

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
(POSMAT)

LUCAS VINICIUS DE LIMA CITOLINO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES MISTOS DE
POLITIOFENO: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

2017

LUCAS VINICIUS DE LIMA CITOLINO

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES MISTOS DE
POLITIOFENO: ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais Poliméricos, Cerâmicos, Híbridos, e Nano Estruturais e Materiais Eletrônicos e Fotônicos.

Orientador: Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

2017

Citolino, Lucas Vinicius de Lima.

Fabricação e caracterização elétrica de filmes mistos de politiofeno: espectroscopia de impedância / Lucas Vinicius de Lima Citolino, 2017

96 f.

Orientador: Clarissa de Almeida Olivati

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual

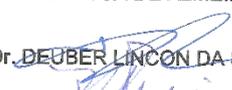
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Filmes Finos. 2. Langmuir-Schaefer. 3. Diodos Schottky orgânicos. 4. Espectroscopia de impedância. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCAS VINICIUS DE LIMA CITOLINO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 21 dias do mês de julho do ano de 2017, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro VII da Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^{ra} Dr^a CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. ROBERTO MENDONÇA FARIA do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos (IFSC), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCAS VINICIUS DE LIMA CITOLINO, intitulada **Fabricação e caracterização elétrica de filmes mistos de poltiotieno: espectroscopia de impedância**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^{ra} Dr^a CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Prof. Dr.  DA SILVA AGOSTINI

Prof. Dr.  MENDONÇA FARIA

*Aos meu pais, José e Evanilda,
com amor e gratidão por tudo que
sempre fizeram e fazem por mim.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José e Evanilda, aos meus irmãos, João e Ana, e ao meu sobrinho, Rafael, pois se consegui chegar até aqui foi pelo apoio e amor de vocês;

À Clarissa, por sua amizade, orientação, confiança e paciência na realização deste trabalho, além de todo o aprendizado desde a iniciação científica;

À Maria Luísa, por ser uma pessoa tão especial e por todo amor;

A todos os meus amigos, em especial ao Maykel Klem e ao Gabriel Nogueira pela amizade, por dividirmos nossas conquistas e frustrações, e principalmente pelos momentos de descontração;

Aos meus amigos Lucas e Marina, por todo suporte acadêmico, na vida, no universo e tudo mais;

Aos meus companheiros do Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos, especialmente a Edilene, Vinicius, Emilly e Jéssyka pela amizade, apoio e por tornar a convivência diária tão prazerosa;

Aos Professores Doutores Roberto Faria e Deuber Agostini, pelo aceite de compor a banca da defesa. E também, aos Professores Doutores Neri Alves e José Giacometti, pelas contribuições no exame de qualificação;

À Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT/Unesp) e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) pela grande oportunidade;

As agências de fomento CAPES, CNPq, FAPESP e INEO por todo apoio financeiro, que foi de fundamental importância para realização deste trabalho;

A todos os professores que contribuíram com a minha formação profissional, pois aprendi muito com cada um de vocês;

Agradeço a todos aqueles que, de alguma maneira, contribuem para minha vida.

CITOLINO, L. V. L. **Fabricação e caracterização elétrica de filmes mistos de politiofeno: espectroscopia de impedância**. 2017. 96f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

RESUMO

O diodo Schottky orgânico permite o estudo da camada ativa e de efeitos de interfaces dos contatos elétricos, além da aplicação em estudos mais avançados, como por exemplo, em células solares, transistores e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Nestes dispositivos, dentre os parâmetros chave no funcionamento dos dispositivos destaca-se os tipos de eletrodos, a morfologia e a organização da camada ativa no estado sólido. Os politiofenos por apresentarem fácil processabilidade e notáveis propriedades do estado sólido, como aumento de condutividade elétrica, possuem grande utilização como camada ativa na forma de filmes finos. Assim a técnica de Langmuir-Schaefer (LS) se destaca, pois proporciona maior organização a nível molecular e controle na espessura e uniformidade nos filmes finos de politiofeno. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi fabricar filmes LS de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) acrescido com ácido esteárico (SA), visando uma aplicação como camada ativa em diodos Schottky orgânicos para um estudo tanto das propriedades elétricas da camada ativa quanto das diferentes interfaces através das caracterizações elétricas. Para fabricação dos filmes finos e estudos das isotermas de pressão superficial (π -A) foi utilizada uma cuba de Langmuir KSV 5000. Os eletrodos inferiores (ITO, alumínio e ouro) e superiores (alumínio e ouro) foram obtidos por evaporação térmica a vácuo. As medidas de absorção, crescimento dos filmes e morfologia foram realizadas através da espectroscopia de absorção óptica UV-visível e microscopia de força atômica, respectivamente. As caracterizações elétricas foram realizadas através de medidas de corrente contínua (dc) utilizando uma fonte Keithley modelo 238 e as medidas de corrente alternada (ac) foram realizadas através do analisador de impedâncias Solartron 1260A. As isotermas π -A mostraram um forte indício de que o polímero se localiza em cima de uma camada de filme

de SA na interface ar-água, tornando o filme fino mais flexível. As propriedades de absorção mostraram que o SA favorece a formação de filmes finos mais organizados e com crescimento linear na deposição nos substratos. Nas medidas dc, os diodos Schottky com camadas ativas sendo os filmes de P3HT-SA apresentaram maior valores de corrente elétrica, devido o SA melhorar a organização dos filmes, assim favorecendo o transporte de portadores de carga pela camada ativa. Através das medidas ac, conclui-se que o SA além de melhorar a organização dos filmes finos, também melhora a interface entre o filme de P3HT-SA e o Al, favorecendo assim a injeção de elétrons do Al no P3HT.

Palavras-chave: filmes finos, Langmuir-Schaefer, diodos Schottky orgânicos, espectroscopia de impedância.

CITOLINO, L. V. L. **Fabricação e caracterização elétrica de filmes mistos de politiofeno: espectroscopia de impedância**. 2017. 96f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

ABSTRACT

The organic Schottky diode allows the study of the active layer and effects at interfaces of electric contacts, besides the application in advanced studies, such as solar cells, transistors and organic light emitting diodes (OLEDs). In these devices, among the key parameters of the operation of the devices, stand out the electrode types, the morphology and the active layer organization in the solid state. The polythiophenes have wide use as active layer of organic devices in the form of thin films because of their easy processability and remarkable properties in solid state, such as increased electrical conductivity. The Langmuir-Schaefer (LS) technique is highlighted because it provides molecular organization and control in the thickness and uniformity in the fabrication of polythiophene thin films. In this context, the aim of this work was to fabricate LS films of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) mixed with stearic acid (SA), to apply as an active layer in organic Schottky diodes in order to study the electrical properties of active layers and different interfaces through electrical characterization. A Langmuir trough KSV 5000 was used to fabricate the thin films (active layers) and to realize studies of pressure isotherms (π -A). By physical vapor deposition the bottom electrodes (ITO, aluminum and gold) and top electrodes (aluminum and gold) were obtained. Measurements of absorption, growth and morphology of thin films were performed using Ultraviolet-visible spectroscopy and atomic force microscopy, respectively. Electrical characterizations were carried out using direct current (dc) measurements employing a Keithley 238 and the alternating current (ac) measurements were performed employing a Solartron 1260A impedance analyzer. The π -A isotherms showed a strong indication that the polymer is located above the SA layer at air-water interface, making the thin film more flexible. The absorption properties showed that the SA favors the formation of thin films

more organized and with linear growth in the deposition onto substrates. In the dc measurements, the Schottky diodes with active layers being the P3HT-SA films presented higher values of current, due to the SA to improve the organization in the thin films, thus favoring the transport of charge carriers inside of active layer. Through ac measurements, it is concluded that the SA besides improving the organization of thin films, also improves the interface between P3HT-SA film and Al, thus favoring the injection of electrons in P3HT by Al electrode.

Keywords: thin films, Langmuir-Schaefer technique, organic Schottky diodes, impedance spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação da estrutura química do trans-poliacetileno. Retirado de [31].	18
Figura 2. Representação esquemática a) hibridização sp^2 de átomos de carbono separados e b) hibridização sp^2 da combinação de átomos de carbono. Adaptado de [38].	19
Figura 3. Exemplos de polímeros condutores. Retirado de [39].	19
Figura 4. Representação dos tipos de ligações nos isômeros regioquímicos. Retirado de [48].	20
Figura 5. Representação esquemática das bandas de energia dos sólidos.	22
Figura 6. Representação do defeito sóliton no trans-poliacetileno e suas duas fases degeneradas.	24
Figura 7. Configuração características do sóliton a) positivo, b) neutro e c) negativo nas bandas de energia.	24
Figura 8. Representação dos defeitos a) pólaron negativo, b) pólaron positivo, c) bipólaron negativo, d) bipólaron positivo e e) éxciton singleto no cis-poliacetileno.	25
Figura 9. Configuração características dos pólarons a) positivo e b) negativo nas bandas de energia.	26
Figura 10. Configuração características dos bipólarons a) positivo e b) negativo nas bandas de energia.	26
Figura 11. Configuração características das bandas de energia dos éxcitons.	26
Figura 12. Cuba de Langmuir. Adaptado de [68].	27
Figura 13. Representação esquemática da organização de um filme de Langmuir. Adaptado de [68].	28
Figura 14. Isoterma de pressão de ácido esteárico em água pura. Retirado de [48].	29
Figura 15. Representação esquemática da técnica de deposição LS. Adaptado de [76].	29
Figura 16. Representação esquemática de um filme LS com várias camadas. Adaptado de [77].	30
Figura 17. Diagramas de bandas para um semicondutor tipo-p a) antes e b) após o contato entre metal e semicondutor.	32
Figura 18. Abaixamento da barreira de energia na interface metal-semicondutor pela força da carga-imagem. Adaptado de [82].	34
Figura 19. Impedância Z^* plotada como um vetor planar usando coordenadas retangulares e polares. Retirado de [85].	37

Figura 20. Representação dos espectros de impedância a) $-Z''$ vs. Z' e b) Z^* vs. f . Adaptado de [85, 86].	37
Figura 21. Espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo e circuito elétrico equivalente. Adaptado de [86].	38
Figura 22. Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor. Adaptado de [86].	39
Figura 23. Fórmula estrutural condensada do P3HT.	41
Figura 24. Estrutura química do ácido esteárico.	41
Figura 25. Evaporadora Edwards (Auto 306 Evaporation System) utilizada para evaporar os eletrodos metálicos. Retirado de [95].	42
Figura 26. Representação esquemática dos eletrodos inferiores a) ITO, b) Al e c) Au.	43
Figura 27. Representação simbólica de um dispositivo tipo sanduiche eletrodo/filme fino/eletrodo.	43
Figura 28. Cuba de Langmuir KSV modelo 5000 utilizada para fabricação dos filmes LS.	44
Figura 29. Espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis utilizado para medidas de absorvância.	46
Figura 30. Microscópio de força atômica Nanosurf, modelo EasyScan 2.	46
Figura 31. Fonte de corrente contínua Keithley 238.	47
Figura 32. Analisador de impedância Solartron 1260A com interface dielétrica 1296. Retirado de [85].	47
Figura 33. Isotermas π -A dos filmes de Langmuir para diferentes porcentagens moleculares de SA.	48
Figura 34. Isotermas π -A dos filmes de P3HT misto para diferentes porcentagens moleculares de SA. Retirado de [48].	49
Figura 35. Filme de Langmuir do derivado régio-regular do politiofeno P3HT na fase condensada evidenciando uma região de falta de material, devido à deposição via LS.	50
Figura 36. Espectros de absorvância UV-Vis dos filmes LS de P3HT com a) puro e b) misto.	51
Figura 37. Análise do crescimento dos filmes LS de a) P3HT-P e b) P3HT-SA, com base nas bandas de absorção mais intensas do espectro UV-Vis.	52
Figura 38. Imagens de AFM dos filmes LS a) puro e b) misto sobre substrato de ITO, com os valores de rugosidade no detalhe de cada imagem.	54
Figura 39. Imagens de AFM dos filmes LS a) puro e b) misto sobre substrato de Al, com os valores de rugosidade no detalhe de cada imagem.	55

Figura 40. Imagens de AFM dos filmes LS a) puro e b) misto sobre substrato de ITO, com os valores de rugosidade no detalhe de cada imagem.....	55
Figura 41. Diagrama de energia para as funções trabalho do Al, ITO e Au, e os níveis de HOMO e LUMO do filme LS P3HT.....	56
Figura 42. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al.....	57
Figura 43. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al.....	57
Figura 44. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au.....	58
Figura 45. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au.....	58
Figura 46. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Au e b) Au/P3HT-SA/Au.....	59
Figura 47. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Au e b) Au/P3HT-SA/Au.....	59
Figura 48. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al.....	60
Figura 49. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al.....	60
Figura 50. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al.....	61
Figura 51. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al.....	61
Figura 52. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au.....	62
Figura 53. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au.....	62
Figura 54. Curva J vs. E para os dispositivos ITO/camada ativa/Al. As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação 11.....	65
Figura 55. Curva J vs. E para os dispositivos Au/camada ativa/Al. As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação 11.....	65
Figura 56. Curva J vs. E para os dispositivos Al/camada ativa/Au. As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação 11.....	66

Figura 57. Circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes teóricos.	68
Figura 58. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al.	68
Figura 59. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Al/P3HT-P/Al e d) Al/P3HT-SA/Al.....	69
Figura 60. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Au/P3HT-P/Au e b) Au/P3HT-SA/Au.	69
Figura 61. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Au/P3HT-P/Au e d) Au/P3HT-SA/Au.	70
Figura 62. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au.	70
Figura 63. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) ITO/P3HT-P/Au e d) ITO/P3HT-SA/Au.	71
Figura 64. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al.	72
Figura 65. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) ITO/P3HT-P/Al e d) ITO/P3HT-SA/Al.	73
Figura 66. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al....	76
Figura 67. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Au/P3HT-P/Al e d) Au/P3HT-SA/Al.....	76
Figura 68. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au....	79
Figura 69. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Al/P3HT-P/Au e d) Al/P3HT-SA/Au.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comprimentos de onda referentes aos picos de absorção óptica na região UV-Vis para os filmes de P3HT-P e P3HT-SA depositados via LS.....	52
Tabela 2. Valores de espessura dos filmes nos substratos de ITO, Al e Au.	53
Tabela 3. Valores de rugosidade média dos filmes nos substratos de ITO, Al e Au.....	53
Tabela 4. Valores de RR calculados dos dispositivos em tensão constante.	63
Tabela 5. Valores de RR calculados dos dispositivos em campo elétrico constante.....	64
Tabela 6. Parâmetros Φ_b obtidos a partir da equação 11 para os dispositivos tipo diodo Schottky.	66
Tabela 7. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo ITO/P3HT-P/Al.....	73
Tabela 8. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo ITO/P3HT-SA/Al.....	74
Tabela 9. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Au/P3HT-P/Al.	77
Tabela 10. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Au/P3HT-SA/Al.	77
Tabela 11. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Al/P3HT-P/Au.	80
Tabela 12. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Al/P3HT-SA/Au.	81
Tabela 13. Valores de condutividade para os filmes de P3HT-P e P3HT-SA nas diferentes configurações de diodo Schottky.....	83

Sumário

1. APRESENTAÇÃO.....	16
2. INTRODUÇÃO.....	18
2.1 Polímeros condutores.....	18
2.1.1 Politiofenos.....	19
2.2.2 Estruturas de bandas e portadores de cargas em moléculas orgânicas.....	21
2.2 Filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer	27
2.3 Contatos e efeitos de interface nos dispositivos tipo diodo Schottky.....	31
2.3.1 Interface metal/semicondutor.....	31
2.3.2 Injeção de portadores de cargas pelos contatos.....	33
2.4 Espectroscopia de impedância	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Materiais	41
3.2 Preparação dos eletrodos	41
3.3 Fabricação dos filmes Langmuir-Schaefer	43
3.3 Caracterização óptica no UV-Visível	45
3.4 Medidas de microscopia de força atômica.....	46
3.5 Caracterização elétrica DC e AC	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 Filmes de Langmuir	48
4.2 Espectroscopia UV-Vis.....	50
4.3 Medidas de espessura e AFM	52
4.4 Caracterização elétrica DC e AC	56
4.4.1 Caracterizações DC	57
4.4.1.1 Contatos simétricos	57
4.4.1.2 Diodos Schottky	59
4.4.2 Caracterizações AC	67
4.4.2.1 Contatos simétricos	68
4.4.2.2 Diodos Schottky	72
5. CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS	87

1. APRESENTAÇÃO

Uma área que está em desenvolvimento e causando impacto na tecnologia atual é a eletrônica orgânica, que avança cada vez mais com o desenvolvimento de polímeros condutores [1]. Os polímeros condutores podem ser utilizados em diversas aplicações devido suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas apresentarem comportamento próximo ao dos metais e semicondutores, além da processabilidade em solução, o baixo custo e a flexibilidade dos materiais [2, 3, 4].

Os polímeros condutores possibilitam o desenvolvimento de diversos dispositivos na eletrônica orgânica como: sensores, biossensores, diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs, *Polymer Light-Emitting Diodes*), células solares e transistores de efeito de campo [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Dentre os polímeros condutores estão os politiofenos e seus derivados, que têm se destacado diante dos polímeros condutores convencionais por apresentarem fácil processabilidade e notáveis propriedades do estado sólido, como aumento de condutividade elétrica [11]. O aumento da condutividade dos politiofenos está relacionado com a capacidade de auto-organização π - π *stacking* no estado sólido [12]. Mudanças na organização do estado sólido podem levar a mudanças na condutividade elétrica do polímero [13].

Uma forma de estudar o processo de organização dos polímeros conjugados é através dos filmes de Langmuir, onde as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Langmuir-Schaefer (LS) permitem um estudo de uma monocamada de moléculas anfifílicas e sua transferência para um substrato sólido com parâmetros de controle e condições experimentais bem definidas [14]. As técnicas LB e LS permitem a fabricação de filmes finos com maior controle na espessura e um alto grau de ordenamento estrutural a nível molecular [14]. No início do desenvolvimento das técnicas, os estudos eram voltados para transferência de moléculas surfactantes simples, tais como álcoois e ácidos graxos de cadeia longa, para um substrato sólido [15, 16, 17]. E mais tarde, com as técnicas apresentando alto potencial na fabricação de filmes finos, ocorreu um desenvolvimento para incluir moléculas mais complexas, tais como os polímeros conjugados [18].

Os filmes finos de politiofeno possuem diversas aplicações em dispositivos orgânicos, como por exemplo, em transistores e células solares [19, 20]. Uma forma de buscar o melhoramento da corrente elétrica nesses dispositivos é através do estudo do filme polimérico e efeitos de interface em diodos Schottky orgânicos, pois a estrutura de um diodo está presente em diversos dispositivos [21, 22, 23]. A estrutura de um diodo Schottky orgânico é constituída de uma camada polimérica semicondutora (camada ativa) colocada entre dois

eletrodos de função trabalho diferentes, formando uma estrutura tipo sanduíche [24]. O processo de fabricação consiste na deposição de um filme polimérico semiconductor sobre o eletrodo metálico inferior, e, por conseguinte, a deposição do eletrodo metálico superior através da evaporação térmica a vapor sobre a superfície superior do filme [24]. Assim, através de medidas elétricas de corrente contínua e alternada é possível obter informações relacionadas à condutividade e resistência da camada ativa, além de fenômenos de transporte e injeção devido ao contato entre os eletrodos metálicos e o polímero semiconductor [25, 26, 27].

Dentro deste contexto, neste trabalho propõe-se um estudo das características elétricas das camadas ativas e de interfaces, mecanismos de transporte, injeção e separação de portadores através de medidas de corrente contínua e alternada (espectroscopia de impedância). Para isso utilizou-se estruturas eletrodo/camada ativa/ eletrodo com diferentes tipos de contato: Simétricos (mesma função trabalho) e ou barreira Schottky. Assim, analisando a viabilidade da deposição destes materiais por meio da técnica LS. .

2. INTRODUÇÃO

2.1 Polímeros condutores

O primeiro relato aos polímeros condutores foi em meados da década de 70, quando os cientistas Shirakawa, MacDiarmid e Heeger produziram o primeiro “metal orgânico”, ao aumentarem a condutividade elétrica do poliacetileno (figura 1) em 10 ordens de grandeza por meio do processo denominado “dopagem” [28, 29]. A dopagem é um processo que consiste da oxidação/redução na cadeia polimérica, que ocorre devido à ação dos materiais dopantes (aceitadores/doadores de elétrons) [30].

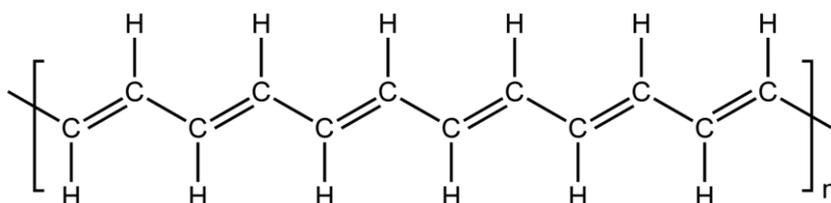


Figura 1. Representação da estrutura química do trans-poliacetileno. Retirado de [31].

Os polímeros condutores são macromoléculas que apresentam uma sequência de unidades repetitivas denominadas unidades monoméricas [30]. As propriedades eletrônicas, singulares a estes materiais, advêm do fato de existir ao longo da cadeia linear a alternância de ligações simples e duplas [30]. Essas ligações devido à hibridização sp^2 (figura 2.a) (combinação de um orbital s com dois orbitais p) acabam por gerar uma configuração eletrônica à molécula [32]. Além disso, devido à dimerização do sistema (instabilidade de Peierls) gera uma região proibida (*gap*) exatamente no nível de Fermi da distribuição eletrônica [32]. Na hibridização ocorrem três ligações sigma – σ , e quando outro átomo com hibridização sp^2 é aproximado, ocorre uma sobreposição frontalmente dos orbitais σ e σ^* (ligações σ e anti-ligações σ^*) e lateralmente dos orbitais π e π^* (ligações π e anti-ligações π^*) (figura 2.b) [33]. As propriedades eletrônicas dos polímeros são baseadas na ligação π , onde os elétrons estão deslocalizados (ligados fracamente a um orbital molecular que se estende ao longo de vários átomos adjacentes dentro dos orbitais dos átomos), enquanto na ligação σ , os elétrons estão localizados (ligados fortemente ao orbital molecular) [33]. Na conjugação, os elétrons nos orbitais π possuem maior mobilidade que os elétrons nos orbitais σ , e o sistema de elétrons nos orbitais π possuem todas as características eletrônicas essenciais de materiais orgânicos que são a absorção e emissão de luz e a geração de portadores de carga e transporte [33]. Os polímeros condutores podem ser trabalhados na forma de filmes finos a

partir de técnicas como *spin-coating*, *Layer by Layer*, LB e LS [34, 35, 36, 37]. Essas técnicas permitem um controle a nível molecular maior e um melhor empacotamento das camadas, o que pode proporcionar uma melhor mobilidade dos portadores de carga [34, 35, 36, 37]. Alguns exemplos dos polímeros condutores são o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol, o politiofeno (P3AT) e o polifenileno. As estruturas químicas de alguns polímeros são apresentadas na figura 3.

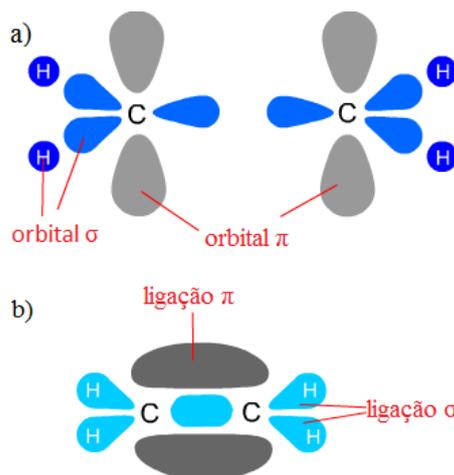


Figura 2. Representação esquemática a) hibridização sp^2 de átomos de carbono separados e b) hibridização sp^2 da combinação de átomos de carbono. Adaptado de [38].

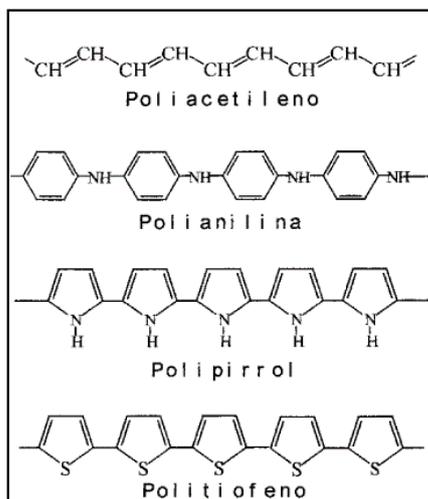


Figura 3. Exemplos de polímeros condutores. Retirado de [39].

2.1.1 Politiofenos

Os politiofenos têm se destacado diante dos condutores convencionais por apresentarem boa estabilidade e fácil processabilidade [40]. Os politiofenos são resultado do

processo de polimerização do tiofeno, um heterociclo de enxofre. Através de sínteses químicas ou eletroquímicas para o controle da estrutura e propriedades dos politiofenos, pode-se elevar consideravelmente a condutividade dos polímeros [41]. Os politiofenos apresentam forte interação π - π *stacking* entre os anéis aromáticos, por outro lado, estudos mostram que o aumento da cadeia alquílica nos derivados alquilados do politiofeno aumenta sua solubilidade, sendo essa propriedade de grande importância para a fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos de alta qualidade [42, 43]. Os filmes finos de politiofenos possuem diversas aplicações na área tecnológica, tais como: diodos poliméricos emissores de luz, sensores e células solares [44, 45, 46].

O grau de régio-regularidade do politiofeno é o fator importante relacionado ao aumento da condutividade elétrica nos filmes finos, uma vez que a régio-regularidade favorece maior organização regular das cadeias laterais permitindo formar estruturas bem definidas e organizadas na forma π - π *stacking* nas cadeias principais, assim aumentando a condutividade intercadeia e intracadeia [47]. A régio-regularidade é uma medida da quantidade de ligações do tipo cabeça-cauda (HT, do inglês *head-tail*) formada entre os meros durante a síntese da cadeia do polímero. Os outros tipos de ligações são do tipo cabeça-cabeça (HH, do inglês *head-head*) e cauda-cauda (TT, do inglês *tail-tail*). Na figura 4 são apresentados os tipos de ligações entre cabeça e cauda.

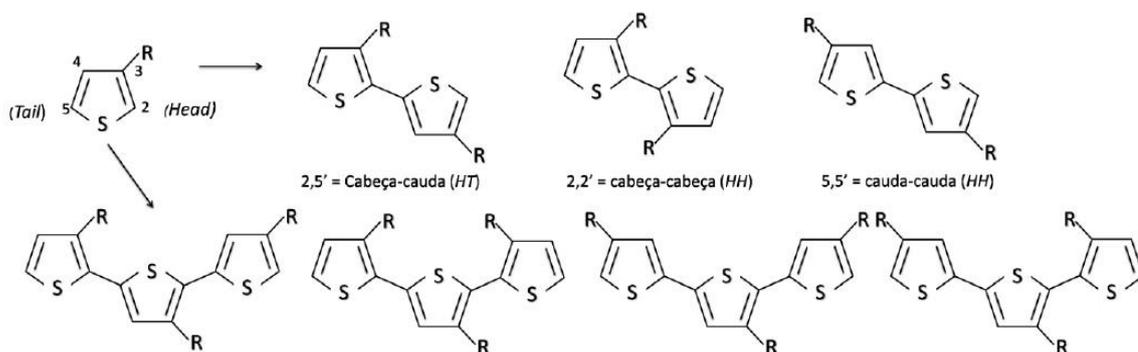


Figura 4. Representação dos tipos de ligações nos isômeros regioquímicos. Retirado de [48].

Os polímeros que contêm diferentes tipos de ligações são denominados polímeros irregulares, também denotados como régio-irregulares. No caso dos politiofenos com ligações do tipo HH, as ligações causam a diminuição na condutividade elétrica, devido à torção dos anéis tiofênicos, de modo que aumentam o ângulo de torção entre os anéis, resultando na perda de conjugação e maiores bandas de energias proibidas, prejudicando, então, a condutividade elétrica do polímero.

Dentre os politiofenos régio-regulares, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), um polímero semicondutor tipo-p, apresenta grande potencial de aplicação em dispositivos na área de eletrônica orgânica, devido seu fácil processamento em solução, boa estabilidade e desempenho eficiente na forma de filmes finos em dispositivos orgânicos [40, 49, 50, 51]. O interesse nesse material se deve a capacidade de auto-organização do P3HT régio-regular com estrutura supramolecular bidimensional, pois a propriedades elétricas unidimensionais das cadeias poliméricas são modificadas pelo aumento do empacotamento intercadeias devido às interações π - π [52, 53]. Estes empacotamentos π - π das cadeias favorecem o aumento das interações intercadeias, assim, possibilitando o aumento da mobilidade no transporte bidimensional [52, 53]. O grau de régio-regularidade do P3HT também chama atenção para o material, pois a régio-regularidade é um fator relacionado a condutividades altas no polímero, pois a mobilidade dos portadores de carga aumenta, assim facilitando o movimento dos portadores ao longo das longas cadeias ligadas, através de saltos entre as cadeias vizinhas [52, 53]. O tamanho da cadeia lateral do P3HT favorece o aumento de estruturas ordenadas em filmes finos, assim melhorando o transporte de portadores de carga no polímero na interface entre o polímero e os eletrodos nos dispositivos [54].

2.2.2 Estruturas de bandas e portadores de cargas em moléculas orgânicas

À medida que N átomos formam uma nova molécula, os níveis de energia se espalham e se aproximam de tal forma que formam bandas contínuas de energia (bandas permitidas) [55]. As bandas permitidas ocupadas contêm elétrons de camadas atômicas mais externas, portanto são denominadas de bandas de valência (BV), e a banda desocupada, logo acima da banda de valência, para qual os portadores de carga podem ser transportados é denominada banda de condução (BC) [55].

Os materiais isolantes possuem a BV totalmente preenchida e a banda BC totalmente vazia, e possuem um alto espaçamento de energia entre as bandas [56]. O espaçamento de energia entre as bandas (do inglês, *band gap*) constitui uma banda proibida de energia na qual os elétrons não podem ocupar, então a energia (E_{gap}) necessária para que o elétron efetue a transição da BV para a BC é chamada de *gap* de energia [55]. Os materiais condutores possuem a BV parcialmente preenchida, além de existir a superposição das bandas de energia [56]. Nos semicondutores, as bandas de energia possuem um espaçamento menor de energia entre as bandas do que nos isolantes, e possuem um pequeno preenchimento da BC [56]. Os diagramas de bandas são apresentados na figura 5.

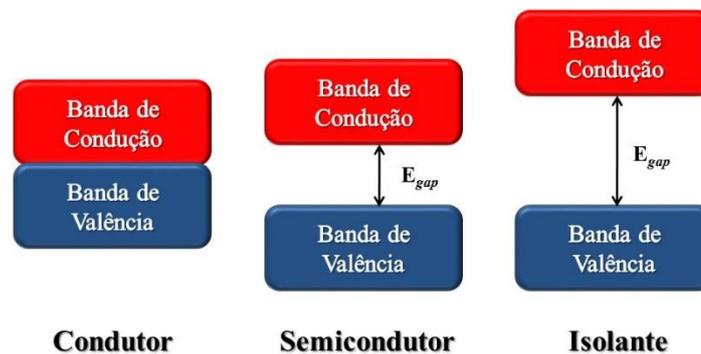


Figura 5. Representação esquemática das bandas de energia dos sólidos.

Os semicondutores inorgânicos intrínsecos são materiais cristalinos compostos de um mesmo átomo base, como por exemplo, silício (Si) ou germânio (Ge) [56, 57]. Esses semicondutores apresentam característica isolante em baixas temperaturas ($T = 0$ K), pois possuem uma BC vazia que está separada de uma BV cheia por uma *band gap* de valor alto, além de possuírem uma estrutura covalente com todos os orbitais eletrônicos ligantes de todos os átomos sempre completos [56, 57]. Através da excitação térmica (temperaturas diferente de zero), os elétrons têm a probabilidade de serem excitados da BV para BC deixando um buraco (vacância) positivamente carregado na BV [56, 57]. Nos semicondutores inorgânicos, as mobilidades dos elétrons e buracos contribuem para a condução elétrica [56, 57, 58].

Os semicondutores inorgânicos extrínsecos são semicondutores que são dopados com impurezas [57, 58]. A combinação de semicondutores com diferentes tipos de dopagens faz emergir propriedades muito úteis, sobretudo no controle de correntes elétricas [56, 57, 58]. Os semicondutores intrínsecos que podem ser utilizados são o silício ou o germânio, já como impurezas podem ser utilizadas átomos de antimônio, arsênio e fósforo para formação do tipo-n, e para formação do tipo-p são utilizados átomos de boro, gálio e índio [57, 58]. Nos semicondutores tipo-n, as impurezas geram estados doadores na *band gap* [57, 58]. Neste caso, a condução ocorre através dos elétrons (portadores de cargas majoritários), pois os átomos de impurezas quando ionizados doam um elétron para a BC [57, 58]. Nos semicondutores tipo-p, as impurezas geram estados receptores na *band gap*. Esses estados aceitadores recebem elétrons da BV, deixando buracos (portadores de cargas majoritários) nesta banda [57, 58]. Quando o receptor é ionizado, um buraco é liberado para um nível inferior na banda de valência [57, 58].

Nos polímeros conjugados os princípios envolvidos são diferentes dos semicondutores inorgânicos. No caso das moléculas orgânicas conjugadas, os princípios estão relacionados à hibridização dos orbitais atômicos [59]. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, todos os elétrons de valência têm uma influência na estabilidade da molécula e os orbitais

atômicos do nível de valência deixam de existir quando a molécula se forma, sendo substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos [59]. Esses novos níveis energéticos constituem uma propriedade da molécula com um todo e são chamados de orbitais moleculares [59]. Na formação dos orbitais moleculares, a superposição das funções de ondas dos orbitais que participam de uma ligação pode ser construtiva ou destrutiva, resultando em orbitais ligantes (construtiva) e antiligantes (destrutiva) [59].

Nas moléculas orgânicas conjugadas, a sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 da origem as ligações σ entre os átomos de carbono da cadeia do polímero [59]. As ligações σ também ocorrem entre os átomos de carbono e de hidrogênio [59]. Os orbitais P_z podem se sobrepor mantendo seus eixos paralelos, assim, formando as ligações π e π^* e dando origem aos orbitais π (ocupados) e π^* (vazios) [59]. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos análoga a uma estrutura de bandas nos semicondutores inorgânicos [59]. À ligação π está relacionado o orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês, *highest occupied molecular orbital* – HOMO), e o orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO) está relacionado à ligação π^* [59]. O HOMO é análogo a banda de valência e o LUMO a banda condução nos semicondutores inorgânicos, respectivamente [59].

Os diferentes tipos de transporte de portadores de carga em polímeros conjugados são: sólitons, pólarons, bipólarons e éxcitons [60, 61]. Os sólitons só podem ser criados em polímeros com geometria *trans*, onde os dois estados conformacionais possuem o mesmo valor de energia do estado fundamental degenerado, enquanto que em polímeros com geometria *cis* apresentam dois estados de energia não-degenerados, apenas pólarons e éxcitons podem ser criados [60, 61]. O poliacetileno por apresentar uma estrutura química simples e comportamento metálico após ser dopado, é utilizado como modelo de polímero condutor para o desenvolvimento de modelos teóricos para o estudo de condução elétrica em polímeros condutores [61].

Na geometria *trans*, o poliacetileno possui estados de energia degenerado, ou seja, os dois estados conformacionais, representados na figura 6 por fase A e fase B, possuem o mesmo valor de energia do estado fundamental [60, 61]. Quando duas cadeias de *trans*-poliacetileno, com fase A e B, são colocadas em contato, ocorre à alteração no padrão de conjugação da cadeia polimérica, caracterizado pelo defeito introduzido nas ligações alternadas [60, 61]. Esse defeito introduzido nas ligações alternadas é denominado sóliton

(figura 6), que está deslocalizado na cadeia polimérica e pode se mover ao longo da cadeia, sem perda de energia, em ambas as direções [60, 61].

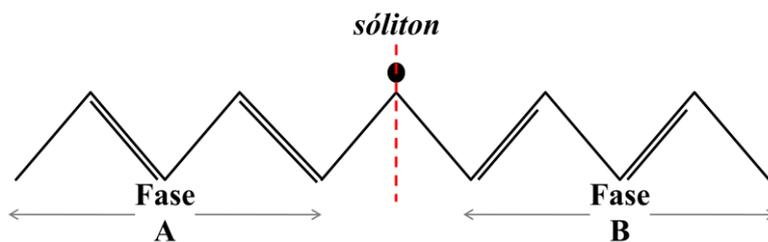


Figura 6. Representação do defeito sólíton no trans-poliacetileno e suas duas fases degeneradas.

A presença do sólíton está relacionada com o surgimento de um estado energético localizado no meio do *band gap* do polímero [60, 61]. Quando o defeito é ocupado por um elétron (sólíton neutro, S^0) (figura 7.b) o nível de energia presente no interior do *band gap* tem carga nula e spin $1/2$ [60, 61]. Através de espécies doadoras ou receptoras na cadeia polimérica podem existir a partir desse defeito outros dois estados energéticos [60, 61]. Com a retirada de um elétron é gerado um defeito positivamente carregado (sólíton positivo, S^+) (figura 7.a), mas sem spin [60, 61]. Quando ocorre a inserção de um elétron, o defeito torna-se negativamente carregado (sólíton negativo, S^-) (figura 7.c), e com devido ao emparelhamento dos elétrons o spin total é igual a zero [60, 61]. Na figura 7 são apresentadas as configurações das bandas de energia características de um sólíton.

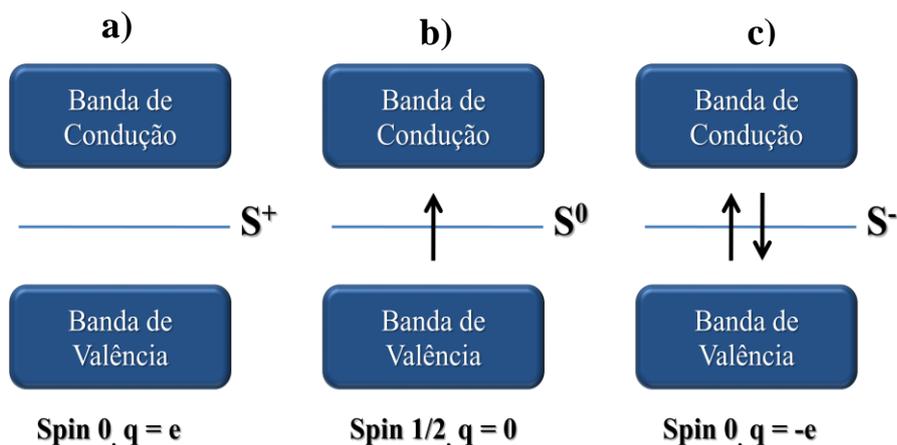


Figura 7. Configuração características do sólíton a) positivo, b) neutro e c) negativo nas bandas de energia.

A maioria dos polímeros conjugados que apresentam a geometria *cis*, inclusive o *cis*-poliacetileno, possuem estados fundamentais de energia não-degenerados, com as regiões

separadas por um defeito estrutural possuindo geometrias conformacionais apresentando diferentes valores de energia [62]. Com a criação de um duplo defeito de ligação é possível estabilizar os defeitos estruturais nos polímeros conjugados [60, 61]. Os defeitos no *cis*-poliacetileno são apresentados na figura 8. Esses defeitos são denominados de pólarons [60, 61]. O duplo defeito gera níveis energéticos na *band gap*, eqüidistantes da BV e da BC, ou HOMO e do LUMO, respectivamente [60, 61]. Os pólarons são caracterizados pelo surgimento de dois estados de energia dentro da *band gap*. Quando os estados de energia são ocupados por um elétron, o pólaron é carregado positivamente (pólaron positivo, p^+) (figura 9.a), e quando os estados são ocupados por três elétrons, o pólaron é carregado negativamente (pólaron negativo, p^-) (figura 9.b) [60, 61]. Com a inserção ou retirada de um segundo portador de carga existe a formação de um defeito denominado bipólaron, com a combinação de dois pólarons [60, 61]. Assim como nos pólarons, os bipólarons apresentam dois níveis de energia associados ao defeito no interior da *band gap* [60, 61]. Quando os estados de energia não são ocupados por nenhum elétron, o bipólaron é carregado positivamente (bipólaron positivo, bp^+) (figura 10.a), e quando são ocupados por quatro elétrons, o bipólaron é carregado negativamente (bipólaron negativo, bp^-) (figura 10.b) [60, 61]. Nas figuras 9 e 10 são apresentadas as configurações das bandas de energia características dos pólarons e bipólarons, respectivamente.

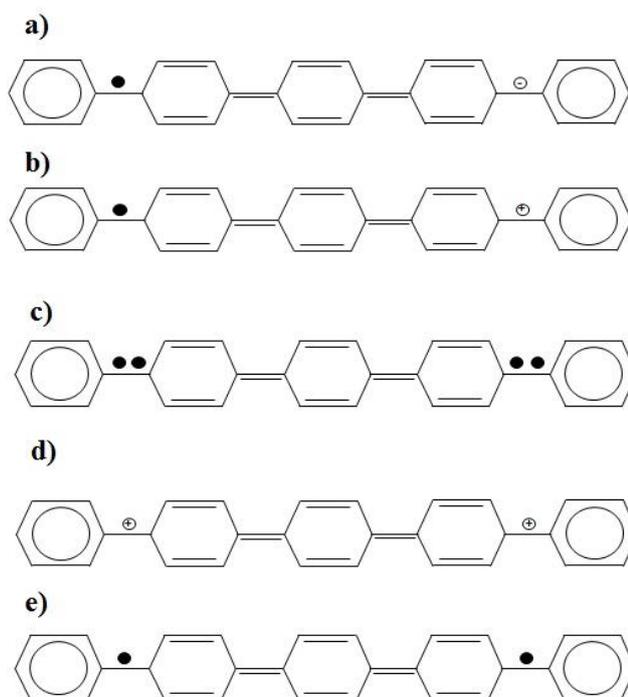


Figura 8. Representação dos defeitos a) pólaron negativo, b) pólaron positivo, c) bipólaron negativo, d) bipólaron positivo e e) éxciton singlete no *cis*-poliacetileno.

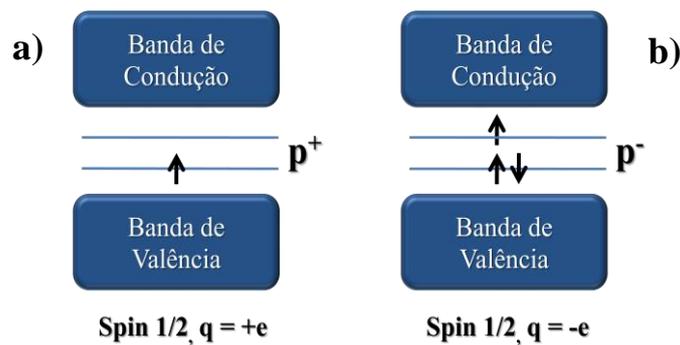


Figura 9. Configuração características dos pólarons a) positivo e b) negativo nas bandas de energia.

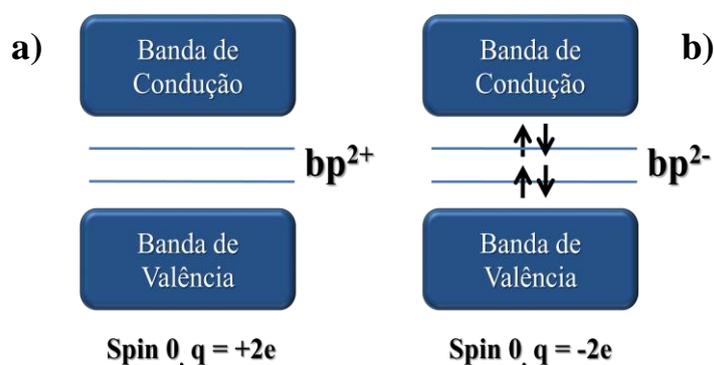


Figura 10. Configuração características dos bipólarons a) positivo e b) negativo nas bandas de energia.

Outro exemplo de defeito formado num polímero conjugado é o éxciton, que ocorre a partir de alguma forma de excitação na cadeia, criando um par elétron-buraco na cadeia de forte interação coulombiana [60, 61]. Os éxcitons podem ser criados a partir da interação entre um pólaron positivo e um polaron negativo, cuja configuração dos estados de energia pode acomodar dois elétrons [60, 61]. Duas configurações são possíveis para os estados ocupados por elétrons, o éxciton singlete e éxciton tripleto, como mostrado na figura 11.



Figura 11. Configuração características das bandas de energia dos éxcitons.

2.2 Filmes de Langmuir e Langmuir-Schaefer

O desempenho de dispositivos eletrônicos orgânicos com base em polímeros condutores (π -conjugados), como por exemplo, no transporte e mobilidade de portadores de carga, é influenciado pela orientação das moléculas e pela morfologia de agregação molecular do polímero. Dentro desse contexto, as técnicas de Langmuir, LB e LS, se destacam, pois proporcionam maior organização a nível molecular e controle na espessura e uniformidade do filme fino [63, 64, 65].

Para fabricação dos filmes finos é utilizada uma cuba de Langmuir (Figura 12), que é composta basicamente por uma cuba de teflon, onde no seu interior é preenchido com uma subfase líquida, duas barreiras (também feitas de teflon) móveis para a compressão simétrica do filme [66, 67]. A cuba também é equipada com um sensor de pressão superficial, detecção de posição das barreiras e um braço mecânico empregado na transferência do filme para um substrato sólido (*dipper*) onde é possível controlar a velocidade da deposição vertical [66, 67].

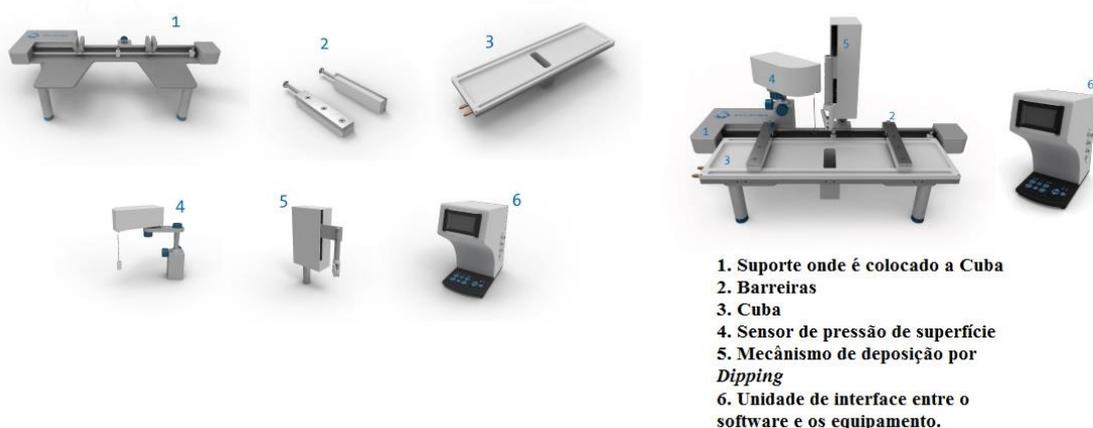


Figura 12. Cuba de Langmuir. Adaptado de [68].

Os filmes de Langmuir são filmes monomoleculares obtidos espalhando-se uma pequena quantidade de um material constituído de moléculas anfifílicas sobre uma superfície líquida [66, 67]. As moléculas anfifílicas apresentam partes hidrofílicas e hidrofóbicas. A parte hidrofílica (cabeça) é responsável pelo espalhamento enquanto a parte hidrofóbica (cauda) é responsável pela flotação do material [66, 67]. O material espalhado, tal como um ácido graxo, um polímero ou outros, é inicialmente dissolvido num solvente volátil, que se evapora após a solução ser espalhada sobre a água [66, 67, 69]. Quando a camada monomolecular é comprimida através de barreiras móveis, as moléculas se orientam com as partes hidrofóbicas se levantando da superfície, gerando um filme altamente organizado no estado condensado [66, 67]. A figura 13 representa a organização de um filme de Langmuir.

Os filmes de Langmuir são usados em diversas aplicações em dispositivos na eletrônica orgânica, como: sensores, biossensores, células solares e transistores de efeito de campo [70, 71, 72, 73].

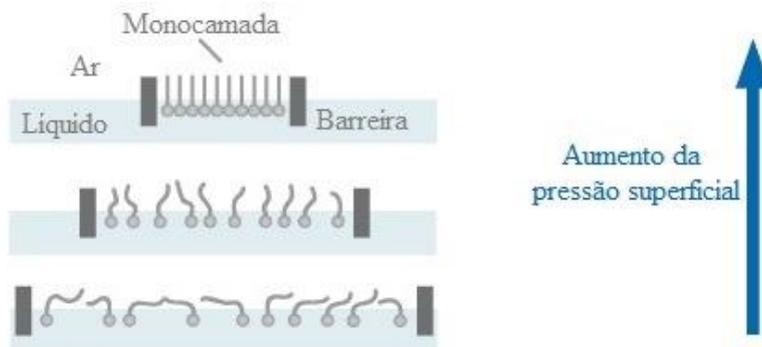


Figura 13. Representação esquemática da organização de um filme de Langmuir. Adaptado de [68].

Com a compressão do filme, as fases do filme de Langmuir podem ser caracterizadas através de isotermas de pressão de superfície *versus* área molecular média, também conhecidas como isotermas π -A [66, 67]. Esta isoterma está ilustrada na Figura 14, onde está à isoterma π -A para o ácido esteárico, pois esta é considerada uma molécula ideal por apresentar um caráter hidrofílico bastante definido, com uma “cabeça” hidrofílica e uma “cauda” hidrofóbica [66, 67]. Durante a compressão do filme, é possível caracterizar três fases distintas do filme: fase gasosa, na qual não existe interação entre as moléculas; fase líquida, em que as moléculas começam interagir entre si; e a fase sólida (condensada), com as moléculas dispostas em um arranjo regular formando um filme de espessura monomolecular [66, 67]. Quando o filme é comprimido além da fase sólida, as moléculas podem agrupar-se desordenadamente umas sobre as outras provocando o colapso do filme, assim perdendo a forma monomolecular [66, 67].

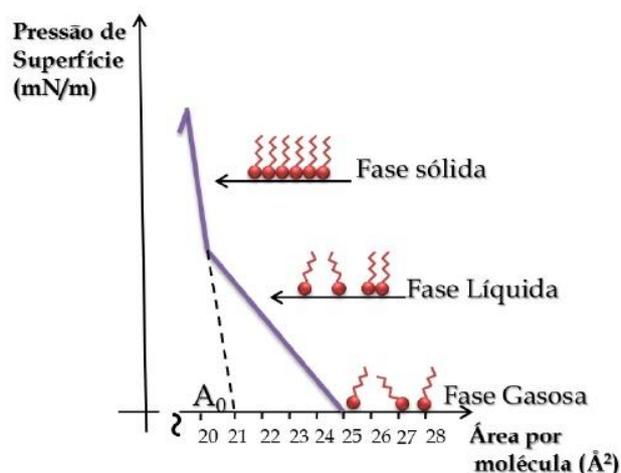


Figura 14. Isoterma de pressão de ácido esteárico em água pura. Retirado de [48].

A deposição sucessiva de monocamadas de um filme de Langmuir sobre um mesmo substrato sólido pode ser realizada através das técnicas LB e LS. Na técnica de LB, o filme é transferido sobre o substrato por imersão e elevação vertical, enquanto na técnica LS a deposição é feita pelo contato horizontal do substrato com a monocamada [74]. Para garantir melhor deposição, o substrato é aproximado lentamente da interface com o filme de Langmuir estabilizado [74]. Em seguida, eleva-se o substrato também lentamente, e com esta técnica, a parte hidrofóbica da molécula fica em contato com o substrato [74]. As figuras 15 e 16 apresentam a técnica LS de deposição e um filme LS de várias camadas, respectivamente. A técnica LS oferece a capacidade de controlar a arquitetura molecular e a espessura do filme, assim tornando-se uma técnica importante para a fabricação de dispositivos orgânicos de qualidade [75].

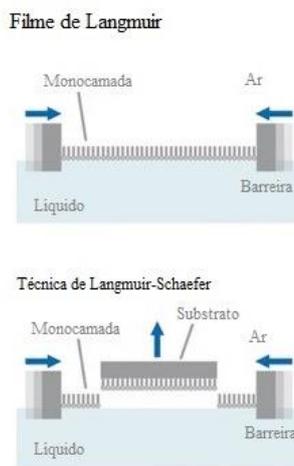


Figura 15. Representação esquemática da técnica de deposição LS. Adaptado de [76].

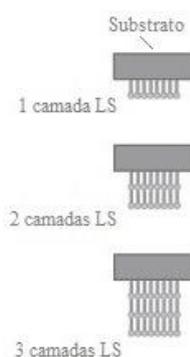


Figura 16. Representação esquemática de um filme LS com várias camadas. Adaptado de [77].

Para a obtenção de filmes ultrafinos, a técnica LB é amplamente utilizada [78]. No entanto no caso de alguns polímeros condutores, a deposição de filmes LB uniformes torna-se um problema de grande dificuldade devido à rigidez do filme fino na subfase aquosa, o que ocasiona em uma deposição de má qualidade das monocamadas do filme em substratos sólidos [78, 79]. Uma alternativa para este problema seria o uso da técnica LS, pois, além de permitir uma melhor transferência, permite também uma transferência mais rápida das monocamadas do filme para o substrato sólido [79].

Visando esta questão da rigidez dos filmes finos, estudos realizados por Arslanov com P3AT régio-regulares puros na forma de filmes finos por técnicas LB e LS mostraram que os P3AT puros não apresentam uma boa deposição em substratos sólidos via LB devido à alta rigidez dos filmes de Langmuir, já para a técnica de LS a deposição foi viável [80]. Como a maioria dos sistemas conjugados, os politiofenos possuem baixa solubilidade devido à forte interação π - π *stacking* entre os anéis aromáticos [80]. Uma forma de resolução deste problema encontrada por Arslanov foi utilizar o ácido esteárico (do inglês, *stearic acid* - SA) a fim de enfraquecer as interações entre cadeias responsáveis pela agregação de macromoléculas sobre a superfície líquida e o espalhamento incompleto do composto para formar uma monocamada [80]. Os estudos realizados com isotermas de compressão entre os filmes puros e mistos sugeriram que quanto maior a homogeneidade estrutural das cadeias do politiofeno melhor é a deposição nos substratos e maior é a compatibilidade do P3AT régio-regular com o SA [80]. A comparação entre as isotermas dos filmes puros e mistos no caso de filmes LS mostraram que com a adição do SA as moléculas têm um grau mais elevado de orientação e maiores comprimentos de conjugação, resultando em um aumento na condutividade lateral do politiofeno [80]. Então, a maior compatibilidade entre o P3AT e SA resulta num aumento da

condutividade elétrica de filmes finos que consistem destes componentes [80]. Assim, o uso do SA melhora a atividade de superfície do P3AT e gera monocamadas mais estáveis, e a incorporação de grupos ésteres na cadeia lateral de politiofeno aumenta a estabilidade das monocamadas em comparação com o P3AT puro [80]. Então, a fabricação de filmes LS mistos entre P3AT e o SA torna-se uma alternativa na fabricação de dispositivos, buscando uma melhor qualidade, uniformidade e morfologia nos filmes finos, além do aumento na condutividade elétrica [80].

2.3 Contatos e efeitos de interface nos dispositivos tipo diodo Schottky

O diodo Schottky é um dispositivo que possui como estrutura uma camada ativa semicondutora entre dois eletrodos de função trabalho diferente [56, 57]. Através do contato físico entre o semicondutor e os eletrodos ocorre a formação de contatos retificadores ou ôhmicos [56, 57]. Um contato Schottky ou diodo Schottky é formado quando um contato retificador é formado entre um metal e um semicondutor. No contato ôhmico, a função trabalho do semicondutor é igual a do metal [56, 57]. Já no contato retificador ocorre a formação de uma barreira energética de injeção de portadores de carga (barreira Schottky), que é responsável pelo controle da condução de corrente no dispositivo [56, 57].

2.3.1 Interface metal/semicondutor

Um contato elétrico é geralmente referido como um contato entre um metal e um material não metálico, que pode ser isolante ou semicondutor, e sua função é permitir ou bloquear a injeção de portadores de carga [56, 57, 81]. O contato metal-semicondutor orgânico é tratado de maneira semelhante ao contato metal-semicondutor inorgânico [81]. O tipo de contato formado pela junção metal-semicondutor é entendido pelas características dos materiais que constituem o contato, no metal destaca-se as seguintes características: a função trabalho (Φ_m) do metal que é dada pela diferença entre o nível de vácuo e o nível de Fermi (E_{fm}) do mesmo [56, 57, 81]. Para o semicondutor destaca-se: a energia da *band gap* (E_g), a diferença (V_n) entre a BC e o nível de Fermi do semicondutor (E_{fs}), a afinidade eletrônica (χ_s) definida pela diferença entre o nível de vácuo e o limite mínimo da BC, e a função trabalho do semicondutor (Φ_s) que é dada pela diferença entre o nível de vácuo e o nível de Fermi do semicondutor [56, 57, 81]. O contato é considerado ideal, quando não possui imperfeições na estrutura geométrica e imperfeições químicas na superfície [81].

O contato será ôhmico entre um metal e um semiconductor tipo-n quando $\Phi_m < \Phi_s$, e no caso de um semiconductor tipo-p, o contato ôhmico será formado com um metal quando $\Phi_m > \Phi_s$ [56, 57, 81]. O contato ôhmico entre um metal e um semiconductor é definido como uma resistência desprezível comparada com a resistência do volume do semiconductor [81]. Este tipo de contato é satisfatório quando não influencia o desempenho do dispositivo e a corrente deve fluir facilmente para dentro e para fora do semiconductor [81]. Isto implica que a densidade de portadores livres na interface é muito maior que no volume do semiconductor, então o contato atua como um reservatório de portadores de cargas [81].

Em geral, a condução é ôhmica em baixos campos se o metal não injeta portadores, e torna-se não-ôhmica quando há injeção de portadores dos eletrodos ou quando o efeito de carga espacial se torna dominante [57, 81]. No contato ôhmico não se forma barreira Schottky devido à proximidade das funções trabalho do metal e do semiconductor [57, 81]. A barreira Schottky é do tipo retificadora e surge devido à diferença das funções trabalho do metal e do semiconductor [56, 57, 81]. Metais com $\Phi_m > \Phi_s$ formam um contato retificador com um semiconductor tipo-n, e quando $\Phi_m < \Phi_s$, o metal forma um contato retificador com um semiconductor tipo-p [56, 57, 81].

Nesse trabalho é utilizado o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) que é um semiconductor orgânico tipo-p, portanto o diagrama das bandas de energia de um semiconductor tipo-p em contato com um metal é mostrado na figura 17, sendo que na figura 17.a retrata-se as bandas antes do contato e na figura 17.b após o contato, quando houve o rearranjo das cargas através de difusão e o equilíbrio térmico. Após o equilíbrio, os níveis de Fermi do metal e do semiconductor se alinham causando distorções nas bandas de valência e condução do semiconductor [56, 57, 81].

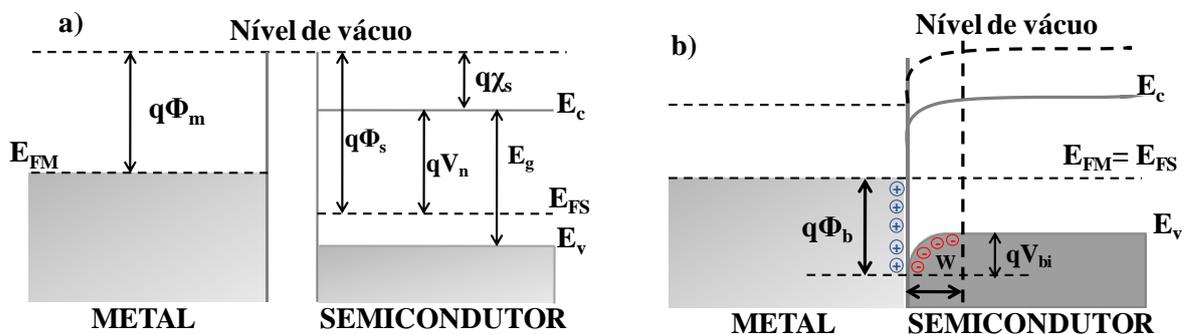


Figura 17. Diagramas de bandas para um semiconductor tipo-p a) antes e b) após o contato entre metal e semiconductor.

No caso da barreira Schottky para um semiconductor tipo-n ou tipo-p forma-se uma região denominada região de depleção, representada pela distância W , que se comporta como uma região de carga espacial [56, 57, 81]. Em um semiconductor tipo-p, devido à presença de cargas negativas dos aceitadores ionizados esta constitui uma barreira para buracos [56, 57, 81]. Com o contato semiconductor/metalo, a altura da barreira Schottky ($q\Phi_b$) é definida como a diferença entre o nível da energia da banda de condução no semiconductor e o nível de Fermi do metal [56, 57, 81]. Em um semiconductor tipo-n, a altura da barreira é dada por

$$q\Phi_b = e\Phi_m - e\chi_s \quad (1)$$

e no semiconductor tipo-p, é dada por

$$q\Phi_b = E_g - q(\Phi_m - \chi_s) \quad (2)$$

Na região da depleção, devido à diferença no acúmulo de portadores no metal (elétrons) e no semiconductor (buracos), forma-se uma barreira de potencial elétrico interno, que é denominado potencial de *built-in* (V_{bi}) [56, 57]. Essa barreira de potencial elétrico interno é a qual os portadores de carga do semiconductor devem superar para alcançar o metal [56, 57]. Sem a aplicação de campo externo, a barreira é definida por

$$V_{bi} = V_n - \Phi_m = \Phi_s - \Phi_m \quad (3)$$

Com a aplicação de uma voltagem externa, o aumento da polarização direta causa uma diminuição na região de depleção, e com o aumento da polarização reversa, os portadores de carga se afastam da interface metal/semiconductor, assim aumentando a região de depleção [56, 57]. A largura da região de depleção pode ser calculada por

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s}{qN_A}} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{q} \right) \quad (4)$$

sendo ε_s a constante dielétrica do semiconductor, N_A a densidade de portadores e V a voltagem externa aplicada [56, 57].

2.3.2 Injeção de portadores de cargas pelos contatos

No contato ôhmico, devido à proximidade entre a função trabalho do semiconductor e a do metal, não há barreira para injeção de portadores de carga [57, 81]. Assim o contato é

definido como sem barreira de potencial e a relação entre a corrente e a voltagem é linear. Esta relação pode ser usada para descrever os mecanismos de condução em semicondutores livres de armadilhas e com um único portador móvel [57, 81]. Quando o campo elétrico devido aos portadores é dominante em relação ao campo aplicado pela polarização, a relação entre a corrente e a voltagem não é linear e torna-se quadrática ($I \propto V^2$), assim a corrente é limitada pela carga espacial (*space charge limited current* - SCLC) [57, 81].

No caso em que o diodo possui contatos com baixa barreira de potencial e alta mobilidade, a injeção é controlada somente pela emissão termiônica [57, 81]. Quando uma polarização direta é aplicada no diodo Schottky, os elétrons do semiconductor possuem energia térmica (kT) maior que o potencial da barreira energética, assim superando a barreira e aumentando o fluxo de elétrons para o metal [57, 81]. A quantidade de elétrons que fluem do metal para o semiconductor é menor, pois a barreira “vista” pelos elétrons no metal permanece inalterada [57, 81].

Em altos campos elétricos, a função trabalho para a emissão termiônica é reduzida e abaixa a altura efetiva da barreira de energia [82]. Este fenômeno é conhecido como abaixamento da barreira de energia pela força carga-imagem, representado na figura 18 [82]. Quando um elétron está a uma distância x de um metal, uma carga positiva será induzida na superfície do metal [82]. A força de atração entre o elétron e a carga positiva induzida é equivalente à força existe entre o elétron e uma carga igual, positiva, localizada na posição $-x$ [82]. Esta carga é referida como a carga-imagem e a força atrativa para fora do metal é chamada força-imagem [82].

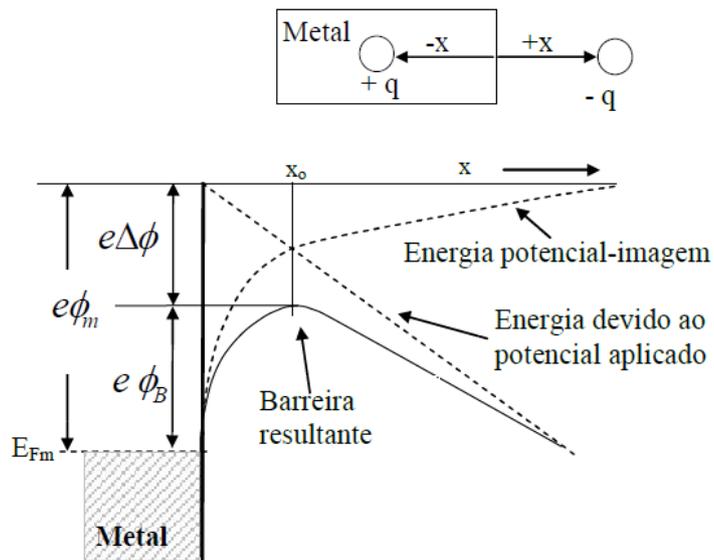


Figura 18. Abaixamento da barreira de energia na interface metal-semicondutor pela força da carga-imagem. Adaptado de [82].

A presença de uma camada transportadora de elétrons em dispositivos, como no diodo Schottky, é um fator a ser considerado na diminuição do efeito de carga-imagem [82, 83, 84]. As alturas das barreiras para injeções de portadores nos contatos são calculadas a partir da função trabalho do eletrodo e dos níveis energéticos do polímero [82, 83, 84]. Portanto uma fina camada transportadora de elétrons entre o cátodo e o polímero, pode causar aumento no valor de x_0 (ponto de inflexão onde ocorre a superposição dos efeitos de carga-imagem e campo elétrico) tendo como consequência a diminuição da barreira de injeção [82, 83, 84].

Neste tipo de caso, o modelo de Conwell e Arkhipov é utilizado para calcular a altura barreira de injeção entre o polímero e o eletrodo [82, 83, 84]. O transporte de carga ocorre em estados localizados com uma distribuição gaussiana ($g(E)$) de estados (DOS) com variância σ , o qual está centrado em torno de uma energia E [82, 83, 84]. O evento inicial é a injeção de portadores nível de Fermi do eletrodo, com uma energia Φ_b abaixo do centro de DOS, para estados localizados a uma distância x_0 da interface [82, 83, 84]. Portanto, potencial eletrostático do portador a uma distância x do eletrodo é dado pela superposição de i) potencial carga-imagem, ii) potencial externo aplicado e iii) um sítio de energia E , que dado pela equação 5 [82, 83, 84].

$$U(x, E) = \Phi_b - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - eF_0 x + E \quad (5)$$

Sendo que F_0 é a intensidade do campo externo, e a carga elementar, ϵ a constante dielétrica do material polimérico e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo [82, 83, 84].

Considerando, então, x_0 como a distância a partir da interface até um determinado estado localizado no interior do polímero, a densidade de corrente de injeção no processo via *hopping* fica definida pela equação 6 [82, 83, 84].

$$J = ev_0 \int_0^x dx_0 \exp(-2\gamma x_0) w_{esc}(x_0) \int_{-\infty}^{\infty} dE' Bol(E') g[U_0(x) - E'] \quad (6)$$

Onde a é o menor valor de x_0 , w_{esc} é a probabilidade de um portador evitar a recombinação na superfície, v_0 é a frequência de escape do portador localizado e γ é o inverso do comprimento de localização do portador [82, 83, 84]. A função $Bol(E)$ é definida por

$$Bol(E) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \rightarrow E > 0 \\ 1 \rightarrow E < 0 \end{cases} \quad (7)$$

U_0 é descrito como energia potencial eletrostática a uma distância x do eletrodo [82, 83, 84].

$$U_0 = \Phi_b - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - eF_0 x \quad (8)$$

Para determinar w_{esc} é usada a equação unidimensional de Fokker-Planck para a densidade de portador $p(x)$ sob a ação do potencial $U(x)$ [82, 83, 84]

$$\frac{d}{dx} \left[-\frac{\mu(x)p(x)}{e} \frac{dU(x)}{dx} - eD \frac{dp(x)}{dx} \right] = e\delta(x - x_0) \quad (9)$$

onde μ e D são, respectivamente, a mobilidade e o coeficiente de difusão do portador e δ é a função de Dirac [82, 83, 84]. A mobilidade está relacionada ao coeficiente de difusão D pela relação de Einstein

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT} \quad (10)$$

A partir de um processo de cálculos e substituições, com $p(x = a) = 0$ como condição de contorno, nas equações acima se obtém a seguinte equação 11 para a densidade de corrente injetada [82, 83, 84]

$$J = ev_0 \left\{ \int_a^\infty dx \exp \left[-\frac{e}{kT} \left(F_0 x + \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \right) \right] \right\}^{-1} \times \int_a^\infty dx_0 \exp(-2\gamma x_0) \int_a^{x_0} \int_a^\infty dx \exp \left[-\frac{e}{kT} \left(F_0 x + \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \right) \right] \int_{-\infty}^\infty dE' \text{Bol}(E') g[U_0(x) - E'] \quad (11)$$

2.4 Espectroscopia de impedância

A impedância é uma grandeza física representada por Z^* , e do mesmo modo que uma combinação de resistores em série e em paralelo pode ser representada por um único resistor equivalente, um circuito constituído de uma combinação arbitrária de resistores, indutores e capacitores podem ser representados por uma impedância total Z^* [85, 86]. Quando se aplica corrente alternada em uma amostra, a noção de resistência da amostra não é só um parâmetro que usualmente se atribui a resistores em medidas de corrente contínua, pois capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada [85, 86]. A impedância é representada por um número complexo e seu módulo tem unidade de medida igual à da resistência elétrica para corrente contínua, o Ohm (Ω) [85, 86].

A impedância é uma grandeza complexa que pode ser representada em um plano, em coordenadas retangulares ou polares onde, na abscissa, tem-se a parte real (Z') e na ordenada tem-se a parte imaginária (Z'') de Z^* . Na figura 19 é apresentado o diagrama de Argand-Gauss, ou plano complexo $Z^* = Z' - jZ''$ [85].

Na forma polar a impedância se relaciona com o ângulo de fase θ segundo $Z^* = |Z^*| e^{j\theta}$ que pode ser convertida para a forma retangular utilizando a relação de Euler: $e^{j\theta} = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta)$. É importante ressaltar que esta representação paramétrica permite analisar pontualmente a impedância que, portanto, pode ser estudada como uma função invariante no tempo [85, 86].

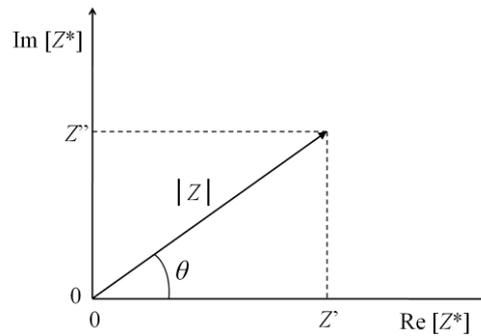


Figura 19. Impedância Z^* plotada como um vetor planar usando coordenadas retangulares e polares. Retirado de [85].

A espectroscopia de impedância convencional consiste na medida de Z^* sobre uma ampla faixa de frequências [85, 86]. A figura 20 apresenta os espectros de impedância, diagrama de Argand-Gauss ($-Z''$ vs. Z') e Z^* vs. frequência (f). É a partir do gráfico resultante $Z' vs. f$ que se obtêm informações pertinentes ao material em si, tal como a condutividade, e pertinentes a uma interface material e o eletrodo, tais como injeção e acumulação de carga [85, 86]. A resistência do material ou da interface pode ser determinada através do gráfico de $Z' vs. f$, onde em determinadas intervalos de frequências a resistência apresenta valor constante. Esses intervalos onde a resistência tem valor constante também são conhecidos por *plateau*, e estão circuladas em vermelho na figura 20.b.

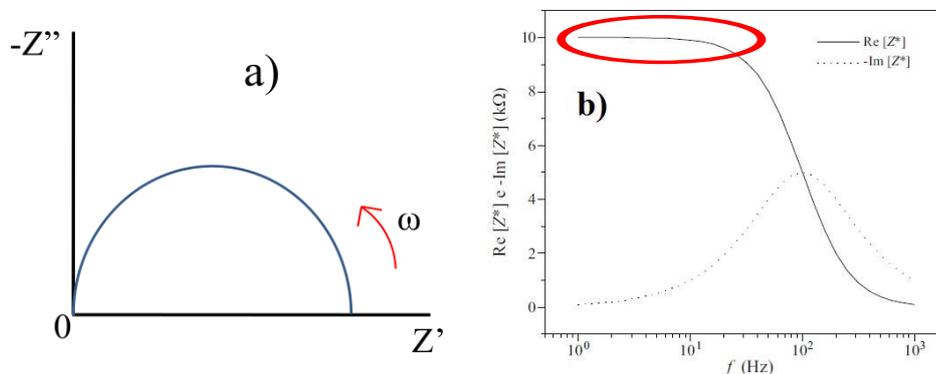


Figura 20. Representação dos espectros de impedância a) $-Z''$ vs. Z' e b) Z^* vs. f . Adaptado de [85, 86].

De um modo geral, para o estudo do comportamento da impedância complexa em dispositivos é útil fazer uso de modelos baseados em circuitos equivalentes para entender as propriedades elétricas da amostra [87]. Essa é a maneira simples de descrever as características de uma estrutura contendo uma camada ativa entre dois eletrodos, fazendo uso de associações de elementos no circuito. Capacitores e resistores associados de diversas maneiras têm sido usados como sistemas equivalentes na descrição do comportamento de condução e armazenamento de cargas em materiais não condutores [85, 86, 87, 88, 89].

Resistores são usualmente utilizados para representar a resistência de um dado material, ou resistência da interface entre dois materiais à passagem de corrente. Capacitores, por sua vez, são utilizados para representar o acúmulo de carga nas interfaces, definindo assim tempos de relaxação característicos das estruturas estudadas. Entretanto, muitos podem ser os circuitos equivalentes para representar a impedância complexa de um dado sistema. Porém, um circuito específico é considerado para proporcionar um bom modelo e a consistência dos elementos escolhidos com os processos físicos envolvidos devem ser sempre levados em consideração [86, 87, 88, 89].

Os modelos teóricos de impedância serão propostos utilizando-se circuitos elétricos equivalentes constituídos de resistores e capacitores associados [86, 87, 90, 91]. A impedância complexa de um circuito elétrico contendo em um resistor em paralelo com um capacitor em paralelo será de acordo com a equação 12. O tempo de relaxação característico é $\tau = RC$ e $\omega = 2\pi f$. O espectro de impedância terá a forma apresentada na Figura 21.

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} j = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega\tau)^2} j \quad (12)$$

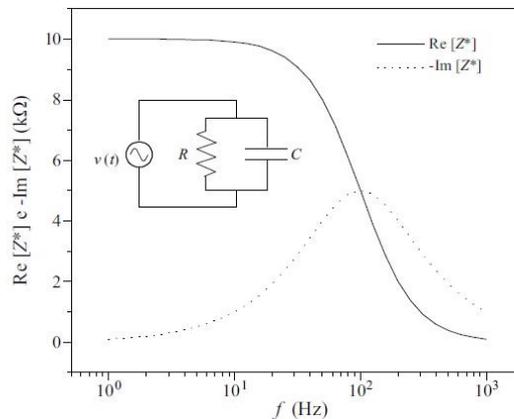


Figura 21. Espectro de impedância para um capacitor e um resistor em paralelo e circuito elétrico equivalente. Adaptado de [86].

Suponhamos agora um resistor (R_2) ligado em série com uma associação de outro resistor (R_1) em paralelo com um capacitor o resultado a impedância complexa do circuito será dada pela equação 13. O tempo de relaxação característico é $\tau = R_1C$ e $\omega = 2\pi f$. O espectro de impedância terá a forma mostrada na Figura 22.

$$Z^* = R_2 + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C)^2} - \frac{\omega R_1^2 C}{1 + (\omega R_1 C)^2} j = R_2 + \frac{R_1}{1 + (\omega \tau)^2} - \frac{\omega R_1^2 C}{1 + (\omega \tau)^2} j \quad (13)$$

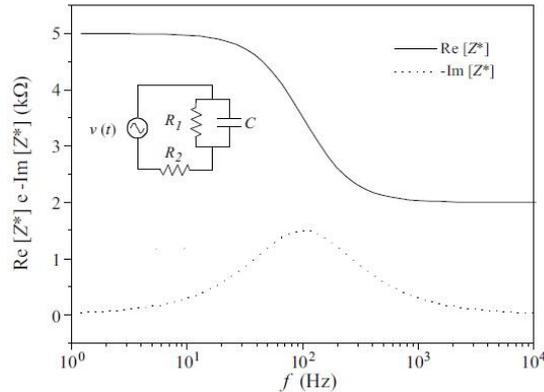


Figura 22. Espectro de impedância para um resistor em série com uma associação de um resistor em paralelo com um capacitor. Adaptado de [86].

Entretanto, esses modelos podem não ser satisfatórios no ajuste de curvas de impedância experimentais quando se tem uma distribuição de tempos de relaxação característicos. Se o dispositivo apresentar um único tempo de relaxação (comportamento de Debye), o espectro de impedância poderá ser ajustado através do modelo de Debye [92] que é dado pela equação 14.

$$Z^* = \frac{R}{1 + (j\omega \tau)} \quad (14)$$

A respostas de alguns dispositivos podem apresentar uma distribuição dos tempos de relaxação, então torna-se necessário o uso de modelos que utilizam parâmetros (α e β) que simulam analiticamente esta distribuição de tempos de relaxação dielétrica em substituição ao de um único tempo de relaxação τ , com $0 \leq \alpha \leq 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$. Quando o espectro de $-Z''$ vs Z' apresenta uma assimetria, o modelo de Havriliak-Negami (HN) [93] pode ser utilizado. O modelo de HN é descrito pela equação 15.

$$Z^* = \frac{R}{[1 + (j\omega \tau)^\alpha]^\beta} \quad (15)$$

Se $\alpha=1$ o modelo de HN é reduzido para o modelo de Cole-Davidson (equação 16) [93]

$$Z^* = \frac{R}{[1 + (j\omega\tau)]^\beta} \quad (16)$$

e quando $\beta=1$ o modelo de HN se reduz ao modelo de Cole-Cole (equação 17) [91, 93].

$$Z^* = \frac{R}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (17)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O materiais utilizados para a fabricação e caracterização dos dispositivos foram o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), derivado alquilado régio-regular do politiofeno, e o SA. A estrutura do P3HT é apresentada na figura 23 e do SA na figura 24, respectivamente. O polímero utilizado para a fabricação dos filmes foi adquirido comercialmente pela Sigma-Aldrich, e possui uma régio-regularidade $\geq 90\%$. A massa molar do P3HT e do SA são 166 e 284,5 g/mol, respectivamente.

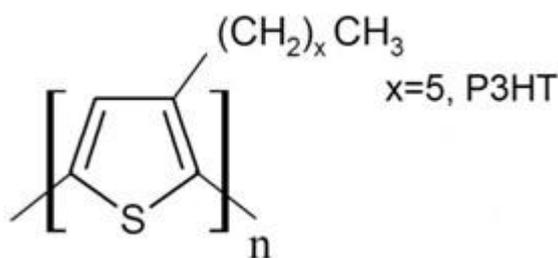


Figura 23. Fórmula estrutural condensada do P3HT.



Figura 24. Estrutura química do ácido esteárico.

3.2 Preparação dos eletrodos

Os eletrodos dos dispositivos foram confeccionados através da técnica de evaporação térmica a vapor (PVD) em vácuo [94]. Tal técnica consiste em colocar o material que será evaporado em um cadinho metálico ou em um filamento de tungstênio por onde circulará uma corrente elétrica [94]. O substrato que receberá o material evaporado é posicionado acima do cadinho ou filamento contendo o material, ao lado do controlador de espessura (balança de quartzo) [94]. O processo é facilitado pelo alto vácuo (10^{-6} Torr) no interior da campânula

onde é realizado todo o processo. Um obturador (*shutter*) é aberto quando a taxa de evaporação atinge um determinado valor indicando deposição do material [94].

Os eletrodos inferiores dos dispositivos foram evaporados em lâminas de vidro (BK7). Antes da evaporação, as lâminas de vidro passaram por um processo de limpeza na acetona e no álcool isopropílico, onde foram aquecidos durante 15 minutos, a uma temperatura de 56°C para a acetona e 85 ° C no álcool isopropílico, respectivamente. Os substratos de vidro possuem dimensões de 2x1 cm.

Exceto para os eletrodos de ITO (*indium-tin oxide*, óxido de índio dopado com estanho) que foram obtidos comercialmente da Delta Technology, para evaporação dos eletrodos metálicos foi utilizado uma evaporadora Edwards (Auto 306 Evaporation System) (figura 25). A quantidade de material evaporado registrada pela balança de quartzo foi de aproximadamente 50 nm de ouro (Au) e 80 nm de alumínio (Al) nos eletrodos inferiores, respectivamente. A figura 26 representa esquematicamente os eletrodos inferiores após a evaporação nas laminas de vidro. Após a deposição dos filmes finos, foram confeccionados os eletrodos superiores utilizando máscaras de sombra, onde foram evaporados aproximadamente 80 nm de Au e 80 nm de Al, respectivamente. Na evaporação dos eletrodos superiores, o Au e o Al foram evaporados a uma taxa de 0,5 e 0,8 nm/s, respectivamente. O dispositivo fica com uma estrutura final do tipo eletrodo/filme fino/electrodo como mostrado na figura 27.



Figura 25. Evaporadora Edwards (Auto 306 Evaporation System) utilizada para evaporar os eletrodos metálicos. Retirado de [95].

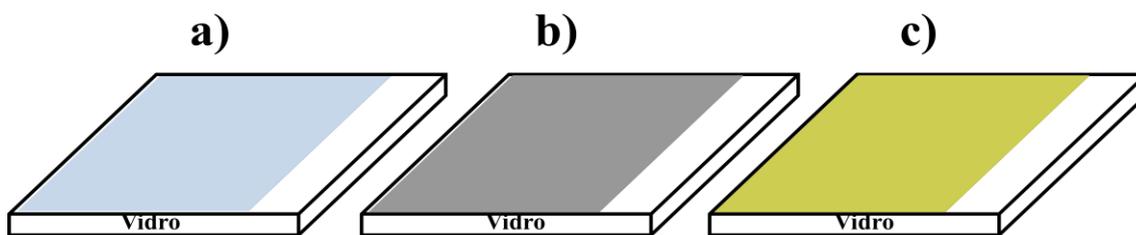


Figura 26. Representação esquemática dos eletrodos inferiores a) ITO, b) Al e c) Au.

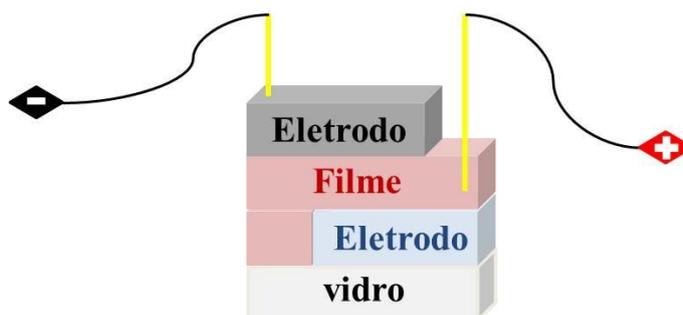


Figura 27. Representação simbólica de um dispositivo tipo sanduiche eletrodo/filme fino/eletrodo.

3.3 Fabricação dos filmes Langmuir-Schaefer

Os filmes de Langmuir e LS foram fabricados utilizando um cuba de Langmuir KSV modelo 5000 (figura 28). O primeiro procedimento para a fabricação dos filmes é a limpeza da cuba e das barreiras de compressão, utilizando clorofórmio para evitar contaminação da subfase. Por conseguinte, é despejada a subfase líquida sobre a cuba, que nesse trabalho foi aproximadamente 1350 mL de água ultrapura. A água é obtida a partir do sistema de purificação de água da Millipore, com resistividade de 18,2 MΩ. Com o término dos procedimentos anteriores, é iniciada a fabricação dos filmes a partir do o processo de espalhamento da solução.



Figura 28. Cuba de Langmuir KSV modelo 5000 utilizada para fabricação dos filmes LS.

As soluções foram feitas utilizando P3HT e também misturando ácido esteárico ao politiofeno, em clorofórmio. Para a fabricação dos filmes de P3HT puros (P3HT-P), a concentração da solução foi de 0,2 mg/mL. Já para os filmes mistos (P3HT-SA), as soluções foram feitas misturando SA ao P3HT, sendo 57% mol de P3HT e 43% de SA com uma razão 2:1 mM (SA: P3AT), resultando numa concentração de 0,38 mg/mL. A razão escolhida entre P3HT e SA foi devido a estudos anteriores realizado pelo grupo (Laboratório de Optoeletrônica e Filmes Finos – UNESP/FCT), onde a razão apresentou melhor ponto ótimo entre qualidade de deposição e boa resposta elétrica a medidas de corrente contínua em relação a outras razões entre P3HT e SA [48].

Para uma maior qualidade nos filmes fabricados, os parâmetros de controle são fornecidos no software da cuba KSV. Os parâmetros são: o volume da subfase, a concentração da solução, o volume a ser espalhado da solução, a massa molecular do material a ser depositado. A concentração usada é considerada utilizando a massa de ácido esteárico somada à massa do polímero, e utilizando o volume total da solução. E para o valor da massa molecular fornecida ao software da cuba, é feita uma média levando em consideração a massa do polímero e do ácido, e a porcentagem dos mesmos.

Assim, as soluções foram espalhadas na subfase com auxílio de uma microseringa de 250 μ L. Após o espalhamento, é necessário um tempo de espera de 15 minutos, para que ocorresse a evaporação do clorofórmio, e assim iniciar a compressão das barreiras móveis. Através da isoterma de pressão do filme presente na subfase, é realizada uma análise de pressão para a escolha da pressão de deposição. No caso, a pressão de deposição equivale ao ponto onde o filme está na fase condensada com espessura monomolecular. As deposições das camadas dos filmes finos nos substratos foram realizadas a pressão de superfície constante,

sendo 20 mN/m para os filmes de P3HT-P e 30 mN/m para os filmes de P3HT-SA, respectivamente. De forma simétrica, as monocamadas foram comprimidas pelas barreiras com uma velocidade de 10 mm/min. Nos substratos de ITO, Al e Au foram depositadas 35 camadas. Para os dispositivos tipo Au/filme fino/Au foram depositadas 50 camadas no eletrodo inferior de Au.

As espessuras dos filmes puros e mistos, depositados em diferentes substratos, foram determinadas através de um perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150, no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos na USP, sob a responsabilidade da Dra. Debora Terezia Balogh. Para a realização dessas medidas, os filmes foram previamente riscados com o auxílio de uma ponta de alumínio formando um degrau entre o substrato limpo e o filme.

3.3 Caracterização óptica no UV-Visível

Uma forma de caracterização óptica de filmes finos é através da medida de absorção de radiação da amostra nas regiões ultravioleta (UV) e visível (Vis) do espectro eletromagnético, sendo as regiões entre 190 a 800 nm [96]. Nessas regiões de absorção, as moléculas sofrem transições eletrônicas que são responsáveis pela cor da matéria [97].

As transições estão relacionadas ao comprimento de onda (λ) de absorção, enquanto a intensidade é dependente da probabilidade da transição ocorrer quando o sistema eletrônico e a radiação interagem [96, 97]. Os elétrons em uma molécula envolvidos nas transições são elétrons emparelhados não-ligantes (elétrons n), tais como em N, O, S e halogênios, e os elétrons em orbitais π , em ligações dupla ou tripla [96, 97]. Estes são os elétrons mais facilmente excitados e são responsáveis pela maioria dos espectros eletrônicos nas regiões UV e visível [96, 97].

As moléculas que contêm elétrons π ou elétrons não-ligantes podem absorver a energia sob a forma de luz ultravioleta ou visível para excitar estes elétrons a orbitais anti-ligantes não ocupados, que correspondem ao nível de energia do estado excitado (orbitais σ^* ou π^*) [96, 97]. Portanto, a absorção da radiação resulta em uma transição eletrônica para um orbital anti-ligante. As transições mais comuns são dos orbitais π ou n para orbitais π^* , e estes são representados por transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ [96, 97].

Para a caracterização UV-Vis dos filmes finos, depositados em substratos de vidro hidrofóbico, através da espectroscopia de absorção óptica UV-Vis foi utilizado um espectrofotômetro VarianCary 100 (figura 29). O espectrofotômetro é basicamente constituído de uma lâmpada que produz diferentes comprimentos de onda (190 a 1100 nm),

um seletor (rede de difração) que seleciona os comprimentos de onda, o porta-amostra e um detector para determinar a intensidade com que a amostra é atravessada, para os diferentes comprimentos de onda da luz incididos, fornecendo, por comprimento de onda, a absorção da luz. Essas medidas se deram da incidência de luz na faixa de 400 a 800 nm. Os resultados são apresentados em forma de absorbância unitária.



Figura 29. Espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis utilizado para medidas de absorbância.

3.4 Medidas de microscopia de força atômica

As caracterizações topográficas das superfícies dos finos nos eletrodos foram realizadas através de medidas de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), com o intuito de analisar a rugosidade e presença de defeitos e aglomerados nos filmes. A técnica consiste em obter imagens de topologia por meio da medida da força de interação entre uma ponta e a superfície. As caracterizações dos filmes foram realizadas em uma área de 30x30 μm nos eletrodos, utilizando o microscópio Nanosurf (figura 30), modelo EasyScan 2, ponta de silício acoplada a um cantilever e modo de operação contato. As imagens topográficas obtidas foram tratadas e analisadas utilizando o software Gwyddion 2.34.



Figura 30. Microscópio de força atômica Nanosurf, modelo EasyScan 2.

3.5 Caracterização elétrica DC e AC

As caracterizações elétricas de corrente contínua (do inglês, *direct current* - dc) foram efetuadas em uma fonte Keithley modelo 238 (figura 31). Os dispositivos foram submetidos a medidas de corrente *versus* tensão (I vs. V). Com a variação da tensão da fonte de -10 a 10 V, em passos de 0,1 V e com intervalo de espera entre as medidas de 100 ms, a fonte fornece a corrente registrada para os vários valores de tensões. As caracterizações elétricas de corrente alternada (do inglês, *alternating current* - ac) foram realizadas através do analisador de impedâncias Solartron 1260A (figura 32) de 1 Hz a 1 MHz (100 mV ac) variando a componente dc (*bias*) de 0 a 4V. Os espectros obtidos a partir das caracterizações foram: impedância imaginária vs. impedância real ($-Z''$ vs. Z'), impedância real vs. frequência (Z' vs. f) e impedância imaginária vs. frequência ($-Z''$ vs. f).



Figura 31. Fonte de corrente contínua Keithley 238.



Figura 32. Analisador de impedância Solartron 1260A com interface dielétrica 1296.

Retirado de [85].

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Filmes de Langmuir

Os politiofenos, assim como a maioria dos sistemas conjugados, possuem forte interação π - π *stacking*, assim, os filmes de politiofenos puros tendem a formar agregados na superfície da água, ocasionando na não formação de uma monocamada verdadeira. Uma alternativa para diminuição da rigidez da camada é a introdução de moléculas anfifílicas como, por exemplo, um ácido graxo de cadeia longa, que neste estudo foi o SA. O SA aumenta a dispersão do polímero em domínios muito menores que se distribuem por toda camada do SA [80]. Na figura 33 são mostradas as isotermas π -A dos filmes de Langmuir para diferentes porcentagens moleculares de SA.

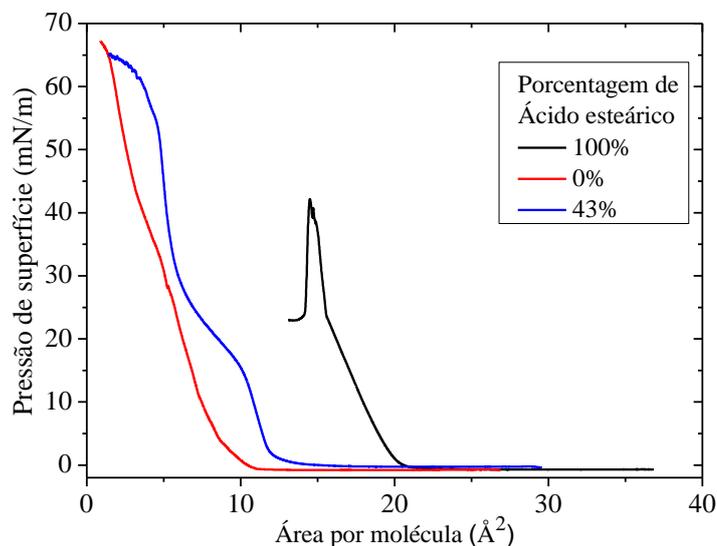


Figura 33. Isotermas π -A dos filmes de Langmuir para diferentes porcentagens moleculares de SA.

Através das isotermas de pressão dos filmes de P3HT, observa-se que o filme de P3HT-P não apresentou regiões de transições de fases bem definidas, enquanto no filme de P3HT-SA, as transições se apresentam bem definidas e observa-se também que a pressão em que a transição *líquido-condensado* ocorre é aproximadamente de 25 mN/m. Devido a rigidez do polímero puro, nota-se agregados existentes na monocamada, a olho nu. Com o acréscimo de SA, nota-se uma diminuição nos agregados e da pressão de colapso, além do aumento da área por molécula em relação ao filme de P3HT-P.

As monocamadas dos filmes de P3HT, tanto puro quanto misto, possuem uma fase distinta de transição (entre 15 e 30 mN/m), indicando que provavelmente está ocorrendo uma reorganização molecular na monocamada na transição da fase líquida para a sólida. Em pressões superficiais baixas (≤ 10 mN/m), os filmes raramente depositam de maneira satisfatória, e em pressões superficiais altas (≥ 45 mN/m) os filmes colapsam e perdem a forma monomolecular, assim gerando problemas na deposição [98]. Como as pressões escolhidas para esse trabalho foi de 20 mN/m para o filme de P3HT-P e 30 mN/m para o filme de P3HT-SA, logo, as pressões de deposição utilizadas encontram-se numa faixa adequada de deposição [98, 99].

Ainda analisando as isotermas π -A, a área por molécula do estado condensado para o filme de P3HT-P foi de aproximadamente $7,2 \text{ \AA}^2$. O valor obtido experimentalmente é menor que o valor da área do anel de tiofeno que é de $14,7 \text{ \AA}^2$, onde este valor indica que o anel está orientado perpendicularmente a superfície da água [100]. Para o filme de P3HT-SA, a área por molécula do estado condensado foi $11,2 \text{ \AA}^2$. Como o SA apresenta um comportamento mais conhecido, uma forma de análise complementar em relação à disposição das moléculas na subfase é fornecer ao software da cuba somente o valor da massa e concentração do SA, mesmo a solução sendo composta de P3HT e SA [48]. Com esse tipo de isoterma (figura 34), nota-se que no filme de P3HT-SA a área por molécula ($\approx 23 \text{ \AA}^2$) do estado sólido se aproxima muito do valor da área do ácido esteárico puro (21 \AA^2). Então, com essa proximidade dos valores de área por molécula, há um forte indício de que o polímero se localiza em cima de uma camada de filme de SA na interface ar-água formando uma “bicamada” [80, 101].

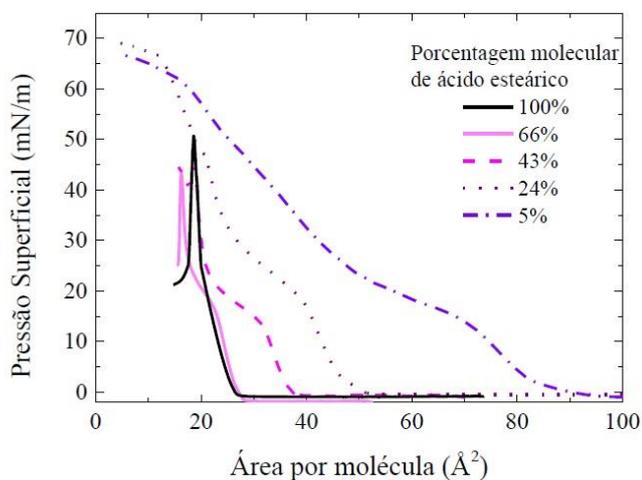


Figura 34. Isotermas π -A dos filmes de P3HT misto para diferentes porcentagens moleculares de SA. Retirado de [48].

4.2 Espectroscopia UV-Vis

No estudo de filmes depositados através de mais que uma camada, como por exemplo, filmes LB e LS, o controle do processo de deposição é necessário para permitir o crescimento de um filme linear e uniforme no substrato. Devido à formação de monocamadas rígidas na subfase aquosa, os polialquitiofenos quando depositados puros não apresentam boa adsorção ao substrato através da técnica LB, mas apresentam boa adsorção à superfície de substratos hidrofóbicos por deposição horizontal via LS, além da transferência mais rápida da camada. A rigidez da camada durante fase condensada do filme de P3HT-P pode ser observada na figura 35, onde após a retirada da primeira camada pela deposição LS, uma região sem material permanece no formato do substrato na monocamada. Como já visto neste trabalho, o acréscimo de ácido esteárico traz uma maior flexibilidade a monocamada, além de favorecer a formação de filmes finos mais organizados.

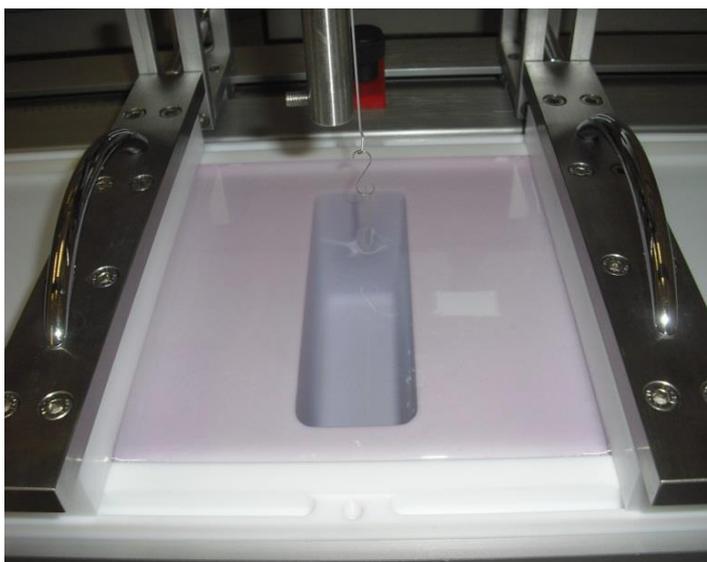


Figura 35. Filme de Langmuir do derivado régio-regular do politiofeno P3HT na fase condensada evidenciando uma região de falta de material, devido à deposição via LS.

Na figura 36, são apresentados os espectros de absorção óptica na região UV-Vis para os filmes LS de P3HT-P e P3HT-SA.

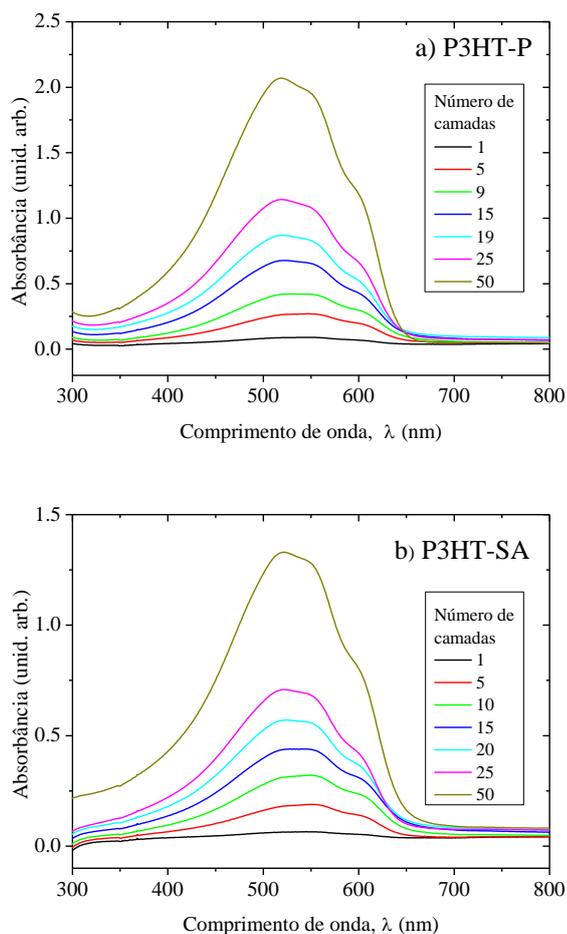


Figura 36. Espectros de absorvância UV-Vis dos filmes LS de P3HT com a) puro e b) misto.

Para os espectros da figura 36, observa-se um máximo alargado de absorção, que possivelmente ocorre devido à presença de duas bandas de absorção naquela região do espectro, e um ombro não muito bem definido para maiores comprimentos de onda [102, 103, 104, 105]. Os valores para os picos de absorção e os comprimentos de onda dos ombros são apresentados na tabela 1. Devido à opacidade dos substratos, a transição $n \rightarrow \pi^*$, banda abaixo de 300 nm, não aparece nos espectros quando os comprimentos de onda atingem região do ultravioleta. Nos filmes finos, devido ao empacotamento do anel tiofênico (π - π *stacking*), a organização das cadeias poliméricas acontece pela interação dos elétrons π . Fazendo, dessa forma, com que a energia necessária para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ diminua e o comprimento de onda da luz absorvida aumente [102, 104, 105]. Os picos de absorção e o ombro são explicados através do empacotamento do anel tiofênico no P3HT, pois o deslocamento para o vermelho da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ contém dois picos de resolução vibrônica e um ombro, esses níveis vibracionais além da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ possuem relação com as interações intercadeias dos filmes [102, 104, 105]. Os espectros apresentam absorção máxima

($\lambda_{\text{máx}}$) em aproximadamente 519 e 525 nm para o P3HT-P e P3HT-SA, respectivamente, sendo que estes resultados diferem em alguns nanômetros de deslocamento para o vermelho. O filme de P3HT-SA apresenta um deslocamento maior para o vermelho, onde filmes que apresentam maior ordenamento apresentam deslocamento para vermelho da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$, com estrutura vibracional mais evidenciada [103]. A presença de ombros e bandas adicionais podem estar relacionados a uma estrutura bem ordenada a longo alcance, que dá origem a maiores comprimentos de conjugação, o que indica a maior organização presente nos filmes LS [106, 107].

Tabela 1. Comprimentos de onda referentes aos picos de absorção óptica na região UV-Vis para os filmes de P3HT-P e P3HT-SA depositados via LS.

Filme fino	Banda 1 $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Banda 2 λ (nm)	Ombro λ (nm)
P3HT-P	519	548	605
P3HT-SA	525	551	607

Através da linearidade do crescimento da absorção evidenciado na figura 37, ressalta-se que quantidades semelhantes de material foram depositadas no substrato de vidro hidrofóbico em cada passo da deposição em ambos os filmes.

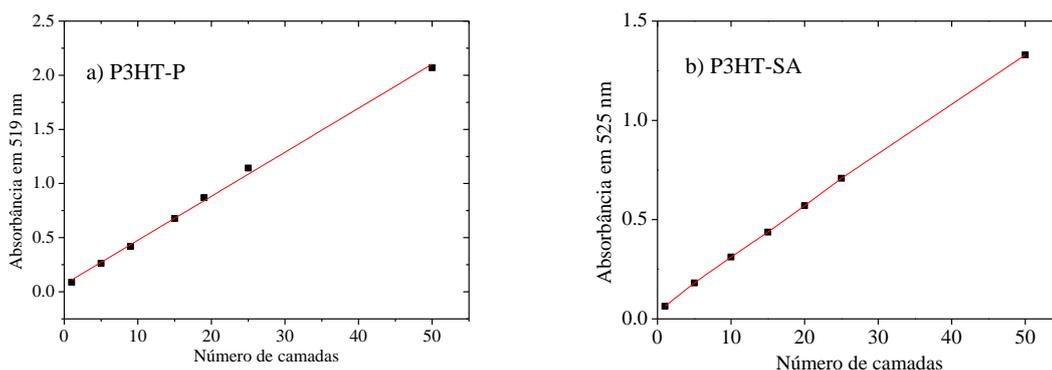


Figura 37. Análise do crescimento dos filmes LS de a) P3HT-P e b) P3HT-SA, com base nas bandas de absorção mais intensas do espectro UV-Vis.

4.3 Medidas de espessura e AFM

Os valores finais das espessuras dos filmes foram obtidos através de uma média dos valores das espessuras em diferentes regiões dos substratos em que as medidas foram

realizadas. As espessuras medidas para os filmes de P3HT-P e P3HT-SA depositados nos substratos de ITO, Al e Au são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Valores de espessura dos filmes nos substratos de ITO, Al e Au.

Espessura (nm)				
Filme	ITO	Al	Au (35 c)	Au (50 c)
P3HT-P	238	228	229	420
P3HT-SA	425	428	370	680

Para as medidas de morfologia em escala nanométrica, foram realizadas medidas de AFM, as imagens topográficas de cada substrato são apresentadas nas figuras 38, 39, 40. Os valores de rugosidade média (do inglês, *root mean square* – Rms) são apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Valores de rugosidade média dos filmes nos substratos de ITO, Al e Au.

Rugosidade média (nm)			
Filme fino	ITO	Al	Au (35c)
P3HT-P	14,3	16,9	13,8
P3HT-SA	154	201	201

Através dos resultados de Rms para os filmes de P3HT-P, nota-se a proximidade dos valores de rugosidade. Assim, o que predomina na rugosidade para os filmes de P3HT-P é a técnica de deposição, e não o tipo de substrato. As imagens AFM dos filmes de P3HT-SA revelaram grande quantidade de aglomerados em todos os substratos. O filme no ITO apresentou mais aglomerados e menor valor de rugosidade, já os filmes nos substratos de Al e Au possuem menos aglomerados e maiores valores de rugosidade. Através dos valores de Rms para os filmes de P3HT-SA, é possível observar uma diferença de 47 nm dos substratos de Al e Au para o de ITO, o que difere do caso dos filmes de P3HT-P. Portanto, o SA apresenta influência na formação dos filmes em relação ao tipo de substrato. Apesar dos filmes de P3HT-SA apresentarem o mesmo valor de rugosidade no Al e no Au, observa-se que no substrato de Au o filme é mais uniforme. Assim, pode-se inferir que a morfologia dos filmes é afetada por dois fatores: substrato e adição de SA.

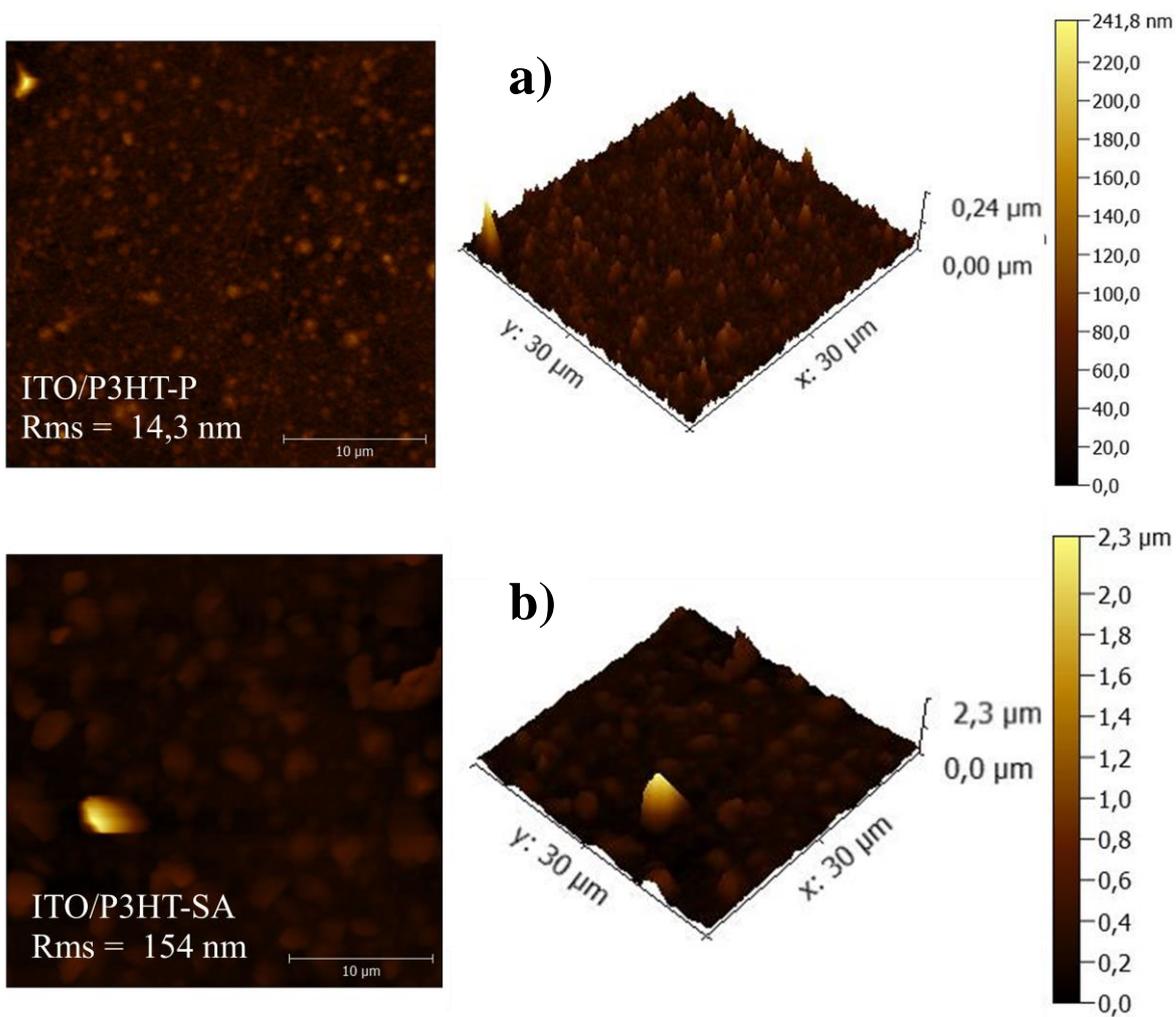
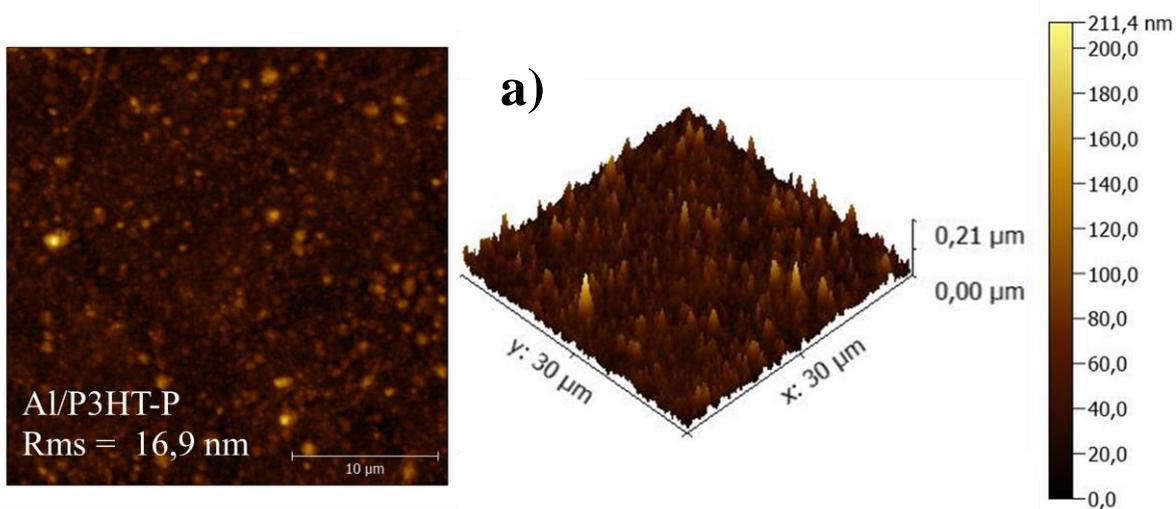


Figura 38. Imagens de AFM dos filmes LS a) puro e b) misto sobre substrato de ITO, com os valores de rugosidade no detalhe de cada imagem.



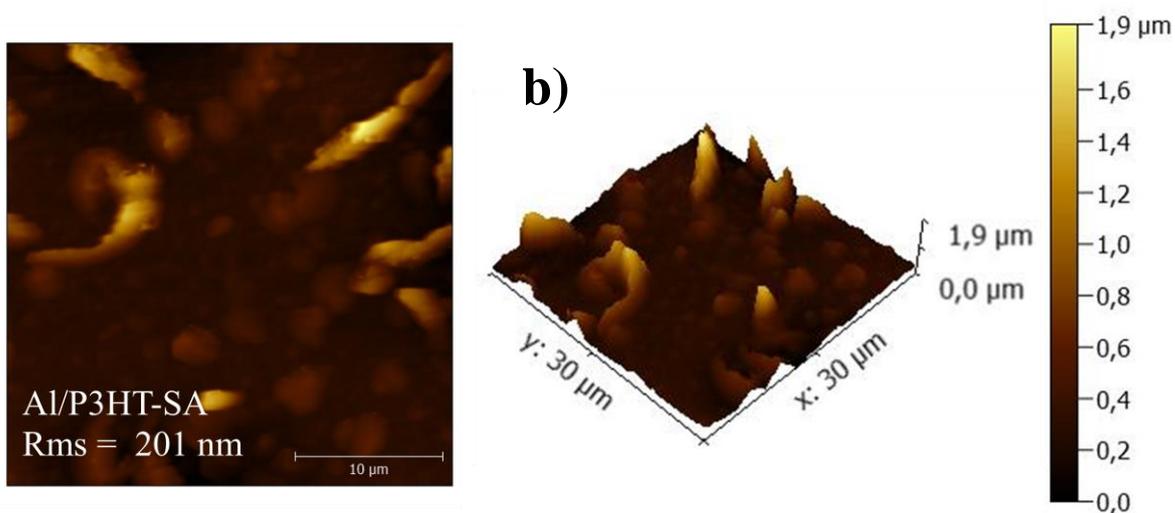


Figura 39. Imagens de AFM dos filmes LS a) puro e b) misto sobre substrato de Al, com os valores de rugosidade no detalhe de cada imagem.

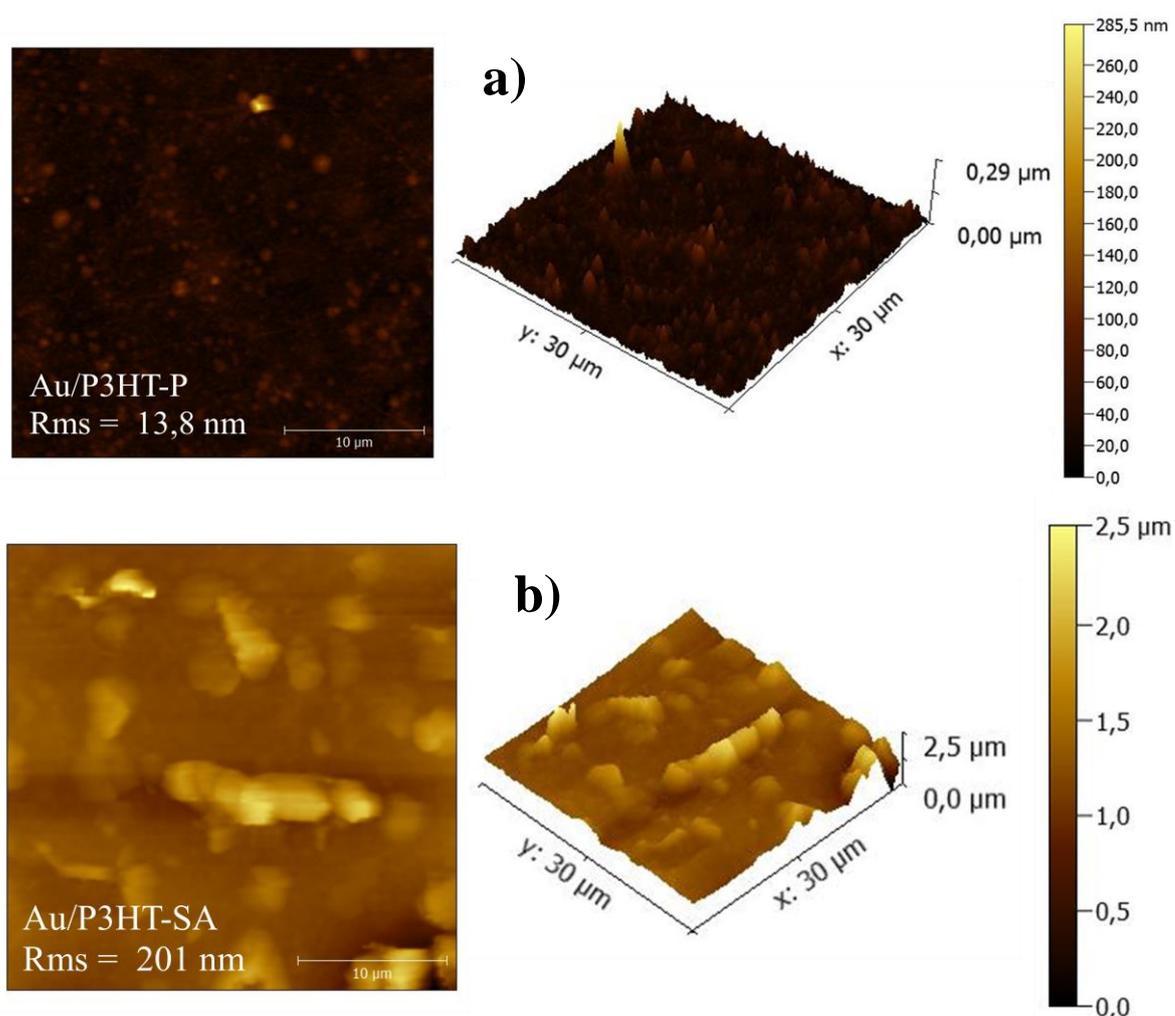


Figura 40. Imagens de AFM dos filmes LS a) puro e b) misto sobre substrato de ITO, com os valores de rugosidade no detalhe de cada imagem.

4.4 Caracterização elétrica DC e AC

As caracterizações elétricas nos dispositivos foram realizadas através de medidas elétricas de corrente contínua e alternada. A partir dessas medidas obtiveram-se informações relacionadas à resistência da camada ativa, além de fenômenos de transporte e injeção nos contatos entre os eletrodos metálicos e o polímero semiconductor.

Devido às diferentes configurações utilizadas nos dispositivos, à análise em termos de níveis de energia torna-se complementar para o entendimento das características dos contatos. Conforme apresentado no diagrama da figura 41, o Al possui uma função trabalho de 4,1 eV, o ITO de 4,8 eV e o Au de 5,1 eV [33, 108, 109]. Em outros trabalhos realizados pelo grupo, os filmes LS de P3HT possui HOMO e LUMO de 4,7 e 2,78 eV, respectivamente [110]. Devido à diferença entre a função trabalho do Al e o HOMO do P3HT, na interface Al/P3HT existe uma barreira de injeção. Por outro lado, a função trabalho do ITO e do Au são mais próximas ao HOMO do P3HT, o que implica na existência de um contato ôhmico entre P3HT/ITO ou P3HT/Au. Assim, as configurações ITO/P3HT/Al, Au/P3HT/Al e Al/P3HT/Au são entendidas como diodos Schottky.

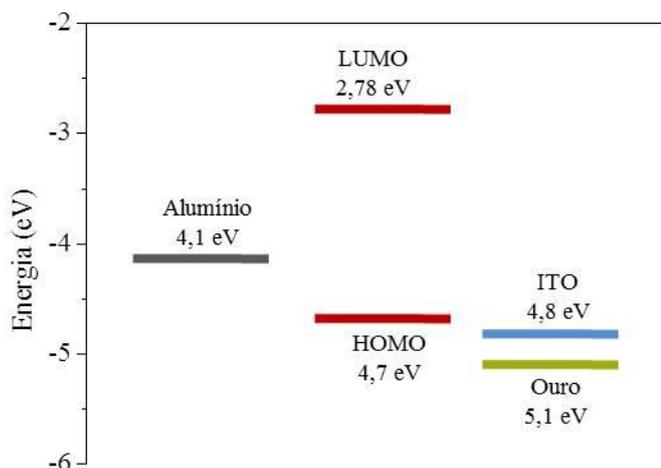


Figura 41. Diagrama de energia para as funções trabalho do Al, ITO e Au, e os níveis de HOMO e LUMO do filme LS P3HT.

4.4.1 Caracterizações DC

4.4.1.1 Contatos simétricos

As caracterizações dc dos dispositivos com contato Al/camada ativa/Al são apresentadas nas figuras 42 e 43, respectivamente. Devido os eletrodos possuírem a mesma função trabalho, o dispositivo Al/P3HT-P/Al apresenta um comportamento ôhmico com baixa corrente elétrica na ordem de 10^{-9} A. Já o dispositivo Al/P3HT-SA/Al apresentou um aumento da corrente em três ordem de grandeza, além de que na polarização direta apresentou uma retificação na corrente elétrica. Mesmo os eletrodos possuindo a mesma função trabalho, na polarização direta o SA apresenta influência na interface com o eletrodo superior de Al, auxiliando na injeção de portadores de carga no polímero. A tensão *threshold* do dispositivo Al/P3HT-SA/Al foi de 5 V.

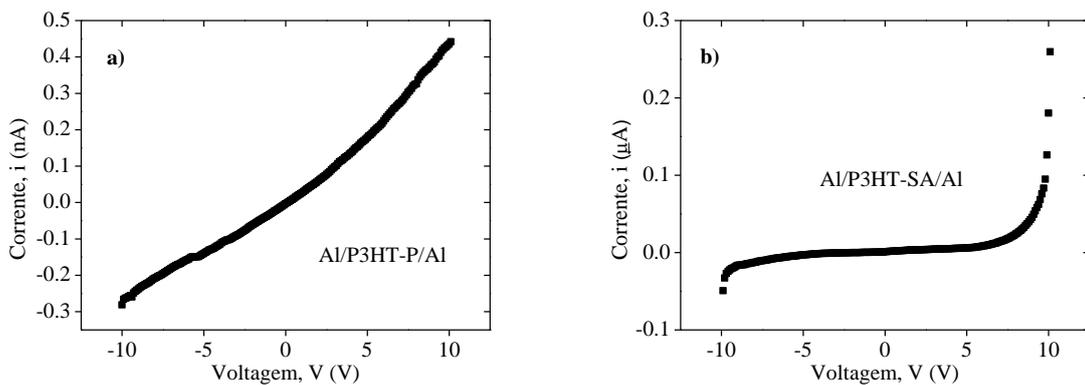


Figura 42. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al.

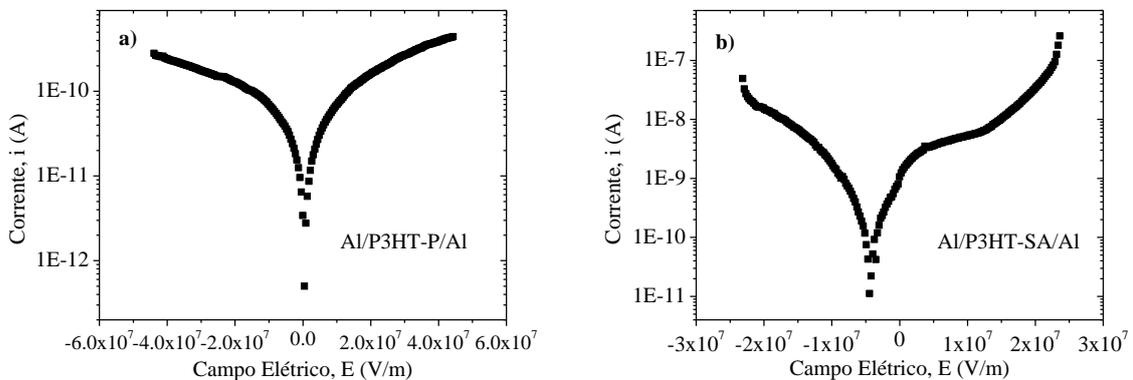


Figura 43. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al.

Nos dispositivos com contatos de ITO/camada ativa/Au, através das curvas dc (figura 44 e 45), observa-se um comportamento linear entre I e V para o dispositivo ITO/P3HT-P/Au, devido à proximidade entre as funções trabalho dos eletrodos. Já para o dispositivo ITO/P3HT-SA/Au, é possível observar um aumento na corrente em três ordens de grandeza e um comportamento próximo ao linear.

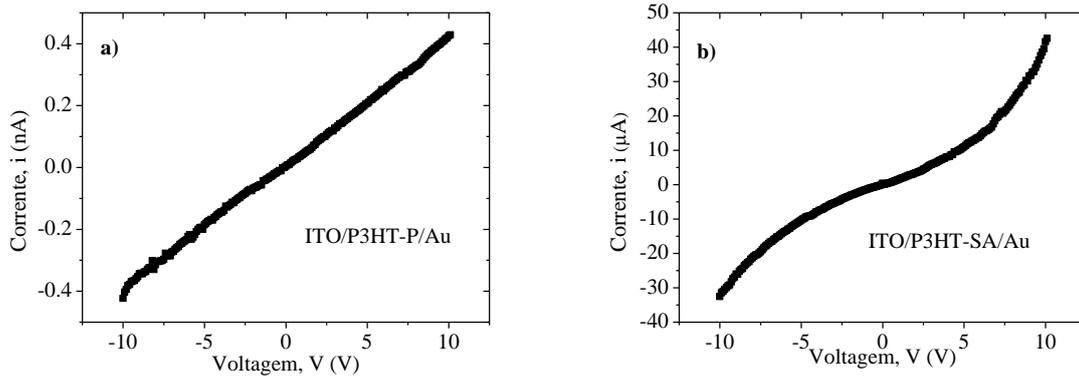


Figura 44. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au.

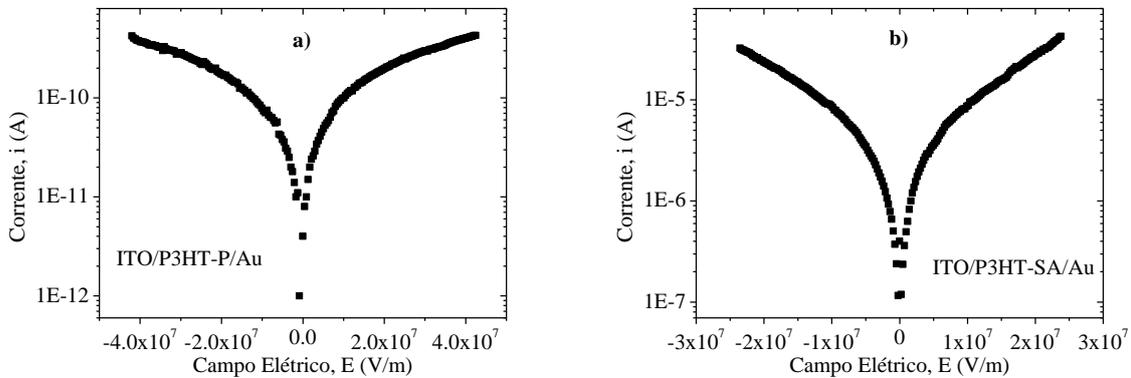


Figura 45. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au.

As caracterizações dc dos dispositivos com contato Au/camada ativa/Au são apresentadas nas figuras 46 e 47, respectivamente. Devido os eletrodos possuírem a mesma função trabalho, o dispositivo Au/camada ativa/Au apresenta um comportamento ôhmico com baixa corrente elétrica na ordem de 10^{-9} A. A baixa corrente apresentada pelos dispositivos, assim como no dispositivo ITO/P3HT-P/Au, provavelmente se deve a uma interface não bem definida entre a camada ativa e eletrodo de Au [111]. Na evaporação no eletrodo superior de Au, pode haver a difusão de átomos de Au na camada ativa, ou ainda formar uma camada deteriorada entre a camada ativa e o eletrodo de Au, devido ao ataque térmico ocasionado por

uma acumulação rápida de átomos de Au [111]. Devido a esses fatores, surge uma resistência de contato entre a camada ativa e o eletrodo de Au, então, não foi possível calcular a resistência da camada ativa através das medidas I vs. V dos dispositivos de contato ôhmico.

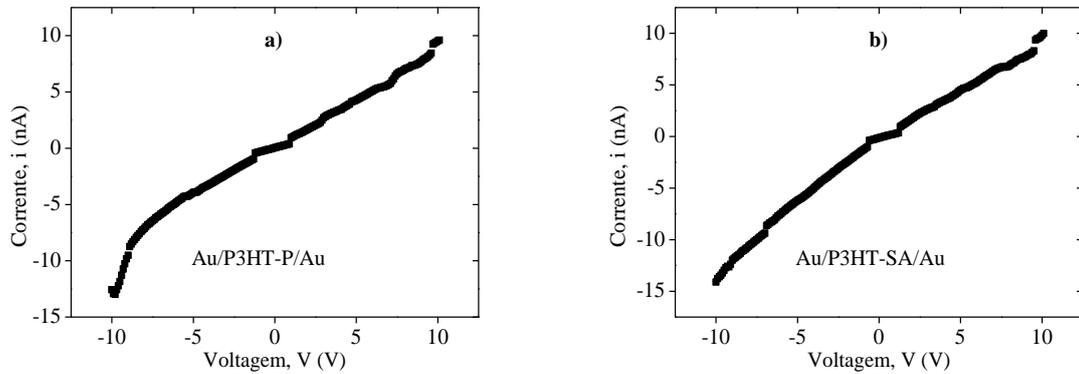


Figura 46. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Au e b) Au/P3HT-SA/Au.

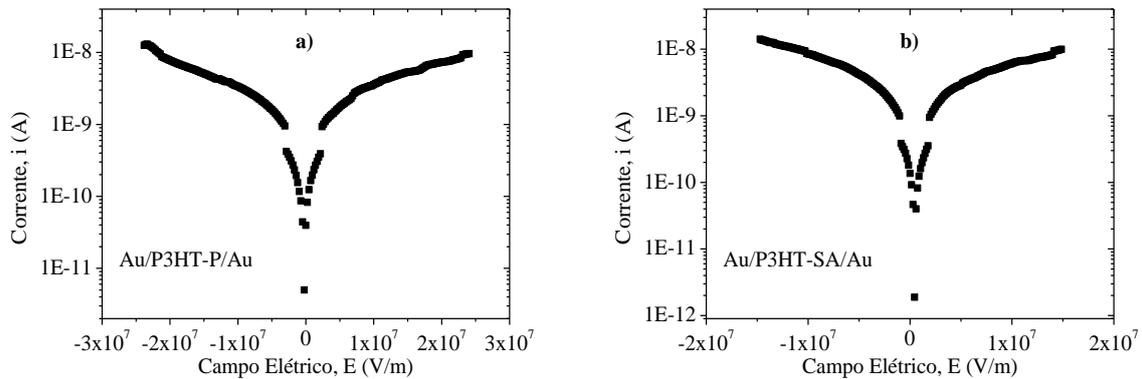


Figura 47. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Au e b) Au/P3HT-SA/Au.

4.4.1.2 Diodos Schottky

As figuras 48 e 49 apresentam as curvas características para as medidas dc dos dispositivos com contato ITO/camada ativa/Al para os filmes puros e mistos. O diodo com filme de P3HT-SA apresentou uma corrente quatro vezes maior que no dispositivo com filme puro. O aumento da corrente está relacionado com o acréscimo do SA, pois além de favorecer a formação de filmes finos mais organizados, também melhora a interface camada ativa/Al, devido a uma interação maior do SA na interface com o Al com o aumento da rugosidade do

filme. As tensões *threshold* dos dispositivos ITO/P3HT-P/Al e ITO/P3HT-SA/Al foram de 4,5 e 5 V, respectivamente.

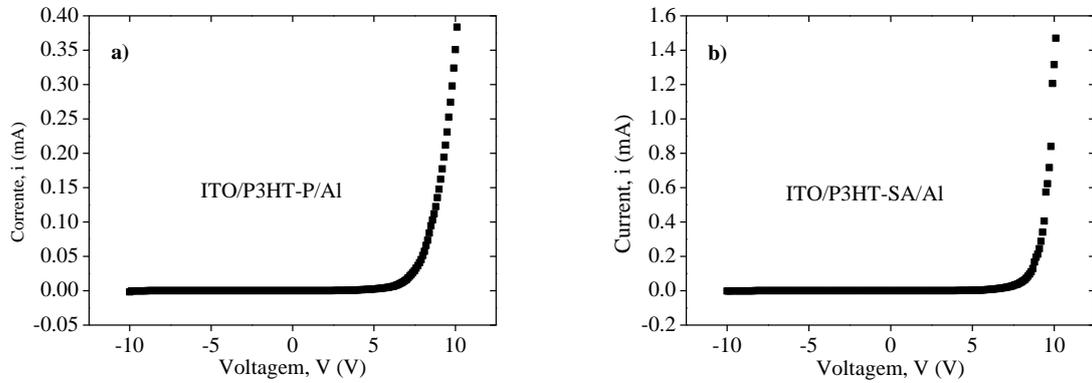


Figura 48. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al.

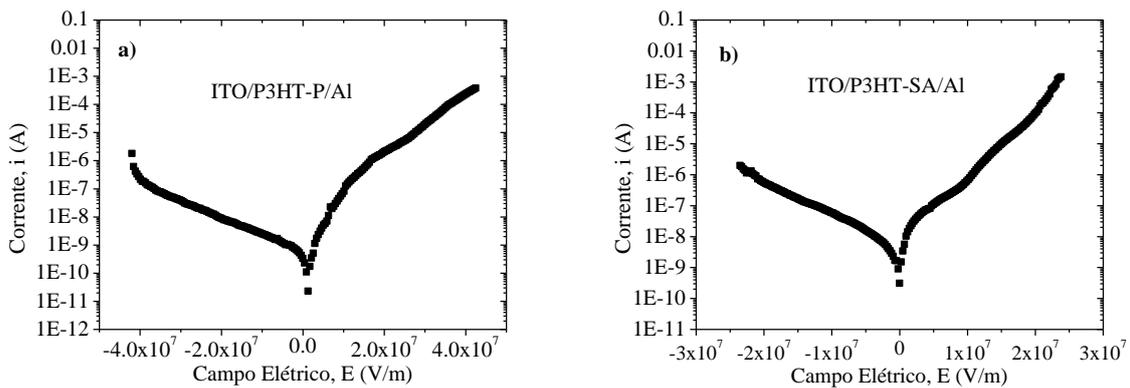


Figura 49. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al.

As figuras 50 e 51 apresentam as curvas I vs. V e I vs. E , respectivamente, dos dispositivos com contato Au/camada ativa/Al. O dispositivo Au/P3HT-SA/Al apresenta um valor de corrente quatro vezes maior que no dispositivo Au/P3HT-P/Al. Como apresentado nas medidas de AFM, o filme de P3HT-SA apresenta rugosidade e uniformidade maior que no filme de P3HT-P crescido sobre o eletrodo de Au, além da melhora na interface P3HT-SA/Al, então favorecendo transporte de portadores de carga no polímero. As tensões *threshold* dos dispositivos Au/P3HT-P/Al e Au/P3HT-SA/Al foram de 5 e 6 V, respectivamente.

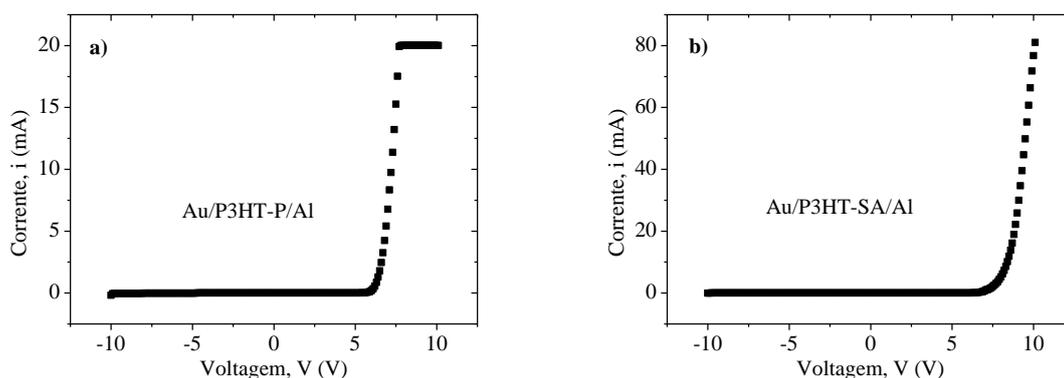


Figura 50. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al.

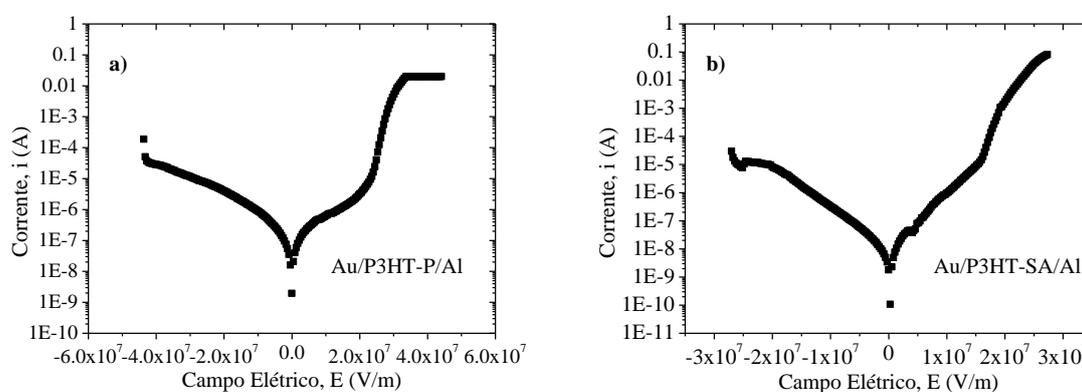


Figura 51. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al.

Assim como nos dispositivos anteriores, o dispositivo Al/P3HT-SA/Au apresentou um aumento na corrente de duas vezes e meia em relação ao dispositivo Al/P3HT-P/Au. As medidas dc dos dispositivos são apresentadas nas figuras 52 e 53. O aumento da rugosidade e o melhoramento da interface P3HT-SA/Al estão relacionados ao aumento de corrente. Devido a uma espessura maior, o dispositivo Al/P3HT-SA/Au apresentou uma corrente menor que o dispositivo Au/P3HT-SA/Al. As tensões *threshold* dos dispositivos Al/P3HT-P/Au e Al/P3HT-SA/Au foram de 5 e 6 V, respectivamente.

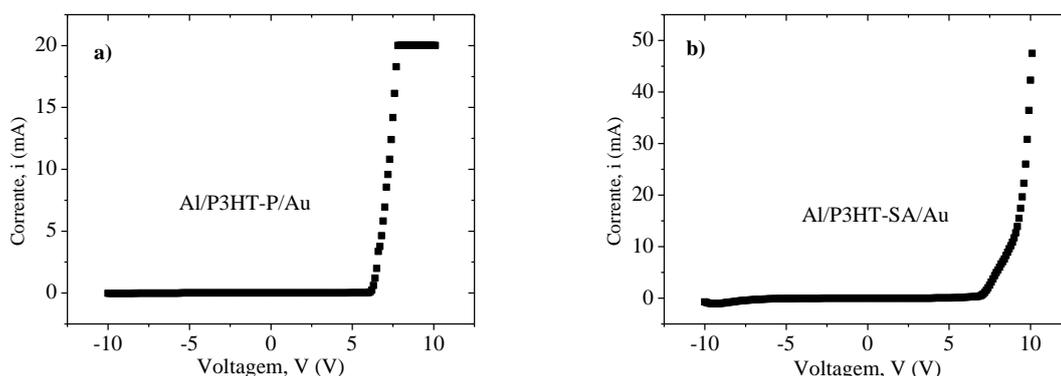


Figura 52. Curvas I vs. V , em escala linear, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au.

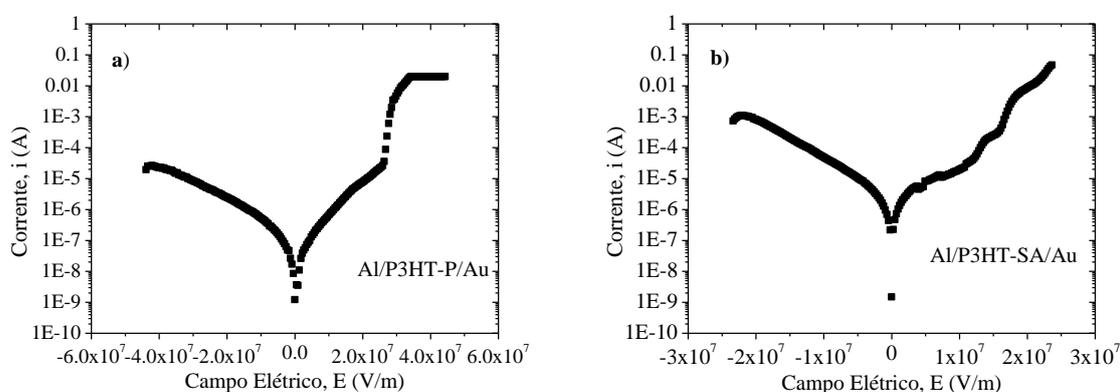


Figura 53. Curvas I vs. E , em escala mono-log, dos dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au.

Através das curvas I vs. V é possível observar que os dispositivos ITO/P3HT-P/Al, ITO/P3HT-SA/Al, Al/P3HT-SA/Al, Au/P3HT-P/Al, Au/P3HT-SA/Al, Al/P3HT-P/Au e Al/P3HT-SA/Au apresentam um comportamento típico de diodos retificadores. Sendo que o dispositivo Au/P3HT-SA/Al apresenta o maior valor de corrente de aproximadamente 80 mA. Para os filmes de P3HT-P, o dispositivo Au/P3HT-P/Al apresenta um valor de corrente próximo ao do dispositivo Al/P3HT-SA/Au. Já para os filmes de P3HT-SA, o dispositivo Au/P3HT-SA/Al apresenta um valor de corrente maior que o Al/P3HT-SA/Au, devido o filme de P3HT-SA apresentar maior uniformidade, já que a rugosidade para ambos substratos é a mesma. Em estudos realizados por Kaneto e Takashima, o contato dos eletrodos inferiores com o ar pode influenciar no desempenho dos diodos [112]. Os diodos estudados possuem configurações Al/camada ativa/Au e Au/camada ativa/Al, sendo a camada ativa filmes *spin-coating* de P3HT-P [112]. Devido o contato do eletrodo de Al com o ar, o Al pode perder reatividade ou formar uma camada fina de óxido, então prejudicando o desempenho do

dispositivo [112]. Assim, a diminuição da corrente no dispositivo Al/P3HT-SA/Au pode também estar relacionada a esses fatores citados acima.

Mesmo as espessuras dos filmes de P3HT-SA sendo maior que as dos filmes de P3HT-P, os dispositivos fabricados com os filmes de P3HT-SA apresentam maior corrente, devido o SA melhorar a organização dos filmes, assim favorecendo o transporte de portadores de carga na camada ativa. Os dispositivos com contato Au/camada ativa apresentaram maior corrente em relação aos dispositivos ITO/camada ativa, então o contato Au/camada ativa foi mais eficiente na injeção de portadores de carga.

Como complemento para as análises, utilizando as curvas I vs. V e I vs. E , foi calculado o fator de retificação (RR) de cada diodo. Considerando a tensão constante, o fator de retificação é dado pela razão entre as correntes de polarização direta (I_{Dir}) e reversa (I_{Rev}), como apresentado na equação 10. Os valores calculados de RR dos dispositivos, em tensão constante (-10 e 10 V), são apresentados na tabela 4. Na tabela 5, são apresentados os valores de RR com o campo elétrico constante (aproximadamente -3×10^7 V/m e 3×10^7 V/m).

$$RR = \frac{I_{Dir}}{I_{Rev}} \quad (10)$$

Tabela 4. Valores de RR calculados dos dispositivos em tensão constante.

Dispositivo	Fator de retificação (RR)
ITO/P3HT-P/Al	1122
ITO/P3HT-SA/Al	516
Au/P3HT-P/Al	730
Au/P3HT-SA/Al	2063
Al/P3HT-P/Au	881
Al/P3HT-SA/Au	12
Al/P3HT-SA/Al	3

Tabela 5. Valores de RR calculados dos dispositivos em campo elétrico constante.

Dispositivo	Fator de retificação (RR)
ITO/P3HT-P/Al	1076
ITO/P3HT-SA/Al	735
Au/P3HT-P/Al	672
Au/P3HT-SA/Al	4040
Al/P3HT-P/Au	1197
Al/P3HT-SA/Au	65
Al/P3HT-SA/Al	5

Através das tabelas 2 e 3, observa-se a diferença nos valores de RR, sendo que na literatura encontra-se que diodos Schottky orgânicos possuem um fator de retificação da ordem de 10^3 [113, 114, 115]. Assim, os RR calculados dos diodos fabricados neste trabalho se aproximam do valor encontrado na literatura, exceto o dispositivo Al/P3HT-SA/Au que apresentou baixa retificação.

Os valores da altura da barreira são essenciais para o entendimento da influência do SA na camada ativa, não só na parte morfológica. Assim, utilizando o modelo de Conwell e Arkhipov obteve-se os valores da altura da barreira de energia Φ_b para os diferentes dispositivos, tendo como parâmetros do modelo os seguintes valores: $\sigma = 0,08$ eV, $\gamma = 10^8$ cm⁻¹ e $a = 0,6$ mm. As figuras 54, 55 e 56 apresentam os ajustes realizados nos dispositivos ITO/camada ativa/Al, Au/camada ativa/Al e Al/camada ativa/Au. A tabela 6 apresenta os valores de Φ_b .

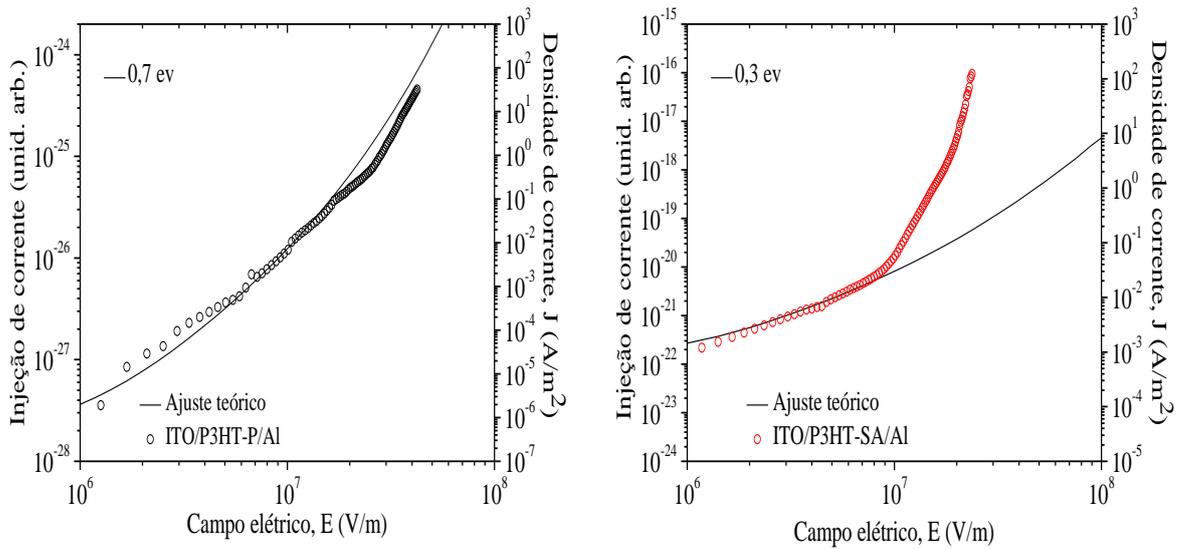


Figura 54. Curva J vs. E para os dispositivos ITO/camada ativa/Al. As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação 11.

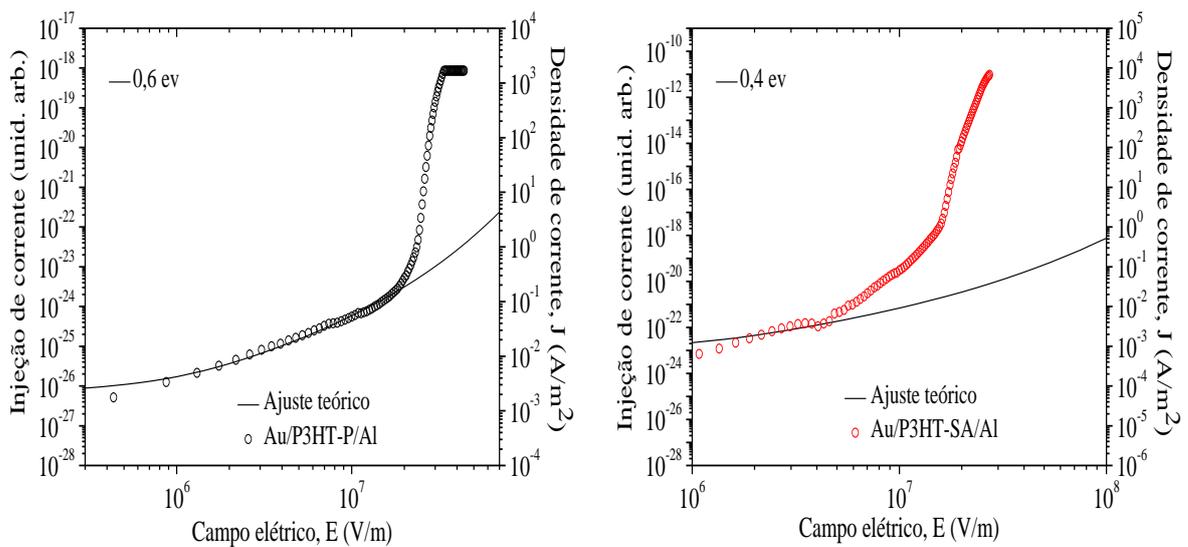


Figura 55. Curva J vs. E para os dispositivos Au/camada ativa/Al. As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação 11.

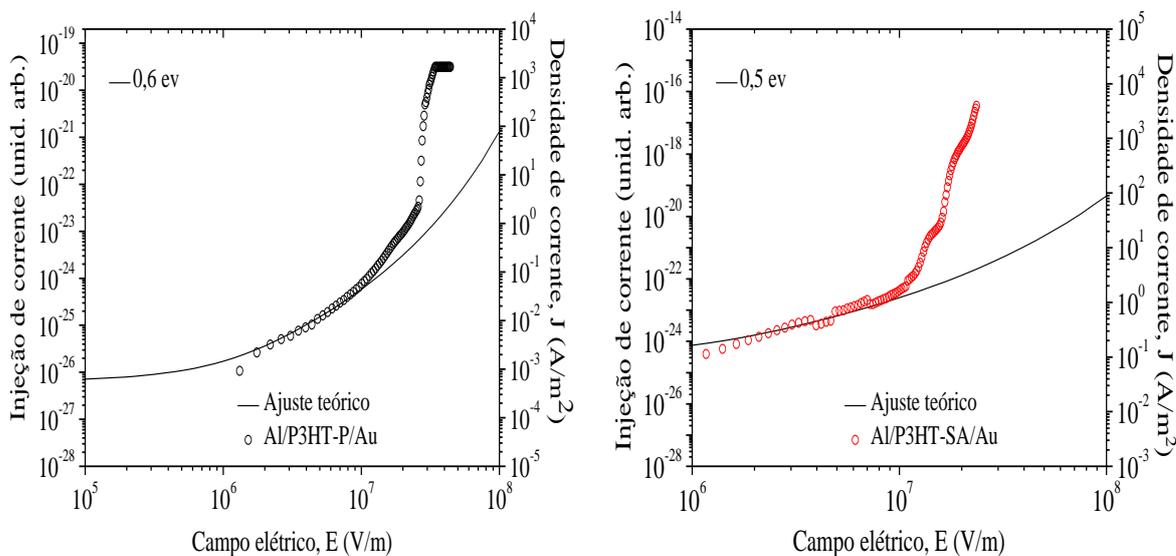


Figura 56. Curva J vs. E para os dispositivos Al/camada ativa/Au. As linhas contínuas representam os ajustes realizados através da equação 11.

Tabela 6. Parâmetros Φ_b obtidos a partir da equação 11 para os dispositivos tipo diodo Schottky.

Dispositivo	Φ_b (eV)
ITO/P3HT-P/Al	0,7
ITO/P3HT-SA/Al	0,3
Au/P3HT-P/Al	0,6
Au/P3HT-SA/Al	0,4
Al/P3HT-P/Au	0,6
Al/P3HT-SA/Au	0,5

Através dos ajustes das curvas J vs. E , observa-se que os parâmetros Φ_b da tabela 6 fornecem um bom ajuste nas curvas até valores de campo elétrico de 10^7 V/m. Através destes parâmetros, observa-se também o abaixamento da barreira do cátodo, no caso o eletrodo de Al, nos dispositivos que tem como camada ativa os filmes de P3HT-SA. Uma possível explicação para o abaixamento da barreira é que o SA deve contribuir como uma camada transportadora de elétrons, facilitando a injeção de elétrons pelo eletrodo de Al. Quando o eletrodo de Al é o eletrodo inferior, a interface Al/camada ativa apresenta uma maior barreira do que quando o eletrodo é superior na interface camada ativa/Al, devido a uma possível

camada de óxido ser formada, após a evaporação, no contato do eletrodo de Al com o ar, assim aumentando o valor da barreira de energia.

Analisando as curvas J vs. E em alto campo elétrico ($>1 \times 10^7$ V/m), observa-se uma perda de linearidade com os ajustes sofrendo desvios. Estes desvios estão relacionados a fenômenos de transportes, e podem ser explicados através do efeito de Poole-Frenkel, que é a dependência exponencial da mobilidade com o campo elétrico aplicado. Neste efeito, os elétrons podem se mover por isolantes e estão presos em estados localizados (sítios energéticos, Φ_b) na interface metal/semicondutor, além de não precisarem de tanta energia térmica para passar para a BC, devido parte da energia dos elétrons serem retirada do alto campo elétrico aplicado. Assim, a perda de linearidade pode ser atribuída ao efeito de diminuição da barreira dos sítios energéticos, e este fato não é considerado no modelo desenvolvido por Arkhipov.

4.4.2 Caracterizações AC

Os modelos teóricos de impedância foram propostos utilizando-se circuitos elétricos equivalentes constituídos de resistores e capacitores associados, que são apresentados na figura 57. Os resistores são utilizados para representar uma possível resistência dos materiais ou a resistência à interface entre dois materiais diferentes. Os capacitores, por outro lado, são usados para representar a acumulação de carga nas interfaces, definindo, assim, os tempos de relaxação característicos das estruturas estudadas. Utilizando o software matemático Mathcad versão 14.0, os modelos teóricos aplicados nos ajustes das curvas foram o da equação 18 e 19, em que o parâmetro α analiticamente simula a distribuição do tempo de relaxação dielétrica τ , onde $0 \leq \alpha \leq 1$. Através das medidas de impedância e utilizando o software OriginPro 8.0, foram obtidos os parâmetros, como resistência e capacitância, utilizados nos ajustes das curvas.

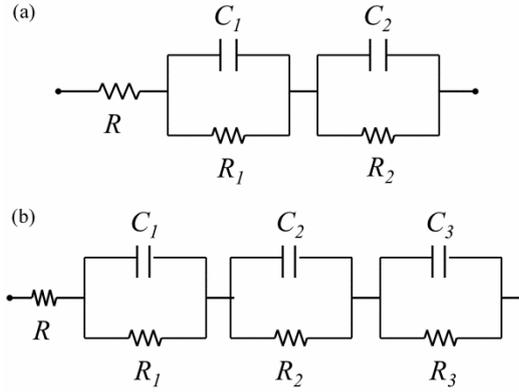


Figura 57. Circuitos elétricos equivalentes utilizados para os ajustes teóricos.

$$Z^* = R + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^{1-\alpha_2}} + \left(\frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^{1-\alpha_2}} \right) j \quad (18)$$

$$Z^* = R + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^{1-\alpha_2}} + \frac{R_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^{1-\alpha_3}} + \left(\frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^{1-\alpha_2}} + \frac{R_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^{1-\alpha_3}} \right) j \quad (19)$$

4.4.2.1 Contatos simétricos

Os resultados apresentados nas figuras 58 e 59, 60 e 61, 62 e 63 referem às medidas de impedância realizadas no dispositivo Al/camada ativa/Al, Au/camada ativa/Au e ITO/camada ativa/Au, respectivamente.

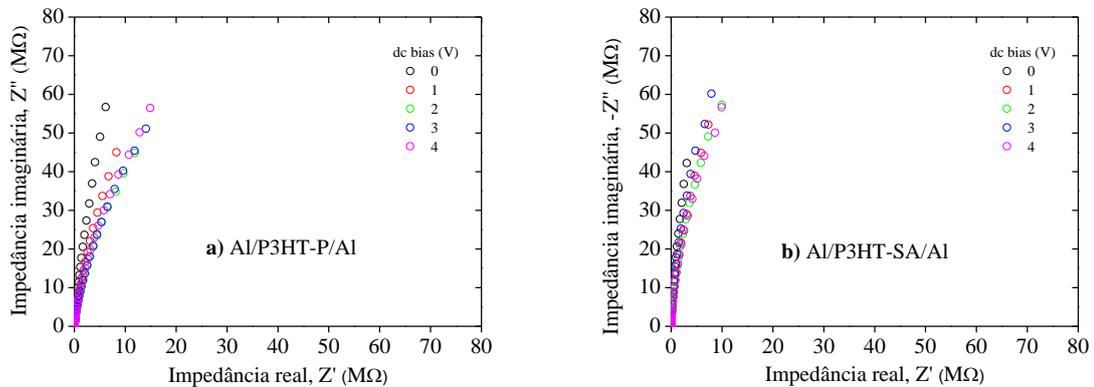


Figura 58. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al.

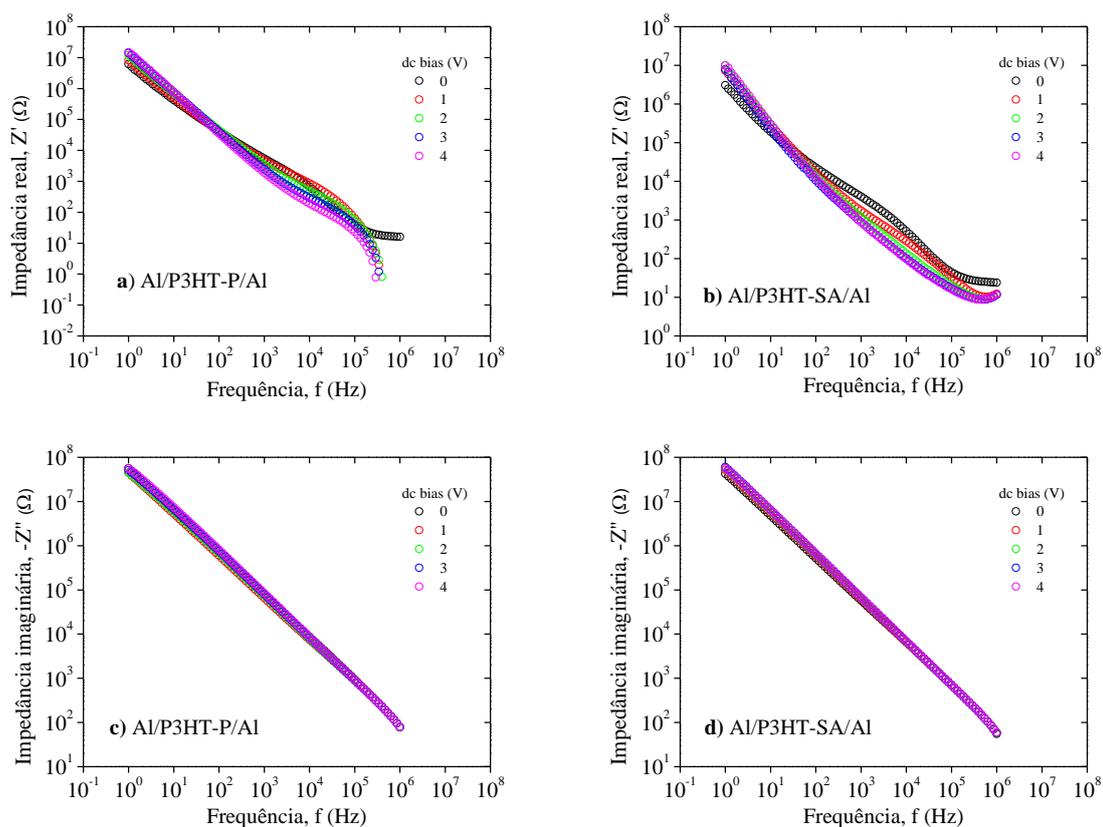


Figura 59. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Al e b) Al/P3HT-SA/Al, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Al/P3HT-P/Al e d) Al/P3HT-SA/Al.

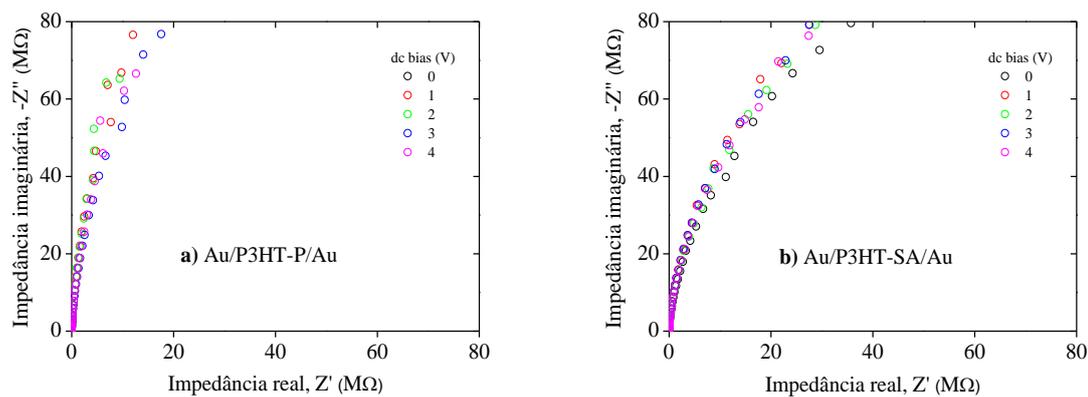


Figura 60. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Au/P3HT-P/Au e b) Au/P3HT-SA/Au.

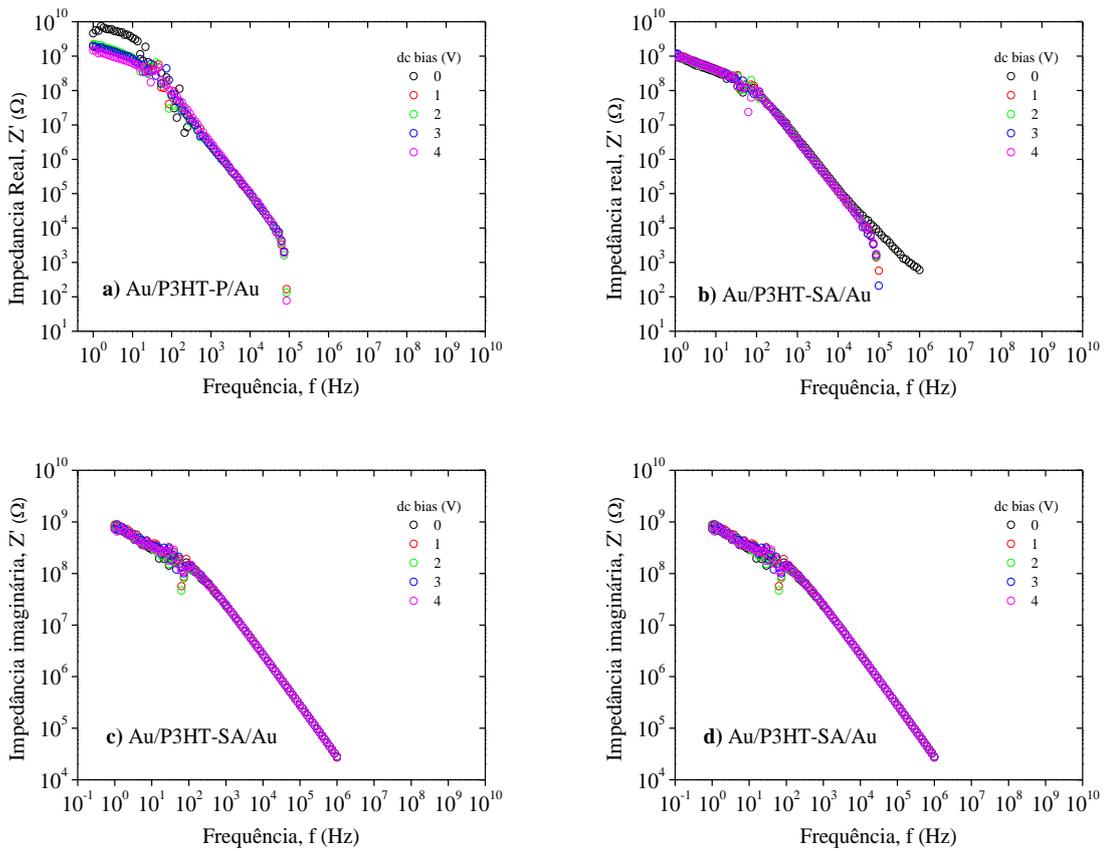


Figura 61. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Au/P3HT-P/Au e d) Au/P3HT-SA/Au.

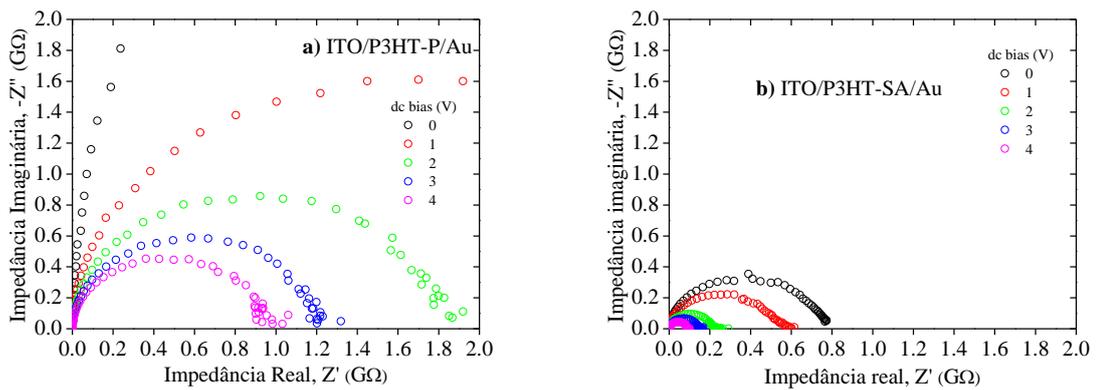


Figura 62. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au.

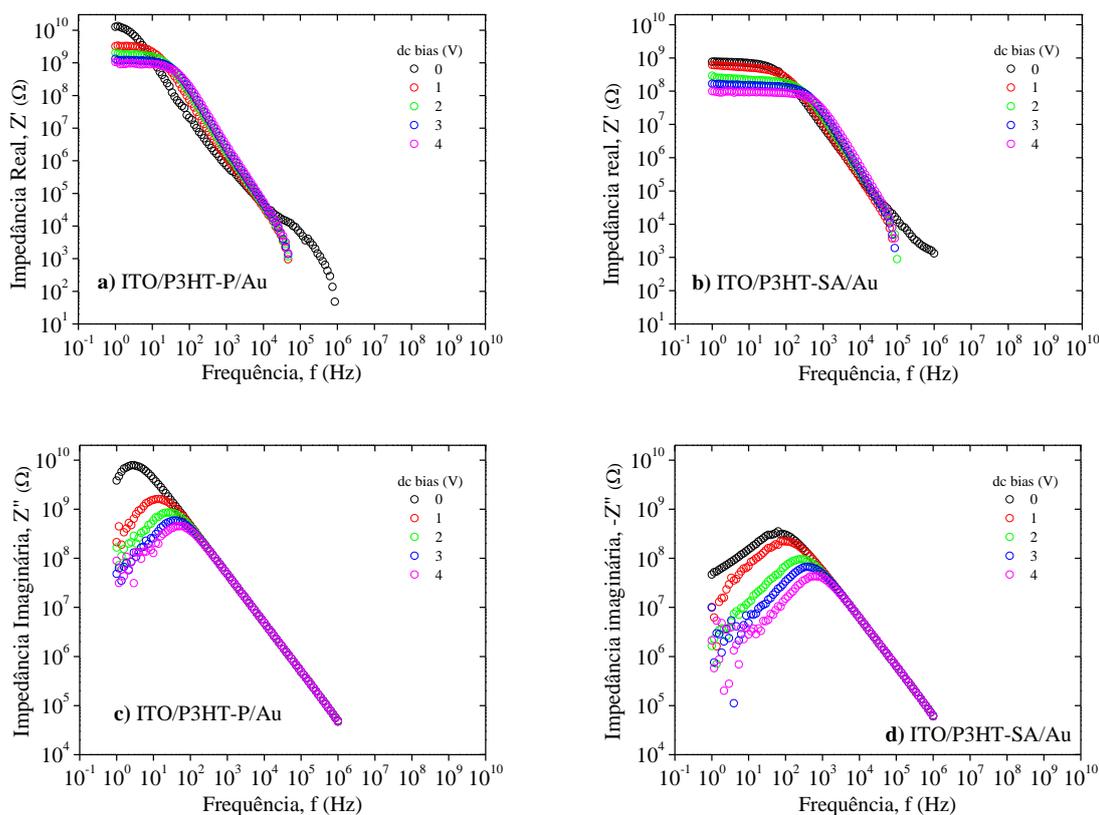


Figura 63. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Au e b) ITO/P3HT-SA/Au, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) ITO/P3HT-P/Au e d) ITO/P3HT-SA/Au.

A partir da comparação entre os dispositivos de contatos simétricos, observa-se a similaridade entre os resultados dos dispositivos. Para os dispositivos Al/camada ativa/Al e Au/camada ativa/Au, observa-se um comportamento similar nas curvas de $-Z''$ vs. Z' , onde em ambos os dispositivos, Z' apresenta um semicírculo que não fecha com o aumento da dc (*bias*), indicando uma resistência total muito alta. Nos espectros de Z' vs. f , ambos os dispositivos não apresentam *plateaus*. Os espectros $-Z''$ vs. f , também não apresentam picos de relaxação. Esses resultados são explicados por não haver nenhuma barreira de injeção em cada dispositivo mesmo com o aumento da dc bias, pois a função trabalho do eletrodo superior é igual a do eletrodo superior. Mesmo a medida dc do dispositivo Al/P3HT-SA/Al apresentando aumento na corrente e retificação, a diminuição significativa de Z' não ocorre, devido a dc (*bias*) não atingir o valor da tensão *threshold* na medida dc que foi de 5 V.

A partir dos resultados dos dispositivos ITO/camada ativa/Au, observa-se um comportamento similar aos dispositivos estudados acima. Porém, em ambos os dispositivos, Z' apresenta um semicírculo que fecham com o aumento da dc (*bias*), porém a componente Z' está na ordem de $10^9 \Omega$, assim indicando uma resistência total alta para ambos os dispositivos.

Devido à pequena diferença de função trabalho entre o ITO e Au, ocorre a formação de uma pequena barreira de injeção, assim a componente Z' diminui com o aumento da dc (*bias*). Nos espectros de Z' vs. f , ambos dispositivos apresentam apenas um *plateau* bem definido em baixas frequências. Analisando os espectros de $-Z''$ vs. f , os dispositivos apresentam comportamento similar com apenas um pico de relaxação bem definido que se desloca em baixas frequências.

4.4.2.2 Diodos Schottky

Os resultados apresentados na figura 64 e 65 se referem às medidas de impedância realizadas no dispositivo ITO/P3HT/Al. As tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos.

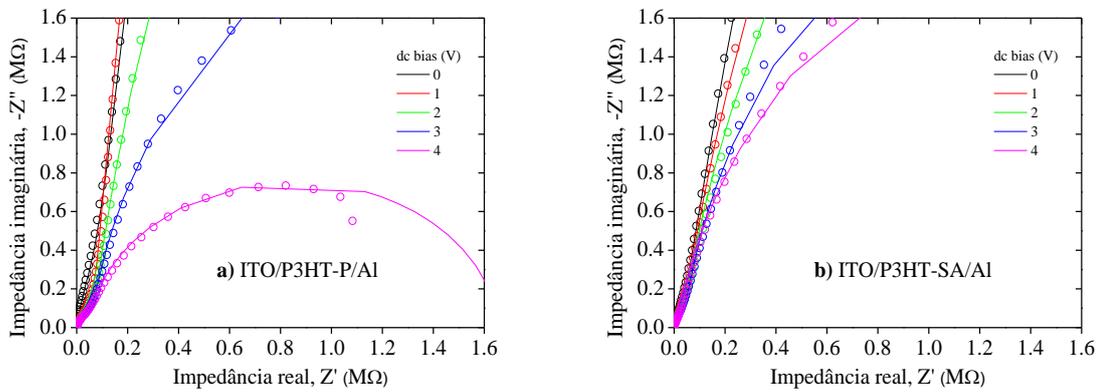


Figura 64. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al.

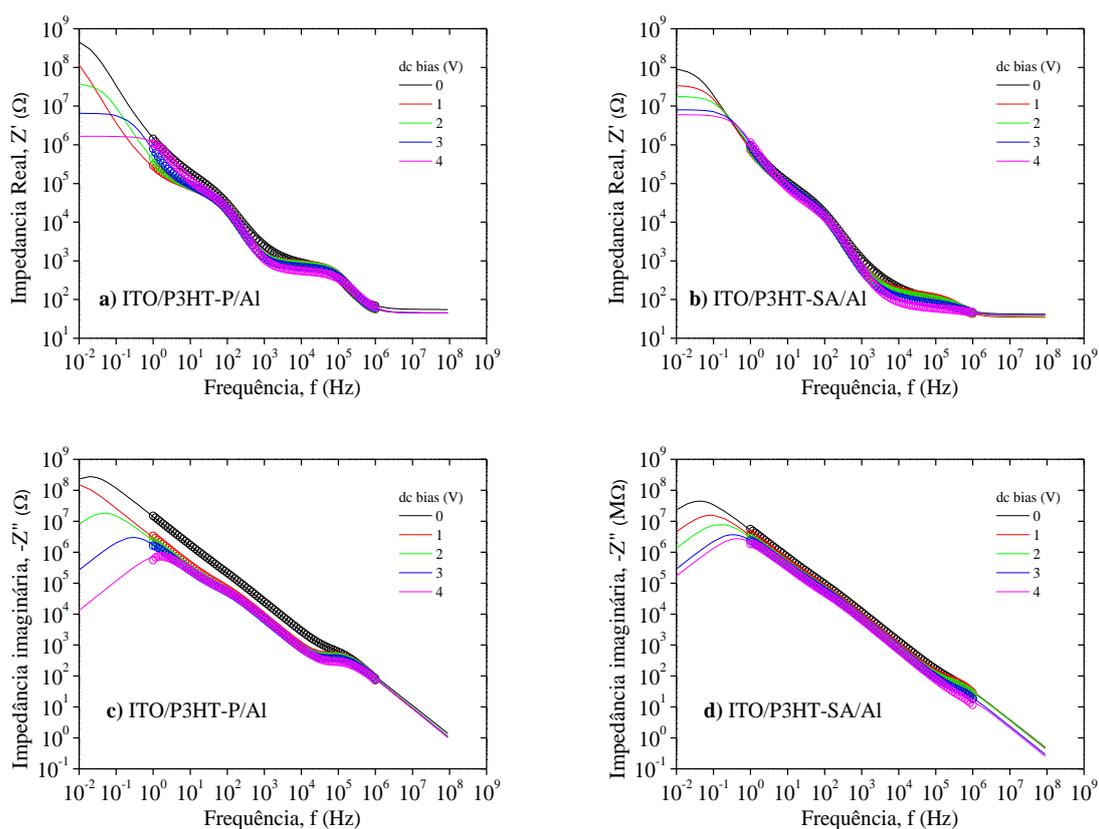


Figura 65. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) ITO/P3HT-P/Al e b) ITO/P3HT-SA/Al, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) ITO/P3HT-P/Al e d) ITO/P3HT-SA/Al.

Tabela 7. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo ITO/P3HT-P/Al.

ITO/P3HT-P/Al							
dc bias	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	C2 (F)	R3 (Ω)	C3 (F)	R (Ω)
0 V	7×10^2	$1,8 \times 10^{-8}$	6×10^4	$2,8 \times 10^{-7}$	6×10^8	$8,6 \times 10^{-8}$	45
1 V	7×10^2	$1,5 \times 10^{-8}$	6×10^4	$3,2 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^8$	$4,2 \times 10^{-7}$	45
2 V	7×10^2	$1,4 \times 10^{-8}$	6×10^4	3×10^{-7}	4×10^7	$5,1 \times 10^{-7}$	45
3 V	6×10^2	$1,6 \times 10^{-8}$	6×10^4	$2,8 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^6$	$5,4 \times 10^{-7}$	45
4 V	$4,5 \times 10^2$	$2,2 \times 10^{-8}$	$5,5 \times 10^4$	$2,4 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^6$	$4,2 \times 10^{-7}$	45

Tabela 8. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo ITO/P3HT-SA/Al.

ITO/P3HT-SA/Al							
dc bias	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	C2 (F)	R3 (Ω)	C3 (F)	R (Ω)
0 V	$0,7 \times 10^2$	$6,2 \times 10^{-8}$	3×10^4	$5,2 \times 10^{-7}$	1×10^8	$2,4 \times 10^{-7}$	40
1 V	$0,7 \times 10^2$	$4,8 \times 10^{-8}$	3×10^4	$5,4 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^7$	$3,4 \times 10^{-7}$	40
2 V	$0,7 \times 10^2$	$4,8 \times 10^{-8}$	3×10^4	$5,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^7$	$3,6 \times 10^{-7}$	40
3 V	$0,4 \times 10^2$	$8,4 \times 10^{-8}$	3×10^4	$3,8 \times 10^{-7}$	8×10^6	$3,8 \times 10^{-7}$	40
4 V	$0,2 \times 10^2$	$9,4 \times 10^{-8}$	2×10^4	$4,8 \times 10^{-7}$	6×10^6	$4,2 \times 10^{-7}$	40

A partir da comparação entre os resultados entre os dispositivos ITO/camada ativa/Al, observa-se um comportamento similar, nas curvas de $-Z''$ vs. Z' , entre os dispositivos estudados, onde em ambos os dispositivos, Z' apresenta um semicírculo que tende a diminuir com o aumento da dc (*bias*). O diâmetro do semicírculo está relacionado à resistência total do dispositivo.

Nos espectros de Z' vs. f , para o dispositivo ITO/P3HT-P/Al observa-se dois valores constantes (*plateaus*) bem definidos, com a tendência de formar um terceiro, sendo um em baixa em frequência (≈ 40 Hz) e outro em alta frequência ($\approx 8,6 \times 10^4$ Hz). Analisando os espectros de $-Z''$ vs. f , para o dispositivo ITO/P3HT-P/Al observa-se um pico de relaxação bem definido em alta frequência ($\approx 1,8 \times 10^5$ Hz), e a partir de 2 V observa-se a formação de dois picos de relaxação em baixas frequências. Com a análise dos valores da tabela 7, observa-se que a resistência R_1 diminui $2,5 \times 10^2 \Omega$ e a capacitância C_1 aumenta $3,2 \times 10^{-8}$ F com o aumento da dc (*bias*). A resistência R_2 e a capacitância C_2 diminuem. Já a resistência R_3 diminuiu em duas ordens de grandeza e a capacitância C_3 aumentou aproximadamente $5,3 \times 10^{-7}$ F. A resistência R permaneceu constante.

No dispositivo ITO/P3HT-SA/Al, observa-se dois *plateaus* não bem definidos nos espectros de Z' vs. f quanto no dispositivo de ITO/P3HT-P/Al, sendo um *plateau* em baixa frequência (≈ 60 Hz) e o outro em altas frequências ($\approx 1,6 \times 10^5$ Hz). Nos espectros de $-Z''$ vs. f , observa-se um pico de relaxação não muito bem definido em altas frequências, e a partir de 1,5 V observa-se um pico de relaxação em baixas frequências. Analisando os valores da tabela 8, observa-se que a resistência R_1 diminui $0,5 \times 10^2 \Omega$ e a capacitância C_1 aumenta $0,4 \times 10^{-8}$ F com o aumento da dc (*bias*). A resistência R_2 e a capacitância C_2 diminuem. Já a

resistência R_3 diminuiu em duas ordens de grandeza e a capacitância C_3 aumentou $3,8 \times 10^{-7}$ F. Assim como no dispositivo ITO/P3HT-P/Al, a resistência R permaneceu constante.

Na caracterização elétrica por impedância em dispositivos tipo ITO/poly-p-phenylene-vinylene (PPV)/Al, Meir *et al.* utilizaram no ajuste teóricos das curvas das curvas de impedância, circuitos elétricos equivalentes consistindo de dois circuitos RC paralelos e uma resistência em série [116]. As curvas de $-Z''$ vs. Z' apresentaram dois semicírculos, o espectro de Z' vs. f apresentou uma tendência em atingir dois valores constantes e o espectro de $-Z''$ vs. f apresentou dois picos de relaxação [116]. Os semicírculos e os *plateaus* foram relacionados aos circuitos RC, onde um circuito representa a resistência e a capacitância da interface PPV/Al e o outro circuito representa a resistência e a capacitância da camada de PPV, a resistência em série foi relacionada com interface ITO/PPV [116]. A resistência da interface entre PPV/Al foi de $1,6 \times 10^3 \Omega$, a resistência da camada de PPV foi de 510Ω e a resistência da interface ITO/PPV foi de 50Ω [116].

Através do circuito elétrico obtido (figura 57.b), da análise dos espectros experimentais e teóricos e dos resultados das tabela 7 e 8, se identificou para ambos dispositivos: i) um circuito R_1C_1 paralelo (em alta frequência), em que R_1 e C_1 são a resistência e a capacitância do volume da camada ativa, ii) dois circuitos, R_2C_2 e R_3C_3 (ambos em baixa frequência) paralelos, em que R_2 , R_3 , C_2 e C_3 representam a interface camada ativa/Al e iii) uma resistência R representando a resistência da interface camada ativa/ITO (contato Ôhmico). Os dispositivos apresentaram baixos valores de α_1 , α_2 e α_3 , onde com o aumento da componente d.c. (*bias*) foi aumentando a distribuição dos tempos de relaxação (aumentando os valores de α_1 , α_2 e α_3). Devido à alta rugosidade do filme LS, como mostram as imagens de AFM, as camadas ativas apresentam maior superfície de contato com o eletrodo de alumínio, podendo causar mais efeitos de interface. Esta é uma possível explicação para o modelo teórico conter três circuitos RC paralelo nos ajustes do dispositivo ITO/camada ativa/Al.

Os resultados apresentados na figura 66 e 67 se referem às medidas de impedância realizadas no dispositivo Au/P3HT/Al. As tabelas 9 e 10 apresentam os parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos.

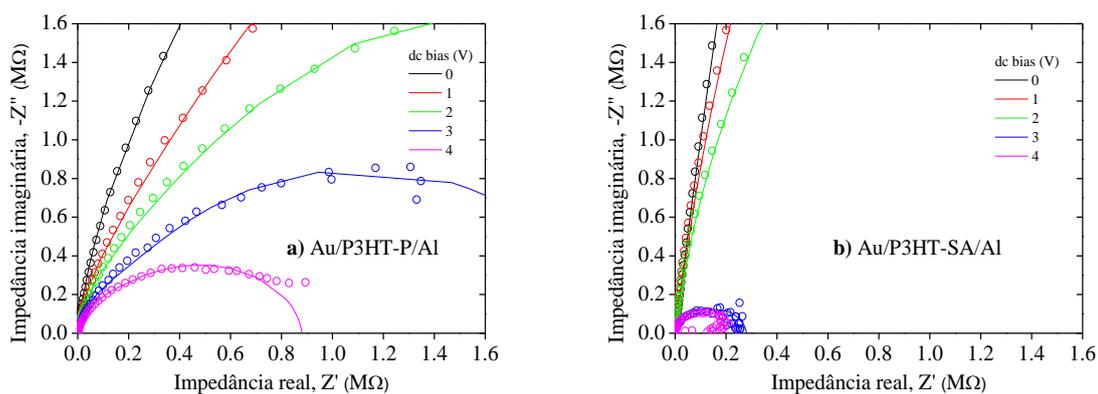


Figura 66. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al.

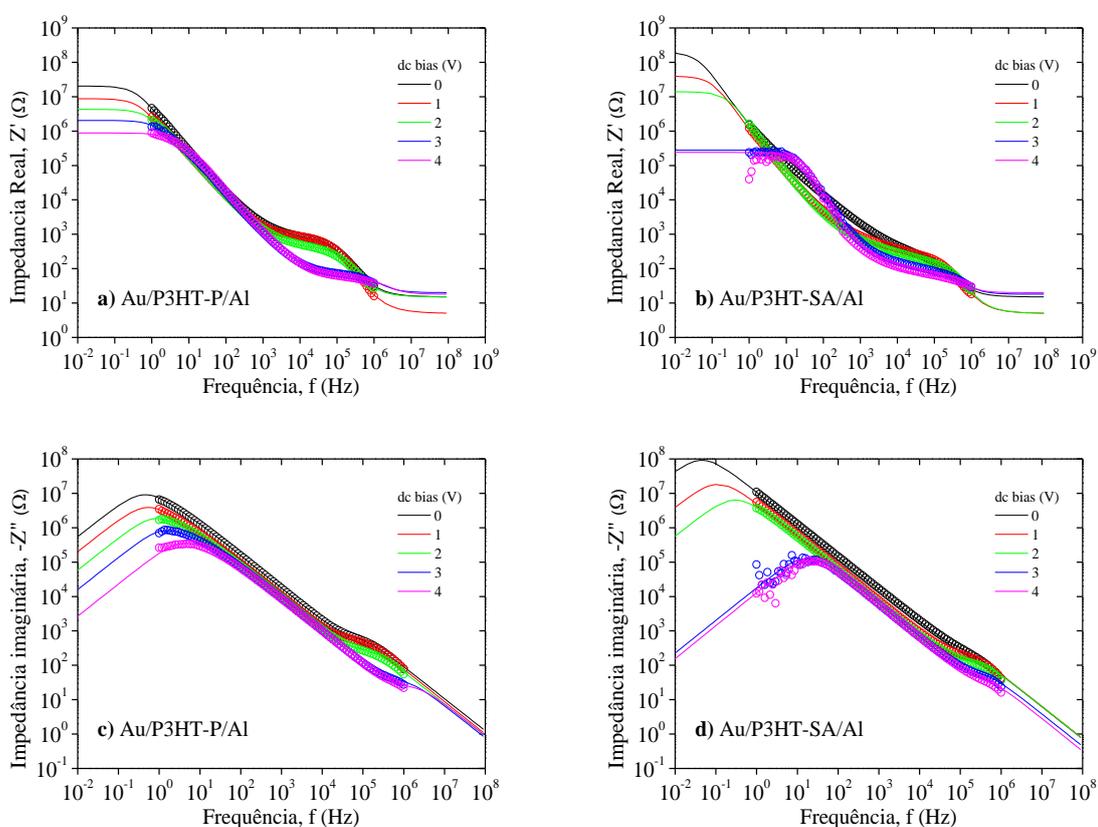


Figura 67. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) Au/P3HT-P/Al e b) Au/P3HT-SA/Al, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Au/P3HT-P/Al e d) Au/P3HT-SA/Al.

Tabela 9. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Au/P3HT-P/Al.

Au/P3HT-P/Al							
dc bias	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	C2 (F)	R3 (Ω)	C3 (F)	R (Ω)
0 V	7×10^2	$1,8 \times 10^{-8}$	$4,6 \times 10^5$	$3,8 \times 10^{-7}$	2×10^7	$1,1 \times 10^{-7}$	15
1 V	7×10^2	$1,8 \times 10^{-8}$	3×10^5	$4,2 \times 10^{-7}$	$8,5 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-7}$	10
2V	$3,8 \times 10^2$	$2,2 \times 10^{-8}$	3×10^5	$3,8 \times 10^{-7}$	4×10^6	$2,8 \times 10^{-7}$	15
3V	$0,5 \times 10^2$	$2,2 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^5$	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^6$	$3,6 \times 10^{-7}$	15
4V	$0,4 \times 10^2$	$1,8 \times 10^{-8}$	2×10^5	$2,6 \times 10^{-7}$	$6,8 \times 10^5$	$3,8 \times 10^{-7}$	15

Tabela 10. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Au/P3HT-SA/Al.

Au/P3HT-P/Al							
dc bias	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	C2 (F)	R3 (Ω)	C3 (F)	R (Ω)
0 V	$2,2 \times 10^2$	$3,8 \times 10^{-8}$	2×10^8	$1,1 \times 10^{-7}$	--	--	15
1 V	$2,2 \times 10^2$	$2,5 \times 10^{-8}$	4×10^7	$2,2 \times 10^{-7}$	--	--	10
2V	$1,8 \times 10^2$	$2,8 \times 10^{-8}$	3×10^5	$2,4 \times 10^{-7}$	--	--	15
3V	$0,7 \times 10^2$	$4,2 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^5$	2×10^{-7}	--	--	15
4V	$0,4 \times 10^2$	$5,8 \times 10^{-8}$	2×10^5	2×10^{-7}	--	--	15

A partir da comparação entre os resultados entre os dispositivos Au/camada ativa/Al, observa-se um comportamento similar, nas curvas de $-Z''$ vs. Z' , entre os dispositivos estudados, onde em ambos os dispositivos, Z' apresenta um semicírculo que tende a diminuir com o aumento da dc (*bias*). Sendo que em 4 V, observa-se que o semicírculo do dispositivo Au/P3HT-P/Al tende a fechar em aproximadamente $9,4 \times 10^5 \Omega$ e o do dispositivo Au/P3HT-SA/Al fecha $2 \times 10^5 \Omega$, assim o dispositivo Au/P3HT-SA/Al possui uma diminuição na resistência total em uma ordem de grandeza. Essa diminuição significativa acontece devido a dc (*bias*) se aproximar da tensão *threshold* obtidas nas medidas dc.

Nos espectros de Z' vs. f , para o dispositivo Au/P3HT-P/Al observa-se um *plateau* bem definido em alta frequência, com a tendência de formar um segundo em baixas frequências. Analisando os espectros de $-Z''$ vs. f , observa-se um pico de relaxação bem definido em alta frequência ($\approx 3 \times 10^5$ Hz) que a partir de 2 V se desloca e diminui, além da

formação de um pico de relaxação em baixas frequências a partir de 3 V. Com a análise dos valores da tabela 9, observa-se que a resistência R_1 diminui $6,6 \times 10^2 \Omega$ e a capacitância C_1 se mantém em $1,8 \times 10^{-8}$ F. A resistência R_2 diminui $2,6 \times 10^5 \Omega$ e a capacitância C_2 diminui $1,2 \times 10^{-7}$ F. Já a resistência R_3 diminuiu em duas ordens de grandeza e a capacitância C_3 aumentou $2,7 \times 10^{-7}$ F. A resistência R sofreu uma diminuição de 5 Ω em 1 V.

No dispositivo Au/P3HT-SA/Al, observa-se um *plateau* bem definido em alta frequência e a formação de um segundo *plateau* em baixas frequências a partir de 2 V. Nos espectros $-Z''$ vs. f , observa-se um pico de relaxação não muito bem definido em altas frequências, e a partir de 3 V observa-se a formação de um pico de relaxação em baixas frequências. Analisando os valores da tabela 10, observa-se que a resistência R_1 diminui $1,8 \times 10^2 \Omega$ e a capacitância C_1 aumenta 2×10^{-8} F. A resistência R_2 diminui em três ordem de grandeza e a capacitância C_2 $0,9 \times 10^{-7}$ F. A resistência R sofreu uma diminuição de 5 Ω em 1 e 2 V.

Medidas de impedância realizadas em dispositivos fabricados por Kang *et al* com a estrutura Au/PEDOT:PSS/P3HT/Al foram modeladas utilizando circuitos elétricos equivalentes consistindo de três circuitos RC paralelos e uma resistência em série [117]. A camada de P3HT foi depositada via *spin-coating* [117]. A partir das curvas de $-Z''$ vs. Z' foram obtidos os valores dos parâmetros utilizados nos circuitos elétricos equivalentes, onde um circuito representa a resistência e a capacitância da camada de P3HT, os outros dois circuitos representam a resistência e a capacitância da interface P3HT/Al e Au/PEDOT:PSS/P3HT, respectivamente [117]. A resistência da interface entre P3HT/Al foi de $5,6 \times 10^3 \Omega$, a resistência da camada de P3HT foi de $2,5 \times 10^3 \Omega$ e a resistência da interface Au/PEDOT:PSS foi de $2,5 \times 10^3 \Omega$ [117]. Em comparação com este trabalho, a resistências das camadas P3HT-P e P3HT-SA depositadas via LS são menores do que via *spin-coating*, devido a técnica LS favorecer maior organização dos filmes finos.

Através do circuito elétrico obtido (figura 57.b), da análise dos espectros experimentais e teóricos e dos resultados das tabela 9 e 10, se identificou para o dispositivo: i) um circuito R_1C_1 paralelo (em alta frequência), em que R_1 e C_1 são a resistência e a capacitância do volume da camada ativa, ii) dois circuitos, R_2C_2 e R_3C_3 (ambos em baixa frequência) paralelos, em que R_2 , R_3 , C_2 e C_3 representam a interface camada ativa/Al e iii) uma resistência R representando a resistência da interface camada ativa/ITO (contato Ôhmico). Os dispositivos apresentaram baixos valores de α_1 , α_2 e α_3 , onde com o aumento da componente d.c. (*bias*) foi aumentando a distribuição dos tempos de relaxação (aumentando

os valores de α_1 , α_2 e α_3). O dispositivo Au/P3HT-SA/Al foi ajustado utilizando uma resistência em série com dois circuitos RC paralelos (figura 57.a). Devido à alta rugosidade dos filmes LS nos substratos de ITO e Al, as camadas ativas apresentam maior superfície de contato com o eletrodo de superior, podendo causar mais efeitos de interface. Nas imagens de AFM observa-se que no substrato de Au o filme de P3HT-SA é mais uniforme, assim diminuído a superfície de contato com eletrodo de Al. Esta é uma possível explicação para o ajuste com uma resistência em série com dois circuitos RC paralelo nos ajustes do dispositivo Au/P3HT-SA/Al.

Os resultados apresentados na figura 68 e 69 se referem às medidas de impedância realizadas no dispositivo Al/camada ativa/Au. As tabelas 11 e 12 apresentam os parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos.

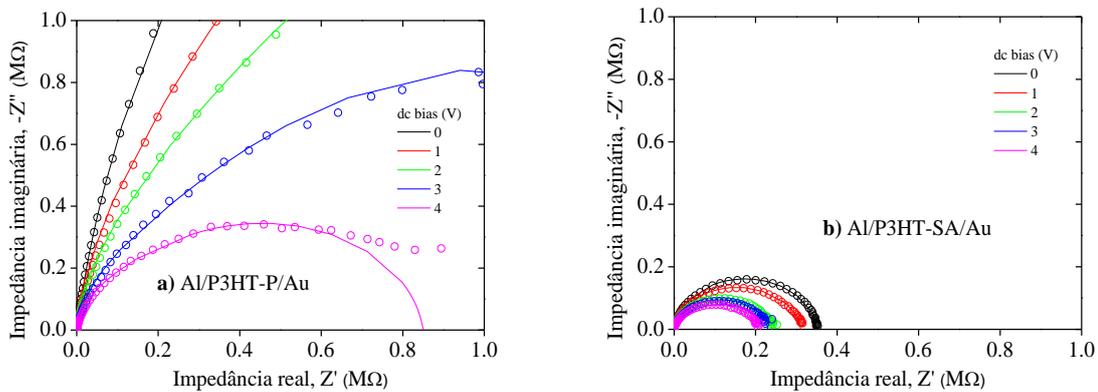


Figura 68. Curvas $-Z''$ vs. Z' para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au.

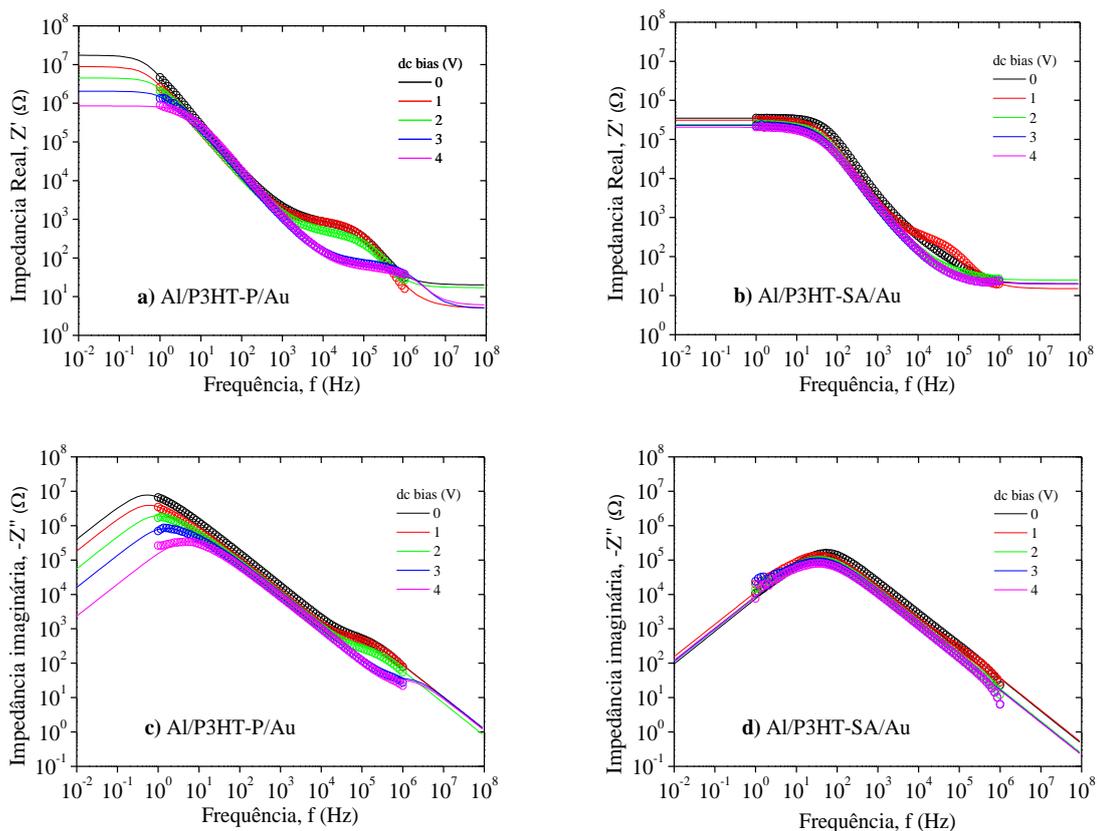


Figura 69. Curvas Z' vs. f para os dispositivos a) Al/P3HT-P/Au e b) Al/P3HT-SA/Au, e curvas $-Z''$ vs. f para os dispositivos c) Al/P3HT-P/Au e d) Al/P3HT-SA/Au.

Tabela 11. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Al/P3HT-P/Au.

Al/P3HT-P/Au							
dc bias	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	C2 (F)	R3 (Ω)	C3 (F)	R (Ω)
0 V	7×10^2	$1,8 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^5$	$4,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^7$	$1,1 \times 10^{-7}$	15
1 V	7×10^2	$1,6 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^5$	$4,2 \times 10^{-7}$	$8,5 \times 10^6$	2×10^{-7}	15
2V	4×10^2	$2,4 \times 10^{-8}$	3×10^5	$3,8 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^6$	$2,4 \times 10^{-7}$	15
3V	$0,6 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^5$	$3,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^6$	$3,6 \times 10^{-7}$	10
4V	$0,5 \times 10^2$	$2,4 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^4$	$2,8 \times 10^{-7}$	7×10^5	3×10^{-7}	10

Tabela 12. Parâmetros obtidos através dos ajustes teóricos das componentes Z' e $-Z''$ para o dispositivo Al/P3HT-SA/Au.

Al/P3HT-SA/Au							
dc bias	R1 (Ω)	C1 (F)	R2 (Ω)	C2 (F)	R3 (Ω)	C3 (F)	R (Ω)
0 V	$1,8 \times 10^2$	$3,4 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^5$	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^5$	$9,2 \times 10^{-8}$	15
1 V	$1,8 \times 10^2$	$6,5 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^5$	$3,4 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{-7}$	15
2V	$0,8 \times 10^2$	$9,4 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^5$	$3,8 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-7}$	15
3V	$0,8 \times 10^2$	$9,6 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^5$	$4,4 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-7}$	15
4V	$0,8 \times 10^2$	$9,8 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^4$	$6,2 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-7}$	15

A partir da comparação entre os resultados entre os dispositivos Al/camada ativa/Au, observa-se um comportamento similar, nas curvas de $-Z''$ vs. Z' , onde em ambos os dispositivos Z' apresenta um semicírculo que diminui com o aumento da dc (*bias*). Observa-se que o dispositivo Au/P3HT-SA/Al apresenta uma resistência menor desde o 0 V, sendo que em 4 V, observa-se que o semicírculo do dispositivo Au/P3HT-P/Al tende a fechar em aproximadamente $7,1 \times 10^5 \Omega$ e o do dispositivo Au/P3HT-SA/Al fecha em aproximadamente $2,6 \times 10^5 \Omega$. Esses valores de resistência total são próximos aos dos dispositivos Au/camada ativa/Al, devido a configuração dos dispositivos serem a mesma.

Nos espectros de Z' vs. f , para o dispositivo Al/P3HT-P/Au observa-se um *plateau* bem definido que se desloca em alta frequência, com a tendência de formar um segundo em baixas frequências em 1 V. Analisando os espectros de $-Z''$ vs. f , observa-se um pico de relaxação bem definido em altas frequências, além da formação de um pico de relaxação em baixas frequências a partir de 3 V. Com a análise dos valores da tabela 11, observa-se que a resistência R_1 diminui $6,5 \times 10^2 \Omega$ e a capacitância C_1 aumentou em $0,6 \times 10^{-8}$ F. A resistência R_2 diminui uma ordem de grandeza e a capacitância C_2 diminui $1,8 \times 10^{-7}$ F. Já a resistência R_3 diminuiu em duas ordens de grandeza e a capacitância C_3 aumentou $1,9 \times 10^{-7}$ F. A resistência R diminuiu 5 Ω em 3 e 4 V.

No dispositivo Al/P3HT-SA/Au, observa-se um *plateau* bem definido em baixas frequências e a formação de um segundo *plateau* em alta frequência a partir de 2 V. Nos espectros de $-Z''$ vs. f , observa-se um pico de relaxação bem definido em baixas frequências. Analisando os valores da tabela 12, observa-se que a resistência R_1 diminui $1 \times 10^2 \Omega$ e a capacitância C_1 aumentou em uma ordem de grandeza. A resistência R_2 diminui em uma

ordem de grandeza e a capacitância C_2 aumentou $5,1 \times 10^{-7}$ F. Já a resistência R_3 diminuiu $0,7 \times 10^5 \Omega$ e a capacitância C_3 aumentou em uma ordem de grandeza. A resistência R permaneceu constante.

Com a análise dos espectros experimentais e teóricos, os resultados das tabelas 11 e 12 e através do circuito elétrico obtido (figura 57.b), se identificou para ambos dispositivos: i) um circuito R_1C_1 paralelo (em alta frequência), em que R_1 e C_1 são a resistência e a capacitância do volume da camada ativa, ii) dois circuitos, R_2C_2 e R_3C_3 (ambos em baixa frequência) paralelos, em que R_2 , R_3 , C_2 e C_3 representam a interface camada ativa/Al e iii) uma resistência R representando a resistência da interface camada ativa/ITO (contato Ôhmico). Os dispositivos apresentaram baixos valores de α_1 , α_2 e α_3 , onde com o aumento da componente d.c. (*bias*) foi aumentando a distribuição dos tempos de relaxação (aumentando os valores de α_1 , α_2 e α_3).

Comparando todos os dispositivos tipo diodo Schottky, observa-se a diminuição do valor das resistências das camadas ativas, tanto os filmes de P3HT-P quanto os filmes de P3HT-SA, com o aumento da dc (*bias*). Essa diminuição ocorre devido ao aumento de injeção de portadores na camada ativa pelos eletrodos. Através da comparação entre os dispositivos Al/camada ativa/Au e Au/camada ativa/Al, observa-se que o dispositivo com a configuração Au/P3HT-P/Al apresenta valores muito próximos tanto de resistências das interfaces quanto da resistência do volume das camadas ativas, o que corrobora com as medidas dc com a proximidade dos valores de corrente elétrica. Já o dispositivo Al/P3HT-SA/Au apresenta valores maiores tanto de resistências das interfaces, principalmente a P3HT-SA/Al, quanto da resistência dos volumes das camadas ativas. O aumento nos valores das resistências se deve provavelmente ao aumento da espessura dos filmes finos crescidos no Al. Esse aumento nos valores da resistência de interface P3HT-SA/Al indica uma menor injeção de portadores de cargas, e o aumento nos valores da resistência da camada ativa de P3HT-SA indica uma maior dificuldade do transporte dos portadores de carga, o que também corrobora com as medidas, pois o dispositivo Al/P3HT-SA/Au apresenta uma corrente elétrica menor que o dispositivo Au/P3HT-SA/Al.

Comparando as resistências de interfaces entre P3HT-P/Al e P3HT-SA/Al de todos os dispositivos, observa-se que as resistências de interfaces P3HT-SA/Al são significativamente menores que as resistências de interfaces P3HT-P/Al. Uma possível explicação para essa diminuição na resistência de interface P3HT-SA/Al, é que exista uma camada de SA entre o P3HT e o Al, assim melhorando a injeção de elétrons do Al no P3HT. Estudos realizados com

PLEDs e células solares orgânicas, mostraram que o uso de uma fina camada de Fluoreto de lítio (LiF) atuando como um filme isolante na interface com o Al (interface LiF/Al) melhorou a injeção de elétrons nas camadas orgânicas ativas [118, 119, 120, 121, 122]. A melhora na injeção por parte da camada LiF está sob investigação, porém alguns mecanismos são sugeridos para explicar a injeção de elétrons, como: i) a camada LiF reduz a altura da barreira e diminui a função trabalho do Al, ii) a dissociação do LiF e a reação química subsequente dopando a camada ativa, iii) formação de uma camada de dipolo que leva a um deslocamento do nível de vácuo entre a camada orgânica e a camada de Al e iv) proteção da camada orgânica dos átomos “quentes” de Al durante a deposição térmica. Então, neste trabalho, com os ajustes realizados pelo modelo de Conwell e Arkhipov, há um forte indicio de que o SA esteja fazendo um papel similar ao LiF na diminuição da altura da barreira de energia e melhoramento da injeção de elétrons na camada orgânica ativa, o que corrobora com o aumento da corrente nos dispositivos com filmes de P3HT-SA.

4.4.2.3 Comparação entre as condutividades elétricas das camadas ativas

Com os valores de resistência do volume das camadas ativas, foi calculada a condutividade elétrica dos filmes finos em cada configuração de diodo. As condutividades foram calculadas através da equação 20, sendo R e l a resistência e a espessura do filme fino, respectivamente, e A é a área efetiva do eletrodo ($1,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2$). Os valores de condutividade são apresentados na tabela 13.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (20)$$

Tabela 13. Valores de condutividade para os filmes de P3HT-P e P3HT-SA nas diferentes configurações de diodo Schottky.

Dispositivo	Filme Fino	Condutividade σ (S/m)
ITO/filme fino/Al	P3HT-P	$4,22 \times 10^{-5}$
	P3HT-SA	$1,68 \times 10^{-4}$
Au/filme fino/Al	P3HT-P	$3,81 \times 10^{-5}$
	P3HT-SA	$2,05 \times 10^{-4}$
Al/filme fino/Au	P3HT-P	$3,21 \times 10^{-5}$
	P3HT-SA	$1,98 \times 10^{-4}$

Através dos valores da tabela 13, observa-se que os dispositivos contendo como camada ativa os filmes finos de P3HT-SA apresentam maior condutividade elétrica. O filme fino de P3HT-SA no dispositivo Au/filme fino/Al apresentou a maior condutividade elétrica, devido apresentar maior uniformidade e rugosidade, indicando assim uma maior organização que favorece o transporte de portadores de carga. Em estudos realizados no grupo, filmes finos de P3HT-P depositados via *spin-coating* sobre interdigitados de ouro apresentou uma condutividade de $1,5 \times 10^{-6}$ S/m e via LS a condutividade foi de 2×10^{-5} S/m. Assim os filmes LS de P3HT-SA apresentam uma condutividade maior em relação a outras técnicas [123].

5. CONCLUSÃO

Com o presente estudo, conclui-se que a técnica de deposição LS é bastante satisfatória para a obtenção de filmes finos de poli(3-hexiltiofeno) com ácido esteárico para aplicação como camada ativa na fabricação de diodos Schottky orgânicos.

Através das isotermas π -A, mostra-se um forte indício de que o polímero se localiza em cima de uma camada de filme de SA na interface ar-água formando uma “bicamada”, tornando o filme fino mais flexível. A partir das propriedades de absorção obtidas das medidas de espectroscopia UV-Vis, conclui-se que o SA favorece a formação de filmes finos mais organizados e com crescimento linear na deposição dos substratos. Nas medidas de AFM, mostra-se que nos filmes de P3HT-P a técnica LS tem influência na morfologia dos filmes, já nos filmes de P3HT-SA, além da técnica, o SA também influencia na rugosidade dos filmes com maior interação com os substratos de Al e Au.

Através das medidas de I vs. V , conclui-se que os diodos Schottky com camada ativa sendo os filmes de P3HT-SA apresentam maiores valores de corrente elétrica, devido o SA melhorar a organização dos filmes, assim favorecendo o transporte de portadores de carga pela camada ativa. A rugosidade e a uniformidade dos filmes é um fator importante a ser ressaltado, pois os filmes de P3HT-SA possuem maior rugosidade e uniformidade, então os dispositivos fabricados a partir desses filmes apresentam maior corrente elétrica, como citado acima. A partir das análises das medidas dc, conclui-se também que o contato Au/camada ativa foi mais eficiente que o contato ITO/camada ativa na injeção de buracos. Com os ajustes realizados pelo modelo de Conwell e Arkhipov, há um forte indício de que o SA esteja diminuindo a altura da barreira de energia e melhorando a injeção de elétrons na camada orgânica ativa.

A partir das medidas ac e dos ajustes realizados por circuitos elétricos equivalentes, conclui-se que a resistência da camada ativa para todos dispositivos tipo diodos Schottky sofre uma diminuição, com o aumento da dc (*bias*), devido ao aumento de injeção de portadores na camada ativa pelos eletrodos. Com a diminuição das resistências de interface nos dispositivos com camada ativa os filmes de P3HT-SA, conclui-se que o SA melhora a interface entre o filme de P3HT-SA e o Al, assim favorecendo a injeção de elétrons do Al no P3HT. A uniformidade dos filmes nos substratos favorece a diminuição nos efeitos de interface, pois no dispositivo Au/P3HT-SA/Al a camada ativa apresentou maior uniformidade no substrato de Au, e ao ajustes foram realizados utilizando um circuito RC paralelo, que

representa a resistência de interface entre a camada ativa e o Al, a menos que nos outros dispositivos tipo diodo Schottky.

Este trabalho contribuiu para o estudo e obtenção dos filmes de P3HT com SA depositados pela técnica LS, pois através das caracterizações elétricas permitiu uma discussão a respeito da adição de ácidos graxos de cadeia longa, otimizando a resposta elétrica destes filmes em dispositivos tipo diodo Schottky. Com o estudo dos filmes e das interfaces nos dispositivos, este trabalho pode ser utilizado para a obtenção e estudos de células solares, transistores e OLEDs.

REFERÊNCIAS

- ¹ KELLEY, T. W.; BAUDE P. F.; GERLACH C. *et al.* *Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes*. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4413-4422. 2004.
- ² FROMMER, J. E. *Conducting polymer solutions*. **Accounts of chemical Research**, v. 19, n. 1, p. 2-9, 1986.
- ³ FORREST, S. R. *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. **Nature**, v. 428, n. 6986, p. 911-918, 2004.
- ⁴ CHOI, M.-C.; KIM, Y.; HA, C.-S. *Polymers for flexible displays: from material selection to device applications*. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 6, p. 581-630, 2008.
- ⁵ JANATA, J.; JOSOWICZ, M. *Conducting polymers in electronic chemical sensors*. **Nature materials**, v. 2, n. 1, p. 19-24, 2003.
- ⁶ GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. *Application of conducting polymers to biosensors*. **Biosensors and bioelectronics**, v. 17, n. 5, p. 345-359, 2002.
- ⁷ ZHENG, H. *et al.* *All-solution processed polymer light-emitting diode displays*. **Nature communications**, v. 4, 2013.
- ⁸ KUIK, Martijn *et al.* *25th Anniversary Article: Charge Transport and Recombination in Polymer Light-Emitting Diodes*. **Advanced Materials**, v. 26, n. 4, p. 512-531, 2014.
- ⁹ LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. *Polymer solar cells*. **Nature Photonics**, v. 6, n. 3, p. 153-161, 2012.
- ¹⁰ HOLLIDAY, S.; DONAGHEY, J. E.; MCCULLOCH, I. *Advances in charge carrier mobilities of semiconducting polymers used in organic transistors*. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 647-663, 2013.
- ¹¹ LECLERC, M.; FAID, K. *Electrical and optical properties of Processable Polythiophene Derivatives: Structure-Property relationships*. **Advanced Materials**, v. 9, n. 14, p. 1087-1094, 1997.
- ¹² MCCULLOUGH, R. D. *et al.* *Regioregular Polythiophene Nanowires and Sensors*. **Proc. of SPIE**, v. 5940, p. 594005/1-7, 2005.
- ¹³ O'CONNOR, B. T. *et al.* *Morphological origin of charge transport anisotropy in aligned polythiophene thin films*. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 22, p. 3422-3431, 2014.
- ¹⁴ PETTY, Michael C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. Cambridge University Press, 1996.

-
- 15 BLODGETT, Katharine B. *Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 6, p. 1007-1022, 1935.
- 16 BLODGETT, K. B. *Monomolecular films of fatty acids on glass*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n. 2, p. 495-495, 1934.
- 17 LANGMUIR, I.; SCHAEFER, V. J. *Activities of urease and pepsin monolayers*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 6, p. 1351-1360, 1938.
- 18 BJØRNHOLM, T.; HASSENKAM, T.; REITZEL, N. *Supramolecular organization of highly conducting organic thin films by the Langmuir-Blodgett technique*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 1975-1990, 1999.
- 19 NIELSEN, C. B.; MCCULLOCH, I. *Recent advances in transistor performance of polythiophenes*. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 2053-2069, 2013.
- 20 VANLAEKE, P. *et al.* *Polythiophene based bulk heterojunction solar cells: Morphology and its implications*. **Thin Solid Films**, v. 511, p. 358-361, 2006.
- 21 YANG, M. H. *et al.* *Carbon nanotube Schottky diode and directionally dependent field-effect transistor using asymmetrical contacts*. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 25, p. 253116, 2005.
- 22 KIM, S. *et al.* *Analysis of the Electrical Properties of an Electron Injection Layer in Alq3-Based Organic Light Emitting Diodes*. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 5, p. 4742-4745, 2016.
- 23 ÇALDIRAN, Z.; AYDOĞAN, Ş.; İNCEKARA, Ü. *Schottky Diode Applications of the Fast Green FCF Organic Material and the Analyze of Solar Cell Characteristics*. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2016. p. 012052.
- 24 BURROUGHES, J. H. *et al.* *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
- 25 CHEUNG, S. K.; CHEUNG, N. W. *Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics*. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 2, p. 85-87, 1986
- 26 YIM, C.; MCEVOY, N.; DUESBERG, G. S. *Characterization of graphene-silicon Schottky barrier diodes using impedance spectroscopy*. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 19, p. 193106, 2013.
- 27 KARG, S. *et al.* *Electrical and optical characterization of poly (phenylene-vinylene) light emitting diodes*. **Synthetic Metal**, v. 54, n. 1-3, p. 427-433, 1993.

-
- 28 HEEGER, A. J. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)*. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 40, p. 2591–2611. 2001.
- 29 HEEGER, A. J. *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials*. **Synthetic Metal**, v. 125, p. 23-42. 2002.
- 30 MACDIARMID, A.G. **Synthetic Metal**, v. 125.2002.
- 31 Disponível em: < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Poliacetileno>>. Acesso em: novembro de 2016.
- 32 PEIERLS, P. E. **Quantum Theory of Solids**, Clar.Press, Oxford. 1995.
- 33 HUMMEL, R. E. **Electronic Properties of Materials**.4. ed., New York: Springer, 2011.
- 34 MITZI, D. B. *et al.* *High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating*. **Nature**, v. 428, n. 6980, p. 299–303. 2004.
- 35 LIEBER, C. M. *et al.* *Layer-by-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics*. **Nano Letters**, v. 7, n. 773-777, p. 31–36. 2007.
- 36 R. A. Pethrick, *Polymer Structure Characterization from Nano to Macro Organization*. **The Royal Society of Chemistry**, UK, 2007.
- 37 UNWIN, P. R. *et al.* *Effect of composition on the conductivity and morphology of poly(3-hexylthiophene)/gold nanoparticle composite Langmuir–Schaeffer films*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 8, p. 5096–5105. 2006.
- 38 Disponível em: < <http://biochem.co/2008/08/hybridisation-mixing-up-orbitals/>>. Acesso em: novembro de 2016.
- 39 Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000200011>. Acesso em: novembro de 2016.
- 40 BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. *Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility*. **Applied Physics Letters**. v. 9, n. 23, p. 4108-4010. 1996.
- 41 FORNER, A. A. C., **Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente**. 2003. 149 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 42 RICHTER, L. J. *et al.* *Measuring Molecular Order in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films with Polarizing Spectroscopies*. **Langmuir**, v. 23, n. 2, p. 834–842. 2007.

-
- 43 CHO, K. *et al.* *Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors.* **Organic Electronics**, v. 7, p. 514–520. 2006.
- 44 GUSTAFSSON, G. *et al.* *Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers.* **Nature**, p. 477-479. 1992.
- 45 YOU, G. *et al.* *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions.* **Science**, New Series, v. 270, n. 5243, p. 1789-1791. 1995.
- 46 BAI, H.; SHI, G. *Gas Sensors Based on Conducting Polymers.* **Sensors**, p. 267-307. 2007.
- 47 KIM, Y. *et al.* *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells.* **Nature materials**, v. 5, n. 3, p. 197-203, 2006.
- 48 SILVA, E. A. **Efeito da adição de moléculas anfífilas na formação de filme da Langmuir e Langmuir-Blodgett.** 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Departamento de Física, Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente.
- 49 HOLLIDAY, S. *et al.* *High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor.* **Nature communications**, v. 7, 2016.
- 50 CHU, P.-H. *et al.* *Enhanced Mobility and Effective Control of Threshold Voltage in P3HT-Based Field-Effect Transistors via Inclusion of Oligothiophenes.* **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 12, p. 6652-6660, 2015.
- 51 YE, Z. *et al.* *The investigation of reduced graphene oxide/P3HT composite films for ammonia detection.* **Integrated Ferroelectrics**, v. 154, n. 1, p. 73-81, 2014.
- 52 KIM, D. H. *et al.* *Enhancement of field-effect mobility due to surface-mediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors.* **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 1, p. 77-82, 2005.
- 53 SHEN, X.; DUZHKO, V.V.; RUSSELL, T. P. *A Study on the Correlation Between Structure and Hole Transport in Semi-Crystalline Regioregular P3HT.* **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 2, p. 263-270, 2013.
- 54 PARK, Y. D. *et al.* *Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors.* **Organic Electronics**, v. 7, p. 514–520, 2006.
- 55 RESNICK, R.; EISBERG, Robert. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.* **Editora Campus**, 1979.

-
- 56 COLINGE, J.-P.; COLINGE, C. A. **Physics of semiconductor devices**. Springer Science & Business Media, 2005.
- 57 SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. John Wiley & Sons, 2006.
- 58 KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. **Rio de Janeiro: Guanabara Dois**. 1978.
- 59 MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química Geral, um curso universitário**. 1995.
- 60 ROTH, S.; CARROLL, D. **One-dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes and Graphene**. John Wiley & Sons, 2015.
- 61 SKOTHEIM, Terje A. (Ed.). **Handbook of conducting polymers**. CRC press, 1997.
- 62 BREDAS, Jean Luc; STREET, G. Bryan. *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
- 63 MCGEHEE, M. D. *et al.* *Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight*. **Advanced Materials**, v. 15, n. 18. 2003.
- 64 SALLEO, A. *Charge transport in polymeric transistors*. **Material Today**, v. 10, n. 3. 2007.
- 65 BJØRNHOLM, T. *et al.* *Self-Assembly of Conjugated Polymers at the Air/Water Interface. Structure and Properties of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Regioregular Polythiophenes*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 5788-5800. 2000.
- 66 OLIVEIRA JR, O. N. *Langmuir-Blodgett films-properties and possible applications*. **Brazilian Journal of Physics**, v. 22, n. 2, p. 60-69, 1992.
- 67 FERREIRA, M. *et al.* *Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)*. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502-510, 2005.
- 68 Disponível em: < <http://www.biolinscientific.com/application/langmuir-film/> >. Acesso em: novembro de 2016.
- 69 R. A. Pethrick, *Polymer Structure Characterization from Nano to Macro Organization*. **The Royal Society of Chemistry**, UK, 2007.
- 70 ARORA, K.; TOMAR, M.; GUPTA, V. *Langmuir-Blodgett Films of Polyaniline for Efficient Detection of Uric Acid*. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 7, p. 1490-1493. 2013.

-
- 71 ERDOGAN, M. *Characterization of Polymeric LB Thin Films for Sensor Applications*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p. 2414-2422.2011.
- 72 CHEN, X. *et al. Enhanced performance of polymer solar cells with a monolayer of assembled gold nanoparticle films fabricated by Langmuir–Blodgett technique*. **Materials Science and Engineering B**. n.178, p.53–59.2013.
- 73 XU, G.; BAO, Z.; GROVES, J. T. *Langmuir-Blodgett Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) as Field-Effect Transistors*. **Langmuir**, n.16, p. 1834-1841. 2000.
- 74 LANGMUIR AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS: WHAT AND HOW?. **Application note #107**, Helsinki: KSV instruments LTD.
- 75 UNWIN, P. R. *et al. Effect of composition on the conductivity and morphology of poly(3-hexylthiophene)/gold nanoparticle composite Langmuir–Schaeffer films*. **Physical Chemistry Chemical Physics**. n. 8, p. 5096–5105. 2006.
- 76 Disponível em: <<http://www.biolinscientific.com/technology/l-lb-ls-technique/>>. Acesso em: novembro de 2016.
- 77 Disponível em: <<http://www.biolinscientific.com/application/langmuir-schaefer-film/>>. Acesso em: novembro de 2016.
- 78 TROITSKY, V. I.; BERZINA, T. S.; FONTANA, M.P. *Deposition of uniform conductive polyaniline films and approach for their patterning*. **Synthetic Metals**. n. 129, p. 39-46. 2002.
- 79 PANDEY, R. K. *et al. Molecular self ordering and charge transport in layer by layer deposited poly (3,3'-dialkylquarterthiophene) films formed by Langmuir-Schaefer technique*. **Journal of Applied Physics**, n. 116. 2014.
- 80 ARSLANOV, V. V. *Polymers monolayers and Langmuir-Blodgett films. Polythiophenes*. **Russian Chemical Reviews**, n. 69, v. 10, p. 883-898. 2000.
- 81 KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. Academic press, 2004.
- 82 OLIVATI, C. A. **Estudo das propriedades elétricas e ópticas de dispositivos eletroluminescentes poliméricos**. 2004. 116 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 83 ARKHIPOV, V. I. *et al. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment*. **Journal of Applied Physics**. v.84, n. 2, p. 848-856, 1998.
- 84 CONWELL, E. M.; WU, M. W. *Contact injection into polymer light-emitting diodes*. **Applied Physics Letters**. v. 70, n. 14, p. 1867-1869, 1997.
- 85 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**. 2. ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

-
- 86 CHINAGLIA, D. L. *et al.* *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino*, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, 2008.
- 87 JOHNSON, B. W. *et al.* *Impedance characteristics of conducting polythiophene films*. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 103-109, 1994.
- 88 BONHAM, D. B.; ORAZEM, M. E. *A Mathematical Model for the AC Impedance of Semiconducting Electrodes*. **AICHE Journal**, v. 34, n. 3, p. 465–473, 1988.
- 89 CHEN, C.-C. *et al.* *Impedance spectroscopy and equivalent circuits of conductively doped organic hole-transport materials*. **Organic Electronics**, v. 11, p. 1901–1908, 2010.
- 90 BOTTCHEER, C. J. F. **Theory of Electric Polarization**. 2.ed., Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- 91 OLIVATI, C. A. *et al.* *Polymer light emitting devices with Langmuir–Blodgett (LB) films: Enhanced performance due to an electron-injecting layer of ionomers*. **Chemical Physics Letters**, v. 408, p. 31–36, 2005.
- 92 LOUBIERE, A.; ABDULLAH, K. Al.; BUI, A. *Low frequency and low temperature behavior of ZnO-based varistor by ac impedance measurements*. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 1, p. 4046-4052, 1991.
- 93 MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy*. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 20, p. 289-305, 1992.
- 94 MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. William Andrew, 2010.
- 95 NOGUEIRA, G. L. **Preparação e caracterização de um transistor orgânico de efeito de campo com arquitetura vertical**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Departamento de Física, Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente.
- 96 G. D. Christian, *Analytical Chemistry*. **John Wiley & Sons**, 6ª edição, USA, 2004.
- 97 MARTINHO, J. M. G. *Espectroscopia de Absorção no Ultra-Violeta e Visível*. **Química**, v. 52, p. 44-48, 1994.
- 98 ROBERTS, G. **Langmuir-Blodgett Films**. New York: Plenum Press, 1990.
- 99 SINGHAL, R. *et al.* *Poly-3-hexyl thiophene Langmuir-Blodgett films for application to glucose biosensor*. **Biotechnology and bioengineering**, v. 85, n. 3, p. 277-282, 2004.

-
- 100 LOGSDON, P. B.; PFLEGER, J.; PRASAD, P. N. *Conductive and optically non-linear polymeric Langmuir-Blodgett films of poly (3-dodecylthiophene)*. **Synthetic Metals**, v. 26, n. 4, p. 369-381, 1988.
- 101 WATANABE, I.; HONG, K. e RUBNER, M. *Fabrication of novel electrically conductive Langmuir-Blodgett thin films of the poly (3-alkylthiophenes)*. **Thin Solid Films**, v. 179, p. 199–206, 1989.
- 102 CHEN, T.-A.; WU, X.; RIEKE, R. D. *Regiocontrolled synthesis of poly (3-alkylthiophenes) mediated by Rieke zinc: their characterization and solid-state properties*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 1, p. 233-244, 1995.
- 103 DICKER, G. *et al.* *Photoconductivity enhancement of poly (3-hexylthiophene) by increasing inter-and intra-chain order*. **Synthetic Metals**, v. 137, n. 1-3, p. 863-864, 2003.
- 104 MOTAUNG, D. E. *et al.* *Structural and photo-physical properties of spin-coated poly (3-hexylthiophene) thin films*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 1, p. 279-283, 2009.
- 105 BROWN, P. J. *et al.* *Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly (3-hexylthiophene)*. **Physical Review B**, v. 67, n. 6, p. 064203, 2003.
- 106 MCCULLOUGH, R. D. *et al.* *Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly (3-alkylthiophenes)*. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 904-912, 1993.
- 107 KANAI, K. *et al.* *Effect of annealing on the electronic structure of poly (3-hexylthiophene) thin film*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 1, p. 273-282, 2010.
- 108 PARK, J. *et al.* *Effects of gate electrode work function on electrical characteristics of pentacene-based field-effect devices*. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 9, p. 093301, 2010.
- 109 HONG, K. *et al.* *Lower hole-injection barrier between pentacene and a 1-hexadecanethiol-modified gold substrate with a lowered work function*. **Organic Electronics**, v. 9, n. 1, p. 21-29, 2008.
- 110 BRAUNGER, M. L. *et al.* *Electrical and electrochemical measurements in nanostructured films of polythiophene derivatives*. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 1-6, 2015.
- 111 XU, Y. *et al.* *Metal evaporation dependent charge injection in organic transistors*. **Organic Electronics**, v. 15, p. 1738-1734, 2014.

-
- 112 KANETO, K.; TAKASHIMA, W. *Fabrication and characteristics of Schottky diodes based on regioregular poly (3-hexylthiophene)/Al junction*. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 4, p. 355-361, 2001.
- 113 LIANG, G.; CUI, T.; VARAHRAMYAN, K. *Electrical characteristics of diodes fabricated with organic semiconductors*. **Microelectronic Engineering**, v. 65, n. 3, p. 279-284, 2003.
- 114 ROMAN, L. S.; BERGGREN, M.; INGANÄS, O. *Polymer diodes with high rectification*. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 22, p. 3557-3559, 1999.
- 115 GARTEN, F. *et al.* *Light-emitting diodes based on polythiophene: influence of the metal work function on rectification properties*. **Synthetic Metals**, v. 76, n. 1-3, p. 85-89, 1996.
- 116 MEIER, M.; KARG, S.; RIESS, W. *Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy*. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 4, p. 1961-1966, 1997.
- 117 KANG, C. *et al.* *Frequency analysis on poly (3-hexylthiophene) rectifier using impedance spectroscopy*. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 2, p. 889-892, 2009.
- 118 ZHAO, J. M. *et al.* *Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through insulating buffer*. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 26, p. 5377-5379, 2004.
- 119 BRABEC, C. J. *et al.* *Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells*. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 7, p. 1288-1290, 2002.
- 120 BROWN, T. M. *et al.* *Efficient electron injection in blue-emitting polymer light-emitting diodes with LiF/Ca/Al cathodes*. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 2, p. 174-176, 2001.
- 121 BROWN, T. M. *et al.* *LiF/Al cathodes and the effect of LiF thickness on the device characteristics and built-in potential of polymer light-emitting diodes*. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 19, p. 3096-3098, 2000.
- 122 YOON, J. *et al.* *Evidence of band bending observed by electroabsorption studies in polymer light emitting device with ionomer/Al or LiF/Al cathode*. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 16, p. 2152-2154, 2000.
- 123 BRAUNGER, M. L. **Fabricação e caracterização elétrica de células solares a partir de filmes finos orgânicos**. 2015. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Departamento de Física, Química e Biologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Presidente Prudente.