



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



Trabalho de Conclusão de Curso
Curso de Graduação em Física

Caracterização de Diodos Tipo Schottky Fabricados com Poli-*o*-metoxianilina em Diversas Temperaturas

Lucas Igor Balthazar

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

Rio Claro (SP)

2013

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

Lucas Igor Balthazar

Caracterização de diodos tipo Schottky fabricados com poli-o-
metoxianilina em diversas temperaturas.

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC -
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas da Universidade Estadual
Paulista - Campus de Rio Claro, como parte
dos requisitos para obtenção do grau de
Bacharelado em Física.

Orientador: Prof. Dante Luis Chinaglia

Rio Claro (SP)

2013

Lucas Igor Balthazar

Caracterização de diodos tipo Schottky fabricados com poli-o-metoxianilina em diversas temperaturas.

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC
- apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - Campus de Rio Claro, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharelado em Física.

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (orientador)
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP/RIO CLARO (SP)

Lucas Igor Balthazar (Aluno)
Instituto de Geociências e Ciências Exatas – IGCE – UNESP/RIO CLARO (SP)

Rio Claro, SP _____ de _____ de 2013.

Dedicatória

Dedico o presente trabalho à minha família, principalmente aos meus amados pais.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por proporcionar a clareza dos meus pensamentos, lucidez, saúde e, principalmente, pela luz da vida que me concedera.

Aos meus queridos pais Mirian Elizandi da Silva Balthazar e Sérgio Luis Neves Balthazar pela maravilhosa criação e educação que me proporcionaram, com sua constante presença, pelo apoio incondicional nas mais diversas situações, pelos sorrisos compartilhados nos dias de alegria e pelo afago nas noites de tristeza, sobretudo pelo amor, sem o qual nada disso seria possível.

Ao meu irmão Esdras Luis Balthazar pela amizade, carinho, apoio e companheirismo.

Aos amigos que ganhei durante os anos de faculdade, pelas batalhas que vivenciamos juntos e conquistas que dividimos. Essa vitória também é deles.

Ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia que sempre acreditou no potencial de seus alunos, motivando e auxiliando diante das dificuldades. Agradeço pela oportunidade de executar esse trabalho, pela confiança depositada em mim e pelos conselhos que levarei para vida profissional.

Ao Pós-Doutorando Dr. Giovani Gozzi pela contribuição excepcional nesse trabalho, sobretudo, por apontar o caminho a ser seguido e perseverar na busca dos objetivos. Pelos ensinamentos e fundamental ajuda em praticamente todas as etapas do trabalho sem a qual, nada seria possível.

Em suma, agradeço àqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram não apenas para o sucesso desse trabalho mas sim, para o cumprimento de uma importante etapa da minha vida. Os ensinamentos e experiências que obtive nesse período são o bem mais precioso que posso guardar e os levarei pelo resto da vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vi
LISTA DE SIMBOLOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRAT	x

Capítulo I

INTRODUÇÃO.....	1
-----------------	---

Capítulo II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1 Semicondutores.....	3
2.2 Polímeros	5
2.2.1 Polímeros Condutores.....	6
2.3 Junção Metal-Semicondutor	9
2.4 Emissão Schottky	11

Capítulo III

MATERIAS.....	16
3.1 Poli(<i>o</i> -metoxianilina) (POMA).....	16
3.2 Poli(floureto de vinilideno- <i>co</i> -trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)).....	17

Capítulo IV

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	19
4.1 Preparação das soluções poliméricas.....	19
4.1.1 Dopagem do polímero condutor POMA	20
4.1.2 Preparação da Blenda	20
4.1.3 Construção do dispositivo	22
4.2 Método de caracterização: Corrente vs. Tensão.....	26
4.3 Metodologia de análise dos dados	28

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1 Caracterização de diodos com filme semicondutor com diferentes espessuras.....	29
5.2 Caracterização de um diodo em diferentes temperaturas	32

Capítulo VI

CONCLUSÃO.....	35
REFERÊNCIAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 – Diagrama de bandas de energia para diferentes tipos de materiais: Isolante, Condutor e semicondutor.....	4
Figura 2.1.2 – Bandas de condução, de valência e energia de Fermi para semicondutores intrínsecos e extrínsecos	5
Figura 2.2.1 – Representação simplificada da formação das bandas de energia para cada um dos orbitais	7
Figura 2.2.2 – Representação do tunelamento de um portador através da vacância.....	8
Figura 2.3.1 – Diagrama de bandas de energia para o contato metal-semicondutor. a. Quando metal e semicondutor estão separados. b. Conectados formando um único sistema. c. Quando δ é pequeno. d. Quando δ torna-se zero	10
Figura 2.4.1 – Abaixamento da barreira devido ao efeito Schottky.....	14
Figura 3.1.1 – Fórmula estrutural plana da POMA	16
Figura 3.2.1 – Fórmula estrutural plana para o P(VDF-TrFE) 70/30. Os índices n_1 e n_2 estabelecem a relação em massa do PVDF e TrFE, respectivamente	18
Figura 4.1.1 - Vista em perspectiva da arquitetura do dispositivo finalizado	22
Figura 4.1.2 - Vista frontal da arquitetura do dispositivo finalizado.....	22
Figura 4.1.3 – Destaca as deposições dos eletrodos metálicos sobre o filme de POMA.....	22
Figura 4.1.4 - Ilustração do substrato de vidro e suas dimensões	23
Figura 4.1.5 - Evaporadora de metais, modelo <i>Auto 306 Coater</i> ; fabricante <i>BOC EDWARDS</i>	24
Figura 4.1.6 - Estufa com exaustão, marca <i>Fanem</i> modelo <i>315SE</i>	25
Figura 4.2.1 - (a) Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC; (b) Interior do criostato com a amostra conectada às pontas de prova.....	26
Figura 4.2.2 – Equipamento criogênico <i>JANIS VPF-100</i> utilizado para as medidas a baixas temperaturas.....	27
Figura 5.1 – a) Curvas características I x V e b) Curvas características J x F, obtidas de diodos com camada ativa de diferentes espessuras.....	30

Figura 5.2 – Curvas de J x F obtidas variando a temperatura.....	33
Figura 5.3 – Curva $\ln[\sigma] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação de transporte $\sigma(T)$	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1 – Medidas de massa e concentração das soluções	19
Tabela 5.1 – Tabela com os valores nos parâmetros ajustes realizados nas medidas ...	32
Tabela 5.2 – Resultados em diferentes temperaturas para o Campo elétrico de operação (F_{op}), Condutividade (σ) e Magnitude da barreira (Φ_B) para semicondutor de espessura 10 μm	33

LISTA DE ABREVIATURAS

DC	Corrente contínua
DMF	Dimetilformamida
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
I vs. V	Curva de Corrente x Tensão
J vs. F	Curva de Densidade de Corrente x Campo Elétrico
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MIS	Metal-isolante-semicondutor
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno- <i>co</i> -trifluoretileno)
PANI	Polianilina
POMA	Poli(<i>o</i> -metoxianilina)
POMA-TSA	POMA dopada com TSA
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)

TSA Ácido *p*-Tolueno Sulfônico

LISTA DE SIMBOLOS

σ	Orbital ligante da ligação química simples frontal.
π	Orbital ligante da ligação dupla.
π^*	Orbital anti-ligante da ligação dupla.
k_B	Constante de Boltzmann.
T	Temperatura.
q	Carga do elétron.
ϕ	Diferença de Potencial.
ϕ_m	Função trabalho do metal.
ϕ_s	Função trabalho do semicondutor.
χ_s	Afinidade eletrônica do semicondutor.
V_{d0}	Potencial de contato ou difusão para voltagem igual a zero.
w	Largura da região de depleção no semicondutor.
δ	Distância entre metal e o semicondutor.
ϕ_B	Altura da barreira de potencial de interface da junção Metal-Semicondutor.
ϕ_n	Diferença de energia entre a banda de condução do semicondutor, e o nível de Fermi do metal.
F	Campo Elétrico.
V_d	Potencial de difusão eletrônica.
E_c	Energia da banda de condução do semicondutor.

E_v	Energia de banda de valência.
dn	Densidade de portadores.
E	Energia.
I	Corrente elétrica.
V	Diferença de potencial aplicada.
A^*	Constante de Richardson efetiva.
F_e	Força elétrica de Coulomb.
E_p	Energia potencial.
ϵ_{se}	Permissividade do semicondutor.
Φ_T	Energia de ativação do transporte de cargas.
ϕ_{Bi}	Altura da barreira considerando o efeito de abaixamento.
β_s	Coefficiente de Schottky.
σ	Condutividade elétrica.
ρ	Resistividade elétrica.
L	Espessura do filme.
M_{TSA}	Massa do TSA.
M_{POMA}	Massa da POMA.

Resumo

O avanço tecnológico conquistado ao longo do século XX impulsionou fortemente as pesquisas científicas na área de física da matéria condensada, sobretudo, no estudo e desenvolvimento de novos materiais semicondutores. Nesse segmento, o desenvolvimento de polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos eletrônicos fomenta o campo da eletrônica orgânica. Este trabalho apresenta a construção de diodos tipo Schottky com junção metal-semicondutor-metal feitos com um material semicondutor polimérico. O polímero semicondutor empregado foi a poli-*o*-metoxianilina (POMA). Os dispositivos foram produzidos com a camada ativa semicondutora posicionada entre eletrodos metálicos, um de Ouro e um de Alumínio mantendo-se constante o grau de dopagem do semicondutor. Em temperatura ambiente, a condutividade elétrica deste material oscilou entre $(3,47 \pm 0,03) \times 10^{-6}$ S/cm até $(1,81 \pm 0,03) \times 10^{-5}$ S/cm o que revelou uma concordância com o esperado. No regime de baixas temperaturas os dispositivos apresentaram pouca dependência nas regiões em temperatura verificadas. A altura da barreira de interface sofreu variação de sua magnitude entre $12,2 \pm 0,3$ meV e $22,8 \pm 0,4$ meV estabelecendo conformidade com a teoria Schottky e não dependendo da espessura da camada ativa. Diante da observação, tem-se que o comportamento elétrico dos diodos fabricados tipo Schottky estabelecem concordância em relação aos dispositivos inorgânicos em se tratando de características elétricas.

Palavras Chaves: poli-*o*-metóxianilina, diodo tipo Schottky, temperatura, dopagem.

Abstract

Technological advances achieved during the twentieth century strongly boosted the scientific research in the area of condensed matter physics, especially in the study and development of new semiconductor materials. In this segment, the development of semiconducting polymers for application in electronic devices promotes the field of organic electronics. This paper presents the construction of junction diodes type Schottky with metal - semiconductor - metal made with a polymeric semiconductor material. The semiconducting polymer used was poly-*o*-methoxyaniline (POMA). The devices were produced with the semiconductor active layer positioned between metal electrodes, one of gold and aluminum with a constant degree of doping of the semiconductor. At room temperature, the conductivity of this material varied between $(3.47 \pm 0.03) \times 10^{-6}$ S/cm to $(1.81 \pm 0.03) \times 10^{-5}$ S/cm which showed a correlation with the expected. In the regime of low temperature devices showed little temperature dependence in the regions verified. The height of the barrier interface suffered varying magnitude between 12.2 ± 0.3 meV and 22.8 ± 0.4 meV establishing compliance with the Schottky theory and not depending on the thickness of the active layer. The observation, that the electrical behavior of Schottky diodes fabricated type set agreement in relation to inorganic devices when it comes to electrical characteristics.

Keywords: poly-*o*-methoxyaniline, Schottky diode, temperature, doping.

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

O advento dos dispositivos eletrônicos no final da década de 1940 e o desenvolvimento da indústria eletrônica proporcionaram grandes avanços no que diz respeito à inovação tecnológica, portabilidade de sistemas, velocidade na transmissão e processamento de dados, etc. Com a chegada dos circuitos integrados (CIs), houve a possibilidade de compactação de grandes circuitos discretos a pequenos e versáteis circuitos eletrônicos cuja funcionalidade fora otimizada, associando flexibilidade aos equipamentos eletroeletrônicos.

A protagonista nessa mudança foi, essencialmente, a forte evolução das tecnologias de semicondutores a partir da década de 1960. Os semicondutores, através dos diodos, vieram substituir as volumosas válvulas a vácuo, e rapidamente, ganharam notoriedade. Vários tipos de dispositivos semicondutores similares foram desenvolvidos desde então, por exemplo, os transistores. No início da década de 1960 foram desenvolvidos os primeiros circuitos integrados com grandes quantidades de componentes, principalmente de transistores e outros dispositivos, fabricados em uma pastilha de cristal de silício. Essa criação foi a precursora na construção do primeiro computador baseado em circuitos integrados.

Baseando-se no vasto leque de aplicações decorrentes dessa descoberta tecnológica, desenvolveram-se dispositivos e circuitos optoeletrônicos (laser, LED, modulador, fotodetector, célula fotovoltaica), fotônicos, displays, sensores entre outros. Desde então, a indústria de semicondutores, envolvida no processamento desses materiais e na fabricação dos dispositivos microeletrônicos, tem um faturamento global da ordem de US\$ 200 bilhões por ano, e a indústria eletrônica como um todo, que envolve a indústria de semicondutores e a produção dos equipamentos, fatura globalmente cerca de US\$ 1 trilhão [1].

Em contrapartida, há um crescente interesse e considerável investimento em tecnologias de semicondutores orgânicos. Isso se deve à sua versatilidade e principalmente à facilidade de processamento diante de seu baixo custo quando comparados aos semicondutores inorgânicos. A introdução dos materiais poliméricos

como ativos em aplicações nas áreas de eletrônica, optoeletrônica e fotônica, é bem mais recente do que a dos semicondutores mais tradicionais. Hoje, já é uma realidade a aplicação desses materiais como elementos ativos em **diodos** e demais dispositivos eletrônicos. Dentre estes dispositivos, verificam-se casos de aplicações importantes como as dos diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), usados em telas para telefones celulares, telas planas de computadores e TVs. Os polímeros eletrônicos têm sido também aplicados na conversão fotovoltaica na produção de transistores orgânicos. Ainda no campo das aplicações, existem muitas possibilidades de utilização desses dispositivos na medicina e na agricultura, ainda pouco exploradas. Por esta razão, há muitas pesquisas em desenvolvimento na área de eletrônica orgânica [1].

Essa frente de pesquisa teve início no final da década de 1970, quando os ganhadores do Nobel de química de 2000, o neozelandês Alan MacDiarmid, o norte-americano Alan Heeger e o japonês Hideki Shirakawa, descobriram que, sob dopagem química, o polímero conjugado poliacetileno, de estrutura química $(-CH-)_n$ tinha sua condutividade aumentada em cerca de 13 ordens de grandeza, ou seja, em dez trilhões de vezes [2]. Portanto, esse plástico, que quando não dopado se comporta como um isolante, sob dopagem, se torna um excelente condutor, característica essa típica de materiais semicondutores. Com essa descoberta, nasceu uma nova e extensa área de pesquisa em materiais, a eletrônica orgânica. Essa nova área agregou a descoberta de outros polímeros com propriedades semicondutoras semelhantes à do poliacetileno.

Diante desse cenário, o presente trabalho tem por objetivo construir diodos poliméricos de heterojunção buscando estudar as propriedades destes dispositivos a partir da sua caracterização elétrica. Os diodos foram fabricados com o polímero semicondutor poli-*o*-metoxialinina (POMA) e eletrodos de ouro (Au) e Alumínio (Al). A resposta elétrica destes dispositivos foi interpretada segundo a teoria Schottky, essa teoria é comumente aplicada para descrever as propriedades elétricas de diodos produzidos com materiais inorgânicos. Dado o bom acordo entre as propriedades dos diodos que fabricamos e caracterizamos com esta teoria, verifica-se que os dispositivos desenvolvidos no presente trabalho operam de forma similar aos produzidos com materiais inorgânicos.

Capítulo II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, discutiremos os conceitos empregados na fabricação e caracterização dos diodos poliméricos tipo Schottky. Será apresentada na seção 2.1 a estrutura eletrônica de um material semicondutor, assim como as propriedades elétricas desses materiais. Na seção 2.2, introduziremos a categoria dos polímeros suas características, propriedades e importâncias. Já na seção 2.3 apresentam-se as propriedades de uma junção metal-semicondutor. Por fim, na seção 2.4 é apresentada a teoria Schottky.

2.1 Semicondutores

O estudo de materiais semicondutores começou no início do século XIX. Ao longo dos anos, muitos semicondutores foram estudados, porém, os elementos semicondutores compostos de uma única espécie de átomos, tais como silício (Si) e germânio (Ge), ganharam mais notoriedade e maiores investigações. No início dos anos 1950, o germânio foi o principal material semicondutor mais estudado. Desde o início da década de 1960 o silício tornou-se um substituto e praticamente suplantou o germânio como um material para a fabricação de dispositivos semicondutores, devido ao fato de o silício apresentar melhores propriedades a temperatura ambiente e o dióxido de silício de elevada qualidade poder ser produzido termicamente. [3]

Materiais semicondutores formam estruturas cristalinas tridimensionais formadas por ligações covalentes. A grande diferença na condutividade elétrica de metais, semicondutores, e isolantes pode ser explicada qualitativamente em termos do preenchimento das bandas de energia destes diferentes materiais.

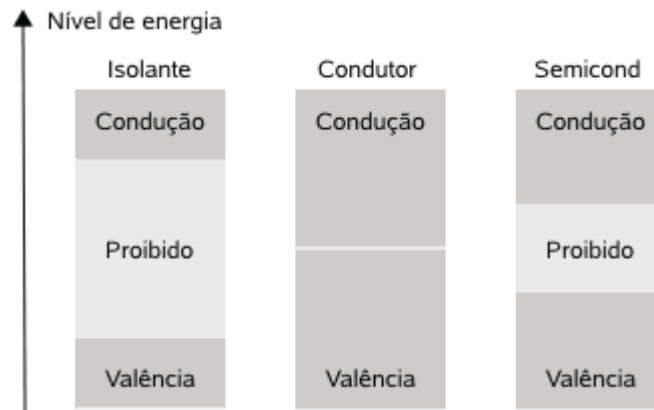


Figura 2.1.1 – Diagrama de bandas de energia para diferentes tipos de materiais: Isolante, Condutor e Semicondutor

A Figura 2.1.1 mostra o diagrama de bandas de energia destas três classes de sólidos: metais, semicondutores e isolantes. Observa-se na Figura 2.1.1 que os elétrons nos materiais são agrupados em bandas de energia: banda de condução e banda de valência, separadas por regiões de energia para as quais não existem elétrons. Estas regiões proibidas são denominadas lacunas de energia ou lacunas das bandas, as quais resultam da interação das ondas dos elétrons de condução com íons do material. Em linhas gerais, caso se aplique ao sólido um campo elétrico, os elétrons adquirirão mobilidade somente se existirem níveis disponíveis não ocupados dentro das bandas, se existirem, o material será um condutor de eletricidade. Caso não haja níveis desocupados, o elétron não apresentará mobilidade e o sólido comportar-se-á como um isolante de eletricidade [4]. Se existirem níveis de energia desocupados, então os elétrons apresentarão mobilidade na presença do campo elétrico e o material será um condutor de eletricidade. Os materiais nos quais a largura da banda proibida é da ordem de 1 eV são chamados de *semicondutores*.

Nos semicondutores inorgânicos, a temperaturas próximas do zero absoluto, todos os elétrons estão na banda de valência, e não há elétrons na banda de condução. Assim, estas matérias são maus condutores a baixas temperaturas. A uma dada temperatura, a agitação térmica contínua resulta na excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução e deixa um número igual de buracos da banda de valência, visto pelo qual, um semicondutor intrínseco é aquele que contém quantidades relativamente pequenas de impurezas quando comparada com os elétrons e lacunas gerados termicamente [3].

Quando um semicondutor é dopado com impurezas, ele passa a ser nomeado como semicondutor extrínseco, cuja principal característica elétrica é a alta

condutividade. Para o Silício, quando dopado com uma impureza que possui cinco elétrons de valência, o átomo de impureza forma ligações covalentes com os quatro vizinhos da rede de Silício. O quinto elétron, não ligante, que apresenta baixa energia de ionização, pode ser facilmente excitado para a banda de condução da rede de Si a temperaturas baixas, se tornando um elétron de condução. Este átomo de impureza recebe o nome de doador, e o semiconductor recebe o nome de semiconductor dopado tipo-n. Por outro lado, quando dopado com um átomo de impureza com três elétrons na camada de valência, o semiconductor apresenta ausência de um dos elétrons ligantes da rede de Silício. Esta ausência de ligação é um estado com energia de Fermi próxima ao limite da banda de valência, interpretada como um buraco de carga positiva, que é gerado na banda de valência do semiconductor. Este tipo de material recebe o nome de semiconductor tipo-p, e a impureza adicionada recebe o nome de aceitadora. [5] A Figura 2.1.2 ilustra o esquema das impurezas tipo-n e tipo-p atuando no semiconductor.

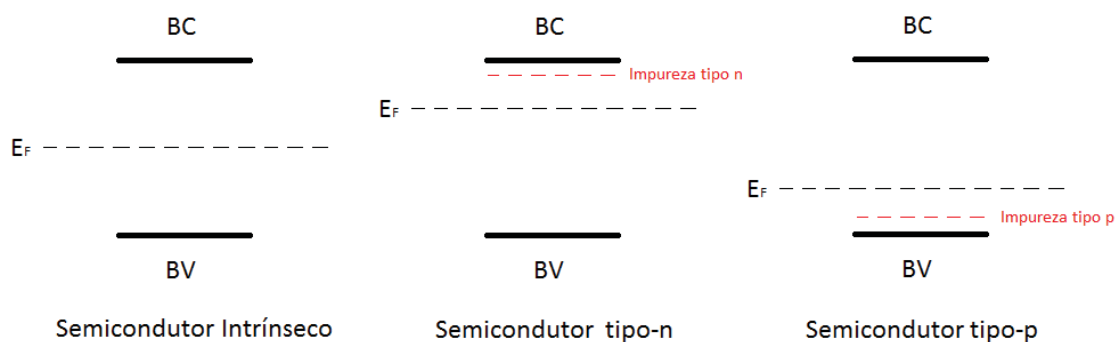


Figura 2.1.2 – Bandas de condução, de valência e energia de Fermi para semicondutores intrínsecos e extrínsecos.

2.2 Polímeros

A palavra polímero é de origem grega e significa ‘muitos meros’, indicando ser uma macromolécula composta por um número grande de um determinado segmento molecular, que é denominado de unidade monomérica. Na natureza, a síntese de polímeros orgânicos é comum, os quais são essenciais para a determinação e para o controle de funções da vida dos animais e vegetais. Por exemplo, o ácido desoxirribunocléico (DNA), a molécula essencial de todos os seres vivos, é o melhor exemplo dos polímeros naturais [1].

Os materiais poliméricos – em sua maioria sintéticos – não podem ser classificados nem como sistemas sólidos, nem como líquidos. Eles são uma combinação

desses dois estados da matéria. Podemos dizer que a estrutura de um material polimérico é formada por microrregiões sólidas (pequenos cristais) envoltas numa matriz desordenada. As macromoléculas das regiões amorfas entrelaçam-se fisicamente, conferindo ao material um estado líquido de elevada viscosidade; os pequenos cristais têm, em geral, estruturas complexas, formadas a partir de lâminas muito finas onde as macromoléculas se organizam em uma ordem quase perfeita e, assim, definindo uma célula unitária. Essas lâminas chegam a ter dimensões de micrometros de comprimento, mas sua espessura não ultrapassa a escala nanométrica e podem agrupar-se radicalmente formando estruturas esféricas ou o sistema polimérico pode ainda ter uma morfologia fibrilar. Devido a essa complexa morfologia, esses materiais apresentam interessantes propriedades termomecânicas e solubilidade que lhes conferem versatilidade e facilidade de processamento. [1]

No contexto geral, macromoléculas são moléculas grandes, de elevado peso molecular, podendo ou não ter unidades químicas repetidas. Polímeros são moléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas *mero*. Por isso, podemos concluir que todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas macromoléculas são polímeros. São os meros (unidades químicas que se repetem ao longo da cadeia) que atribuem as características que diferenciam macromoléculas dos polímeros. [6] As cadeias poliméricas, idealmente, são arranjos cristalinos unidimensionais e a estrutura eletrônica de uma molécula polimérica é análoga a de um cristal 1D. Por esta razão, a estrutura eletrônica de uma molécula polimérica é tipicamente uma estrutura de bandas.

2.2.1 Polímeros Condutores

Polímeros condutores, ou conjugados, apresentam alternância entre ligações duplas, π , dos orbitais 2p e simples, σ dos orbitais 2s, as quais apresentam diferentes comprimentos. As duplas ligações π resultam em dois orbitais moleculares: um ligante (π) completamente ocupado e outro antiligante (π^*) completamente vazio para cada célula unitária do cristal 1D. Como em um polímero esta célula unitária é repetida diversas vezes, há formação de bandas de energia para cada um desses orbitais. Como ilustra de maneira simplificada a Figura 2.2.1.

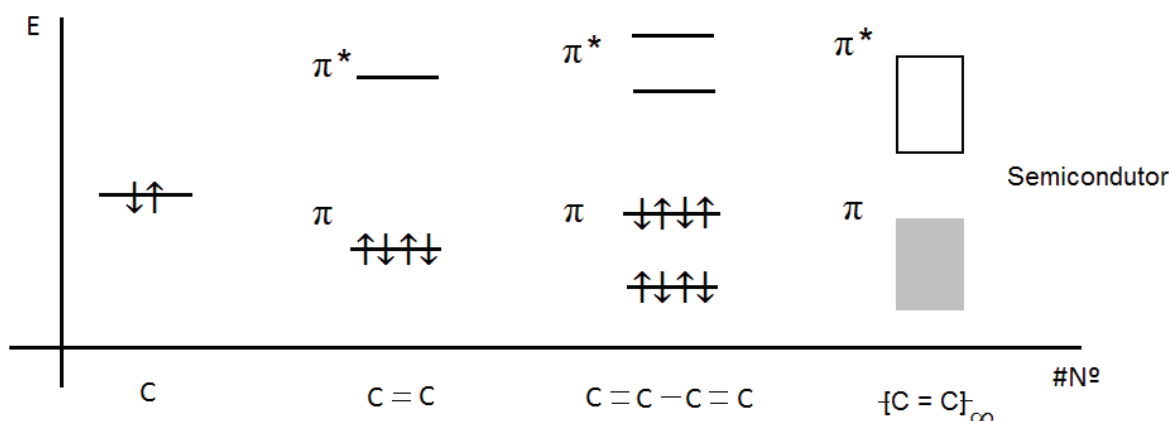


Figura 2.2.1 – Representação simplificada da formação das bandas de energia para cada um dos orbitais.

Respectivamente, estes orbitais são chamados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). No cristal 1D formado por um arranjo de tais células dimerizadas – contendo dois átomos de carbono duplamente ligados – há formação de uma banda de energia completamente preenchida (banda de valência) para orbitais ligantes e outra para os orbitais antiligantes, completamente vazia (banda de condução). As bandas de energia citadas são separadas por uma banda proibida com energia da ordem de eV, conferindo propriedades semicondutoras a essas moléculas [7].

A estrutura eletrônica dos semicondutores orgânicos está fortemente ligada aos orbitais moleculares das cadeias orgânicas. Neste há de se evidenciar dois orbitais moleculares como os mais relevantes, o orbital HOMO – mais energético orbital molecular ocupado - e de LUMO – menos energético orbital molecular desocupado. Que são correspondentes ao limite superior da banda de valência e inferior da banda de condução, respectivamente [8].

Assim, esta nova classe de materiais tem despertado grande interesse tecnológico onde os polímeros orgânicos mais amplamente estudados são a polianilina (PANI), polipirróis, politiofenos, polifenileno, estes são também chamados de polímeros conjugados, ou seja, tem π elétron deslocalizado ao longo de sua cadeia polimérica o que confere propriedades ópticas e elétricas únicas.

A facilidade de preparação em comparação aos materiais inorgânicos, propriedades eletrônicas e eletroquímicas dos polímeros condutores possibilitaram encontrar aplicações desses materiais em células fotovoltaicas, diodo orgânico emissor de luz, sensores e transistores. Entre os polímeros condutores, a polianilina tem recebido muita atenção.

A descoberta de polímeros que apresentam propriedades semicondutoras, polímeros conjugados, foi devida ao trabalho de Shirakawa e seus colaboradores em 1977 [2], que relataram a primeira síntese de poliacetileno dopado a qual se formou acidentalmente. Este incidente ocorreu quando um dos colaboradores adicionou erroneamente uma quantidade excessiva de catalisador no recipiente de reação para a polimerização de acetileno. O novo produto tinha diferentes propriedades óticas se comparadas ao original. Por conseguinte, usando vapor de iodo, tentaram oxidar o poliacetileno a fim de obter as suas propriedades óticas normais, no entanto, apenas resultou em um aumento significativo na condutividade elétrica do polímero [9]. Deste modo foi descoberto um polímero condutor de eletricidade, que de fato foi um polímero semicondutor dopado quimicamente.

Em geral os polímeros condutores são semicondutores dopados do tipo-p, ou seja, materiais que transportam lacunas na banda de valência. Contudo, estes materiais não são cristalinos, assim, a teoria de bandas é válida apenas para descrever as propriedades eletrônicas de uma molécula isolada, e não se aplicam a descrição das propriedades elétricas do material como um todo.

Para descrever o transito de cargas nestes materiais, considera-se um arranjo de estados eletrônicos com energias distintas, embora muito próximas. Para que ocorra transito de cargas através do material, os portadores de carga devem efetuar saltos de um destes estados a outro deles. Para isso dois eventos são necessários. O portador de cargas deve apresentar energia térmica suficiente para compensar a diferença de energia entre os estados. Além disso, este portador deve “tunelar” a vacância existente entre os estados como mostra a Figura 2.2.2.

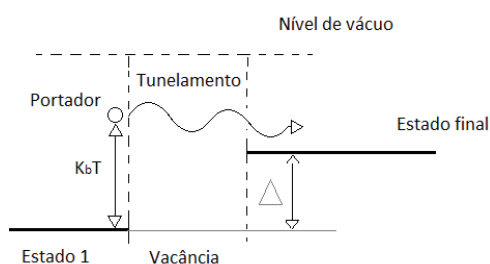


Figura 2.2.2 – Representação do tunelamento de um portador através de uma vacância.

2.3 Junção Metal-Semicondutor

O primeiro dispositivo semicondutor prático foi do tipo contato de metal-semicondutor na forma de um retificador. Este tipo de dispositivo teve muitas aplicações a partir de 1904. Em 1903, Schottky, sugeriu que o comportamento de retificação pode surgir a partir de uma barreira de potencial como um resultado das diferenças nas propriedades eletrônicas do metal. O modelo resultante deste conceito é conhecido como a barreira Schottky. Contatos metal-semicondutor podem também ser não retificadores, ou seja, o contato tem uma resistência desprezível, independentemente da polaridade da tensão aplicada. Esse tipo de contato é chamado de um contato ôhmico [1].

A formação da junção metal-semicondutor ocorre quando um metal faz contato com um semicondutor, após o contato tem-se a formação de uma barreira de potencial na interface metal-semicondutor, e essa barreira é responsável por controlar a injeção de cargas bem como a capacitância da interface entre os dois materiais. Durante a formação o nível de Fermi, o metal apresenta energia distinta dos limites da banda de energia do semicondutor, ocasionando dessa forma, a criação da barreira de potencial na interface metal-semicondutor. A barreira de potencial é caracterizada pela diferença entre o nível de Fermi do metal com os limites da banda de energia do semicondutor. Estas barreiras de potencial se opõem a injeção de portadores eletrônicos no semicondutor. Além disso, quando o nível de Fermi do metal não ajusta o do semicondutor ocorre à transferência de cargas eletrônicas a fim de estabelecer alinhamento dos níveis de Fermi de todo o sistema. Na Figura 2.3.1 este processo é ilustrado a partir da junção de um metal com um semicondutor tipo-n.

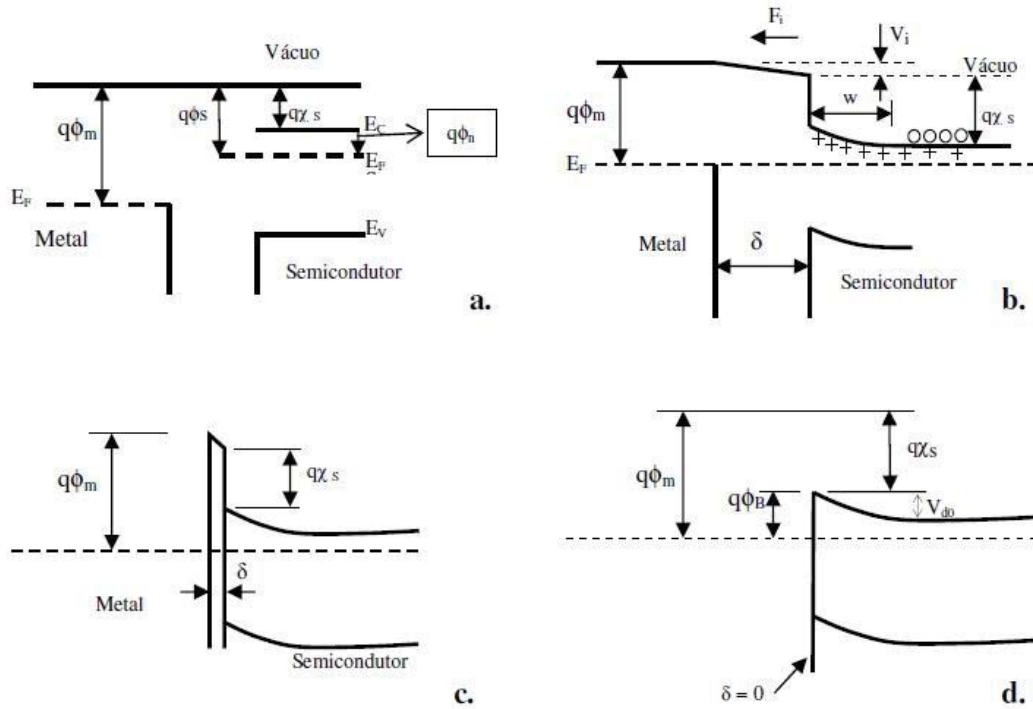


Figura 2.3.1 – Diagrama de bandas de energia para o contato metal-semicondutor. a. Quando metal e semicondutor estão separados. b. Conectados formando um único sistema. c. Quando δ é pequeno. d. Quando δ torna-se zero.

Observa-se que a função trabalho do metal (ϕ_m) é determinada pela diferença de energia entre o nível de vácuo e o nível de Fermi do metal. No semicondutor χ_s é a afinidade eletrônica, ela é medida a partir do limite da banda de condução até o nível de vácuo e ϕ_s é a função trabalho do semicondutor. Tomando a diferença entre as duas funções trabalhos $q(\phi_m - \phi_s)$ obtém-se $q V_{d0}$, sendo que V_{d0} é chamado de potencial de contato ou potencial de difusão para voltagem igual a zero, que surge devido à difusão de cargas na interface. Com a difusão, uma carga negativa se acumula na superfície do metal, enquanto que uma carga positiva se acumula no semicondutor. Essa separação de cargas faz surgir um campo elétrico F_i na interface com largura δ entre os sólidos. Embora este acúmulo de cargas acarrete uma deflexão das bandas de energia, a barreira de potencial de interface $q\phi_B$ não é alterada e segue a relação:

$$q\phi_B = q(\phi_m - \chi_s) \quad \text{Para injeção eletrônica} \quad (2.1-a)$$

$$q\phi_B = q(\chi_i - \phi_m) \quad \text{Para injeção de lacunas} \quad (2.1-b)$$

onde χ_i é o potencial de ionização do semicondutor.

Assim, é importante ressaltar que a magnitude da barreira de potencial não depende do nível de Fermi do semicondutor, logo, não depende do nível da dopagem dos materiais mas sim, dos limites das bandas as quais não são alteradas pela dopagem. [10]. A equação (2.1 a e b) é atribuída a Schottky, mas ela foi determinada inicialmente por Mott (1938) [11]. No entanto, a forma da barreira de potencial de interface também é relevante para o processo de injeção de cargas. Assim, no modelo proposto por Schottky e elaborado por Schottky e Spence, supõe-se que a distribuição de cargas no semicondutor nas proximidades do metal é homogênea, o que resulta em um potencial eletrostático que cresce com o quadrado da distância. O resultado deste fenômeno é a formação de uma barreira parabólica conhecida como barreira Schottky, com magnitude descrita pela equação (2.1) [5]. A corrente elétrica que flui por uma junção metal semicondutor é controlada pela magnitude da barreira de potencial de interface.

2.4 Emissão Schottky

O processo de injeção Schottky é um processo similar ao de emissão termiônica, no qual a injeção de portadores eletrônicos é termicamente estimulada [3]. Considerando a condição em que a barreira de potencial de interface é muito mais intensa do que a energia térmica (0,026 eV para temperatura ambiente) a distribuição de portadores eletrônicos em função de sua energia pode ser descrita pela distribuição de Boltzmann, como mostra a equação (2.2).

$$Z(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (2.2)$$

Onde $Z(T)$ é a função de partição, g_i é a degeneração ou número de estados tendo energia E_i , T é temperatura e k_B constante de Boltzmann.

Tal distribuição de energias considera os efeitos da temperatura na distribuição eletrônica dos materiais. A energia térmica presente nestes sistemas, quando em temperaturas superiores a 0 K, conferem aos elétrons a probabilidade de assumir valores energéticos superiores ao do nível de Fermi. Neste caso uma fração dos elétrons contidos em um metal podem, em uma junção metal semicondutor, possuir energia térmica suficiente para superar a barreira de potencial de uma interface. Esta fração de portadores não enfrenta nenhum obstáculo durante a passagem pela interface metal-semicondutor, e deste modo, ocorre fluxo de portadores de carga através da junção. Esta teoria, da emissão termoiônica, que foi desenvolvida por Richardson [12], descreve matematicamente a densidade de corrente elétrica que flui pela junção é dada pela equação (2.3).

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

Sendo $q\phi_B$ a altura da barreira sem campo da carga imagem e A^* a constante de Richardson efetiva.

Nesta equação o termo exponencial está relacionado à distribuição de Boltzmann e estabelece a fração de portadores eletrônicos que possuem energia suficiente para superar a barreira de potencial de interface. Deste modo, este termo não supera a unidade em nenhuma condição, além de retornar menores valores quanto maior for a magnitude da barreira de potencial de interface. Em outras palavras, junções com barreiras de potencial com magnitude elevada são retificadoras e com magnitude pequena tendem a ser ôhmicas.

O modelo de Richardson-Schottky trata de uma derivação do modelo de Richardson, a qual leva em consideração o abaixamento da barreira de potencial de

interface causada pela combinação dos efeitos da carga imagem e campo elétrico. Do princípio da carga imagem sabe-se que quando um elétron está próximo a um plano metálico, a uma distância x do plano, uma carga positiva será induzida na superfície do metal. Logo existe uma força de atração coulombiana entre estes portadores com cargas opostas, entre o elétron e a carga positiva induzida na superfície do metal, situada em $-x$. A carga positiva induzida é denominada como carga imagem [3]. Assim, um elétron colocado a distância x da superfície de metal experimenta uma força atrativa dada por [13]:

$$F_e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_{se}(2x)^2} = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x^2} \quad (2.4)$$

Onde ϵ_{se} é a permissividade do semicondutor.

Integrando a força com relação a distância obtém-se a energia potencial do elétron como descreve a equação (2.5):

$$E_p = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_{se}x} \quad (2.5)$$

A Figura 2.4.1 apresenta um esquema da barreira de potencial de interface considerando o efeito da carga imagem e de um campo elétrico, que é externamente aplicado ao sistema. Nesta figura pode-se verificar um efeito de abaixamento da barreira, que tem origem nos efeitos combinados do campo elétrico externo e da carga imagem.

$$q\Delta\phi_{Bi} = q\phi_B - q\phi_{Bi}(x_m) \quad (2.9)$$

A equação (2.9) resulta em:

$$q\Delta\phi_B = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_{se}} \right)^{1/2} F^{1/2} \quad (2.10)$$

Considerando $(q^3/4\pi\epsilon_{se})^{1/2} = \beta_s$, coeficiente de Schottky, a equação (2.10) se torna:

$$q\Delta\phi_B = \beta_s F^{1/2} \quad (2.11)$$

Dessa forma a altura da barreira passa a ser:

$$q\phi_{Bi} = q\phi_B - \beta_s F^{1/2} \quad (2.12)$$

Levando em consideração o abaixamento da barreira, a equação (2.3) pode ser reescrita como:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T} + \frac{\beta_s F^{1/2}}{k_B T} \right) \quad (2.13)$$

A equação (2.13) é chamada de equação de Richardson-Schottky.

O modelo de hopping é a forma pela qual um elétron pode mover-se através de estados localizados. A condução eletrônica via hopping é essencial para o transporte em materiais caracterizados por estados localizados.

A equação simplificada do modelo de hopping é dada através da expressão:

$$m = \frac{\Phi_T}{k_B T} \quad (2.14)$$

Onde m é o coeficiente angular da reta $\ln[\sigma] \times 1/T$.

Capítulo III

3. MATERIAIS

Neste capítulo apresentam-se os materiais empregados para a construção da camada ativa do diodo polimérico como a POMA e P(VDF-TrFE) 70/30.

3.1 Poli(o-metoxianilina) (POMA)

A POMA é um derivado da PANI (Polianilina), com propriedades elétricas similares, mas com maior solubilidade devido à incorporação do grupo lateral polar –OCH₃. Esse grupo ocasiona um aumento na polaridade total da cadeia polimérica [14] que favorece também suas propriedades mecânicas. A fórmula estrutural plana da POMA é ilustrada na Figura 3.1.1.

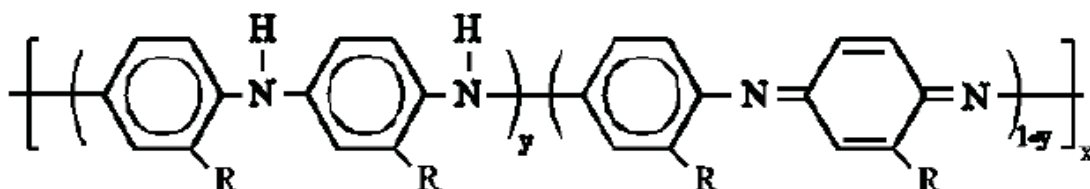


Figura 3.1.1 – Fórmula estrutural plana da POMA

A POMA possui condutividade elétrica inferior a da PANI. Isto ocorre devido as cadeias laterais –OCH₃ ocasionarem distorções na planaridade da cadeia polimérica além de um distanciamento entre os sítios de hopping eletrônico, o que dificulta a transição eletrônica e diminui conseqüentemente a condutividade [15]. Para a POMA o processo de dopagem é o mesmo que para a PANI, promovido por protonação ácida, o qual não altera o número de elétrons na cadeia polimérica. Da mesma forma que acontece com a PANI, a protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imina, que são mais eletronegativos [16,17]. Este processo é diferente do empregado na dopagem

de outros polímeros, como poliacetileno, pilopirrol e politiofeno, nos quais a dopagem é feita por oxidação e redução da cadeia, ou seja, há redução ou aumento de elétrons na cadeia [18].

Quando a dopagem é feita com ácidos sulfônicos, como o ácido p-tolueno sulfônico, (TSA), este ácido age como surfactante, que significa que o grupo polar SO_3H interage com a cadeia polimérica e o grupo restante do ácido com o solvente [14]. Durante o processo de dopagem do polímero o valor de condutividade varia entre 10^{-10} e 10^{-3}S/cm [19]. A escolha do TSA foi feita pelo fato deste apresentar a vantagem de tornar a POMA solúvel em solventes como m-cresol, DMF (N,N-dimetilformamida).

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

O PVDF-TrFE é um copolímero isolante que foi utilizado com a finalidade de conferir estabilidade mecânica aos filmes poliméricos. Um copolímero apresenta diferentes meros em sua cadeia molecular. Este que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero base), também pode apresentar propriedades novas dependendo dos meros que foram associados. Os copolímeros do poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, podem ter propriedades de elastômeros ou termoplásticos dependendo dos meros copolimerizados, o que os torna, materiais interessantes para aplicações industriais e científicas.

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

O copolímero aleatório P(VDF-TrFE) 70/30, é formado por 70% em massa do polímero ferroelétrico poli(fluoreto de vinilideno), $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$, e 30% em massa do polímero trifluoretileno, $-(\text{CF}_2-\text{CHF})-$.

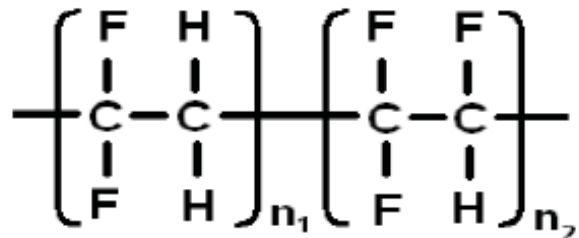


Figura 3.2.1 – Fórmula estrutural plana para o P(VDF-TrFE) 70/30. Os índices n_1 e n_2 estabelecem a relação em massa do PVDF e TrFE, respectivamente.

Capítulo IV

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresenta-se o procedimento de preparação de soluções poliméricas suas etapas (seção 4.1); em seguida, serão apresentados os equipamentos utilizados no procedimento de caracterização elétrica (seção 4.2); Finalmente, as metodologias de análise dos resultados (seção 4.3).

4.1 Preparação de soluções poliméricas

Inicialmente, uma determinada quantidade de Polímero POMA, foi peneirada com uma peneira da marca *Granutest Tyler/Mesh* :170 mm, que significa que há 170 fios por polegada, representa uma abertura de 0,088 mm.

Em seguida, os materiais poliméricos foram pesados com a balança analítica *Scientech*, modelo: SA-210 cuja resolução é 1×10^{-4} g e linearidade de 2×10^{-4} g e adicionados em frascos de vidro distintos. A estes recipientes foi adicionado 2 ml do solvente orgânico DMF – Dimetilformamida marca *Synth* com o uso da pipeta *Eppendorf Research* graduada de 60 μ l até 1000 μ l.

As quantidades em massa dos polímeros e as concentrações de cada uma das soluções para 2 ml do solvente orgânico DMF, estão apresentadas na Tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 – Medidas de massa e concentração das soluções.

Material	Massa (g)	C (g/ml)
POMA	0,0400	0,0200
P(VDF-TrFE)	0,2000	0,1000

4.1.1 Dopagem do polímero semicondutor POMA

A dopagem química, por protonação ácida da POMA, foi promovida de forma a conferir ao material a maior condutividade elétrica possível na condição de sal de esmeraldina, onde para cada quatro unidades repetitivas somente duas serão protonadas, desta forma o número de mols de TSA necessário para a dopagem máxima da POMA é metade do número de mols de meros da POMA. Como a massa molar média da unidade repetitiva da POMA, é 123g/mol, enquanto que no ácido p-tolueno sulfônico (TSA) é 190,22g/mol, o sal de esmeraldina é obtido a partir da razão entre as massas molares do TSA e da POMA: $M_{TSA}/2M_{POMA}$. Empregando-se as massas molares destes componentes químicos o valor para a relação em massa destes componentes deve ser de aproximadamente 0.77 para ocorrer dopagem máxima. Ou seja, para se obter um sal de esmeraldina é necessário acrescentar uma massa de TSA igual a 77% da massa de POMA.

4.1.2 Preparação da Blenda

Blendas são constituídas por misturas físicas de dois ou mais materiais poliméricos. Os polímeros da blenda interagem através de forças secundárias, como de Van der Waals, dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc [20]. A miscibilidade, isto é, a propriedade de duas ou mais substâncias líquidas misturarem-se entre si com maior ou menor facilidade, influencia nas propriedades da blenda direta ou indiretamente. A miscibilidade da blenda é influenciada pelo grau de interação entre os diferentes componentes. Quando os constituintes da blenda se misturam intimamente, apresentando homogeneidade no nível molecular, ocorre a formação de uma única fase.

Blendas formadas de derivados de polianilina com polímeros isolantes convencionais apresentam miscibilidade dependente do dopante empregado. Dopantes orgânicos apresentam maior miscibilidade entre os componentes da blenda. Por esta razão empregou-se, no presente trabalho, o dopante orgânico TSA, a fim de aumentar a

miscibilidade entre os componentes da blenda composta por POMA e PVDF-TrFE.

Para uma blenda polimérica a condutividade depende fundamentalmente do grau de dopagem do polímero condutor e da proporção em massa entre os polímeros [5]. A proporção em massa 25% de POMA e 75% de P(VDF-TrFE) é a proporção a partir da qual a condutividade final da blenda pouco se altera quando se aumenta a proporção da POMA na blenda.

Neste sentido, foram produzidas blendas poliméricas de um material eletrônico e um isolante com a finalidade de combinar as características eletrônicas de um deles às mecânicas do outro, assim empregou-se a proporção em massa de POMA dopada para P(VDF-TrFE) de 25% | 75%.

Dessa forma, é executada primeiramente a dissolução da POMA em um béquer utilizando como solvente orgânico o DMF – Dimetilformamida marca *Synth*. Mantém-se a concentração da solução em 0,02 g/ml. Em um segundo béquer, dissolve-se o P(VDF-TrFE) 70/30 do fabricante *Bemberg GmbH* com uma concentração 0,1 g/ml também em DMF. Ambos processos de dissolução são realizados em temperatura e umidade relativa do ar ambiente. ($25^{\circ}\text{C} \approx 50\%$ de umidade). Os béqueres são mantidos sob agitação constante por 24 horas no agitador magnético, fabricante *Fisatom* modelo: 752A. Em seguida, é feita a dopagem da POMA usando ácido toluenossulfônico TSA, P.A marca *Vetek*, código 00034107. Após 24 horas de agitação, acrescenta-se a solução de POMA dopada à solução de P(VDF-TrFE) com concentração de 0,10 g/ml dissolvido em DMF. Feito isso, a blenda é mantida sob agitação constante a temperatura ambiente por mais 24 horas.

4.1.3 Construção do dispositivo

Os diodos poliméricos foram produzidos sobre substrato de vidro, com uma camada de ouro de 5 mm de largura e 100 nm de espessura depositada. Em seguida, sobre esse sistema, foram depositadas as diferentes quantidades da solução de blenda polimérica pela técnica “*drop casting*”. Após a evaporação do solvente foram depositados sobre as amostras, os eletrodos de alumínio. O esquema da arquitetura do dispositivo pode ser verificado na Figura 4.1.1 e na Figura 4.1.2. A Figura 4.1.3 apresenta o dispositivo finalizado.

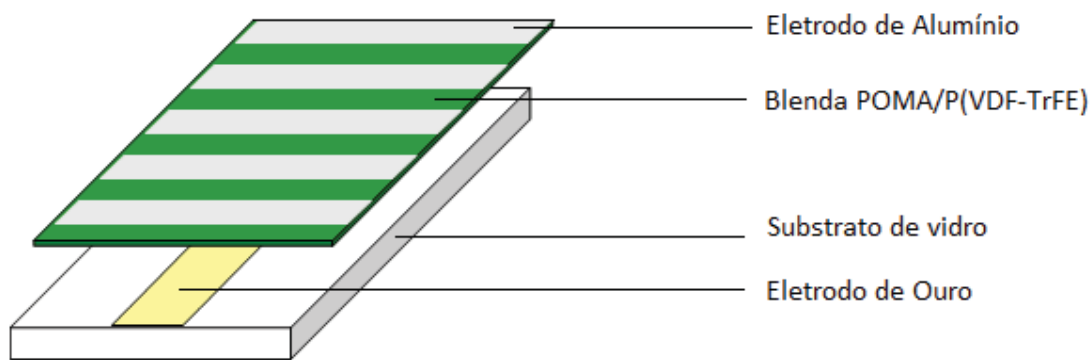


Figura 4.1.1 – Vista em perspectiva da arquitetura do dispositivo finalizado.

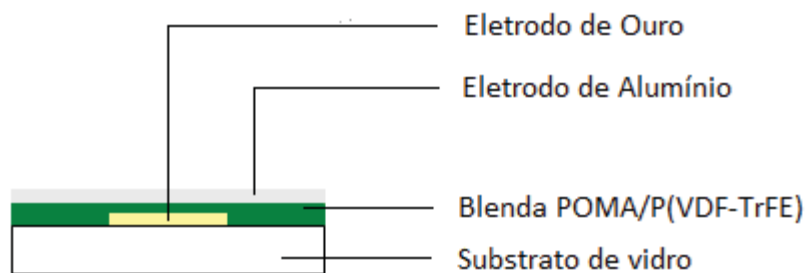


Figura 4.1.2 - Vista frontal da arquitetura do dispositivo finalizado.

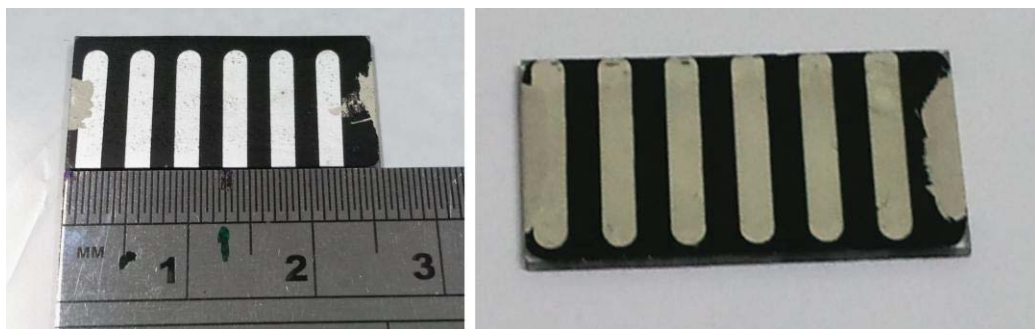


Figura 4.1.3 - Destaca as deposições dos eletrodos metálicos sobre o filme de POMA

Os eletrodos foram dispostos perpendicularmente entre si e apresentaram espessura de aproximadamente 100 nm.

O detalhamento das etapas de construção dos dispositivos está definido da seguinte forma:

- I. Preparação dos substratos de vidro;
- II. Evaporação de ouro;
- III. Deposição dos filmes de blenda;
- IV. Evaporação de Alumínio;

I) Preparação dos substratos de vidro: Os substratos foram produzidos com dimensão 12,5 mm x 25 mm. Para isso, utilizou-se lâminas de vidro para microscopia óptica clivadas com o auxílio de um diamante de corte. A Figura 4.1.4 ilustra a geometria do substrato.

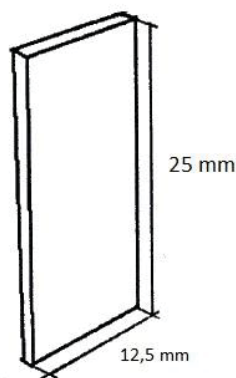


Figura 4.1.4 - Ilustração do substrato de vidro e suas dimensões.

A fim de remover as impurezas contidas nos substratos de vidro, foi executado um procedimento de limpeza. Inicialmente foi feita uma limpeza manual, utilizando luvas, com detergente e água corrente com o objetivo de remover resíduos de gordura. Em seguida os substratos foram inseridos, em um béquer, contendo solução de água destilada e detergente na lavadora ultra-sônica, fabricante *Marconi* modelo: *USC 1450*, durante 10 minutos. Em seguida, executaram-se lavagens sucessivas dos substratos com água destilada para certificar a completa remoção de detergente sobre os vidros. Posteriormente, os substratos foram mantidos submersos em água destilada por 10

minutos na lavadora ultra-sônica. Finalizada as etapas de limpeza, os substratos foram imersos em uma solução de Acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) a uma temperatura de aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$ para remoção dos resíduos de H_2O no processo de lavagem. Após isso, realiza-se um processo análogo ao anterior, porém, utilizando álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Esse método foi empregado para viabilizar o processo de secagem das lâminas. Finalmente, retiraram-se os substratos do banho com álcool isopropílico e com um jato de ar seco comprimido foi promovida a secagem.

II e IV) Deposição dos eletrodos Au e Al : Para a deposição dos eletrodos de Au sobre os substratos foi utilizada uma máscara mecânica. Para o caso dos eletrodos de ouro, utilizou-se uma máscara com corte longitudinal com 5 mm de largura. Desta forma, a máscara garante que o eletrodo seja uma tira longitudinal com estas especificações.

Esses eletrodos foram depositados por evaporação térmica a alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr). Empregando-se, para isso, uma evaporadora de metais, modelo *Auto 306 Coater* do fabricante *BOC EDWARDS*, Figura 4.1.5.



Figura 4.1.5 - Evaporadora de metais, modelo *Auto 306 Coater*; fabricante *BOC EDWARDS*.

Os eletrodos de Al foram depositados após a formação dos filmes de blenda. Para este caso foi empregado uma máscara mecânica contendo diversas fendas com 2 mm de largura, dispostos perpendicularmente ao eletrodo de Au. Deste modo, a área

ativa de cada diodo é dada pela intersecção destes eletrodos. Assim em uma mesma amostra foram produzidos 6 diodos com área de 10 mm².

III) Deposição dos filmes sobre os substratos: As soluções de blenda foram depositadas sobre os substratos. Para isso utilizamos a técnica conhecida como “*Drop Casting*” que consiste em, com auxílio de uma pipeta, da fabricante *Eppendorf Research*, pipetar a solução de blenda sobre a superfície do substrato por meio de gotejamento. A obtenção de filmes com diferentes espessuras foi feita com a deposição de diferentes quantidades de solução. Para obter filmes com 10 µm de espessura, foi depositado 32 µl/cm² de solução. Para 20 µm de espessura, depositamos 64 µl/cm² de solução e para 40 µm foram 96 µl/cm² solução depositados.

A remoção do solvente foi feita em uma estufa com exaustão, marca *Fanem* modelo 315SE, Figura 4.1.6, em temperatura de 60 °C durante 24 horas. Após esse período, resta sobre o substrato apenas o filme de blenda polimérica devidamente colocada sobre o eletrodo de ouro depositado no substrato.



Figura 4.1.6 - Estufa com exaustão, marca *Fanem* modelo 315SE.

Com os dispositivos finalizados, isto é, com os dois eletrodos depositados, procede-se a etapa de aplicação de tinta prata nas extremidades da amostra com a finalidade de conferir contato elétrico com o eletrodo de ouro localizado sob a camada ativa do dispositivo. O intuito é conseguir ter acesso ao eletrodo para que seja possível estabelecer contato com as pontas de prova do equipamento medidor.

4.2 Método de caracterização: Corrente vs. Tensão

A caracterização dos dispositivos foi realizada quanto às suas propriedades elétricas pelas medidas I vs. V (corrente vs. Tensão) utilizando uma fonte de tensão (operada no modo tensão) e tomando-se medidas da corrente elétrica (estacionária) associada à tensão aplicada. Empregou-se para tanto uma fonte digital de tensão DC, marca *Keithley*, modelo 2410, capaz de fornecer tensões entre 0 V e 1100 V e correntes de 0 a 1 A, limitadas por potência. As vantagens deste equipamento estão no fato de ser ao mesmo tempo uma fonte de alimentação DC altamente estável e um multímetro digital *real-time* com resolução de $5\frac{1}{2}$ dígitos. As medidas de corrente elétrica foram obtidas com o mesmo instrumento, o qual é capaz de aferir correntes entre 0 A e 20 mA. A Figura 4.2.1 esquematiza o layout básico da montagem experimental a temperatura ambiente.

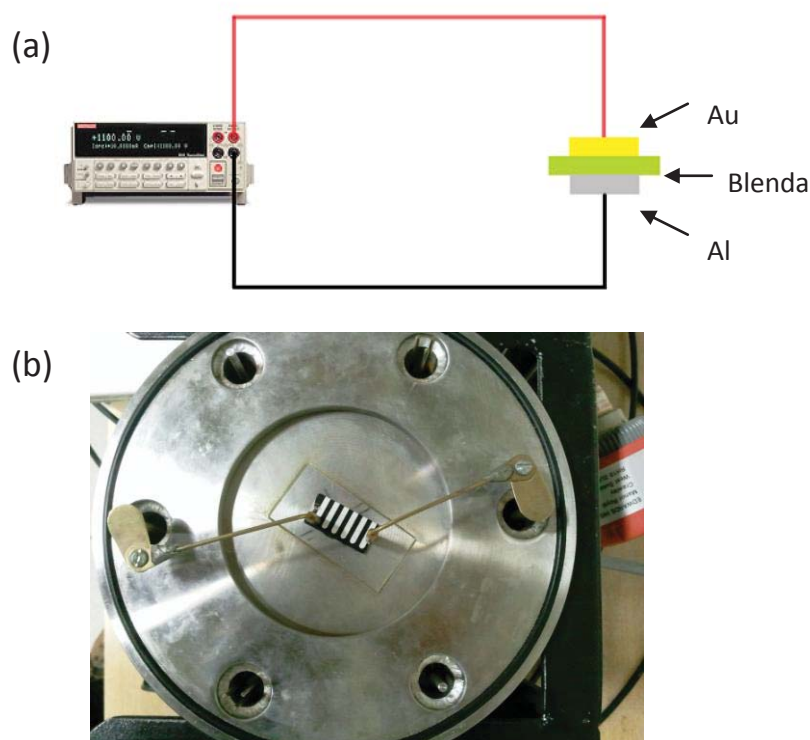


Figura 4.2.1 - (a) Esquema da montagem experimental utilizada para medida DC; (b) Interior do criostato com a amostra conectada às pontas de prova.

Materiais poliméricos submetidos a um fluxo de cargas estão sujeitos a instabilidades em nível molecular gerando radicais livres. Por isso, o procedimento de caracterização elétrica potencializa o processo de degradação do material eletrônico [21]. A fim de minimizar esses efeitos, durante a caracterização, as amostras foram mantidas no interior de um criostato conectado a uma bomba de vácuo de duplo estágio fabricada pela *Edwards* – modelo *RV3*, propiciando ao sistema uma pressão de trabalho da ordem de 4×10^{-1} Torr. Juntamente com essa redução de pressão ocorre a redução da concentração de agentes oxidantes O_2 e água, inibindo deste modo, a degradação do polímero eletrônico.

Para efetuar o controle da temperatura utilizou-se o equipamento criogênico fabricante *JANIS RESEARCH COMPANY INC.* modelo *VPF-100* Figura 4.2.2 associado a um controlador de temperatura *LakeShore* modelo *325*.

Este sistema pode operar na faixa de temperatura de 77 K a 500 K. Entretanto, as medidas foram efetuadas entre 150 K e 300 K.



Figura 4.2.2 – Equipamento criogênico *JANIS VPF-100* utilizado para as medidas a baixas temperaturas.

4.3 Metodologia de análise dos dados

Para a análise de nossos resultados obtivemos o fator de retificação dos diodos a partir da razão entre as correntes direta e reversa a uma dada voltagem. Dos gráficos $I_{vs.V}$ (corrente VS. Tensão) obtemos a tensão de operação (V_{op}) dos diodos, a partir da qual a corrente elétrica cresce abruptamente, e também a condutividade de volume dos diodos a partir do ajuste linear das curvas I vs. V . Como esta resistência elétrica é uma propriedade resultante do trânsito de cargas pelo volume do material polimérico esta segue a equação (4.1) e (4.2):

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (4.1)$$

Onde R é a resistência, L é a distância entre os eletrodos, A área dos eletrodos e ρ é a resistividade. Onde σ é a condutividade elétrica e ρ a resistividade elétrica do material.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.2)$$

A tensão de operação dos dispositivos foi analisada segundo a teoria de injeção Schottky, apresentada na seção 2.4, cuja corrente elétrica de injeção respeita a equação (2.13). Neste caso a corrente de injeção cresce abruptamente quando o argumento do termo exponencial tende a zero. Fisicamente o que ocorre é que o campo elétrico aplicado ao dispositivo se torna intenso o suficiente para anular a barreira de potencial de interface, a qual não mais se opõe ao trânsito de cargas elétricas. Experimentalmente, pudemos extrair este valor deste campo elétrico a partir da tensão de operação. Deste modo, foi possível determinar a magnitude das barreiras de potencial de interface como descrito na equação (4.3).

$$q\Phi_B = \beta F_{op}^{(1/2)} \quad (4.3)$$

Assim os diodos que fabricamos foram modelados por uma associação em série de dois elementos: i) injeção Schottky e ii) resistência de volume, como descrito na equação (4.4).

$$R = R_{vol} + R_{inj} \quad (4.4)$$

Capítulo V

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos de diodos Schottky, fabricados com a blenda polimérica de POMA/P(VDF-TrFE) como camada semicondutora. As caracterizações foram efetuadas em dispositivos com camada ativa de diferentes espessuras, mantido o grau de dopagem do material semicondutor constante. A influência da temperatura no comportamento elétrico dos dispositivos também foi caracterizada. No caso, é importante salientar algumas características dos materiais que compõe os dispositivos, as quais irão balizar a interpretação dos resultados. A blenda empregada como camada ativa dos dispositivos é composta por um material semicondutor dopado do tipo-p, o que significa que o transporte de cargas, e assim a corrente elétrica do dispositivo, é dominada pelo trânsito de lacunas na banda de valência do semicondutor. Deste modo, as barreiras de potencial de interface, que se opõe ao processo de injeção de portadores de cargas a partir dos eletrodos, são determinadas pela diferença energética entre a função trabalho dos metais e o nível HOMO do material semicondutor polimérico, como descreve a equação (2.1-b). O nível HOMO da POMA apresenta energia (potencial de ionização) próxima à da função trabalho do ouro, Φ_{Au} , em torno de 5,0 eV. O alumínio, por sua vez, apresenta função trabalho, Φ_{Al} , inferior, em torno de 4,2 eV, de forma que a barreira de potencial para a injeção de cargas a partir deste eletrodo é a mais intensa. Assim, as caracterizações dos dispositivos foram efetuadas de forma que em condição de polarização direta (tensão positiva) os portadores de carga positiva são injetados a partir do eletrodo mais injetor, no caso o eletrodo de ouro.

5.1 Caracterização de diodos fabricados com filme semicondutor com diferentes espessuras

Os resultados obtidos para o conjunto de diodos com espessuras da camada ativa de 10 μm , 20 μm e 40 μm estão apresentados na Figura 5.1. As curvas características $I \times V$ dos dispositivos não apresentaram um comportamento do tipo linear, característica esta típica de uma junção metal semicondutor. Esta não linearidade ocorre devido ao

processo de injeção de cargas através das hetero-junções. Da observação da Figura 5.1, tem-se que a corrente de polarização direta apresenta um valor superior à corrente de polarização reversa. No caso dos diodos estudados, este fato está de acordo com a teoria de injeção Schottky, uma vez que a barreira de potencial para a injeção de portadores a partir do eletrodo de ouro, é muito pequena em comparação com a para injeção a partir do eletrodo de alumínio ($\Phi_B \sim 0,8$ eV).

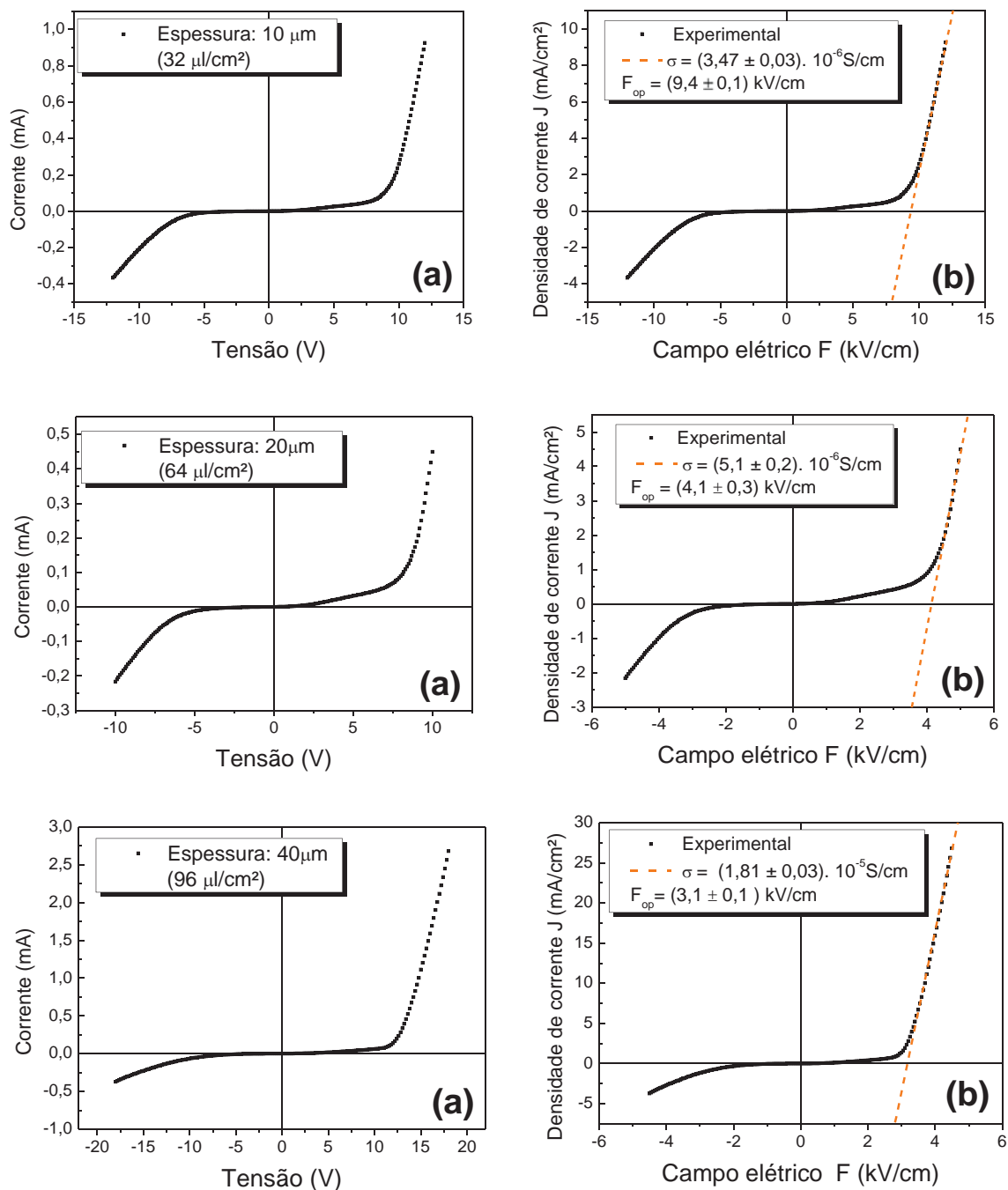


Figura 5.1 – a) Curvas características I x V e b) Curvas características J x F, obtidas de diodos com camada ativa de diferentes espessuras.

Com a elevação de tensão aplicada ao dispositivo, observa-se regimes onde as curvas I vs. V apresentam comportamentos lineares tanto em modo de polarização direta quanto em modo de polarização reversa. Em modo de polarização direta esta resistência elétrica apresentou valores inferiores à obtida em modo de polarização reversa, como pode-se verificar pela inclinação das retas na Figura 5.1 (a). Este fato pode ser relacionado com a resistência elétrica total do dispositivo, que é dada pela soma da resistência elétrica do material semiconductor com a resistência do processo de injeção de cargas (equação 4.4). Como a barreira de potencial de interface no caso da polarização direta é a estabelecida com o eletrodo de ouro, que é pouco intensa, a resistência elétrica do processo de injeção se torna desprezível em relação à do volume do material dentro do limite de tensões empregados em nossos experimentos. Por outro lado, a barreira de potencial de interface para a injeção de cargas a partir do eletrodo de alumínio é bastante intensa. Deste modo, dentro dos limites de tensão empregados em nossos experimentos, a resistência elétrica do processo de injeção de cargas é significativa. Assim, no modo de polarização direta, para tensões elevadas, a resistência elétrica do dispositivo é dominada apenas pela resistência de volume do material semiconductor, enquanto que no modo de polarização reversa o processo de injeção de cargas governa a resistência elétrica do dispositivo, fazendo com que o dispositivo seja retificador.

Na Figura 5.1 (b) estão apresentados os mesmos dados experimentais que foram mostrados na Figura 5.1 (a), contudo em termos da densidade de corrente, J , como função do campo elétrico aplicado. Pelo ajuste do regime linear verificado em campos elétricos mais elevados no modo de polarização direta é possível determinar a condutividade elétrica do material semiconductor, como se apresenta na Tabela 5.1. A condutividade elétrica do semiconductor, obtida de diodos com diferentes espessuras, apresentou uma pequena dependência com a variação da espessura da camada ativa dos dispositivos. Conforme a dopagem do semiconductor foi mantida invariante para o conjunto de diodos caracterizados espera-se que a condutividade elétrica do material semiconductor apresente-se como constante. Desta forma, a condutividade elétrica do material semiconductor extraída dos resultados experimentais, aproximadamente, corresponde ao esperado teoricamente.

Tabela 5.1 – Tabela com os valores a dos ajustes realizados nas medidas.

Espessura L (μm)	Campo elétrico de operação F_{op} (kV/cm)	Condutividade σ $\times 10^{-6}$ (S/cm)	Magnitude da barreira Φ_B (meV)
10	$9,4 \pm 0,1$	$3,47 \pm 0,03$	$21,2 \pm 0,1$
20	$4,1 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,2$	$14,1 \pm 0,4$
40	$3,1 \pm 0,1$	$18,1 \pm 0,03$	$12,2 \pm 0,3$

O valor do campo elétrico para o qual a corrente elétrica cresce rapidamente e acima do qual a resistência elétrica do dispositivo passa a ser controlada pela resistência elétrica de volume é denominado campo elétrico de operação F_{op} . Pelo ajuste linear apresentado na Figura 5.1. (b) é possível determinar este valor considerando-o como o ponto onde a reta de ajuste intercepta o eixo do campo elétrico. Os valores dos campos elétricos de operação extraídos dos ajustes dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 5.1 e, assim como a condutividade do material semiconductor, apresentam uma pequena dependência com a espessura do filme ativo do dispositivo. De acordo com a teoria de Schottky este parâmetro é invariante à espessura do filme semiconductor e depende da magnitude da barreira de potencial de interface, Φ_B , (equação 2.11) a qual deve ser invariante para os dispositivos com diferentes espessuras. Os valores obtidos são da ordem de dezenas de meV, consistente com o esperado uma vez que a função trabalho do ouro é muito próxima do HOMO do polímero semiconductor.

5.2 Resultados da caracterização de um diodo em diferentes condições de temperatura

O mesmo método de análise empregado para a análise dos dados obtidos dos diodos fabricados com filmes de semiconductor com diferentes espessuras foi empregado para interpretar os dados apresentados nesta seção. A Figura 5.2 mostra o comportamento das curvas da densidade de corrente, J , em função do campo elétrico, F , obtidos de uma amostra com camada ativa com $10 \mu\text{m}$ de espessura caracterizada em diferentes condições de temperaturas. Os valores obtidos para o campo de operação, F_{op} , magnitude da barreira de potencial, Φ_B , e para a condutividade elétrica do material

semicondutor, σ , obtidos do ajuste dos resultados obtidos em diferentes condições de temperatura estão apresentados na Tabela 5.2.

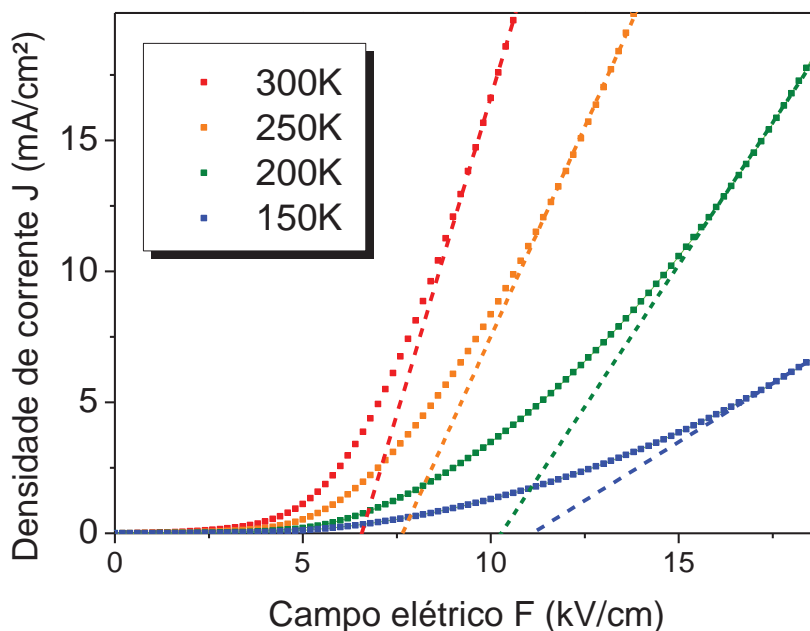


Figura 5.2 – Curvas de $J \times F$ obtidas variando a temperatura.

Os valores de F_{op} e Φ_B , obtidos nas diferentes condições de temperatura, variaram fracamente com a temperatura. Uma vez que a magnitude da barreira de potencial de interface não depende da temperatura, os resultados obtidos estão em bom acordo com a teoria de Schottky.

Tabela 5.2 – Resultados em diferentes temperaturas para o Campo elétrico de operação (F_{op}), Condutividade (σ) e Magnitude da barreira (Φ_B) para semicondutor de espessura 10 μm .

Temperatura (K)	Campo elétrico de operação F_{op} (kV/cm)	Condutividade σ $\times 10^{-6}$ (S/cm)	Magnitude da barreira Φ_B (meV)
150	$10,8 \pm 0,3$	$0,87 \pm 0,01$	$22,8 \pm 0,4$
200	$10,1 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$22,1 \pm 0,3$
250	$7,7 \pm 0,1$	$3,23 \pm 0,03$	$19,2 \pm 0,2$
300	$6,4 \pm 0,1$	$4,85 \pm 0,04$	$17,5 \pm 0,2$

A condutividade elétrica do material semiconductor, assim como os demais parâmetros apresentados na Tabela 5.2, apresentou uma pequena dependência com temperatura T . No caso da dependência da condutividade elétrica do semiconductor com a temperatura, a dependência é esperada. Em semicondutores orgânicos, mesmo quando dopados, a condutividade depende exponencialmente da temperatura, pois o transporte de cargas nesta classe de materiais desordenados se dá por *hopping*, saltos dos portadores termicamente estimulados. Deste modo, efetuamos o ajuste da função $\sigma(T)$ pela equação 2.14, como mostra a Figura 5.3.

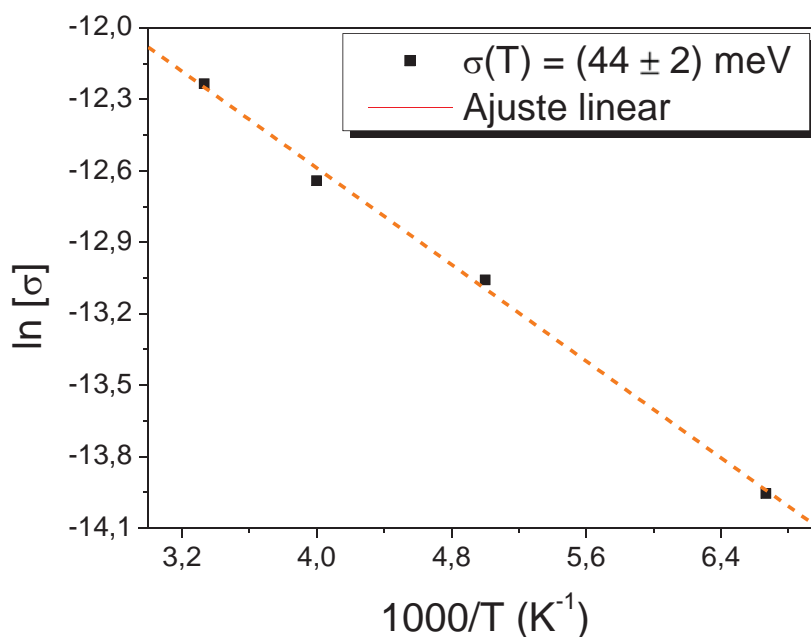


Figura 5.3 – Curva $\ln[\sigma] \times 1/T$ para determinação da energia de ativação de transporte $\sigma(T)$.

Deste ajuste pode-se determinar a magnitude das barreiras de potencial para o *hopping* de lacunas no material semiconductor como 44 ± 2 meV. Deste modo pode-se verificar que em nossos diodos a magnitude da barreira de potencial de interface para a injeção de portadores a partir dos eletrodos de ouro é menos intensa que a que se opõe ao transporte de cargas no semiconductor. Por esta razão os diodos fabricados apresentam, em polarização direta, contatos praticamente ôhmicos, para os quais o processo de injeção de cargas é promovido a um baixo campo elétrico de operação, da ordem de kV/cm.

Capítulo VI

6 CONCLUSÕES

Foram fabricados diodos tipo Schottky utilizando uma blenda do polímero semicondutor POMA e contatos metálicos de ouro e alumínio. Foram produzidos e caracterizados diodos com diferentes espessuras da camada ativa. Além disso, efetuamos a caracterização de um destes diodos em diferentes condições de temperatura. Empregando-se a teoria de Schottky para a injeção de cargas em junções metal-semicondutor obtivemos parâmetros relacionados às propriedades do material semicondutor, condutividade elétrica e energia de ativação do transporte de cargas, assim como características relacionadas ao processo de injeção de portadores de carga, campo elétrico de operação e magnitude da barreira de potencial de interface.

A condutividade elétrica do material semicondutor, assim como a magnitude da barreira de potencial de interface, apresentou uma fraca dependência com a espessura do filme de material semicondutor. A caracterização de um dispositivo em diferentes condições de temperatura revelou que a magnitude da barreira de potencial de interface apresentou uma fraca dependência com a temperatura. Neste sentido, as características dos diodos produzidos foram aproximadamente iguais as previstas segundo a teoria de Schottky, onde estes parâmetros não dependem da espessura da camada de semicondutor. Assim, os parâmetros relacionados ao processo de injeção de cargas foram obtidos como: F_{op} entre $3,1 \pm 0,1$ kV/cm e $10,8 \pm 0,3$ kV/cm e Φ_B entre $12,2 \pm 0,3$ meV e $22,8 \pm 0,4$ meV.

A dependência da condutividade elétrica do material semicondutor com a temperatura foi interpretada segundo a teoria do transporte por *hopping* e a energia de ativação do transporte de cargas extraída dos resultados foi de 44 ± 2 meV. A energia de ativação do mecanismo de transporte de cargas no material semicondutor apresentou magnitude superior à magnitude da barreira de potencial de interface para a injeção de lacunas a partir do eletrodo de ouro. Este fato revela que o contato elétrico formado entre o eletrodo de ouro e o material semicondutor é praticamente ôhmico. Esta interpretação é corroborada pelos resultados obtidos para os valores do campo elétrico de operação para a injeção de cargas através da interface ouro-semicondutor, que foram

da ordem de kV/cm (que são valores bastante baixos para a promoção da injeção de cargas em junções metal-semicondutor).

Referências

- [1] CHAVES, A., SHELLARD, R. C. **Física para o Brasil: pensando o futuro** São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005. 248p
- [2] SHIRAKAWA, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**. C. S. Chem. Com. 1977, 578
- [3] SZE, S. M., KWOK, K. Ng. **Physics of semiconductor Devices**. 3 Ed. Hoboken: John Wiley, 2007.
- [4] KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics**, 8 ed. John Wiley & Sons, Inc, 1976.
- [5] STEFANELO, J. C. **Estudo das propriedades eletro-ópticas de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um compósito híbrido**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.
- [6] MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. 2 ed. Edgar Blücher, 1999.
- [7] OZAKI, S. T. R., **Detecção de adulteração de combustíveis com sensores poliméricos eletrodepositados e redes neurais artificiais**. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2010.
- [8] GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. 2011, 139f, Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [9] IWUOHA, E. I. et al. **Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline**. 2012, Int. J, Electrochem. Sci., 7 111859 -111875, 2012.
- [10] CARR, O. **Estudo, Construção e Caracterização de Diodos Orgânicos Tipo Schottky**. 2012. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2012.
- [11] RHODERICK, E. H., **Metal - Semicondutor contacts**. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- [12] SIMMONS, J. G. Conduction in thin dielectric films. **J. Physics D: Appl. Phys.**, v. 4, p. 613-657, 1971.
- [13] KAO, K. C. **Electrical Transport in Solids**. V.14 PERGAMON PRESS, 1981.
- [14] GONÇALVES, D. et al. Poli(o-metoxianiline): solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. **SyntheticMetals**, Lausanne, v. 90, p. 5-11,199.

- [15] MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v.19, n. 4, p. 388-398,1996.
- [16] FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova Na Escola**, São Paulo, v. 11, p. 13-17, 2000.
- [17] SANTOS, O. S. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescente**. 2008. 82f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- [18] ALVARES, D. A. **Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANI com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças**. 2008. 100f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [19] SANCHES, E. A. **Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli(o-metoxianilina)**. 2009. 148f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [20] ZIQUINATTI, F. **Estudo da miscibilidade e das propriedades mecânicas de blendas SAN/NBR**.2005. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Tecnológicas – CCT, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joenville, 2005.
- [21] BIANCHI, R. F., CUNHA, H. N., FARIA, R. M., FERREIRA, G. F. L., NETO, J. M. Electrical studies on the doping dependence and electrode effect of metal-PANI-metal structures. **J. Phys. D: Appl. Phys**, 38 (2005) 1437-1443.