roughness and metal diffusion was developed, in this work, a bimetal (Au and Al) finger structure over which the semiconductor material was deposited. Undoped poly-*o*-methoxyaniline was deposited over the finger structure by drop casting and the doping was promoted by exposing the electrode-free surface to HCl acid (0.1 M). The devices current-voltage characteristic was monitored for different acid exposure time using a Keithley 2410 source/meter unity. Was verified that the diode characteristic curve shape is highly depend on the doping time, starting form a linear behavior up to a high quality diode curve. For acid exposure times higher than 250 s the diode characteristic curve starts to decay, pointing that acid diffusion was reached the finger electrode, causing electrode damaged. The lower diode ideality factor and turn-on voltage was  $\eta = 8$  and  $V_{OP} = 0.900 \pm 0.004$  V, respectively. These values indicate that the minimum devices volume resistance was reached. Employing optimized exposure times was possible to design diodes with rectification ratio at about 25. Diode characterization in different temperatures indicates that the operation occurs typically by Schottky process.

**Keywords:** Bimetal finger electrodes, Planar organic diodes, Poly-*o*-methoxyaniline, Schottky diodes, Thermionic Emission, Schottky Emission.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Modelo de um cristal de silício. (a) Semicondutor intrínseco e seu diagrama de bandas. (b) Dopagem <i>tipo-n</i> e seu digrama de bandas. (c) Dopagem <i>tipo-p</i> e seu digrama de bandas. O nível de Fermi intrínseco $E_i$ serve de referência e é representado pelas linhas tracejadas (Adaptado de [8,4]).....	23
<b>Figura 2:</b> Contato simples entre um metal e um semicondutor: (a) Antes do contato. (c), (d) e (e): Após o contato e com a sucessiva diminuição do <i>gap</i> .....	25
<b>Figura 3:</b> Estado de equilíbrio de um semicondutor <i>tipo-n</i> .....	26
<b>Figura 4:</b> Barreira para semicondutores de diferentes tipos e funções trabalho. (a) Contato retificador. (b) Contato ôhmico. (c) Contato retificador. (d) Contato ôhmico.....	27
<b>Figura 5:</b> Comportamento da barreira Schottky sob a influência de tensão aplicada. Para semicondutor <i>tipo-p</i> : (a) Condição de equilíbrio. (b) Polarização reversa. (c) Polarização direta. Para semicondutor <i>tipo-n</i> : (d) Condição de equilíbrio. (e) Polarização reversa. (f) Polarização direta.....	28
<b>Figura 6:</b> Mecanismos de transporte em uma barreira Schottky polarizada diretamente.....	29
<b>Figura 7:</b> Encurvamento das bandas de energia em um semicondutor <i>tipo-p</i> e redução da barreira por efeito da carga imagem.....	34
<b>Figura 8:</b> Fórmula estrutural plana de alguns polímeros intrinsecamente condutores.....	38
<b>Figura 9:</b> Formação dos orbitais $sp^3$ híbridos dando origem a uma estrutura tetraédrica (Adaptada de [17]).....	39
<b>Figura 10:</b> Formação da estrutura orbital do etileno ( $C_2H_4$ ) (Adaptada de [17]).....	39
<b>Figura 11:</b> Formação da estrutura orbital do acetileno ( $C_2H_2$ ) (Adaptada de [17]).....	40
<b>Figura 12:</b> Diagrama de bandas de energia de um sólido.....	41
<b>Figura 13:</b> (a) Estruturas degeneradas A e B do <i>trans</i> -poliacetileno; (b) Representação do sóliton no <i>trans</i> -poliacetileno.....	43
<b>Figura 14:</b> Fórmula estrutural plana da PANI.....	44
<b>Figura 15:</b> Mecanismo de dopagem da polianilina.....	45
<b>Figura 16:</b> Fórmula estrutural plana da POMA.....	46
<b>Figura 17:</b> Fórmula estrutural plana do PMMA.....	46
<b>Figura 18:</b> Montagem experimental do sistema empregado para a destilação da <i>o</i> -anisidina.....	49
<b>Figura 19:</b> Diagrama das etapas necessárias para a síntese da POMA.....	51

<b>Figura 20:</b> (a) Fotoresiste aplicado sobre o substrato por <i>spin coating</i> . (b) Regiões com (não expostas a luz UV) e sem (regiões expostas a luz UV e reveladas) fotoresiste. (c) Substrato após a etapa de metalização.....	53
<b>Figura 21:</b> Geometria dos eletrodos interdigitados e suas dimensões em milímetros após a deposição dos dois metais. Em destaque a representação dos metais Au e Al. ....	53
<b>Figura 22:</b> Representação das máscaras desenhadas em AutoCad contendo 8 eletrodos a serem impressos no substrato. As referências auxiliam a sobreposição da máscara ao primeiro padrão já impresso e metalizado, permitindo assim o alinhamento dos eletrodos interdigitados. ....	54
<b>Figura 23:</b> Etapas de metalização pelo processo <i>lift-off</i> .....	55
<b>Figura 24:</b> (a) Substrato após a metalização. (b) Eletrodo separado e pronto para limpeza. (c) Ampliação permitindo a visualização dos dois metais.....	55
<b>Figura 25:</b> Aglomerados formados em solução de POMA/PMMA. (a) Solução 99/10. (b) Solução 99/5. (c) Solução 99/3.....	56
<b>Figura 26:</b> (a) Solução POMA/PMMA depositadas por <i>drop-casting</i> sobre as lâminas dispostas em chapa aquecida a 50 °C. (b) Anteparo posicionado sobre as lâminas permitindo a evaporação do solvente.....	57
<b>Figura 27:</b> (a) Filme de POMA/PMMA 99/1 em massa formado após a evaporação do solvente. (b) Terminais dos eletrodos sem filme. (c) Camada protetora de tinta prata sobre os terminais. ....	58
<b>Figura 28:</b> (a) Dispositivo posicionado no criostato. (b) Criostato fechado para vácuo.....	59
<b>Figura 29:</b> Esquema da montagem experimental para medidas de condutividade. ....	59
<b>Figura 30:</b> (a) Criostato utilizado para medidas com variação de temperatura. (b) Dispositivo posicionado no interior do criostato. ....	60
<b>Figura 31:</b> Esquema da montagem experimental para medidas de condutividade em função da temperatura. ....	60
<b>Figura 32:</b> Espectro FTIR do poliéster comercial.....	62
<b>Figura 33:</b> Espectro FTIR da POMA sintetizada no laboratório.....	62
<b>Figura 34:</b> Curva característica corrente versus tensão (a) e do fator de retificação versus tensão (b) obtidas em diferentes momentos da exposição de um dispositivo, com uma camada semicondutora com 25 µm de espessura, à solução de ácido clorídrico pH 1. ....	64
<b>Figura 35:</b> Curva da condutância do dispositivo, em condição de polarização direta superior a 1,0 V, em função do tempo de exposição à solução de HCl (pH 1). (a) em escala logarítmica e (b) em escala linear.....	65

<b>Figura 36:</b> Curva da tensão de cruzamento do dispositivo, em condição de polarização direta superior a 1,0 V, em função do tempo de exposição à solução de HCl (pH 1).....	66
<b>Figura 37:</b> Diagramas de energias proposto para o diodo estudado em condição de tensão de excitação nula. ....	69
<b>Figura 38:</b> Diagrama de energias para a interface semiconductor dopado <i>tipo-p</i> e um eletrodo de alumínio. ....	70
<b>Figura 39:</b> Curvas $I$ vs. $V$ em escala mono-log obtidas do dispositivo com baixo nível de dopagem (2 s de exposição à solução ácida) e com elevado nível de dopagem (210 s de exposição à solução ácida). ....	71
<b>Figura 40:</b> Fator idealizado obtido através do ajuste dos dados experimentais do dispositivo quando excitado com tensões inferiores a de operação pelo modelo de injeção de Richardson-Schottky. ....	72
<b>Figura 41:</b> $V_D$ determinado pelo ajuste dos dados experimentais pelo modelo de injeção Richardson-Schottky. ....	73
<b>Figura 42:</b> Curva característica $I$ vs. $V$ dependente da temperatura. (a) escala linear. (b) escala mono-log. (c) fator de retificação. ....	75
<b>Figura 43:</b> (a) fator idealizado e (b) barreira de potencial para polarização direta em função da temperatura. ....	76
<b>Figura 44:</b> (a) condutância de um diodo com elevado nível de dopagem do semiconductor em função da temperatura e (b) diagrama de Arrhenius para a condutância do dispositivo.....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Função trabalho dos metais .....	54
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Corrente Alternada
Al	Alumínio
Au	Ouro
C	Carbono
Cl <sup>-</sup>	Íon cloro
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propileno
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzeno
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Isopropilbenzeno
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acetona
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Ácido metacrílico
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Metacrilato de metila
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Hidroperóxido de isopropilbenzeno
CSA	Ácido Canforsulfônico
DC	Corrente Contínua
EB	Base Esmeraldina
ES	Sal de Esmeraldina
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
H <sup>+</sup>	Íon hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HDMS	Hexametildiloxano
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia ( <i>highest occupied molecular orbital</i> )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
<i>J vs. V</i>	Curva densidade de corrente versus tensão
<i>I vs. V</i>	Curva corrente versus tensão
LUMO	Orbital Molecular não Ocupado de Menor Energia ( <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> )
Ni	Níquel
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de Amônio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Persulfato de Amônio

NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
PANI	Polianilina
PMMA	Polimetilmetacrilato
POMA	Poli- <i>o</i> -metoxianilina
RPM	Rotações por minuto
S	Área da seção transversal
-(SN) <sub>x</sub>	Poli(nitreto de enxofre)
Ti	Titânio
TD	Taxa de dopagem
<i>t</i> -PA	<i>Trans</i> -poliacetileno
DMA	Análise dinâmico-mecânico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\eta$	Fator idealizado
$V_{OP}$	Tensão de operação do dispositivo
$I$	Corrente elétrica
$J$	Densidade de corrente
$E_c$	Energia da banda de condução
$E_v$	Energia da banda de valência
$E_i$	Energia de Fermi no semiconductor intrínseco
$E_F$	Energia do nível de Fermi
$\phi_m$	Função trabalho do metal
$\phi_s$	Função trabalho do semiconductor
$\chi$	Afinidade eletrônica
$E_g$	Energia do <i>gap</i> no semiconductor
$\phi_B$	Altura da barreira no semiconductor <i>tipo-n</i>
$\phi_B'$	Altura da barreira no semiconductor <i>tipo-p</i>
$d$	Distância entre o metal e o semiconductor
$W_0$	Largura da região de depleção no semiconductor
$U$	Diferença de potencial aplicada
$V_D$	Barreira efetiva
$V_C$	Tensão de cruzamento
$V_B$	Tensão aplicada
$K_B$	Constante de Boltzmann
$T$	Temperatura
$J_{m \rightarrow s}$	Densidade de corrente elétrica metal-semiconductor
$J_{s \rightarrow m}$	Densidade de corrente elétrica semiconductor-metal
$q$	Carga do elétron
$E$	Energia
$g_v(E)$	Densidade de estados da banda de valência
$f(E)$	Função de distribuição de Fermi-Dirac
$E'_v$	Energia mínima para emissão termiônica
$dp$	Densidade dos portadores
$m_p^*$	Massa efetiva dos elétrons de valência

$h$	Constante de Planck
$v_x$	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
$\phi_P$	Diferença de energia entre o nível de Fermi e a banda de valência
$A^*$	Constante efetiva de Richardson
$\psi(x)$	Altura da barreira considerando o efeito de abaixamento
$\epsilon_{se}$	Permissividade do semiconductor
$F$	Campo elétrico
$\Delta\phi_B'$	Abaixamento da barreira
$\beta_S$	Coefficiente de Schottky
$A^{**}$	Constante de Richardson modificada para semicondutores
$R_s$	Resistência da região neutra do semiconductor (entre a região de depleção e o contato ôhmico)
$RR$	Fator de Retificação
$I_{Dir}$	Corrente de polarização direta
$I_{Rev}$	Corrente de polarização reversa
$\sigma$	Orbital ligante da ligação química simples frontal
$\sigma^*$	Orbital anti-ligante da ligação química simples frontal
$\pi$	Orbital ligante de uma ligação dupla
$\pi^*$	Orbital anti-ligante de uma ligação dupla
$\phi$	Barreira de potencial na interface Au/semiconductor
$\Delta$	Barreira de potencial na interface Al/semiconductor
$\omega_{min}$	Condutância mínima
$\omega_{max}$	Condutância máxima
$V_{min}$	Valor mínimo da tensão de operação
$V_{max}$	Valor máximo da tensão de operação
$t_o$	Tempo de exposição a solução ácida
$n$	Expoente de crescimento

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	18
1.1 – Descrição do Trabalho .....	19
2. Fundamentos Teóricos .....	21
2.1 – Semicondutores .....	21
2.2 – Junção Metal-Semicondutor .....	23
2.3 – Processos de Transporte de Corrente por uma barreira .....	29
2.3.1 – Teoria da Emissão Termiônica .....	30
2.3.2 – Efeito Schottky .....	33
2.3.3 – Método de medida de altura de barreira a partir da Densidade de Corrente x Tensão ( $J$ vs. $V$ ) .....	35
2.3.4 – Fator de Retificação RR .....	36
3. Materiais .....	37
3.1 – Polímeros Condutores .....	37
3.2 – Propriedades eletrônicas em Polímeros conjugados .....	41
3.3 – Mecanismo de Condução em Polímeros conjugados .....	42
3.4 – Polianilina (PANI) .....	44
3.5 – Mecanismo de Dopagem .....	45
3.6 – Poli- <i>o</i> -metoxianilina (POMA) .....	45
3.7 – Polimetilmetacrilato (PMMA) .....	46
3.8 – Blendas Poliméricas .....	47
4. Procedimentos Experimentais .....	49
4.1 – Síntese Química da POMA de Baixo Peso Molecular .....	49
4.2 – Confeção dos eletrodos interdigitados .....	52
4.3 – Preparo da Solução de POMA e Poliéster .....	55
4.4 – Construção do dispositivo .....	57
4.5 – Dopagem do Polímero Condutor .....	58
4.6 – Caracterização elétrica dos dispositivos .....	58
4.7 – Caracterização química dos polímeros .....	60
5. Resultados e discussões .....	61
5.1 – Caracterização por Infravermelho (FTIR) .....	61
5.2 – Caracterização elétrica em função do nível de dopagem do semicondutor .....	63

5.3 – Caracterização elétrica em função da temperatura .....	74
6. Conclusões.....	79
7. Propostas para estudos futuros .....	81
Referências .....	82

## 1. INTRODUÇÃO

Os sensores empregados nas indústrias químicas, de alimentos e cosméticos são chamados, de maneira geral, de sensores químicos e estes são capazes de reagir com uma determinada substância tendo como resposta um sinal elétrico, que ao ser analisado fornece a concentração de determinadas partículas, átomos, moléculas ou íons presentes em gases ou líquidos [1-4]. Medidas de condutância AC ou DC, capacitância, característica  $I$  vs.  $V$  em transistores e diodos, medidas de piezeletricidade, índice de refração ou outras podem ser utilizadas para obtenção dos resultados desejados [1, 3].

Os sensores químicos resistivos, que são os mais comuns, possuem facilidade de construção e são baseados em materiais semicondutores inorgânicos e orgânicos, cada um sensível a um pequeno grupo de agentes químicos [3]. Quando em funcionamento eles reagem quimicamente com as moléculas de gases ou líquidos modificando a sua condutividade. Vários destes sensores quando montados de maneira sequencial (*arrays*) conferem ao sistema seletividade e possibilidade de determinação da concentração de um composto químico específico [3].

A descoberta dos polímeros condutores como a polianilina, polipirrol, politiofeno, entre outros mudou o foco das pesquisas para estes novos materiais aplicados a sensores que antes eram produzidos de compostos inorgânicos, como metais e cerâmicas. [2-4]. Entre os motivos dessa mudança destaca-se a grande variedade de materiais com diferentes afinidades para agentes químicos orgânicos ou inorgânicos, o que garante seletividade aos sensores. Além disso, possuem baixo custo, alta sensibilidade, principalmente a produtos orgânicos, são fáceis de serem empregados na construção dos sensores e apresentam resposta rápida e reversível à temperatura ambiente [2, 4].

Uma maneira de tornar os sensores, produzidos a partir de materiais semicondutores inorgânicos ou orgânicos, ainda mais eficientes se dá pelo emprego desses materiais na construção de sensores ativos, como diodos e transistores. Estes integrados a circuitos elétricos específicos controlam de forma mais eficiente a resposta elétrica, amplificando o sinal resposta do sensor, ou seja, sua sensibilidade [1, 3].

Diodos são dispositivos que possuem estruturas simples e podem ser confeccionados fazendo-se um contato entre um metal e um semicondutor com a formação de uma barreira Schottky na interface. No decorrer dos anos, vários componentes baseados na barreira Schottky foram desenvolvidos, sendo o enfoque principal sua aplicação em microeletrônica

[5]. A presença destes dispositivos pode ser observada, por exemplo, em fotodetectores, células solares, sensores químicos, diodos e outros [6].

Quando empregado como sensor, um diodo Schottky, construído de polímero semicondutor, tem a largura da barreira efetiva modulada de acordo com o analito em estudo, pois há uma alteração no nível de dopagem do polímero utilizado em sua construção. Assim, após a exposição a uma substância a ser analisada, alguns dos parâmetros elétricos como densidade de corrente e fator de retificação serão modificados alterando o sinal resposta [3].

A motivação inicial para este trabalho foi a possibilidade de estudar, construir e caracterizar sensores orgânicos do tipo diodo, confeccionados com polímeros semicondutores, permitindo o estudo teórico do comportamento do diodo e também uma possível aplicação. Isto se justifica pelo fato de o interesse científico e tecnológico pelos mais diversos tipos sensores ter crescido rapidamente nos últimos anos, principalmente pela possibilidade de aplicação nas áreas da medicina, indústria química, indústria de cosméticos e indústria de alimentos [1, 2].

Este trabalho resultou na construção um diodo de arquitetura planar do tipo Schottky, confeccionado com o polímero semicondutor poli-*o*-metoxianilina, montado sobre uma estrutura interdigitada de bimetal. Avaliamos o seu comportamento como diodo utilizando a teoria de semicondutores inorgânicos e a caracterização  $I$  vs.  $V$ , verificamos também a sua resposta quando exposto ao agente dopante do semicondutor para avaliar seu possível potencial como futuro sensor.

### 1.1 – Descrição do Trabalho

No **CAPÍTULO 2** são abordados os aspectos teóricos que fundamentam o estudo do dispositivo desenvolvido nesta dissertação. Nele é discutido como se forma uma junção metal-semicondutor e as teorias que explicam os processos de transporte de corrente por uma barreira metal-semicondutor, que foram usadas neste trabalho.

O **CAPÍTULO 3** dedica-se a apresentar as propriedades dos materiais utilizados neste trabalho. Nele são descritos os princípios básicos para compreensão do mecanismo de condução nos polímeros conjugados e os aspectos dos polímeros selecionados para formação do filme polimérico.

Os procedimentos experimentais são descritos no **CAPÍTULO 4**. Neste capítulo é descrito o procedimento utilizado para a síntese da POMA, como é feita a deposição dos

metais no substrato, preparo das soluções, construção dos dispositivos e as montagens experimentais utilizadas na caracterização dos mesmos.

No **CAPÍTULO 5** são apresentados os resultados, se iniciando pela caracterização química dos polímeros utilizados e na sequência com as análises das medidas elétricas dos dispositivos em função do tempo de exposição ao agente dopante e a caracterização elétrica dos dispositivos em função da temperatura. Os dados obtidos foram confrontados as previsões teóricas usadas para diodos inorgânicos, teoria que também vem sendo usada para análise dos resultados dos diodos orgânicos [3, 7].

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

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será abordada a fundamentação teórica necessária para a análise dos dados experimentais que serão apresentados no capítulo 5. Assim sendo, serão discutidos alguns dos aspectos básicos da teoria de bandas, para descrever a junção metal-semicondutor, para descrever a formação e propriedades de uma barreira Schottky, o transporte de corrente pela barreira e a medida da altura da barreira metal-semicondutor a partir da curva  $J$  vs.  $V$  (densidade de corrente versus tensão).

### 2.1 – Semicondutores

Quando um material semicondutor se encontra a temperatura de zero Kelvin (0 K) ele tem comportamento de um isolante, pois neste caso não há excitação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução, ou seja, a banda de valência encontra-se completamente preenchida e a banda de condução completamente vazia. Se tomarmos um semicondutor em que a largura de banda proibida seja reduzida e aumentarmos a temperatura acima de 0 K, alguns dos elétrons da banda de valência adquirem energia térmica suficiente para saltar para a banda de condução. Quando um elétron em um nível de energia mais baixo se desloca para um nível mais alto na banda ou entre bandas, este deixa um estado remanescente que fica com a ausência desse elétron. Estes estados remanescentes são chamados estados vazios e correspondem aos portadores positivos denominados de lacunas ou buracos. Os buracos ou portadores de cargas positivas possuem módulo igual a carga do elétron [8]. Nesta condição os portadores de carga termicamente gerados, elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência, têm a possibilidade de conduzir corrente elétrica, porém a condutividade elétrica é reduzida, pois o número de portadores nas bandas de valência e condução é baixo [9].

Quando um semicondutor se encontra livre de impurezas e com alto nível de cristalinidade temos um número de lacunas igual ao número de elétrons. Neste caso o material semicondutor é denominado de semicondutor intrínseco (Figura 1-a). Caso o material semicondutor seja dopado com impurezas, ou seja, átomos diferentes da estrutura do cristal semicondutor puro, este recebe o nome de semicondutor extrínseco e, em geral, tem sua condutividade elétrica alterada de acordo com a quantidade de átomos do material dopante. No semicondutor extrínseco os átomos dopantes podem aumentar tanto a concentração de

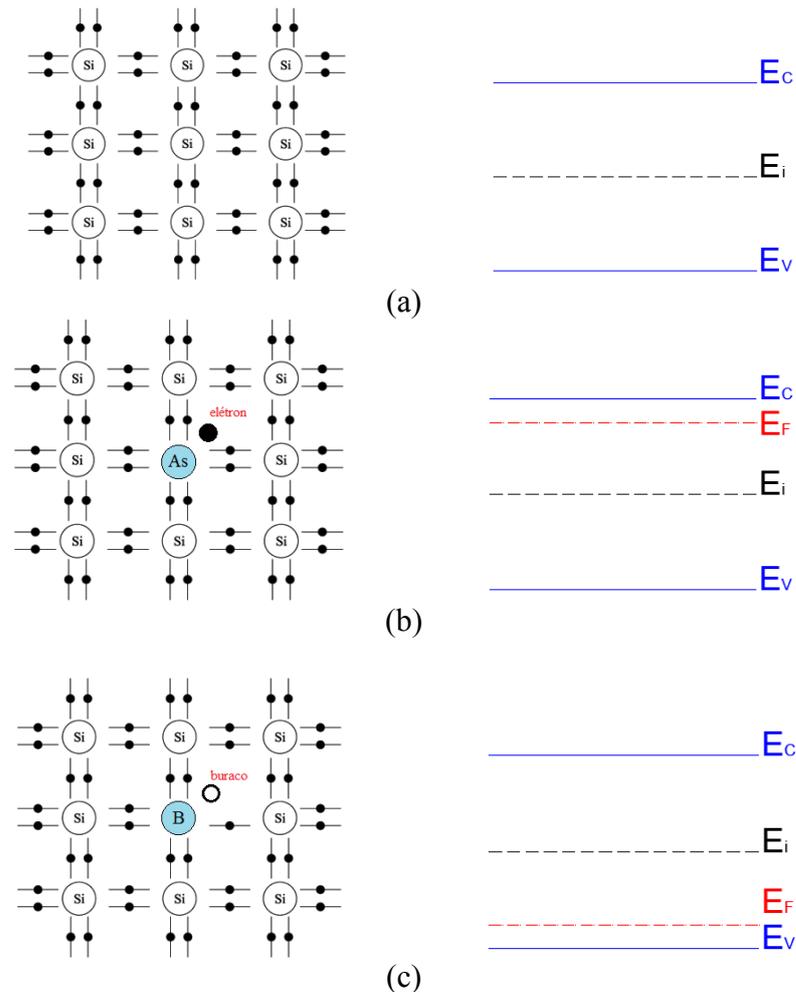
elétrons livres quanto de buracos, que contribuem para condução, sendo classificados como sendo do *tipo-n*, se houver maior concentração de elétrons, ou do *tipo-p* se a concentração maior for de buracos.

Podemos conseguir no silício puro, por exemplo, mais elétrons na banda de condução (*tipo-n*) acrescentando átomos de impureza que possuam cinco elétrons em sua última camada eletrônica. Este átomo de impureza ao se ligar a quatro átomos vizinhos de silício, como apresentado na Figura 1-b, fará quatro ligações covalentes, restando ainda um elétron que não participa da ligação química do dopante ao silício. Neste caso, esse elétron ocupa um nível eletrônico da impureza com energia próxima à da banda de condução da rede cristalina do silício, e deste modo, mesmo para modestas temperaturas poderá saltar para banda de condução, aumentando a condutividade do material como um todo. Note que neste caso a condução ocorre predominantemente devido a introdução de portadores negativos na banda de condução, ou seja, a corrente é devida ao movimento dos elétrons (corrente eletrônica).

Átomos pentavalentes são conhecidos como impurezas doadoras, pois adicionam elétrons na banda de condução do material inicialmente semiconductor intrínseco. Os exemplos mais comuns desses os átomos são o fósforo, antimônio e arsênio [8].

Pode-se também modificar o número de lacunas na banda valência (*tipo-p*) pela introdução de átomos de impureza trivalente. No caso do silício, o átomo de impureza trivalente fará apenas três ligações covalentes restando um estado não preenchido (lacuna), como apresentado na Figura 1-c. Neste caso, para uma temperatura modesta um elétron da banda de valência da rede cristalina de silício pode saltar para o nível desocupado do átomo dopante e a condutividade do material semiconductor, como um todo é aumentada devido a possibilidade do movimento desta lacuna (portadores positivos) na banda de valência da rede cristalina semicondutora.

Impurezas de átomos trivalentes, que são adicionadas ao silício são denominadas de impurezas aceitadoras. São exemplos de impurezas aceitadoras os átomos de alumínio, gálio e boro [8].



**Figura 1:** Modelo de um cristal de silício. (a) Semicondutor intrínseco e seu diagrama de bandas. (b) Dopagem *tipo-n* e seu diagrama de bandas. (c) Dopagem *tipo-p* e seu diagrama de bandas. O nível de Fermi intrínseco  $E_i$  serve de referência e é representado pelas linhas tracejadas (Adaptado de [10,9]).

## 2.2 – Junção Metal-Semicondutor

Temos uma junção do tipo metal-semicondutor quando há o contato entre estes dois tipos de materiais com a consequente formação de uma barreira de potencial na interface da junção. Essa barreira é responsável por determinar a corrente e a capacitância da interface entre os dois materiais [6].

O modelo mais comumente usado para explicar a formação da barreira está baseado na diferença de função trabalho das duas substâncias. A função trabalho é definida como a quantidade de energia necessária para levar um elétron do nível de Fermi para o nível de vácuo. O nível de vácuo é definido como um nível de energia de referência limite a partir do qual teremos elétrons livres com energia cinética igual a zero [6, 11, 12]. Em semicondutores, o nível de Fermi é um nível de energia intermediário na banda proibida. Para um semicondutor intrínseco este nível está no meio da banda proibida, para um semicondutor

*tipo-n*, próximo a banda de condução e para um semicondutor *tipo-p* próximo a banda de valência.

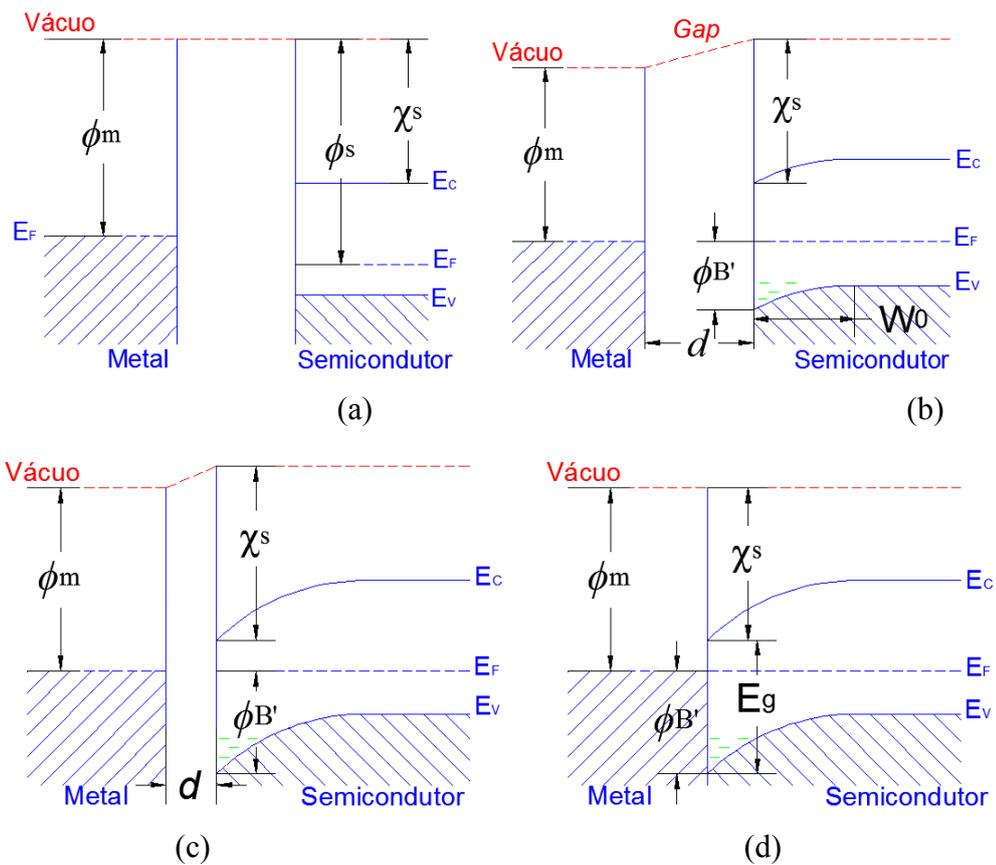
Uma das considerações iniciais para o estudo da formação da barreira de potencial entre um metal e um semicondutor é considerar o caso mais simples, em que o contato está livre de estados de superfície. O diagrama de bandas da Figura 2-a ilustra o estado de energia de um sistema composto por um metal e um semicondutor *tipo-p*, antes de ocorrer o contato [12]. Neste, temos representado a situação em que a função trabalho do metal  $\phi_m$  é maior que a função trabalho do semicondutor  $\phi_s$ , que depende do grau de dopagem. Para o semicondutor temos fixo o valor  $\chi_s$ , conhecido como afinidade eletrônica. Este independe da dopagem e corresponde à diferença de energia entre o menor nível de energia da banda de condução (LUMO, no caso de semicondutores inorgânicos) e o nível de vácuo [11].

Quando os dois materiais são colocados em contato, por meio de um fio de resistência finita, por exemplo, elétrons fluem do metal para o semicondutor até que haja o alinhamento entre os níveis de Fermi, para que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido. Neste caso, cargas opostas se distribuem em uma região próxima a superfície de contato, gerando uma barreira potencial, e o perfil correspondente de energia no *gap* é representado pela Figura 2-b [12].

Nos semicondutores do *tipo-p* os elétrons injetados do metal para o semicondutor são portadores de cargas minoritários e assim, eles se recombinam com as lacunas próximas a superfície de interface originando a uma camada de carga espacial de portadores negativos (elétrons). Note que neste caso os átomos das impurezas próximos da interface se tornaram ionizados negativamente, mas fazem agora quatro ligações covalentes com os átomos vizinhos de silício, completando suas camadas de valência. A concentração de buracos na região de carga espacial pode ser considerada insignificante em relação à quantidade de aceitadores, sendo assim, a região de carga espacial consiste em uma camada de depleção, cuja espessura  $W_0$  depende da concentração de átomos ionizados aceitadores [11] ou, em outras palavras, depende da concentração de átomos dopantes.

A ionização desta região de depleção resulta em uma barreira de energia, chamada de barreira Schottky, representada na Figura 2-b; 2-c e 2-d por  $\phi_B'$ . O valor de  $\phi_B'$  será menor quanto maior for a distância  $d$ , estando a diferença de potencial entre os dois materiais concentrada no *gap*. Com a diminuição da distância  $d$  a concentração de carga no semicondutor aumenta com o conseqüente aumento de  $\phi_B'$  e de  $W_0$ . Este sistema aproxima-se de um capacitor em que o *gap* atua como um dielétrico e o semicondutor em parte como

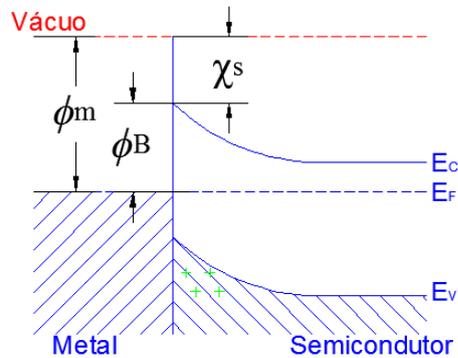
dielétrico e em parte como um eletrodo. Com a aproximação dos dois materiais, o valor de  $d$  tende a zero, mas a largura  $W_0$  não desaparece e aumenta até um valor limite. Quando a distância  $d$  é pequena em relação às distâncias interatômicas o *gap* torna-se praticamente transparente aos elétrons (condição de “curto circuito”) e a barreira de potencial que ele representa pode ser desconsiderada. A condição que prevalece está representada na Figura 2-d, onde a diferença de potencial entre os dois materiais esta concentrada no interior do material semiconductor [12].



**Figura 2:** Contato simples entre um metal e um semiconductor: (a) Antes do contato. (c), (d) e (e): Após o contato e com a sucessiva diminuição do *gap*.

A mesma análise feita até o momento para o semiconductor *tipo-p* pode ser feita para um semiconductor *tipo-n*. Para o semiconductor *tipo-n*, em que a função trabalho do metal é maior que a função trabalho do semiconductor, tem-se o fluxo de elétrons do semiconductor para o metal. A carga positiva neste caso será fornecida pelos elétrons retirados da superfície do semiconductor, deixando íons positivos em uma região com falta de elétrons. Como a concentração de doadores é maior que a concentração de elétrons no metal, os doadores não compensados ocupam uma camada de depleção  $W_0$ , e as bandas do semiconductor são

encurvadas para cima [13]. Desprezando as distâncias interatômicas na interface da junção e em condições ideais temos a situação representada na Figura 3, em que  $\phi_B$  representa a barreira de potencial Schottky.



**Figura 3:** Estado de equilíbrio de um semicondutor *tipo-n*.

Quando o contato metal-semicondutor é do tipo ideal a altura da barreira em um semicondutor do *tipo-n*,  $\phi_B$ , é dado pela relação de Mott-Schottky:

$$\phi_B = \phi_m - \chi \quad (1)$$

Observando o diagrama da Figura 2-d o valor limite da barreira de contato para um semicondutor *tipo-p*,  $\phi_B'$ , é dado pela relação:

$$\phi_B' = \chi + E_g - \phi_m \quad (2)$$

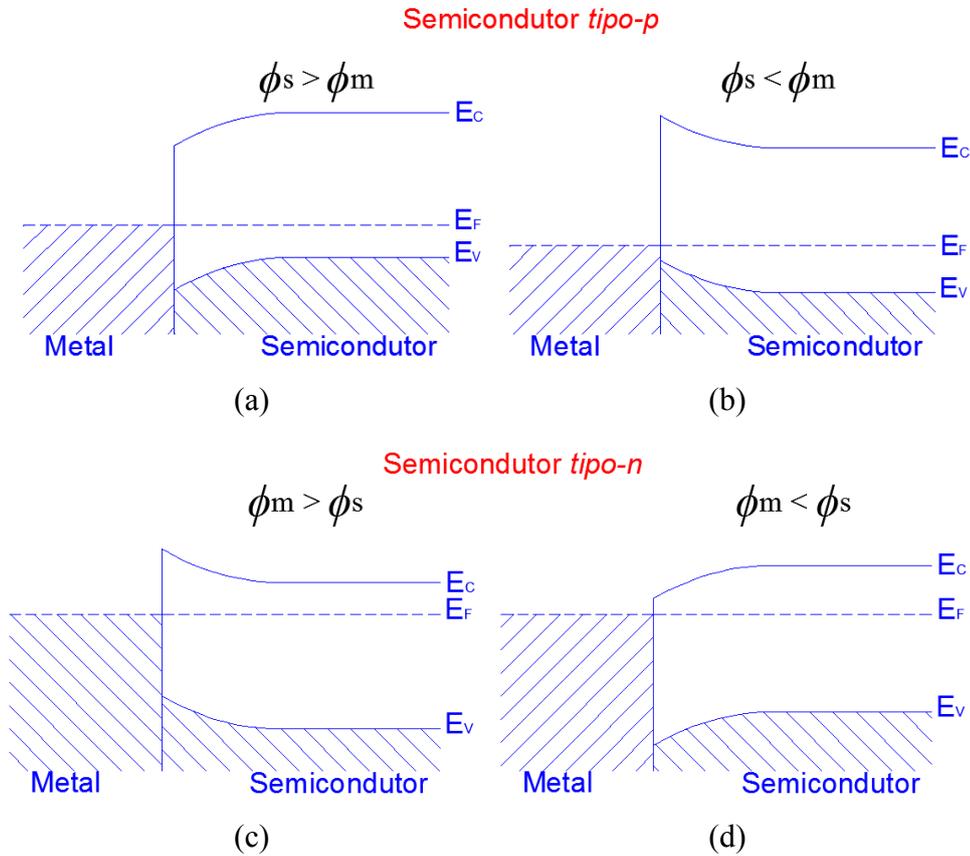
onde  $E_g$  representa a energia do *gap* do semicondutor e é a soma correspondente das alturas de barreiras  $\phi_B$  e  $\phi_B'$ , que possuem valores fixo segundo as equações (1) e (2):

$$E_g = \phi_B + \phi_B' \quad (3)$$

Realizado o contato metal-semicondutor esse pode ser de dois tipos, ôhmicos ou retificadores e estes dependem da relação entre as funções trabalho do metal e do semicondutor. No contato ôhmico não temos a presença de barreira de potencial e o fluxo da corrente independe do sentido da polarização. Em um contato retificador a corrente depende do sentido da polarização, uma vez que esta modifica a altura das bandas de energia.

Considerando um semicondutor do *tipo-p* o contato retificador é feito quando  $\phi_s > \phi_m$ , e ôhmico quando  $\phi_s < \phi_m$ . Para um semicondutor do *tipo-n* temos um contato retificador

quando  $\phi_m > \phi_s$ , e ôhmico quando  $\phi_m < \phi_s$ . O comportamento da barreira pode ser observado na Figura 4.

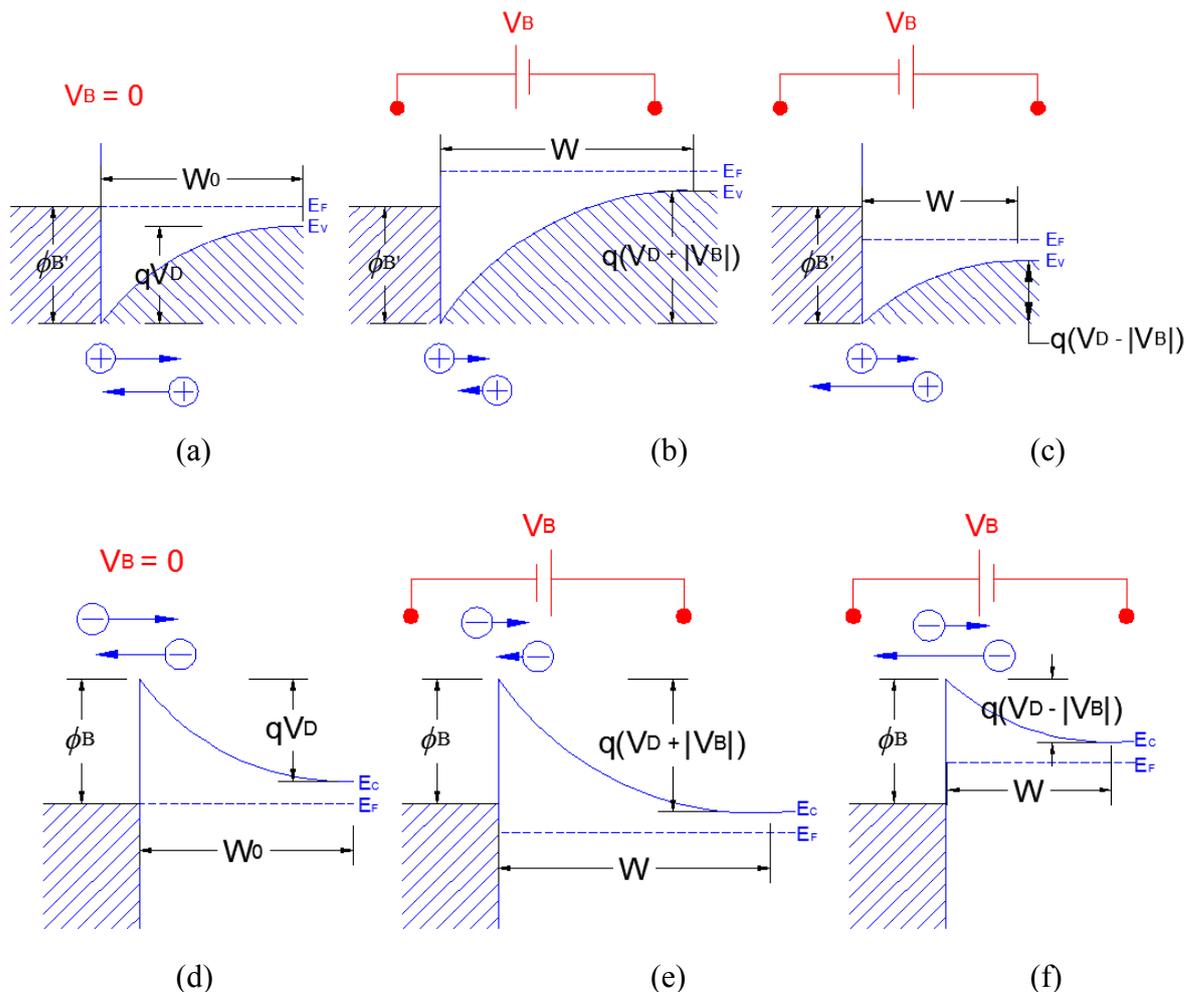


**Figura 4:** Barreira para semicondutores de diferentes tipos e funções trabalho. (a) Contato retificador. (b) Contato ôhmico. (c) Contato retificador. (d) Contato ôhmico.

A discussão feita até o momento aplica-se apenas na condição em que nenhuma tensão externa é aplicada, portanto, na ausência de corrente. Se uma tensão externa  $U$  é aplicada ao sistema, uma corrente flui e a tensão total é compartilhada entre as resistências de contato e a resistência de volume do semicondutor. Na maioria dos casos o campo elétrico no volume dos semicondutores é pequeno e pode ser desprezado durante a discussão das propriedades do contato. Assim a tensão que surge na barreira será chamada de  $V_B$  e corresponde à diferença entre os níveis de Fermi do metal e do semicondutor, desprezando a região de depleção, onde as propriedades descritas na sequência não são válidas [12].

Desconsiderando o efeito de carga imagem e considerando o semicondutor do *tipo-p*, mantemos  $\phi_B'$  constante. A deformação da barreira efetiva,  $V_D$ , é esquematicamente representada na Figura 5, em que o nível de Fermi do metal é o nível de referência. Esta barreira  $V_D$ , vista pelas cargas, muda sua altura com a aplicação de um campo externo,

somando-se ou subtraindo-se a barreira Schottky, o que altera também a sua largura. A Figura 5-a representa a situação de equilíbrio em que nenhuma tensão é aplicada. Nesta verificamos a barreira de potencial Schottky,  $\phi_B'$ , e a barreira efetiva  $V_D$ . Com estas convenções, a altura da barreira no semiconductor, inicialmente  $V_D$ , pode aumentar ou diminuir dependendo da tensão aplicada [12].



**Figura 5:** Comportamento da barreira Schottky sob a influência de tensão aplicada. Para semiconductor *tipo-p*: (a) Condição de equilíbrio. (b) Polarização reversa. (c) Polarização direta. Para semiconductor *tipo-n*: (d) Condição de equilíbrio. (e) Polarização reversa. (f) Polarização direta.

Quando a tensão aplicada no metal é positiva, para uma junção *tipo-p*, as bandas de energia do semiconductor são erguidas em relação ao metal, fazendo com que a barreira efetiva que as lacunas devem transpor seja maior. Neste caso, como a altura da barreira  $\phi_B'$  não se altera, cria-se um fluxo de lacunas do metal para o semiconductor e temos uma polarização reversa (Figura 5-b).

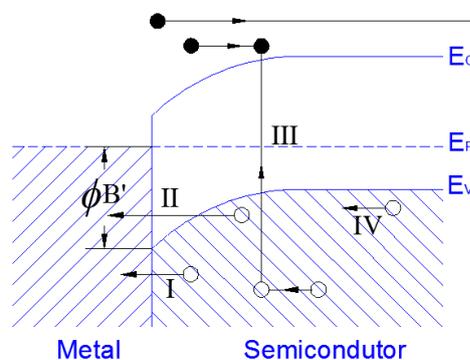
Para um semicondutor do *tipo-p*, aplicando-se uma tensão entre os contatos, de maneira que o metal é negativo, as bandas do semicondutor são “abaixadas” em relação ao nível de Fermi do metal fazendo com que a barreira que as lacunas devem transpor seja menor e neste caso criando o fluxo de lacunas no sentido semicondutor para o metal. Nesta situação temos polarização direta (Figura 5-c).

As mesmas considerações podem ser feitas para um semicondutor do *tipo-n*, porém temos a polarização reversa, quando o metal possui o contato negativo (Figura 5-e) e direta quando o contato no metal é positivo (Figura 5-f).

### 2.3 – Processos de Transporte de Corrente por uma barreira

Nos contatos metal-semicondutor o transporte de corrente ocorre devido aos portadores de cargas majoritários, que são os elétrons se o semicondutor é do *tipo-n* e os buracos quando for do *tipo-p*. Independente do tipo de semicondutor, se polarizado diretamente, basicamente cinco mecanismos são possíveis [6]. A Figura 6 ilustra a junção metal-semicondutor do *tipo-p*, sendo os seguintes mecanismos responsáveis pela injeção de cargas pela barreira de potencial:

- I. Emissão de buracos do semicondutor sobre a barreira de potencial;
- II. Tunelamento quântico de buracos através da barreira;
- III. Recombinação de portadores na região de carga espacial;
- IV. Difusão de buracos na região de depleção;
- V. Elétrons injetados do metal que difundem no semicondutor;



**Figura 6:** Mecanismos de transporte em uma barreira Schottky polarizada diretamente.

Para cada mecanismo podemos aplicar uma teoria para descrever o transporte de carga na junção. O processo número I é bem descrito utilizando-se a teoria da emissão termiônica, usual em diodos do tipo Schottky e semicondutores moderadamente dopados. Caso o semicondutor seja altamente dopado pode ser feito o modelamento por tunelamento e se o semicondutor estiver fracamente dopado emprega-se geralmente a teoria de difusão [5, 6, 13].

### 2.3.1 – Teoria da Emissão Termiônica

A teoria da emissão termiônica proposta por Bethe pode ser utilizada admitindo-se as seguintes condições [6]:

- I. A altura da barreira é muito maior que o produto  $k_B T$ .
- II. O equilíbrio térmico é estabelecido no plano que determina a emissão.
- II. O equilíbrio térmico não é afetado pela existência da sobreposição de dois fluxos de correntes, um vindo do metal para o semicondutor e outro do semicondutor para metal.

Assumindo a emissão termiônica como o único mecanismo, podemos considerar o nível de Fermi plano em toda região de depleção. Assim o formato da barreira é irrelevante e o fluxo de corrente depende somente da altura da barreira. A densidade de corrente depende da concentração de elétrons com energia suficiente para superar barreira na direção  $x$  e da mobilidade dos portadores de carga injetados [6]. Deste modo, temos um fluxo de corrente do metal para o semicondutor dado por:

$$J_{m \rightarrow s} = q \int_{E'_v}^{\infty} v_x dp \quad (4)$$

Em que  $E'_v$  é a energia mínima para que ocorra emissão termiônica no semicondutor,  $v_x$  a velocidade dos portadores na direção do transporte de carga e  $q$  a carga do elétron. A densidade dos portadores majoritários é dada por:

$$dp = g_v(E)[1 - f(E)]dE \quad (5)$$

sendo  $g_v(E)$  a densidade de estados na banda de valência e  $[1-f(E)]$  a distribuição de Fermi-Dirac para a probabilidade de o estado estar desocupado [9]. Aproximando  $[1-f(E)] \cong \exp^{(E-E_F)/k_B T}$  [9], temos:

$$dp \approx \frac{4\pi(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{Ev-E} \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) dE \quad (6)$$

onde  $m_p^*$  é a massa efetiva dos elétrons de valência (buracos) e  $h$  é a constante de Planck.

Assumindo que toda energia das lacunas seja cinética:

$$Ev-E = \frac{1}{2} m_p^* v^2 \quad (7)$$

$$dE = m_p^* v dv \quad (8)$$

Por substituição de (7) e (8), na equação (6) obtemos:

$$dp \approx 2 \left(\frac{m_p^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_P}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m_p^* v^2}{2k_B T}\right) (4\pi v^2 dv) \quad (9)$$

A equação (9) fornece o número de elétrons de valência por unidade de volume que tem velocidade entre  $v$  e  $v + dv$  distribuídas em todas as direções:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (10)$$

Com a relação  $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ , e as equações (9) e (10) obtemos:

$$J_{m \rightarrow s} = 2q \left(\frac{m_p^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_P}{k_B T}\right) \int_{v_{0x}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m_p^* v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m_p^* v_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m_p^* v_z^2}{2k_B T}\right) dv_z$$

$$J_{m \rightarrow s} = \left(\frac{4\pi q m_p^* k_B^2}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_P}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m_p^* v_{0x}^2}{2k_B T}\right) \quad (11)$$

A velocidade mínima necessária para transpor a barreira é  $v_{0x}$  e é dada por:

$$\frac{1}{2} m_p^* v_{0x}^2 = q(V_D - |V_B|) \quad (12)$$

Em que  $V_D$  é o potencial de contato (barreira efetiva) para tensão igual a zero e  $V_B$  a tensão aplicada em polarização direta.

Substituindo (12) em (11) obtemos:

$$J_{m \rightarrow s} = \left( \frac{4\pi q m_p^* k_B^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_P}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{q(V_D - |V_B|)}{k_B T}\right) \quad (13)$$

Rearranjando os termos:

$$J_{m \rightarrow s} = \left( \frac{4\pi q m_p^* k_B^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q(\phi_P + V_D)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q|V_B|}{k_B T}\right) \quad (14)$$

Considerando a diferença  $E_F - E_V = \phi_P$ , verificamos que a altura da barreira é  $\phi_B' = \phi_P + V_D$ , portanto temos a função de densidade de corrente escrita em termos da altura da barreira e da voltagem aplicada como sendo:

$$J_{m \rightarrow s} = \left( \frac{4\pi q m_p^* k_B^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B'}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q|V_B|}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Nesta equação temos  $A^* = \left( \frac{4\pi q m_p^* k_B^2}{h^3} \right)$ , em que  $A^*$  corresponde a constante efetiva de Richardson para emissão termiônica. Assim a equação (15) pode ser reescrita:

$$J_{m \rightarrow s} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B'}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q|V_B|}{k_B T}\right) \quad (16)$$

De maneira semelhante temos uma densidade de corrente que flui do semiconductor para o metal, porém a altura da barreira é constante neste sentido, não importando a tensão aplicada. Desta maneira o valor de  $J_{s \rightarrow m}$  deve ser igual ao valor de  $-J_{m \rightarrow s}$ , quando  $V_B = 0$ , em que o equilíbrio térmico prevalece.

$$J_{s \rightarrow m} = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B'}{k_B T}\right) \quad (17)$$

A densidade de corrente total é dada pela soma de (16) com (17) e, portanto:

$$J = \left[ A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B'}{k_B T}\right) \right] \left[ \exp\left(\frac{q|V_B|}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (18)$$

### 2.3.2 – Efeito Schottky

O fenômeno que leva em conta o abaixamento da barreira devido a combinação da aplicação de campo elétrico e o efeito da carga imagem é chamado de Efeito Schottky [14].

Quando um elétron está a uma distância  $x$  de um plano metálico, uma carga positiva será induzida na superfície do metal. Assim temos que a força de atração entre o elétron e a carga positiva induzida é equivalente à força que existiria entre o elétron e uma carga positiva de magnitude igual e localizada em uma posição  $-x$ . Esta carga positiva é denominada como carga imagem [6].

Quando o efeito da carga imagem é ignorado e o campo elétrico aplicado é zero, temos a altura da barreira dada por  $\phi_B' = \chi + E_g - \phi_m$ . Quando estes dois parâmetros são levados em consideração a altura da barreira mensurada a partir do nível de Fermi do metal é dada por:

$$\psi(x) = \chi + E_g - \phi_m + \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} + qFx \quad (19)$$

Onde  $F$  corresponde ao campo elétrico aplicado,  $q$  a carga do elétron e  $\epsilon_{se}$  a permissividade do semicondutor.

Observa-se que o valor da energia potencial não é válido para  $x = 0$ , e para que isto seja evitado devemos assumir que  $q^2/(16\pi\epsilon x_0) = \chi + E_g - \phi_m$  para  $x = \infty$ , e que a o efeito carga imagem é constante de  $x = 0$  até  $x = x_0$ . Com estas considerações quando igualarmos  $d\psi/dx = 0$ , a força resultante atuando sobre os elétrons será igual a zero e teremos neste caso  $x = x_m$ , que corresponde a altura máxima da barreira de potencial [14], dado por:

$$x_m = \left( \frac{q}{16\pi\epsilon_{se}F} \right)^{1/2} \quad (20)$$

o abaixamento total da barreira  $\Delta\phi_B'$  será dada pela diferença:

$$\Delta\phi_B' = \phi_B' - \psi(x_m) \quad (21)$$

resultando em:

$$\Delta\phi_B' = \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} F^{1/2} \quad (22)$$

Considerando o coeficiente de Schottky como  $\beta_S = \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2}$ , temos a equação reescrita como:

$$\Delta\phi_B' = \beta_S F^{1/2} \quad (23)$$

Isolando  $\psi(x_m)$  em (21), a altura da barreira passa a ser:

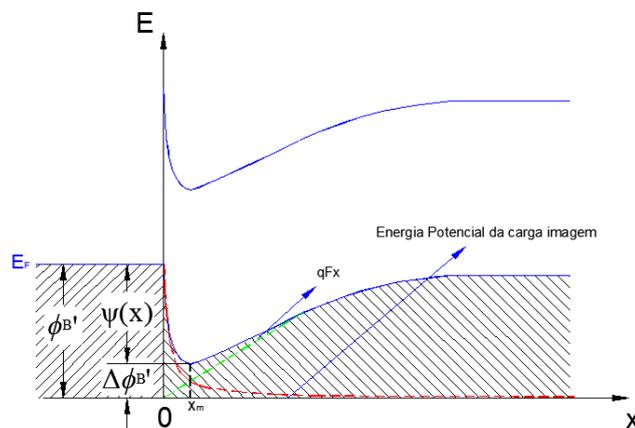
$$\psi(x_m) = \phi_B' - \beta_S F^{1/2} \quad (24)$$

Para aplicar o efeito da carga imagem na equação termiônica de Richardson basta substituir o valor de  $\phi_B'$  em (17) por  $\psi(x_m)$ , que leva em consideração este fenômeno. Deste modo teremos a densidade de corrente dada por:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B'}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta_S F^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (25)$$

A equação (25) é a equação de Richardson-Schottky.

Na Figura 7 podemos visualizar a diminuição da barreira devido a combinação dos efeitos do campo elétrico e da carga imagem.



**Figura 7:** Encurvamento das bandas de energia em um semicondutor *tipo-p* e redução da barreira por efeito da carga imagem.

### 2.3.3 – Método de medida de altura de barreira a partir da Densidade de Corrente x Tensão ( $J$ vs. $V$ )

A densidade de corrente em função da tensão aplicada em semicondutores de alta mobilidade é devida a emissão termiônica de elétrons sobre a barreira Schottky e é dada pela relação:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (26)$$

onde,

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp(-\phi_B / k_B T) \quad (27)$$

A equação (27) representa o caso em que o diodo é ideal, ou seja, não ocorrem estados localizados na interface. No entanto, equação (27) não satisfaz os casos reais sendo empregada uma equação modificada empiricamente descrita por:

$$J_0 = A^{**} T^2 \exp(-\phi_B / nk_B T) \quad (28)$$

Nesta equação o valor de  $n$  corresponde ao fator de idealidade e quando igual a uma unidade o diodo é considerado ideal. O valor de  $A^{**}$  é a constante de Richardson modificada para semicondutores. Para valores de tensão acima de  $3kT/q$ , o gráfico de  $\ln I$  vs.  $V$  dará uma reta crescente e o valor de  $I_0$  pode ser obtido por extrapolação para tensão igual a zero ( $V=0$ ). Conhecendo  $I_0$ ,  $A^{**}$ , o valor de área da seção transversal,  $S$ , (o valor de  $I/S$  fornece a densidade de corrente) e a temperatura  $T$ , a altura da barreira  $\phi_B$  pode ser determinada. O valor assim obtido é o da barreira em tensão igual a zero e inclui o efeito da carga imagem  $\Delta\phi_B$ . Nos casos em que  $A^{**}$  não é conhecido é possível deduzir a altura da barreira, basta obter as curvas  $I$  vs.  $V$  em função da temperatura e extrair o parâmetro  $I_0$  de cada uma delas. O gráfico de  $\ln(I_0/T^2)$  versus  $1/T$  será uma reta em que o coeficiente angular corresponde ao valor de  $\phi_B$  e o coeficiente linear o valor de  $A^{**}$ . Este método fornece a altura da barreira a 0 K que é um pouco maior que o seu valor na temperatura ambiente [11].

Em uma junção real, alguns fenômenos desviam as características das curvas ideais, e para que haja a correção da equação ideal além do fator de idealidade outro fator empírico é acrescentado na equação (27), a resistência em série do semicondutor  $R_s$ . O fator de

idealidade, sempre maior que a unidade para o caso real, representa um aumento da corrente com a tensão mais lento que do que o previsto pela equação (27), refletindo em um aparente aumento da barreira com a tensão aplicada. Em geral isso ocorre devido a formação de estados de interface na junção metal semiconductor [5]. A resistência em série, quando as correntes forem elevadas, representa uma queda de tensão na região neutra do semiconductor e não na barreira [15]. A equação corrigida torna-se:

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left[\frac{q(V - IR_s)}{nk_B T}\right] - 1 \right\} \quad (29)$$

Outro efeito a ser considerado na junção real é a existência de correntes de fuga, que pode ter várias origens. Temos este efeito quando uma corrente em polarização inversa é superior à prevista pela teoria de emissão termiônica [15].

### 2.3.4 – Fator de Retificação RR

Um dos parâmetros utilizados para a caracterização de diodos é o fator de retificação, também denominado de razão de retificação, que é dado pela razão entre as correntes de polarização direta e reversa, segundo a equação (30), considerando a tensão constante [13, 16].

$$RR = \frac{I_{Dir}}{I_{Rev}} \quad (30)$$

Onde  $RR$  representa o fator de retificação,  $I_{Dir}$  o valor da corrente em polarização direta e  $I_{Rev}$  o valor de corrente para polarização reversa, sempre na mesma tensão.

### 3. MATERIAIS

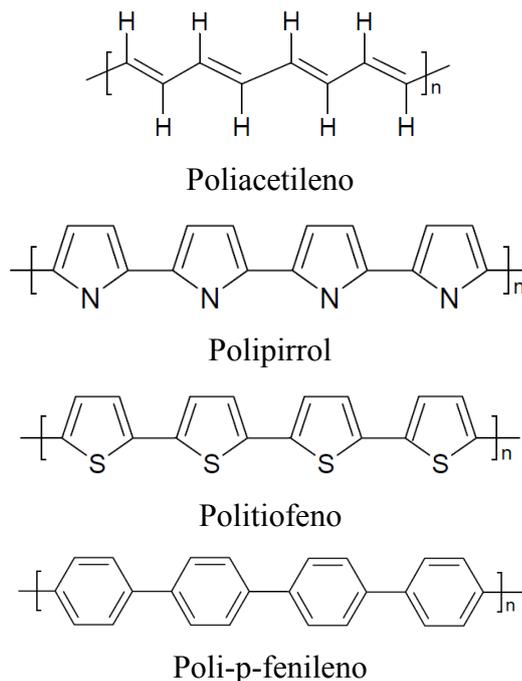
#### 3.1 – Polímeros Condutores

Até a década de 1970, os polímeros destacavam-se por serem bons isolantes elétricos. Contudo, nesta década houve destaque para o polímero inorgânico poli(nitreto de enxofre), - $(\text{SN})_x$ , com valores consideráveis de condutividade a temperatura ambiente e supercondutor a temperaturas muito baixas e também a descoberta de outros condutores orgânicos, destacando-se dentre eles o poliacetileno [17].

As maiores contribuições no estudo do poliacetileno têm como destaque inicial as pesquisas feitas por Natta e colaboradores em 1958 e posteriormente a descoberta de valores moderados de condutividade para filmes deste polímero produzidos por H. Shirakawa, T. Ito e S. Ikeda em 1974. No entanto, o marco inicial no estudo dos polímeros condutores deu-se a partir da união de conhecimentos dos pesquisadores Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, em 1977. Ao modificar o poli(*trans*-acetileno), polímero com condutividade inferior a  $10^{-5}$  S/cm, com iodo, o filme produzido teve sua condutividade aumentada até a ordem de  $10^3$  S/cm, o que acabou causando ampla repercussão no meio científico [17-19].

Não necessitando da incorporação de impurezas os polímeros condutores classificados, portanto, como intrínsecos, podem combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante aos de metais e semicondutores, sendo assim conhecidos como "metais sintéticos" [18, 20].

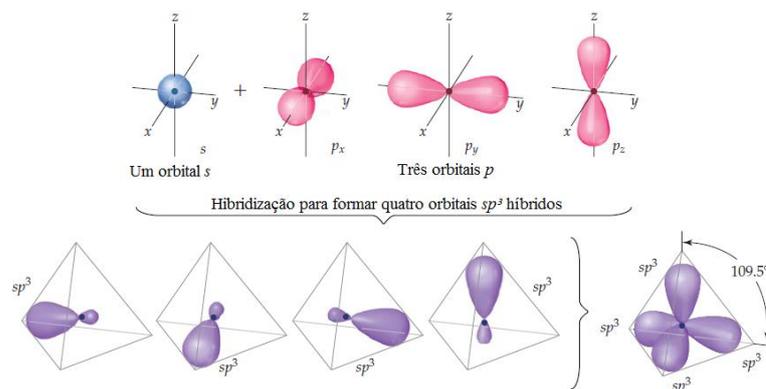
Os polímeros semicondutores pertencem à classe dos chamados polímeros conjugados, pois apresentam uma alternância de ligações simples e dupla entre os carbonos da cadeia polimérica. Como exemplo de polímeros intrinsecamente condutores temos o poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno) e poli(*p*-fenilo vinileno) [18]. Na Figura 8 é possível verificar a fórmula estrutural plana de alguns destes polímeros.



**Figura 8:** Fórmula estrutural plana de alguns polímeros intrinsecamente condutores.

O sistema conjugado que faz com que o polímero apresente características condutoras ou semicondutoras tem como base as ligações químicas entre átomos de carbono. O núcleo do isótopo mais comum do carbono  $^{12}\text{C}$  é formado por 6 prótons e 6 nêutrons e este em seu estado fundamental apresenta uma distribuição eletrônica do tipo  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os elétrons da camada  $1s$  encontram-se próximos ao núcleo enquanto os elétrons da camada  $2s2p$  estão na camada de valência e susceptíveis a participar de ligações químicas. Como a camada de valência dos átomos de carbono não é completamente preenchida, a ocupação eletrônica pode ocorrer seguindo diferentes combinações dos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ , segundo um processo denominado de hibridização [21, 22].

A hibridização resulta em orbitais combinados do tipo  $sp$  e dependendo da quantidade de orbitais  $2p$  envolvidos temos o tipo da hibridização que pode ser classificada em  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Para a hibridização  $sp^3$  os três orbitais  $2p$  estão ocupados e neste caso, somente ligações simples são criadas pela sobreposição dos orbitais  $sp^3$  ao longo de seus eixos de simetria. Estes orbitais tem uma orientação específica, sendo os quatro orientados formando uma estrutura tetraédrica (Figura 9).

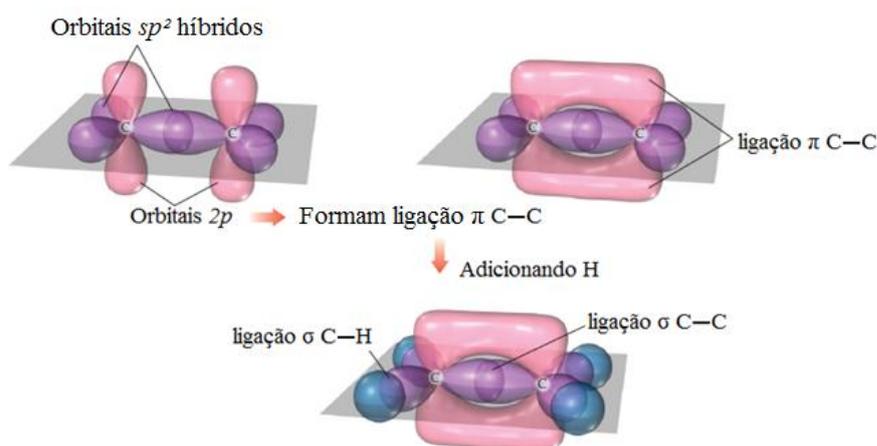


**Figura 9:** Formação dos orbitais  $sp^3$  híbridos dando origem a uma estrutura tetraédrica (Adaptada de [22]).

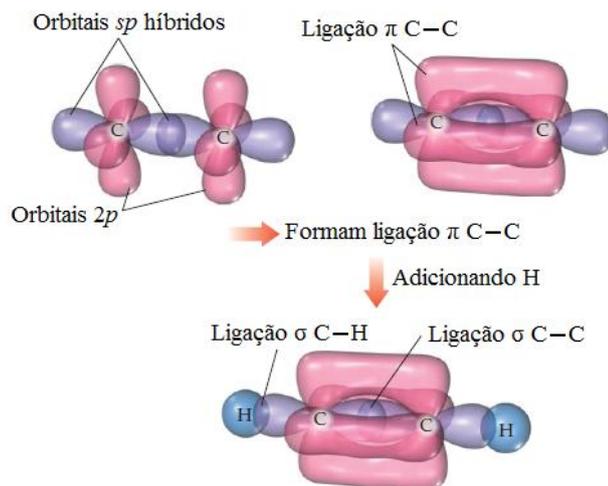
Ligações químicas feitas por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  resultam em orbitais moleculares ligantes,  $\sigma$ , totalmente ocupados por elétrons  $sp^3$ , e orbitais antiligantes  $\sigma^*$  que estão totalmente desocupados.

A diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é muito maior que a energia térmica em condição ambiente, assim a maior parte dos polímeros formados por átomos de carbono com esta hibridização são isolantes [21].

Os orbitais híbridos  $sp^1$  e  $sp^2$  são formados quando ocorre a ocupação de somente um ou dois dos orbitais  $p$  e também a ocupação do orbital  $s$ , respectivamente. A hibridização dos orbitais  $sp^2$  (Figura 10) e  $sp^1$  (Figura 11) permite a formação de ligações duplas e triplas.



**Figura 10:** Formação da estrutura orbital do etileno ( $C_2H_4$ ) (Adaptada de [22]).



**Figura 11:** Formação da estrutura orbital do acetileno ( $C_2H_2$ ) (Adaptada de [22]).

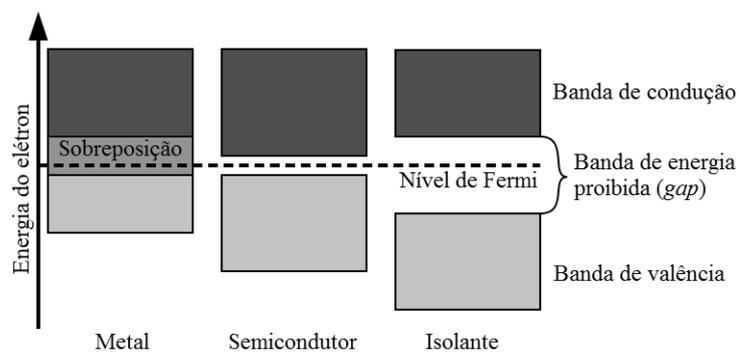
Átomos com estas hibridizações podem promover ligações duplas e triplas devido ao fato de tais hibridizações possibilitarem ligações frontais, que resultam em orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\sigma^*$ , e também ligações laterais dos orbitais atômicos  $p_z$ , que resultam em orbitais moleculares  $\pi$  e  $\pi^*$ , como mostra a Figura 11.

Os polímeros conjugados são caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas ou simples e triplas, o que dá origem à formação de um sistema conjugado. Neste sistema, que é análogo a um cristal unidimensional, as ligações duplas,  $\pi$ , repetem-se periodicamente dando origem a duas bandas de energia, uma completamente preenchida,  $\pi$ , de valência e uma completamente vazia,  $\pi^*$ , de condução. A diferença de energia entre o orbital ocupado de maior energia ( $\sigma$ ) e o orbital desocupado de menor energia ( $\sigma^*$ ) é grande quando comparado com a diferença existente entre os orbitais ligantes  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ . Estas bandas de energia apresentam dois estados mais importantes para descrever a estrutura eletrônica molecular, são eles: LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), o nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais antiligantes  $\pi^*$  e HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), o nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes  $\pi$ . A diferença energética entre estes dois estados determina a banda proibida da molécula polimérica. A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO em moléculas conjugadas é normalmente entre 1,5 e 4,0 eV, sendo esta uma característica importante para as propriedades eletrônicas desses materiais [13, 23].

### 3.2 – Propriedades eletrônicas em Polímeros conjugados

Para estudar a condutividade em materiais sólidos devemos verificar o comportamento dos elétrons diante da aplicação de um campo elétrico. Nos sólidos, os elétrons são agrupados em bandas de energia. Temos as bandas de condução e as bandas de valência e entre elas há uma região não acessível aos elétrons, conhecida como banda proibida ("*gap*").

No estado fundamental o comportamento isolante é verificado quando as bandas de energia estão totalmente preenchidas ou totalmente vazias, nesta situação o *gap* existente é muito grande e a excitação térmica é insuficiente para excitar elétrons através do *gap*. Sendo assim, diante da aplicação de um campo elétrico não há movimentação de elétrons. No estado fundamental de um metal, ao menos uma banda está parcialmente preenchida, e como o *gap* existente é estreito à temperatura ambiente temos a excitação térmica da banda de valência para a banda de condução, dando origem a condutividade. Já os 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 [24]. Na Figura 12 temos a representação de um diagrama de bandas de um semicondutor inorgânico.



**Figura 12:** Diagrama de bandas de energia de um sólido.

Como a classificação do sólido em condutor, semicondutor ou isolante depende da ocupação eletrônica e do *gap*, consideramos polímeros conjugados como semicondutores aqueles que possuem *gap* (diferença entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ ) da ordem de 1,5 a 4,0 eV.

A condutividade em polímeros condutores depende da mobilidade dos portadores de carga introduzidos nos sistema conjugado  $\pi$  por meio de dopagem. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com os polímeros intrinsecamente condutores, porém o que difere no processo de dopagem dos

polímeros é que as impurezas não são adicionadas diretamente na cadeia polimérica, mas nas vizinhanças, fazendo com que surjam defeitos localizados que são responsáveis pelo aumento da condutividade. Quando ocorre a retirada de elétrons por meio de oxidação temos uma dopagem *tipo-p* e quando há doação de elétrons por meio de redução, uma dopagem do *tipo-n*, termos também utilizados em semicondutores inorgânicos [25, 26].

Outra diferença é quanto à quantidade de dopante, o que interfere diretamente na condutividade. Nos semicondutores inorgânicos, utilizando uma quantidade baixa de dopante, temos uma quantidade de portadores reduzida, mas de alta mobilidade, ocorrendo o inverso no caso dos polímeros. Isto se deve principalmente aos defeitos estruturais encontrados na cadeia polimérica, não permitindo o uso da teoria de bandas padrão para explicar a condutividade. Para tanto, novos conceitos conhecidos como sólitons, pólarons e bipólarons são utilizados para explicar o mecanismo de condução nos polímeros [25, 26].

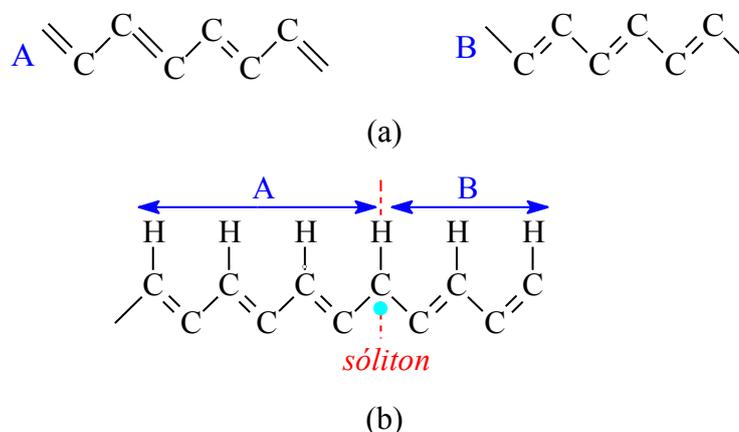
### 3.3 – Mecanismo de Condução em Polímeros conjugados

A condução elétrica nos polímeros condutores não pode ser explicada pela teoria usual de bandas, uma vez que não se trata apenas da remoção de elétrons da banda de valência ou a adição na banda de condução. Ela ocorre também devido a alguns fenômenos, em que são criados excessos de cargas dentro das cadeias, causando a sua distorção e dando origem aos estados denominados de sólitons, pólarons e bipólarons, dependendo do estado fundamental do sistema [27].

Neste modelo temos inicialmente o caso particular do *trans*-poliacetileno (*t*-PA), que possui estado fundamental degenerado, ou seja, com as suas duas estruturas geométricas diferentes (*cis* e *trans*) correspondendo a mesma energia. A diferença entre as duas estruturas geométricas se dá pela troca de ligações simples e duplas entre os carbonos [27]. Na Figura 13-a é possível observar a diferença entre as duas estruturas.

Se durante a formação da molécula de *trans*-poliacetileno ocorrer um defeito estrutural pelas duas estruturas A e B, há a formação de uma "barreira" na junção dessas estruturas que é definida como sóliton. Apesar da cadeia permanecer eletricamente neutra, temos o elétron  $\pi$  do carbono desemparelhado e sua representação pode ser observada na Figura 13-b. Esse defeito leva a formação de um estado no meio do *gap*. Além de neutro, com spin eletrônico igual a  $\frac{1}{2}$  podemos, por meio de oxidação ou redução, adicionar ou remover elétrons originando sólitons sem spin. Quando há formação destes sólitons carregados ele é

responsável pelo aumento da condutividade elétrica desses materiais, pois podem se mover na cadeia carregando tanto carga elétrica quanto a deformação da cadeia [13, 28].



**Figura 13:** (a) Estruturas degeneradas A e B do *trans*-poliacetileno; (b) Representação do sóliton no *trans*-poliacetileno.

Para os polímeros que possuem estados não degenerados, ou seja, os quais as duas estruturas possuem níveis de energia diferentes, como o polipirrol, ocorre a formação de defeitos denominados de pólarons e bipólarons. Estes defeitos estão livres para se movimentar ao longo da cadeia polimérica, resultando em condutividade. Sua formação está relacionada aos estados ligantes e antiligantes dentro do *gap* destes polímeros.

Se tivermos a remoção de um elétron da banda de valência ocorre a formação de um íon radical chamado pólaron, que dá origem a uma carga localizada na cadeia polimérica. Definimos um pólaron como um íon radical que carrega um elétron desemparelhado de spin  $\frac{1}{2}$  e uma carga sem spin, que está associado à distorção do retículo (de aromática para a forma quinoide) e à presença de estados localizados no *gap*. Durante sua formação, a banda de valência permanece cheia e a de condução vazia, não apresentando caráter metálico, pois o nível parcialmente ocupado encontra-se no *gap* [18].

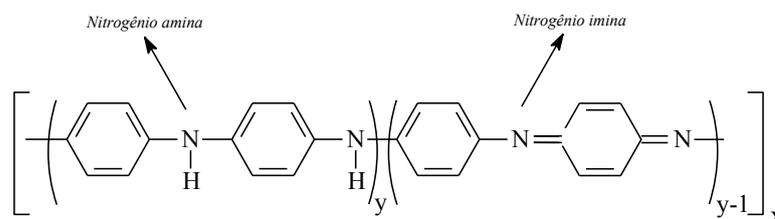
A remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica pode dar origem a mais um estado pólaron. Mas se o elétron for removido de um estado pólaron já existente, há a formação de um estado bipólaron, com spin eletrônico nulo, originando um par de cargas positivas na cadeia. Como consequência ao adicionar energia ao sistema há a formação de níveis eletrônicos no *gap* afastados da banda de valência. Assim como nos semicondutores inorgânicos, os níveis bipólarons estão completamente desocupados e devem ser dopados para apresentarem maior condutividade. Neste caso os portadores de cargas não são os elétrons e

buracos localizados no interior das bandas e sim os defeitos estruturais carregados, os pólaron e bipólaron localizados ao longo da cadeia polimérica [18].

### 3.4 – Polianilina (PANI)

A polianilina pode ser considerada um dos polímeros condutores mais importantes, isto devido à sua facilidade de polimerização, dopagem e ao baixo custo de produção do monômero [20].

A composição química da polianilina, independente do seu mecanismo de síntese, pode ser representada por uma estrutura geral formada por unidades repetitivas reduzidas e oxidadas (1-y). A fórmula estrutural plana da PANI pode ser vista na Figura 14.



**Figura 14:** Fórmula estrutural plana da PANI

O valor de  $y$  pode variar continuamente entre 0 e 1 determinando assim diferentes graus de oxidação da PANI. Quando  $y$  assume o valor 1 denominamos o estado de oxidação como sendo leucoesmeraldina, sendo este estado totalmente reduzido possuindo apenas nitrogênios amina. Os estados em que  $y = 0,75$ ;  $0,5$  e  $0,25$  são intermediários, chamados respectivamente de protoesmeraldina, esmeraldina e nigranilina. Em seu estado totalmente oxidado temos  $y = 0$  conhecido como pernigranilina, contendo apenas nitrogênios imina [20].

O estado esmeraldina é o mais estável sendo considerado o mais importante, pois depois de dopado, atinge os maiores valores de condutividade.

Como desvantagens temos que a PANI é solúvel em poucos solventes, além de possuir caráter infusível o que dificulta o seu processamento. Uma das alternativas encontradas oriundas das constantes pesquisas para melhorar a processabilidade da PANI é a síntese de polianilinas substituídas (derivados da PANI), solúveis em solventes orgânicos, por meio da introdução nos anéis no monômero de benzeno de substituintes como alquilas, alcoxi e outros.

Dentre os polímeros derivados da PANI temos a poli-*o*-metoxianilina (POMA), em que o grupo substituinte ( $-\text{OCH}_3$ ) produz uma cadeia polimérica polar [29].

### 3.5 – Mecanismo de Dopagem

A dopagem química da polianilina, ou da POMA, é feita em solução ácida, por meio da protonação do nitrogênio. Trata-se de uma reação do tipo não redox, pois não há alteração do número de elétrons da cadeia. A dopagem consiste na adição, por meio de um agente dopante, de prótons a cadeia polimérica que provocam o deslocamento de elétrons do sistema  $\pi$ .

Quando no estado esmeraldina o processo de dopagem da polianilina é feito em solução aquosa ácida, geralmente de HCl, o que garante que a condutividade seja aumentada cerca de 10 ordens de grandeza, com uma aparente mudança na coloração da solução de azulada para verde-escura [20].

Durante o processo de dopagem ocorre a ionização do HCl e os prótons de  $H^+$  se ligam aos nitrogênios imina provocando a quebra da ligação  $\pi$ . Com isso, o anel quinóide é reestruturado em benzenóide e o radical cátion neutralizado pelo contra-íon  $Cl^-$  (Figura 15).

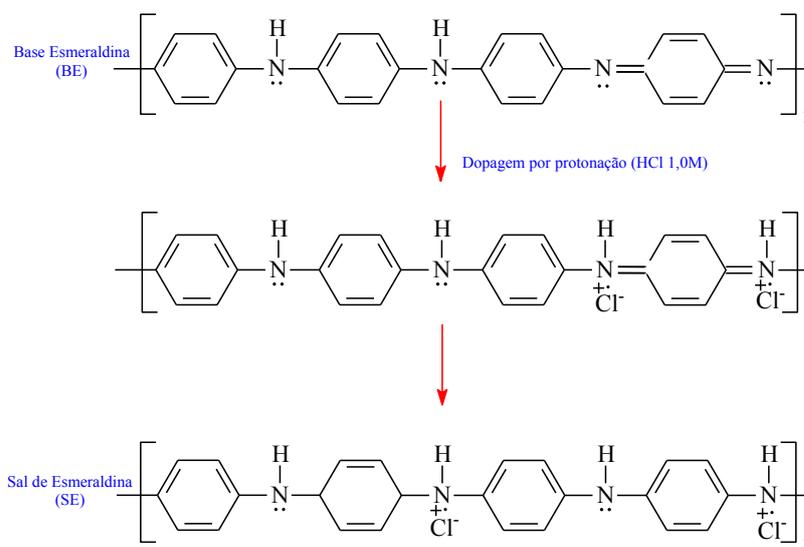
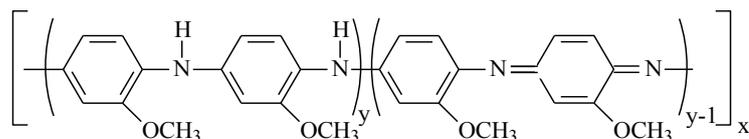


Figura 15: Mecanismo de dopagem da polianilina.

### 3.6 – Poli-*o*-metoxianilina (POMA)

A POMA é um derivado da PANI que apresenta maior solubilidade devido a incorporação do grupo flexível polar  $-OCH_3$ . Este grupo aumenta a polaridade total da cadeia polimérica favorecendo também suas propriedades mecânicas [29]. A fórmula estrutural da POMA pode ser vista na Figura 16.



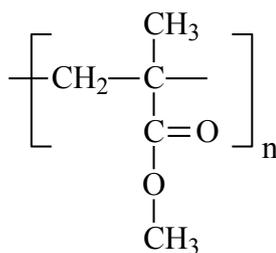
**Figura 16:** Fórmula estrutural plana da POMA

A POMA apresenta propriedades físicas similares a PANI, porém menor condutividade devido ao grupo  $-\text{OCH}_3$  que ocasiona distorções na planaridade da cadeia polimérica, o que dificulta a transição eletrônica e conseqüentemente diminui a condutividade [20].

O processo de dopagem da POMA também é a protonação, não se alterando o número de elétrons na cadeia polimérica. A protonação ocorre nos nitrogênios imina, que são mais eletronegativos [18].

### 3.7 – Polimetilmetacrilato (PMMA)

O PMMA, comercializado popularmente sob as marcas *Plexiglas*, *Acrylite*, *Perspex*, *Plazcryn*, *Acrylplast*, *Altuglas*, *Lucite* e outras [30] é um éster do ácido metacrílico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ), que pertence à família das resinas acrílicas, obtido a partir do propileno ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) que é derivado do petróleo. Nos processos modernos de sintetização faz-se a reação entre o propileno e o benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) para produzir o isopropilbenzeno ( $\text{C}_9\text{H}_{12}$ ), usualmente conhecido como cumeno. O cumeno é então oxidado para hidroperóxido de cumeno ( $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ ) e tratado com ácido para formar acetona. A acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) é então convertida em metacrilato de metila ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ), um líquido inflamável. O metacrilato de metila, em forma líquida ou em suspensão na forma de gotículas finas em água, é polimerizado sob a influência de iniciadores de radicais livres para formar o PMMA sólido. A estrutura da unidade de repetição do polímero pode ser vista na Figura 17 [31]:



**Figura 17:** Fórmula estrutural plana do PMMA.

O PMMA é um plástico de alta resistência mecânica e elevado módulo de Young, sendo assim, duro e resistente a riscos. É considerado um dos polímeros mais resistente à exposição solar, sofrendo pouca variação em suas propriedades na presença da radiação ultravioleta ou do ozônio. Esta característica garante que ele seja adequado para os produtos destinados para a operação ao ar livre por muito tempo [31, 30].

Apresenta baixa absorção de água, sendo adequado para aplicações em engenharia elétrica apresentando constante dielétrica de 3 a 4 e resistividade elétrica de  $10^{14}$  a  $10^{15}$   $\Omega$ .cm e rigidez dielétrica de 17,7 a 60 kV/mm [30].

Esta substância é altamente resistente as variações de temperaturas e tem destaque para suas propriedades óticas, transmitindo até 93 % da luz visível, mas permite a passagem da radiação ultravioleta e também de infravermelho. Devido sua compatibilidade com o tecido humano pode ser utilizado para lentes intraoculares ou em substituição as lentes de contato [30]. Outras aplicações comuns deste polímero são na construção civil, em iluminação, peças automotivas, na aviação, usos domésticos e outros [32].

### **3.8 – Blendas Poliméricas**

Definimos uma blenda polimérica como sendo a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros em que não há reação química entre eles. Eles podem interagir entre si segundo forças secundárias do tipo Van der Waals, dipolo-dipolo pontes de hidrogênio ou outras [33].

Para ser considerada uma blenda os compostos devem ter concentração acima de 2 % em massa do segundo componente e são uma excelente alternativa quando se deseja mudar as características físicas e químicas de um determinado material polimérico, possibilitando, assim, diversificar a sua aplicação [34,35].

Quando a mistura entre os polímeros ocorre e há a formação de soluções homogêneas temos as chamadas blendas miscíveis. Nela os segmentos moleculares dos constituintes se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre as moléculas, formando assim uma única fase. No entanto, na maioria das vezes estas misturas poliméricas dificilmente se formam devido à imiscibilidade dos pares poliméricos, que acabam por provocar a formação de mais de uma fase, necessitando assim de modificação ou de aditivos para formar sistemas com propriedades úteis e então formar blendas compatíveis [35].

Estudos sobre a miscibilidade dos componentes da blenda geralmente são feitos com análises térmicas DSC e DMA, enquanto a observação da morfologia é realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura [33].

Estudos recentes de blendas dos polímeros POMA/PMMA previamente dopados com CSA indicam diferenças na condutividade da blenda devido ao método de preparação e também na morfologia desta mistura [36]. Trabalhos do mesmo autor indicam a possibilidade da atuação desta blenda em sensores químicos [37].

## 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão abordados os aspectos relacionados à preparação dos materiais e construção dos diodos planares bem como os equipamentos e métodos utilizados para a caracterização dos dispositivos.

### 4.1 – Síntese Química da POMA de Baixo Peso Molecular

O processo utilizado para a síntese da POMA emprega um agente oxidante para promover a polimerização da *o*-anisidina em meio ácido [38]. Inicialmente a *o*-anisidina (monômero) é destilado para eliminar as substâncias oxidadas. O aparato experimental utilizado para a destilação da *o*-anisidina está apresentado na Figura 18. Embora o material fornecido pela Sigma-Aldrich (código A88182) apresente 99 % de pureza, antes da destilação a *o*-anisidina apresenta coloração escura tornando-se transparente após este procedimento. Para a destilação, o monômero foi inserido em um balão volumétrico de 200 ml (3) juntamente com uma barra magnética para agitação. Este material foi aquecido utilizando um banho de óleo vegetal (2), para uniformização da temperatura. Um controlador de temperatura digital (12) foi empregado para manter a temperatura da solução estável em  $80 \pm 2$  °C. Para promover a evaporação da *o*-anisidina em uma temperatura relativamente baixa (80 °C) a destilação foi feita em vácuo da ordem de  $10^{-2}$  mbar.



**Figura 18:** Montagem experimental do sistema empregado para a destilação da *o*-anisidina.

Uma vez iniciada a evaporação da *o*-anisidina, o vapor passou por uma coluna de fracionamento (4) e posteriormente por um condensador (7) refrigerado a água. Nesta etapa a *o*-anisidina retornou ao estado líquido, porém livre de impurezas, apresentando ao final desta etapa uma coloração clara (translúcida amarelada). O armazenamento da *o*-anisidina destilada foi feito em balões inseridos após o condensador do aparato de destilação. O balão menor (9), com 50 ml volume, foi empregado para armazenar as frações de *o*-anisidina destilada, obtidas nos instantes iniciais da destilação (chamados “cabeça”). Nos instantes iniciais desse processo o material destilado pode conter impurezas, sendo por este motivo realizado o descarte deste. Após a coleta dessa fração inicial que é descartada, os balões são girados e o destilado puro (“cauda” da destilação) foi coletado em um balão com volume 100 ml (10). Finalmente a *o*-anisidina pura, protegida da luz por uma cobertura de papel alumínio, feita no balão que a contém, foi mantida em uma geladeira para sua conservação.

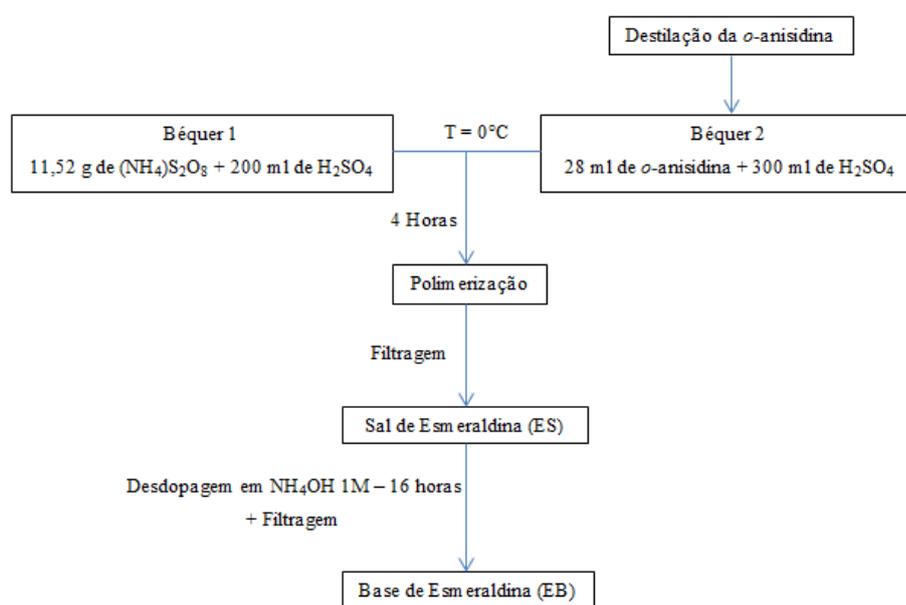
Em sequência preparou-se 1 litro de solução de  $H_2SO_4$  com molaridade de 1 M, da qual se separou em dois béqueres as quantidades de 200 ml (béquer 1) e 300 ml (béquer 2). Em seguida foi adicionado ao conteúdo do béquer (1) 11,52 g de persulfato de amônio, com a finalidade de atuar como agente oxidante. Ao conteúdo do béquer (2) foi adicionado 28 ml do monômero, *o*-anisidina, destilado para sofrer polimerização. Durante estas etapas os conteúdos dos béqueres foram mantidos sob agitação constante. Posteriormente os béqueres foram inseridos em um banho de gelo, álcool e sal (com temperatura da ordem de 0 °C) e mantidos até a estabilização da temperatura das soluções contidas nos béqueres. Uma vez estabilizada a temperatura das soluções, adicionou-se vagarosamente o conteúdo do béquer (1) ao béquer (2), mantendo-se as soluções sob agitação constante. Após a mistura manteve-se a agitação constante durante um período de 4 horas e a temperatura sempre em torno de 0 °C. Finalizada essa etapa, observou-se a formação de um precipitado escuro resultante da polimerização da *o*-anisidina e, conseqüentemente, a síntese da POMA.

O polímero sintetizado foi separado da solução resultante pelo processo de filtração a vácuo com o auxílio de um Kitassato, um funil de Bunchner contendo um filtro de papel e uma bomba de vácuo. Neste processo o material polimérico ficou contido no papel de filtro. Em seguida o material polimérico foi lavado, empregando-se para tanto o mesmo aparato de filtração a vácuo, com solução de  $H_2SO_4$ , 1M (em três etapas com a mesma solução, respeitando-se o tamanho do Kitassato de 500 ml), e em seguida com acetona para a remoção de impurezas. A lavagem com acetona foi realizada até que a solução residual do processo se apresentasse praticamente transparente, garantido com isso a completa remoção das impurezas residuais da síntese do polímero. Após esta etapa de purificação do polímero, o pó

resultante apresentou coloração verde escura, característica do polímero dopado, no estado condutor (Sal de Esmeraldina – ES).

A desdopagem do polímero foi feita adicionando-se este material em 1 L de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , com molaridade de 0,1M, sob agitação constante por 16 horas. Este processo foi acompanhado através de aferições periódicas do pH da solução. Neste caso particular, o valor obtido foi em torno de 10, que é esperado para uma solução básica. Caso esse pH fosse menor, a solução deveria continuar mais tempo em agitação. A solução foi novamente filtrada para a separação do material polimérico, o qual apresentou, nesta etapa, coloração azul escura, característica do polímero não dopado (Base Esmeraldina – EB). Em seguida este material foi lavado com acetona, empregando-se para tanto o aparato de filtração a vácuo.

Finalmente, o polímero sintetizado e purificado foi removido do papel de filtro cautelosamente, para que não houvesse nenhum resíduo de papel, e inserido em uma placa Petri. Este material foi mantido sob baixo vácuo por um período de 24 horas para promover a evaporação dos resíduos líquidos da etapa de purificação do material polimérico. As etapas do procedimento de síntese da POMA estão apresentadas esquematicamente na Figura 19.



**Figura 19:** Diagrama das etapas necessárias para a síntese da POMA.

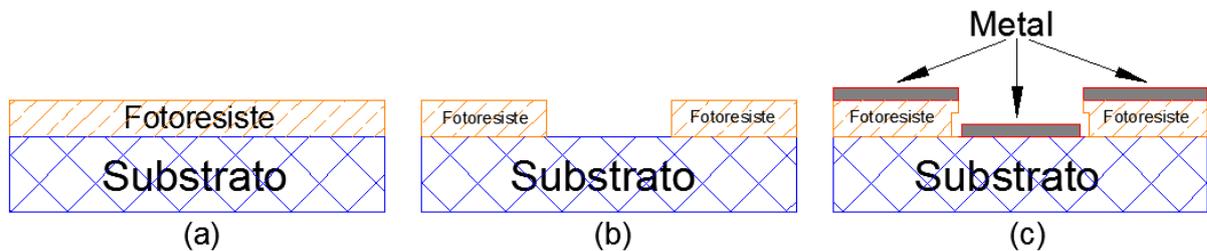
Após a síntese, a POMA apresentou-se na forma de aglomerados, necessitando que esta fosse peneirada a fim de facilitar a sua dissolução em solvente. O controle granulométrico foi feito usando-se em sequência peneiras do tipo malha *mesh* 100, 170 e 400, com aberturas iguais a 150  $\mu\text{m}$ , 90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

## 4.2 – Confeção dos eletrodos interdigitados

Os eletrodos interdigitados foram feitos por meio de um processo conhecido como litografia tipo *lift-off*. Este processo de litografia iniciou-se com a limpeza dos substratos, lâminas de vidro (BK7), de dimensões 60 x 60 x 1 mm, em água e detergente neutro, seguida de imersão em solução "piranha" de Peróxido de Hidrogênio e Ácido Sulfúrico na proporção 1:2. Retirados da solução foram dispostos para secagem em chapa aquecida a 120 °C durante 5 minutos e a seguir esfriados até a temperatura ambiente. Em seguida aplicou-se sobre os substratos, com uso de seringa e filtro, um promotor de aderência HMDS (hexametildiloxano), *Sigma-Aldrich* (código 440191), pela técnica de *spin coating* com rotação de 3000 RPM durante 20 segundos. Após a secagem do HDMS, promovida em uma chapa aquecida a 95 °C durante 5 minutos, uma fina camada, de 1 – 2,5 µm, de material foto-curável, comumente chamado de fotoresiste, do tipo AZ® 4260 (*Eletronic Materials*), diluído em água deionizada, foi aplicada, também por *spin coating*, com uma rotação de 3000 RPM durante 40 segundos, sobre o substrato de vidro, como representado na Figura 20-a. Em seguida o substrato contendo o fotoresiste foi aquecido a temperatura de 95 °C, durante 5 minutos, para remoção do solvente e, após seu resfriamento em temperatura ambiente, uma máscara negativa de eletrodos interdigitados foi superposta a estes substratos, que foram posicionados na fotoalinhadora (KARL SUSS MJB3). As máscaras utilizadas no processo de litografia foram desenhadas empregando-se o programa AutoCAD 2010 e as impressões nos fotolitos foram feitas por fotoplótagem pela empresa DGM Design. Em seguida o conjunto foi exposto à luz UV (lâmpada de vapor de mercúrio, com máxima emissão em 405 nm) para promover a cura do fotoresiste nas regiões não protegidas pela máscara mecânica.

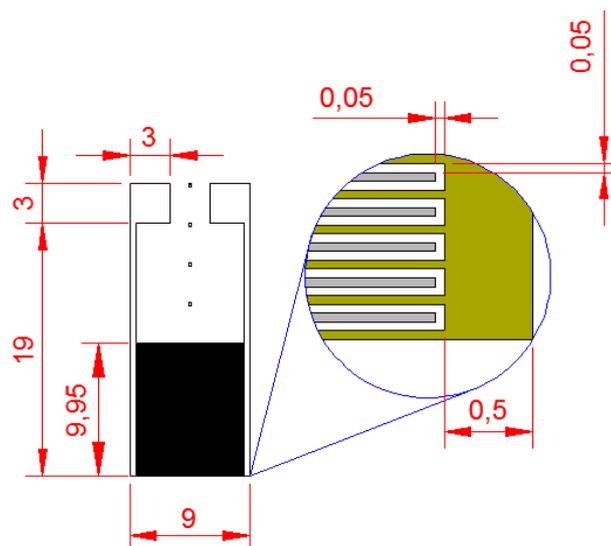
A revelação do padrão impresso no fotoresiste com a máscara mecânica quando da exposição do conjunto a luz UV foi promovido com a imersão dos substratos em solvente apropriado, no caso, AZ K400 (*Eletronic Materials*) dissolvido em água deionizada na proporção 1:3, durante 30 segundos. Nesta etapa o fotoresiste que não foi exposto à luz UV, foi dissolvido criando-se deste modo regiões com e sem resiste como mostra a Figura 20-b. Na sequência foi feita a inspeção ótica para verificar o resultado da revelação. Em seguida os substratos com o fotoresiste já revelado foram submetidos ao processo de limpeza com plasma de O<sub>2</sub>, durante 3 minutos em potência de 100 W e pressão de 10<sup>-3</sup> Torr (BARREL ASHER PLASMA TECHNOLOGY SE80), para remoção de possíveis resíduos do resiste em regiões indesejadas. Uma vez preparado o substrato foi feita a deposição dos eletrodos metálicos por *DC sputtering* (com o sistema BALZERS BA510), em toda a superfície do

substrato, como representado na Figura 20-c. Finalizada a etapa de metalização, o fotoresiste, que não havia sido removido nas etapas anteriores do processo, foi removido com a imersão do substrato em acetona, que é capaz de dissolver o fotoresiste (não é necessário que o mesmo já tenha sido exposto à luz), assim, restando apenas as trilhas metálicas que compõem os eletrodos dos dispositivos foco deste trabalho.

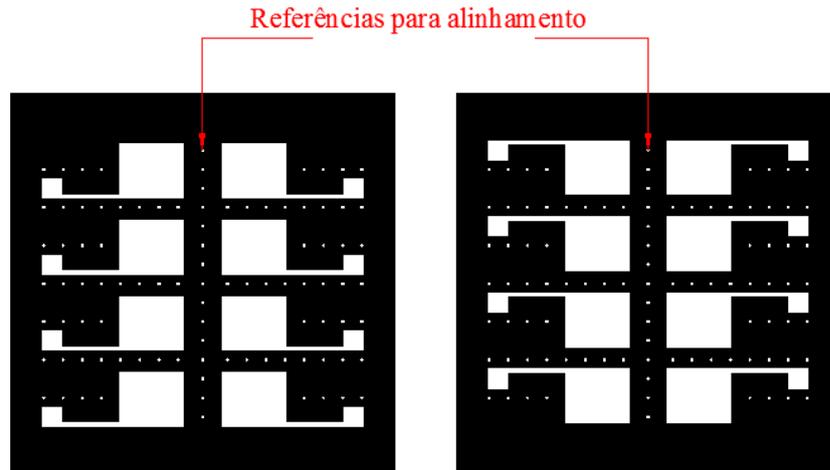


**Figura 20:** (a) Fotoresiste aplicado sobre o substrato por *spin coating*. (b) Regiões com (não expostas a luz UV) e sem (regiões expostas a luz UV e reveladas) fotoresiste. (c) Substrato após a etapa de metalização.

Neste trabalho foi proposta a construção de eletrodos interdigitados compostos por dois metais com funções trabalho distintas a fim de se fabricar diodos do tipo Schottky. A geometria definida para os eletrodos interdigitados está apresentada na Figura 21. Para a deposição de eletrodos com metais diferentes foi necessária a produção de duas máscaras diferentes, uma para cada metal, contendo referências para o alinhamento das mesmas. Estas referências para alinhamento podem ser observadas na Figura 22. Além disso, como os eletrodos foram produzidos com dois metais diferentes, houve a necessidade de repetir todo o processo a partir da aplicação do resiste, para a deposição o segundo eletrodo metálico.



**Figura 21:** Geometria dos eletrodos interdigitados e suas dimensões em milímetros após a deposição dos dois metais. Em destaque a representação dos metais Au e Al.



**Figura 22:** Representação das máscaras desenhadas em AutoCad contendo 8 eletrodos a serem impressos no substrato. As referências auxiliam a sobreposição da máscara ao primeiro padrão já impresso e metalizado, permitindo assim o alinhamento dos eletrodos interdigitados.

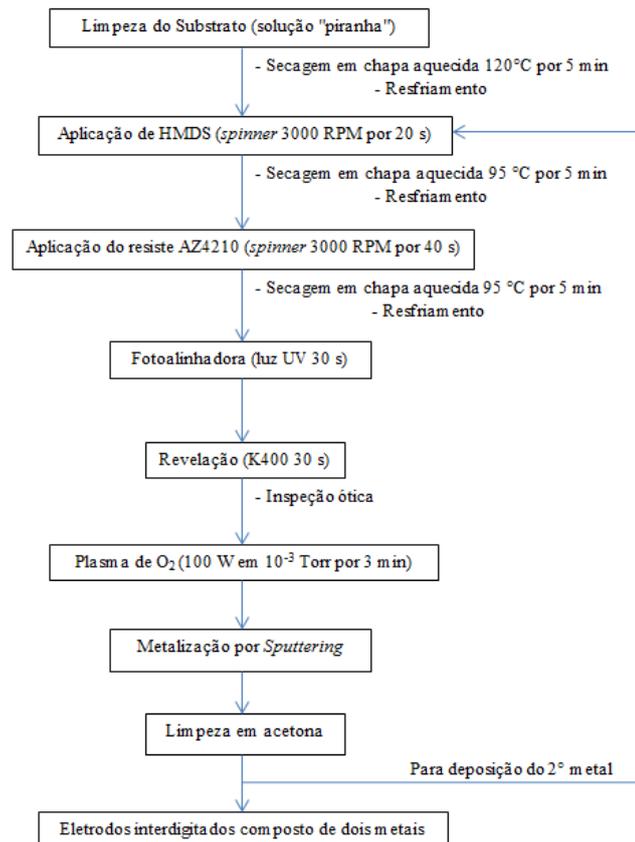
Na primeira etapa depositou-se uma camada de 200 Å de Níquel (Ni), para promover a aderência do ouro com o vidro. Sobre a camada de Ni foi depositada uma outra de 1200 Å de Ouro (Au). Na segunda etapa de fabricação de eletrodos depositou-se uma camada de 200 Å de Titânio (Ti) para promover uma melhor aderência do Alumínio. Sobre a camada de Ti foi depositada uma camada de 1500 Å de Alumínio (Al). Os metais foram escolhidos segundo sua função trabalho (Tabela 1), ou seja, as funções trabalhos dos metais da base foram escolhidas próximas as dos metais desejados (Au e Al). Essa escolha é muito importante para que não haja uma composição das funções trabalho do metal usado para promover a aderência com aquele desejado.

**Tabela 1:** Função trabalho dos metais

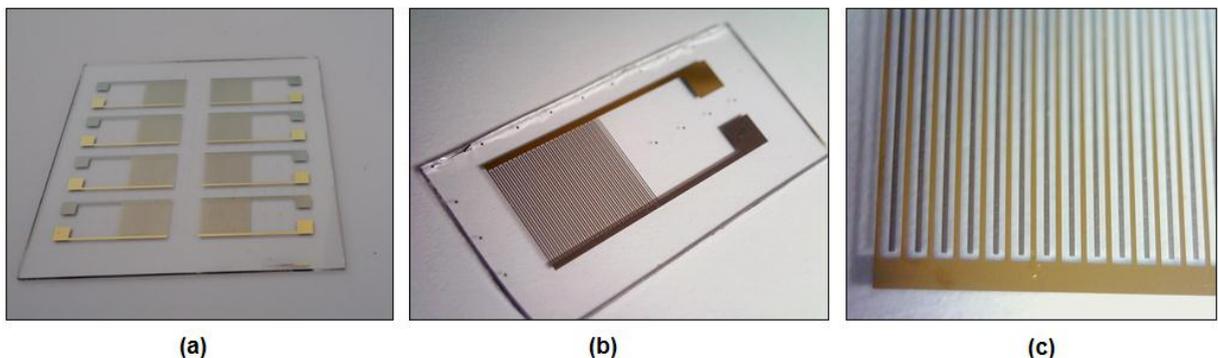
Metal	Função Trabalho $\phi$ (eV)
Níquel (Ni)	5,15
Ouro (Au)	5,10
Titânio (Ti)	4,33
Alumínio (Al)	4,28

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics [39].

Os passos para a confecção dos eletrodos estão resumidos no diagrama de blocos da Figura 23 e o resultado final pode ser observado na Figura 24.



**Figura 23:** Etapas de metalização pelo processo *lift-off*.



**Figura 24:** (a) Substrato após a metalização. (b) Eletrodo separado e pronto para limpeza. (c) Ampliação permitindo a visualização dos dois metais.

### 4.3 – Preparo da Solução de POMA e Poliéster

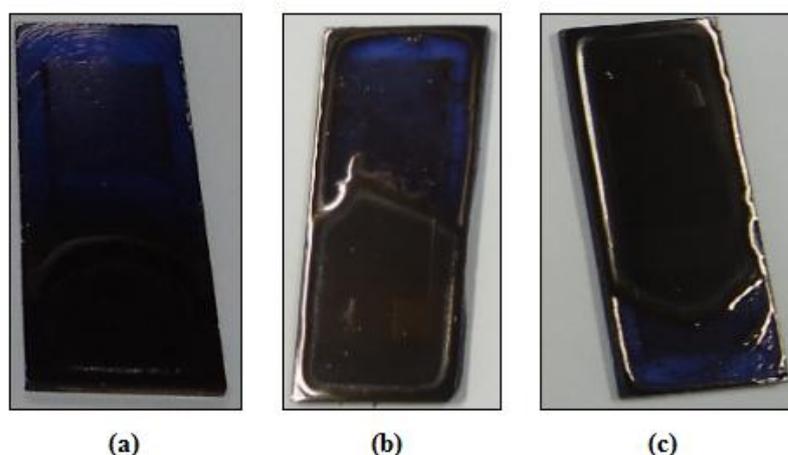
A POMA em pó e peneirada foi dissolvida em um primeiro béquer (a), utilizando-se o solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP) em concentração inicial de 27 mg/ml. Em um segundo béquer (b) diluiu-se o poliéster comercial, da marca *Sherwin Williams*, também em NMP. Ambos foram submetidos à agitação constante durante 24 h em temperatura ambiente e a três

pulsos com duração de 30 s em ponta dispersora ultrassônica com 6 mm de diâmetro, frequência de 20 kHz e potência de 130 W (Processador ultrassônico fabricado pela empresa *Sonics & Materials Inc.* modelo VCX – 130). O procedimento empregado para a desagregação com pulso de ultrassom foi realizado após 1h e 2h do início da agitação e antes da utilização da solução para a confecção do dispositivo.

O PMMA empregado para a formação das blendas era um dos componentes do poliéster comercial e esta solução apresentava concentração de 138 mg/ml. Para que fosse possível adicioná-lo em pequenas quantidades, em massa, na solução de POMA, foi necessário fazer a diluição do poliéster para obtenção de uma concentração de 9,66 mg/ml desta solução, que foi utilizada na preparação das blendas.

Completado o tempo de agitação, ambas as soluções foram filtradas em filtro do fabricante *milipore*, com poros de 45  $\mu\text{m}$ , a fim de limitar a passagem de possíveis aglomerados, o que influenciaria na qualidade dos filmes formados.

Depois de filtrar as soluções, acrescentou-se na solução de POMA a quantidade de poliéster dissolvido de maneira que a solução resultante apresentasse a concentração de POMA de 20 mg/ml e a proporção em massa de POMA/PMMA fosse de 99/1. Esta proporção foi escolhida com base em testes experimentais com as proporções em massa de POMA/PMMA de 99/10, 99/5, 99/3, 99/1, selecionando-se apenas o último resultado, pois após sucessivas tentativas em todos os testes anteriores foi visível a separação de fases, formando-se aglomerados do polímero e não um filme contínuo como desejado (Figura 25). Esses testes foram motivados devido à baixa resistência dos filmes de POMA pura, e indicaram que o uso do poliéster aumenta a aderência do filme ao vidro, dificultando o seu descolamento e também aumentando a vida útil dos dispositivos durante os experimentos.



**Figura 25:** Aglomerados formados em solução de POMA/PMMA. (a) Solução 99/10. (b) Solução 99/5. (c) Solução 99/3.

#### 4.4 – Construção do dispositivo

Na etapa inicial para a construção dos dispositivos, as lâminas de vidro contendo os eletrodos interdigitados foram inicialmente lavadas com a imersão em solução de água e detergente a 80 °C na proporção 1:3 durante 10 minutos para a remoção de gorduras decorrentes da manipulação dos substratos. Em seguida foram lavadas em água destilada cinco vezes consecutivas e em banho de ultrassom (em água destilada) durante mais 10 min para a remoção do detergente. Para a secagem dos substratos foi utilizada a sequência de banhos: banho em acetona e em álcool isopropílico ferventes, sendo o tempo de cada banho igual a 5 min. Finalizado o banho em acetona e álcool isopropílico as lâminas de vidro, contendo os eletrodos interdigitados, foram inseridas em uma estufa a 90 °C por mais 5 min.

Em seguida as lâminas secas foram posicionadas sobre uma chapa aquecida a 50 °C e, pelo método conhecido como *drop-casting*, foi depositado 50  $\mu\text{l}/\text{cm}^2$  a blenda POMA/PMMA sobre as mesmas, com o auxílio de uma micropipeta (Figura 26-a). Para evitar a queda de partículas suspensas no ar sobre os dispositivos, colocou-se um anteparo sobre a chapa aquecida, mas de maneira a permitir a evaporação do solvente, como mostra a Figura 26-b.

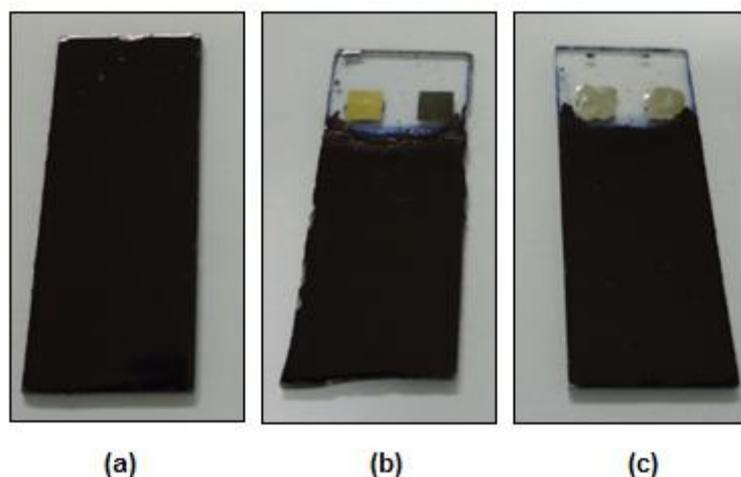


**Figura 26:** (a) Solução POMA/PMMA depositadas por *drop-casting* sobre as lâminas dispostas em chapa aquecida a 50 °C. (b) Anteparo posicionado sobre as lâminas permitindo a evaporação do solvente.

Após um período de 24 h, durante o qual ocorreu a evaporação do solvente, verificou-se a formação de um filme regular sobre a superfície do substrato de vidro com espessura da ordem de 20  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ .

Finalmente, para viabilizar as conexões elétricas aos dispositivos foi necessário remover o filme sobre os terminais dos eletrodos interdigitados. Este processo foi feito com o

auxílio de hastes plásticas flexíveis com ponteiros de algodão (cotonetes) embebidas em NMP. Após a remoção do filme, e a fim de proteger os terminais dos eletrodos de possíveis danos durante a conexão destes aos instrumentos de medida, aplicou-se sobre os terminais uma fina camada de tinta prata. Os resultados de cada etapa destes processos estão ilustrados na Figura 27.



**Figura 27:** (a) Filme de POMA/PMMA 99/1 em massa formado após a evaporação do solvente. (b) Terminais dos eletrodos sem filme. (c) Camada protetora de tinta prata sobre os terminais.

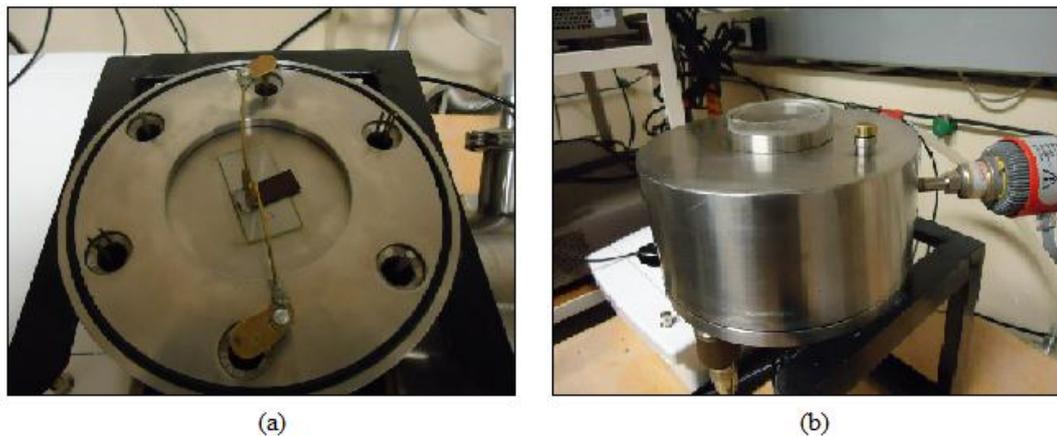
#### 4.5 – Dopagem do Polímero Condutor

A dopagem do filme polimérico foi feita por meio da imersão dos dispositivos em solução aquosa de HCl, com molaridades de 0,1 M. Os tempos de imersão foram controlados com o uso de um cronômetro. Após as etapas de imersão os dispositivos foram lavados em água destilada e secos cuidadosamente com jato de ar seco (com umidade relativa em torno 6 %). No caso de imersões consecutivas de um mesmo dispositivo em solução ácida o tempo total de imersão foi definido como a soma do tempo de todas as imersões. Neste procedimento realizou-se a caracterização elétrica dos dispositivos após cada etapa de imersão a fim de se verificar a evolução temporal do processo de dopagem.

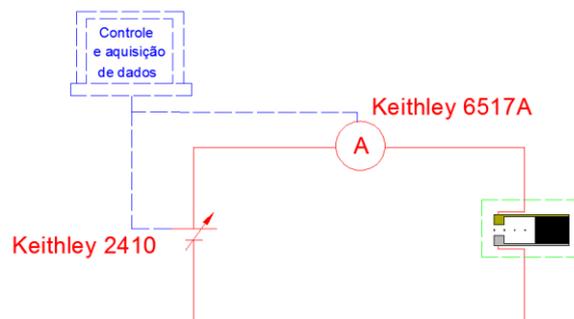
#### 4.6 – Caracterização elétrica dos dispositivos

Os dispositivos foram caracterizados eletricamente dentro de uma câmara de baixo vácuo. As amostras foram posicionadas (Figura 28) dentro da mesma, e para obtenção do vácuo, de ordem  $10^{-2}$  mbar, utilizou-se uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio do

fabricante *Edwards*, modelo RV3. Para medidas de condutividade elétrica DC foi utilizada a fonte de tensão da marca *Keithley*, modelo 2410, em conjunto com o eletrômetro, de mesma marca, modelo 6517A, para medição da corrente elétrica. O objetivo de se utilizar o eletrômetro, uma vez que a fonte 2410 também mede corrente, é realizar medidas nas amostras com dopagens mais baixas do polímero, impossibilitadas pela escala de medida de corrente desta fonte. Os dados foram coletados em *software* apropriado. A Figura 29 ilustra o circuito elétrico para estas medidas.

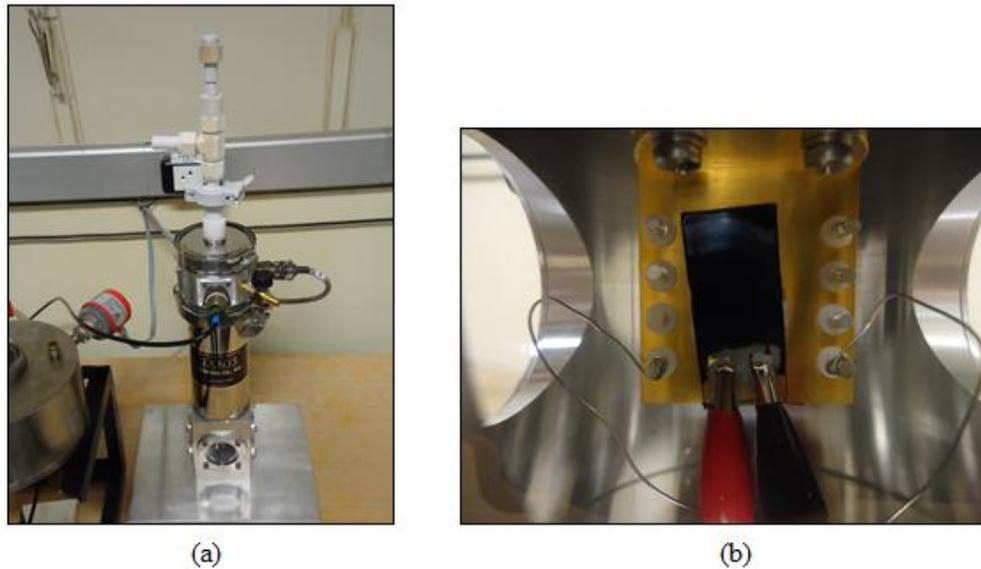


**Figura 28:** (a) Dispositivo posicionado no criostato. (b) Criostato fechado para vácuo.

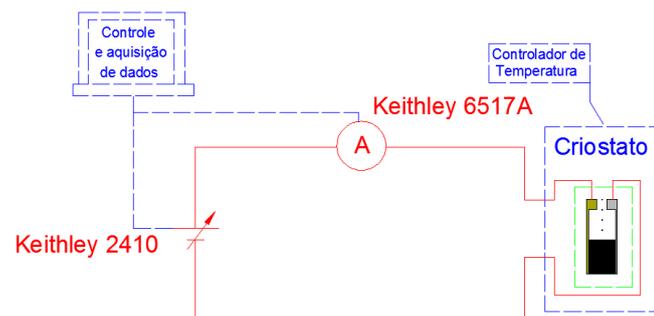


**Figura 29:** Esquema da montagem experimental para medidas de condutividade.

As medidas de  $I$  vs.  $V$  em função da temperatura foram feitas utilizando-se o mesmo sistema de medidas anterior, mas com as amostras posicionados no criostato (Figura 30) fabricado pela *Janis Research*, modelo PF-100, operando em conjunto com o controlador de temperatura da *LakeShore*, modelo 325. A Figura 31 ilustra o circuito elétrico dessa montagem experimental.



**Figura 30:** (a) Criostato utilizado para medidas com variação de temperatura. (b) Dispositivo posicionado no interior do criostato.



**Figura 31:** Esquema da montagem experimental para medidas de condutividade em função da temperatura.

#### 4.7 – Caracterização química dos polímeros

Para a caracterização química do polímero sintetizado e também do poliéster comercial foi utilizado o espectrômetro infravermelho (FTIR) fabricado pela *Thermo Scientific*, modelo NICOLET iS10. O objetivo de caracterizar o poliéster comercial é o de identificar o principal componente presente nesta solução, que possibilitou a melhora na aderência dos filmes ao vidro. A caracterização do polímero sintetizado teve a finalidade de verificar se o resultado da síntese executada foi de fato o polímero poli-*o*-metoxianilina.

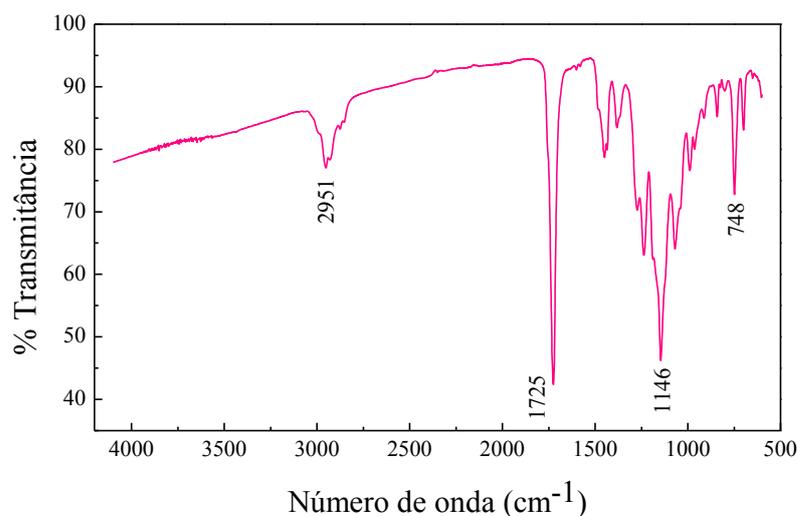
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seção 5.1 do presente capítulo mostra a caracterização química, efetuada pela técnica de FTIR, dos polímeros utilizados na preparação das soluções poliméricas empregadas para a fabricação dos diodos em foco no presente trabalho. Com as metodologias experimentais descritas no capítulo 4 foram fabricados diodos poliméricos com arquitetura planar, empregando eletrodos interdigitados bimetálicos, um fabricado com ouro e outro com alumínio. Sobre estes eletrodos foi depositado um material semicondutor polimérico produzido a partir de poli-*o*-metoxianilina, POMA. Os dispositivos foram expostos à solução de ácido clorídrico com pH 1 (0,1 M), que é um ácido dopante do material semicondutor. Em seguida os dispositivos foram caracterizados com medições da corrente elétrica em função de sinais de tensão estacionárias. Os resultados da caracterização destes dispositivos são apresentados neste capítulo. A seção 5.2 apresenta as curvas características de corrente-tensão  $I$  vs.  $V$  obtidas de um dispositivo em função do tempo de exposição à solução ácida, ou seja, em relação ao nível de dopagem do material semicondutor. A seção 5.3 apresenta a caracterização  $I$  vs.  $V$  de um dispositivo, com elevado nível de dopagem, caracterizado em diversas condições de temperatura, entre 100 K e 300 K.

### 5.1 – Caracterização por Infravermelho (FTIR)

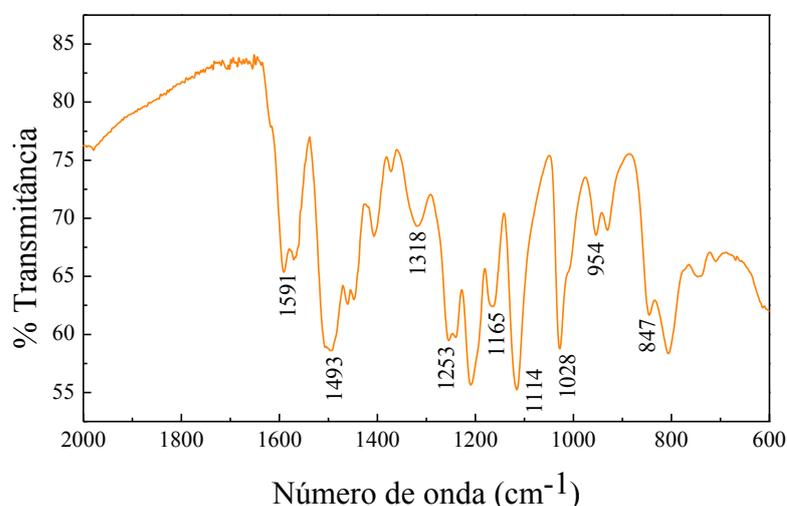
A caracterização por espectroscopia no infravermelho (IR) permite identificar os principais grupos funcionais e moléculas presentes em uma amostra. A Figura 32 mostra o espectro de transmitância de luz IR do poliéster comercial, cuja composição principal ainda era desconhecida.

Segundo a biblioteca do programa OMNIC, que controla o espectrômetro, houve uma correspondência de aproximadamente 85 % com o elemento PMMA. Dados da literatura reportam para esta substância a atribuição de uma banda próxima a  $1731\text{ cm}^{-1}$ , que surge devido a vibração de estiramento do grupo funcional éster ( $\text{C}=\text{O}$ ). Outra entre  $1260\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , devido a ligação éster ( $\text{C}-\text{O}$ ). Entre  $950\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , causada pela flexão das ligações  $\text{C}-\text{H}$  e finalmente uma banda menos intensa entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  devido as vibrações de estiramento [40]. Valores próximos a estes estão no espectro da Figura 32 e também já foram mencionados por outros autores [41], indicando que o principal componente do polímero comercial é realmente o PMMA.



**Figura 32:** Espectro FTIR do poliéster comercial.

O polímero poli-*o*-metoxianilina, sintetizado em nosso laboratório, também foi caracterizado com o espectrofotômetro e a Figura 33 ilustra o espectro encontrado. De acordo com a literatura os principais grupos vibracionais de identificação da polianilina são: em 829 cm<sup>-1</sup> das ligações C – H, 1165 cm<sup>-1</sup> da ligação aromática (C – N – C), 1495 cm<sup>-1</sup> das ligações duplas (C = C) aromáticas e 1591 cm<sup>-1</sup> das ligações de nitrogênio entre anéis benzênicos e quinóicos. Além destes, polímeros que foram sintetizados com monômeros da *o*-metoxianilina apresentam mais duas bandas, em 1118 cm<sup>-1</sup> e 1257 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao grupo éter (C – O – C) e aromático (C – O), respectivamente [42]. Em comparação com estes dados, verifica-se que os grupos mencionados estão identificados no espectro da Figura 33, indicando que obteve-se como resultado da rota de síntese efetuada a poli-*o*-metoxianilina.

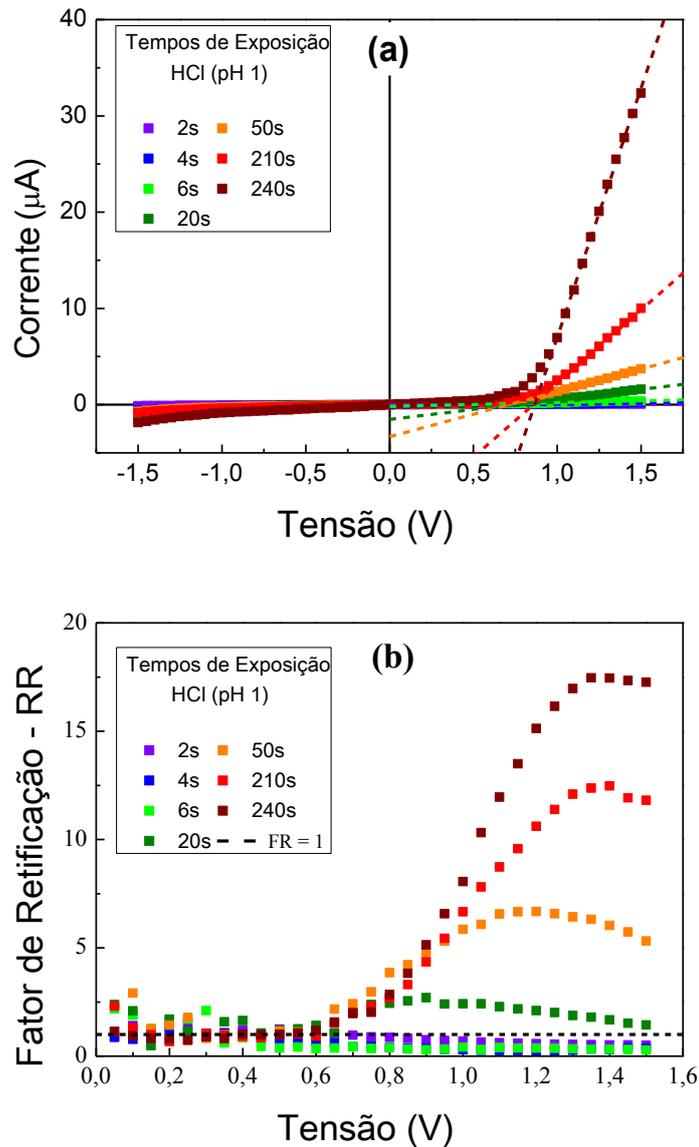


**Figura 33:** Espectro FTIR da POMA sintetizada no laboratório.

## 5.2 – Caracterização elétrica em função do nível de dopagem do semicondutor

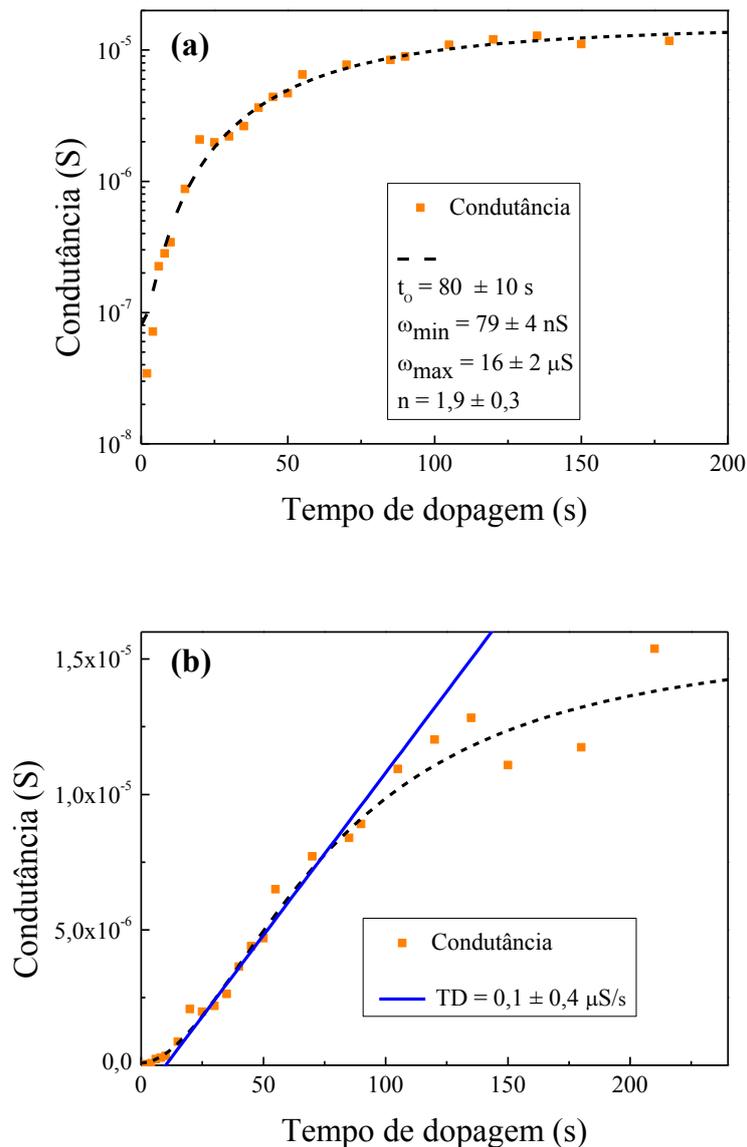
Esta seção apresenta os resultados da caracterização  $I$  vs.  $V$  de um dispositivo produzido com um filme polimérico semicondutor, com espessura aproximada de 25  $\mu\text{m}$ , em função do tempo de exposição à solução ácida dopante. O menor tempo de exposição à solução ácida foi de 2 s chegando a tempos de exposição de 240 s. As curvas de caracterização  $I$  vs.  $V$  foram obtidas com tensões de excitação entre -1,5 V e 1,5 V, com incremento de tensão de 50 mV e 1 s de atraso entre a aplicação dos sinais de tensão e as medidas de corrente elétrica, para se evitar a medida de corrente transiente ( $C \, dV/dt$ ) de possíveis capacitâncias. A Figura 34 apresenta as curvas características,  $I$  vs.  $V$  (Figura 34-a) e do fator de retificação (Figura 34-b), obtidas em função do tempo de exposição à solução ácida dopante.

A Figura 34-a demonstra que o dispositivo fabricado possui característica de diodo retificador, para determinados tempos de exposição ao ácido, uma vez que as correntes elétricas em regime de polarização direta, com eletrodo de ouro polarizado positivamente, são mais intensas que as obtidas em regime de polarização reversa, onde o eletrodo de alumínio é polarizado positivamente. O fator de retificação, calculado como sendo a razão entre as correntes direta e reversa (equação 30) para uma dada magnitude da tensão de excitação do dispositivo, é apresentado na Figura 34-b. Neste caso, não há retificação em duas condições distintas. Para tempos de exposição à solução ácida inferiores a 20 s e, quando são considerados também os tempos superiores ou iguais a este, para o intervalo de tensões inferiores a 0,6 V. Quando ocorre retificação, o fator de retificação apresenta um crescimento aproximadamente linear com a tensão até um valor máximo, a partir do qual passa a ter comportamento decrescente conforme a tensão aumenta. Na Figura 34-b pode-se verificar também que a tensão correspondente ao máximo fator de retificação cresce quanto maior for tempo de exposição do dispositivo à solução ácida. É importante notar que o fator de retificação foi determinado para todos os intervalos de tempo de exposição à solução ácida, mesmo que o comportamento inicial do dispositivo não fosse de diodo. Este critério foi adotado para possibilitar as comparações e o desenvolvimento do trabalho.



**Figura 34:** Curva característica corrente versus tensão (a) e do fator de retificação versus tensão (b) obtidas em diferentes momentos da exposição de um dispositivo, com uma camada semicondutora com 25  $\mu\text{m}$  de espessura, à solução de ácido clorídrico pH 1.

No regime de polarização direta, para tensões superiores a 1,0 V, o dispositivo apresenta uma dependência linear em sua característica  $I$  vs.  $V$  (Figura 34-a). Com o ajuste linear das curvas características  $I$  vs.  $V$ , em tal regime de polarização, pôde-se determinar a condutância do dispositivo em função do tempo de exposição à solução ácida, nível de dopagem, como mostra a Figura 35. Os dados da condutância do dispositivo foram ajustados pela equação de crescimento (31) visando uma análise empírica deste resultado.



**Figura 35:** Curva da condutância do dispositivo, em condição de polarização direta superior a 1,0 V, em função do tempo de exposição à solução de HCl (pH 1). (a) em escala logarítmica e (b) em escala linear.

$$\varpi(t) = \varpi_{\min} + (\varpi_{\min} - \varpi_{\max}) \frac{t^n}{t_0^n + t^n} \quad (31)$$

Com este ajuste foi possível determinar que para tempos de exposição à solução ácida superiores a 80 s a condutância do dispositivo tende ao valor máximo de  $16 \pm 2 \mu\text{S}$ . Para tempos de exposição entre 25 s e 80 s ela cresce praticamente a uma taxa constante, a qual intitulamos taxa de dopagem (TD), igual a  $0,1 \pm 0,4 \mu\text{S/s}$ . Para tempos de exposição inferiores

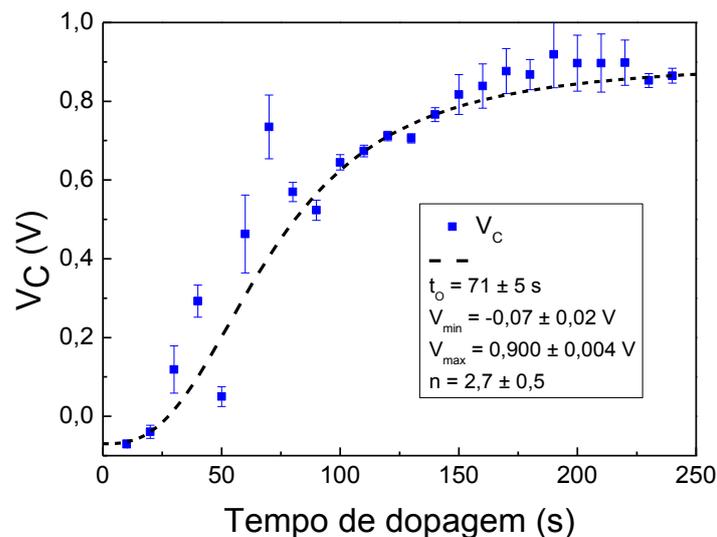
a 25 s a condutância do dispositivo cresce segundo uma função aproximadamente quadrática,

$$\varpi(t) \propto \left(\frac{t}{t_0}\right)^n, \text{ com expoente, } n, \text{ igual a } 1,9 \pm 0,3.$$

Outro parâmetro determinado pela curva característica  $I$  vs.  $V$  (Figura 34-a) foi a tensão de cruzamento,  $V_C$ , do dispositivo. Ela é encontrada por meio do ajuste linear das curvas características, nos intervalos visivelmente lineares do gráfico, em qualquer condição de dopagem, e descreve o valor de tensão em que as retas de ajuste interceptam o eixo das abscissas. É importante notar que quando  $V_C$  está próximo ao valor zero, este indica um caráter resistivo do dispositivo e quando superior a zero, próximo a 1,0 V, uma característica retificadora, caso em que  $V_C$  é igual a  $V_{OP}$ , ou seja, tensão de operação para diodos. Neste último caso, somente para tensões superiores à  $V_C$  a característica  $I$  vs.  $V$  do dispositivo assume um comportamento de crescimento linear.

Os valores obtidos para a tensão de cruzamento em função do tempo de exposição dos dispositivos à solução ácida estão apresentados na Figura 36, e demonstram um comportamento análogo ao apresentado pela condutância em função do tempo de exposição à solução ácida. Assim, estes dados foram ajustados por uma função empírica, equação (32), equivalente a equação (31) empregada para o ajuste dos dados de condutância do dispositivo.

$$V_C(t) = V_{\min} + (V_{\min} - V_{\max}) \frac{t^n}{t_0^n + t^n} \quad (32)$$



**Figura 36:** Curva da tensão de cruzamento do dispositivo, em condição de polarização direta superior a 1,0 V, em função do tempo de exposição à solução de HCl (pH 1).

O ajuste da curva da tensão de cruzamento em função do tempo de exposição à solução ácida pela equação (32) demonstrou que a tensão de cruzamento tende para o valor máximo de  $0,900 \pm 0,004$  V. Este valor é atingido quando o tempo de exposição à solução ácida supera  $71 \pm 5$  s, momento em que os dispositivos passam a se comportar como diodos retificadores, com tensão de operação equivalente a de cruzamento. Para tempos inferiores ou iguais a 25 s a tensão de cruzamento cresce, segundo uma função potência com expoente de  $2,7 \pm 0,5$ , a partir do valor mínimo de  $-0,07 \pm 0,02$  V. Nesta condição verificamos que o comportamento inicial do dispositivo assemelha-se ao de um resistor.

Em relação aos parâmetros obtidos de ajustes dos dados é importante notar que o tempo,  $t_o$ , em que a máxima condutividade e tensão de cruzamento são atingidos são iguais de acordo com o erro experimental. No caso dos expoentes de crescimento,  $n$ , houve uma discrepância maior entre os valores, mas eles também podem ser considerados iguais dentro da incerteza experimental. Neste caso, o expoente de crescimento da tensão de cruzamento foi superior ao obtido da curva de condutância. Por comparação, analisando os parâmetros de ajuste, nota-se que a máxima tensão de cruzamento ( $V_C = V_{OP}$ ) é alcançada quase que simultaneamente à máxima condutância do dispositivo. Além disso, na condição de mínima condutância o dispositivo apresenta um comportamento praticamente ôhmico, uma vez que a tensão de cruzamento, neste caso, é próxima a zero. O fato de a tensão ser negativa, nesta condição, pode ser atribuída a dois fatores principais, a uma corrente elétrica de fundo devido a um erro experimental sistemático ou a correntes de escuro no dispositivo, promovida por portadores de cargas termicamente gerados.

Em síntese, este primeiro conjunto de resultados demonstra que para tempos de exposição à solução ácida, inferiores a 20 s, o dispositivo apresenta um comportamento aproximadamente ôhmico. Neste caso, ele se comporta como resistor, cuja condutância cresce com o quadrado do tempo de exposição à solução ácida. Este comportamento indica que em tal condição, a resistência de volume é elevada o bastante para que os efeitos de injeção de cargas, nas junções metal-semicondutor, apresentem resistência elétrica negligenciável se comparada a da camada semicondutora. Nesta condição as propriedades elétricas do dispositivo são governadas por suas propriedades de volume.

Para tempos de exposição à solução ácida entre 25 s e 80 s, a condutância e a tensão de cruzamento crescem linearmente com o tempo de exposição à solução ácida. Assim, os resultados apresentados indicam que para tempos de exposição à solução ácida superiores a 80 s, aproximadamente, a resistência de volume do dispositivo decresce e o mesmo passa a

apresentar características de diodo. Deste modo, os processos de injeção de cargas nas interfaces metal-semicondutor não são mais negligenciáveis.

Para tempos de exposição à solução ácida superiores a 80 s tanto a condutância do dispositivo, quanto a tensão de cruzamento, apresentam uma fraca dependência do tempo de exposição à solução ácida. Nesta condição, a máxima tensão de cruzamento ( $V_C = V_{OP}$ ) e a máxima condutância foram determinadas tendo valores de  $0,900 \pm 0,004$  V e  $16 \mu\text{S}$  respectivamente. Fazendo a aproximação de que a área através da qual ocorre a passagem de corrente elétrica é definida pelo produto entre o comprimento do canal dos eletrodos interdigitados (160 cm) e a espessura do filme semicondutor ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  cm) e que o campo elétrico seja uniforme ao longo do canal dos eletrodos interdigitados, com largura de  $5,0 \cdot 10^{-3}$  cm, foi possível determinar a condutividade do dispositivo em aproximadamente  $2,0 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Este é um valor comparável ao esperado para o polímero semicondutor dopado por imersão em solução de ácido clorídrico com pH 1 [23].

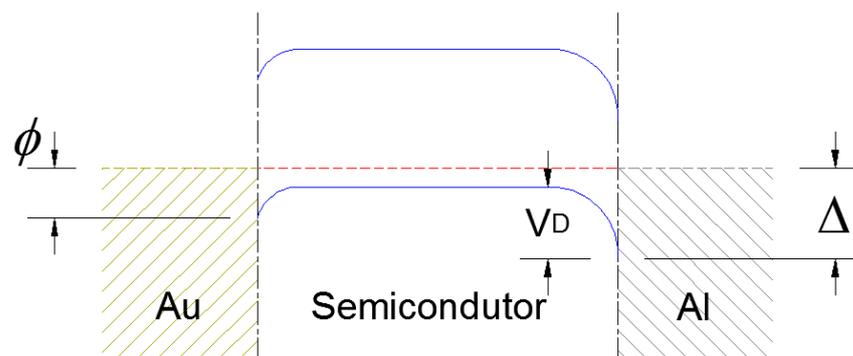
Desta forma, os resultados em discussão indicam que o dispositivo caracterizado se comporta como um diodo. Para um baixo nível de dopagem do material semicondutor, a elevada resistência de volume do dispositivo governa suas propriedades elétricas tendo assim, comportamento mais próximo ao de um resistor. Conforme esta dopagem se torna elevada, para tempos de exposição à solução ácida superiores a 80 s, esta resistência de volume desempenha um papel secundário nos mecanismos de operação do dispositivo, o qual apresenta retificação. Para tensões diretas superiores a tensão de cruzamento ( $V_C = V_{OP}$ ) as curvas  $I$  vs.  $V$  apresentam um comportamento linear. Nesta situação ocorre elevada injeção de portadores de cargas no material semicondutor e assim, a corrente elétrica do mesmo torna-se limitada novamente pela baixa resistência de volume. Para polarização reversa, condição na qual as propriedades do dispositivo dependem fortemente dos mecanismos de injeção de cargas (da barreira de potencial formada na interface metal semicondutor), não se observa influência das modificações das propriedades volumétricas do material, pois a resistência da barreira será sempre maior do que a da região de volume. Assim, a corrente de polarização reversa é inferior a de polarização direta e o dispositivo comporta-se como um diodo retificador.

O fator de retificação do dispositivo, quando considerado diodo, cresce com a aplicação de tensão até atingir um valor máximo, passando a decair para tensões mais elevadas. Este fato pode ser atribuído ao aumento da injeção de cargas em condição de polarização reversa, uma vez que a probabilidade de injeção torna-se elevada conforme há a intensificação do campo elétrico gerado com a tensão de excitação do dispositivo. Para um

campo elétrico elevado a injeção em polarização reversa pode crescer o suficiente ao ponto em que a característica  $I$  vs.  $V$  do dispositivo seja limitada pela resistência de volume, assim como no caso do regime de polarização direta. Deste modo, com a elevação da tensão de excitação o fator de retificação tende a unidade.

Tais considerações podem ser aceitas pelo fato de que a tensão, em que ocorre a máxima retificação, é incrementada conforme aumenta-se o nível de dopagem do material semicondutor. Além disso, com a redução do nível de dopagem ocorre o aumento da resistência de volume e o fator de retificação tende a unidade para valores de tensão menores. Neste caso, para uma modesta tensão de excitação a resistência de injeção de cargas em condição de polarização reversa se torna menos expressiva que a resistência de volume, a qual passa a governar as propriedades do dispositivo. Assim, a resistência de volume do material semicondutor passa a governar as propriedades elétricas do dispositivo tanto em condição de polarização direta quanto em condição de polarização reversa. Com a elevação da resistência elétrica de volume, o dispositivo apresenta fator de retificação aproximadamente igual a unidade em condições de tensão cada vez menores. Deste modo, o fator de retificação dos dispositivos atinge o valor unitário em tensões cada vez menores conforme o tempo de exposição à solução ácida é reduzido, como mostra a Figura 34-b.

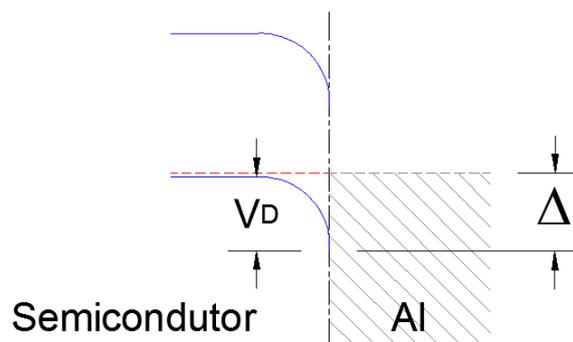
Levando em conta tal discussão, as propriedades elétricas do dispositivo estudado dependem, além da resistência de volume do material semicondutor, dos processos de injeção através de barreiras de potencial formadas nas junções do material semicondutor com os eletrodos metálicos. Estas barreiras de potencial de interfaces podem ser representadas segundo o diagrama de energia da Figura 37.



**Figura 37:** Diagramas de energias proposto para o diodo estudado em condição de tensão de excitação nula.

Nesta figura são evidenciadas as barreiras de potencial formadas pela diferença energética entre os níveis de Fermi dos eletrodos e o nível do orbital molecular HOMO do polímero semicondutor, uma vez que o material semicondutor é dopado *tipo-p*, onde o trânsito de portadores de cargas é promovido por lacunas (portadores positivamente carregados) na banda de valência do material semicondutor. Como é esperado que o nível de Fermi do eletrodo de ouro apresente energia próxima a do nível HOMO do polímero semicondutor, espera-se a barreira de potencial formada na interface entre estes materiais,  $\phi$ , apresente magnitude muito menor que a formada na junção do material semicondutor com o eletrodo de alumínio,  $\Delta$ . As barreiras  $\phi$  e  $\Delta$  são equivalentes a barreira  $\phi_B'$  descrita na introdução teórica, mudou-se a nomenclatura apenas para permitir a diferenciação da barreira formada na junção semicondutor/alumínio da formada na junção semicondutor/ouro. Além disso, a Figura 37 apresenta as regiões de depleção formadas com a deposição do material semicondutor sobre os eletrodos metálicos.

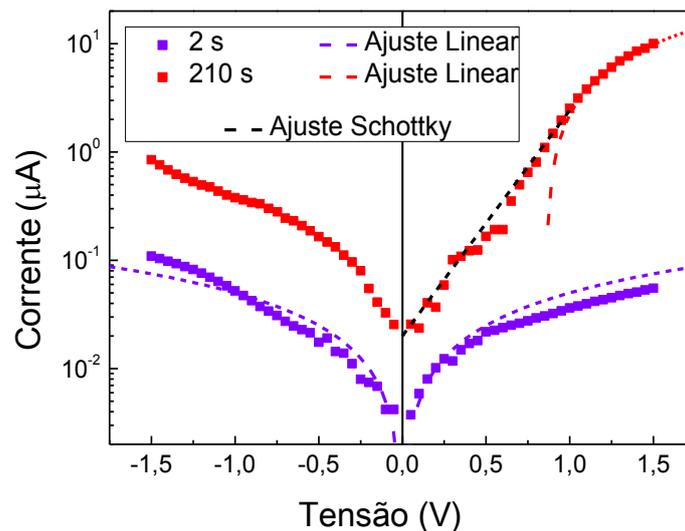
Na Figura 37 pode-se verificar que as barreiras de potencial, que se opõem ao trânsito de lacunas através do dispositivo mais intensamente, são as formadas na interface entre o material semicondutor e o eletrodo de alumínio. A barreira que se opõe a corrente de polarização reversa é a barreira  $\Delta$  e a que se opõe a corrente de polarização direta é a formada pela região de depleção,  $V_D$ . Quando o material semicondutor é fortemente dopado *tipo-p*, o nível de Fermi deste material se aproxima do limite da banda de valência, nível HOMO do polímero semicondutor. Neste caso, pode-se considerar  $V_D$  aproximadamente igual a  $\Delta$ , como mostra Figura 38. Desta forma, a probabilidade de injeção, para pequenas tensões aplicadas, inferior a  $V_C$ , em regime de polarização direta e reversa, podem ser consideradas aproximadamente iguais.



**Figura 38:** Diagrama de energias para a interface semicondutor dopado *tipo-p* e um eletrodo de alumínio.

A Figura 39 apresenta, em escala mono-log, as curvas  $I$  vs.  $V$  obtidas do dispositivo estudado em duas condições distintas. Uma para um baixo nível de dopagem, com exposição

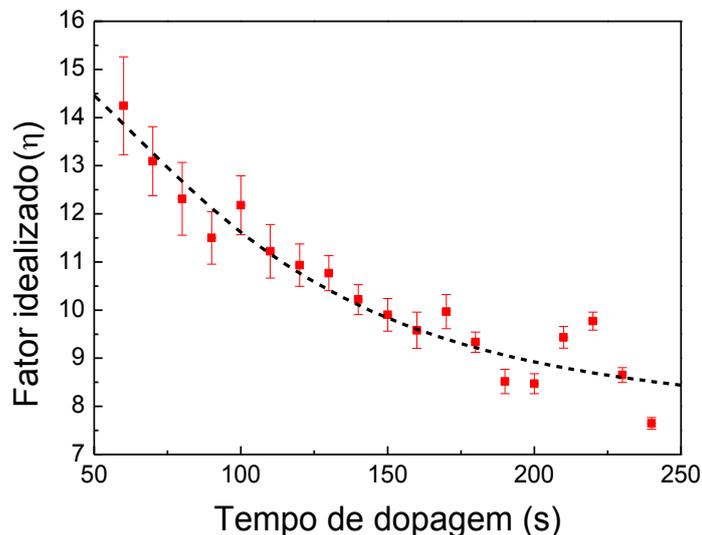
de 2 s à solução ácida, e outra para um elevado nível de dopagem, com exposição de 210 s à solução ácida. Neste resultado verifica-se, que para dopagem reduzida o comportamento ôhmico descreve as características do dispositivo tanto em polarização direta quanto em polarização reversa. Contudo, para um elevado nível de dopagem a resposta nestes dois regimes divergem significativamente, porém apenas em regime de tensões superiores a de cruzamento. Para tensões inferiores ou aproximadamente iguais a 0,5 V a resposta do diodo, em regime de polarização direta e reversa, é aproximadamente a mesma. Este resultado confirma a hipótese de que em condições de baixa tensão, inferiores a  $V_C$ , a injeção de cargas em polarização direta e reversa é promovida através de barreiras de potencial com magnitudes aproximadamente iguais. Além disso, justifica-se também o resultado da Figura 34-b, onde o fator de retificação do dispositivo é aproximadamente um para tensões inferiores a 0,6 V.



**Figura 39:** Curvas  $I$  vs.  $V$  em escala mono-log obtidas do dispositivo com baixo nível de dopagem (2 s de exposição à solução ácida) e com elevado nível de dopagem (210 s de exposição à solução ácida).

Contudo, a barreira efetiva que se opõe a injeção de cargas em regime de polarização direta surge devido a formação de uma região de depleção, e segundo o modelo de barreiras Schottky, a magnitude efetiva desta barreira decresce conforme a tensão de excitação é elevada (podendo atingir a condição de banda plana para  $V = V_{OP}$ ). Por outro lado, a magnitude da barreira de potencial efetiva que se opõe a injeção de cargas em polarização reversa é invariante à aplicação de um potencial reverso. No entanto, é interessante notar que a barreira de potencial resultante da junção Schottky é invariante com a intensidade ou polaridade do sinal de excitação.

Deste modo, pode-se considerar que para tensões inferiores a de cruzamento do diodo, em regime de polarização direta, o mesmo opera segundo o modelo de barreiras Schottky. Neste caso, a partir do ajuste dos dados experimentais pelo modelo de injeção de Richardson-Schottky (equação 26) obteve-se que o fator idealizado do dispositivo é da ordem de 15 para um baixo nível de dopagem do semiconductor e se aproxima de 8 conforme o material semiconductor apresenta elevado nível de dopagem, como mostra a Figura 40. O fator idealizado apresenta maiores valores quando a resistência de volume do material semiconductor é mais significativa e tende a unidade conforme esta resistência de volume se torna desprezível. Sendo assim, o resultado da Figura 40 está em bom acordo com o apresentado na Figura 35-a.

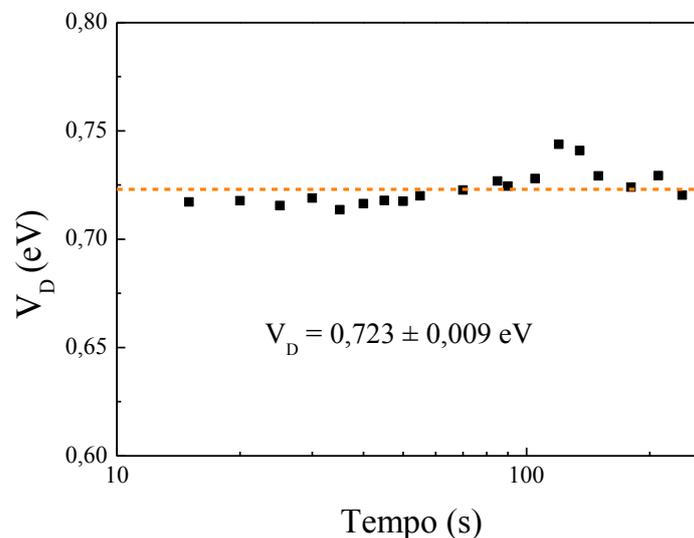


**Figura 40:** Fator idealizado obtido através do ajuste dos dados experimentais do dispositivo quando excitado com tensões inferiores a de operação pelo modelo de injeção de Richardson-Schottky.

O fator idealizado de valor 8 obtido para o nosso dispositivo é bastante próximo a unidade (caso ideal) se considerado que o diodo fabricado é composto por semiconductor orgânico. O excelente resultado foi atribuído ao fato de o material orgânico ter sido depositado sobre os eletrodos metálicos, em contraposição ao caso usual da fabricação de diodos orgânicos, onde o eletrodo metálico é evaporado sobre a camada semicondutora. No caso da deposição de eletrodos metálicos sobre um filme orgânico, já é bem conhecido que átomos metálicos difundem no filme orgânico causando heterogeneidades que comprometem a formação de uma interface bem definida [43]. Também se deve levar em consideração que a rugosidade da superfície livre do filme polimérico é, em geral, maior do que a que permanece em contato com o substrato durante a remoção do solvente. Essa maior rugosidade pode

originar a formação de estados de interfaces que contribuem negativamente para o desempenho do dispositivo.

Tendo em vista que o dispositivo fabricado apresenta-se como um diodo do tipo Schottky, pelo menos quando operado com baixas tensões de excitação, determinou-se a barreira de potencial de interface segundo este modelo,  $V_D$ , empregando-se para tanto a constante de Richardson ideal  $120,17 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ , como mostra a Figura 41. O valor médio obtido foi de  $0,723 \pm 0,009 \text{ eV}$  e este valor está dentro do intervalo esperado para uma junção do polímero semiconductor empregado com eletrodo de alumínio,  $0,76 \text{ eV}$  [13]. A discrepância entre o valor da tensão de cruzamento ( $V_C = V_{OP}$ ) e da barreira de potencial determinada pode ser atribuído a dois fatores. Ao fato da constante de Richardson ser consistente apenas para dispositivos produzidos com semicondutores cristalinos e à possível queda de potencial na camada semicondutora devido a sua resistência elétrica não desprezível. De toda forma, a aproximação dos resultados obtidos com o modelo de Richardson-Schottky revelou-se boa para o caso de um diodo orgânico. Atribuímos este fato ao processo de fabricação inovador que dispensa a deposição de eletrodos metálicos por evaporação térmica sobre o filme semiconductor.



**Figura 41:**  $V_D$  determinado pelo ajuste dos dados experimentais pelo modelo de injeção Richardson-Schottky.

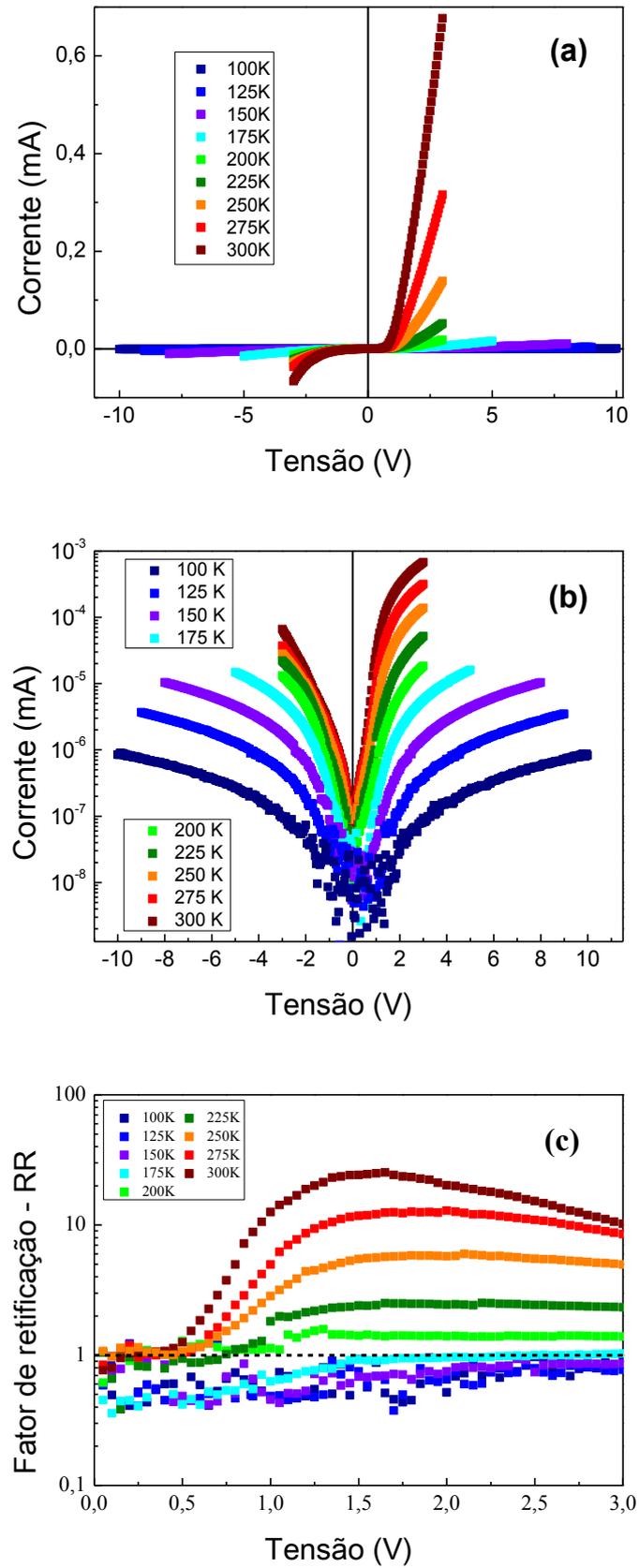
Para complementar os resultados até então apresentados sobre os mecanismos de operação dos dispositivos com arquitetura baseada em eletrodos interdigitados, incluindo a estreita relação com o mecanismo de injeção Richardson-Schottky, efetuamos o experimento de caracterização de um dispositivo em diferentes condições de temperatura. Deste modo, foi

possível determinar a energia de ativação considerando diferentes valores para a tensão de excitação do dispositivo. Estes resultados estão apresentados na seção seguinte.

### 5.3 – Caracterização elétrica em função da temperatura

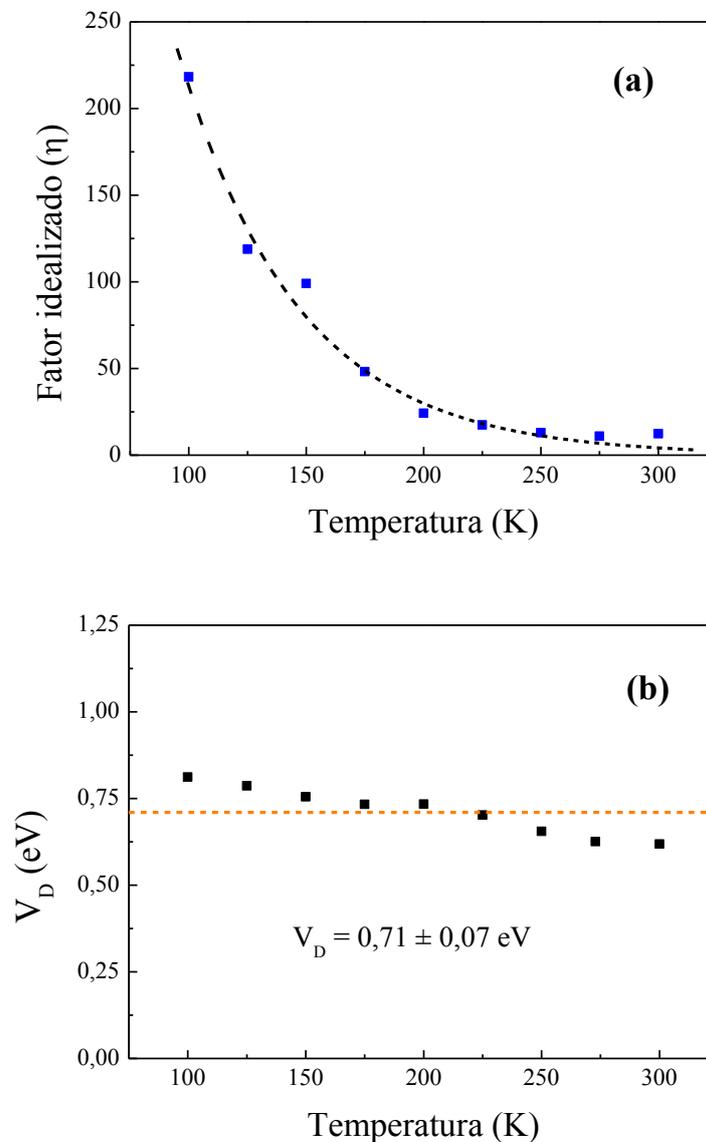
A caracterização do diodo com arquitetura planar, proposto neste trabalho, revelou que este dispositivo tem suas propriedades elétricas controladas pela resistência de volume, quando o semicondutor encontra-se com um baixo nível de dopagem. Quando a dopagem do semicondutor é elevada as propriedades elétricas do dispositivo são controladas pela injeção de cargas através das interfaces nas junções metal-semicondutor. Para baixas tensões, aproximadamente iguais ou inferiores a 0,5 V, as barreiras de potencial para a injeção em regime de polarização direta e reversa são equivalentes. Deste modo, para este intervalo de tensões, o dispositivo apresenta baixa corrente em ambos os regimes de polarização e fator de retificação igual a unidade. Conforme a tensão em regime de polarização direta é elevada, a região de depleção é reduzida até que para 0,9 V a região de depleção torna-se desprezível e as propriedades elétricas do dispositivo passam a ser controladas principalmente pela resistência de volume do material semicondutor. Em condição de polarização reversa, a região de depleção deve ser incrementada com o aumento da tensão de excitação do dispositivo. Contudo, a barreira de potencial que se opõe a injeção de cargas, e assim, a passagem de corrente elétrica, é mantida com magnitude constante conforme a tensão de polarização reversa é elevada.

O estudo dos processos de injeção de cargas no dispositivo foi feito a partir da caracterização elétrica,  $I$  vs.  $V$ , em diferentes condições de temperatura, como mostra a Figura 42. A Figura 42-a demonstra em escala linear a dependência das correntes, no regime de polarização direta e reversa, em função da temperatura. Para temperaturas inferiores a 200 K (Figura 42-b) um comportamento simétrico das curvas de corrente versus tensão é verificado. As correntes para polarização direta e reversa apresentam magnitudes aproximadamente iguais. Neste caso, para todo intervalo de tensão analisado o fator de retificação foi aproximadamente igual à unidade. Para temperaturas superiores ou aproximadamente iguais a 200 K o fator de retificação do dispositivo foi superior a unidade e crescente conforme a temperatura é elevada, como mostra a Figura 42-c.



**Figura 42:** Curva característica  $I$  vs.  $V$  dependente da temperatura. (a) escala linear. (b) escala mono-log. (c) fator de retificação.

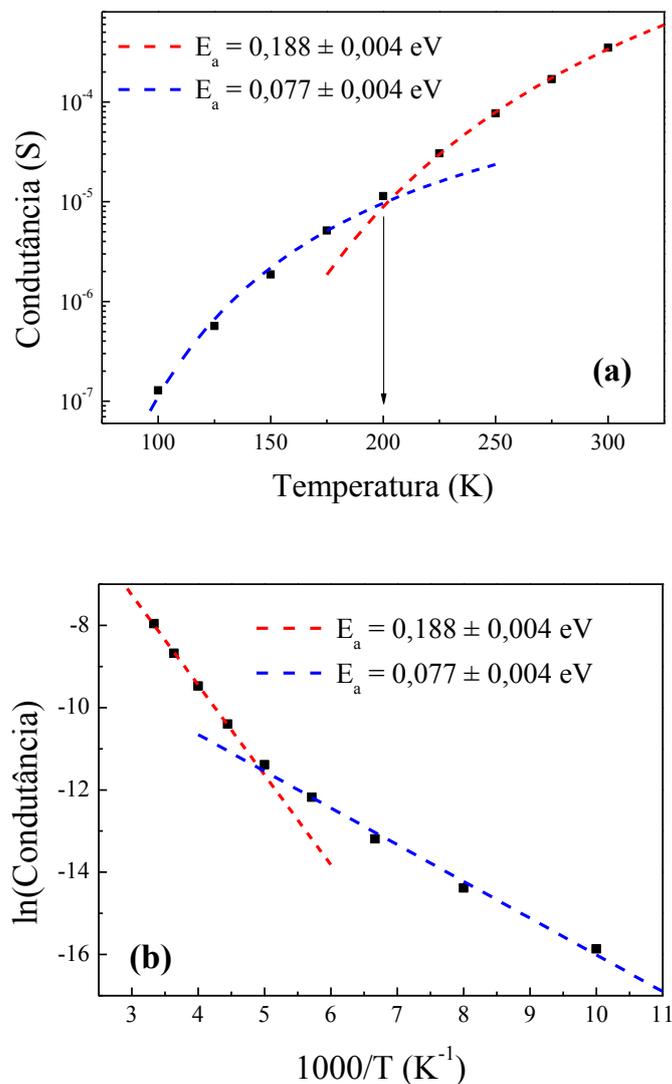
Para os resultados onde o dispositivo apresenta característica de diodo e tem fator de retificação superior a unidade, em condição de baixa tensão em polarização direta, inferiores a tensão de cruzamento, a injeção de carga no dispositivo foi ajustada pelo modelo de injeção tipo Richardson-Schottky. Com este modelo foi possível determinar a dependência do fator idealizado e da barreira de potencial  $V_D$  em função da temperatura. Para baixas temperaturas, abaixo de 250 K, o fator idealizado decresce exponencialmente com a temperatura. O fator idealizado foi obtido em torno de 225, para temperatura de 100 K e decresce até 10 para temperatura de 250 K ou superiores (Figura 43-a). A magnitude da barreira de potencial,  $V_D$ , apresentou pouca influência da temperatura com valor médio de  $0,71 \pm 0,07$  eV (Figura 43-b).



**Figura 43:** (a) fator idealizado e (b) barreira de potencial para polarização direta em função da temperatura.

Os ajustes dos resultados obtidos em diferentes condições de temperatura revelam dois fenômenos principais: i) o mecanismo de injeção Richardson-Schottky (equação 26) descreve com excelente aproximação o comportamento do dispositivo quando este apresenta características de diodo e é excitado com polarização direta inferior à de operação; ii) conforme a temperatura é reduzida a resistência de volume do dispositivo se torna mais significativa, o fator de idealidade é fortemente incrementado e para temperaturas inferiores a 200 K as propriedades do dispositivo são governadas principalmente pela resistência de volume do dispositivo.

Do ajuste linear das curvas características  $I$  vs.  $V$  em condições de polarização direta com tensão de excitação superior a de cruzamento, foi possível determinar a dependência das propriedades de volume dos dispositivos em função da temperatura, como mostra a Figura 44.



**Figura 44:** (a) condutância de um diodo com elevado nível de dopagem do semiconductor em função da temperatura e (b) diagrama de Arrhenius para a condutância do dispositivo.

A condutância do dispositivo em função da temperatura está apresentada na Figura 44-a e no diagrama de Arrhenius (Figura 44-b). Nesta figura verifica-se um mecanismo de transporte de cargas termicamente ativado, onde a condutância cresce com o aumento da temperatura, como esperado para o material semiconductor empregado para a fabricação dos dispositivos. O diagrama de Arrhenius revela que para baixas temperaturas, inferiores a 200 K, o transporte de cargas é promovido por um mecanismo com baixa ativação térmica, com energia de ativação de  $77 \pm 4$  meV. Com o aumento da temperatura, para valores superiores a 200 K, um outro mecanismo com energia de ativação de  $188 \pm 4$  meV governa o transporte de cargas no dispositivo. Estes dois processos são consistentes com o transporte de cargas na POMA. O transporte de cargas neste material, quando dopado, apresenta uma transição em temperaturas de aproximadamente 175 K, onde para baixas temperaturas um processo com energia de ativação de 70 meV se apresenta e para altas temperaturas a energia de ativação do mecanismo de transporte de cargas é de 120 meV [44].

Os resultados apresentados nesta seção revelam como as propriedades elétricas do dispositivo estudado dependem da temperatura. Neste caso, foi verificado que o dispositivo apresenta mecanismos de operação distintos em condições de baixas temperaturas, entre 100 K e 200 K, e de elevadas temperaturas, entre 200 K e 300 K. Em condições de baixas temperaturas há um comportamento  $I$  vs.  $V$  simétrico (tipicamente ôhmico) e o fator idealizado apresenta valores muito superiores a unidade, sendo em torno de 225 para temperatura de 100 K. Este comportamento indica que para baixas temperaturas as propriedades do dispositivo são fortemente influenciadas pela resistência elétrica de volume do material semiconductor. Em tal intervalo de temperaturas, para tensões superiores a de cruzamento do dispositivo, a energia de ativação se aproxima da energia de ativação do processo de transporte de cargas no material semiconductor.

No regime de temperaturas elevadas, devido à baixa energia de ativação do mecanismo de transporte de cargas no material semiconductor, este processo passa a apresentar reduzida resistência elétrica de maneira a não influenciar fortemente as propriedades elétricas do dispositivo. Assim, o dispositivo passa a apresentar-se como um diodo Schottky com fator de idealidade em torno de 10.

## 6. CONCLUSÕES

Foram fabricados dispositivos eletrônicos com uma mistura do polímero semicondutor POMA e do polímero PMMA com proporção em massa 99/1. Esta solução foi depositada sobre eletrodos interdigitados bimetálicos de ouro e alumínio, onde a camada de adesão de cada um dos eletrodos foi fabricada com metal com função trabalho aproximadamente igual à do metal que compõe cada eletrodo. Com este processo de fabricação foi possível a produção de junções metal-semicondutor melhor definidas que as produzidas com a técnica de evaporação térmica de eletrodos metálicos sobre camadas semicondutoras poliméricas. A dopagem do material semicondutor foi realizada pela imersão do dispositivo em solução de ácido clorídrico com pH 1. Verificou-se que para tempo de exposição à solução ácida superior a 80 s a resistência de volume do dispositivo se torna reduzida, possibilitando a fabricação de dispositivos eletrônicos do tipo diodo Schottky com tensão de operação  $0,900 \pm 0,004$  V, fator de retificação 25 e fator idealizado inferior a 10. Estes parâmetros apresentaram valores muito próximos aos ideais em comparação aos valores obtidos para diodos orgânicos de filmes finos. Este fato foi atribuído ao processo de fabricação dos dispositivos, que promove a formação de interfaces metal-semicondutor melhor definidas, se comparadas as obtidas em diodos orgânicos de filme fino na arquitetura tipo sanduiche.

Os mecanismos de operação dos dispositivos fabricados foram estudados a partir de curvas características  $I$  vs.  $V$  em função do nível de dopagem do material semicondutor e da temperatura. Foi determinado que as propriedades elétricas dependem basicamente da resistência de volume do material semicondutor e da injeção de lacunas através da barreira de potencial formada na interface do material semicondutor com o eletrodo de alumínio. A magnitude desta barreira é estabelecida pela diferença entre a função trabalho dos eletrodos metálicos com o nível HOMO do material semicondutor e foi determinada como  $\Delta = 0,71 \pm 0,07$  eV em bom acordo com o esperado teoricamente, 0,76 eV.

As influências dos mecanismos de injeção de cargas foram verificadas como desprezíveis quando o nível de dopagem do material semicondutor é inferior ao atingido com a sua exposição à solução ácida com pH 1 por 25 s. Nestas condições a resistência elétrica de volume domina as propriedades do dispositivo superando os mecanismos de injeção de cargas. Quando um elevado nível de dopagem é conferido ao material semicondutor, com exposição à solução ácida por tempos superiores a 80 s, a resistência de volume deste material se torna dominante apenas quando o dispositivo é submetido a condições de temperatura inferiores a 200 K. Assim os dispositivos apresentam curvas características  $I$  vs.  $V$ , em

polarização direta e reversa, aproximadamente simétricas. Nas condições em que as propriedades do dispositivo demonstram-se governada pela resistência de volume, verificou-se que estas são equivalentes às características do transporte de carga no material semiconductor empregado para a fabricação dos dispositivos, corroborando a hipótese de que em tais condições o dispositivo comporta-se analogamente a um resistor produzido com o material semiconductor.

Desta forma, o presente projeto demonstra a fabricação de um diodo que para temperaturas superiores a 200 K opera como diodo tipo Schottky. Em polarização reversa uma pequena corrente de injeção de lacunas através da junção semiconductor/alumínio é promovida através de uma barreira de potencial de  $0,71 \pm 0,07$  eV. Para tensões inferiores a 0,5 V, um mecanismo semelhante e de mesma magnitude limita a corrente elétrica de polarização direta. Desta forma, até 0,5 V o dispositivo não apresenta retificação. Para tensões de polarização direta entre 0,5 V e 0,9 V ocorre a desconstrução da região de depleção formada na interface semiconductor/alumínio e, segundo o modelo de Richardson-Schottky, ocorre elevada injeção de lacunas. Para tensões iguais ou superiores a de operação,  $0,900 \pm 0,004$  V, com a elevação da injeção de cargas, as propriedades do dispositivo tornam-se limitadas pela resistência de volume do dispositivo e este passa a apresentar retificação. Finalmente, uma vez que as características do dispositivo proposto e fabricado dependem fortemente do tempo de exposição à solução ácida, estes dispositivos podem ser empregados como elemento ativo em sensores de tal substância química.

## 7. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

1. Analisar se há influência significativa no desempenho do dispositivo devido à diferença de espessura dos eletrodos interdigitados.
2. Verificar a estabilidade no tempo do dispositivo para vários valores de correntes/tensões de operação.
3. Estudar dispositivos utilizando outros polímeros conjugados como, por exemplo, a PANI, PEDOT, P3HT.
4. Verificar a influência da espessura do filme polimérico no funcionamento do dispositivo.
5. Testar os dispositivos para várias soluções ácidas e também para baixas concentrações.
6. Aperfeiçoar o sistema para dopagem e medida em solução aquosa ácida.
7. Testar os dispositivos em sistema controlado de vapor de ácido.
8. Verificar novas alternativas para fixação do filme no substrato.
9. Utilizar e adaptar a estrutura de diodo para transistor e realizar a sua caracterização.
10. Depositar filmes dopados e verificar a aplicação do dispositivo como sensor de gases por meio do processo de desdopagem.

## REFERÊNCIAS

- [1] PEARCE, T.C.; SCHIFFMAN, S.S; VAGLE, H.T. AND GARDNER J.W. – Handbook of Machine olfaction, Mitterwerger & Partiner – GmbH, Darmstadt – 2003.
- [2] MEDEIROS, E., et al., Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 2: Aplicações em sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2012. 7(3): p.144-158.
- [3] H. BAI, G. SHI .Gas sensors based on conducting polymers. **Sensors**, 7 (2007), pp. 267–307
- [4] MCQUADE DT, PULLEN AE, SWAGER TM. Conjugated polymer-based chemical sensors. **Chemical Reviews**. 2000; 100: 2537-74.
- [5] RHODERICK, E.H. **Metal-Semiconductor Contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- [6] SZE, S.M., KWOK, K. Ng. **Physics of semiconductor Devices**. 3. ed. Hoboken: John Wiley, 2007.
- [7] MIR, Feroz A. et al. Structural, optical and transport properties of 4-hydroxy coumarin: an organic Schottky diode. **Applied Physics A**, p. 1-7, 2014.
- [8] MALVINO, Albert Paul. **Eletrônica**: volume 1. 4º ed. São Paulo: Makron Books, 1997. 747 p.
- [9] SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Campinas: Unicamp, 2009.
- [10] GARCIA CARMONA, Antonio. Construcción de significados de física de semicondutores en educación secundaria: fundamentos y resultados de una investigación. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, São Paulo, v. 28, n. 4, 2006.
- [11] LYU, Yen-Tang. **The study of performances of metal-semiconductor contacts**. 2002. Tese de Doutorado.
- [12] HENISCH, H. K., **Rectifying semi-conductor contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1957.
- [13] STEFANELO, J. C. **Estudo das propriedades eletro-ópticas de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um composto híbrido**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.
- [14] KAO, K C. **Electrical Transport in Solids**. v.14. PERGAMON PRESS, 1981.
- [15] MADALENO, J. C. M. M. (2007). **Estudo físico de dispositivos semicondutores em diamante policristalino**. (Doctoral Dissertation). Universidade de Aveiro. Retrieved from <http://hdl.handle.net/10773/4835>

- [16] KORALAY, Haluk et al. Analysis of Hopping Conduction and Space Charge Limited Currents in Nearly Ideal Metal/Semiconductor Contacts. **Gazi University Journal of Science**, v. 27, n. 3, p. 901-907, 2014.
- [17] MEDEIROS, E.S., et al., Uso de polímeros condutores em sensores, Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2012. 7(3): p. 144-158.
- [18] FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova Na Escola**, São Paulo, v.11, p.13-17, 2000.
- [19] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A.J.; **J. C. S. Chem. Com.** 1977, 578.
- [20] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n.4, p. 388-398, 1996.
- [21] ZEN, A. **Charge Transport in Poly(3-hexylthiophene) and in Highly Soluble Oligothiophene Field-Effect Transistors**. 2006. Ph.D, thesis, University of Potsdam, Potsdam, Germany.
- [22] BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Chemistry: The Central Science** 12th Edition. Prentice-Hall, 2010.
- [23] 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.
- [24] ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., *Física do Estado Sólido*, São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [25] PADILLA, Ronald Marcos Arcos. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. 2011. 88p. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-RJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [26] MAIA, D.J.; DE PAOLI, M.A.; ALVES, O.L.; ZARBIN, A.J.G.; NEVES, S. **Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras**. Química Nova. v23. p. 205-213, 2000.
- [27] BREDAS, J.L.; STREET, G.B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Acc. Chem. Res.**, Washington, v.18, p.309-315, 1985.
- [28] 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.

- [29] GONÇALVES, D. et. al. Poly(o-methoxyaniline): solubility, deprotonation protonation process in solution na cast films. **Synthetic metals**, Lausane , v.90
- [30] MILENA KOLEVA: 'Poly(methyl methacrylate) PMMA', [Online] pages 1 - 5 Technical University of Gabrovo Retrieved from the Internet:  
<URL:[http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/plastics/plastics\\_PMMA.pdf](http://webhotel2.tut.fi/projects/caeds/tekstit/plastics/plastics_PMMA.pdf)> [retrieved on 2014-06-25]
- [31] "polymethyl methacrylate (PMMA)." Encyclopaedia Britannica. Encyclopaedia Britannica Online Academic Edition. Encyclopædia Britannica Inc., 2014. Web. 25 Jun. 2014. <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/1551203/polymethyl-methacrylate>>.
- [32] EBEWELE, R. O. Polymer science and technology. Boca Raton: CRC Press. New York, 2000.
- [33] 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.
- [34] PASSADOR, F.R; RODOLFO JR, A.; PESSAN, L.A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.174-181, 2006.
- [35] Leni Akcelrud, **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**, Editora Manole, 1ª Edição, 2007.
- [36] PEREIRA, Nizamara S.; SALES, Maria J. A.; CESCHIN, Artemis M.. Studies of optical, morphological and electrical properties of POMA/PMMA blends, using two different levels of doping with CSA. **Polímeros**, São Carlos , v. 22, n. 4, 2012 .
- [37] PEREIRA, N S, AND A M MCESCHIN. "Study of the Interactions Between POMA/PMMA Blends with Pesticide Atrazine: Potential Application in Sensors." **Sensor letters** 9.2 (2011):675-678.
- [38] 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.
- [39] R.C. Weast (editor), 'CRC Handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition', CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1986.
- [40] A. BALAMURUGAN, S. KANNAN, V. SELVARAJ, AND S. RAJESWARI, "Development and spectral characterization of Poly(Methyl Methacrylate) /Hydroxyapatite composite for biomedical applications," **Trends Biomaterials Artif Organs.** 18, 41–45 (2004).

- [41] N. D. SINGHO, N. A. CHE LAH, M. R. JOHAN, R. AHMAD, FTIR studies on Silver-Poly(Methylmethacrylate) nanocomposites via in-situ polymerization technique, **Int J Electrochem Sci**, 7(2012)5596-5603.
- [42] VERA A, ROSA; ROMERO B, HUGO; AHUMADA, EDUARDO. Synthesis and characterization of polyaniline and poly-ortho-methoxyaniline. Behaviour against carbon steel corrosion. **J. Chil. Chem. Soc.**, Concepción , v. 48, n. 1, Mar. 2003.
- [43] GIRO, R. and CALDAS, M. J., **Phys. Rev. B** 78, 155312 (2008).
- [44] 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 SrTi(1-x)**. 1997. 91f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.