



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PRODUÇÃO DE HETEROJUNÇÕES DE POLIANILINA/SILÍCIO E NANOFIBRAS DE POLIANILINA PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS HÍBRIDOS.

por

Jairo Ricardo Cárdenas Nieto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Eronides Felisberto da Silva Júnior (Orientador-UFPE)

Prof. Elder Alpes de Vasconcelos (Co-Orientador – UFPE)

Prof. Lúcio Hora Acioli (DF-UFPE)

Prof. Iuri Muniz Pepe (IF- UFBA)

Recife - PE, Brasil

Julho - 2006

Cárdenas Nieto, Jairo Ricardo

Produção de heterojunções de polianilina/silício e nanofibras de polianilina para aplicações em dispositivos híbridos / Jairo Ricardo Cárdenas Nieto. - Recife : O autor, 2006.

xxi, 112 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada.. 2. Interfaces semicondutoras . 3. Polímeros condutores. 4. Sensores. 5. Efeitos de radiação. I. Título.

530.41

CDD (22.ed.)

FQ2006-004



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Jairo Ricardo Cárdenas Nieto

PRODUÇÃO DE HETEROJUNÇÕES DE POLIANILINA/SILÍCIO E NANOFIBRAS DE POLIANILINA PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS HÍBRIDOS.

A Banca Examinadora composta pelos Professores Eronides Felisberto da Silva Júnior (Presidente e Orientador), Elder Alpes de Vasconcelos (Co-Orientador), Lúcio Hora Acioli todos da Universidade Federal de Pernambuco e Iuri Muniz Pepe da Universidade Federal da Bahia, consideram o candidato:

Aprovado com Distinção () Aprovado () Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte de julho de 2006.

Prof. Eronides Felisberto da Silva Júnior
Presidente e Orientador

Prof. Lúcio Hora Acioli

Prof. Elder Alpes de Vasconcelos
Co-orientador

Prof. Iuri Muniz Pepe

Dedico este trabalho a:

Olga Nieto e Jairo Cárdenas, meus pais.

E a Sandra e Diana, minhas irmãs.

Agradecimentos

Aos professores Eronides F. da Silva e Elder Vasconcelos, pelo apoio técnico, de equipamentos, financeiro, e por providenciar os implementos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Flavio de Aguiar e Rita Zorzenon, pelo interesse no meu trabalho e nas minhas expectativas.

Ao professor Walter Menezes de Azevedo, pelas discussões e sugestões.

Ao Departamento de Física da UFPE e aos seus membros, pela oportunidade de realizar este trabalho e obter o título de mestre nesta instituição.

Aos professores Iuri Pepe e Lúcio Hora Acioli, pelo tempo que dedicaram, pela paciência e pelos comentários para a pronta correção da minha dissertação.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

A toda a minha família, pelo apoio e compreensão, que apesar do tempo e da distancia sempre estiveram comigo.

A todos os companheiros e amigos, tanto brasileiros quanto colombianos, especialmente a Diego Cogollo, que foi de muita ajuda quando cheguei ao Brasil, a Jose² Barba, pelo apoio durante todo o curso de mestrado, e a Paulo Martins, que fez mais do que ajudar tirando medidas.

A Mara França, que não só foi de muita ajuda na conclusão deste trabalho, mas que também ajudou bastante a suportar os momentos mais difíceis pelos que passei principalmente durante os últimos dias do curso de mestrado.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvida a metodologia para a síntese e fabricação de heterojunções Polianilina (PANI) – Silício (Si), que apresentam um grande potencial para aplicações tecnológicas na área de sensores óticos, de gases e de radiação ionizante. Além disto foi implementada a técnica de “*electrospinning*” com o objetivo de produzir fibras de polianilina com diâmetro de dimensões sub-micrométrico.

Filmes finos de polianilina, com espessura da ordem de 100 nm, depositados em substratos de silício pela técnica de “*spin coating*”, constituem a interface ativa das heterojunções. Os contatos metálicos para possibilitar medidas de corrente-voltagem (I x V) foram depositados pela técnica de evaporação térmica resistiva, sendo de alumínio o contato com o silício e ouro o contato com a polianilina. Os dispositivos apresentam características elétricas com boa reprodutibilidade e evidenciam a dependência das características I x V com os níveis de protonação do polímero. Medidas de absorção óptica realizadas em filmes de polianilina (natural, dopada e desdopada) depositados sobre substratos de vidro comum, permitem a comparação, entre os diferentes níveis de protonação, com as amostras em que foram fabricadas as heterojunções. Com os resultados das caracterizações I x V e de absorção óptica, foi possível determinar um modelo mais realístico para a estrutura de bandas de energia da heterojunção PANI/Si.

As fibras de PANI foram obtidas com a implementação da técnica de “*electrospinning*”, na qual um jato de solução polimérica, colocada inicialmente no interior de um capilar, é formado pela ação de um campo elétrico intenso. Durante o percurso do jato de polianilina através do ar, o solvente da solução (ácido fórmico) evapora, e fibras sólidas do polímero são formadas. O jato de PANI já na forma de fibras é finalmente coletado em substratos de silício ou de óxido de silício. Para obter-se as fibras com dimensões sub-micrométricas foi desenvolvido um aparato experimental que possibilita a técnica de “*electrospinning*”, e foram determinadas as condições de aplicabilidade do método ao polímero (PANI). Análises de imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram feitas com o objetivo de estudar as características morfológicas das fibras e a influencia dos diferentes parâmetros de fabricação. Um estudo preliminar das características elétricas de condução das fibras foi feito por de medidas de condução elétrica (I x V).

A obtenção de fibras nanométricas de polianilina pura abre novas perspectivas na área de dispositivos semicondutores híbridos, em particular, a possibilidade de fabricação de transistores de efeito de campo (FET) puramente polimérico.

Palavras chaves: Física da matéria condensada, interfases semicondutoras, polímeros condutores, sensores, efeitos de radiação.

Abstract

In this work we develop the methodology for the synthesis and fabrication of Polyaniline (PANI) – Silicon (Si) heterojunctions, with great potential for technological applications as sensors in different areas such as optics, ionizing radiation and gas detection. Besides, we were able to implement the *electrospinning* technique with the goal of producing polyaniline fibers with diameters in the sub-micron range.

Thin films of polyaniline with thickness around 100 nm, deposited on silicon substrates by the *spin coating* technique, are the active interface of the heterojunctions. To be able to perform current – voltage (I x V) measurements, metal contacts were deposited by resistive thermal evaporation on the front and backside of the heterojunctions. The contact with silicon uses aluminum and the contact with polyaniline uses gold. Our devices show electrical properties with good reproducibility and a clear dependence of the I x V characteristics on the level of protonation of the polymer. Optical absorption measurements done on polyaniline (natural, doped, undoped) films fabricated on common glass substrates let us compare between the different levels of protonation and the state of protonation of the heterojunctions previously fabricated. With the help of the I x V and optical absorption characterizations it was possible to determine a more realistic model for the energy band diagram of the heterojunction PANI/Si.

PANI fibers were produced with the implemented electrospinning technique, in which a polymeric jet, initially placed inside a capillary spinneret, is formed due to application of an intense electric field. While the polyaniline jet is traveling across the air, the solvent of the solution (formic acid) evaporates and consequently solid fibers of the polymer are formed. The fibers are finally collected on silicon or silicon dioxide substrates. To achieve the production of fibers with sub-micron dimensions, it was required to set up the whole experimental equipment involved in the electrospinning technique and to determine the conditions of applicability of this method to polyaniline. Scanning electron microscope (SEM) images were taken in order to study the morphological characteristics of the fibers and the effects of the different fabrication parameters. A preliminary study on the charge carrier transport properties of the fibers was done by current – voltage (I x V) measurements.

The possibility to fabricate pure polyaniline nanofibers allied to precise selective control of conductivity in the polymer, brings new perspectives in the area of semiconducting hybrid devices, in particular, the possibility to fabricate rectifiers and field effect transistors (FETs) based only in polymers.

Keywords: Condensed matter physics, semiconductor interfaces, conducting polymers, sensors, radiation effects.

Índice

Resumo	vi
Abstract	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxi
1. Introdução	1
1.1 Apresentação	1
1.2 Polímeros Convencionais	2
1.3 Polímeros Condutores	3
1.4 Síntese de Polímeros Condutores	7
1.5 Fabricação/Preparação de Heterojunções PANI/Si	8
1.6 Preparação de Fibras de Polianilina	8
1.7 Objetivos do Trabalho e Estrutura da Dissertação	12
2. Fundamentos Teóricos	14
2.1 Condutividade Elétrica em Polímeros	14
2.2 Características da Polianilina	15
2.3 Junções Semicondutoras Convencionais	17
2.3.1 Semicondutores no Equilíbrio	18
2.3.1.1 Densidade de Portadores	18
2.3.1.2 Equações Para a Densidade de Corrente	22
2.3.2 Homojunção Semicondutora Tipo <i>p-n</i>	23
2.3.2.1 Diagrama de Bandas	23
2.3.2.2 Condição de Equilíbrio	24
2.3.2.3 Determinação do Potencial de Contato	26

2.3.3 Junções Semicondutoras Fora do Equilíbrio	28
2.3.3.1 Correntes na Junção Polarizada	28
2.3.3.2 Geração e Recombinação na Região de Transição	33
2.3.3.3 Resistência em Série da Junção	34
2.3.4 Junções Metal – Semicondutor	35
2.3.4.1 Junção Retificadora	35
2.3.4.2 Contatos Ôhmicos	37
2.3.5 Heterojunções Semicondutoras	37
2.4 Heterojunções Semicondutoras com Polímeros	40
2.5 Passo de Portadores pela Barreira de Potencial	44
3. Detalhes Experimentais	45
3.1 Síntese da Polianilina	45
3.2 Processamento de Heteroestruturas PANI/Si	46
3.2.1 Processamento dos Filmes Finos	46
3.2.2 Preparação dos Substratos de Silício	48
3.2.3 Preparação das Lâminas de Vidro Como Substrato	49
3.2.4 Metalização	49
3.2.5 Resumo dos Passos para a Fabricação das Heterojunções	51
3.2.6 Medidas I x V	52
3.2.7 Medidas de Absorção Óptica	52
3.3 Processamento de Fibras de PANI	52
3.3.1 Fonte de Tensão	52
3.3.2 O Capilar	54
3.3.4 A Bomba de Seringa	54
3.3.5 Coleção das Fibras	56
4. Resultados e Discussões	58
4.1 Aparência dos Dispositivos	58
4.2 Medidas de Corrente-Voltagem (I x V) em Estruturas Au/PANI/Si/Al	59
4.3 Medidas I x V em Estruturas Au/PANI/Au	65

4.4 Determinação dos Parâmetros da Junção PANI/Si	66
4.5 Medidas de Absorção Óptica em Filmes de PANI Depositados Sobre Vidro Comercial	72
4.6 Diagrama da Estrutura de Bandas de Energia dos Dispositivos	73
4.7 Medidas I x V em Função da Temperatura	85
4.8 Condição de Aplicabilidade da Teoria Fowler-Nordheim Dependente da Temperatura	88
4.9 Dispositivos Sob Polarização Reversa	89
4.10 Estudo de Fotocondutividade dos Dispositivos Au/PANI/Si/Al	92
4.11 Caracterização de Fibras de PANI	94
4.11.1 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) nos Fios de PANI	96
4.11.2 Medidas de Corrente x Voltagem nos Fios	98
5. Conclusões e Perspectivas	102

Lista de Figuras

Figura 1.1.	Componentes mínimas do sistema experimental do método de “ <i>electrospinning</i> ”. O jato polimérico sai do cone de Taylor formado no capilar, entra numa região de instabilidade para finalmente formar fibras que ficam no coletor.	9
Figura 1.2.	Modelo primitivo do processo de formação de fibras com a técnica de “ <i>electrospinning</i> ”. O jato inicial é dividido múltiplas vezes em fibras sempre mais finas.	11
Figura 1.3.	Distribuição atual de universidades trabalhando no método ao redor do mundo.	11
Figura 2.1.	Estrutura de bandas de energia para uma cadeia polimérica com: (a) dois polarons; (b) um bi-polaron; (c) bandas bi-polaron formadas por altos níveis de dopagem.	15
Figura 2.2.	Estrutura fundamental da polianilina e seus diferentes estados de oxidação; Leucoesmeraldina ($Y = 1$), Pernigranilina ($Y = 0$), Esmeraldina ($Y = 0.5$), Protoesmeraldina ($Y = 0.75$), Nigranilina ($Y = 0.25$).	16
Figura. 2.3.	Representação esquemática das bandas de energia para (a) um metal (mostrando duas possibilidades: uma banda de condução parcialmente cheia, figura superior, e outra bandas de condução e valência se sobrepondo, figura inferior), (b) um semicondutor e (c) um isolante.	19
Figura 2.4.	Diagrama de bandas esquemático, densidade de estados, função de distribuição de Fermi-Dirac e concentração de portadores de carga para: (a) um semicondutor intrínseco, (b) um semicondutor tipo n , e (c) semicondutor tipo p .	21
Figura 2.5.	Curva característica $I \times V$ do comportamento elétrico de uma homo junção p-n de silício.	24

Figura 2.6.	Propriedades de uma junção $p-n$ no equilíbrio, (a) regiões isoladas de semiconductor tipo p e tipo n mostrando o diagrama de bandas; (b) junção semicondutora mostrando a região de transição W , o campo elétrico gerado, o deslocamento das bandas de energia e o potencial de contato V_o ; (c) direção dos quatro tipos diferentes de fluxo de partículas na região de transição, e as correntes resultantes.	25
Figura 2.7.	Efeito de tensão externa na espessura da região de carga espacial e na altura da barreira de potencial: (a) situação em equilíbrio; (b) polarização direta; (c) polarização reversa.	29
Figura 2.8.	Distribuição da injeção de portadores minoritários e densidade de corrente de elétrons e buracos; (a) polarização direta, (b) polarização reversa.	30
Figura 2.9.	A mudança na densidade de portadores numa região diferencial de comprimento dx está relacionada com o fluxo líquido de portadores através da região e a diferença entre as taxas de geração e recombinação de portadores.	32
Figura 2.10.	Diagramas de bandas da formação da barreira Schottky, antes e depois de fazer a junção para (a) um semiconductor tipo n , e (b) um semiconductor tipo p .	36
Figura 2.11.	Contatos metal-semiconductor ôhmicos: (a) $\Phi_m < \Phi_s$ para um semiconductor tipo n ; (b) O diagrama de bandas da junção no equilíbrio; (c) $\Phi_m > \Phi_s$ para um semiconductor tipo p , e (d) a junção no equilíbrio.	38
Figura 2.12.	Diagrama de bandas de energia para dois semicondutores (a) isolados, e (b) uma heterojunção $p-n$ ideal no equilíbrio.	40
Figura 2.13.	Heterojunção metal-polímero-metal: (a) Sem potencial externo aplicado, (b) condição de bandas paralelas, o potencial aplicado é o mínimo requerido para o tunelamento começar a ocorrer, (c) tunelamento dos dois tipos de portadores.	42
Figura 2.14	Se os elétrons tiverem energia suficiente, estes poderiam passar por acima da barreira estimulados pelo campo elétrico, no processo dito de emissão termiônica ou de barreira Schottky.	44

Figura 2.15	Os portadores de carga podem passar através da barreira, em alguns casos, por tunelamento com mais probabilidade do que por emissão termiônica.	44
Figura 3.1.	“ <i>Spinner</i> ” modelo P 6204 da Specialty Coating Systems usado para a deposição de filmes finos de polianilina.	47
Figura 3.2.	Detalhe do “ <i>spinner</i> ” mostrando a pastilha de silício e como esta é presa à base por sucção.	47
Figura 3.3.	Diagrama do forno de três zonas usado para o crescimento do óxido de silício, mostrando a posição em que ficam as pastilhas durante a oxidação, o fluxo do vapor de água e a distribuição das zonas de aquecimento.	48
Figura 3.4.	Esquema do processo de metalização dos dispositivos.	50
Figura 3.5.	Desenho esquemático do resultado final da fabricação dos dispositivos. É obtido um número significativo de diodos por cada pastilha de silício (≈ 150).	50
Figura 3.6.	Diagrama esquemático simplificado do circuito da fonte de alta voltagem, os valores dos componentes dependem de cada flyback em particular, e conseqüentemente não se pode acrescentar um circuito com valores gerais.	54
Figura 3.7.	Bomba de seringa usada neste trabalho. Na parte inferior podem-se ver os controles do equipamento e o display onde aparece a informação, na parte superior é colocada a seringa, que é apertada pelo equipamento.	55
Figura 3.8.	Diagrama esquemático da montagem das duas seringas: (1) a seringa a ser colocada na bomba de seringa e usada com o embolo e que fica em posição horizontal sobre a bomba, e (2) a seringa contendo o polímero fica em posição vertical e é ligada diretamente à mangueira.	56
Figura 3.9	Aparato completo utilizado para a fabricação de fibras de polianilina com a técnica de “ <i>electrospinning</i> ”.	57

Figura 4.1.	Imagem de uma pastilha de silício com mais de 150 dispositivos de Au/PANI(desdopada)/Si/Al. Pode-se notar como o filme de polianilina não apresenta riscos nem defeitos significativos.	59
Figura. 4.2.	Curvas característica corrente-voltagem ($I \times V$) para a amostra Au/PANI(Dopada)/Si/Al. No detalhe pode-se apreciar a similaridade do comportamento $I \times V$ para polarização direita e reversa para baixas voltagens.	60
Figura. 4.3.	Característica corrente x voltagem ($I \times V$) para a amostra Au/PANI(Natural)/Si/Al.	62
Figura. 4.4.	Característica corrente-voltagem para a amostra Au/PANI(Desdopada)/Si/Al.	63
Figura 4.5.	Comparação das curvas características $I \times V$ dos três tipos de dispositivo fabricados, onde é evidente a dependência da condutividade das amostras com o grau de dopagem.	64
Figura 4.6.	Medidas de Corrente x Voltagem ($I \times V$) em heteroestruturas Au/PANI/Au, para cada um dos três níveis de dopagem.	66
Figura 4.7.	Gráfico log-log das medidas de Corrente x Voltagem mostradas anteriormente na figura 4.5, no detalhe aparece o comportamento geral das equações que descrevem os processos de barreira Schottky e o do tunelamento.	68
Figura 4.8.	Gráficos de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI dopada para (a) a região entre (1) e (2) e (b) a região entre (2) e (3) da figura 4.7.	69
Figura 4.9.	Gráficos de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI natural para (a) a região entre (4) e (5) e (b) a região entre (5) e (6) da figura 4.7.	70
Figura 4.10.	Gráficos de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI desdopada para a região delimitada pelos numerais (7) e (8) da figura 4.7.	71

Figura 4.11.	Imagens dos filmes de PANI em vidro para: (a) PANI dopada, (b) PANI natural e (c) PANI desdopada, a mudança na cor é uma prova significativa de que a dopagem da polianilina esta sendo efetivamente modificada.	72
Figura 4.12.	Espectro de absorção óptica dos três diferentes filmes de PANI.	73
Figura 4.13.	Estrutura de bandas dos dispositivos com PANI dopada na condição de equilíbrio.	74
Figura 4.14.	Diagrama de bandas de energia dos dispositivos Au/PANI(dopada)/Si/Al, as bandas da PANI estão ligeiramente deslocada pela aplicação do campo elétrico, a seta com a letra A indica o primeiro processo de transporte dos dispositivos.	76
Figura 4.15.	Diagrama de bandas de energia dos dispositivos Au/PANI(dopada)/Si/Al, as bandas da PANI estão medianamente deslocadas pela aplicação do campo elétrico, a seta com a letra (B) indica a passagem de elétrons por tunelamento do silício para a polianilina.	77
Figura 4.16.	Diagrama de bandas de energia dos dispositivos Au/PANI(dopada)/Si/Al, as bandas da PANI estão bastante deslocada pela aplicação do campo elétrico, a seta com a letra (C) indica o tunelamento através da barreira superior ϕ_a .	78
Figura 4.17.	Estrutura de bandas para os dispositivos fabricados com polianilina natural, na condição de não equilíbrio e baixo potencial, em configuração de polarização direita. A seta com a letra (A) indica o primeiro tipo de transporte de carga que ocorre no dispositivo, e que é responsável pelo primeiro segmento na curva I x V mostrada na figura 4.7.	79
Figura 4.18.	Estrutura de bandas para os dispositivos Au/PANI(Natural)/Si/Al indicando, com a seta que tem a letra (B), o tunelamento de elétrons através da barreira ϕ_b , este fenômeno esta delimitado pelos numerais (4) e (5) da figura 4.7., os 0,08 V requeridos para começar o processo são equivalentes a $1,3 \times 10^{-6}$ m/ V na figura 4.9. (a) ou seja, a uma intensidade de campo elétrico de $7,7 \times 10^{-5}$ V/m.	80

- Figura 4.19. Diagrama de bandas de energia para a configuração de bandas paralelas, que acontece a 0,3 V nos dispositivos fabricados com polianilina natural, esta condição determina o ponto em que o tunelamento de elétrons através da barreira inferior ϕ_b cessa e o tunelamento através da barreira superior ϕ_a começa. O valor de 0,3 V pode ser conferido na figura 4.7. 81
- Figura 4.20. Tunelamento através da barreira superior ϕ_a nos dispositivos fabricados com PANI natural, o processo está indicado pela seta com a letra (C) no diagrama, segundo a figura 4.7. A voltagem mínima para este tunelamento acontecer é de 0,3 V, $3,6 \times 10^{-7}$ m/V na figura 4.4.6, ou a uma intensidade de campo elétrico de $2,8 \times 10^6$ V/m. 82
- Figura 4.21. Condição de não equilíbrio causado pela aplicação de um pequeno potencial em polarização direta nos dispositivos Au/PANI(desdopada)/Si/Al, mostrando, com a seta identificada com a letra (A), como seria o transporte dos elétrons desde o silício para o filme de PANI nesta primeira fase do processo de condução, que acontece até que o potencial seja alto o suficiente para fazer com que os elétrons menos fortemente ligados da banda de condução tunelem através da barreira ϕ_b . 83
- Figura 4.22. Diagrama de bandas dos dispositivos fabricados com polianilina desdopados, indicando o processo de tunelamento através da barreira inferior, marcada com a seta marcada com a letra (B), que acontece a 0,08 V, voltagem que é igual a do caso dos dispositivos fabricados com polianilina natural, isto é porque as alturas de barreira nos dois casos são muito similares. 84
- Figura 4.23. Dependência da corrente com a temperatura para os dispositivos fabricados com PANI dopada. É notável como não temos um crescimento exponencial ou quadrático com a temperatura, o que seria característico do fenômeno termiônico. 86
- Figura 4.24. Medidas de corrente como função da temperatura para as amostras com polianilina natural. Observamos dois comportamentos lineares, mas sem evidencia de condução termiônica, o efeito da temperatura é maior pra a barreira inferior. 87

Figura 4.25.	Dependência com a temperatura da corrente que passa pela heterojunção Si/PANI(desdopada). A curva tem uma leve curvatura, o que pode implicar uma transição entre o processo de condução por tunelamento e de emissão termiônica.	88
Figura 4.26.	Diagrama da estrutura de bandas para a heteroestrutura Au/PANI/Au, mostrando o fluxo de elétrons através das junções. Este diagrama é aplicável aos três tipos de polianilina.	90
Figura 4.27.	Comportamento das curvas $I \times V$ dos dispositivos Au/PANI/Si/Al na região de polarização reversa. O comportamento é um pouco diferente do comportamento típico de um diodo retificador típico, como descrito no Capítulo 1. Isto pode ser explicado com a ajuda da figura 4.28. A dependência com o grau de dopagem da polianilina é evidente e é explicado pelo aumento na mobilidade eletrônica com o nível de dopagem, como acontece na polarização direta (fig. 4.5) e nos dispositivos Au/PANI/Au (fig. 4.6).	91
Figura 4.28.	Condução de carga sob polarização reversa. Não está apresentada a parte superior da estrutura de bandas da PANI. O diagrama é aplicável aos três tipos de polianilina.	92
Figura 4.29.	Esquema do porta-amostra projetado para fazer as medida de fotocondutividade nos dispositivos Au/PANI/Si/Al no Laboratório de Propriedades Ópticas – LAPO do IF/UFBA.	93
Figura 4.30.	Comparação das eficiências de detecção dos três diferentes diodos de Si/PANI. O diodo dopado é quase uma ordem de grandeza mais eficiente que os outros.	93
Figura 4.31.	Comparação entre a resposta dos dispositivos Au/PANI/Si/Al e a resposta de um diodo comercial (OPT301), nos três casos temos uma maior eficiência com os dispositivos fabricados a base de polianilina.	94

Figura 4.32.	Parâmetros de campo elétrico, como função da separação entre o capilar e a superfície da acetona, com os que foram fabricados os fios. Pode ser notado como em quanto maior a distancia capilar-acetona, menor o potencial requerido para formar um jato estável.	95
Figura 4.33.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de diferentes fibras fabricadas, as imagens (a) e (b) mostram fios com comprimentos de centenas de micrômetros; Nas imagens (c), (d), (e) e (f) é possível notar diferentes diâmetros, desde pouco mais de um micrometro até alguns nanômetros.	97
Figura 4.34.	Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) do fio mostrado na imagem da figura 4.35 mostrando comportamento ôhmico.	99
Figura 4.35.	Imagens de MEV, mostrando o comprimento e o diâmetro do fio com medidas I x V correspondentes as da figura 4.34.	99
Figura 4.36.	Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) do fio mostrado na imagem da figura 4.37 mostrando comportamento ôhmico.	100
Figura 4.37.	Imagens de MEV, mostrando o comprimento e o diâmetro do fio com medidas I x V correspondentes as da figura 4.36.	100
Figura 4.38.	Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) do fio mostrado na imagem da figura 4.39 mostrando comportamento ôhmico.	101
Figura 4.39.	Imagens de MEV, mostrando o comprimento e o diâmetro do fio com medidas I x V correspondentes as da figura 4.38.	101

Lista de Tabelas

Tabela 1.1.	Estrutura dos principais polímeros condutores.	5
Tabela 1.2.	Algumas aplicações dos polímeros condutores.	6
Tabela 4.1.	Comparação entre os valores de “ β ” e “ $1/kT - 1/\phi$ ” mostrando a aplicabilidade da teoria F-N dependente da temperatura nos dispositivos estudados.	89
Tabela 4.2.	Resultado da condutividade para os diferentes fios.	98

Capítulo 1

Introdução

1.1 Apresentação

No final dos anos 70, descobriu-se que polímeros orgânicos conjugados exibem, sob determinadas condições, valores de condutividade elétrica próximos aos dos metais [1,2], além de apresentarem propriedades ópticas e eletroquímicas bastante diferentes daquelas que caracterizam os polímeros convencionais. A polianilina (PANI) [3,4], um desses polímeros, destaca-se pela facilidade de síntese, elevada estabilidade ambiental e possibilidade de ter sua condutividade alterada através de dopagem por protonação ou mudanças de seu estado de oxidação. Estas características tornam a PANI promissora para aplicações tecnológicas, porém alguns problemas, tais como a sua conhecida improcessabilidade, ainda precisam ser resolvidos. Entre as várias abordagens adotadas para melhorar a processabilidade da polianilina e de outros polímeros condutores, destacam-se a modificação estrutural (obtida geralmente por modificações estruturais nos seus monômeros) e a preparação de blendas (mistura de polímeros) com polímeros convencionais.

Atualmente, os esforços para substituir os semicondutores inorgânicos por polímeros semicondutores na fabricação de dispositivos de estado sólido têm-se intensificado devido principalmente à facilidade de síntese a baixo custo que estes oferecem e às suas excelentes propriedades elétricas [5,6,7]. Entre os dispositivos desenvolvidos, destacam-se as junções metal/polímero condutor e semicondutor/polímero condutor sintetizado química ou eletroquimicamente [8,9]. No processo de fabricação destas estruturas, é necessário manter o controle preciso dos parâmetros de síntese e processamento para que a qualidade e as características físico-químicas e elétricas requeridas possam ser atingidas.

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia de fabricação de nanoestruturas poliméricas e dispositivos à base de silício e polianilina com potencial para serem usados como detectores óticos na região do UV próximo, detectores de radiação ionizante e sensores de gases e a fabricação de micro- e nano-fibras de PANI. A caracterização óptica da PANI foi feita usando filmes de polianilina depositados em vidro comum, enquanto as propriedades elétricas das junções PANI/Si foram estudadas a partir de medidas corrente-voltagem (IxV) feitas em dispositivos Au/PANI/Si/Al.

1.2 Polímeros Convencionais

Atualmente, um polímero é definido como uma substância composta por um número muito grande de unidades constituintes repetitivas (CRU, do inglês Constitutional Repeated Unit). Cada CRU se liga às vizinhas através de ligações covalentes, resultando em grandes cadeias moleculares. Monômeros são moléculas menores que, reagindo entre si, formam o polímero. Em muitos casos, o resíduo monomérico (RM, o monômero após sua incorporação à cadeia polimérica) é idêntico à CRU, como nos polímeros vinílicos. Outras vezes, porém, a CRU é maior que qualquer resíduo monomérico, como nos copolímeros (polímeros obtidos de dois ou mais tipos diferentes de monômeros) [10].

O termo “polímero” foi empregado pela primeira vez pelo químico sueco Berzelius, em 1827. Até 1920, entretanto, a palavra polímero era usada com um significado diferente do atual: designava substâncias que possuíam as mesmas fórmulas mínimas, mas diferentes propriedades físicas e químicas (por exemplo, benzeno, C_6H_6 era considerado um polímero do acetileno, C_2H_2). Naquele ano, ao desenvolver uma teoria para explicar as propriedades das resinas em termos estruturais, Staundinger cunhou o termo “macromolécula” para dirimir tais confusões. Macromoléculas seriam grandes moléculas constituídas de um grande número de moléculas menores ligadas quimicamente entre si e formando longas cadeias, como os polímeros. Não necessariamente, porém, essas moléculas seriam unidades repetitivas. Modernamente, as palavras “macromolécula” e “polímero” são utilizadas quase indistintamente, embora rigorosamente não sejam sinônimos (a primeira é bem mais abrangente). A síntese e o estudo sistemático dos polímeros teve início nas décadas de 20 e 30, com o surgimento das resinas conhecidas como baquelitas e de diversos polímeros atualmente familiares, como o nylon (uma poliamida), o poli(cloreto de vinila) ou PVC, o poliestireno e o polietileno [11].

Os polímeros podem ser classificados de várias maneiras [12]. Uma delas baseia-se no comportamento térmico. Polímeros termoplásticos são aqueles que amolecem e fundem acima de uma determinada temperatura, recuperando sua natureza sólida original quando resfriados (isto é, possuem uma temperatura de transição vítrea T_g). Este processo pode ser repetido diversas vezes, permitindo que o material seja moldado em diferentes formas. Polímeros termorrígidos ou termofixos por outro lado, podem ser aquecidos e moldados uma única vez, adquirindo em seguida uma estrutura fixa. Isso se deve à ocorrência de reticulação térmica entre as cadeias. Um novo aquecimento leva apenas à degradação do material, se a temperatura for suficientemente alta para quebrar ligações químicas.

Em termos estruturais, os polímeros podem ser classificados em lineares, ramificados ou reticulados. Nos polímeros lineares, cada CRU se liga a apenas duas outras unidades, formando longas cadeias não ramificadas. As cadeias, entretanto, não são rigidamente dispostas em linhas retas. Polímeros ramificados, por sua vez, possuem diversas cadeias ligadas ao longo de outras em vários pontos. Normalmente, são polímeros cujos monômeros apresentam mais que duas funções químicas. Polímeros reticulados possuem curtas ligações cruzadas entre as cadeias. Essas ligações cruzadas normalmente englobam poucas ligações covalentes e podem ser criadas por agentes externos que dão à estrutura polimérica a aparência de uma rede.

Outra forma de classificar os polímeros, proposta em 1929 por Carothers [13], tem relação com a reação que os produziu fundamentalmente. Dois tipos bastante conhecidos de reações orgânicas podem formar polímeros: reações de condensação e reações de adição. A primeira é caracterizada pela eliminação simultânea de uma pequena molécula (geralmente água), ocorre quando o monômero (ou monômeros) possui pelo menos dois diferentes grupos funcionais, capazes de reagir entre si. Assim, poliésteres são produzidos através da esterificação entre um diol e um diácido, com eliminação de água. Da mesma forma, diaminas e diácidos podem produzir poliamidas, também conhecidas como nylon. Polímeros resultantes de reações deste tipo são conhecidos simplesmente como polímeros de condensação. Reações de adição, que produzem os chamados polímeros de adição, apresentam duas características principais: não há produto de eliminação (logo, a CRU tem a mesma fórmula do monômero) e a reação envolve a abertura de uma ligação dupla. Exemplos deste tipo de polímeros são os polímeros vinílicos, que incluem o polietileno (monômero: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) o poli(cloreto de vinila), ou PVC ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), o poliestireno ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$), o polipropileno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$) e o poli(álcool vinílico) ou PVA (monômero teórico: $\text{CH}_2=\text{CHOH}$). Uma ligeira modificação desta classificação foi proposta posteriormente por P.J. Flory [14], que levou em conta o mecanismo pelo qual a reação de polimerização ocorre [15]. Assim, na polimerização em cadeia, um monômero ativado se liga a um segundo monômero, essa nova unidade ataca um outro monômero, e assim por diante. Os monômeros são gradualmente consumidos ligando-se às cadeias crescentes, e longas cadeias são formadas com relativa rapidez. Polimerizações de adição são típicas reações em cadeia, sendo incluídas nessa classe. Na polimerização por etapas, quaisquer dois monômeros presentes no meio reacional podem se ligar, em qualquer momento. O crescimento das cadeias não está, portanto, restrito às cadeias que já estão se formando. Como consequência, monômeros são removidos logo nos primeiros estágios da reação, e o tamanho das cadeias cresce com o tempo. Essa classe engloba as polimerizações de condensação bem como reações de formação de poliuretanos (estas ocorrendo sem eliminação de moléculas menores).

1.3 Polímeros Condutores

Os polímeros condutores ou conjugados no seu estado natural são isolantes ou semicondutores de gap largo, entretanto a sua condutividade pode ser alterada em várias ordens de magnitude transformando-os em condutores com características metálicas, através do mecanismo de dopagem. Foi por esta descoberta que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa ganharam o prêmio Nobel em Química no ano 2000.

A descoberta dos polímeros condutores teve início acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976 [2]. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (PAC, um pó preto), um estudante de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, o estudante verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária. Em 1977, Shirakawa, trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada [1], cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. Até então, polímeros eram bem conhecidos por suas excelentes propriedades isolantes.

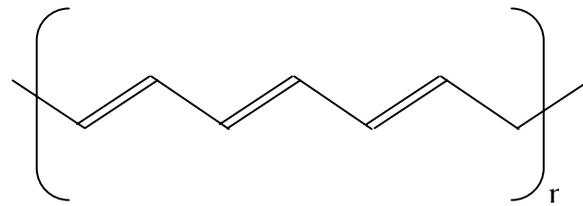
Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da BASF AG, em Ludwingshafen, Alemanha, conseguiram aumentar ainda mais a condutividade do poliacetileno [16]. Usando um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, conseguiram, após dopagem, condutividade semelhante à do cobre metálico à temperatura ambiente ($106 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade. Desta forma, outros polímeros condutores foram sintetizados. A tabela 1.1. mostra alguns dos mais conhecidos.

Durante os anos 70 e 80, depois dos primeiros relatos de condutividade metálica do poliacetileno dopado [1, 2, 16], foi sugerido que a aplicação mais promissora que aparentemente tinham os polímeros conjugados era a de plástico condutor. Entretanto, na década de 90 e até o presente, as propriedades semicondutoras desta classe de polímeros começaram a chamar a atenção dos pesquisadores para uma variedade de outras aplicações.

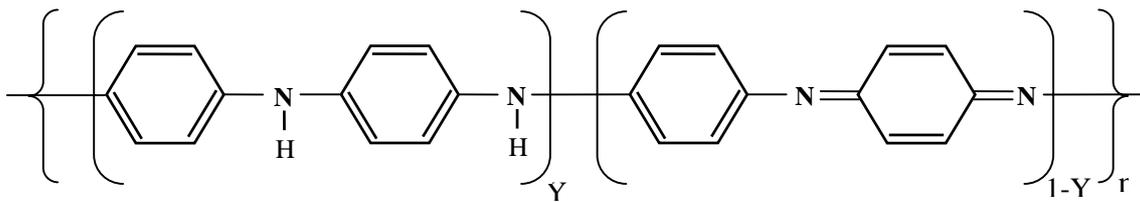
As aplicações tecnológicas que têm sido propostas e desenvolvidas para polímeros condutores baseiam-se principalmente nas seguintes propriedades:

- Na condutividade do polímero condutor puro ou de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional. Aplicações como diodos emissores de luz [17-25], transistores [26-29], fotodiodos [30,31], filmes para dissipação de carga estática [32,33], blindagem eletromagnética [34-35], etc.
- Nas propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero. Aplicações na fabricação de janelas eletrocromáticas [36,37], capacitores [19,38], dispositivos para armazenamento de energia [39-42], músculos artificiais [43-45], etc.
- Na formação de estados excitados no polímero. Aplicações como componente de dispositivos para óptica não-linear [46-48].
- Na morfologia/microestrutura do polímero. Aplicações como sensores químicos [49- 51], catálise [52,53], etc.

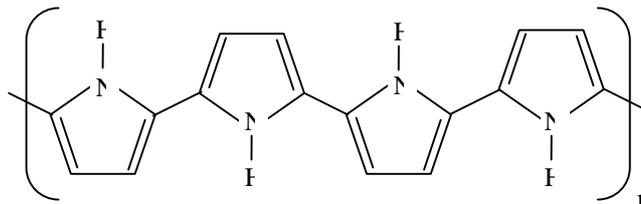
Tabela 1.1. Estrutura dos principais polímeros condutores.



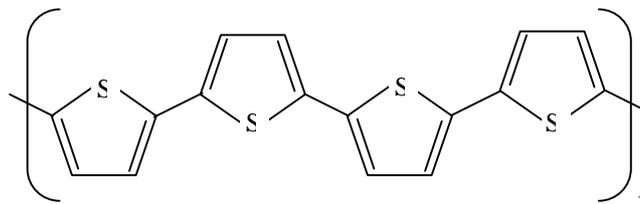
Poliacetileno



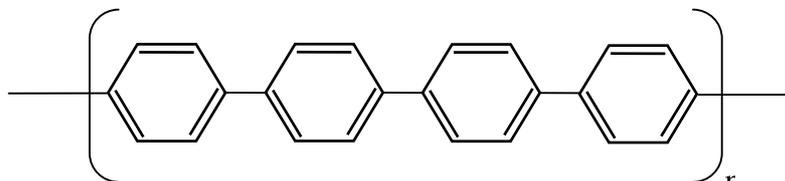
Polianilina



Polipirrol



Politiofeno



Poli (p-fenileno)

O potencial de comercialização parece bastante promissor para dispositivos semicondutores à base de polímeros, devido ao baixo custo para a sua produção. No entanto, problemas sérios como instabilidade ambiental (degradação considerável em contato com o ar) e dificuldade de processamento (devida à insolubilidade e infusibilidade) precisam ser resolvidos para que esses novos materiais se tornem de uso comum. A tabela 1.2 apresenta um resumo com algumas das aplicações mais importantes dos polímeros condutores.

Tabela 1.2. Algumas aplicações dos polímeros condutores

Aplicações	Fenômeno	Uso/Área
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos Eletrocromáticos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos Artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para Robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor Anti-estático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células Solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem Eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e Telecomunicações

1.4 Síntese de Polímeros Condutores

Os polímeros condutores podem ser sintetizados através de três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoquímica. Entre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada e industrialmente é a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material. Algumas rotas de síntese podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial, com no caso do poli(*p*-fenil vinileno), polipirrol e polianilina. Outras, porém, requerem ambientes isentos de umidade, com por exemplo os polifenilenos e politiofenos.

A síntese da polianilina [3,4] pode ser realizada química ou eletroquimicamente, obtendo-se o polímero na forma de pó ou de filme, respectivamente. A síntese química convencional é feita utilizando-se uma grande variedade de agentes oxidantes (por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 e FeCl_3) em meio aquoso ácido (geralmente HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou outros ácidos inorgânicos, ou ainda poliacídicos ou ácidos orgânicos funcionalizados). As propriedades do material resultante são largamente influenciadas pelas características do meio reacional [3, 54-57]. A síntese química tem a vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e elevada pureza. A síntese eletroquímica, por sua vez, é realizada pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte ou outros materiais, e apresenta as vantagens de não necessitar de agente oxidante ou catalisador e de facilitar a caracterização *in situ*.

Vários estudos têm sido realizados no sentido de melhorar as propriedades da PANI. O efeito das condições de oxidação [55,56], do ácido[57], tempo de reação, meio reacional e, principalmente temperatura [58-61], influenciam decisivamente o tamanho das cadeias, a morfologia, a condutividade e demais propriedades (espectroscópicas, eletroquímicas, etc). Na verdade, já se tem conseguido polianilinas com altos valores de condutividade, e tratamentos químicos [62] ou mecânicos realizados após a síntese mostraram ser bastante eficazes em melhorar ainda mais certas propriedades. Entre os tratamentos mecânicos, destaca-se o estiramento dos filmes, que orienta as cadeias poliméricas uniaxialmente e pode levar a altíssimos valores de condutividade (maiores que $5000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [63], alterando igualmente o comportamento óptico da PANI [64].

A reduzida processabilidade da PANI devida à sua infusibilidade e, principalmente, à insolubilidade na maioria dos solventes comuns, é um fator negativo extremamente importante que precisa ser eliminado antes que se pense em aplicações em larga escala. Diversas estratégias têm sido utilizadas para abordar o problema: solubilização do polímero em sistemas especiais [65, 66], síntese de derivados solúveis da PANI com propriedades semelhantes [67, 68], solubilização induzida pelo contra íon [62, 69-71], preparação de dispersões da PANI com um polímero solúvel [72-75] e de suspensões em líquidos não-condutores [76] e a preparação de blendas com polímeros convencionais facilmente processáveis [77].

1.5 Fabricação/Preparação de Heterojunções PANI/Si

Uma heterojunção é um arranjo composto de camadas de materiais com propriedades intrinsecamente diferentes. Tipicamente uma heterojunção é fabricada com dois tipos diferentes de semicondutor tendo energia de *gap* diferentes. Aplicações comuns de heterojunções de semicondutor são os lasers de diodo usado em reprodutores de CD e DVD, que são fabricados alternando várias camadas de compostos semicondutores III-V e II-VI.

Uma das possibilidades de síntese de polímeros condutores é através da rota eletroquímica [78] que produz polímeros na forma de filmes sobre eletrodos metálicos ou semicondutores, formando assim uma heterojunção. A célula eletroquímica usada para a síntese consiste de um eletrodo de trabalho (o eletrodo onde o filme do polímero vai ser depositado), um contra-eletrodo e um eletrodo de referência. Estes são imersos em uma solução que contenha o monômero e o eletrólito (os ânions dopantes). No caso da anilina, é necessário acidificar o meio. O meio reacional pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto. As dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese. Uma das grandes deficiências deste método é que durante a síntese o eletrodo pode ser atacado pela solução na qual está imerso e pelo potencial usado para sintetizar o polímero, criando um filme de óxido que poderá modificar as propriedades da junção diminuindo a qualidade dos dispositivos.

Um outro método que tem se mostrado bastante eficaz para a fabricação de filmes poliméricos é o processo de “*spin-coating*” [79,80]. Com esta técnica é possível fabricar filmes finos de alta qualidade de PANI pura. Aqui, a solução de polianilina é colocada no centro do substrato onde será depositada, e em seguida se faz com que o substrato gire a redor do seu eixo, de tal modo que a polianilina é espalhada sobre toda superfície do substrato. Neste processo os parâmetros de operação do equipamento (velocidade, aceleração e desaceleração) e as condições de superfície são cruciais para a obtenção de um filme de espessura uniforme em toda a área do substrato. Uma das vantagens que este processo tem com relação à deposição eletroquímica, além de não atacar o substrato em que o polímero está sendo depositado, é que o substrato usado para a deposição da PANI não necessita ser condutor, sendo possível fabricar filmes em quase todo tipo de material, com a condição que a superfície seja plana. Por exemplo, facilita a fabricação de filmes finos em substratos de vidro que podem ser utilizados para fazer a caracterização óptica ou como janelas eletrodo ou ainda como janelas seletivas.

1.6 Preparação de Fibras de Polianilina

A preparação de micro- e nano-fibras de PANI, pode ser feita usando-se a técnica de “*electrospinning*”. Esta técnica [81-84] consiste na aceleração de uma solução polimérica, inicialmente contida num capilar de vidro ou metal, pela presença de um campo elétrico externo. As cadeias poliméricas são primeiramente polarizadas e posteriormente atraídas pelas cargas acumuladas para formar este campo elétrico,

criando o chamado cone de Taylor [85,86,87,88] (fig. 1.1), ou seja, uma gotícula em forma de cone formada na ponta do capilar.

Quando o campo elétrico é suficientemente intenso (depende de cada polímero) para superar a tensão superficial de uma dada solução polimérica, um jato de solução é formado e acelerado pelo campo elétrico na direção do eletrodo aterrado, que serve de coletor para as fibras. As fibras são formadas, enquanto o jato está sendo acelerado, e isto acontece porque o solvente evapora fazendo com que as cadeias fiquem cada vez mais juntas até formar fios sólidos. Estes são finalmente coletados, geralmente na forma de fibras emaranhadas. Enquanto o jato viaja através do ar este não o faz percorrendo uma trajetória retilínea, mas passa por uma série de instabilidades [89] que ainda não têm explicação satisfatória, neste processo, o jato viaja em uma trajetória espiralada divergente (fig. 1.1).

O equipamento mínimo requerido para a implementação do método de electrospinning é razoavelmente simples (fig. 1.1), nele é empregada uma fonte de alta tensão para a polarização da solução polimérica, um capilar para a ejeção do jato, e um coletor adequado para recolher os fios.

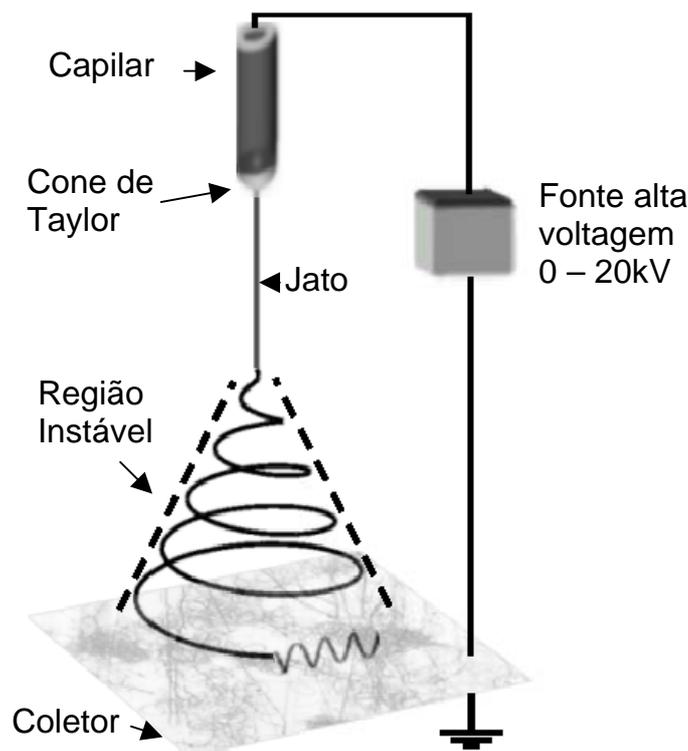


Figura 1.1. Componentes mínimas do sistema experimental do método de “*electrospinning*”. O jato polimérico sai do cone de Taylor formado no capilar, entra numa região de instabilidade para finalmente formar fibras que ficam no coletor.

O uso de forças eletrostáticas para a fabricação de fibras a partir de fluidos poliméricos já é conhecido há mais de 100 anos [90], mas a informação técnica e científica dos fundamentos do processo é bastante limitada.

Um dos primeiros estudos feitos sobre o método foi dirigido por Baumgarten [91] no começo dos anos 80, ele produziu microfibras de acrílico aplicando uma diferença de potencial entre 5 e 20 kV. Uma análise da correlação entre o diâmetro das fibras e o comprimento do jato, a viscosidade da solução, a velocidade do fluxo polimérico e o gás do meio foi desenvolvido. O resultado foi que o diâmetro das fibras era tanto maior quanto mais viscosa a solução, e era aproximadamente proporcional ao comprimento do jato. O efeito da velocidade do fluxo polimérico no diâmetro das fibras é pequeno, e os efeitos do gás do meio dependem da umidade. A velocidade terminal do jato foi estimada entre 275 e 280 m s⁻¹, que é próxima à velocidade do som. A eficiência do método com polietileno (PE) e polipropileno (PP) fundidos [92,93,94] foi também demonstrada em 1981, sendo produzidas fibras contínuas com diâmetros entre 1 e 10 µm. Foi mostrado também que o diâmetro das fibras decresce com o aumento da intensidade do campo elétrico. Um outro resultado importante encontrado foi que o diâmetro do orifício do capilar não contribui para o processo de formação das fibras.

Um modelo para explicar a formação das fibras foi proposto por Doshi [95,96] usando poli(óxido etileno) (PEO) como exemplo. Ele argumentou que as cargas elétricas se movimentavam por causa do campo elétrico e transferiam momentum ao fluido. O jato leva portadores de carga desde o reservatório de fluido até o coletor, completando então um circuito elétrico que proporciona a energia requerida para manter o fluxo. A diminuição no diâmetro do jato foi atribuída ao estiramento do jato e a evaporação do solvente. Quando o jato ficava suficientemente fino, forças radiais devidas às cargas elétricas tornavam-se grandes o suficiente para vencer as forças de coesão das moléculas, dando como resultado um jato dividido em muitas fibras, esta divisão podia acontecer repetidas vezes antes das fibras serem coletadas (figura 1.2.).

Até hoje, a técnica tem sido aplicada a diferentes tipos de polímeros, tais como; poli(p-fenileno tereftalamide) (PPTA) [97,98], poli(etileno tereftalato) (PET), poli(ácido amínico), poli(acrilonitrilo) (PAN) [84], PEO [99,100], poli(vinil álcool), poli(vinil pirrolidone) [84], poliestireno-polibutadieno-poliestireno(SBS)[101].

É importante destacar neste ponto que até o presente, relatos na literatura concluintes da aplicabilidade do método para a produção de fibras de PANI pura é bastante limitado. Nanofios de polianilina têm sido produzidos por diferentes rotas [102-104], entretanto com a técnica de “electrospinning” só se tem relatos de nanofios fabricados com blendas poliméricas a base de polianilina [105-107] ou de polianilina dopada com ácidos de peso molecular alto [108].

Reneker, *et al* [83], usando câmaras de vídeo de alta velocidade, verificou que o jato não se dividia múltiplas vezes em fibras mais finas quando entrava na região de instabilidade (fig. 1.2), mas que o mesmo jato começava uma trajetória espiralada como mostrado na figura 1.1. Alguns estudos teóricos [83,84,109,110,111,112] têm sido feitos tentando descrever o processo de formação dos fios, mas ainda não existe uma teoria conclusiva que consiga explicar todos os fenômenos que fazem parte no processo de “*electrospinning*”.

Nanofibras poliméricas têm um grande potencial em aplicações onde alta porosidade é desejável [113], especialmente devido à grande razão volume-área que permite cobrir grandes superfícies com nanofibras poliméricas consumindo uma pequena quantidade de material.

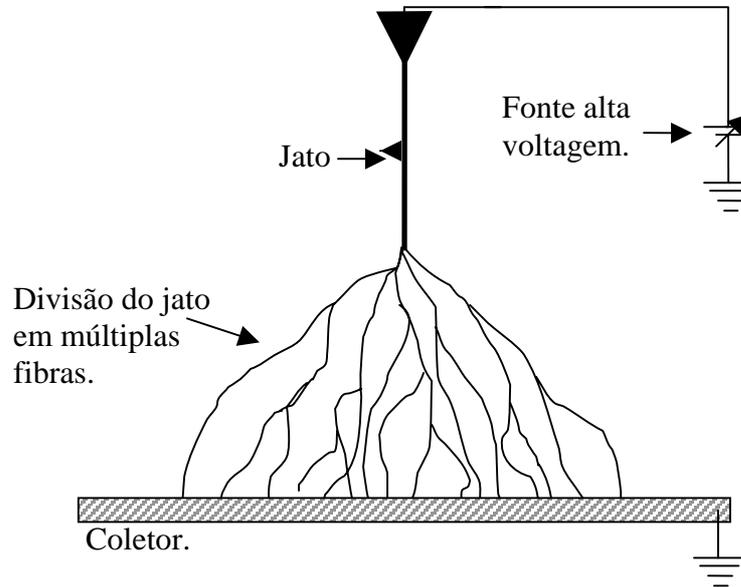


Figura 1.2. Modelo primitivo do processo de formação de fibras com a técnica de “*electrospinning*”. O jato inicial é dividido múltiplas vezes em fibras sempre mais finas.

Atualmente, o número de universidades e centros de pesquisa (fig. 1.3) [113] no mundo que estudam os diferentes aspectos do método de “*eletrospinning*” e as fibras por ele produzidas está em pleno desenvolvimento, assim como o número de patentes de processos e aplicações baseados na técnica de “*electrospinning*” tem também crescido nos últimos anos [113].

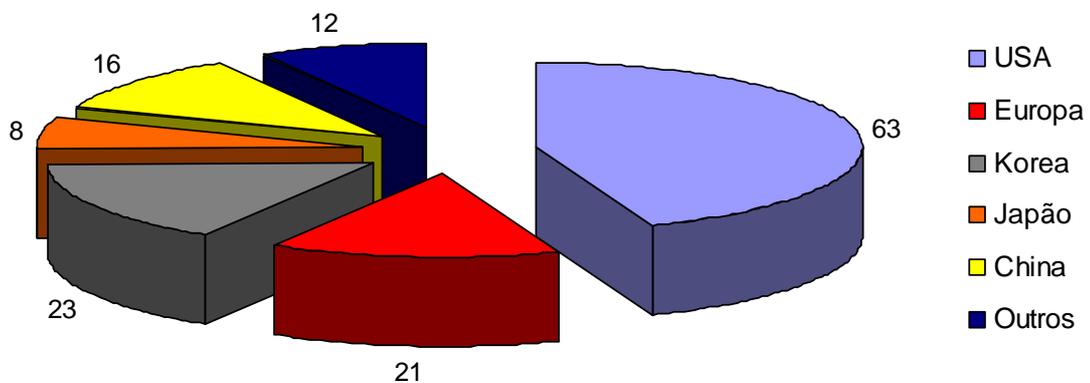


Figura 1.3. Distribuição atual de universidades trabalhando no método ao redor do mundo.

1.7 Objetivos do Trabalho e Estrutura da Dissertação

Os objetivos desta dissertação são:

- (a) Fabricação e caracterização de heteroestruturas Au/PANI/Si/Al.
- (b) Preparação e caracterização de fibras de polianilina

Os dispositivos foram fabricados usando PANI com três níveis diferentes de dopagem a partir do estado 50% oxidado da polianilina. A fabricação dos dispositivos compreende desde a síntese do polímero, o tratamento das pastilhas de silício para serem usadas como substrato, a deposição dos filmes finos de PANI sobre o silício, a dopagem do polímero após fabricação dos filmes de PANI sobre silício, e finalmente a deposição dos eletrodos de ouro e alumínio sobre a polianilina e o silício, respectivamente. Os resultados das diferentes caracterizações (óptica e elétrica) feitas nas estruturas são apresentados e explicados a partir de modelos teóricos.

No caso da preparação das fibras de polianilina, foi desenvolvida a instrumentação necessária para a fabricação das fibras usando o método de “*electrospinning*”, assim como a caracterização elétrica e morfológica através das medidas de corrente-voltagem e de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

No capítulo 2 são inicialmente discutidos alguns tópicos relacionados ao processo de condução elétrica em polímeros e os diferentes estados estruturais que a polianilina apresenta. São também discutidos os fenômenos elétricos que ocorrem nas junções e heterojunções semicondutoras convencionais, e finalmente é apresentada a teoria Fowler-Nordheim, que tem sido usada satisfatoriamente para descrever o comportamento elétrico de heterojunções de polímero.

No capítulo 3 é discutido o processo detalhado de fabricação dos diodos PANI/Si, começando pela rota de síntese da polianilina usada para fabricar, tanto as heterojunções, quanto as fibras. Também é feita uma descrição da deposição do polímero em forma de filmes finos sobre substratos de silício e vidro, ilustrando como as lâminas de vidro e as pastilhas de silício foram processadas de forma a otimizar a qualidade das junções. Neste capítulo detalha-se como foi feita a metalização dos dispositivos pela técnica de evaporação térmica resistiva, para possibilitar as medidas IxV. São descritos os equipamentos associados com as técnicas de medidas IxV e de absorção óptica realizadas. É também discutido o processo de construção do aparato experimental necessário para a implementação do método de “*electrospinning*”, incluindo cada uma das componentes da montagem experimental e a sua importância na fabricação das fibras poliméricas. Além disto, são descritos os parâmetros de operação para conseguir a formação de fibras de polianilina.

No capítulo 4 são analisados os diferentes tipos de medições e caracterizações feitas nos dispositivos fabricados e descritos ao longo desta dissertação. Primeiro, é feita uma apresentação geral das medidas I x V, para em seguida ser discutido como estas

medidas dependem com o grau de dopagem da polianilina e como o resultado do tratamento dos dados experimentais com a teoria Fowler-Nordheim determina os parâmetros das curvas $I \times V$. Seguidamente, são analisados os resultados da caracterização por absorção óptica dos filmes de PANI depositados sobre vidro. Fazendo uma correlação entre as caracterizações $I \times V$ e de absorção óptica, é proposto um modelo para a estrutura de bandas dos dispositivos, após identificar qual é a interface ativa, ou predominante, no processo de transporte de carga. No final do capítulo, são discutidos os resultados correspondentes à fabricação dos fios, mostrando as imagens de microscopia eletrônica de varredura e as medidas $I \times V$ que foram possíveis realizar.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são inicialmente discutidos alguns tópicos relacionados ao processo de condução elétrica em polímeros e os diferentes estados estruturais que a polianilina apresenta. São também discutidos os fenômenos elétricos que ocorrem nas junções e heterojunções semicondutoras convencionais, e finalmente é apresentada a teoria Fowler-Nordheim, que tem sido usada satisfatoriamente para descrever o comportamento elétrico de heterojunções de polímero.

2.1 Condutividade Elétrica em Polímeros

Nos polímeros, como num cristal, as interações entre as unidades repetidas das cadeias polimérica, dão origem à formação de bandas eletrônicas de energia. O nível de energia mais alto ocupado (HOMO, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital) constitui a banda de valência e o nível de energia mais baixo desocupado (LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) constitui a banda de condução. A largura da banda proibida de energia (gap) entre as bandas de valência e condução determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Inicialmente, o aumento na condutividade após dopagem de polímeros condutores foi explicado assumindo que elétrons eram removidos da banda de valência ou adicionados à banda de condução para dopagem tipo *p* e tipo *n*, respectivamente, em analogia aos semicondutores inorgânicos. Esta teoria foi descartada com a descoberta que o poliacetileno (PA) [114], poliparafenilina (PPP) [115] e o polipirrol(PPy) [116] podiam exibir condutividade associada a portadores de carga sem spin e não à geração de elétrons, como acontece nos semicondutores convencionais.

No caso dos polímeros conjugados, quando um elétron é removido por oxidação da banda de valência, uma vacância equivalente a um buraco é gerada. Esta densidade de

carga localizada que aparece no polímero é chamada de polaron, e tem spin $\frac{1}{2}$, e faz com que a cadeia polimérica se deforme localmente. Este processo causa a formação de estados eletrônicos localizados no meio do gap devido a um aumento na energia do HOMO e a uma diminuição na energia LUMO como ilustrado na figura 2.1. Quando um segundo elétron é retirado por oxidação, podemos ter duas situações: (1) o elétron é removido da cadeia polimérica ocasionando a criação de mais um estado polaron, ou (2) o elétron é removido do estado polaron já existente. No último caso, ocorre a formação de um bi-polaron, que é definido como um par de cargas iguais ou di-cátion com spin = 0, associado a uma forte distorção do retículo como ilustrado na figura 2.1.

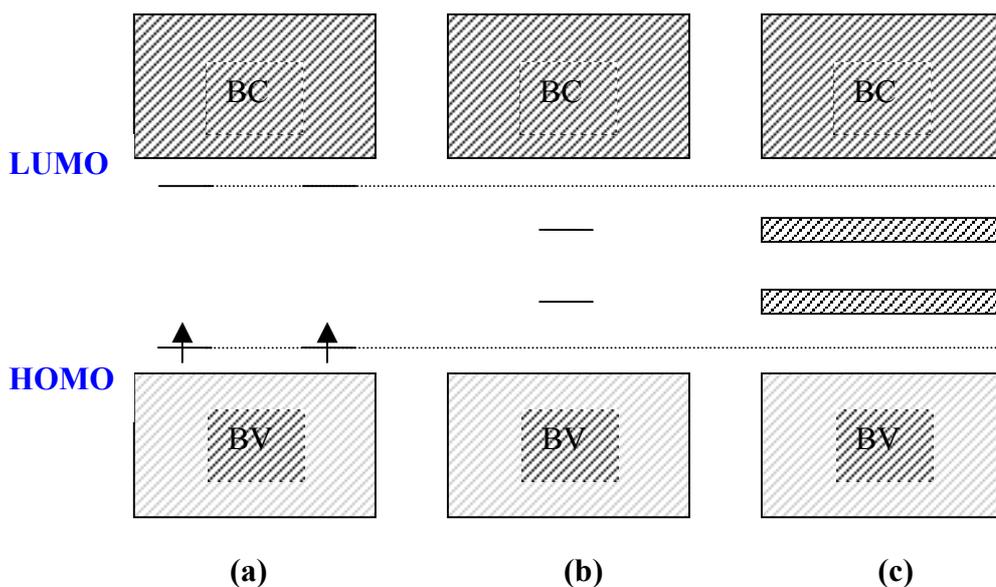


Figura 2.1. Estrutura de bandas de energia para uma cadeia polimérica com: (a) dois polarons; (b) um bi-polaron; (c) bandas bi-polaron formadas por altos níveis de dopagem.

Com altos níveis de dopagem a formação de bi-polarons é favorecida, e os níveis de energia dos estados eletrônicos dos bi-polarons começam a se sobreporem, dando origem a duas bandas largas de energia dentro do gap.

2.2 Características da Polianilina

A polianilina e os polímeros derivados da anilina são conhecidos há bastante tempo [117,118], mas só recentemente suas propriedades condutoras foram descobertas e começaram a ser exploradas com maior profundidade [3,40,41]. Atualmente são, sem dúvida, os polímeros condutores que têm recebido maior atenção, devido principalmente à estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais, facilidade de polimerização e dopagem, e baixo custo do monômero. A PANI pode ser sintetizada através de oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. O

método de síntese geralmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero se destina [119]. Independentemente do método de síntese, sua composição química na forma de base (não dopada) é representada por uma estrutura geral [120] formada por Y e (1-Y), unidades repetitivas das espécies reduzida e oxidada, respectivamente (fig. 2.2).

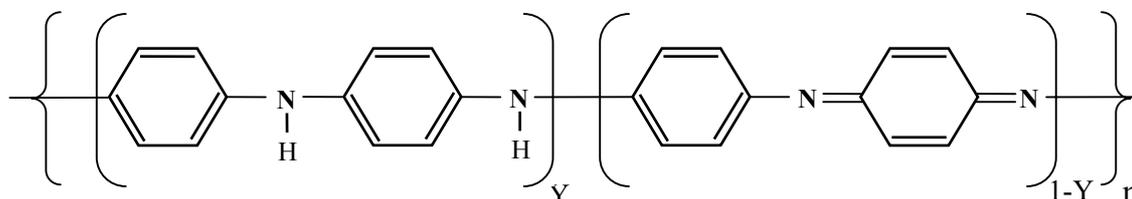


Figura 2.2. Estrutura fundamental da polianilina e seus diferentes estados de oxidação; Leucoesmeraldina ($Y = 1$), Pernigranilina ($Y = 0$), Esmeraldina ($Y = 0.5$), Protoesmeraldina ($Y = 0.75$), Nigranilina ($Y = 0.25$).

Em princípio, Y pode variar de 0 até 1, mas duas formas extremas e uma forma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura [121]: (1) a forma totalmente reduzida ($Y = 1$), conhecida por leucoesmeraldina; (2) a forma totalmente oxidada ($Y = 0$), a pernigranilina, e (3) a forma parcialmente oxidada ($Y = 0,5$), esmeraldina ou base esmeraldina. Esta fórmula geral mostra somente as formas básicas do polímero. No entanto, a PANI pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imínicos e amínicos destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, dependendo do pH da solução ao qual o polímero for exposto, obtendo-se o polímero na forma de sal (forma dopada). Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível converter reversivelmente a PANI em suas diferentes formas, o que confere a este polímero um grande potencial de aplicações tecnológicas.

Os maiores valores de condutividade da polianilina são alcançados por protonação da forma base esmeraldina (BE) [122], ou seja a forma com 50% de oxidação. A protonação da forma BE dá origem ao chamado sal de esmeraldina (SE) e, de forma semelhante ao processo de oxidação, pode ocasionar distorções na organização das cadeias polimérica, o que modifica a estrutura de bandas com relação à forma BE não protonada.

No estado BE, a estrutura de bandas da polianilina apresenta uma banda larga de energia no meio do gap, que se manifesta por absorção óptica ao redor de 2.1 eV [123,124,125,126], este estado pode ser identificado pela cor azul que apresenta a polianilina. Quando a BE é protonada passando a ser condutora, a inclusão dos prótons nos nitrogênios imínicos da cadeia faz com que a banda de energia no meio do gap se desloque em direção da banda de valência, e faz com que uma nova banda de energia seja criada perto da banda de condução. Do mesmo jeito, o espectro de absorção óptica vai apresentar dois picos de absorção ao redor de 1.3 eV e 2.9 eV dependendo dos níveis de dopagem, no estado SE a cor do polímero passa a ser verde escura.

Além da condutividade, diversas outras propriedades da polianilina a tornam promissora para aplicações tecnológicas. Entre elas, podem ser citadas:

- Alta estabilidade térmica e ambiental, superior à de outros polímeros condutores, pois em algumas polianilinas a condutividade não se altera em temperaturas ao redor dos 100 °C [127].
- A possibilidade de alterar drasticamente a condutividade pela dopagem por protonação ou da variação do estado de oxidação, ao contrário dos demais polímeros condutores que apresentam apenas dopagem por oxidação ou redução.
- Facilidade de síntese, que pode ser realizada em meio aquoso ou em vários solventes orgânicos comuns.
- Eletrocromismo, cobrindo uma faixa de cores mais variada que a dos demais polímeros condutores. A variação de cores da PANI ácida, de acordo com o potencial eletroquímico aplicado, vai de amarelo pálido (forma mais reduzida), passando pelo verde claro, verde escuro e azul, até o violeta (na forma mais oxidada). Esta variação pode ser repetida várias vezes sem degradação apreciável do polímero [128,129].
- Altos valores de paramagnetismo [130,131] e suscetibilidade magnética independente da temperatura [132], bem como fotocondutividade [133,134] são outras interessantes propriedades que a polianilina pode apresentar.

2.3 Junções Semicondutoras Convencionais

Os semicondutores são materiais com um gap de energia (E_g) entre as bandas de valência e de condução da ordem de até alguns eV, em contraste com os metais onde as bandas se sobrepõem ou estão parcialmente cheias, ou os isolantes que têm um gap largo de energias (fig. 2.3). No semicondutor, a uma temperatura $T = 0 K$, todos os elétrons estão na banda de valência e não há elétrons na banda de condução a essa temperatura este material é um perfeito isolante. Entretanto, à temperatura ambiente a probabilidade de encontrar elétrons na banda de condução é diferente de zero e é possível agora ter elétrons excitados da banda de valência na banda de condução que podem se deslocar animados sob a influência de um campo elétrico aplicado, resultando em uma densidade de corrente moderada.

2.3.1 Semicondutores no Equilíbrio

2.3.1.1 Densidade de Portadores

A figura 2.3 mostra uma representação esquemática dos diagrama de bandas de energia e excesso de portadores (elétrons) em metais, semicondutores e isolantes. Em materiais semicondutores a densidade de portadores livres (elétrons) $n(E)$ com energia entre E e $E + dE$, é dada pelo produto da densidade de estados $N(E)$ por unidade de volume e a probabilidade de ocupação dos níveis de energia $F(E)$. Então a densidade de elétrons na banda de condução é dado pela integração do produto $N(E)F(E)dE$ desde o limite inferior E_c até o limite superior da banda de condução conforme ilustrado na figura 2.3 (b).

$$n = \int N(E)F(E)dE$$

A probabilidade de um nível de energia ser ocupado por um elétron é dada pela função de distribuição de Fermi-Dirac [135-139]:

$$F(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (2.1)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em graus Kelvin, e E_F é a energia ou nível de Fermi, que é o valor de energia no qual a função de Fermi adquire um valor igual a um meio.

O resultado da integração é:

$$n_0 = N_c F(E_c) \quad (2.2)$$

Onde N_c é a densidade efetiva de estados

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

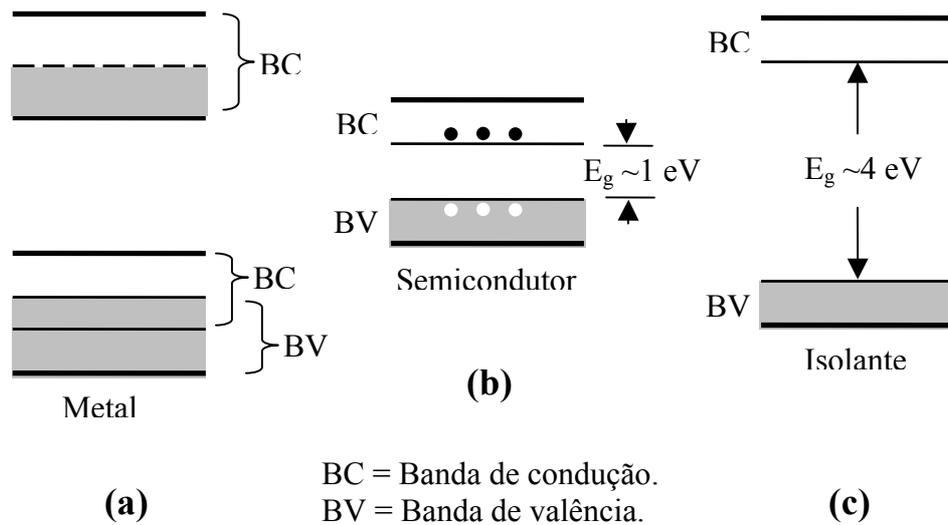


Figura 2.3. Representação esquemática das bandas de energia para (a) um metal (mostrando duas possibilidades: uma banda de condução parcialmente cheia, figura superior, e outra bandas de condução e valência se sobrepondo, figura inferior), (b) um semicondutor e (c) um isolante.

Como kT à temperatura ambiente é aproximadamente 0,026 eV, uma boa aproximação para $F(E_C)$ é:

$$F(E_C) \approx e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.3)$$

Com esta consideração, a densidade de elétrons na banda de condução pode ser escrita na forma:

$$n_0 = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.4)$$

Analogamente, pode-se calcular a densidade de buracos p_0 na banda de valência na forma:

$$p_0 = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2.6)$$

Onde

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.7)$$

Um *semicondutor intrínseco* [135,138] é aquele que está livre de impurezas e a sua estrutura tem um alto nível de cristalinidade. Para este tipo de material, o nível de Fermi E_F está localizado no meio do gap, a um certo valor de energia E_i , e as distribuições de portadores de carga positivos e negativos são iguais e podem ser escritas como:

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (2.8)$$

e teremos as expressões

$$n_i = N_c e^{-(E_C - E_i)/kT}, \quad n_i = N_v e^{-(E_i - E_V)/kT} \quad (2.9)$$

Quando um semicondutor é dopado com impurezas, o semicondutor passa a ser extrínseco, e níveis de energia são introduzidos dentro do gap de energia (fig. 2.4). Se um átomo dopante com cinco elétrons de valência, como o arsênio, substitui um átomo num cristal de silício, o átomo forma ligações covalentes com os quatro vizinhos de silício. O quinto elétron tem uma baixa energia de ionização, e pode ser facilmente excitado a uma temperatura moderada para virar um elétron de condução. Neste caso, o átomo introduzido é chamado doador, e o cristal de silício é agora tipo **n** pelo excesso de cargas negativas. Do mesmo jeito, quando um átomo com três elétrons de valência (como o boro, por exemplo) é trocado por um átomo de silício (fig. 2.4), um elétron é aceito para formar quatro ligações covalentes, e um buraco de carga positiva é gerado na banda de valência do silício. Este seria um semicondutor tipo **p**, e a impureza será um aceitador.

Quando átomos de impurezas são introduzidos no cristal, o nível de Fermi deve se ajustar para conservar a neutralidade das cargas. A figura 2.4 apresenta os diagramas de bandas, com as funções de Fermi, a densidade de estados e a concentração de portadores para os três tipos de semicondutor (intrínseco, tipo-n e tipo-p, respectivamente).

O produto de n_0 e p_0 , no equilíbrio, é uma constante a uma dada temperatura e para cada material em particular, ainda se o nível de dopagem é variado:

$$\begin{aligned} n_0 p_0 &= (N_v e^{-(E_F - E_V)/kT})(N_c e^{-(E_C - E_F)/kT}) = N_v N_c e^{-(E_C - E_V)/kT} \\ &= N_c N_v e^{-E_g/kT} \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$n_i p_i = n_i^2 = (N_v e^{-(E_i - E_V)/kT})(N_c e^{-(E_C - E_i)/kT}) = N_v N_c e^{-E_g/kT} \quad (2.10)$$

O produto constante das concentrações de portadores de carga pode ser escrito como:

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (2.11)$$

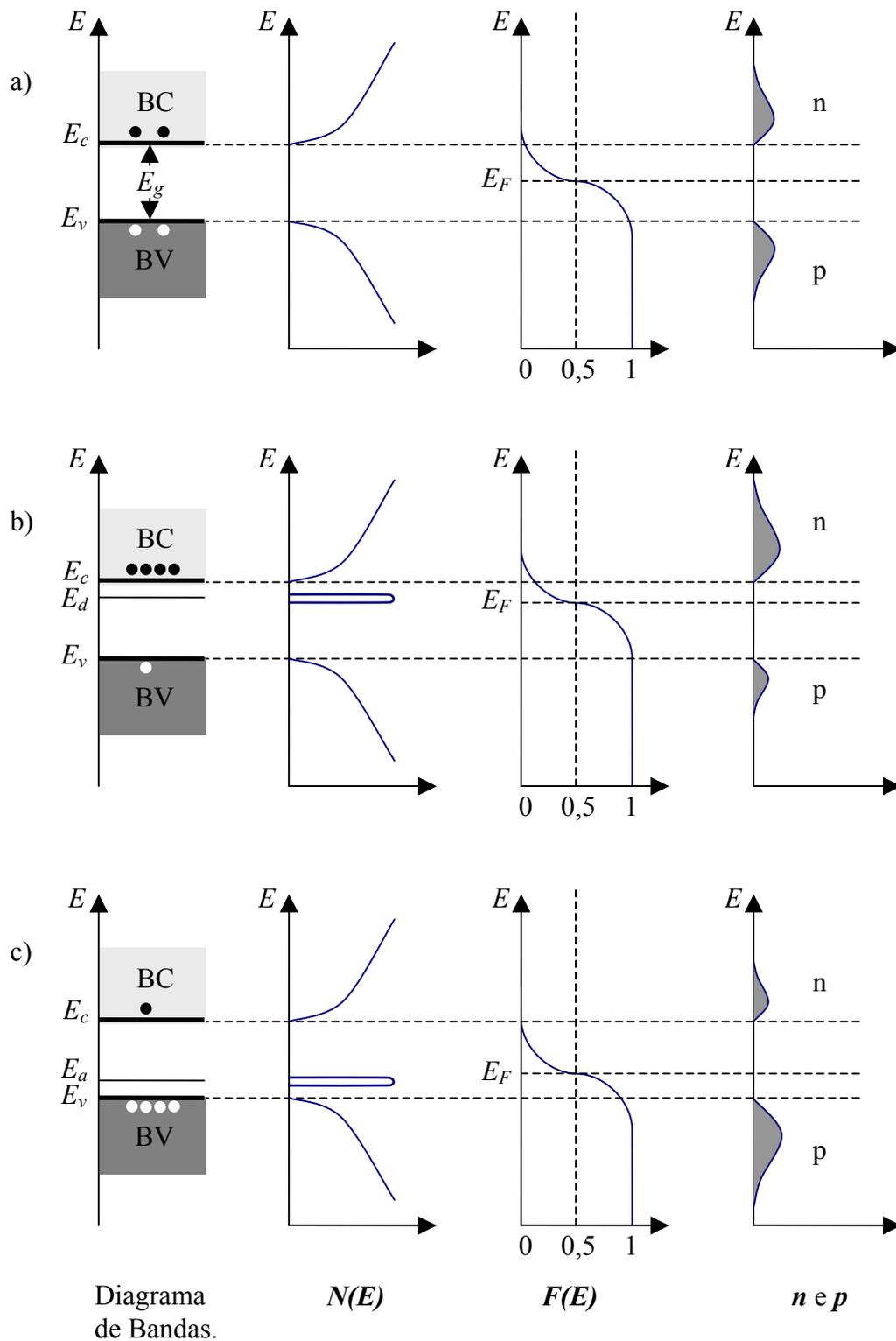


Figura 2.4. Diagrama de bandas esquemático, densidade de estados, função de distribuição de Fermi-Dirac e concentração de portadores de carga para: (a) um semiconductor intrínseco, (b) um semiconductor tipo **n**, e (c) semiconductor tipo **p**.

Uma outra maneira conveniente de escrever as equações (2.4) e (2.6) é

$$n_0 = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \quad (2.12)$$

$$p_0 = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \quad (2.13)$$

Estas equações mostram que a concentração de portadores é n_i quando o semicondutor é intrínseco, ou seja, quando E_F é igual a E_i . Também mostra como a densidade de elétrons aumenta exponencialmente à medida que a energia de Fermi se aproxima da banda de condução, e do mesmo jeito para os buracos quando a energia de Fermi se aproxima da banda de valência.

2.3.1.2 Equações para a Densidade de Corrente

Quando um campo elétrico é aplicado a um semicondutor, a densidade de corrente, devida ao movimento puramente dos elétrons, pode ser expressa por [135-139]:

$$J_n = q\mu_n n \vec{E} + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.14)$$

Onde \vec{E} é o campo elétrico na direção x , μ_n é a mobilidade dos elétrons q é a carga eletrônica e D_n é o coeficiente de difusão dos elétrons. Nesta equação, o primeiro termo é a densidade de corrente produzida pela presença do campo elétrico, e é chamada corrente de condução (“*drift current*”). O segundo termo é associado às variações na densidade de elétrons ao longo do material; por processos de difusão, os elétrons vão se movimentar das regiões de maior densidade de elétrons livres para as regiões de mais baixa densidade, o que gera uma densidade de corrente elétrica no sentido de maior concentração de elétrons livres, esta densidade de corrente tem o nome de corrente de difusão.

Uma expressão similar pode ser obtida para a densidade de corrente produzida pelos buracos na forma:

$$J_p = q\mu_p p \vec{E} - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.15)$$

Com a diferença que neste caso a corrente de difusão está na direção de menor concentração de portadores de carga, pois neste caso os portadores são buracos e têm carga elétrica positiva.

A densidade de corrente total é determinada pelas contribuições dos dois tipos de portadores de carga

$$J_T = J_p + J_n \quad (2.16)$$

2.3.2 Homojunção Semicondutora Tipo $p-n$

A característica elétrica mais importante das junções $p-n$ é a retificação, ou seja, deixam a corrente elétrica fluir com facilidade numa direção única, a direção dita de polarização direta, não conduzindo na polarização oposta, chamada de polarização inversa. A figura 2.5 mostra as características corrente-voltagem típica de uma junção $p-n$ de silício. Quando aplicamos uma polarização direta (“*forward bias*”) à junção, a corrente aumenta rapidamente com o incremento da voltagem até chegar a um certo ponto onde o dispositivo entra numa região de saturação e o incremento na densidade de corrente diminui drasticamente. Por outro lado, na polarização reversa (“*reverse bias*”), praticamente não vai ter corrente elétrica. A corrente vai permanecer muito pequena até ser atingida uma voltagem crítica, neste ponto a corrente aumenta repentinamente. Este incremento repentino de corrente é chamado ruptura dielétrica (“*breakdown*”), e ocorre porque o campo elétrico dentro do semicondutor é grande o suficiente para gerar portadores de carga por transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução.

2.3.2.1 Diagrama de Bandas

Quando dois semicondutores tipo n e p são unidos, a grande diferença na concentração de portadores de carga, elétrons para o tipo n e buracos para o tipo p , faz com que se origine um processo de difusão. Elétrons difundem do lado n para o lado p e buracos difundem do lado p para o lado n do semicondutor (fig. 2.6). Enquanto o processo continua, os átomos aceitadores próximos à junção passam a ser íons negativos (N_A), isto é porque os buracos podem se movimentar pelo material enquanto as impurezas estão fixas no cristal. Do mesmo jeito, os átomos doadores (N_D), passam a ser íons positivos porque ficam não compensados pelo fluxo de elétrons do lado n ao lado p da junção. O resultado do processo de difusão vai ser a formação de uma região carregada positivamente ao lado tipo n da junção, e uma região carregada negativamente ao lado tipo p da junção (fig. 2.6). Esta região de carga cria um campo elétrico que está direcionado desde o lado de carga positiva ao lado de carga negativa, e gera uma corrente de condução no sentido oposto à corrente de difusão para cada um dos portadores de carga (fig. 2.6).

No equilíbrio, não existe fluxo de corrente através da junção, então a corrente de condução produzida pelo campo elétrico deve cancelar exatamente a corrente de difusão gerada pelo gradiente de portadores de carga. Assim, o deslocamento das cargas faz com que a magnitude do campo elétrico cresça até o equilíbrio ser atingido. O campo elétrico existe numa “região de transição” (a chamada de região de depleção) W ao

redor da junção (fig. 2.6), e em consequência uma diferença de potencial V_o , chamado potencial de contato, é estabelecida através de W .

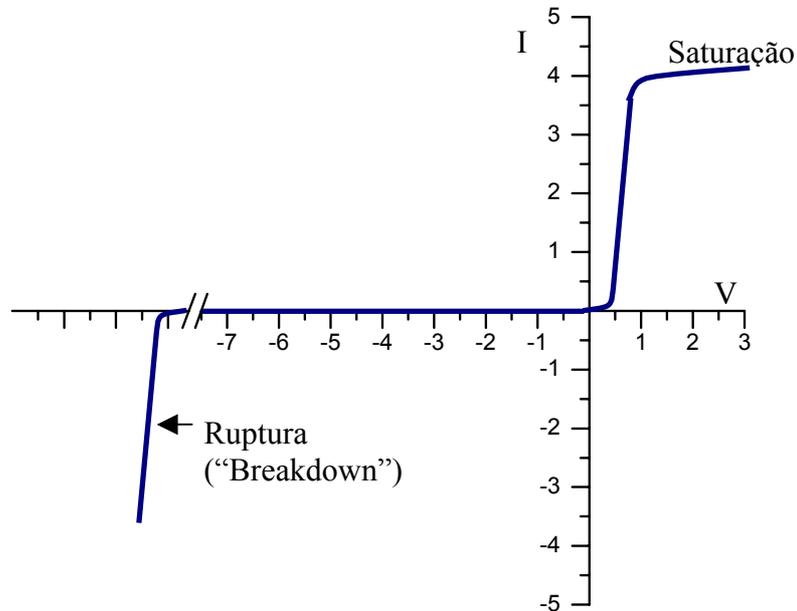


Figura 2.5. Curva característica $I \times V$ do comportamento elétrico típico de uma homojunção $p-n$ de silício.

2.3.2.2 Condição de Equilíbrio

No equilíbrio térmico, para cada tipo de portador de carga, a corrente de condução deve cancelar exatamente a corrente de difusão. No caso dos buracos podemos escrever a expressão para a corrente na junção na forma [135-139]:

$$\begin{aligned}
 J_p &= J_p(\text{difusão}) + J_p(\text{condução}) \\
 &= q\mu_p p \vec{E} - qD_p \frac{dp}{dx} = q\mu_p p \left(\frac{1}{q} \frac{dE_i}{dx} \right) - kT\mu_p \frac{dp}{dx} = 0 \quad (2.17) \\
 &= q\mu_p p \left(\frac{1}{q} \frac{dE_i}{dx} \right) - kT\mu_p \frac{dp}{dx} = 0
 \end{aligned}$$

Onde se usarmos a relação de Einstein $D_p = (kT/q)\mu_p$ poderemos re-escrever a expressão para a concentração de buracos na forma:

$$p = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \quad (2.18)$$

E a sua derivada

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p}{kT} \left(\frac{dE_i}{dx} - \frac{dE_F}{dx} \right) \quad (2.19)$$

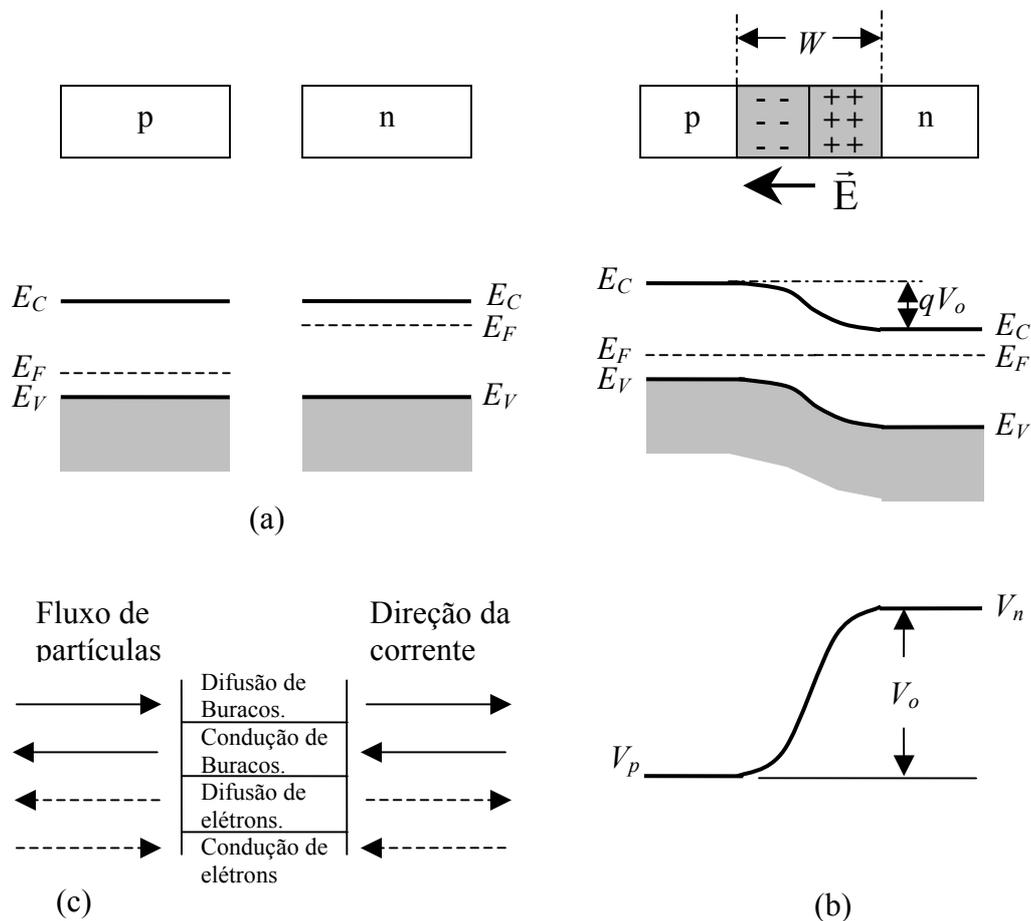


Figura 2.6. Propriedades de uma junção **p-n** no equilíbrio, (a) regiões isoladas de semiconductor tipo **p** e tipo **n** mostrando o diagrama de bandas; (b) junção semicondutora mostrando a região de transição W , o campo elétrico gerado, o deslocamento das bandas de energia e o potencial de contato V_o ; (c) direção dos quatro tipos diferentes de fluxo de partículas na região de transição, e as correntes resultantes.

Da equação (2.17) obtém-se a densidade total de corrente para os buracos como:

$$J_p = \mu_p p \frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.20)$$

O que significa:

$$\frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (2.21)$$

Similarmente, é possível obter a densidade de corrente total devida aos elétrons na forma:

$$\begin{aligned} J_n &= J_n(\text{difusão}) + J_n(\text{condução}) \\ &= q\mu_n n \vec{E} + qD_n \frac{dn}{dx} \\ &= \mu_n n \frac{dE_F}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

Então, para a condição de densidade total de corrente igual a zero, o nível de Fermi deve ser constante (independente de x) através da junção, tal como está ilustrado na figura 2.6.

2.3.2.3 Determinação do Potencial de Contato

O valor do potencial de contato V_o da barreira na junção em equilíbrio pode ser calculado de várias maneiras: a mais simples é baseada no fato de que o nível de Fermi é constante na junção e o semiconductor intrínseco é o mesmo nas duas regiões. Com a equação (2.13) podemos escrever as relações entre as energias e as concentrações de equilíbrio de buracos, p_{po} do lado p e p_{no} do lado n , nas regiões afastadas da junção na forma:

$$p_{po} = n_i e^{(E_{ip} - E_F)/kT} \quad (2.23)$$

$$p_{no} = n_i e^{(E_{in} - E_F)/kT} \quad (2.24)$$

A razão entre as duas concentrações é então dada por:

$$\frac{p_{po}}{p_{no}} = e^{(E_{ip} - E_{in})/kT} \quad (2.25)$$

Como o semiconductor é o mesmo nas regiões **p** e **n**, a diferença entre os níveis de Fermi intrínsecos nos dois lados é precisamente o valor do potencial da barreira em (eV). $E_{ip} - E_{in} = eV_0$. De (2.25) obtemos então:

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{p_{po}}{p_{no}}\right) \quad (2.26)$$

É possível também relacionar o potencial de contato com a densidade de elétrons nos dois lados da junção na forma:

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n_{no}}{n_{po}}\right) \quad (2.27)$$

No lado **p** da junção, os buracos são os portadores majoritários e sua concentração está dominada pela concentração de impurezas aceitoras N_a , pois esta é comumente muito maior que a concentração intrínseca de portadores, portanto é possível fazer a aproximação $p_{po} \cong N_a$. Por outro lado, na região **n** os portadores majoritários são os elétrons, e podemos aproximar a densidade de elétrons à densidade de impurezas doadoras $n_{no} \cong N_d$, e de acordo com (2.11):

$$p_{no} \cong \frac{n_i^2}{N_d} \quad (2.28)$$

Usando estes valores em (2.26) obtemos:

$$V_0 \cong \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (2.29)$$

Ou seja, a tensão de barreira depende da dopagem de ambos os lados da junção.

2.3.3 Junções Semicondutoras Fora do Equilíbrio

2.3.3.1 Correntes na Junção Polarizada

Quando uma junção semicondutora é polarizada, isto é, submetida a uma diferença de potencial de um circuito externo, o equilíbrio é alterado resultando numa corrente elétrica. Entretanto, a característica essencial da junção **p-n** é sua assimetria em relação ao sentido de aplicação da tensão externa (polarização). Tensões (polarizações) aplicadas em sentidos diferentes produzem correntes de intensidades diferentes. Isto pode ser compreendido examinando o efeito da polarização externa no comportamento da barreira de potencial.

Quando uma tensão externa V é aplicada aos terminais da junção, praticamente não existe queda de tensão na região chamada de zona de depleção. Isto ocorre porque a densidade de portadores nesta região é muito menor do que nas regiões neutras dos semicondutores e, portanto apresenta resistência muito maior. Assim, a tensão externa soma-se ou subtrai-se do potencial V_o da barreira, em equilíbrio, dependendo de seu sentido (fig. 2.7). Quando a tensão V é aplicada no sentido do lado **p** para o lado **n**, ela diminui a barreira de potencial, que passa a ter um valor $V_o - V$ (fig. 2.7 (b)). Por outro lado, se V tem o sentido de **n** para **p**, a barreira aumenta passando a ter um valor $V_o + V$ (fig. 2.7 (c)). O resultado é que a corrente que atravessa a junção, quando a tensão é aplicada no sentido de **p** para **n**, é maior que no sentido reverso. Isto dá à junção **p-n** uma assimetria que corresponde ao princípio de operação dos diodos e transistores de junção.

Sob polarização direta, a corrente I entra pelo lado do semicondutor tipo **p** e sai pelo lado do semicondutor tipo **n**. Nas duas regiões neutras do semicondutor afastadas da junção, a corrente é inteiramente dominada pelos portadores majoritários, buracos no lado **p** e elétrons no lado **n**.

Esses portadores se movem em direção da região de carga espacial onde se encontram, produzem recombinação e também passam para o outro lado por difusão. Para calcular o valor da corrente I produzida pela tensão V é preciso entender as várias componentes da corrente na região da junção.

Muitos dos buracos que se movem do lado **p** em direção à junção, recombinaem com elétrons provenientes do lado **n** ao atingirem a região próxima da junção. Aqueles que sobrevivem chegam à região de depleção, onde a densidade de portadores é bem menor e, portanto, há pouca recombinação. Ao atingirem a fronteira da região de depleção, o plano de coordenada x_n , na figura 2.7, os buracos são injetados na região do semicondutor tipo **n**, onde passam a ser portadores minoritários. Os buracos injetados na região **n** têm uma concentração δp em excesso do valor de equilíbrio p_{no} que decaem exponencialmente com a distância.

A variação da concentração de buracos no lado **n** da junção tem a forma mostrada na figura 2.8. Comportamento análogo têm os elétrons do lado tipo **p** da junção, onde são eles os portadores minoritários (fig. 2.8).

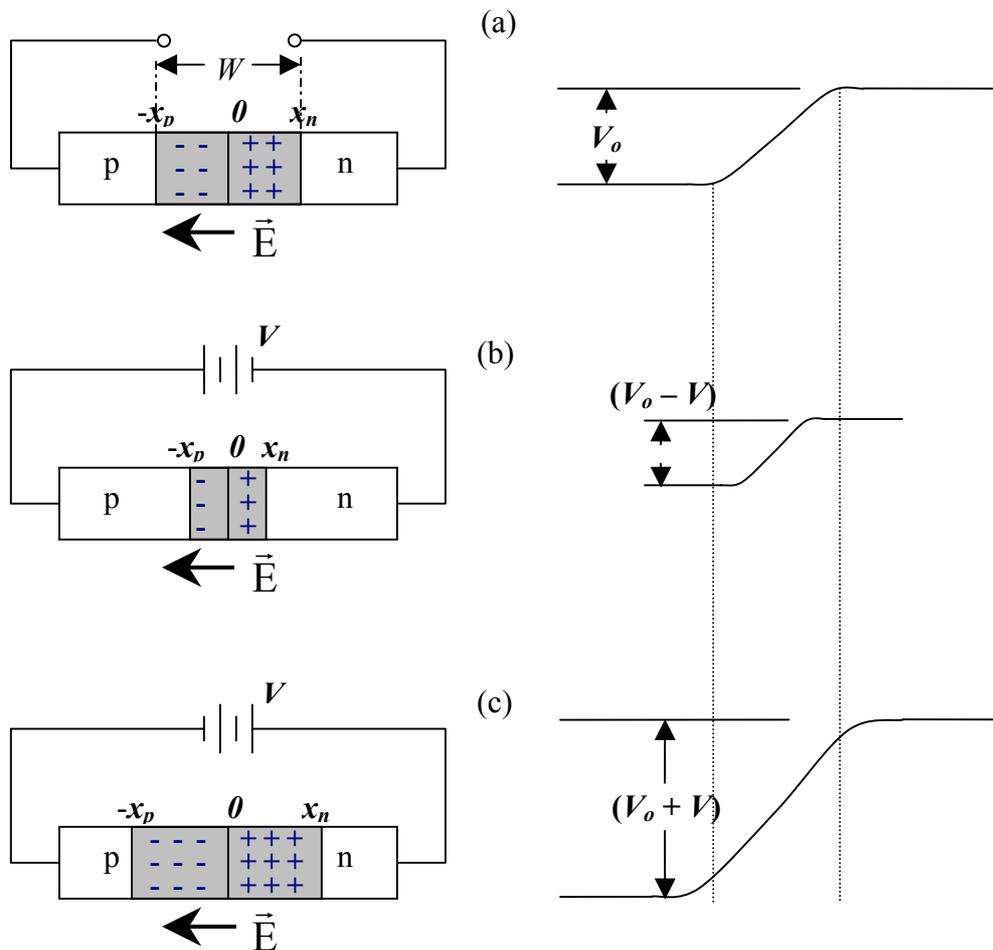


Figura 2.7. Efeito de tensão externa na espessura da região de carga espacial e na altura da barreira de potencial: (a) situação em equilíbrio; (b) polarização direta; (c) polarização reversa.

Para calcular a corrente total que atravessa a junção podemos tomar como base as correntes dos portadores minoritários nos dois lados. Elas resultam dos movimentos de difusão dos buracos no sentido de p para n e dos elétrons no sentido oposto. Para calculá-los é preciso inicialmente obter as concentrações dos portadores. De acordo com (2.26) a razão entre as concentrações de buracos nos dois lados da junção no estado de equilíbrio é dada por [135-139]:

$$\frac{p_{po}}{p_{no}} = e^{qV_0/kT} \quad (2.30)$$

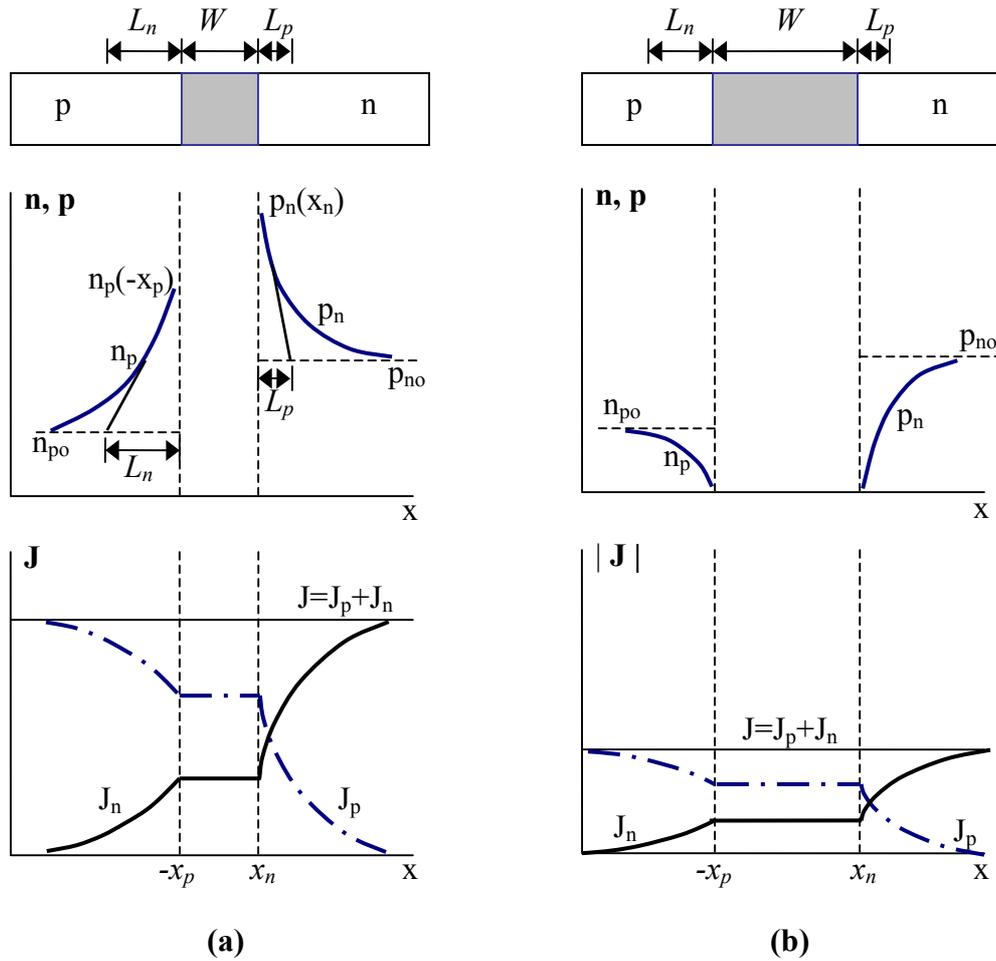


Figura 2.8. Distribuição da injeção de portadores minoritários e densidade de corrente de elétrons e buracos; (a) polarização direta, (b) polarização reversa.

Quando uma tensão externa V é aplicada na junção, o potencial da barreira passa a ser $V_o - V$, de modo que a diferença entre os níveis de Fermi intrínsecos nos dois lados fica $E_{ip} - E_{in} = e(V_o - V)$. Desta forma, a razão entre as concentrações de buracos nas fronteiras da região de transição nos lados p e n (fig. 2.8) é obtida de maneira análoga:

$$\frac{p_p(-x_p)}{p_n(x_n)} = e^{q(V_o - V)/kT} \quad (2.31)$$

No caso de que a corrente de junção não seja muito elevada, as concentrações dos portadores majoritários quase não variam, com relação aos valores de equilíbrio, com a aplicação da tensão externa e tem-se $p_p(-x_p) \cong p_{po}$. Fazendo esta substituição em (2.31) e dividindo esta por (2.30) obtemos:

$$\frac{p_n(x_n)}{p_{no}} = e^{eV/kT} \quad (2.32)$$

Este resultado mostra que as concentrações de portadores minoritários nas fronteiras da região de carga espacial aumentam exponencialmente com a tensão, no caso de polarização direta. Reciprocamente, elas diminuem exponencialmente com a tensão, no caso de polarização reversa.

Quando existe um fluxo de elétrons atravessando numa região espacial de área A e comprimento diferencial dx , a mudança no número de portadores de carga no tempo vai estar determinada pela diferença entre a corrente que entra na região transição W e a que sai da mesma, e pela diferença entre o número de elétrons gerados menos o número de portadores recombinados na região dx (fig. 2.9). Isto pode ser escrito na forma [135-139]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} A dx = \left(\frac{J_n(x)}{-q} - \frac{J_n(x+dx)}{-q} \right) A + (G_n - R_n) A dx \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} + (G_n - R_n) \quad (2.34)$$

Onde G_n e R_n , são as taxas de geração e recombinação respectivamente. Similarmente para os buracos tem-se:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} + (G_p - R_p) \quad (2.35)$$

Estas equações são conhecidas como equações de continuidade.

Fora da região de carga espacial ou região de transição, não existe campo elétrico na junção e conseqüentemente não existe corrente de condução. Segundo as equações 2.14 e 2.15, o fluxo de portadores vai estar determinado puramente pelo processo de difusão, e a equação de continuidade para os buracos pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} - \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p} \quad (2.36)$$

Onde o segundo termo da direita é a taxa líquida de recombinação, e como pode ser notado, é proporcional à densidade de excesso de portadores de carga contando a partir da densidade de portadores no equilíbrio. O termo τ_p é chamado tempo de vida média do excesso de portadores minoritários.

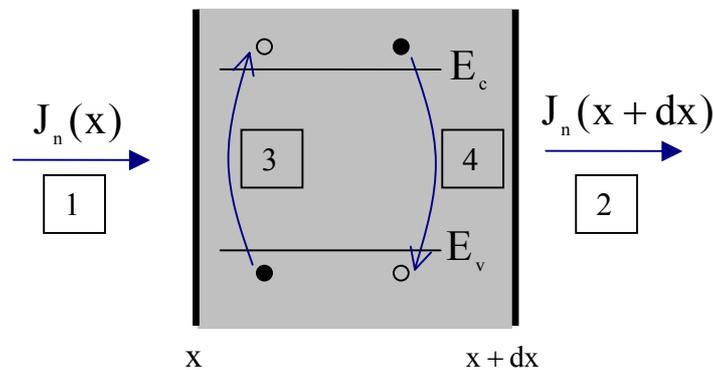
Em condições ideais, nenhuma corrente vai ser gerada na região de depleção; toda corrente origina-se das regiões neutras, então a equação de continuidade no equilíbrio pode ser escrita para o caso dos buracos na forma:

$$D_p \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} - \frac{p_n - p_{no}}{\tau_p} = 0 \quad (2.37)$$

A solução desta equação com as condições de contorno determinadas pela equação (2.32) e $p_n(x = \infty) = p_{no}$ é:

$$p_n - p_{no} = p_{no} \left(e^{qV/kT} - 1 \right) e^{-(x-x_n)/L_p} \quad (2.38)$$

Onde L_p , que é igual a $\sqrt{D_p \tau_p}$, é o comprimento de difusão dos buracos (portadores minoritários) (fig. 2.8).



- | | | | |
|---|------------------------------|---|----------------------------------|
| 1 | Número de elétrons entrando. | 3 | Número de elétrons gerados. |
| 2 | Número de elétrons saindo. | 4 | Número de elétrons recombinados. |

Figura 2.9. A mudança na densidade de portadores numa região diferencial de comprimento dx está relacionada com o fluxo líquido de portadores através da região e a diferença entre as taxas de geração e recombinação de portadores.

No lado do semiconductor tipo n em $x = x_n$, a densidade de corrente de buracos é então:

$$J_p(x_n) = -qD_p \left. \frac{dp_n}{dx} \right|_{x_n} = \frac{qD_p p_{no}}{L_p} (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.39)$$

De maneira análoga, é possível fazer tudo o procedimento anterior, para o caso dos elétrons na região de carga neutra do semiconductor tipo p , onde os elétrons são os portadores minoritários, para obtermos:

$$n_p - n_{po} = n_{po} (e^{qV/kT} - 1) e^{(x+x_p)/L_n} \quad (2.40)$$

e,

$$J_n(-x_p) = qD_n \left. \frac{dn_p}{dx} \right|_{-x_p} = \frac{qD_n n_{po}}{L_n} (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.41)$$

A corrente total é constante através da junção, e é igual à soma das densidades de corrente de cada um dos portadores minoritários na respectiva fronteira da região de transição W (fig. 2.8)

$$J = J_p(x_n) + J(-x_p) = J_s (e^{qV/kT} - 1) \quad (2.42)$$

$$J_s = \frac{qD_p p_{no}}{L_p} + \frac{qD_n n_{po}}{L_n} \quad (2.43)$$

Onde J_s é a corrente de saturação. As equações acima representam o comportamento de um diodo ideal.

2.3.3.2 Geração e Recombinação na Região de Transição

Na análise anterior, foi assumido que os efeitos de geração e recombinação aconteciam unicamente nas regiões neutras da junção $p - n$. Neste modelo, com polarização direita, a corrente é definida pela recombinação do excesso de portadores minoritários injetados em cada uma das regiões neutras. De forma similar, com polarização inversa a corrente de saturação é devida à geração térmica de portadores nas regiões neutras e a

subseqüente difusão dos portadores minoritários gerados na região de transição, onde são conduzidos até o outro lado pelo campo elétrico externo. Entretanto, uma descrição mais completa deve incluir geração e recombinação na mesma região de transição.

Quando a junção está em polarização direta, a região de transição contém excesso de portadores dos dois tipos, que estão em transição de um lado da junção para o outro. À menos que a região de transição W seja pequena, comparada com os comprimentos de difusão dos portadores L_n e L_p , o processo de recombinação pode ser significativo na região W . Análises do fenômeno de recombinação mostram que a corrente devida à recombinação dentro de W é proporcional à n_i e aumenta na polarização direta aproximadamente como $\exp(qV/2kT)$. Por outro lado, a corrente por recombinação na região neutra é proporcional a p_n e n_p (2.43). Então a equação do diodo pode ser modificada para levar em conta estes efeitos, incluindo um fator n [135-139], podendo ser escrita na forma:

$$J = J_s \left(e^{qV/nkT} - 1 \right) \quad (2.44)$$

onde n varia entre 1 e 2, dependendo do material e da temperatura. Como o fator n determina o quão próximo se está do comportamento do diodo do caso ideal, este é chamado *fator de idealidade*.

2.3.3.3 Resistência em Série da Junção

As medidas de corrente-voltagem (I-V) feitas em qualquer diodo, não medem diretamente o potencial aplicado na barreira da junção, devido ao fato das pontas de medição do equipamento utilizado terem que ser colocadas nos extremos do dispositivo. Medindo também a queda de potencial nas regiões de carga neutra no semiconductor e nos eletrodos. Esta queda de potencial pode ser levada em conta se for incluído no modelo a queda de potencial numa resistência R_s conectada em série com o dispositivo. Assim, o potencial efetivo V_{ef} na barreira de potencial vai estar definido em termos do potencial V_a aplicado ao dispositivo por

$$V_{ef} = V_a - IR_s \quad (2.45)$$

Onde I é a corrente que passa pelo circuito. Em corrente baixa, o efeito da resistência em série vai ser desprezível e o comportamento I - V do dispositivo pode ser escrito com ajuda da equação (2.44), mas, no caso de correntes maiores, o potencial efetivo vai ser afetado pelo efeito da resistência em série, fazendo com que o dispositivo entre numa região de saturação (fig. 2.5) onde a equação de diodo, que define a forma da curva I - V , vai ser descrita pela expressão [140]:

$$J = J_s \left(e^{qV_{ef}/nkT} - 1 \right) = J_s \left(e^{q(V_a - IR_s)/nkT} - 1 \right) \quad (2.46)$$

2.3.4 Junções Metal – Semicondutor

Quando é feita uma junção entre um metal com função trabalho $q\Phi_m$ e um semicondutor com função trabalho $q\Phi_s$, ocorre transferência de carga até que os níveis de Fermi dos dois materiais se alinhem no equilíbrio. A figura (Fig. 2.10) apresenta a junção entre um metal e um semicondutor tipo n ($\Phi_m > \Phi_s$). Neste caso, é formada uma região de depleção W perto da junção de lado do semicondutor, onde os doadores não compensados geram uma densidade de carga positiva que iguala a densidade de carga negativa acumulada no metal por causa do fluxo de elétrons. O comportamento do campo elétrico e das bandas é similar ao estudado na junção $p-n$.

O potencial de equilíbrio V_o , que evita a continuidade do processo de difusão de elétrons desde a banda de condução no semicondutor para o metal, é igual à diferença no potencial entre as duas funções trabalho ($\Phi_m - \Phi_s$). A barreira de potencial Φ_B para a injeção de elétrons desde o metal para a banda de condução do semicondutor é $\Phi_m - \chi$, onde $q\chi$ é a afinidade eletrônica e é medida desde a energia que teria o elétron fora do material até o limite da banda de condução. Este tipo de barreira é chamado barreira Schottky, em homenagem ao físico W. Schottky que estudou contatos metal-semicondutor na década do 30.

Numa junção com um semicondutor tipo p , onde ($\Phi_m < \Phi_s$) o alinhamento dos níveis de Fermi requer um acúmulo de carga positiva no lado do metal e o conseqüente acúmulo de carga negativa no semicondutor. Esta carga negativa é acumulada, como no caso anterior, numa região de depleção W , onde os aceitadores ficam não compensados pelos buracos. O potencial V_o que retarda a difusão de buracos do semicondutor para o metal é $\Phi_s - \Phi_m$, e esta barreira, como no caso anterior, pode ser modificada pela aplicação de um potencial à junção.

2.3.4.1 Junção Retificadora

Quando uma voltagem V é aplicado com polarização direita à uma barreira Schottky formada com um semicondutor tipo n (fig. 2.10), o potencial de contato é reduzido de V_o para $V_o - V$. Como resultado, os elétrons na banda de condução do semicondutor podem difundir através da região de depleção até o metal. O resultado é um fluxo de corrente considerável (do metal para o semicondutor) através da junção. Entretanto, com polarização inversa incrementaria a altura da barreira a $V_o + V$, e o fluxo de elétrons deste o semicondutor até o metal passa a ser desprezível. Em ambos os casos, fluxo de elétrons do metal para o semicondutor é limitado pela barreira $\Phi_m - \chi$. A equação de diodo que resulta para este caso é similar em forma a da junção $p - n$.

$$J = J_o \left(e^{qV/nkT} - 1 \right) \quad (2.47)$$

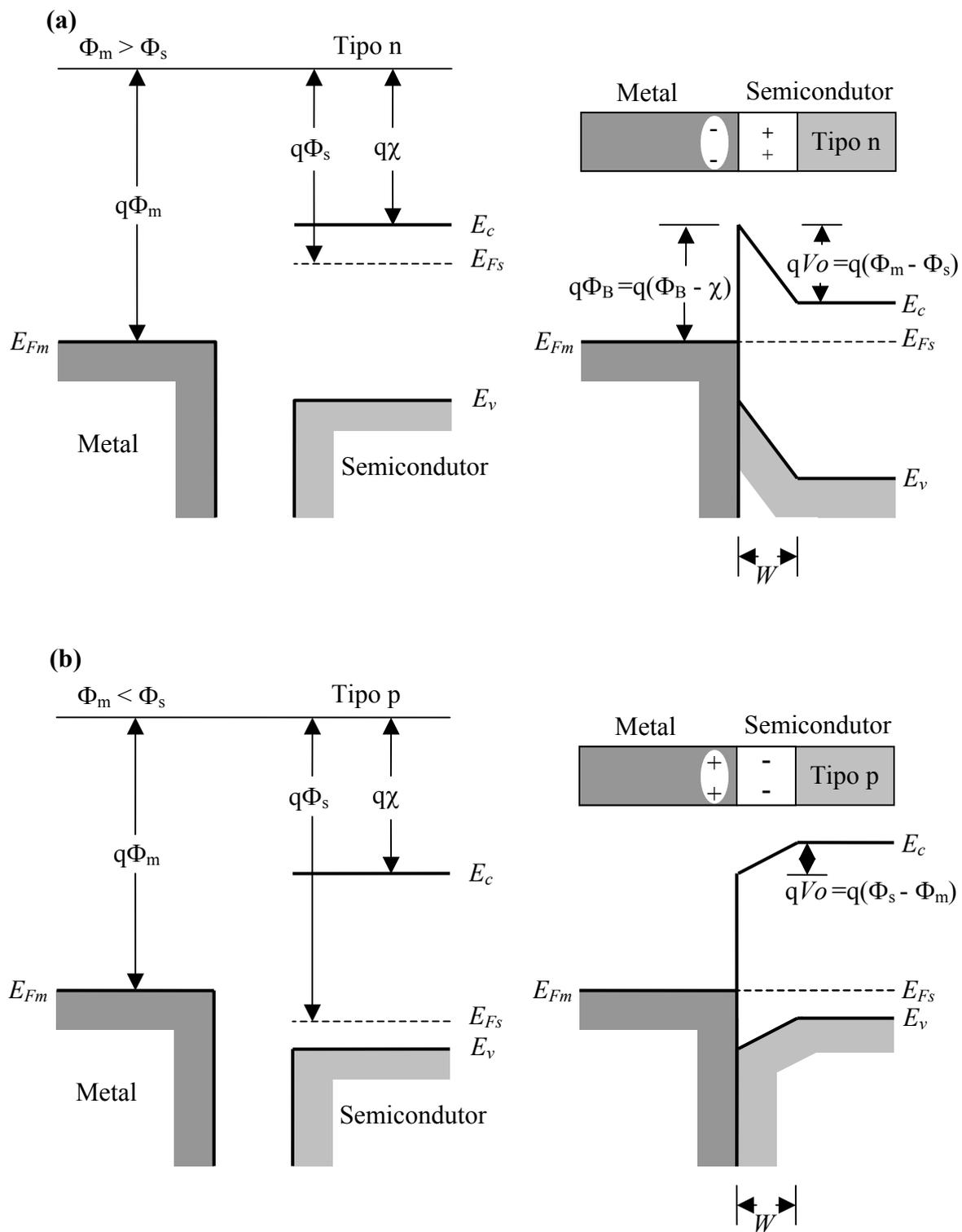


Figura 2.10. Diagramas de bandas da formação da barreira Schottky, antes e depois de fazer a junção para (a) um semiconductor tipo *n*, e (b) um semiconductor tipo *p*.

2.3.4.2 Contatos Ôhmicos

Junções metal-semicondutor ôhmicas ideais são formadas quando a carga induzida no semicondutor para alinhar os níveis de Fermi é proporcionada pelos portadores majoritários (fig. 2.11). Por exemplo, no caso em que $\Phi_m < \Phi_s$ e o semicondutor é tipo n (fig. 2.11 (a)), os níveis de Fermi são alinhados no equilíbrio pela transferência de elétrons do metal ao semicondutor. Isto eleva a energia eletrônica no semicondutor relativo ao metal no equilíbrio (fig. 2.11 (b)). Neste caso, a barreira de potencia, entre o metal e o semicondutor, que os elétrons têm que atravessar é pequena e facilmente superada por uma pequena voltagem. Similarmente, quando $\Phi_m > \Phi_s$ e o semicondutor é tipo p , os buracos podem fluir facilmente pela junção (fig. 2.11 (d)).

2.3.5 Heterojunções Semicondutoras

Uma heterojunção é definida como uma junção formada por dois semicondutores intrinsecamente diferentes. A figura 2.12 mostra o diagrama de bandas de dois semicondutores isolados antes da formação da heterojunção. Os dois semicondutores tem gap de energia E_g diferentes, permissividades elétricas ϵ diferentes, diferentes funções trabalho $q\Phi_s$, e diferentes afinidade eletrônicas $q\chi$. A diferença na energia da banda de condução nos dois semicondutores é representada por ΔE_C , e a diferença na energia entre as banda de valência é representada por ΔE_V . Da figura 2.12, pode-se obter:

$$\Delta E_C = q(\chi_2 - \chi_1) \quad (2.48)$$

e,

$$\Delta E_V = E_{g1} + q\chi_1 - (E_{g2} + q\chi_2) = \Delta E_g - \Delta E_C \quad (2.49)$$

Onde,

$$\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2} \quad (2.50)$$

Existem dois requisitos básicos para a construção do digrama de bandas de energia: (a) O nível de Fermi deve ser igual nos dois lados da junção no estado de equilíbrio, e (b) o nível de energia do vácuo deve ser contínuo e paralelo às bandas de energia. Devido a estes requisitos, as discontinuidades no diagrama de bandas ΔE_C e ΔE_V não serão afetadas pela dopagem, contanto que o gap de energia e a afinidade eletrônica nos semicondutores não sejam função da dopagem.

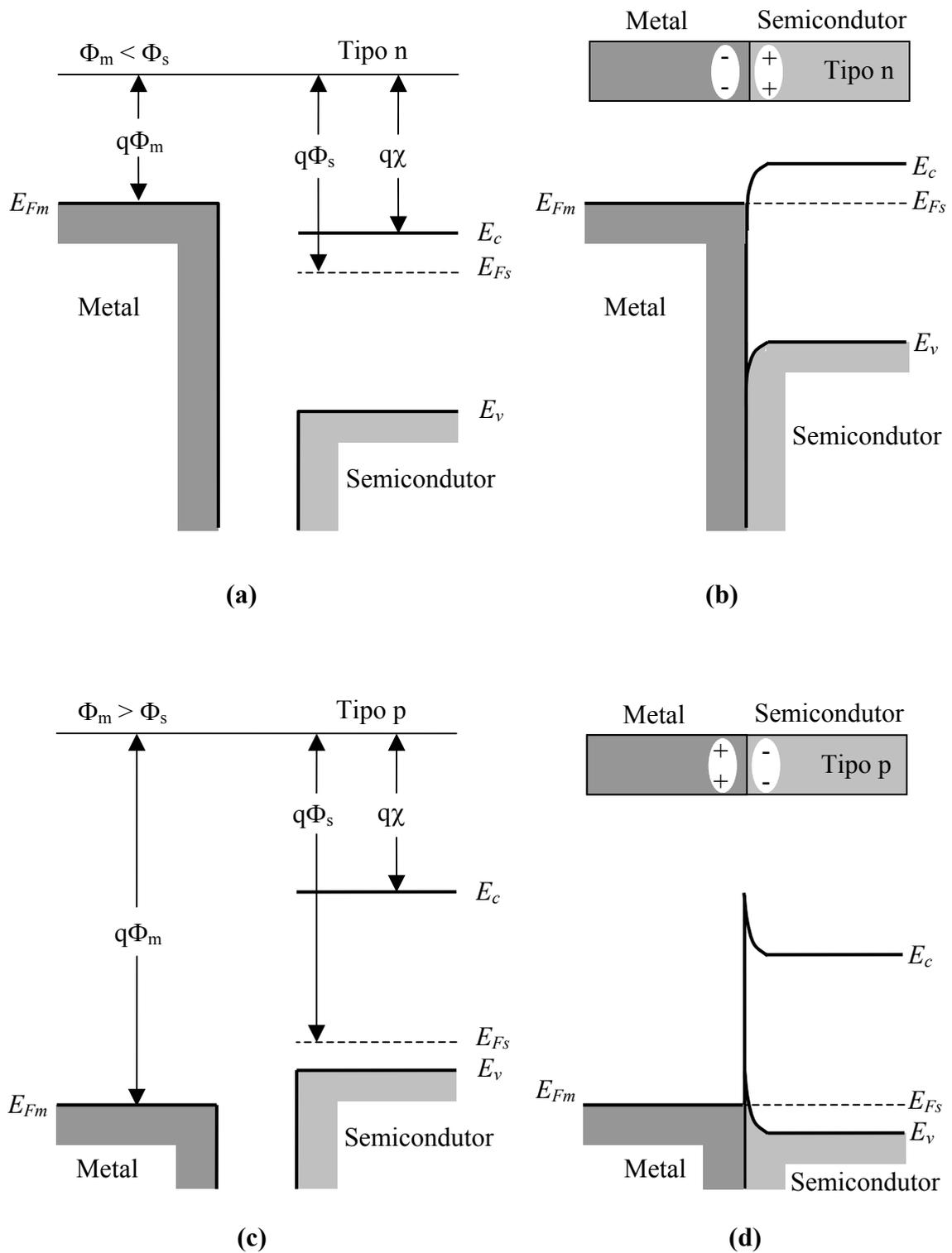


Figura 2.11. Contatos metal-semicondutor ôhmicos: (a) $\Phi_m < \Phi_s$ para um semicondutor tipo n ; (b) O diagrama de bandas da junção no equilíbrio; (c) $\Phi_m > \Phi_s$ para um semicondutor tipo p , e (d) a junção no equilíbrio.

A diferença de potencial total gerada pela junção pode ser escrita então como:

$$V_{bi} = V_{b1} + V_{b2} \quad (2.51)$$

Onde V_{b1} e V_{b2} são os potenciais de equilíbrio nos semicondutores 1 e 2, respectivamente.

Com a condição de que o potencial e a densidade de fluxo de portadores livres seja contínua na interface dos materiais, é possível obter a largura da região de transição através da equação de Poisson. Uma das condições de contorno é a continuidade no vetor deslocamento na interface, ou seja, $\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$, onde E_1 e E_2 são os valores do campo elétrico na interface para cada um dos semicondutores. Assim, V_{b1} e V_{b2} estão dados por:

$$V_{b1} = \frac{\epsilon_2 N_2 (V_{bi} - V)}{\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2} \quad (2.52)$$

$$V_{b2} = \frac{\epsilon_1 N_1 (V_{bi} - V)}{\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2} \quad (2.53)$$

Onde N_1 e N_2 são as concentrações na dopagem no semiconductor 1 e 2, respectivamente. As extensões das regiões de transição x_1 e x_2 podem ser obtidas como:

$$x_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon_1 \epsilon_2 N_2 (V_{bi} - V)}{qN_1 (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)}} \quad (2.54)$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{2\epsilon_1 \epsilon_2 N_1 (V_{bi} - V)}{qN_2 (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)}} \quad (2.55)$$

A densidade de corrente sob polarização direta neste caso pode ser descrito na forma geral pela equação [135,138,141]

$$J = AT^2 e^{-qV_{bi}/kT} e^{qV/nkT} \quad (2.56)$$

Onde A e n são constantes.

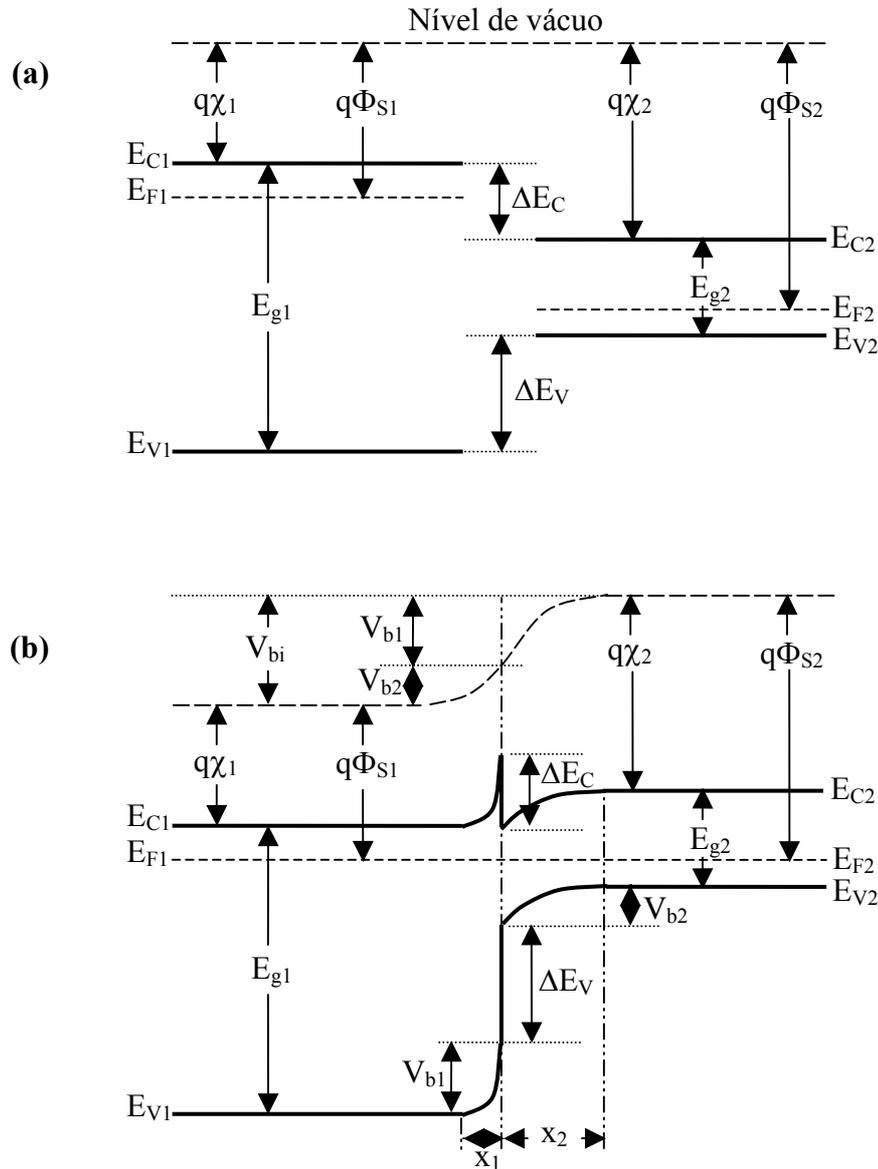


Figura 2.12. Diagrama de bandas de energia para dois semicondutores (a) isolados, e (b) uma heterojunção *p-n* ideal no equilíbrio.

2.4 Heterojunções Semicondutoras com Polímeros

Para os portadores de carga serem injetados num filme polimérico através de uma heterojunção feita com algum outro material, os portadores de carga devem passar pela barreira de potencial que é formada na interface, tal como discutido nas seções anteriores. No caso de uma barreira pequena ou à temperatura elevada, um número substancial de portadores terá a energia suficiente para passar pela barreira de forma

clássica, ou seja, como no caso de uma barreira Schottky ou no caso de uma heterojunção semicondutora convencional. Mas quando a temperatura é baixa ou a altura da barreira de potencial é muito alta, um número limitado de elétrons vai ter uma energia superior à energia da barreira e conseqüentemente o processo de injeção de portadores não será mais do modo convencional, descrito acima. A injeção de portadores pode então ocorrer por tunelamento através da barreira de potencial quando o campo elétrico for suficientemente intenso, da ordem de 10^6 V/m. Os portadores de carga do metal podem tunelar para estados livres do polímero no mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), no caso dos elétrons, ou para o mais alto estado molecular desocupado (HOMO), no caso dos buracos (fig. 2.13). Alternativamente, se o polímero tem uma grande concentração de impurezas, o tunelamento poderá ocorrer para estados localizados do polímero.

Tem sido demonstrado [142-148] que a injeção de carga por tunelamento através de uma interface metal-polímero pode ser explicada pela teoria de Fowler-Nordheim [135,150], que estabelece que a corrente que passa pela junção vai estar definida pela seguinte equação

$$I \propto E \exp\left(\frac{-K}{E}\right) \quad (2.57)$$

Onde E é a intensidade do campo elétrico e K é um parâmetro que depende da forma da barreira. Assumindo uma barreira com forma triangular na interface metal-polímero (fig. 2.13), a constante K será dada por [135]:

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qh} \quad (2.58)$$

Onde φ é a altura da barreira, m^* é a massa efetiva do portador de carga considerado, q é a carga elétrica e h é a constante de Planck.

As características I - V dos dispositivos que operam com este mecanismo são apresentados no formato dos chamados gráficos Fowler-Nordheim (F-N): $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$, Onde o resultado esperado é uma linha reta, com inclinação igual ao fator K . Desta maneira é possível então, obter a altura da barreira com ajuda da equação (2.58) e a inclinação do gráfico F-N.

A teoria Fowler-Nordheim no formato inicialmente conhecido tem duas considerações que fazem com que o modelo em alguns casos possa não ser adequado para quantificar a corrente, porém seja efetiva em descrever a dependência I - V . A primeira das considerações é que o modelo foi desenvolvido assumindo a temperatura igual a 0 K, e a segunda consideração é que para determinar a altura da barreira é preciso conhecer a

massa efetiva dos portadores, e este é um parâmetro que pode ser difícil de determinar, particularmente no caso de polímeros.

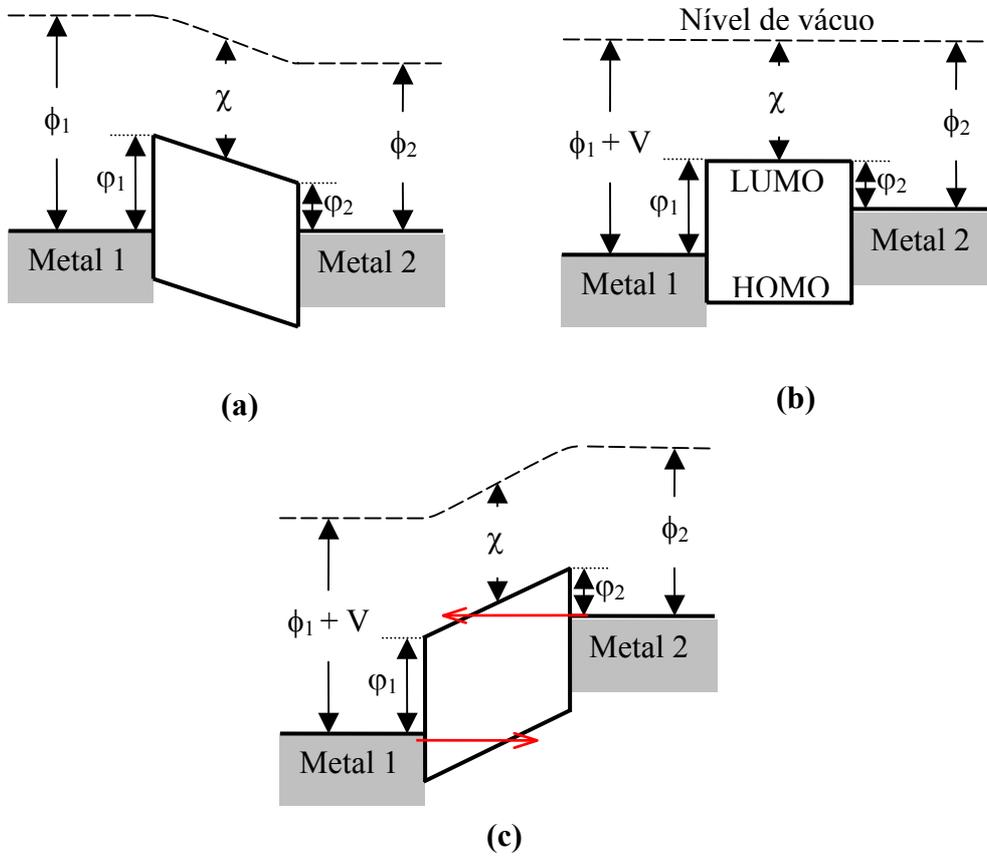


Figura 2.13. Heterojunção metal-polímero-metal: (a) Sem potencial externo aplicado, (b) condição de bandas paralelas, o potencial aplicado é o mínimo requerido para o tunelamento começar a ocorrer, (c) tunelamento dos dois tipos de portadores.

Koehler e Hümmelgen [151] considerando bandas rígidas no polímero, e portanto barreira de potencial com formato triangular, expandiram a teoria FN considerando a dependência com a temperatura. Onde o resultado anterior (equação (2.57)) tem que ser modificado para incluir uma outra forma de dependência com a temperatura:

$$I(T) = \frac{Aq^2\pi kT}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\phi}\right)^{1/2} E \times \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}}{3Eq\hbar}\right) \frac{1}{\sin(\beta\pi kT)} \quad (2.59)$$

onde A é a área do dispositivo e

$$\beta = \frac{2(2m^*)^{1/2} \varphi^{1/2}}{Eq\hbar} \quad (2.60)$$

A relação entre $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ pode agora ser expressada como

$$\ln\left(\frac{I}{E^2}\right) = -\frac{P_1}{E} + \ln\left(\frac{P_2}{E}\right) - \ln\left[\sin\left(\frac{P_3}{E}\right)\right] \quad (2.61)$$

onde,

$$P_1 = \frac{4(2m^*)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\hbar} \quad (2.62)$$

$$P_2 = \frac{Aq^2 \pi kT}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\varphi}\right)^{1/2} \quad (2.63)$$

$$P_3 = \pi kT \frac{2(2m^*)^{1/2} \varphi^{1/2}}{q\hbar} \quad (2.64)$$

O ajuste de dados experimentais pela equação (2.61), permite facilmente a determinação da altura da barreira na interface metal-polímero, uma vez que calculando-se P_1 e P_3 , obtém-se:

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi kT \left(\frac{P_1}{P_3}\right) \quad (2.65)$$

Um modelo mais completo proposto por Koehler *et al* [152], considera também a possibilidade do acúmulo de carga no polímero. Neste caso, o acúmulo de carga ocasionaria um deslocamento nas bandas de energia do polímero, conseqüentemente, as bandas não seriam mais retas e a barreira deixaria de ser triangular, modificando a expressão para a probabilidade de tunelamento. Um outro fator, é que o acúmulo de carga faria com que o campo elétrico não fosse constante através do polímero, e esta mudança teria que ser incluída na equação (2.59), tal como foi feita na equação (2.46) no caso da junção convencional.

2.5 Passo de Portadores pela Barreira de Potencial

Em conclusão, o passo de elétrons pela barreira de potencial formada na junção de dos materiais pode ser termiônica ou não termiônica. O caso térmico é aquele no que os portadores de carga têm que ultrapassar uma barreira de potencial para atravessar a junção (fig. 2.14).

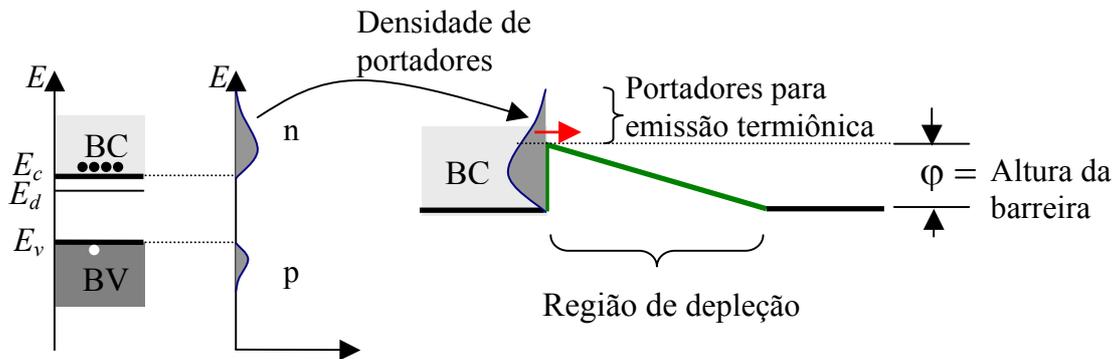


Figura 2.14. Se os elétrons tiverem energia suficiente, estes poderiam passar por acima da barreira estimulados pelo campo elétrico, no processo dito de emissão termiônica ou de barreira Schottky.

Entretanto, os portadores de carga podem também tunelar através da barreira de potencial (fig. 2.15), e a densidade de corrente neste caso, passa a ser não-térmica. Neste tipo de processo, a densidade de corrente é praticamente independente da temperatura.

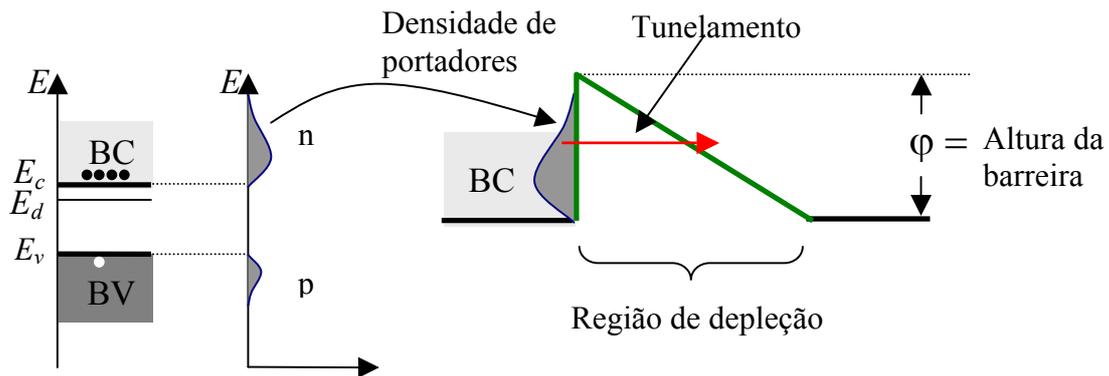


Figura 2.15. Os portadores de carga podem passar através da barreira, em alguns casos, por tunelamento com mais probabilidade do que por emissão termiônica.

Capítulo 3

Detalhes Experimentais

Neste capítulo é discutido em detalhe o processo de fabricação dos diodos PANI/Si, começando pela rota de síntese da polianilina usada para fabricar, tanto as heterojunções, quanto as fibras. Também é feita uma descrição da deposição do polímero em forma de filmes finos sobre substratos de silício e vidro, ilustrando como as lâminas de vidro e as pastilhas de silício foram processadas de forma a otimizar a qualidade das junções. Neste capítulo detalha-se como foi feita a metalização dos dispositivos pela técnica de evaporação térmica resistiva, para possibilitar as medidas IxV. São descritos os equipamentos associados com as técnicas de medidas IxV e de absorção óptica realizadas.

Já nas últimas seções do capítulo, é discutido o processo de construção do aparato experimental necessário para a implementação do método de “*electrospinning*”, incluindo cada uma das componentes da montagem experimental e a sua importância na fabricação das fibras poliméricas. Além disto são descritos os parâmetros de operação do equipamento com que foi possível conseguir a formação de fibras de polianilina.

Todos os processos mencionados foram realizados na sala limpa (classe 1000) do Grupo de Física de Materiais e Dispositivos Semicondutores do Departamento de Física/UFPE, excetuando a síntese da polianilina, que foi feita no Departamento de Química Fundamental/UFPE nas facilidades do Laboratório de Química do Estado Sólido.

3.1 Síntese da Polianilina

A síntese química da polianilina foi feita usando a metodologia desenvolvida por MacDiarmid et al [156]. Inicialmente a anilina foi destilada três vezes para eliminar impurezas e em seguida foi preparada uma solução 0,5 M de anilina em ácido clorídrico 1 M. A oxidação da anilina foi feita usando uma solução de persulfato de amônio

0,125 M em 1 M de ácido clorídrico, onde a solução oxidante foi lentamente gotejada sobre a solução resfriada da anilina. O sistema foi mantido sob agitação constante por cerca de 20 horas. O precipitado obtido (cloreto de poliesmeraldina) foi filtrado e lavado com HCl 1M e seco sob vácuo dinâmico, à temperatura ambiente por 72 horas para a secagem completa do material. Em seguida foi tratado com uma solução aquosa 0,1M de hidróxido de amônio (NH₄OH) durante 24 horas sob agitação constante, filtrado e seco sob vácuo dinâmico a temperatura ambiente. O processo de lavagem e filtragem, nos meios ácido e básico mencionados, foi repetido três vezes.

O precipitado obtido após todo o processo é a polianilina no estado de base de esmeraldina. O pó obtido foi usado para fazer uma solução a 1 % em peso da polianilina em ácido fórmico a 98 %. Neste caso, além de solubilizar o polímero, o ácido fórmico tem a função de protonar os nitrogênios imina da cadeia polimérica, formando uma solução de cor verde, característica da esmeraldina dopada. Esta solução foi utilizada no processamento dos filmes de polianilina depositados em substratos de silício (heteroestrutura) e vidro comercial (filme fino suportado), e para a fabricação das fibras por “*electrospinning*”.

3.2 Processamento de Heteroestruturas PANI/Si

3.2.1 Processamento dos Filmes Finos

O processamento da polianilina na forma de filmes finos, em substratos de silício ou sobre lâminas de vidro comercial, foi feito utilizando a técnica de “*spin coating*”. Neste processo, a solução do polímero é depositada sobre um substrato (silício ou vidro), que está preso por sucção ao “*spinner*” em rotação, e se espalha do centro para as bordas do substrato com a evaporação do solvente, que no caso específico do ácido fórmico é facilitada pela sua pressão de vapor elevada, resultando na formação de um filme polimérico com grande uniformidade, observada pela continuidade de sua coloração e padrão de reflexão sob iluminação de radiação de lâmpada fluorescente. Este procedimento difere do método padrão, no qual a solução seria colocada sobre o substrato e posteriormente seria ativado o “*spinner*”. Os parâmetros de tempo e velocidade de rotação foram definidos experimentalmente, e determinam, junto com a concentração da solução, a espessura do filme. Os parâmetros usados foram tempo de rotação do “*spinner*” de 25 s e velocidade de giro de 1500 rpm.

Os filmes desenvolvidos neste projeto de pesquisa foram processados com um “*spinner*” modelo P 6204 da Specialty Coating Systems, INC (Sala Limpa DF-UFPE), mostrado na figura 3.1. A figura 3.2 apresenta a representação esquemática do “*spinner*” e da base de apoio do substrato.

A obtenção dos filmes nos diferentes estados de dopagem foi feita tratando-se os filmes produzidos com soluções ácidas ou básicas. No caso da protonação, foi usado ácido sulfúrico 1M (H₂SO₄), e para desprotonar foi usado hidróxido de amônio 0.1M (NH₄OH). Assim foi possível fabricar dispositivos com três diferentes graus de dopagem, ou seja, dispositivos **dopados** ou protonados, dispositivos **desdopados** ou de-

protonados e dispositivos *naturais* (parcialmente ou fracamente dopados), que são obtidos após do processo de “*spin coating*” sem processamento adicional.



Figura 3.1. “*Spinner*” modelo P 6204 da **Specialty Coating Systems** usado para a deposição de filmes finos de polianilina.

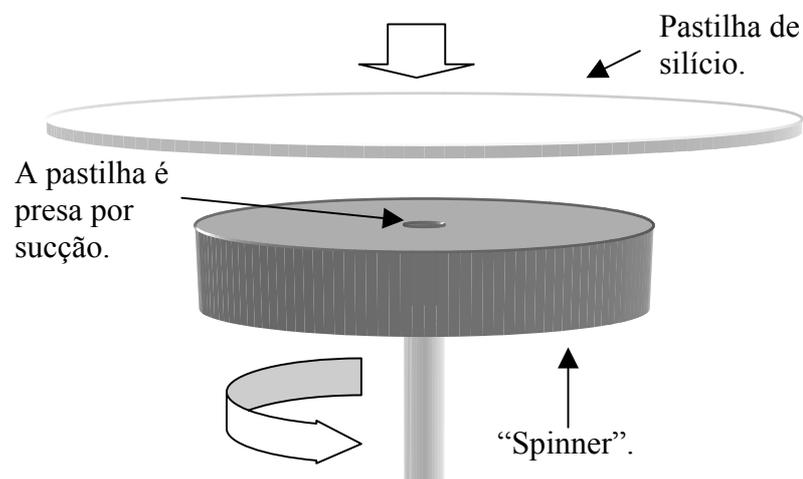


Figura 3.2. Detalhe do spinner mostrando a pastilha de silício e como esta é presa à base por sucção.

A espessura dos filmes de polianilina para cada um dos níveis de dopagem foi determinada usando-se o perfilômetro modelo **DEKTAK 6M** da **Veeco Instruments**.

3.2.2 Preparação dos Substratos de Silício

As pastilhas de silício usadas como substrato passaram, antes da deposição dos filmes de PANI, por um processo de oxidação. O óxido crescido é chamado óxido sacrificial e é removido posteriormente, garantindo que a superfície que forma a interface PANI-silício esteja ausente de agentes contaminantes e defeitos estruturais na superfície do silício. Todas as pastilhas usadas tinham um diâmetro de duas polegadas, e foram do tipo n dopadas com fósforo, com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$, resistividade igual a $1 \pm 0,3 \Omega \text{ cm}$ e espessura de $275 \pm 25 \mu\text{m}$.

A oxidação das pastilhas foi feita em um forno de três zonas (fig. 3.3) modelo **THERMCO MB 80**, a uma temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de vapor de água e o tempo de oxidação foi de aproximadamente uma hora, obtendo-se desse modo óxido de silício com espessuras da ordem de 500 nm . A espessura do óxido foi determinada usando-se o elipsômetro **Rodolph Auto-EL IV**.

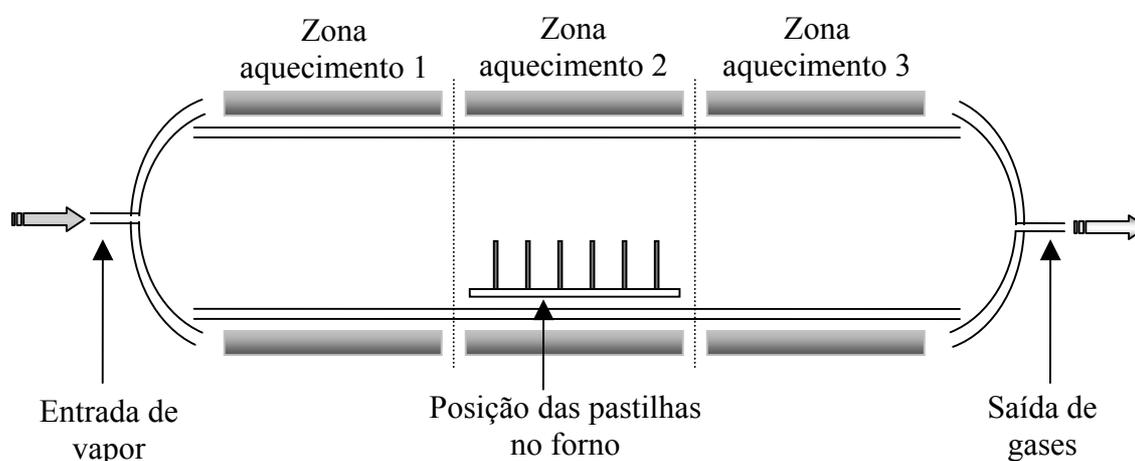


Figura 3.3. Diagrama do forno de três zonas usado para o crescimento do óxido de silício, mostrando a posição em que ficam as pastilhas durante a oxidação, o fluxo do vapor de água e a distribuição das zonas de aquecimento.

Antes do crescimento do óxido sacrificial é preciso tratar as pastilhas de silício para remover impurezas como contaminantes orgânicos ou óxido nativo. Os contaminantes orgânicos, constituídos por graxas e óleos, são provenientes principalmente do processo de fabricação das pastilhas. A remoção de gorduras é feita com os solventes tricloroetileno (TCE), acetona e metanol, e os contaminantes metálicos são removidos com $\text{HF } 10 \%$. Também é feita uma oxidação leve, com uma mistura de uma parte de H_2O_2 e três partes de H_2SO_4 , para obter uma limpeza mais efetiva após remoção do óxido. As etapas do processo de limpeza foram:

1. TCE no ultra-som por 2 minutos.
2. Água deionizada ($\text{H}_2\text{O DI}$) por 2 minutos.
3. Acetona no ultra-som por 2 minutos.

4. H₂O DI por 2 minutos.
5. Metanol no ultra-som por 2 minutos.
6. H₂O DI por 2 minutos.
7. HF 10 % por 2 minutos.
8. H₂O DI por 2 minutos.
9. H₂SO₄: H₂O₂ por 2 minutos.
10. H₂O DI por 2 minutos.
11. HF 10 % por 1 minuto.
12. H₂O DI por 1 minuto.
13. HF 10 % por 1 minuto.
14. H₂O DI por 1 minuto.
15. HF 3 % para manter as pastilhas sem contaminação em quanto transfere-se diretamente para o forno.

Após a oxidação as pastilhas são guardadas, o óxido sacrificial é removido imediatamente antes fabricar os filmes de PANI. Desta forma, os contaminantes do ambiente, como gases e poeira, não poderão afetar a superfície efetiva do silício.

3.2.3 Preparação das Lâminas de Vidro Como Substrato

Para caracterizar opticamente os filmes de polianilina é preciso depositar-los sobre substratos de vidro, que não afetem as medidas de absorção óptica no regime desejado. As lâminas de vidro usadas neste processo foram lâminas comuns de microscópio. O processo de limpeza neste caso consiste somente da remoção dos contaminantes orgânicos descrito no item anterior.

3.2.4 Metalização

Os contatos metálicos da heterojunção foram depositados pela técnica de evaporação térmica resistiva (fig. 3.4). Do lado da superfície exposta do silício foi evaporado alumínio sobre toda superfície, este material faz um contato ôhmico com o silício, de espessura aproximada de 50 nm. Do lado da polianilina, foi depositada uma camada de ouro através de uma máscara de metal, que resultou em um número de aproximadamente 150 dispositivos por pastilha de silício, com uma área efetiva circular de $3,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. Neste caso a espessura de cada contato de ouro ficou na faixa de

400 nm. A razão para fazer o contato de alumínio tão fino, é que este pode exercer stress mecânico sobre a pastilha, o que poderia modificar as características do dispositivo.

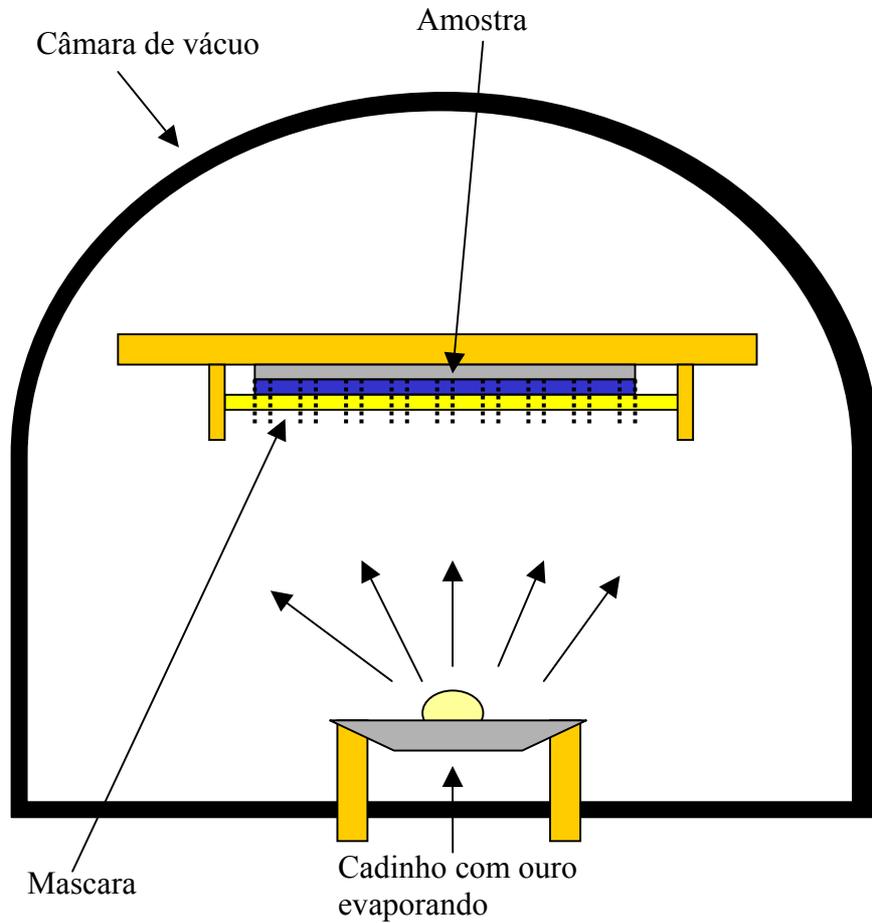


Figura 3.4. Esquema do processo de metalização dos dispositivos.

Uma vez é feita a metalização das heterojunções, os dispositivos estão prontos para serem caracterizados. Após os dispositivos serem retirados da câmara de evaporação, estes são guardados em separado, em dessecadores sob vácuo e à temperatura ambiente. A figura 3.5 mostra a arquitetura de fabricação dos dispositivos.

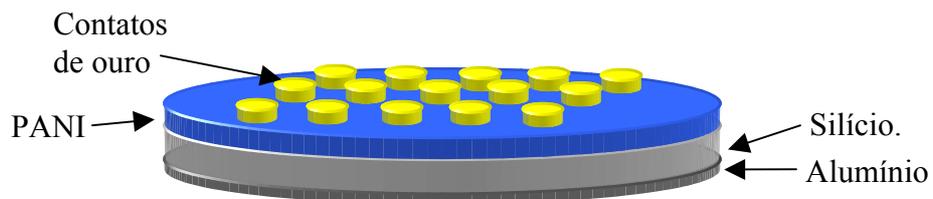


Figura 3.5. Desenho esquemático do resultado final da fabricação dos dispositivos. É obtido um número significativo de diodos por cada pastilha de silício (≈ 150).

3.2.5 Resumo dos Passos para a Fabricação das Heterojunções

Os três tipos diferentes de heterojunção fabricados, com PANI dopada (a), com PANI desdopada (b) e com PANI natural (c), diferem somente no tratamento químico realizado nos filmes de polianilina após a deposição nas pastilhas de silício. As principais etapas de fabricação dos dispositivos são:

- Um filme fino de polianilina é depositado no substrato de Si, previamente limpo como explicado no item 2.2 utilizando a técnica de “*spin-coating*”, a partir de uma solução 1% de polianilina em ácido fórmico 98%;
- Os parâmetros de tempo e velocidade de rotação do spinner, usados experimentalmente, foram: velocidade de 1500 rpm (despejando a PANI a 1000 rpm), $t = 25$ s.
- Após a deposição do filme no silício é feito o aquecimento do substrato a uma temperatura de 60°C por 10 minutos para evaporação do excesso de água e solvente;
- (a) O filme de polianilina é tratado com solução de ácido sulfúrico 1M (H_2SO_4) durante 5 minutos para protonação do polímero. Não é feito o tratamento do filme de polianilina após protonação com água deionizada;
- (b) O filme de polianilina é tratado com solução de hidróxido de amônio 0,1M (NH_4OH) durante 10 minutos para desprotonação do filme polimérico. Não é feito o tratamento do filme de polianilina após desprotonação com água deionizada
- (C) O filme não sofre nenhum tratamento químico, é usado do modo que foi preparado.
- O excesso de umidade do filme de polianilina é retirado com nitrogênio a alta pressão e em seguida é feito o aquecimento do substrato à temperatura de 60°C por 10 minutos;
- A etapa seguinte é a evaporação térmica a vácuo dos contatos de ouro no filme de polianilina.
- Em seguida trata-se a superfície livre do silício com uma solução de HF 3 %, aplicada com cotonete, para remover óxido nativo que pode se formado durante o processo.
- Finalmente é feita a evaporação dos eletrodos de alumínio no silício.

3.2.6 Medidas I x V

As medidas da corrente em função da voltagem aplicada aos dispositivos foram feitas usando-se o analisador de parâmetros de semicondutor **HP 4155A HEWLETT PACKARD**, programado para fazer uma medida de corrente a cada incremento de 10 mV, numa faixa de medição para cada diodo de -2 V a 2 V. A pastilha com os diodos é presa por sucção sobre uma base de metal que também serve de eletrodo do equipamento, O outro eletrodo é uma ponta de arame de tungstênio que pode ser movimentada permitindo fazer medidas de diferentes diodos sem precisar mexer a pastilha, simplesmente passando de um eletrodo de ouro para outro.

3.2.7 Medidas de Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas com um espectrofotômetro **PERKIM ELMER LAMBDA 6**. Na região UV-visível na região de comprimentos de onda de 190 até 900 nm. As medidas foram feitas no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3 Processamento das Fibras de PANI

O equipamento necessário para a implementação do método de “*electrospinning*” é relativamente simples. Os componentes mínimos requeridos são: uma fonte de alta tensão, um capilar para a ejeção do jato polimérico e um coletor de fibras, que pode ser um dos eletrodos da fonte. Adicionalmente, neste caso foi implementada uma bomba de seringa, com a qual foi possível controlar o fluxo de polianilina através do capilar.

3.3.1 Fonte de Tensão

De todos os componentes do equipamento, é a fonte de tensão a que tem maior importância. É a aplicação da alta voltagem o que estimula a formação do jato polimérico e que posteriormente solidifica, formando fibras no regime de espessuras de dezenas de nanômetros até alguns microns.

O dispositivo central usado para a geração da alta voltagem foi um transformador do tipo flyback, geralmente utilizado em monitores de vídeo/TV. O flyback é um transformador com núcleo de ferrite, destinado a produzir altas tensões para tubos de raios catódicos. Ele é constituído por uma bobina primária e algumas secundárias feitas com espiras muito finas e compactas que podem elevar baixas tenções até alguns milhares de volts. Contém também um triplicador de voltagem para incrementar ainda mais a voltagem de saída, e uma capacitância grande o suficiente para suavizar o sinal de saída, que eventualmente pode sofrer variações em alta frequência. Assim, o flyback fornece uma saída de alta tensão com sinal DC e algumas saídas de menor tensão, que são destinadas para ajustar foco e nitidez nos televisores e monitores.

O flyback deve ser alimentado por pulsos de corrente com frequência aproximada de 15 kHz e com tensão em uma faixa bem definida. Isto faz com que não seja possível variar a tensão de secundário simplesmente variando a amplitude da tensão de primário ou variando a frequência do pulso de corrente. Para conseguir uma fonte variável e estável de alta tensão, a voltagem de entrada foi aplicada através de um circuito integrado UC 3842A, que gera uma onda quadrada de frequência fixa, mas com ciclo ativo variável. O circuito funciona comparando um valor de tensão aplicado, que não pode ser superior a 5 V, com um valor de referência; se o valor da tensão aplicada é maior do que o valor de referência o tempo de voltagem ativa diminui, quando a tensão aplicada é menor do que a tensão de referência o tempo de voltagem ativa aumenta. Assim, com uma tensão de 2,5 V a onda quadrada gerada pelo circuito integrado teria cerca de 50 % de voltagem ativa. Aplicando este sinal ao flyback teríamos uma voltagem de saída igual à metade da voltagem máxima que pode entregar o flyback. Agora, se a tensão aplicada ao circuito integrado for aumentada, tem-se um aumento na voltagem de saída no flyback, porque o tempo efetivo em que o flyback fica sendo alimentado aumenta. O efeito inverso na tensão de saída do flyback é conseguido pela diminuição da tensão de controle do UC 3842A.

Entretanto, como a tensão entregue pelo circuito integrado UC 3842A não é alta o suficiente para alimentar diretamente o flyback de forma adequada, é necessário se colocar um transistor entre o circuito integrado e o flyback. Nestas condições, a tensão de alimentação para o flyback seria entregue através do transistor por uma fonte externa de 24 V, e o UC 3842A estaria encarregado só de controlar o fluxo de corrente através do transistor, que neste caso foi um MOSFET de potência com referência SSH 6N80.

Para conseguir uma alta tensão estável, o circuito integrado recebe a re alimentação da voltagem de saída do flyback através de um jogo de resistências ligadas em série. Assim qualquer variação na voltagem de saída faz com que este modifique o sinal de alimentação do flyback e conseqüentemente estabilize o sinal de alta voltagem.

O valor da tensão de saída do flyback é controlado com um potenciômetro ligado em série com as resistências encarregadas da retro-alimentação. A figura 3.6 descreve um diagrama esquemático do circuito da fonte. É importante esclarecer, que pelo fato do flyback não ser um dispositivo vendido com as especificações bem definidas, os componentes do circuito e suas características são determinados durante a construção da fonte e serão diferentes para cada flyback, dependendo de fatores como: fabricante e o tipo de aparelho (como tipo de tela de televisor) para o qual foi projetado.

A voltagem de operação durante o processo de “*electrospinning*” foi determinada indiretamente, medindo a tensão de saída de uma das bobinas secundárias do flyback, que fornecia uma tensão 100 vezes menor que a tensão aplicada ao polímero. Assim foi possível usar um multímetro comum para determinar a voltagem na qual o processo de “*electrospinning*” estava ocorrendo.

A fonte no seu estado final foi projetada para gerar uma tensão máxima de 20 kV, mas durante as experiências, a tensão de 8 kV só foi superada nas tentativas para determinar as condições apropriadas para a fabricação das fibras. As fibras obtidas foram fabricadas com tensões inferiores a 8 kV.

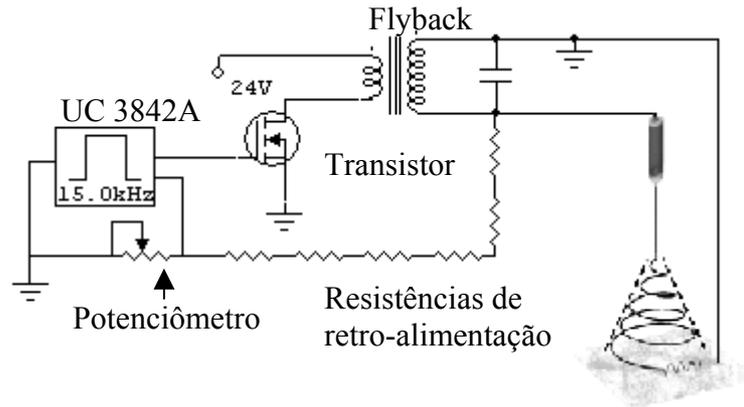


Figura 3.6. Diagrama esquemático simplificado do circuito da fonte de alta voltagem, os valores dos componentes dependem de cada flyback em particular, e conseqüentemente não se pode acrescentar um circuito com valores gerais.

3.3.2 O Capilar

Uma seringa hipodérmica **Becton Dickinson** (BD) de 3 ml foi usada para conter a polianilina enquanto era despejada pelo capilar, que em nosso caso foi uma agulha para seringa **BD 22G1**, com a ponta cortada e retificada, com comprimento de 20 mm e diâmetros externo e interno de 1,3 mm e 0,7 mm respectivamente.

O sistema é mantido em posição vertical enquanto a polianilina é despejada a uma taxa constante. O terminal positivo da fonte de alta voltagem foi ligado diretamente à agulha da seringa, através de um cabo especial de alta voltagem para evitar possíveis vazamentos de corrente. Este cabo é do tipo usado para levar a alta tenção do flyback até o tubo de raios catódicos nos televisores, e está projetado para isolar potenciais ainda superiores a 30 kV.

Uma outra forma possível de aplicar a alta tensão ao polímero seria colocando o eletrodo dentro da solução polimérica, mas isto poderia levar à contaminação do material e dificultaria o processo de extração da polianilina a uma taxa constante, como será explicado posteriormente.

3.3.4 A Bomba de Seringa

A bomba de seringa usada foi uma **KD Scientific-100** (fig. 3.7), que funciona empurrando, com um motor a passo, o embolo de uma seringa a uma taxa constante que pode ser programada. O equipamento funciona com seringas de diferentes tamanhos, proporcionando uma ampla faixa de fluxos, já que para uma mesma velocidade de compressão do embolo, duas seringas de tamanhos diferentes produzem fluxos diferentes.

As características gerais da bomba de seringa são:

- Tamanho de seringa máximo: 60 ml.
- Tamanho de seringa mínimo: 10 μ l.
- Dimensões: 23 x 15 x 12 cm.
- Peso: 2 kg.
- Fluxo mínimo (seringa de 10 μ l): 0.1 μ l/hr.
- Fluxo máximo (seringa de 60 ml): 519 ml/hr.
- Força linear: 9 kg.
- Avanço por micropasso: 529 nanometros.
- Velocidade máxima de passos: 400/s.
- Velocidade mínima de passos: 1/30s.
- Precisão: $\pm < 1\%$.



Figura 3.7. Bomba de seringa usada neste trabalho. Na parte inferior podem-se ver os controles do equipamento e o display onde aparece a informação, na parte superior é colocada a seringa, que é apertada pelo equipamento.

Pelas dimensões da bomba de seringa não é fácil colocar diretamente a seringa contendo a polianilina no equipamento, pois o capilar deveria ficar em posição vertical. Para solucionar este problema foram usadas duas seringas de 3 ml cada, uma destinada a

conter o polímero, como foi explicado anteriormente, e a outra para colocar na bomba de seringa. As duas foram ligadas com uma mangueira de polietileno de $\frac{1}{4}$ de polegada e de 1 m de comprimento (Fig. 3.8).

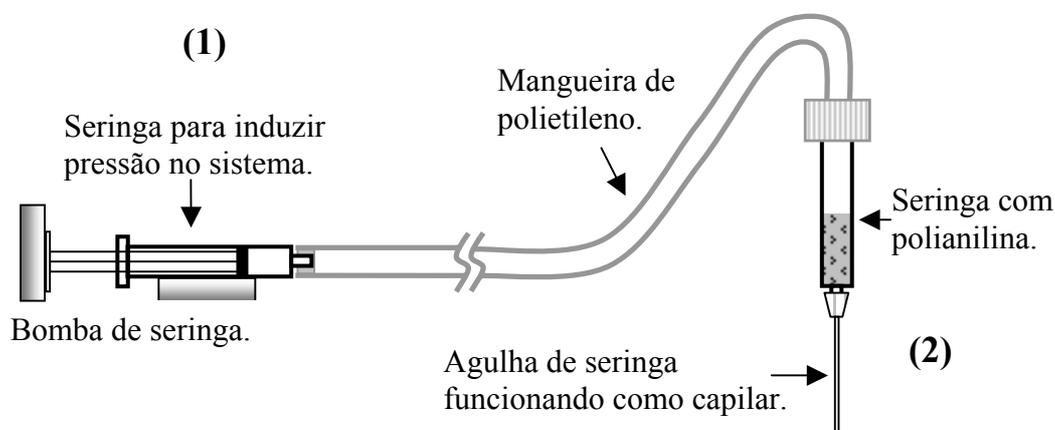


Figura 3.8. Diagrama esquemático da montagem das duas seringas: (1) a seringa a ser colocada na bomba de seringa e usada com o embolo e que fica em posição horizontal sobre a bomba, e (2) a seringa contendo o polímero fica em posição vertical e é ligada diretamente à mangueira.

É muito importante ter cuidado com as ligações das seringas com a mangueira, pois se o sistema não ficar bem vedado, a pressão exercida pela bomba de seringa seria atenuada pelos vazamentos e o fluxo efetivo com o que a polianilina é despejada não seria o indicado pela bomba de seringa. Um outro fator que poderia alterar o fluxo do polímero é a elasticidade da mangueira, pois se a mangueira não for rígida o suficiente, esta pode se encher no momento de acionar a bomba de seringa e não conduziria apropriadamente a pressão até a seringa com a polianilina. Estas considerações fazem com que seja mais conveniente, como foi dito anteriormente, ligar a voltagem à agulha e não por meio de um eletrodo mergulhado na solução do polímero.

3.3.5 Coleção das Fibras

No procedimento convencional de fabricação de fibras por “electrospinning”, as fibras são coletadas diretamente no contra-eletródo do campo elétrico ou em substratos colocados sobre este. No nosso caso, foi preciso adicionalmente, colocar-se um prato petri com acetona sobre o contra-eletródo, e coletar as fibras sobre substratos de silício e óxido de silício, passando os substratos pela superfície da acetona durante e após o processo. As dimensões dos substratos foram de aproximadamente 1 cm por 1,5 cm.

A altura, medida desde a superfície da acetona, até o ponto onde foi colocada a agulha ou capilar foi variada desde 3 cm até 10 cm. O contra-eletródo para o campo elétrico foi uma placa de cobre com dimensões de 15 cm por 15 cm. O prato de petri era de 10 cm de diâmetro e 1 cm de altura. Na figura 3.9 pode-se apreciar o resultado final da implantação do equipamento para o método de “*electrospinning*”.

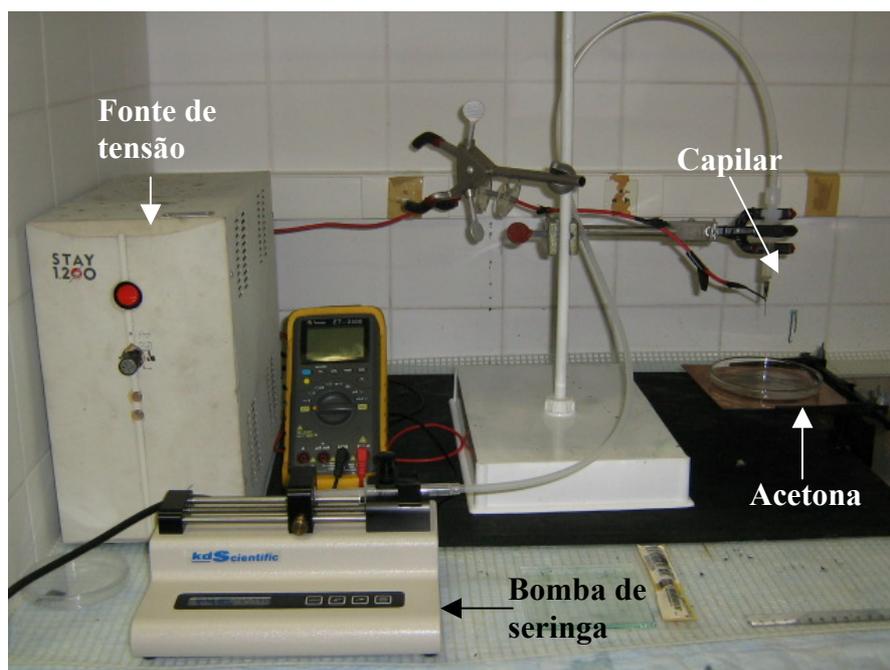


Figura 3.9. Aparato completo utilizado para a fabricação de fibras de polianilina com a técnica de “*electrospinning*”.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão analisados os diferentes tipos de medições e caracterizações feitas nos dispositivos fabricados e descritos ao longo desta dissertação. Primeiro será feita uma apresentação geral das medidas $I \times V$ e será discutido como estas mostram uma dependência com o grau de dopagem da polianilina. O resultado do tratamento dos dados experimentais pela teoria Fowler-Nordheim determina os parâmetros das curvas $I \times V$. Em seguida são analisados os resultados da caracterização por absorção óptica dos filmes de PANI depositados sobre vidro. Fazendo uma correlação entre as caracterizações $I \times V$ e de absorção óptica, será proposto um modelo para a estrutura de bandas dos dispositivos depois de identificada a interface ativa, ou predominante, no processo de transporte de carga. No final do capítulo são discutidos os resultados correspondentes à fabricação dos fios, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura e as medidas $I \times V$ obtidas.

4.1 Aparência dos Dispositivos

Em geral, os filmes de polianilina têm uma boa aderência às pastilhas de silício e, julgando pela cor dos filmes, são bem uniformes em espessura e dopagem. As cores das amostras natural e desdopada são muito parecidas, sendo esta azul escuro, enquanto que a cor do filme de polianilina dopada tem uma cor verde. Na figura 4.1.1 aparece uma pastilha de silício já com os diodos fabricados. A amostra corresponde à de polianilina desdopada, e pode-se notar o grande número de dispositivos fabricados por pastilha além de ser bastante evidente que o filme de PANI não tem riscos nem defeitos notáveis.

As medidas de perfilometria mostram que o filme mais espesso foi o da polianilina natural, depois o da polianilina desdopada e por último o da polianilina dopada. A variação da espessura pode ser explicada pelo fato do filme de PANI natural não ter

sofrido nenhum tratamento após o processo de “*spin coating*”, enquanto que os filmes dopado e desdopado foram mergulhados em ácido sulfúrico e hidróxido de amônio respectivamente, o que pode ter ocasionado a reacomodação das cadeias poliméricas e conseqüentemente a diminuição da espessura dos filmes. Os resultados das medidas de perfilometria são:

- Filme de PANI natural: 110 nm.
- Filme de PANI desdopado: 100 nm.
- Filme de PANI dopado: 90 nm.

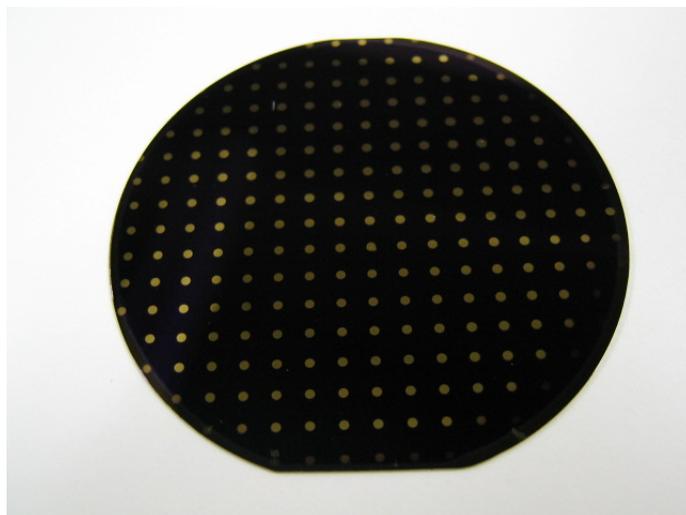


Figura 4.1. Imagem de uma pastilha de silício com mais de 150 dispositivos de Au/PANI(desdopado)/Si/Al. Pode-se notar como o filme de polianilina não apresenta riscos nem defeitos significativos.

4.2 Medidas de Corrente - Voltagem (IxV) em Estruturas Au/PANI/Si/Al

Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 são apresentados os resultados das medições I x V feitas nos dispositivos fabricados com os diferentes graus de dopagem: dopado, natural, e desdopado, respectivamente. Em cada uma das figuras há 25 medidas feitas em diferentes diodos da mesma pastilha, isto foi feito para estudar a reprodutibilidade dos dispositivos. Em todos os três casos as medições mostram comportamento retificador, ou seja, os dispositivos têm tendência para a condução de corrente sob uma polarização específica, isto é quando o potencial positivo esta sendo aplicado do lado da polianilina.

No caso da amostra dopada (fig. 4.2) é facilmente notada a existências de diferentes processos de condução quando a amostra esta em polarização direta. No detalhe da

figura é possível notar uma primeira região de condução, onde o comportamento é similar tanto para polarização direita quanto para reversa, o que implica que o diodo só apresenta características retificadoras a partir de uma voltagem critica, que é da ordem de 0,5V.

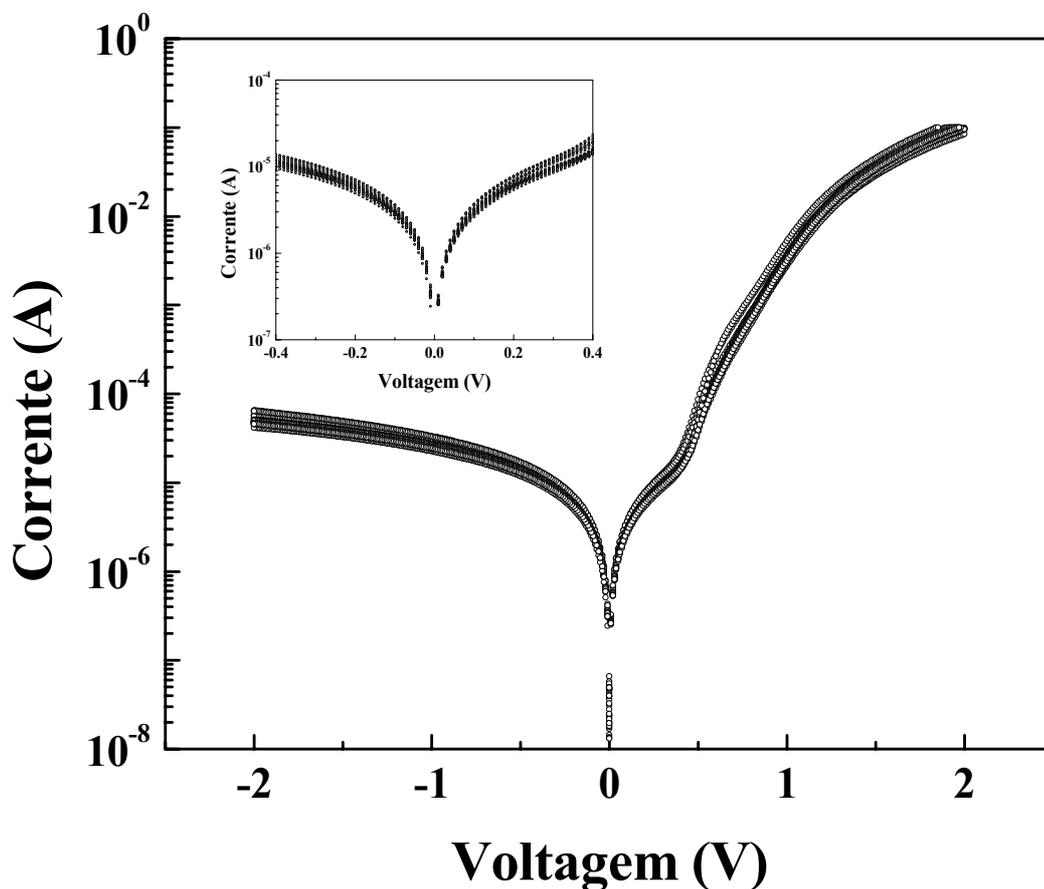


Figura. 4.2. Curvas característica corrente-voltagem ($I \times V$) para a amostra Au/PANI(Dopada)/Si/Al. No detalhe pode-se notar a similaridade do comportamento $I \times V$ para polarização direita e reversa para baixas voltagens.

As diferentes curvas $I \times V$ da amostra dopada mostram uma leve diferença para potenciais de aproximadamente 0,75 V. Isto pode ter sido causado pelo processo de dopagem, em que a pastilha com a polianilina no estado natural (parcialmente dopada) é mergulhada no ácido sulfúrico, fazendo-se a protonação por difusão do ácido através da superfície do filme de PANI até atingir a interface com o silício, que é onde o nível de dopagem tem maior efeito sobre as características de condução de corrente por ser a região ativa dessa heterojunção. Então, pode ser que a dopagem do polímero tenha pequenas diferenças entre um diodo e outro, fazendo com que as características $I \times V$ variem ligeiramente. Embora existam flutuações no valor da corrente de um diodo para o outro, podemos dizer que as amostras têm uma boa reprodutibilidade, pois em 25 diodos diferentes medidos, as diferenças não são significativas.

Para fazer uma comparação entre as dispersões de cada uma das séries de medidas, vamos definir a relação entre a diferença das correntes máxima e mínima, para uma determinada voltagem, com a ordem de magnitude das correntes.

$$\mathbf{D} = \frac{I_{\max}(\text{V}) - I_{\min}(\text{V})}{\text{Ordem de Magnitude}} \quad (4.1)$$

A relação (4.1) vai dar um número maior que zero onde enquanto menor o número será menor a dispersão. Por exemplo, para o caso da polianilina dopada a dispersão \mathbf{D} é:

$$\mathbf{D} = \frac{0,1\text{A} - 0,06\text{A}}{1 \times 10^{-2}} = 4, \quad (4.2)$$

para uma voltagem de +2 V. E para a dispersão para polarização inversa a -2 V:

$$\mathbf{D} = \frac{7 \times 10^{-5} \text{ A} - 4,5 \times 10^{-5} \text{ A}}{1 \times 10^{-5}} = 2,5 \quad (4.3)$$

No caso das medidas I x V para a amostra com polianilina natural (fig. 4.3) é menos evidente a ocorrência de mais de um processo de condução de carga. Entretanto, para uma voltagem próxima de 0,4 V é possível ver uma inflexão na trajetória das curvas. Neste caso as medidas têm uma maior reprodutibilidade para polarização positiva se comparadas às curvas para a amostra dopada. Na polarização inversa, as curvas aparentam uma maior dispersão. As dispersões calculadas, como feito para os resultados da pastilha dopada, são: $\mathbf{D} = 0,4$ para $V = +2 \text{ V}$ e $\mathbf{D} = 4,6$ para $V = -2 \text{ V}$.

A ocorrência de mais de um processo de transporte de carga através da heterojunção é ainda menos evidente nos resultados dos dispositivos fabricados com polianilina desdopada (fig. 4.4). Estas medidas também têm menos dispersão do que as anteriores, com valores de dispersão de $\mathbf{D} = 1,1$ e $1,8$ para +2 V e -2 V respectivamente.

Na figura 4.5. pode-se comparar os valores de corrente para cada tipo de dispositivo. É evidente a dependência da condutividade com o nível de dopagem da polianilina, tendo maiores valores de corrente os dispositivos com polianilina dopada, sendo que os diodos de polianilina desdopada têm um comportamento resistivo mais pronunciado. Este resultado é coerente com as propriedades da polianilina e em geral dos polímeros condutores, que apresenta os maiores valores de condutividade quando são dopados.

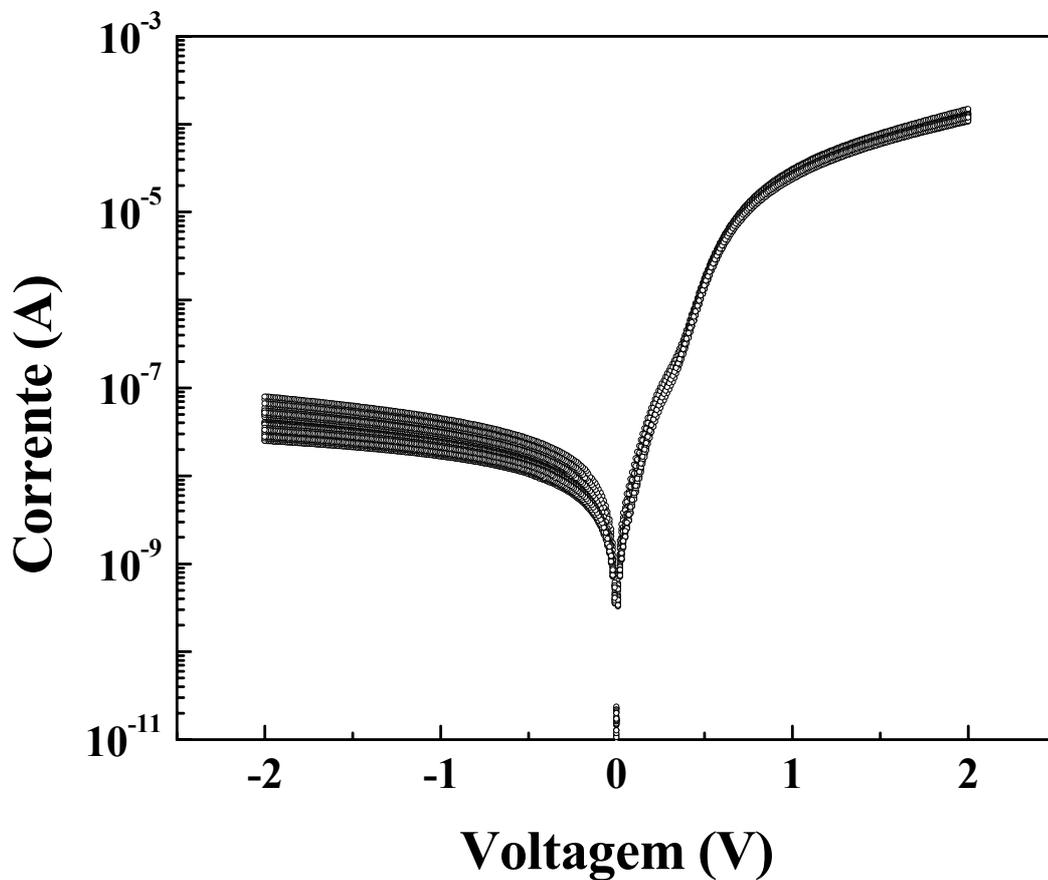


Figura. 4.3. Característica corrente x tensão ($I \times V$) para a amostra Au/PANI(Natural)/Si/Al.

O fator de retificação de um diodo é definido como a relação entre a corrente máxima obtida com o diodo em polarização direta e a corrente em polarização reversa. Para os resultados apresentados na figura 4.5 tem-se:

- Fator de retificação diodo com PANI dopada: **2000**.
- Fator de retificação diodo com PANI natural: **95000**.
- Fator de retificação diodo com PANI desdopada: **3100**.

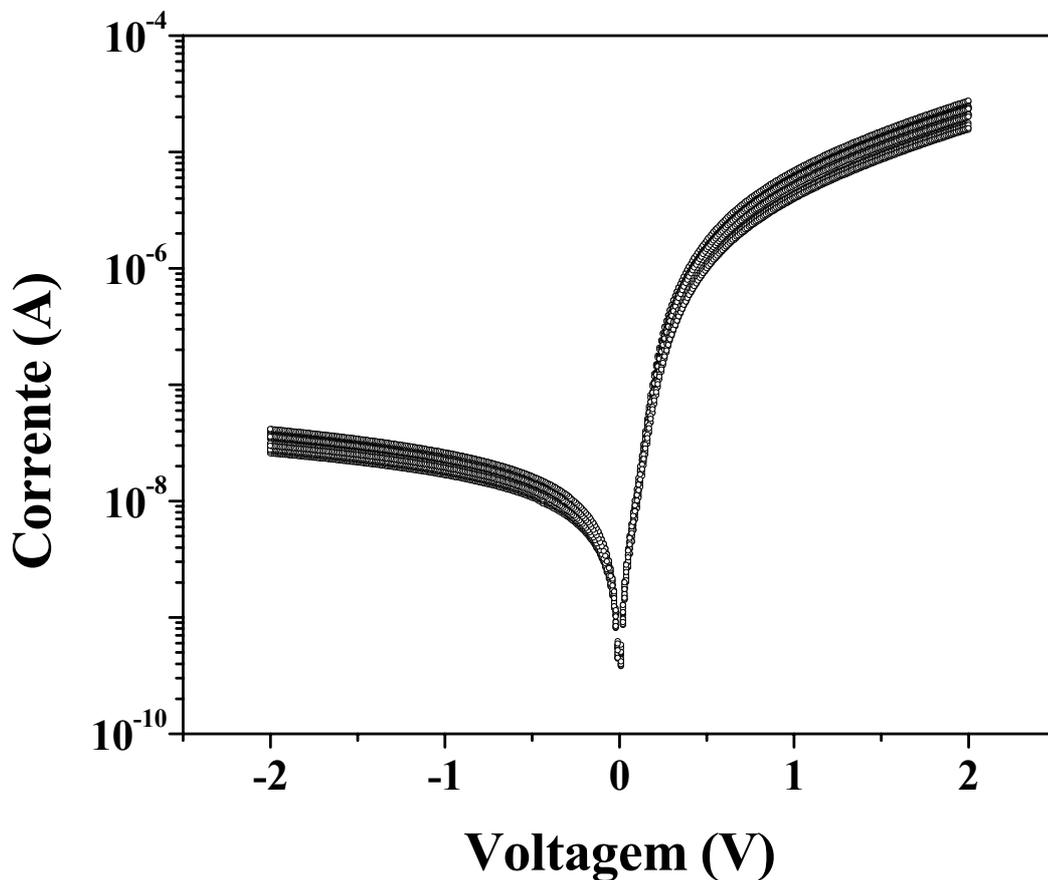


Figura. 4.4. Característica corrente-voltagem para a amostra Au/PANI(Desdopada)/Si/Al.

Vale a pena ressaltar que a mudança no comportamento da curva característica $I \times V$ para os diferentes graus de dopagem não é uniforme. Da amostra des-dopada para a amostra dopada, a mudança ocorre mais para a condução com polarização direta do que com polarização reversa. O primeiro tipo de amostra tem uma variação de três ordens de magnitude, já o segundo tipo apresenta uma variação de só alguns décimos de nano amper.

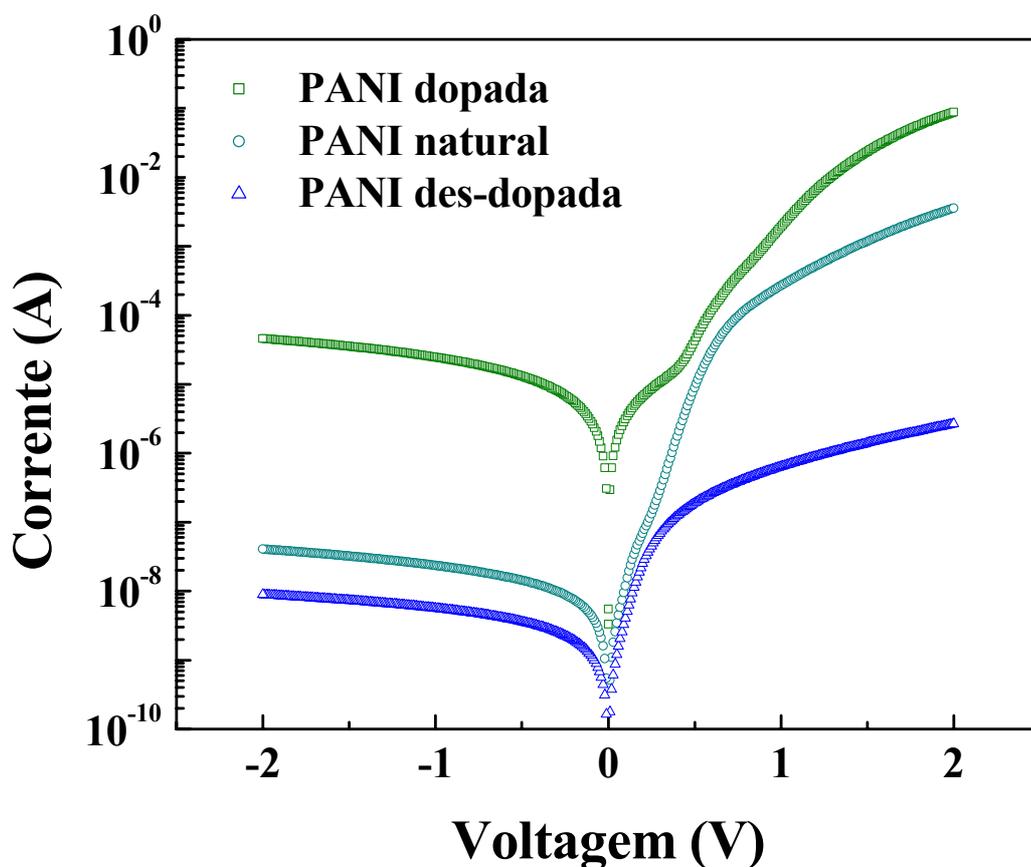


Figura 4.5. Comparação das curvas características I x V dos três tipos de dispositivo fabricados, onde é evidente a dependência da condutividade das amostras com o grau de dopagem.

No caso da variação entre a curva I x V da amostra natural e a amostra dopada, a mudança é mais significativa para polarização inversa do que para polarização direta; aqui, a corrente de polarização reversa aumenta em até três ordens de magnitude, enquanto a mudança na polarização direta se incrementa em apenas uma ordem de magnitude.

Outro ponto a ser ressaltado, é que os valores de corrente alcançados com polarização reversa, para a amostra dopada, são superiores aos valores em polarização direta para a amostra desdopada e comparáveis com os valores da amostra natural.

Todas estas propriedades, incluído o fator de retificação para cada um dos estados de dopagem da polianilina, mostram o potencial que têm estas heteroestruturas, integradas como dispositivos em circuitos eletrônicos, para aplicações na área de detecção de radiações ionizantes. Este tipo de radiação pode alterar o nível de dopagem do polímero, ocasionando mudanças nas suas características de condução, que podem ser facilmente detectadas com o equipamento apropriado.

4.3 Medidas I x V em Estruturas Au/PANI/Au

Para entender melhor as características de condução de corrente destes dispositivos, é preciso conhecer com precisão o papel de cada interface na maneira com a qual os elétrons são conduzidos no interior desta heteroestrutura. Como está demonstrado na figura 4.5, o grau de dopagem do polímero é um fator influente no processo de condução, mas falta ainda determinar a importância de cada uma das junções Au/PANI e Al/Si neste processo.

Vamos analisar primeiro a junção Al/Si. Esta é uma junção metal semicondutor e temos, portanto, duas possibilidades: ou a junção é ôhmica ou forma uma barreira Schottky, como foi explicado na seção 2.3.4 Como o silício é tipo *n*, a junção vai ser retificadora se $\Phi_m > \Phi_s$ e ôhmica se $\Phi_m < \Phi_s$. A função trabalho do alumínio é $q\Phi_m = 4,1$ eV e a afinidade eletrônica do silício é $q\chi = 4,15$ eV [137] e como a função trabalho do silício sempre é maior do que afinidade eletrônica, sem importar a dopagem, vamos ter que $\Phi_m < \Phi_s$ e conseqüentemente a junção vai ser ôhmica. Este resultado permite descartar o efeito da junção Al/Si na hora de fazer a análise dos processos de condução de corrente através dos dispositivos.

Para a junção Au/PANI, não contamos com dados que permitam fazer uma análise similar ao feito no caso da junção Al/Si, pois a polianilina apresenta propriedades diferentes dependendo da dopagem, como também não contamos com os dados específicos para cada um dos estados de protonação.

Sob estas condições, a solução é estudar a junção através da caracterização das junções Au/PANI/Au, fabricadas pelo mesmo método usado para as estruturas Au/PANI/Si/Al. Com a diferença de que o óxido sacrificial das pastilhas de silício não é removido, e sobre ele é depositado um filme de ouro, para posteriormente depositar o filme de polianilina e realizar os procedimentos restantes, como explicado na seção 3.2.5.

Já que a superfície do filme de ouro depositado sobre o óxido de silício tem propriedades diferentes às da superfície do silício, os filmes de polianilina podem ter ficado com uma espessura diferente à das estruturas Au/PANI/Si/Al, mas isto não afeta em nada a análise, porque o interesse é de estudar o efeito da interface Au/PANI e não o da espessura dos filmes.

Os resultados da caracterização I x V (fig. 4.6) para estas estruturas, revelam um comportamento ôhmico para os três tipos diferentes de dopagem, e como aconteceu com as heteroestruturas Au/PANI/Si/Al, as amostras são mais condutivas enquanto maior é a dopagem.

Uma característica importante de ser ressaltada nesta análise, é que o valor da corrente de cada uma das três amostras ôhmicas da figura 4.6 é sempre superior aos valores apresentados na figura 4.5. Isto significa que o efeito da interface Au/PANI, é de menor impacto sobre as propriedades de condução eletrônica nos dispositivos desenvolvidos.

Tendo por base os resultados discutidos nos parágrafos anteriores, é possível concluir que a interface que mais afeta o transporte de carga através dos dispositivos é a interface formada pela junção da polianilina com o silício.

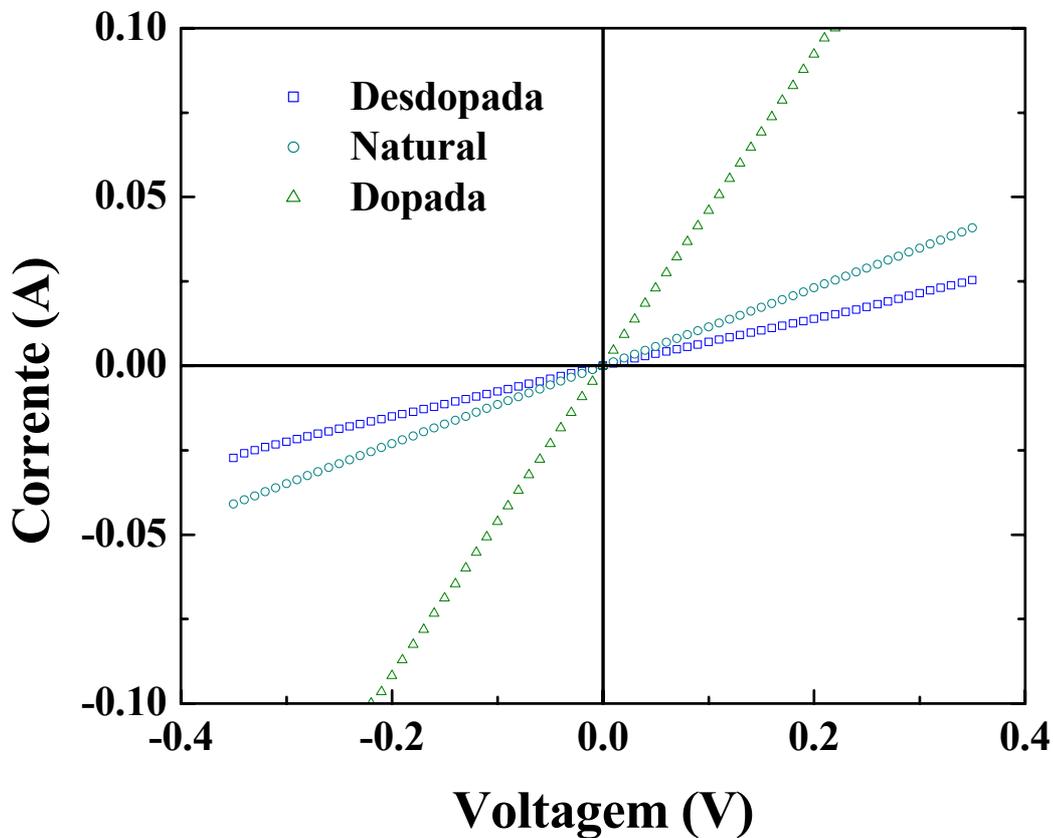


Figura 4.6. Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) em heteroestruturas Au/PANI/Au, para cada um dos três níveis de dopagem.

4.4 Determinação dos Parâmetros da Junção PANI/Si

Uma vez identificada qual é a junção que domina o processo de condução de corrente, é possível fazer um estudo mais detalhado dos dispositivos e identificar os parâmetros intrínsecos da junção, que determinam as características mostradas na figura 4.5. Como foi mencionado no Capítulo 2, os diferentes tipos de comportamento I x V são produto da formação de barreiras de potencial, criadas pela continuidade dos níveis de Fermi.

A figura 4.7 apresenta em gráficos log-log as curvas mostradas na figura 4.5. Assim, é mais fácil distinguir que tipo de fenômeno pode estar afetando a condução elétrica dos dispositivos de PANI/Si. No Capítulo 2 foram descritos dois tipos diferentes de modelos existem para explicar o transporte de carga através de barreiras de potencial. O fenômeno termiônico ou de barreira Schottky e o modelo de tunelamento.

As equações que descrevem estes dois tipos de mecanismos são muito diferentes, como é mostrado no detalhe da figura 4.7. O processo de condução pela teoria de barreira Schottky esta descrito pela equação (2.56):

$$J = AT^2 e^{-qV_{bi}/kT} e^{qV/nkT} \quad (4.4)$$

E o processo de transporte de carga pela teoria N-F dependente da temperatura (seção 2.4) pode ser escrito pela equação (2.59):

$$I(T) = \frac{Aq^2 \pi kT}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\phi} \right)^{1/2} E \times \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2}}{3Eq\hbar} \right) \frac{1}{\sin(\beta\pi kT)} \quad (4.5)$$

Comparando com as curvas experimentais, é possível notar uma similaridade entre estes dados e o modelo de tunelamento Fowler-Nordheim (fig. 4.7) dependente da temperatura. Para a curva obtida para a amostra dopada tem-se duas regiões diferentes onde o modelo parece se ajusta; entre os índices (1) e (2) e entre os índices (2) e (3). Da mesma forma, pra a amostra natural este modelo parece funcionar entre os índices (4) e (5) e entre os índices (5) e (6). Já para a amostra desdopada tem-se um único regime entre os números (7) e (8), apesar de que é possível supor a existência de mais uma região para voltagens superiores, mais não é conveniente fazer medições com voltagens maiores, já que os filmes de PANI são muito finos, o campo elétrico dentro do dispositivo atingiria valores muito elevados o que pode danificar a amostra alterando suas propriedades.

Continuando com a idéia de que os dispositivos estão se comportando segundo o modelo de Fowler-Nordheim, é preciso fazer agora o gráfico de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ (equação 2.61), que é a caminho indicado para realizar as análises neste caso, como foi explicado na seção 2.4.

Assim será possível determinar, com a relação (2.65) e fazendo o ajuste dos dados experimentais à equação (2.61), a altura da barreira que os elétrons têm que tunelar. Com o resultado faremos uma proposta para o diagrama de estrutura de bandas de cada um dos três tipos de dispositivo fabricado.

A figura 4.8 mostra os gráficos de (I/E^2) vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI dopada junto com os respectivos ajustes à equação (2.61) para as duas regiões mencionadas na figura 4.7.

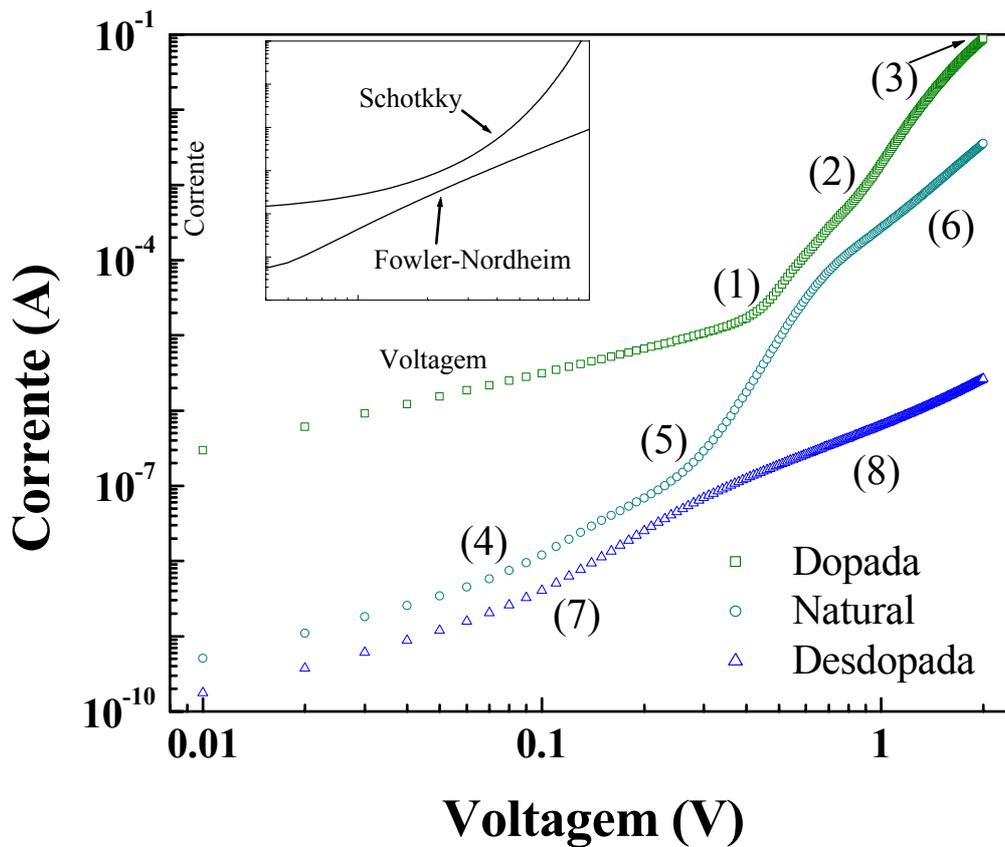


Figura 4.7. Gráfico log-log das medidas de Corrente x Voltagem mostradas anteriormente na figura 4.5, no detalhe aparece o comportamento geral das equações que descrevem os processos de barreira Schottky e o do tunelamento.

Os dados experimentais se ajustam satisfatoriamente ao comportamento da equação teórica. Os parâmetros obtidos após fazer o ajuste são:

- Região delimitada por (1) e (2) na figura 4.7.

$$P1 = 7,8 \times 10^7 \text{ V/m}$$

$$P2 = 1,6 \times 10^{-7} \text{ V/m}$$

$$P3 = 2,4 \times 10^7 \text{ V/m}$$

- Região delimitada por (2) e (3) na figura 4.7.

$$P1 = 3 \times 10^7 \text{ V/m}$$

$$P2 = 1,7 \times 10^{-9} \text{ V/m}$$

$$P3 = 1,1 \times 10^7 \text{ V/m}$$

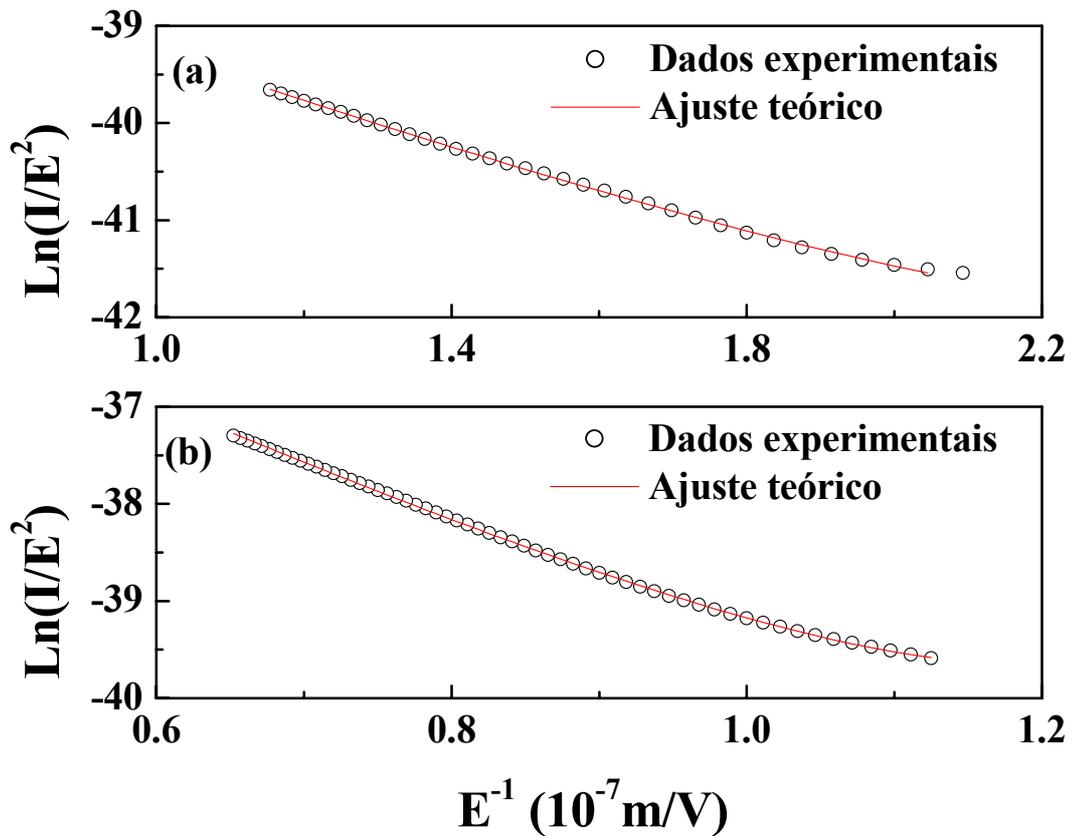


Figura 4.8. Gráficos de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI dopada para (a) a região entre (1) e (2) e (b) a região entre (2) e (3) da figura 4.7.

Com os valores de P1, P2 e P3, e a equação (2.65) podemos calcular dois valores de altura de barreira diferentes:

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi k T \left(\frac{P_1}{P_3} \right) \quad (4.6)$$

$$\phi_a = 0,40 \text{ eV.}$$

$$\phi_b = 0,33 \text{ eV.}$$

Mais adiante, quando seja feita a análise dos diagramas de estrutura de bandas de energia, será explicado porque aparece o efeito de duas barreiras tanto para a amostra dopada, quanto para a amostra natural.

Fazendo este mesmo procedimento, mas agora para a amostra natural (fig. 4.9), vamos obter igualmente duas series de parâmetros P1, P2 e P3, a partir do ajuste dos gráficos $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ à equação (2.61), para as duas regiões da figura 4.7 delimitadas pelos índices (4) e (5), e (5) e (6).

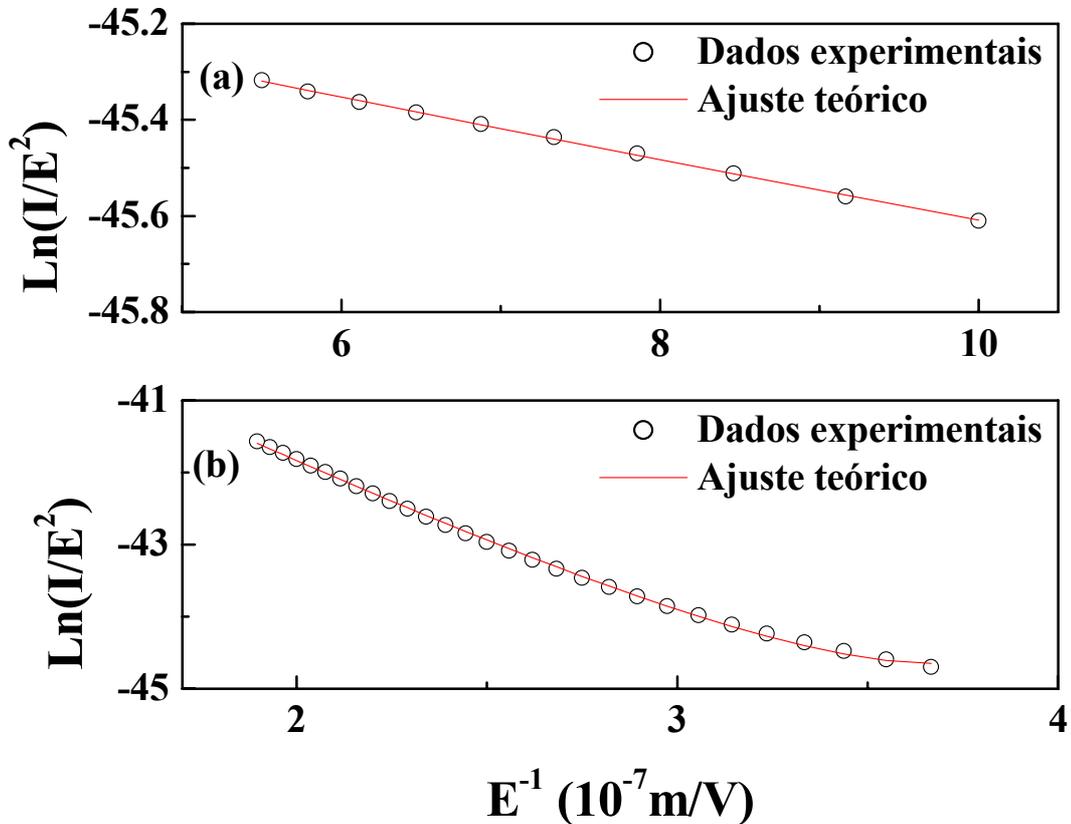


Figura 4.9. Gráficos de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI natural para (a) a região entre (4) e (5) e (b) a região entre (5) e (6) da figura 4.7.

As duas séries de valores de P1, P2 e P3, obtidas para os dispositivos fabricados com PANI natural são:

- Região delimitada por (4) e (5) na figura 4.7.

$$P1 = 2,8 \times 10^7 \text{ V/m}$$

$$P2 = 1 \times 10^{-9} \text{ V/m}$$

$$P3 = 7,9 \times 10^6 \text{ V/m}$$

- Região delimitada por (5) e (6) na figura 4.7.

$$P1 = 7,3 \times 10^5 \text{ V/m}$$

$$P2 = 1,8 \times 10^{-14} \text{ V/m}$$

$$P3 = 5,8 \times 10^5 \text{ V/m}$$

As correspondentes alturas de barreira encontradas com os parâmetros foram:

$$\phi_a = 0,44 \text{ eV.}$$

$$\phi_b = 0,15 \text{ eV.}$$

Para a amostra natural, foi feito o ajuste dos dados experimentais usando a equação (2.61) para a região marcada na figura 4.7 pelos números (7) e (8). O resultado deste último ajuste é apresentado na figura 4.10.

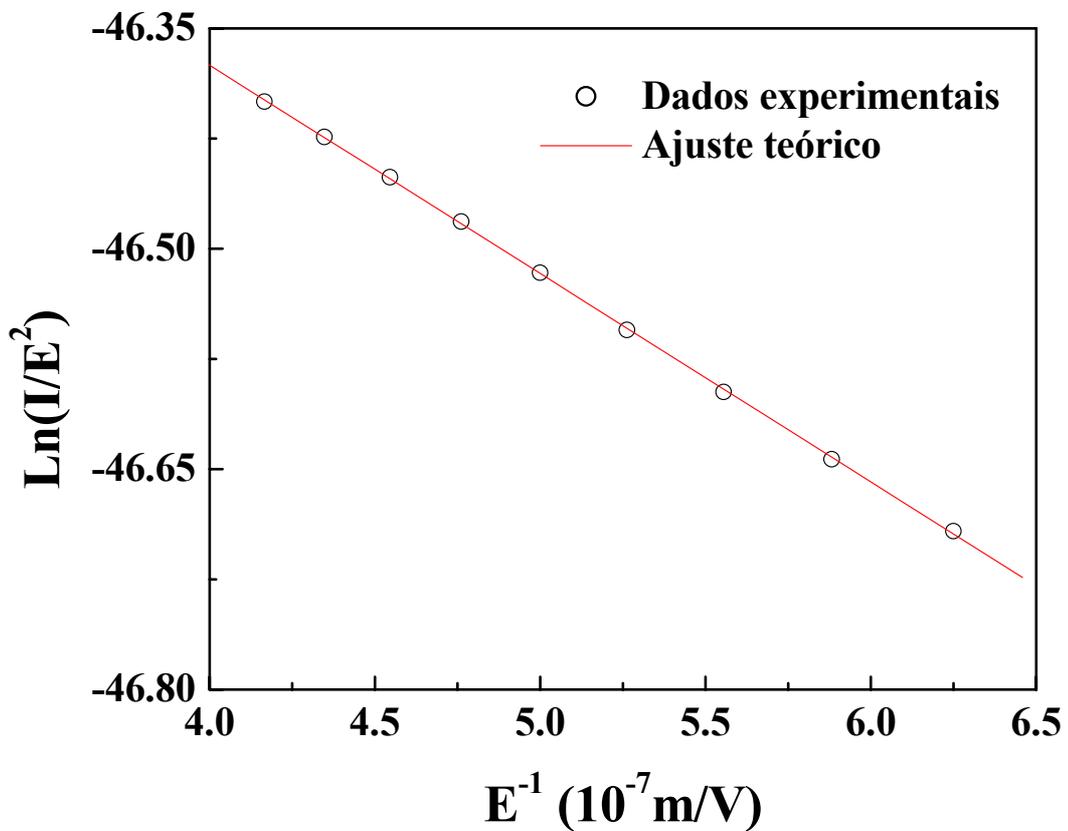


Figura 4.10. Gráficos de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$ correspondentes à amostra com PANI desdopada para a região delimitada pelos numerais (7) e (8) da figura 4.7.

Neste caso os valores de P1, P2 e P3 foram:

$$P1 = 2,3 \times 10^6 \text{ V/m}$$

$$P2 = 3,5 \times 10^{-14} \text{ V/m}$$

$$P3 = 2,1 \times 10^6 \text{ V/m}$$

E a altura da barreira calculada foi:

$$\phi_a = 0,13 \text{ eV.}$$

Para entender porque existem duas barreiras em cada dispositivos é preciso fazer um estudo da estrutura de bandas de energia das heterojunções. Entretanto, antes disto se verificara que informação adicional pode-se obter a partir da análise do espectro de absorção óptica dos filmes de PANI em cada um dos três estados de dopagem. Isto é necessário, porque a polianilina sofre modificações na sua estrutura com a mudança da dopagem, o que dá origem às mudanças na condutividade e no espectro de absorção óptica. É por esta razão que o valor da corrente através dos dispositivos e o seu comportamento como função da voltagem estão estreitamente ligados ao grau de dopagem da polianilina.

4.5 Medidas de Absorção Óptica em Filmes de PANI Depositados Sobre Vidro Comercial

A figura 4.11 mostra as imagens dos filmes de PANI nos diferentes estados de dopagem. A mudança na cor é uma prova conclusiva de mudanças do nível de dopagem. A cor verde (fig. 4.11 (a)) é característica da polianilina protonada, que como já foi explicado, é o estado em que a polianilina alcança os maiores valores de condutividade. Por outro lado, a cor azul da polianilina (fig. 4.11 (c)) é característica dos estados de condutividade baixa.

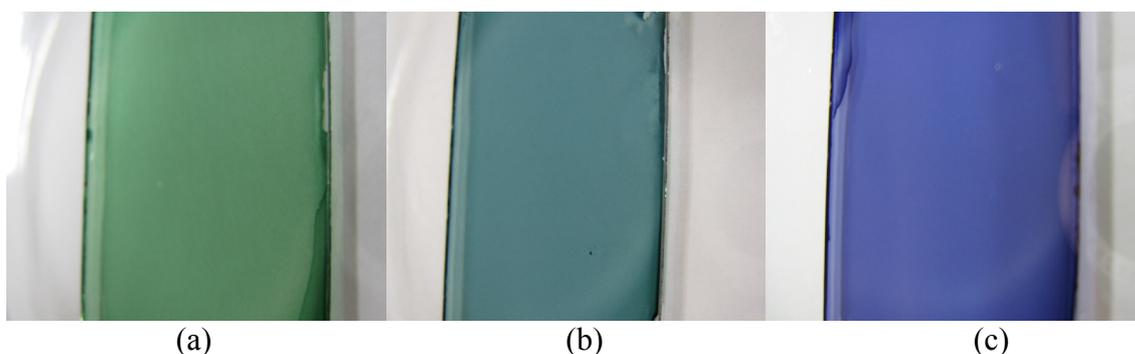


Figura 4.11. Imagens dos filmes de PANI em vidro para: (a) PANI dopada, (b) PANI natural e (c) PANI desdopada, a mudança na cor é uma prova significativa de que a dopagem da polianilina esta sendo efetivamente modificada.

O espectro de absorção óptico da polianilina dopada (fig. 4.12) tem um máximo de absorção a aproximadamente 1,6 eV, que corresponde a uma banda de aproximadamente 0,5 eV de largura, determinada pela largura a media altura do pico de absorção. Além do primeiro máximo, a amostra dopada tem duas outras bandas de absorção menos intensas a aproximadamente 2,9 eV e 3,5 eV. Com a diminuição da

dopagem, a banda de absorção centrada em 1,6 eV se desloca para energias mais altas e a largura aumenta para aproximadamente 1 eV. Igualmente acontece com as bandas centradas a 2,9 eV e 3,5 eV, que se deslocam para energias mais altas formando uma grande banda de absorção ao redor de 4 eV e com cerca de 0,5 eV de largura. Todos estes resultados concordam com trabalhos encontrados na literatura [123,153].

Assim, para a amostra dopada temos duas bandas de energia no meio do gap (A e B, fig. 4.12), que vão se deslocando para energias mais altas à medida que o polímero perde a dopagem, até que a banda que inicialmente estava a 2,9 eV desaparece e a primeira banda, centrada a 1,6 eV, fica mais larga.

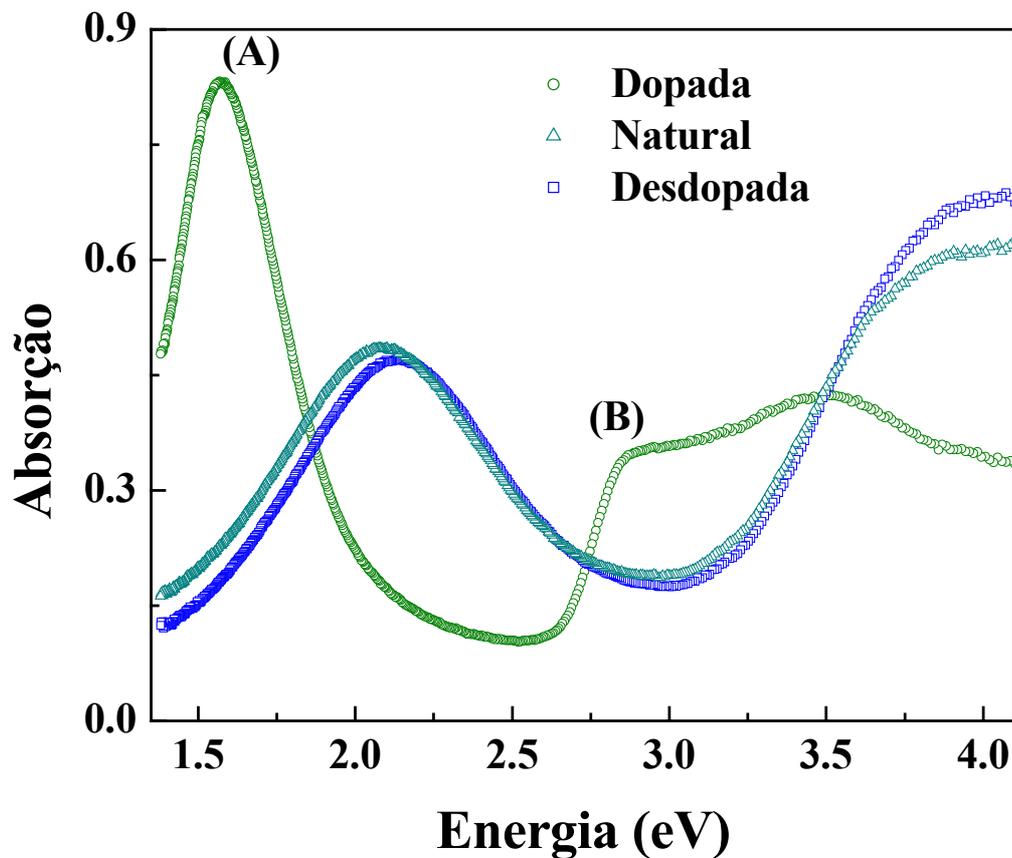


Figura 4.12. Espectro de absorção óptica dos três diferentes filmes de PANI.

4.6 Diagrama da Estrutura de Bandas de Energia dos Dispositivos

O diagrama de bandas do silício já é bem conhecido, então, tendo os resultados da caracterização óptica, que nos dá uma idéia da distribuição das bandas de energia na PANI, é possível propor um modelo para estrutura de bandas que permita explicar, as características Corrente x Voltagem dos dispositivos.

Até agora, temos evidência da ocorrência de duas barreiras para os dispositivos com PANI natural e dopada, e temos uma estrutura de bandas para a polianilina onde existem bandas vazias ou semi-preenchidas no meio do gap de energia. Segundo as curvas I x V, os portadores de carga passam por uma barreira por vez. Desta forma, a idéia é ajustar a estrutura de bandas de energia do silício com a da polianilina de tal maneira, que existam duas barreiras que os portadores de carga tenham que atravessar uma por vez dependendo da voltagem aplicada.

Começando com os dispositivos dopados, vamos colocar a estrutura de bandas da PANI ao lado da estrutura de bandas do silício, de tal forma que o limite inferior da banda de condução do silício, forme uma barreira com a banda centrada a 2,9 eV (fig. 4.12) da banda de valência da polianilina, e o limite superior da banda de condução do silício forme uma barreira com a banda centrada a 1,6 eV da banda de valência de polianilina, como ilustrado na figura 4.13. Nesta figura a inclinação das bandas de energia na região correspondente à polianilina, é determinada pelo alinhamento do nível de Fermi ao longo de todo o dispositivo.

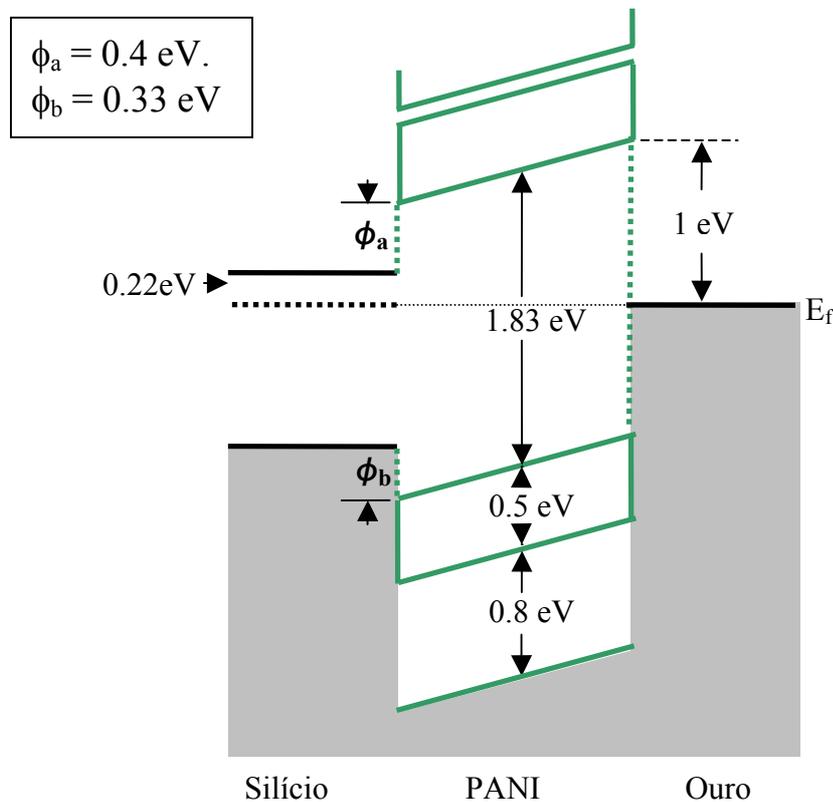


Figura 4.13. Estrutura de bandas dos dispositivos com PANI dopada na condição de equilíbrio.

Os valores das barreiras ϕ_a e ϕ_b foram tirados da caracterização elétrica dos dispositivos (seção 4.4), e o resto da estrutura de bandas da polianilina foi determinado pelo espectro óptico (fig. 4.12).

A posição da função trabalho do ouro, que é $q\Phi_m = 4,75$ eV [137,138] foi definida pelo nível de Fermi do silício, calculado a partir da equação (2.12), mas escrita da forma:

$$E_F - E_i = kT \cdot \text{Ln} \left(\frac{n_0}{n_i} \right) \quad (4.7)$$

Onde a densidade de portadores $n_0 = 1,5 \times 10^{15}$ é encontrado nas tabelas [135,137,138] a partir do valor da resistividade, que é de $1 \Omega\text{-cm}$ para as pastilhas de silício usadas neste trabalho. Então, da equação anterior, a diferença entre o nível de Fermi e o nível intrínseco é:

$$E_F - E_i = 0,0259 \cdot \text{Ln} \left(\frac{5 \times 10^{15}}{1,5 \times 10^{10}} \right) = 0,33 \text{eV} \quad (4.8)$$

e

$$E_F = E_i - 0,33 \text{eV} = 0,55 \text{eV} - 0,33 \text{eV} = 0,22 \text{eV} \quad (4.9)$$

E usando a afinidade eletrônica do silício $q\chi = 4,15$ eV (fig. 2.10 e 2.11), a função trabalho do silício usado nos dispositivos é:

$$\phi_s = E_F + q\chi = 0,22 \text{eV} + 4,15 \text{eV} = 4,37 \text{eV} \quad (4.10)$$

A função trabalho do ouro, portanto, está abaixo, no diagrama, da função trabalho do silício. Conseqüentemente, no processo de alinhamento as bandas de energia da polianilina ficam com a inclinação mostrada na figura 4.13. O valor de energia de 1 eV indicado na figura, entre o nível de Fermi do ouro e a banda da polianilina, é determinado pela soma da altura da barreira ϕ_b , os $0,22$ eV que tem entre a banda de valência e o nível de Fermi no semiconductor, e a diferença nas funções trabalho dos dois materiais, isto porque no equilíbrio, as bandas da PANI estão em posição paralelas.

È possível que exista acúmulo de carga tanto na junção PANI/Si, quanto na junção Au/PANI, que conduziriam a um dobramento nas bandas de energia nas regiões perto das junções, mas com os dados disponíveis não é possível calcular este dobramento. Por esta razão é que o diagrama da figura 4.13 e os que são apresentados a seguir foram feitos com linhas retas para os três materiais.

Um aspecto importante nesta seção, não só para as amostras com PANI dopada, mas também para as outras, é que a estrutura de bandas do dispositivo foi determinada usando os resultados da caracterização I x V e da caracterização óptica em conjunto. Além do mais os resultados de estas duas técnicas são compatíveis, pois as alturas de barreira, em nenhum caso, apresentam discrepância se comparados ao espectro óptico dos filmes de PANI.

Continuando com a análise dos dispositivos com PANI dopada, quando uma pequena diferença de potencial é aplicada em polarização direita, ou seja, o pólo positivo conectado ao lado do ouro, um estado de não equilíbrio é criado no dispositivo. Desta forma a função trabalho do ouro vai ficar em uma posição mais baixa do que o nível de Fermi do silício (fig. 4.14), dando lugar a um campo elétrico através do dispositivo, que vai estimular o fluxo de elétrons desde o semiconductor até o contato de ouro. Como o campo elétrico não é forte o suficiente para ocasionar efeitos de tunelamento, a pequenas voltagens tem-se um fluxo de elétrons que saem da banda de condução do silício e passam à banda inferior da polianilina, como está indicado pela seta com a letra (A) na figura 4.14. Este tipo de processo pode acontecer graças a estados de superfície [135] na interface silício-polianilina. Estes estados estão presentes devido à baixa organização estrutural do polímero, já que é mais provável que este assuma a forma de cadeias emaranhadas e não na forma de uma estrutura cristalina.

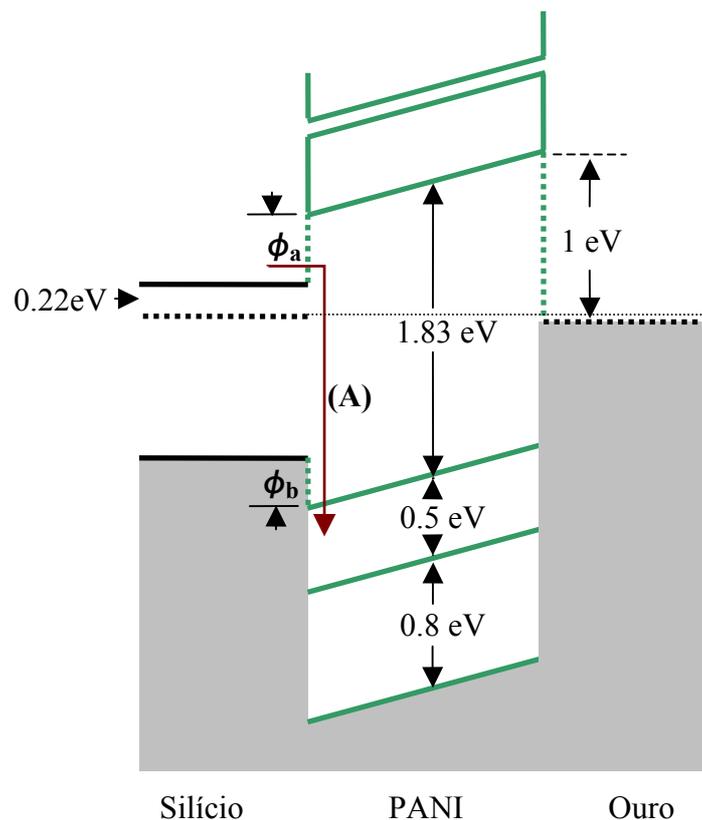


Figura 4.14. Diagrama de bandas de energia dos dispositivos Au/PANI(dopada)/Si/Al, as bandas da PANI estão ligeiramente deslocada pela aplicação do campo elétrico, a seta com a letra A indica o primeiro processo de transporte dos dispositivos.

O processo de condução mostrado na figura 4.14 acontece até que o campo elétrico através do dispositivo seja forte o suficiente para causar o tunelamento dos elétrons menos fortemente ligados da banda de valência do silício, para a banda inferior da polianilina, como ilustrado na figura 4.15 (seta com a letra (B)). Isto acontece a aproximadamente 0,4 V ou $2,1 \times 10^{-7} \text{ m/V}$, que corresponde a um campo elétrico de $4,7 \times 10^6 \text{ V/m}$, como pode ser visto nas figuras 4.7 e 4.8 (a). Este comportamento pode também ser visto como o tunelamento de buracos que saem da polianilina para o silício. Tal comportamento é similar ao reportado na literatura [142] para dispositivos Metal/Polímero/Metal, onde existe tunelamento tanto de elétrons quanto de buracos, dos metais para o polímero.

Aumentando-se ainda mais o campo elétrico externo, o deslocamento das bandas vai aumentar, até chegar o ponto em que o tunelamento de elétrons através da barreira ϕ_b seja pouco provável (fig. 4.16) devido as dimensões que a barreira adquire, neste ponto, o tunelamento de elétrons através da barreira ϕ_a começa, já que o campo elétrico é grande o suficiente e as bandas estão deslocadas de forma a favorecer este efeito, este fenômeno é ilustrado na figura 4.16 (seta designada com a letra (C)). Esta transição ocorre a aproximadamente 0,8 V, como pode ser notado na figura 4.7, o equivalentemente $1,1 \times 10^{-7} \text{ m/V}$ na figura 4.8 (b), que equivale a um campo elétrico de $9,1 \times 10^6 \text{ V/m}$.

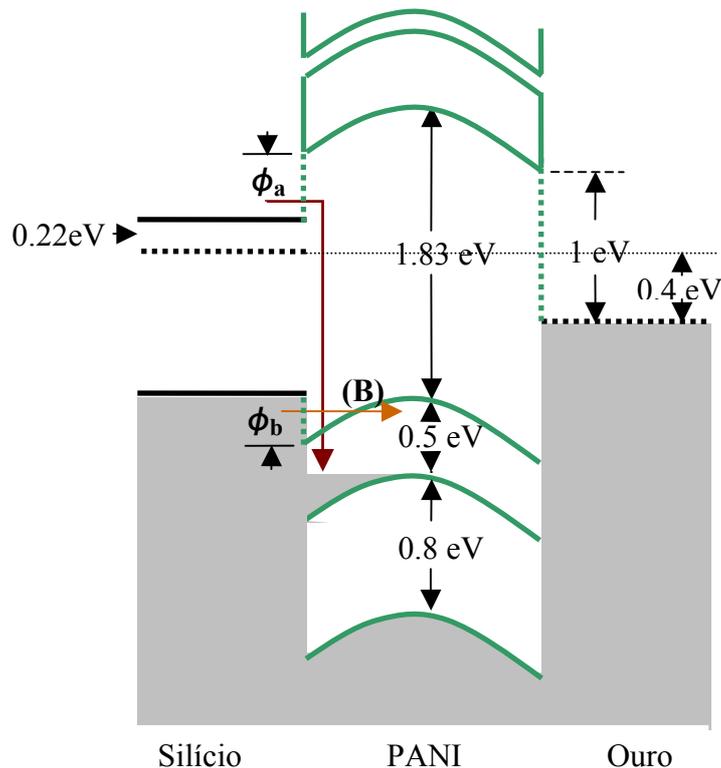


Figura 4.15. Diagrama de bandas de energia dos dispositivos Au/PANI(dopada)/Si/Al, as bandas da PANI estão medianamente deslocadas pela aplicação do campo elétrico, a seta com a letra (B) indica a passagem de elétrons por tunelamento do silício para a polianilina.

A análise anterior, feita exclusivamente para os dispositivos fabricados com polianilina dopada, pode ser aplicado de maneira idêntica aos dispositivos com PANI natural e desdopada. Contudo, na análise destas estruturas deve ser levado em consideração o fato de que a largura das bandas da polianilina são diferentes para cada tipo de dispositivo. Assim como as alturas de barreira, que também são diferentes e dependem da localização do nível de Fermi na estrutura da PANI, e do deslocamento que sofrem as bandas por causa da mudança na dopagem.

Durante o processo de transporte de portadores através da polianilina é possível ter um acúmulo de carga, não só por causa da distribuição das bandas de energia, como também pelos defeitos estruturais que devem existir no polímero.

A acumulação de carga faz com que as bandas de energia do polímero se dobrem (fig. 4.15) ocasionando um aumento da probabilidade de tunelamento através da barreira ϕ_b [151] já que a barreira fica mais estreita.

Entretanto, o dobramento das bandas de energia, causa o efeito contrário no caso do tunelamento através da barreira ϕ_a , porque neste caso, tanto a altura da barreira, quanto a largura são aumentadas um pouco, diminuindo a probabilidade de tunelamento [151].

Desta maneira podemos construir um diagrama de bandas realista, para os dispositivos fabricados com polianilina nos três estados de dopagem, que concorde tanto com a caracterização óptica, quanto com as medidas de caracterização elétrica $I \times V$.

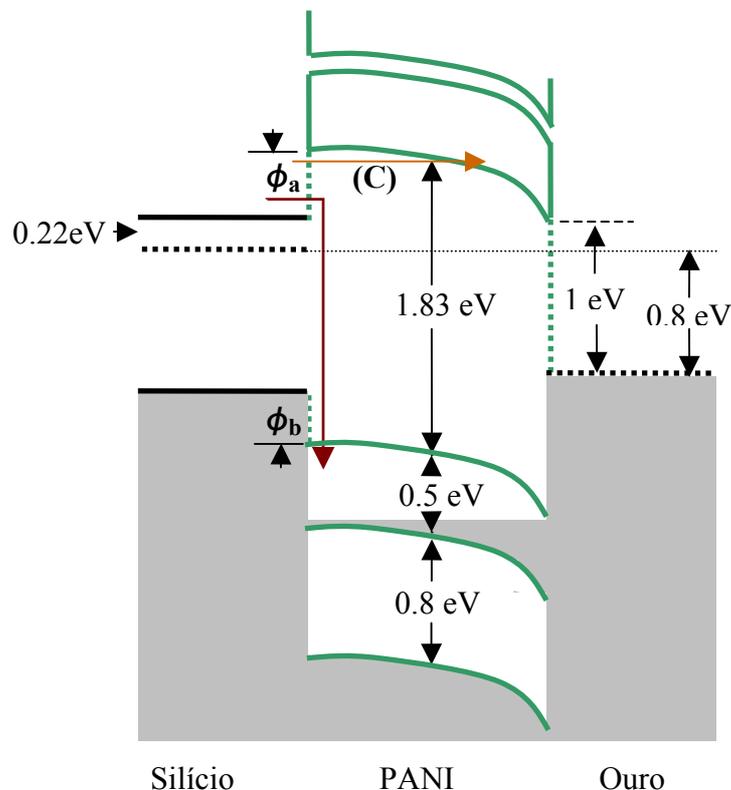


Figura 4.16. Diagrama de bandas de energia dos dispositivos Au/PANI(dopada)/Si/Al, as bandas da PANI estão bastante deslocada pela aplicação do campo elétrico, a seta com a letra (C) indica o tunelamento através da barreira superior ϕ_a .

Os valores de voltagem na qual cada um dos processos de tunelamento acontece se encaixa adequadamente com o deslocamento das bandas de energia ocasionado pela aplicação do campo elétrico na polarização direta.

Isto fica claro graficamente nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 para a polianilina dopada, como também nas figuras 4.17 a 4.20 para a polianilina natural, e finalmente nas figuras 4.21 e 4.22 para a polianilina desdopada.

Em todas as figuras mencionadas, os diagramas de bandas têm respeitado as proporções dos valores de energia especificados.

Nas figuras 4.17 a 4.22 seguem os gráficos onde aparecem as estruturas de bandas dos dispositivos com polianilina natural e desdopada em cada uma das etapas do processo de transporte de carga como foi feito com os dispositivos a base de PANI dopada. O significado das setas vai ser sempre: (A) processo que acontece a campos elétricos de baixa intensidade, (B) primeiro efeito de tunelamento que acontece através da barreira ϕ_b e (C) segundo caso de tunelamento que ocorre através da barreira ϕ_a .

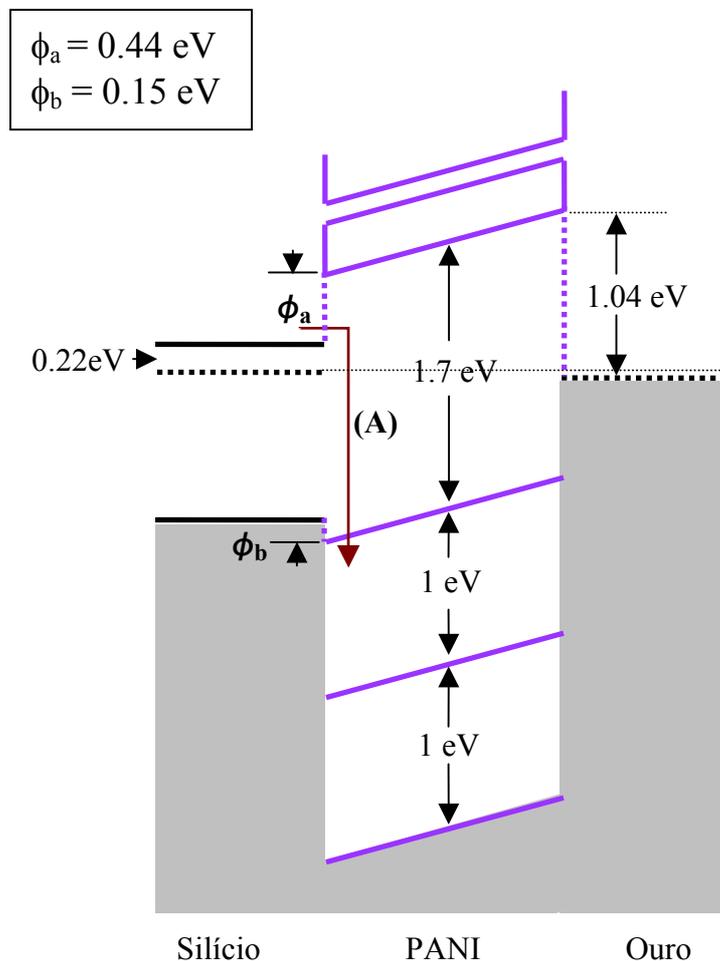


Figura 4.17. Estrutura de bandas para os dispositivos fabricados com polianilina natural, na condição de não equilíbrio e baixo potencial, em configuração de polarização direta. A seta com a letra (A) indica o primeiro tipo de transporte de carga que ocorre no dispositivo, e que é responsável pelo primeiro segmento na curva I x V mostrada na figura 4.7.

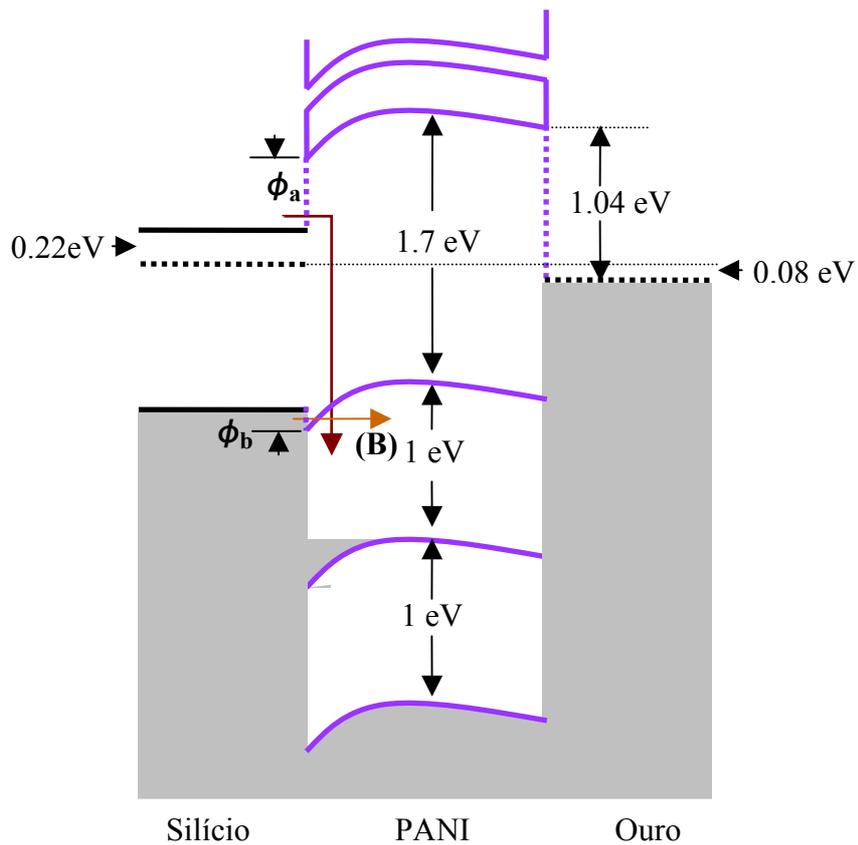


Figura 4.18. Estrutura de bandas para os dispositivos Au/PANI(Natural)/Si/Al indicando, com a seta que tem a letra (B), o tunelamento de elétrons através da barreira ϕ_b , este fenômeno está delimitado pelos numerais (4) e (5) da figura 4.7., os 0,08 V requeridos para começar o processo são equivalentes a $1,3 \times 10^{-6}$ m/ V na figura 4.9. (a) ou seja, a uma intensidade de campo elétrico de $7,7 \times 10^{-5}$ V/m.

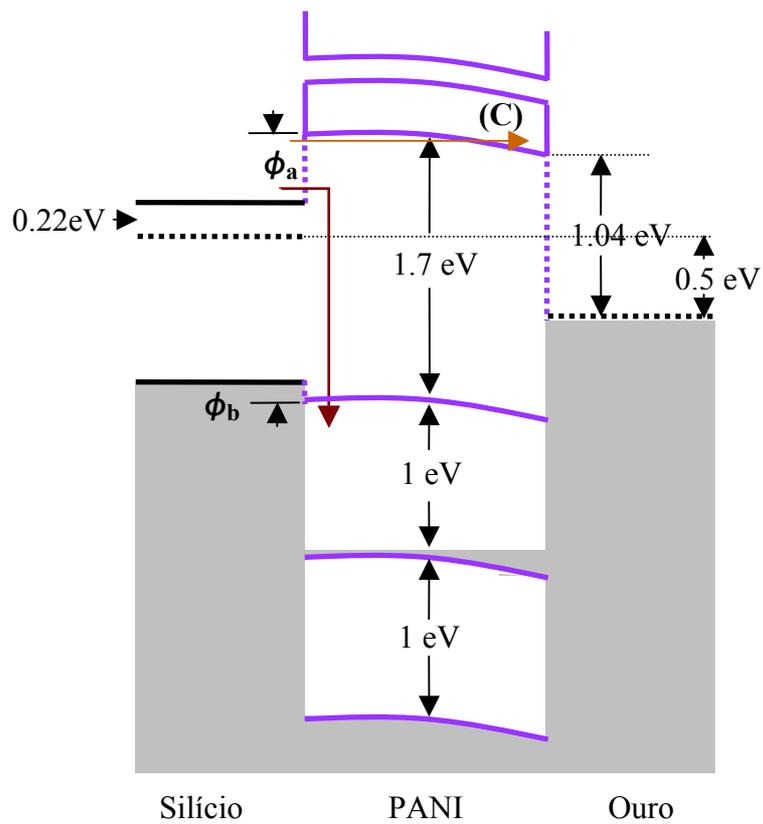


Figura 4.20. Tunelamento através da barreira superior ϕ_a nos dispositivos fabricados com PANI natural, o processo está indicado pela seta com a letra (C) no diagrama, segundo a figura 4.7. A voltagem mínima para este tunelamento acontecer é de 0,3 V, $3,6 \times 10^{-7}$ m/V ou a uma intensidade de campo elétrico de $2,8 \times 10^6$ V/m.

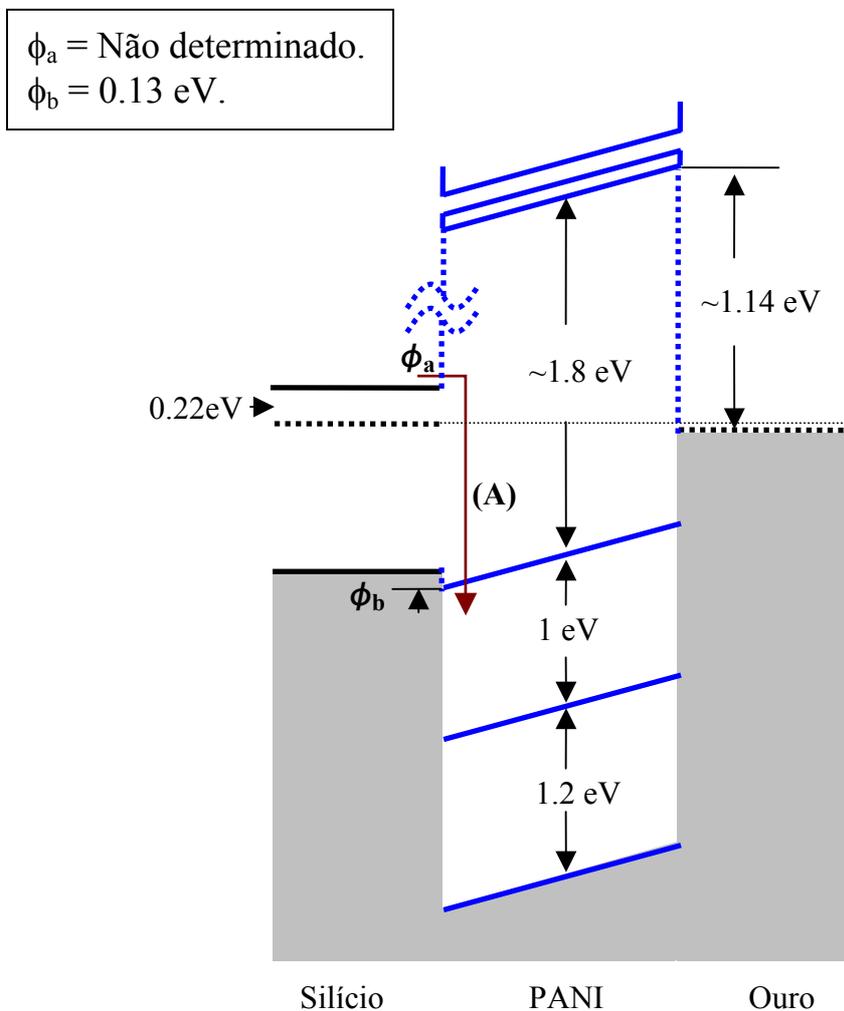


Figura 4.21. Condição de não-equilíbrio causado pela aplicação de um pequeno potencial em polarização direta nos dispositivos Au/PANI(desdopada)/Si/Al, mostrando, com a seta identificada com a letra (A), como seria o transporte dos elétrons desde o silício para o filme de PANI nesta primeira fase do processo de condução, que acontece até que o potencial seja alto o suficiente para fazer com que os elétrons menos fortemente ligados da banda de condução tunelem através da barreira ϕ_b .

A razão para ter só um efeito de tunelamento nos diodos fabricados com PANI desdopada, é que o deslocamento das bandas faz com que a barreira superior ϕ_a seja muito grande, e que com a voltagem máxima aplicada de +2 V não é possível observar este processo. Se a voltagem fosse aumentada um pouco mais, o campo elétrico seria muito forte e poderia causar danos permanentes ao dispositivo.

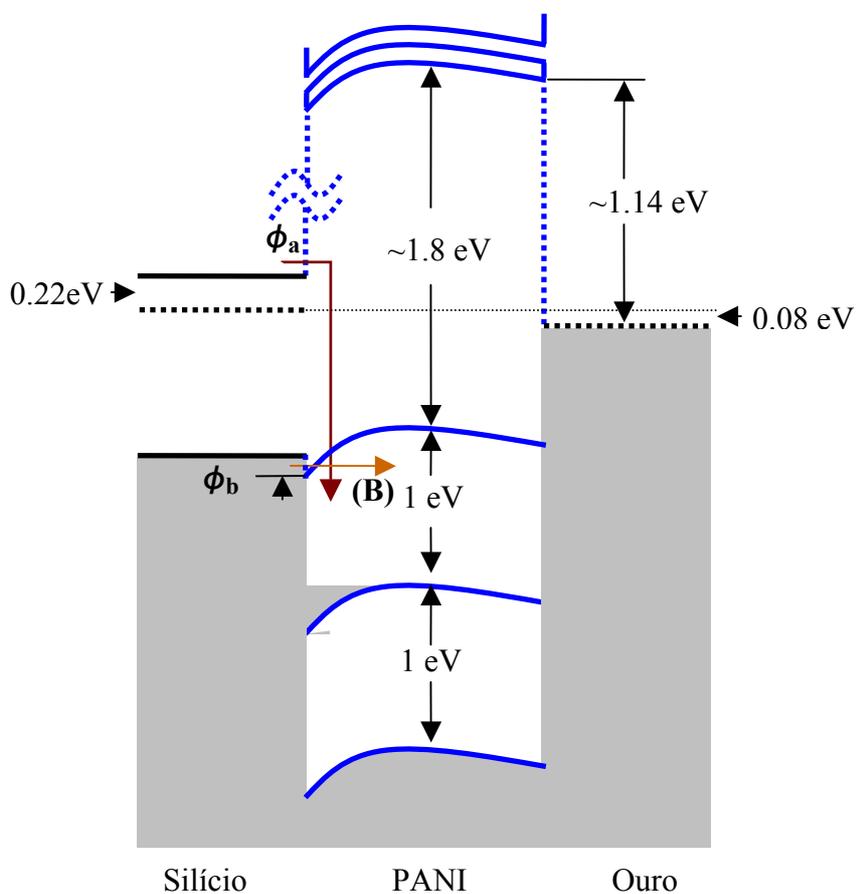


Figura 4.22. Diagrama de bandas dos dispositivos fabricados com polianilina desdopados, indicando o processo de tunelamento através da barreira inferior, marcada com a seta marcada com a letra (B), que acontece a 0,08 V, voltagem que é igual a do caso dos dispositivos fabricados com polianilina natural, isto é porque as alturas de barreira nos dois casos são muito similares.

4.7 Medidas I x V em Função da Temperatura

Uma medida importante para verificar se o processo de condução de corrente através dos dispositivos está dominado pelo efeito de tunelamento, como descrito pela teoria Fowler-Nordheim, é a medida da corrente que passa pelas heterojunções como função da temperatura das amostras.

Num processo de barreira Schottky, ou de emissão termiônica, a corrente cresce tipicamente em função do quadrado da temperatura, como pode ser visto na equação (2.56). Entretanto, a dependência da corrente com a temperatura na teoria Fowler-Nordheim tem um comportamento mais linear, como estabelece a equação (2.59).

As figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam as medidas de corrente como função da temperatura, normalizadas com a corrente à temperatura ambiente para cada caso. As medidas foram tomadas variando a temperatura desde temperatura ambiente até 60 °C. Nestas medidas foi aplicado o mesmo procedimento que nas medidas anteriores: a corrente foi registrada como função da voltagem para diferentes temperaturas. Posteriormente, de cada uma das medidas foi tirado o valor de corrente correspondente a uma voltagem específica, tensão esta na qual o processo dominante fosse o de tunelamento através de cada uma das barreiras. Para a amostra com polianilina dopada foram usados os valores de corrente para 0,75 V e 1,25 V, para a amostra com PANI natural foram usados os valores para 0,45 V e 0,75 V e para a amostra com polianilina desdopada foram usados os valores de corrente para 0,35 V. Tais valores correspondem às voltagens em que o tunelamento através de cada uma das barreiras.

No caso do dispositivo com PANI dopada (fig. 4.23), foi observado que a corrente é praticamente independente da temperatura no caso do tunelamento pela barreira superior ϕ_a (fig. 4.16). Esta independência é típica do processo de tunelamento descrito pela teoria Fowler-Nordheim que foi usada neste trabalho, no caso de tunelamento pela barreira inferior ϕ_b (fig. 4.15). Já a dependência da temperatura é mais marcada, mas o processo não dá indícios de crescimento exponencial ou quadrática. As medidas variando a temperatura foram tomadas várias vezes, na amostra dopada, com a finalidade de eliminar as flutuações dos dados como pode ser visto na figura 4.23 para a barreira inferior, mas o resultado sempre foi o mesmo. As flutuações podem ser causadas principalmente por defeitos estruturais na interface dos materiais, que podem capturar carga e afetar a condução de corrente.

No caso dos dispositivos com PANI natural (fig. 4.24) os dois comportamentos são lineares para ambas as barreiras, sendo a barreira inferior a que apresenta maior dependência com a temperatura. Para a amostra com polianilina desdopada, a curva sai um pouco do comportamento linear anteriormente discutido. O que pode estar acontecendo, é que o dispositivo está sofrendo uma transição entre os dois tipos de condução, ou seja, está passando do mecanismo de tunelamento, segundo a teoria de Fowler-Nordheim, para um comportamento característico da teoria de emissão termiônica. A transição entre os fenômenos de tunelamento Fowler-Nordheim e de emissão termiônica pode acontecer em todos os casos. Uma razão para isto acontecer primeiro no dispositivo com PANI desdopada, é que se trata da menor barreira de todas.

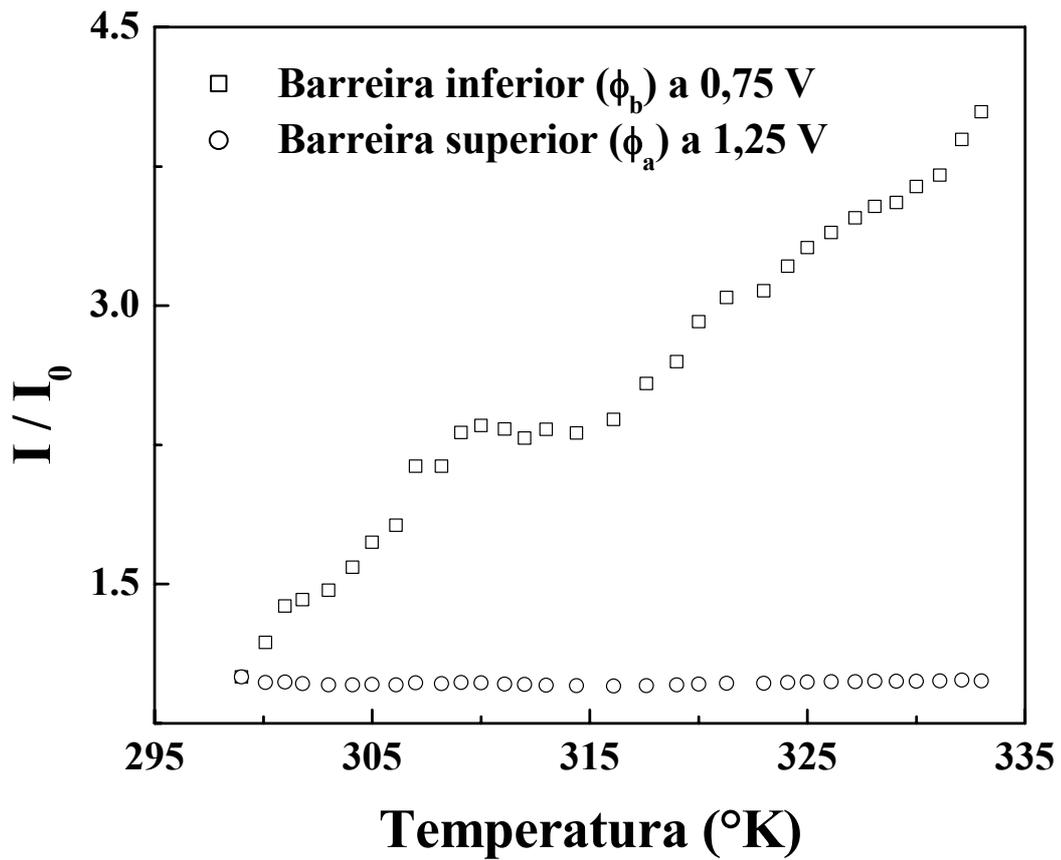


Figura 4.23. Dependência da corrente com a temperatura para os dispositivos fabricados com PANI dopada. É notável como não temos um crescimento exponencial ou quadrático com a temperatura, o que seria característico do fenômeno termiônico.

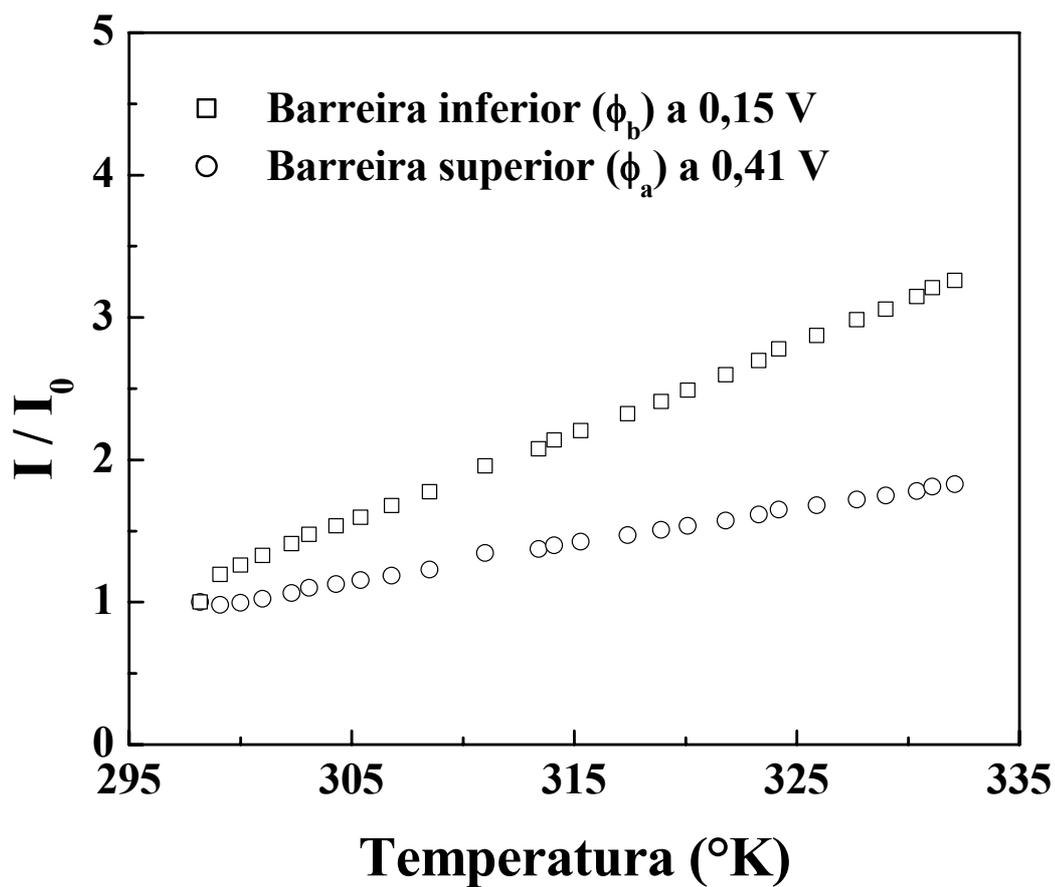


Figura 4.24. Medidas de corrente como função da temperatura para as amostras com polianilina natural. Observamos dois comportamentos lineares, mas sem evidência de condução termiônica, o efeito da temperatura é maior pra a barreira inferior.

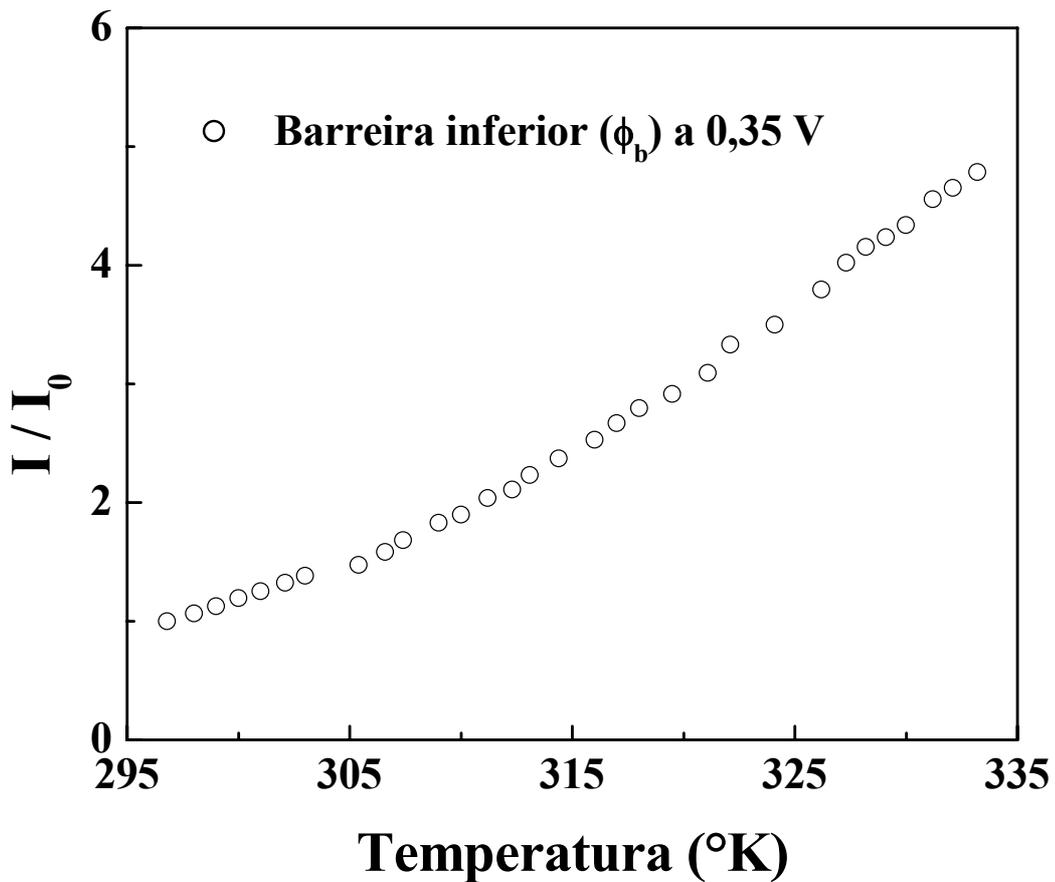


Figura 4.25. Dependência com a temperatura da corrente que passa pela heterojunção Si/PANI(desdopada). A curva tem uma leve curvatura, o que pode implicar uma transição entre o processo de condução por tunelamento e de emissão termiônica.

4.8 Condição de Aplicabilidade da Teoria Fowler-Nordheim Dependente da Temperatura

Segundo M. Koehler e I. A. Hümmelgen [151] a equação que descreve o tunelamento através das barreiras formadas na junção (equação 2.59), só pode ser aplicada no caso em que:

$$\beta < \frac{1}{kT} - \frac{1}{\phi} \quad (4.11)$$

Se esta relação não é obedecida, o processo de emissão termiônica dominará a ejeção de corrente através da interface. Na relação anterior, β está definida pelo equação (2.60) do

Capítulo 2, e pode ser determinada a partir dos valores de β encontrados para cada uma das barreiras na seção 4.4 e a equação (2.64).

Na tabela 4.1 são listados os valores de “ β ” e de “ $1/kT - 1/\phi$ ”, mostrando como a relação (4.11) é satisfeita em todos os casos estudados.

Tabela 4.1. Comparação entre os valores de “ β ” e “ $1/kT - 1/\phi$ ” mostrando a aplicabilidade da teoria F-N dependente da temperatura nos dispositivos estudados.

Tipo de PANI / barreira.	β (1/eV)	$1/kT - 1/\phi$ (1/eV)
Dopada / Superior (ϕ_a)	21,1	36
Dopada / Inferior (ϕ_b)	16,5	35,4
Natural / Superior (ϕ_a)	25,9	36,2
Natural / Inferior (ϕ_b)	5,2	31,7
Dopada / Inferior (ϕ_b)	7,5	30,7

Todos os argumentos apresentados neste capítulo até agora, sustentam a hipótese que os dispositivos estão se comportando segundo a teoria Fowler-Nordheim, exceto as medidas de corrente x voltagem como uma função da temperatura. Neste caso em especial para a polianilina desdopada (fig. 4.25), parece existir uma dependência mais forte com a temperatura do que o esperado. Mas uma análise que reproduza fielmente todos os resultados, só é possível aplicando uma teoria que contenha todos os fenômenos de transporte de carga através do dispositivo, determinando a contribuição de cada um destes efeitos domina o processo de condução. Por exemplo, o processo inicial em todos os dispositivos, que está indicado com a seta marcada com a letra (A) nas figuras 4.14, 4.17 e 4.21, sempre vai estar presente, sem importar a voltagem aplicada. Por outro lado, uma análise mais apurada deveria incluir uma forma de identificar em que proporção a corrente é produto da emissão termiônica, e em que proporção é corrente de tunelamento. Vale a pena mencionar neste ponto, que curvas similares da corrente como função da temperatura têm sido encontradas por outros autores [142] em estruturas Metal/Polímero/Metal, onde igualmente é aplicada satisfatoriamente a teoria de Fowler-Nordheim dependente da temperatura.

4.9 Dispositivos Sob Polarização Reversa

Para encerrar o estudo das heteronjunções, falta analisar o que acontece com os dispositivos sob polarização reversa. Antes disto, será feito uma análise do que seria a estrutura de bandas e o processo de transporte de carga nas heteroestruturas Au/PANI/Au da seção 4.3. Isto porque até aqui só foi apresentado o gráfico com as medidas I x V (fig. 4.6) mostrando o comportamento ôhmico da junção Au/PANI, mas não foi feito um diagrama de bandas que pudesse explicar esse fato.

A junção Au/PANI pode ser vista como uma junção metal/semicondutor tipo **p**, onde a densidade de buracos é muito grande. Então, sob a aplicação de um potencial, os buracos podem ser facilmente absorvidos (ou doados) pelo metal, como acontece muna

junção metal/semicondutor tipo **p** típica. A figura 4.26, onde é apresentada parcialmente a estrutura de bandas da PANI, pode ajudar a esclarecer este fato.

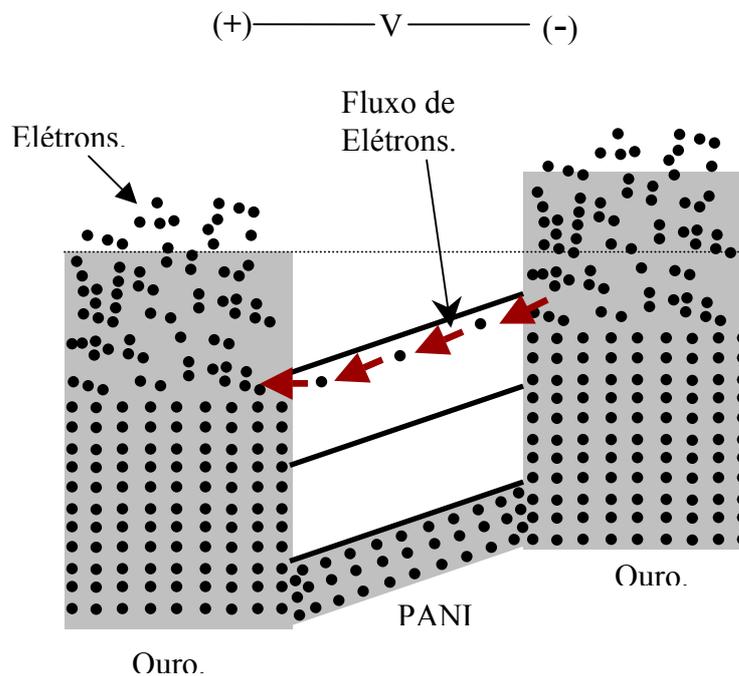


Figura 4.26. Diagrama da estrutura de bandas para a heteroestrutura Au/PANI/Au, mostrando o fluxo de elétrons através das junções. Este diagrama é aplicável aos três tipos de polianilina.

Sob polarização reversa, os dispositivos mostram um comportamento $I \times V$ fracamente linear crescente (fig. 4.27), mais do que um comportamento típico de um diodo retificador (fig. 2.5). Se compararmos o que acontece com a heterojunção, sob polarização inversa, com o diagrama da figura 4.26 vamos encontrar uma condição similar, só que neste caso, a aceitação de elétrons pelo silício vai diminuir notavelmente o valor da corrente. Podendo ainda acontecer que o transporte de elétrons adquira características de diodo retificador tipo **p-n** com polarização direta, devido à barreira formada na junção, como é mostrado na figura 4.28.

Transporte de elétrons através das bandas superiores da polianilina, sob polarização inversa, é pouco provável, seja por tunelamento ou por emissão termiônica. Isto porque a barreira formada entre a polianilina e o ouro (fig. 4.13 até 4.22) é grande demais para permitir transporte de carga por estes mecanismos com baixos níveis de potencial aplicados a esta estrutura.

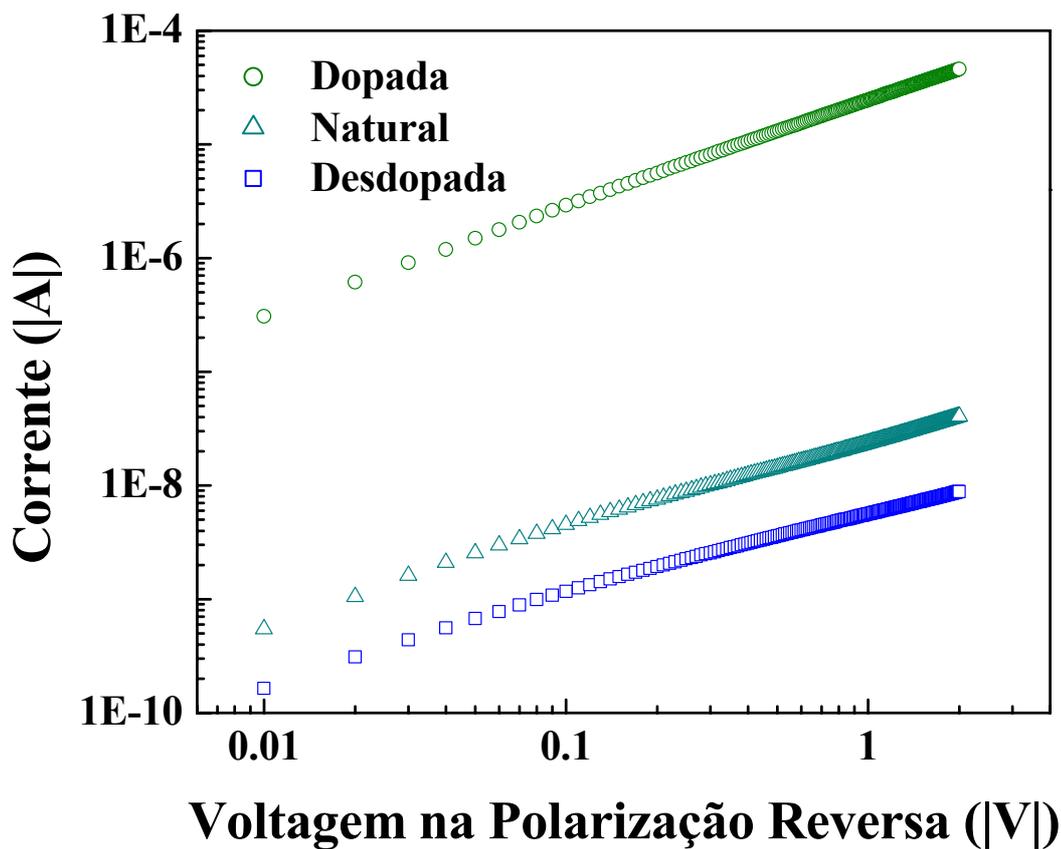


Figura 4.27. Comportamento das curvas $I \times V$ dos dispositivos Au/PANI/Si/Al na região de polarização reversa. O comportamento é um pouco diferente do comportamento típico de um diodo retificador típico, como descrito no Capítulo 1. Isto pode ser explicado com a ajuda da figura 4.28. A dependência com o grau de dopagem da polianilina é evidente e é explicado pelo aumento na mobilidade eletrônica com o nível de dopagem, como acontece na polarização direta (fig. 4.5) e nos dispositivos Au/PANI/Au (fig. 4.6).

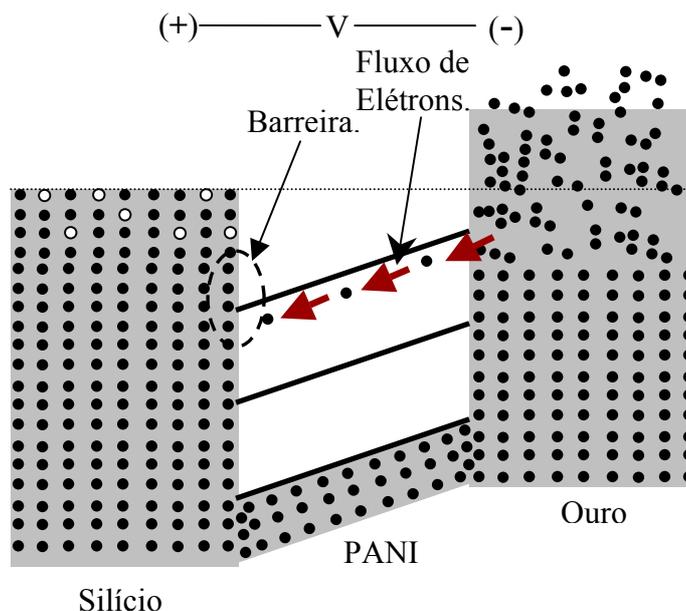


Figura 4.28. Condução de carga sob polarização reversa. Não está apresentada a parte superior da estrutura de bandas da PANI. O diagrama é aplicável aos três tipos de polianilina.

4.10 Estudo de Fotocondutividade dos Dispositivos Au/PANI/Si/Al

Com a finalidade de estudar a aplicabilidade dos dispositivos como sensores ópticos, medidas de fotocondutividade foram feitas nos três tipos de dispositivo fabricado. As medidas são de cortesia do professor Iuri Pepe do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, e foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas – LAPO.

Para determinar os espectros de fotocondutividade dos três diferentes diodos de Si/PANI. A equipe do professor Iuri construiu três porta-amostras capazes de fixar as pastilhas. Nestes dispositivos, uma folha de cobre autocolante, da 3M, serve de contato para o lado do eletrodo de alumínio depositado na pastilha de Si nos dispositivos, enquanto uma agulha de aço faz a conexão do contato de ouro com um fio rígido de cobre, servindo de eletrodo para a membrana de PANI (fig. 4.29).

Primeiramente, na figura 4.30 é feita uma comparação entre as eficiências dos três tipos diferentes de diodo. A eficiência está definida como a relação entre o número de fótons incidentes na amostra e o número de pares elétron–buraco gerados no dispositivo. Assim a medida da eficiência do dispositivo vai dar a capacidade do dispositivo para detectar luz em um determinado comprimento de onda. O resultado é um incremento na eficiência proporcional ao grau de dopagem dos dispositivos, sendo notavelmente mais eficiente o diodo fabricado com polianilina dopada.

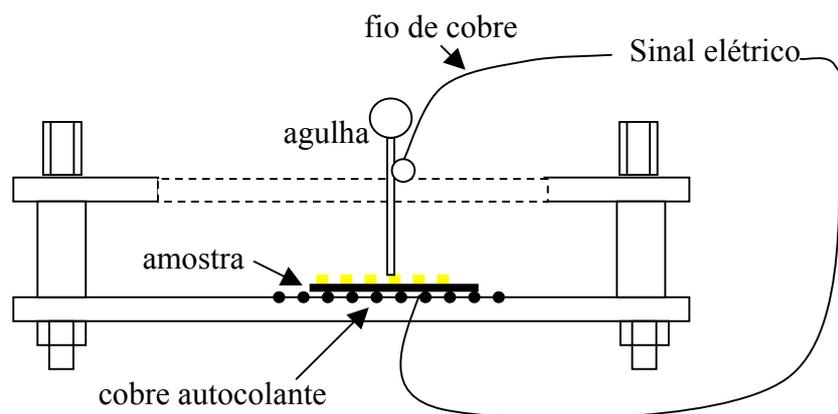


Figura 4.29 Esquema do porta-amostra projetado para fazer as medida de fotocondutividade nos dispositivos Au/PANI/Si/Al no Laboratório de Propriedades Ópticas – LAPO do IF/UFBA.

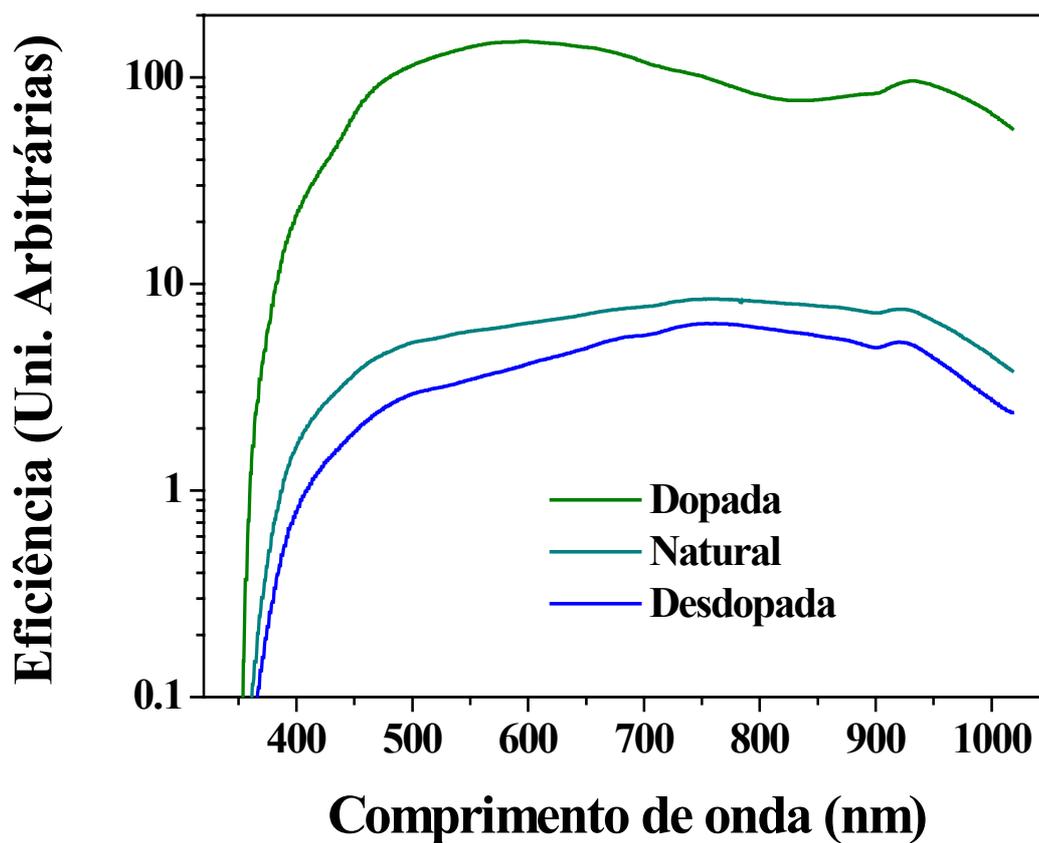


Figura 4.30. Comparação das eficiências de detecção dos três diferentes diodos de Si/PANI. O diodo dopado é quase uma ordem de grandeza mais eficiente que os outros.

Na figura 4.31 é feita uma comparação da fotocorrente de cada um dos três tipos diferentes de dispositivo, e a fotocorrente de um diodo comercial modelo OPT301. É possível notar como para os três tipos diferentes de dispositivo (PANI dopada, PANI natural e PANI desdopada) tem-se uma fotoresposta maior na detecção de luz entre o azul e o violeta. Os espectros da figura 4.31 foram normalizados, fazendo com que a integral sobre todo o espectro seja igual a um.

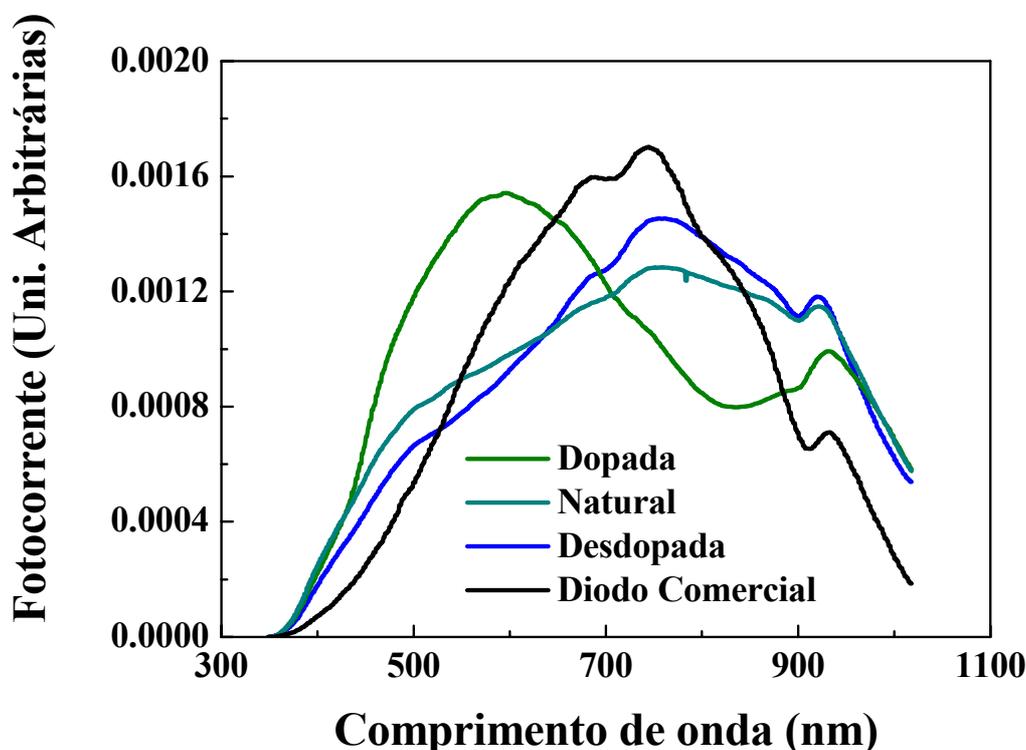


Figura 4.31. Comparação entre a resposta dos dispositivos Au/PANI/Si/Al e a resposta de um diodo comercial (OPT301), nos três casos temos uma maior eficiência com os dispositivos fabricados a base de polianilina.

4.11 Caracterização de Fibras de PANI

Nas seções anteriores deste capítulo foram mostrados e analisados os resultados das diferentes medidas feitas nas heterojunções Au/PANI/Si/Al. Para completar o estudo dos dispositivos fabricados a base de PANI, nesta última seção são apresentados os resultados correspondentes à fabricação e caracterização das fibras de polianilina.

Em contraste com o método típico de fabricação de fibras, as fibras fabricadas ao longo deste trabalho não foram coletadas diretamente no eletrodo aterrado. As fibras foram coletadas passando os substratos por um recipiente cheio de acetona colocado sobre o contraeletrodo.

A acetona foi de fundamental importância para a formação de fibras, possivelmente porque o ácido fórmico não é completamente evaporado durante o trajeto do jato no ar.

O excesso de solvente (ácido fórmico) é diluído na acetona, permitindo assim a solidificação das fibras.

Na figura 4.32 estão compilados os diferentes parâmetros de produção de fibras de PANI. Estes parâmetros são aqueles com os quais se conseguiu um jato estável de polianilina que deu lugar a subsequente formação de fios. O resultado a que se pode chegar vendo a figura 4.32, é que quanto menor é a separação entre o capilar e a acetona, maior é o campo elétrico a ser aplicado para se conseguir um jato estável. Os pontos da figura 4.32 correspondem a uma media feita sobre o campo elétrico para diferentes valores de fluxo do polímero. Isto porque sem importar qual fosse o fluxo estabelecido, o campo elétrico sempre permaneceu na mesma faixa dependendo da altura do capilar.

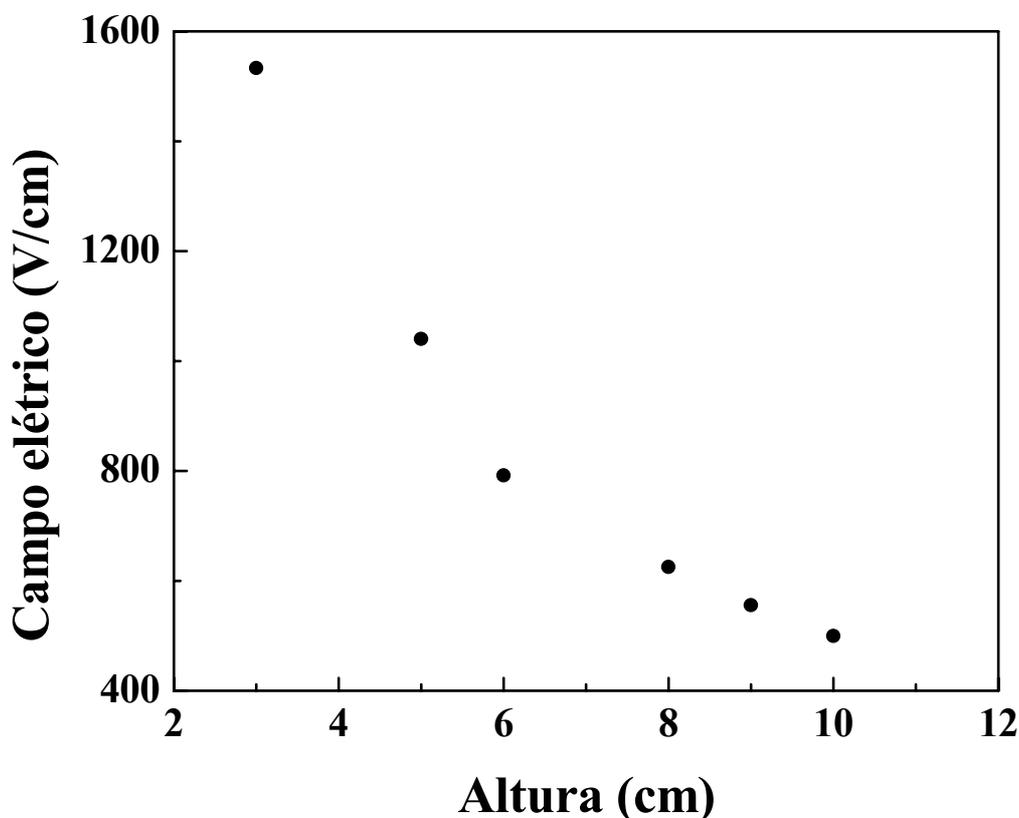


Figura 4.32. Parâmetros de campo elétrico, como função da separação entre o capilar e a superfície da acetona, com os que foram fabricados os fios. Pode ser notado como em quanto maior a distancia capilar-acetona, menor o potencial requerido para formar um jato estável.

E importante ressaltar que o conjunto de parâmetros de operação é determinado pelo sistema físico em questão, e não pelo operador. No começo do processo o operador define a altura do capilar com respeito à acetona e a razão com a qual vai ser ejetada a polianilina, mas o campo elétrico só pode ser ajustado uma vez que o polímero começa a sair do capilar. Sem o campo elétrico o polímero não forma jato, fica simplesmente gotejando. Ao aumentar-se o campo elétrico o gotejamento vai acelerando até que a

intensidade do campo elétrico seja alta o suficiente para que o gotejamento passe a formar um jato estável de solução polimérica. Então, podemos concluir, que o resultado mostrado na figura 4.32 é realmente uma característica do processo, e não uma mera opção do operador.

Na produção de fibras de PANI, o fluxo e o campo elétrico são, muito provavelmente, os parâmetros de maior importância. Com baixa vasa, as cadeias da polianilina são atraídas pelo campo elétrico, fazendo com que estas se separem demais, impedindo que formem fibras. Entretanto, com fluxo muito elevado há suficiente material para formar fibras, mas também vai existir excesso de solvente e conseqüentemente não será efetiva a formação de fibras. Com relação ao campo elétrico, com campos pouco intensos é possível que não se forme o jato de polímero, e sim um rápido gotejamento que não forma fibras. No caso contrário, com campos elétricos muito intensos, o jato pode simplesmente “explodir” em muitas gotículas, num efeito conhecido como “electrospraying” [155].

4.11.1 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) nos Fios de PANI

Os resultados da caracterização morfológica das fibras, por de microscopia eletrônica de varredura, mostra fios com diâmetros desde alguns nanômetros até alguns micrômetros, o que mostra a versatilidade do método na fabricação deste tipo de estrutura.

Em geral, todas as imagens (fig. 4.33), mostram fibras com uma boa uniformidade tanto na superfície do fio, quanto no seu diâmetro. A ocorrência dos efeitos prejudiciais conhecidos como “necking” e estruturas fibrilares [154], é muito baixa, quase nula. No efeito de “necking” os fios ficam com pequenas regiões onde o diâmetro do fio diminui subitamente. Já, em relação ao efeito de estruturas fibrilares o fio fica dividido em trechos, que ficam ligados por fibras muito finas comparadas com o diâmetro inicial do fio.

Na figura 4.33 (a) e (b) pode-se notar fios isolados com comprimentos de várias centenas de micrometros, este fato é fundamental para facilitar a caracterização mediante medidas $I \times V$. Já que os contatos de ouro foram crescidos por evaporação termo-resistiva, como feito nos dispositivos Au/PANI/Si/Al, usando máscaras de sombra fixadas ao substrato com tinta de carbono. Se o comprimento do fio é muito pequeno, colocar as máscaras é uma tarefa muito difícil.

Na figura 4.33 (c), (d), (e) e (f), mostramos fios com diferentes diâmetros, começando com um dos mais grossos, com pouco mais de 1 μm (c), depois um outro com aproximadamente 500 nm (d), em seguida um com 250 nm aproximadamente (e), e finalmente um emaranhado de fios com diâmetros inferiores a 100 nm (f). Geralmente, nos processos típicos de “electrospinning”, o resultado é mais parecido com o apresentado no último caso (fig. 4.33 (f)). O fato de termos fibras isoladas ajudou a fazer as medidas de caracterização $I \times V$ destas estruturas.

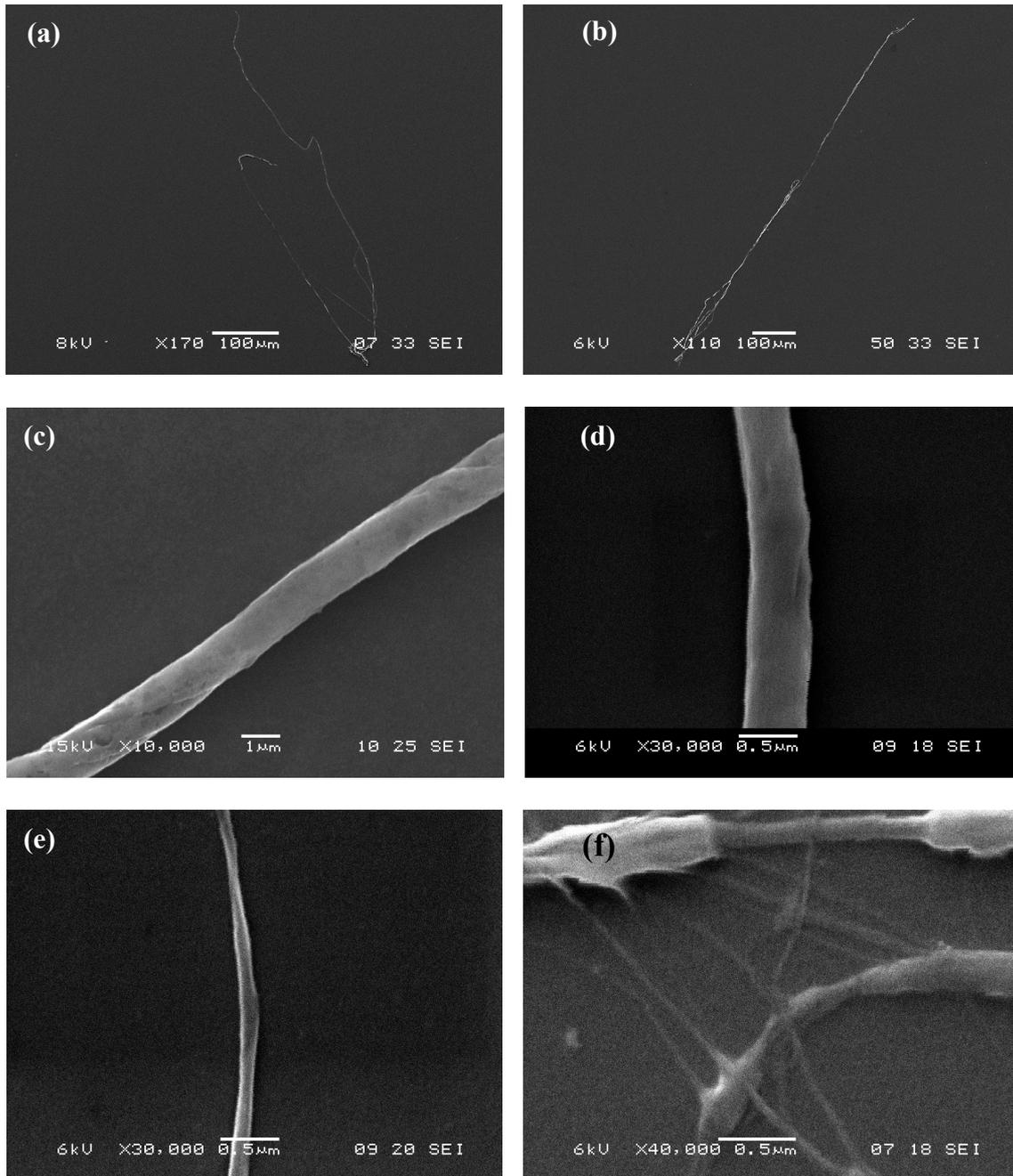


Figura 4.33. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de diferentes fibras fabricadas, as imagens (a) e (b) mostram fios com comprimentos de centenas de micrômetros; Nas imagens (c), (d), (e) e (f) é possível notar diferentes diâmetros, desde pouco mais de um micrometro até alguns nanômetros.

4.11.2 Medidas de Corrente x Voltagem nos Fios

Entre as muitas amostras de fibra de PANI fabricadas, foi feita a caracterização I x V em três diferentes fios, apesar da grande dificuldade em depositar os contatos metálicos. Todos os três casos têm características de condução ôhmica, como pode ser visto nas figuras 4.34, 4.36 e 4.38. Nas figuras 4.35, 4.37 e 4.39 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos fios testados.

Apesar dessas medidas apresentarem valores de corrente bastante diferentes, o que importa é a condutividade específica, ou seja, considerando o comprimento e o diâmetro do fio. O comprimento foi medido, em todos os três casos, desde a borda de um contato de ouro até o outro contato.

Para estimar a condutividade específica nos três casos foi usada a seguinte equação:

$$I = \sigma \frac{A}{L} V$$

Onde **A** é a área transversal do fio, **L** é o comprimento e σ é a condutividade específica. O fato de usar esta equação implica fazer em aproximação na qual o fio é considerado como tendo diâmetro uniforme. Na tabela 4.2 são coletados os valores de diâmetro e comprimento usados em cada um dos casos, assim como o valor obtido da condutividade.

Tabela 4.2. Resultado da condutividade para os diferentes fios.

Fio de Figuras	Comprimento (cm)	Área (cm ²)	Condutividade (S/cm)
4.34. e 4.35.	4×10^{-2}	2×10^{-9}	0,652
4.36. e 4.37.	$1,7 \times 10^{-2}$	$2,25 \times 10^{-8}$	730
4.38. e 4.39.	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-8}$	0,034

Para poder obter uma conclusão final a respeito da condutividade dos fios, é preciso fazer mais medidas IxV em outros fios. Com os resultados da tabela 4.2 só podemos dizer que os valores obtidos são próprios da polianilina não-dopada, o que é razoável, pois com a evaporação do solvente, não vamos ter agente dopante nas fibras. No caso do fio das figuras 4.36 e 4.37, a condutividade é maior que nos outros casos. Isto pode ser explicado pelo fato deste fio ter diâmetro consideravelmente maior e, portanto, mais solvente ficou retido no fio, dando lugar a um aumento da condutividade.

Para fazer um estudo das propriedades dos fios, com respeito aos parâmetros de fabricação, é preciso fazer mais medidas, incluindo imagens de SEM, aumentando a quantidade de dados que permitam aprofundar a análise.

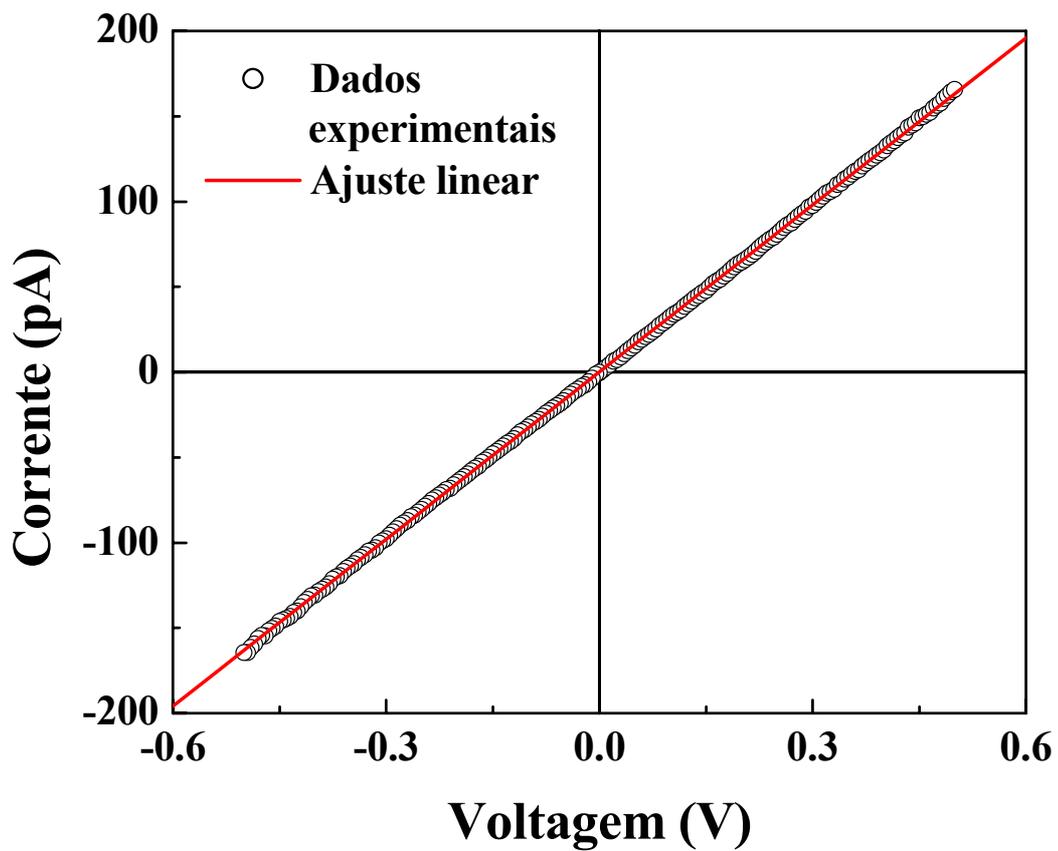


Figura 4.34. Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) do fio mostrado na imagem da figura 4.35 mostrando comportamento ôhmico.

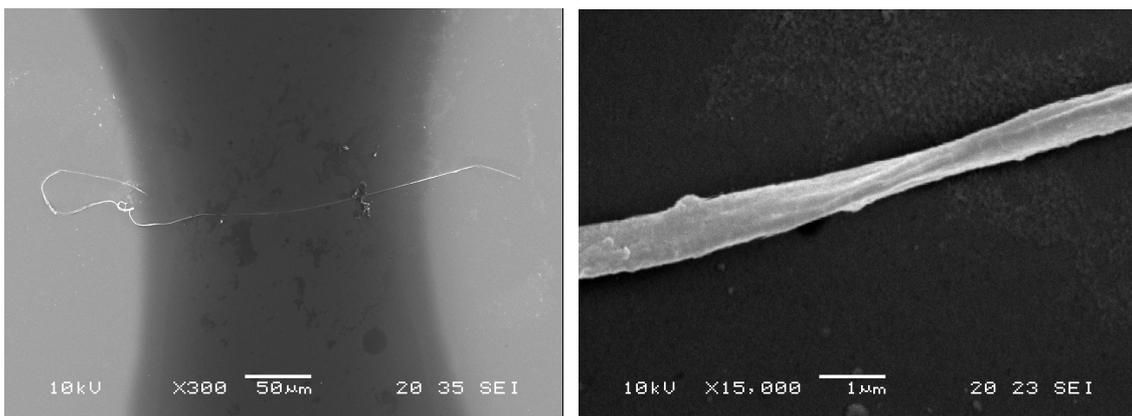


Figura 4.35. Imagens de MEV, mostrando o comprimento e o diâmetro do fio com medidas I x V correspondentes as da figura 4.34.

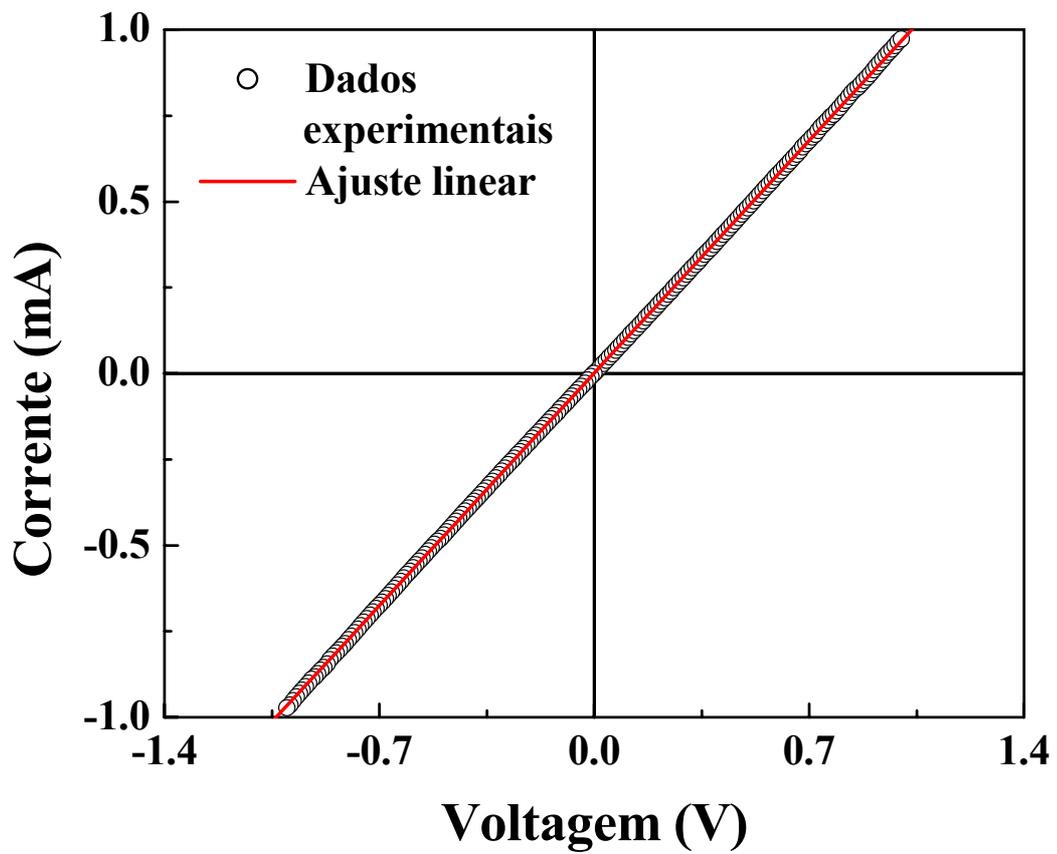


Figura 4.36. Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) do fio mostrado na imagem da figura 4.37 mostrando comportamento ôhmico.

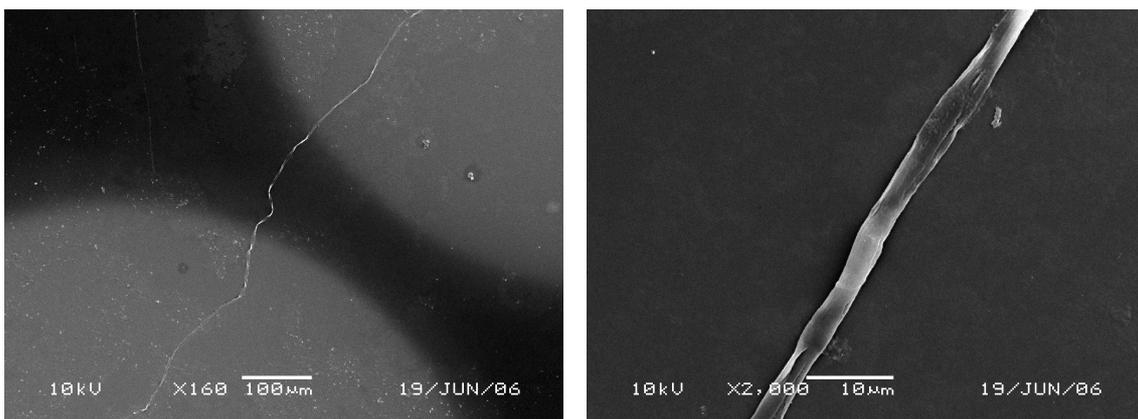


Figura 4.37. Imagens de MEV, mostrando o comprimento e o diâmetro do fio com medidas I x V correspondentes as da figura 4.36.

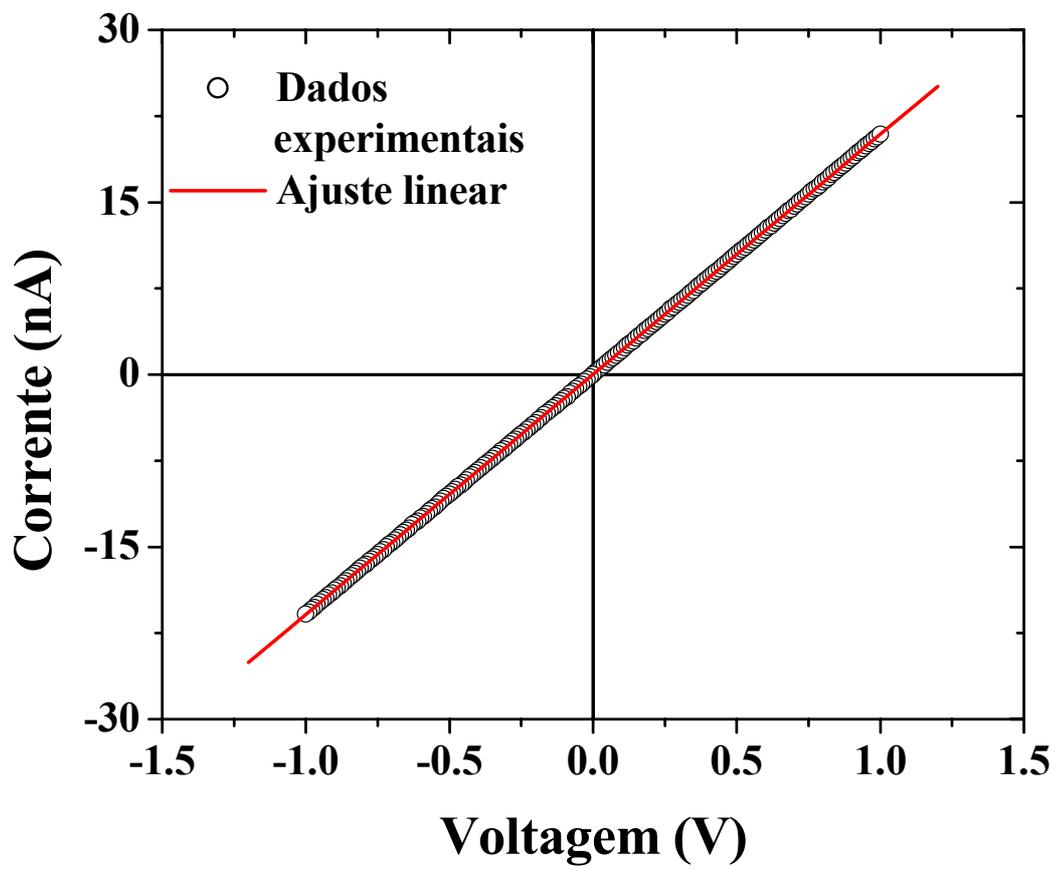


Figura 4.38. Medidas de Corrente x Voltagem (IxV) do fio mostrado na imagem da figura 4.39 mostrando comportamento ôhmico.

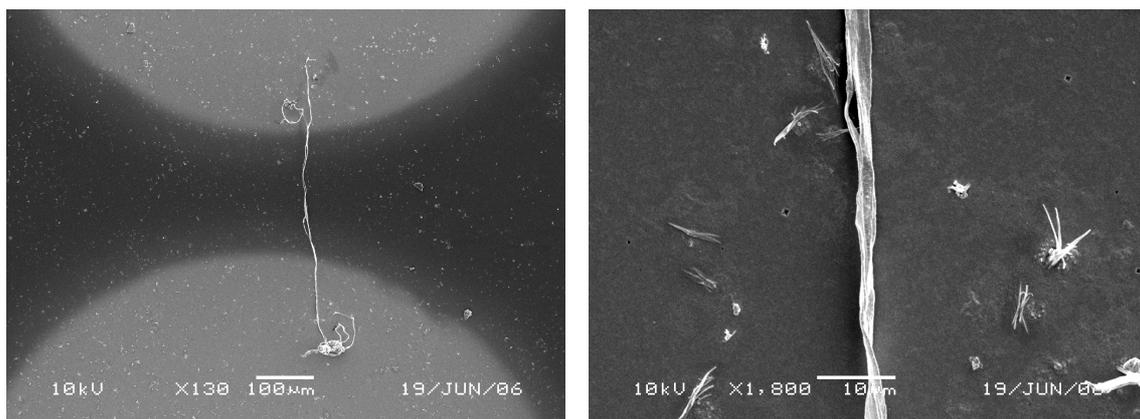


Figura 4.39. Imagens de MEV, mostrando o comprimento e o diâmetro do fio com medidas I x V correspondentes as da figura 4.38.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento e a implementação de uma rota de síntese de PANI e sua aplicação na fabricação de dispositivos híbridos de alta qualidade e reprodutibilidade. Os resultados obtidos são discutidos mostrando que a metodologia descrita pode ser aplicada na produção confiável deste tipo de estruturas, devido à boa qualidade dos dispositivos. Adicionalmente, as etapas do processo podem ser facilmente implementadas para a fabricação industrial dos dispositivos, oferecendo também benefícios com relação ao custo de produção.

As curvas de corrente x voltagem mostram uma forte dependência com o nível de protonação da polianilina em cada caso estudado (dopada, natural e desdopada). Isto não só é evidencia da efetividade e facilidade de fabricação, mas também ressalta a grande versatilidade dos dispositivos como elemento ativo para aplicações na área de sensoriamento.

Através de uma análise tendo-se por base a teoria de heterojunções metal-semicondutor, e de medidas $I \times V$ em heteroestruturas Au/PANI/Au, foi possível determinar que a interface dominante no processo de transporte de carga é a formada pelo silício e a polianilina, já que as outras junções nos dispositivos Au/PANI/Si/Al mostraram-se ser do tipo ôhmico.

Com base nas medidas de fotocondutividade realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, podemos perceber o potencial dos dispositivos como sensor óptico. Especialmente nas regiões azul e violeta do espectro visível, onde os dispositivos estudados foram mais eficientes que um fotodiodo comercial.

Para as heterojunções estudadas, as características de condução de corrente foram explicadas com base na teoria de tunelamento Fowler-Nordheim, obtendo-se como resultados bons ajustes dos dados experimentais pelas equações teóricas. O resultado da análise das curvas características $I \times V$ nos mostra como resultado principal, a

ocorrência de duas barreiras, para os dispositivos fabricados com a PANI dopada e natural, através das quais os elétrons tunelam uma de cada vez; ou seja, não existe tunelamento simultâneo pelas duas barreiras; Para o caso dos dispositivos fabricados com PANI desdopada foi encontrada evidência de uma única barreira, possivelmente porque a tensão aplicada não foi alta o suficiente para que torne possível observar a segunda barreira. O valor de altura de barreira em todos os casos foi determinado, obtendo-se valores razoáveis e compatíveis com a teoria e os experimentos.

Os filmes de polianilina depositados em vidro também fornecem boa evidência dos diferentes graus de protonação da PANI. A olho nu, já é possível distinguir a diferença na cor entre um tipo de filme e outro, com cores que concordam com resultados da literatura. Entretanto, o espectro de absorção óptica revela a mudança da estrutura de bandas da polianilina com a dopagem, e neste caso os resultados também estão em concordância com os resultados observados por alguns outros autores.

Usando em conjunto os resultados das medidas de absorção óptica e de corrente x voltagem foi determinado um diagrama de bandas para cada dispositivo fabricado. Ao utilizarem-se as alturas de barreira encontradas com a teoria de Fowler-Nordheim, foi possível propor um diagrama de bandas de energia para os dispositivos. Este diagrama se encaixa adequadamente com a estrutura de bandas da polianilina segundo o espectro óptico. A inclinação e o deslocamento das bandas, para que haja equilíbrio são razoáveis. Isto considerando a tensão a ser aplicada externamente aos dispositivos para que cada atingir as regiões mostradas nas curvas I x V dos dispositivos.

Embora as equações da teoria de tunelamento usada se ajustam com boa fidelidade às curvas de $\ln(I/E^2)$ vs $1/E$, o comportamento das curvas da corrente como função da temperatura (I x T), sugerem que esta pode ter um efeito maior do que o considerado na teoria Fowler-Nordheim dependente da temperatura. Esta característica sugere que uma análise a descrição mais completa dos mecanismos fundamentais envolvidos no processo de condução em heteroestruturas Au/PANI/Si/Al deve incluir outros efeitos além do tunelamento; como exemplo podemos sugerir correções devido à densidade de corrente que possa ser gerada por efeitos de emissão termiônica, ou correntes de tipo ôhmicas, que podem de fato estar sempre presentes.

Futuros estudos de aplicabilidade dos dispositivos desenvolvidos necessariamente requererão fazer provas de campo. Isto para testar fatores como eficiência na detecção e velocidade de reação. Adicionalmente, é preciso fazer estudos de degradação e/ou evolução temporal das características elétricas dos dispositivos, pois a polianilina. Um outro fator que é interessante de estudar em trabalhos futuros é o do processo de regeneração dos dispositivos, já que após o dispositivo ser exposto a qualquer agente dopante, este vai mudar suas propriedades, sendo necessário, de alguma forma, devolvê-lo as condições iniciais para usos futuros.

Com respeito à aplicação do método de “*electrospinning*”, pode ser concluído que o aparato experimental desenvolvido foi implementado satisfatoriamente. O equipamento se mostrou estável e eficiente durante a fabricação dos fios, e não tem sido necessário fazer reformas ou reparações em nenhum dos componentes do sistema.

Foi demonstrada a aplicabilidade do método de “*electrospinning*” para a fabricação de fibras de polianilina com diâmetros variando desde aproximadamente 1 μm até menos

de 100 nm, e com comprimentos de centenas de micrometros. As fibras fabricadas em geral têm boas características morfológicas, não acontecendo efeitos prejudiciais conhecidos como “*necking*” e estruturas fibrilares.

Com a deposição de eletrodos de ouro em dois pontos diferentes da mesma fibra, foram medidas as características $I \times V$ de três fibras diferentes, mostrando todas um comportamento ôhmico, e valores de condutividade típicos da polianilina desdopada.

Apesar de o sistema de “*electrospinning*” implementado ter se comportado adequadamente durante todos os processos de fabricação de fibras, seria possível melhorar um pouco o sistema colocando o capilar perpendicularmente em uma placa metálica das mesmas características que o contra-eletrodo. Desta maneira o campo elétrico vai ser estabelecido através de duas placas paralelas, o que fará um campo elétrico mais uniforme, e possivelmente melhore o processo de produção de fibras.

Os fios de PANI poderiam ser seletivamente dopados ou desdopados, mostrando a possível utilização para produção de dispositivos poliméricos à base de nanofios de PANI com características de transistores de efeito de campo (FET). Isto permitiria explorar a aplicabilidade destas novas estruturas como detectores de radiação ionizante, óticos, de gases, etc.

Referências

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.R. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
- [2]. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098–1101 (1977).
- [3] E. M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **36**, 139 (1990).
- [4] L.H. C. Mattoso, *Química Nova*, **19**, 388 (1996).
- [5] J. Lewis, *Materialstoday*, **9**, 38 (2006).
- [6] A. Dodabalapur, *Materialstoday*, **9**, 24 (2006).
- [7] J. Jang, *Materialstoday*, **9**, 46 (2006).
- [8] H. Zhang, S. Boussaad, N. Ly, N. J. Tao. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 133 (2004)
- [9] Z. Liu, W. Guo, D. Fu, W. Chen, *Synth. Met.*, **156**, 414 (2006).
- [10] L.P. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed., John Wiley & Sons (2001).
- [11] I. M. Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press (1994)
- [12] S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons (1993)
- [13] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929).
- [14] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Polymers*, Royal Society of Chemistry (1991)
- [15] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press (1994).

- [16] Naarmann, Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987)
- [17] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539–541 (1990).
- [18] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982–1984 (1991).
- [19] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628–630 (1993).
- [20] G. Yu, Y. Cao, M. Andersson, J. Gao, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **10**, 385 (1998).
- [21] M. Strukelj, F. Papadimitrakopoulos, T. M. Miller, L. J. Rothberg, *Science*, **267**, 1969 (1995).
- [22] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerström, *Nature*, **372**, 444 (1994).
- [23] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature*, **370**, 354 (1994).
- [24] T. Yamamoto, T. Inoue, T. Kanbara, *Jpn J. Appl. Phys.*, **33**, L250 (1994).
- [25] G. Grem, G. Leditzky, B. Ulrich, G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 36 (1992).
- [26] J. H. Burroughes, C. A. Jones, R. H. Friend, *Nature*, **335**, 137–141 (1988).
- [27] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, **265**, 1684–1686 (1994).
- [28] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung, H. E. Katz, *Science*, **272**, 1462–1464 (1996).
- [29] A. R. Brown, A. Pomp, C. M. Hart, D. M. Deleeuw, *Science*, **270**, 972–974 (1995).
- [30] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **27**, 1789–1791 (1995).
- [31] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, **376**, 498–500 (1995).
- [32] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, **4**, 116 (1992).
- [33] D. M. Bigg, *Adv. Polym. Techn.*, **4**, 255 (1984).
- [34] T. Tamamura, O. Niwa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60, 228, 544, *Apud. Chem. Abstr.*, 104, 187766k, (1985).
- [35] T. Asanuma, J. Takeda, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61, 283, 656. *Apud. Chem. Abstr.*, 107, 8599a, (1987).

- [36] W. A. Gazotti, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, M. A. De Paoli, *Adv. Mater.* **10**, 60 (1998).
- [37] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddiger, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **8**, 808 (1996).
- [38] I. D. Raistryck, *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics-Processes and Devices*, New Jersey, 1992.
- [39] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
- [40] E. M. Geniès, *New J. Chem.*, **15**, 373 (1991).
- [41] F. B. Li, W. J. Albery, *J. Eletronal. Chem.*, **302**, 279 (1991).
- [42] L. S. Roman, M. Andersson, T. Yohannes, O. Inganas, *Adv. Mater.*, **9**, 1164 (1997).
- [43] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca, M. A. De Paoli, *Chem. Commun.*, 2217 (1997).
- [44] W. Lu, E. Smela, P. Adams, G. Zuccarello, B. R. Mattes, *Chem. Mater.* **16**, 1615 (2004).
- [45] E. Smela, W. Lu, Benjamin R. Mattes, *Synth. Met.*, **151**, 25 (2005)
- [46] C. J. Wung, W. M. K. P. Wijekoon, P. N. Prasad, *Polymer*, **34**, 1174 (1993).
- [47] C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad, F. E. Karasz, *Polymer*, **32**, 605 (1991).
- [48] G. S. He, C. J. Wung, G. C. Xu, P. N. Prasad, *Appl. Opt.*, **30**, 3810 (1991).
- [49] C. Hsueh, A. Brajter-Toth, *Anal. Chem.*, **66**, 15 (1994).
- [50] S. Kuwabata, C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **66**, 2757 (1994).
- [51] J. W. Gardner, P. N. Bartlett, *Synth. Met.*, **57**, 3665 (1993).
- [52] C. T. Hable, M. S. Wrighton, *Langmuir*, **9**, 3284 (1993).
- [53] R. A. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1636 (1983).
- [54] G. Bora, M. Sparpaglione, *Synth. Mel.*, **72**, 135 (1995). e refs. 4, 13-18
- [55] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polynier*, **30**, 2305 (1989).
- [56] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Mel.*, **24**, 193 (1988).
- [57] Y. Geng, J. Li, Z. Sun, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.*, **96**, 1 (1998).

- [58] L. H. C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **68** 1 (1994).
- [59] P. N. Adams, P.J. Laughlin, A. R. Monkman, *Synth. Met.*, **76**, 157 (1996).
- [60] P. N. Adams, L. Abell, A. Middleton, A. P. Monkman, *Synth. Met.*, **84**, 61 (1997).
- [61] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, *Synth. Met.*, **95**, 29 (1998).
- [62] G. Beyer, B. Steckenbiegler, *Synth. Met.*, **60**, 169 (1993).
- [63] P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, N. Bernhoeft, *Solid State Commun.*, **91**, 875 (1994).
- [64] C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Synth. Met.*, **93**, 73 (1998).
- [65] M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Ermer, A. Ray, E. M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M.Akhtar, Z. Kiss, A.J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 151 (1988).
- [66] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger, P. Smith, *Synth. Met.*, **26**, 383 (1988).
- [67] S. Ito, K. Murata, S. Teshima, R. Aizawa, Y. Asako, K. Takahashi, B. M. Hoffman, *Synth. Met.*, **96**, 161 (1998). e refs. 9-13
- [68] W. A. Gazotti, M. A. de Paoli, *Synth. Met.*, **80**, 263 (1996). e refs. 13-16
- [69] W. M. de Azevêdo, F. B. Diniz, *Synth. Met.*, **41-43**, 869 (1991).
- [70] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992). e *Synth. Met.*, **55-57**, 3514 (1993).
- [71] A. Pron, J. E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska, *Synth. Met.*, **55-57**, 3520 (1993).
- [72] B. Vincent, J. Waterson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 683 (1990).
- [73] J. Stejskal, P. Kratochvíl, N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, *Polymer*, **33**, 4857 (1992).
- [74] N. Gospodinova, P. Mokreva, L. Terlemezyan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 923 (1992).
- [75] J. Stejskal, P. Kratochvíl, N. Radhakrishnan, *Synth. Met.*, **61**, 225 (1993).
- [76] O. Quadrat, J. Stejskal, P. Kratochvíl, C. Klason, D. McQueen, J. Kubát, P. Sába, *Synth. Met.*, **97**, 37 (1998).
- [77] J. Anand, S. Palaniappan, D. N. Sathyanarayana, *Progr. Polym. Sci.*, **23**, 993 (1998)

- [78] H. Zhang, S. Boussaad, N. Ly, N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 133 (2004)
- [79] N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, G. Beggiato, A. Gery, *Synth. Met.*, **102**, 869 (1999).
- [80] X. Wei, M. Raikh, Z. V. Vardeny, Y. Yang, D. Moses, *Phys. Rev. B*, **49**, 17480 (1994).
- [81] J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostat.* **35**, 151 (1995)
- [82] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, (2001)
- [83] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4531 (2000).
- [84] Y. Michael Chin, *Formation of Polymer Nanofibers From Electrified Fluid Jets*, MIT thesis in materials engineering, (2000).
- [85] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **280**, 383 (1964).
- [86] I. Marginean, L. Parvin, L. Heffernan, A. Vertes, **76**, 4202 (2004).
- [87] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London*, **291**, 159 (1966)
- [88] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **313**, 453 (1969)
- [89] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, (2001).
- [90] W. J. Morton, "Method of Dispersing Fluids", US Patent 705,691, (1902)
- [91] P. K. Baumgarten, *Journal of Colloid and interface Science*, **36**, 71 (1971).
- [92] L. Larrondo, R. St. John Manley, *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, **19**, 909 (1981).
- [93] Larrondo, R. St. John Manley, *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, **19**, 921 (1981)
- [94] Larrondo, R. St. John Manley, *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, **19**, 933 (1981)
- [95] J. Doshi, "The Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers.", *Ph.D. Thesis*, University of Akron.
- [96] J. Doshi, H. Reneker, *Journal of Electrostatics*, **35**, 151 (1995).
- [97] G. Srinivasan, D. H. Reneker, *Polymer International*, **36**, 195 (1995).

- [98] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996).
- [99] R. Jaeger, H. Schoenherr, G. J. Vasco, *Macromolecules*, **29(23)**, 7634 (1996).
- [100] H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, *Polymer*, **40**, 4585 (1999)
- [101] H. Fong, D. H. Reneker, *Journal of Polymer Science, Part B; Polymer Physics*, **37**, 3488 (1999)
- [102] H. X. He, C. Z. Li, and N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 811 (2001).
- [103] Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan, *Macromolecules*, **35**, 5937 (2002).
- [104] K. Ramanathan, M. A. Bangar, M. Yun, W. Chen, A. Mulchandani, N. V. Myung, *Nanoletters*, **4**, 1237 (2004).
- [105] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, H. G. Craighead, *Nanoletters*, **4**, 671-675 (2004).
- [106] Y. Zhou, M. Freitag, J. Hone, C. Staii, A. T. Johnson, Jr. N. J. Pinto, A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3800-3802 (2003).
- [107] I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, A. G. MacDiarmid, *Synt. Met.*, **114**, 109 (2000).
- [108] A.G. MacDiarmid, W. E. Jones Jr., I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson, N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno, *Synt. Met.*, **119**, 27 (2001).
- [109] S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 1 (2003).
- [110] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4836 (2001).
- [111] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenne, *Phys. Fluids*, **13**, 2201 (2001)
- [112] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenne, *Phys. Fluids*, **13**, 2221 (2001).
- [113] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W-E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramaseshan, *Materialstoday*, **9**, 40 (2006).
- [114] S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 423 (1980).
- [115] M. Peo, S. Roth, K. Dransfeld, B. Tieke, J. Hocker, H. Gross, A. Grupp, H. Sixl, *Solid State Commun.*, **35**, 119 (1980).

- [116] J. C. Scott, J. L. Brédas, P. Pfluger, K. Yakushi, G. B. Street, *Synth. Met.*, **9**, 165 (1984).
- [117] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2388 (1910)
- [118] H. Letheby, *J. Am. Chem.*, **15**, 161 (1862).
- [119] K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, O. Ando, H. Ono, T. Murayama, *J. Power Sources*, **56**, 189 (1995).
- [120] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **1**, 101 (1979).
- [121] W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 2385 (1986).
- [122] W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1784 (1987).
- [123] S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1464 (1987).
- [124] S. C. K. Misra, S. Chandra, *Indian Journal of Chemistry*, **33A**, 583 (1994).
- [125] R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, H. J. Ye, S. K. Manohar, J. G. Masters, G. E. Asturias, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, **41**, 5202 (1990).
- [126] A. A. Syed, M. K. Dinesan, *Talanta*, **38**, 815 (1991).
- [127] K. Amano, H. Ishikawa, A. Kobayashi, M. Satoh, E. Hasegawa, *Synth. Met.*, **62**, 229 (1994).
- [128] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, *J. Mater. Chem.*, **8**, 497 (1998).
- [129] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984).
- [130] H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2085 (1962).
- [131] T. Laederich, P. Tranayrd, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 257 (1963), 84
- [132] Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **52**, 193 (1992).
- [133] E. M. Gènies, M. Lapkowski, *Synth. Met.* **24**, 64 (1988)
- [134] E. M. Gènies, P. Hany, M. Lapkowski, C. H. Santier, P. Olmedo, *Synth. Met.* **25**, 29 (1988)
- [135] S. M. Sze, *Physics of Semiconduction Devices* (Wiley, New York, 1981).
- [136] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, 2nd ed., John Wiley & Sons (2002).

- [137] R. S. Muller, T. I. Kamins, *Device Electronics for Integrated Circuits*, John Wiley & Sons (1977).
- [138] B. G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 2nd ed., Prentice Hall (1980).
- [139] S. Dimitrijević, *Understanding Semiconductor Devices*, Oxford University Press (2000).
- [140] V. Aubry, F. Meyer, *J. Appl. Phys.* **76**, 7973 (1994).
- [141] B. L. Sharma, R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions*, Pergamon Press (1974).
- [142] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [143] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman, F. C. Nart, L. O. Péres, and E. L. de Sá, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3194 (1996).
- [144] L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, F. C. Nart, L. O. Péres, and E. L. de Sá, *J. Chem. Phys.* **105**, 10614 (1996).
- [145] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **77**, 694 (1995).
- [146] F. C. Nart, L. O. Péres, E. L. de Sá, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, J. Gruber, R. W. C. Li, *Synth. Met.*, **90**, 147 (1997).
- [147] D. V. Khramtchenkov, H. Bässlet, V. I. Arkhipov, *J. Appl. Phys.*, **79**, 9283 (1996).
- [148] Y. Yang, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1245 (1994).
- [149] J. R. de Lima, C. Schreiner, I. A. Hümmelgen, C. C. M. Fornari Jr., C. A. Ferreira, F. C. Nart, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1445 (1998).
- [150] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **119**, 173 (1928).
- [151] M. Koehler, I. A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3254 (1997).
- [152] M. Koehler, J. R. de Lima, M. G. E. da Luz, I. A. Hümmelgen, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **137**, 29 (1999)
- [153] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. W. Bigelow, H. S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **18**, 303 (1987).
- [154] E. Zussman, D. Rittel, and A. L. Yarin, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3958 (2003).
- [155] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *Journal of Electrostatics*, **22**, 135 (1989).
- [156] A. G. MacDiarmid, J. C. Chang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri, J. Epstein, *Conducting Polymers*, Ed. Alcacer, Reidel Publ. Co., p. 105, 1987