



**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química**

Dissertação de mestrado

# **Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor.**

Aluno: Rogério Siqueira Chiacchio

<sup>a</sup> Orientador: Prof Dr. Marco-Aurelio De Paoli

<sup>b</sup> Co-orientador: Prof. Dr. David Mendez Soares

2004

a.- LPCR – Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem – IQ/Unicamp  
<http://policond8.iqm.unicamp.br/~mdepaoli>

b.- LISI – Laboratório de Interfaces e Sistemas Imersos – IFGW/Unicamp  
<http://www.ifi.unicamp.br/~oteschke>

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

C43e Chiacchio, Rogério Siqueira.  
Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor / Rogério Siqueira Chiacchio. – Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli  
Co-orientador: David Mendez Soares

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Dispositivo eletrônico. 2. OFET.  
3. Transistor. 4. Polianilina. I. De Paoli, Marco-Aurélio. II. Soares, David Mendez. III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

"Encontramos uma estranha pegada na orla do desconhecido. Desenvolvemos teorias profundas, uma após a outra, para explicar sua origem. Por fim, conseguimos reconstruir a criatura que fez esta pegada, e, ora vejam! Ela é nossa própria pegada".

Sir Arthur Stanley Eddington  
(Astrônomo Inglês)

*(There is no dark side in the moon really  
Não há lado escuro na Lua realmente.  
Matter fact it all is doubt  
De fato, tudo é duvidoso).*

**PINK FLOYD**

Ciência

É, antes de tudo, um conhecimento sem dono.

Instigados desde a apreciação das estrelas, entre as quais, os planetas eram astros errantes e de brilho constante.

Derrubamos o muro da impotência, incorporando a nós um novo Ser.

Tê-la nas veias é olhar para o desconhecido sem medo, pela certeza que o entendimento é sempre alcançável!

Não se achar o máximo, pelo infinitesimal que representamos.

Não se achar pequeno, pelo parcial entendimento das quase inimagináveis partículas de que nos compomos.

Nem se achar o mínimo, pois comprendemos bilhões de metragens acima e abaixo do que fomos.

Na subjetividade da experiência.

Na subjetividade da compriensão.

Apelar para o ceticismo, para então:

Obter a liberdade de ações pela qual lutamos desde que passamos a nos ver.

Quando o estado de consciência nasceu, para, só então, morrer com cada um de nós.

E a verdadeira felicidade foi trocada pela busca do eu.

E, os conhecimentos, detidos pelos que ponderam suas vontades.

Derradeira, a serenidade passa a ser mantida pelo retorno à liberdade.

(Rogério)

**Agradeço:**

Pelas sugestões e esclarecimentos de meu orientador Marco-Aurelio De Paoli e co-orientador David M. Soares, mas principalmente pela paciência de ambos a minha falta de pressa.

Meus pais, Elias e Eliza, que sempre foram meus exemplos de vida.

À Francisca, minha professora da 4<sup>a</sup> série, e ao meu professor de Ciências da 7<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> séries, Luiz Fernando Pais, que me ensinaram a ter amor por mim e por aquilo do qual sou composto, a Natureza.

Ao técnico Luiz Bonugli e ao Prof. Omar Teschke do Laboratório de Interfaces e Sistemas Imersos. Em especial ao Luiz pelas inigualáveis dicas que permitiram a construção de partes importantes dos dispositivos testados, e pelas análises no equipamento de AFM e acessória no evaporador a vácuo.

À minha querida amiga Melissa Braga e a Profa. Maria do Carmo por todo o trabalho conjunto de análise e interpretação das micrografias do dispositivo feitas no equipamento de SEM.

Ao Dr. Mauro S. Oviedo, à Dra. Márcia Spinacé, à técnica Sarah Raquel, e a, agora Profa., a Dra. Claudia Longo, pelas dicas, materiais e realizações que contribuíram com este trabalho. Em especial ao Mauro, pelas pacientes correções dos meus textos em inglês.

Ao meu grande amigo Ralf Giesse, com o qual troquei inúmeros conhecimentos floydianos, permitindo-me superar momentos difíceis diante da bancada.

Ao meu amigo Márcio R. Vallin pelos conhecimentos de astronomia lembrados que, muitas vezes, me desenterraram dos escombros textuais aos quais eu tinha me inserido.

A todo restante do pessoal do LPCR, Augusto, Olacir, Lili, Pinguim, Aline, Rodrigo, Jilian, Nono, Vivi; ao pessoal que já não está aqui mais, Derms, Cris, Ana Cláudia e Silim, e ao meu amigo Edilson do LISI, que, além de dicas, sempre deixaram o ambiente laboratorial aconchegante.

Aos funcionários da Coordenadoria de Pós-Graduação, André, Bel, Celi e Rodrigo, pela forma atenciosa e dedicada com que me trataram todo o tempo.

Ao CNPq e a Fapesp pelo apoio financeiro.

À Metacril e à Piramidal Termoplásticos Ltda., respectivamente, pelas amostras de PMMA e PS utilizadas neste trabalho.

## Curriculum Vitae

### **Formação Atual (Universidade Estadual de Campinas – SP)**

Bacharel em Química e Química Tecnológica  
Período: 1997 a 2001 (Diurno)

### **Formação Secundária (Instituto São João da Escócia – MG)**

Técnico em Química  
Período: 1993 a 1997 (Diurno)

Auxiliar Técnico em Eletrônica  
Período: 1993 a 1996 (Noturno)

### **Publicações e congressos**

“Electric characteristics of dielectric thin polymeric film under DC potential”, Chiacchio, R.S.; De Paoli, M-A e Soares, D.M.; Encontro da Sociedade Internacional de Eletroquímica, ISE, 2003.

“Influência de metais no processo de fotodegradação de compostos orgânicos empregando filme de TiO<sub>2</sub>”, Júlio, J. F. F., Chiacchio, R. S.; NOSSA INORGÂNICA 2000, 1, 70.

“Uma Balança Eletroquímica para o Estudo da Rheologia de Filmes Finos”  
22<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Poços de Caldas, 1999, 1 semana (24-29/05/1999).

“Transistor Orgânico de Efeito de Campo (OFET), Usando Polianilina”  
25<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Poços de Caldas, 2000, 1 semana (23-26/05/2000).

“Deposição e Caracterização da Condutividade DC em Filmes Poliméricos”  
26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Poços de Caldas, 2003, 1 semana (26-29/05/2003).

### **Iniciação científica**

Laboratório de Interfaces do Instituto de Física “Gleb Wataghin”/Unicamp  
Área: Eletroquímica, Interface Bioeletroquímica e Eletrônica  
Atuação: “Desenvolvimento de um circuito oscilador com controle automático de ganho, e uma biointerface de polipirrol para detecção de citocromo-c”.  
Duração: 12 meses a partir de abril de 1999  
Financiamento: FAPESP, processo: 99/02416-0

## Experiências Profissionais

*Alcoa Alumínio S.A. - PC/MG:*

Controle de Qualidade

Função: Estagiário e Técnico de Análises Químicas de Matéria-Prima e Produto Final

Duração: 16 meses

*Ensino:*

E.E.S.G Dr. Honorino Fabbri – Hortolândia

Função: Professor de Química no Intensivo Pré-Vestibular

Duração: 2º semestre de 2003

Escola Estadual Hilton Federici – Campinas

Função: Professor Eventual e Reforço nas áreas de Química, Física, Matemática e Biologia.

Período: 1º Semestre de 2004.

*Universidade Estadual de Campinas*

Instituto de Física

Função: Auxiliar Didático de Mecânica Clássica I

Duração: 4 meses a partir de Março de 1998

Instituto de Química

Função: Auxiliar Didático de Química Geral Experimental - QG 102

Duração: 4 meses a partir de Agosto de 1998

Função: Auxiliar Didático de Química Geral Experimental - QG 107

Duração: 4 meses a partir de Março de 2001

Moradia Universitária da Unicamp

Função: Professor de Ciências de Supletivo de 5ª a 8ª séries no VEJA - Vivência Educacional de Jovens e Adultos no ano de 2002

*Outros:*

Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas/Unicamp

Setor: Fitoquímica

Função: Estagiário de processos de extração, separação e análises químicas de compostos naturais de raízes de *Pfaffia paniculata* (Martius Kuntze) – Amaranthaceae.

Duração: 4 meses a partir de setembro de 2000

Editor da revista: NOSSA INORGÂNICA 2000, pela disciplina de QG542 do Departamento de Química Inorgânica da Unicamp.

Parecerista da Revista Physicae, da Pós-Graduação da Física – Unicamp.

### **Cursos Extracurriculares**

Curso 5S – Alcoa– Poços de Caldas

Período: 1996 (16 horas)

Curso de Eletricidade – Alcoa – Poços de Caldas

Período: 1996 (16 horas)

Curso de Tratamento Eletroquímico de Resíduos Orgânicos e Inorgânicos – 22<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ – Poços de Caldas

Período: 1999 (8 horas)

Curso sobre Técnica de Análise em Fluxo – 23<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ – Poços de Caldas

Período: 2000 (8 horas)

Curso de Gestão Empresarial – SEBRAE

Período: 2000 (16 horas)

Curso de História da Química – Semana da Química

Período: 2002 (8 horas)

Curso de Energias Alternativas – Semana da Química

Período: 2002 (8 horas)

### **Cursos Extracurriculares Vinculados à Unicamp (120 horas: 1 semestre)**

Departamento de Química Analítica

- Quimiometria, Prof. Dr. Ronei de Jesus Poppi.
- HPLC, Profa. Dra. Isabel C. S. F. Jardim e Carol H. Collins.

Departamento de Química Inorgânica

- Materias para Eletrônica, Prof. Dr. Oswaldo L. Alves.
- Vidros e Cerâmicas, Prof. Dr. Oswaldo L. Alves.

Departamento de Química Orgânica

- Geoquímica Orgânica, Profa. Dra. Luzia Koike.

Instituto de Biologia

- Participação Cultural, F. V. Rossi.

Instituto de Filosofia e Ciências Humanas

- Introdução a História da Filosofia Contemporânea IV, "Três visitas a Benedito Espinosa", Prof. Dr. Luiz Orlandi.

**Resumo:**

Neste trabalho aperfeiçoou-se métodos para deposição de filmes finos de polímeros isolantes, como o poliestireno (PS), poli(metacrilato de metila) (PMMA), policloreto de vinila (PVC) e resina epóxi. No caso do PS, foram depositados filmes a partir de soluções feitas com o polímero virgem, purificado por coagulação e por extração líquido-líquido.

Foram desenvolvidos métodos para deposição de filmes de ouro separados por canais distantes entre 1 a 50  $\mu\text{m}$  e filmes finos de polímeros semicondutores de polianilina (PAni), poli(orto-metoxi anilina) (PoAni) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno) (PEDOT/PSS).

Os filmes poliméricos isolantes foram depositados por *spin coating*, *dip coating* e *casting*. Os filmes de polímeros condutores foram depositados pela técnica de *spin coating*. A velocidade, aceleração, tempo de rotação na velocidade máxima, tipo de solvente e concentração das soluções poliméricas isolantes foram condições estudadas no processo de *spin coating*. A concentração da solução de PS em tetrahydrofurano foi estudada na deposição por *casting* e *dip coating*. Estes filmes foram depositados sobre substratos constituídos, inicialmente, por um cristal de quartzo de uma Microbalança, para, em experimentos posteriores, serem depositados sobre uma placa de latão polido, películas de poli(tereftalato de etileno) recoberta por um filme condutor de índio dopado com óxido de estanho (ITO/PET) e somente PET.

Desta forma, foram construídos dispositivos completos com as seguintes configurações: substrato, filme condutor, filme isolante, eletrodos de ouro e polímero semicondutor; substrato, filme condutor, isolante, polímero semicondutor e eletros de ouro; como também, dispositivos incompletos segundo a primeira configuração, mas sem o polímero semicondutor. Por fim, dispositivos foram construídos como sanduíches dos filmes isolantes entre eletrodos bloqueantes de aço inox polido.

Os dispositivos completos montados conforme a primeira configuração foram caracterizados por microscopia óptica e de eletrônica de varredura. Dispositivos montados conforme a primeira e segunda configuração, e os incompletos, foram caracterizados eletricamente pelos métodos comumente utilizados para caracterização de transistores de efeito de campo inorgânicos e também pelos métodos utilizados nos orgânicos. Os “sanduíches” foram caracterizados por cronoamperometria de pulso e contraposta e, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Realizou-se também a caracterização por microscopia de força atômica de filmes de PANi depositados sobre vidro por *spin coating*.

Os dispositivos com PANi apresentaram curvas típicas de junção não-ôhmica. Sua condutividade sofreu o efeito do campo elétrico quando este era superior a 3 MV/m. A junção Au-PEDOT/PSS também apresentou comportamento não-ôhmico, e os dispositivos feitos com este material não tiveram sua condutividade afetada pelo campo elétrico nas condições experimentadas. Dispositivos com PoAni, pouco testados, não foram sensíveis ao campo elétrico e apresentaram comportamento de junção ôhmica. Dentre os filmes isolantes, o PS, que possui valores tabelados de resistividade e constante dielétrica mais adequados para uso como filme isolante, apresentou pior qualidade dielétrica se comparado ao PMMA e ao PVC, sendo o PMMA o melhor dielétrico testado, pois apresentou a menor condutividade de cargas. Os PS purificados apresentaram uma queda no transporte de cargas considerável, mas sendo ainda menos resistivos que o PVC e o PMMA. Por fim, a resina epóxi foi o pior isolante testado.

**Abstract:**

In this study was improved methods for deposition of thin films of insulating polymers, such as polystyrene (PS), poly(methylmetacrylate) (PMMA), poly(vinylchloride) (PVC) and epoxy resin. In the case of PS were deposited films from solutions of virgin polymer, purified by coagulation and from solution purified for liquid-liquid extraction.

The methods used were developed for the deposition of separate metallic electrodes, distant channels between 1 to 50  $\mu\text{m}$ , and thin films of conductive polyaniline (PAni), poly(*o*-methoxy aniline) (PoAni) and poly(3,4-ethylenedioxi thiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS).

The polymeric films were deposited by *spin coating*, *dip coating* and *casting*, and the conductor polymers films by *spin coating* methods. The speed, acceleration, time of permanence at maximum speed, solvent and the concentration of the polymeric solutions were studied in *spin coating* process to observe their influence on the thickness and superficial homogeneity of the films. For PS was studied the concentration of solution on the preparation of film by *casting* and *dip coating*. These films were initially deposited on a substrate of a quartz crystal of a QCM (Quartz Crystal Microbalance), and after were deposited on others substrates such as polished brass, poly(ethylene therephthalate) (PET) film, with and without stain oxide as conductor film.

In this way were building complete devices with following configurations: (i) substrate, conductor film, insulated film, gold electrodes and conductor polymer film; (ii) substrate, conductor film, insulated film, conductor polymeric film and gold electrodes; and (iii) incomplete devices building without conductor polymeric films. Also, others devices were building as “sandwiches” of the insulating films among steel blocked electrodes.

The devices were characterized by optical and electronic microscopy, usual methods of characterization of inorganic and organic transistors, chronoamperometry, and impedance spectroscopy electrochemical. The PAni films deposited on glass were characterized by atomic force microscopy.

The device with PAni presented a behavior of non-ohmic junction with gold. Nevertheless, we observed that the conductivity of PAni suffered field effect when this was superior to 3 MV/m. Also, the Au-PEDOT/PSS presented a non-ohmic behavior, but wasn't affected by the electric field in the studied conditions. Devices with PoAni, less studied, weren't affected by the electric field and presented ohmic behavior.

Among the insulating polymers studied, the PS, that present values of resistivity and dielectric constant more appropriate for its use as insulating film, presented worse dielectric properties than PMMA and PVC. The PMMA was the best dielectric tested due to that it present the less charge transport. The PS purified by coagulation and liquid-liquid extraction presented a fall in the charge transport, but yet presented a lower resistivity than PVC and PMMA. In addition, the epoxi resin presented the worst isolating characteristic.

## Índice

	Abreviaturas.....	XIV
	Índice de figuras.....	XV
	Índice de tabelas.....	XIX
<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>Preparação do dispositivo.....</b>	<b>27</b>
3.1	<i>Preparação da solução polimérica para deposição do filme isolante.....</i>	27
3.2	<i>Deposição, tratamento e caracterização do filme isolante.....</i>	29
3.3	<i>Deposição e caracterização do filme ativo.....</i>	34
3.4	<i>Deposição do filme de ouro.....</i>	36
3.5	<i>Testes elétricos.....</i>	40
3.6	<i>Cronoamperometria.....</i>	42
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>44</b>
4.1	<i>Dissolução do PS em THF.....</i>	44
4.2	<i>Filmes isolantes.....</i>	45
4.3	<i>Caracterização dos filmes isolantes depositados.....</i>	49
4.4	<i>Filme de ouro e canal.....</i>	50
4.5	<i>Caracterização do filme de PANi.....</i>	53
4.6	<i>Caracterização do dispositivo montado.....</i>	54
4.7	<i>Caracterização elétrica do dispositivo.....</i>	58
<b>5</b>	<b>Conclusões:.....</b>	<b>81</b>
	<b>Referências:.....</b>	<b>83</b>

## Abreviações:

4T	Oligômero de tiofeno com 4 ciclos.	PEDOT	Poli(etileno dioxítiofeno).
6T	Oligômero de tiofeno com 6 ciclos.	PET	Poli(tereftalato de etileno).
A-	Ânion.	PIC	Polímeros intrinsecamente condutores.
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> .	pH	Potencial hidrogeniônico.
Alq <sub>3</sub>	Tris(8-quinolinolato) de alumínio.	PMMA	Poli(metacrilato de metila).
C60	Fulereo com 60 carbonos.	PoAni	Poli(orto-metoxianilina).
CCD	<i>Charge-coupled device</i> .	PS	Poliestireno.
Ci	Capacitância do filme solante.	PSS	Poli (sulfonato de estireno).
D	<i>Drain</i> , eletrodo dreno.	ps2	Filme de poliestireno com 2 µm.
F16CuPc	Hexadecafluorftalocianina de cobre.	ps5	Filme de poliestireno com 5 µm.
FET	<i>Field effect transistor</i> .	PSrec	PS purificado por recoagulação.
G	<i>Gate</i> , eletrodo porta.	PStol	PS purificado por extração líq-líq.
g <sub>m</sub>	Transcondutância do OFET.	PVC	Poli(cloreto de vinila).
HA	Ácido genérico.	QCM	<i>Quartz crystal microbalance</i> .
HOMO	<i>High occupied molecular orbital</i> .	rpm	Rotações por minuto.
I	Corrente elétrica.	DH6T	α,ω-di-hexil-hexatienileno.
I <sub>DS</sub>	Corrente entre D e S.	rps <sup>2</sup>	Rotações pelo quadrado de segundo.
ITO	<i>Indium tin oxide</i> .	S	<i>Sourse</i> eletrodo fonte.
ITO/PET	ITO sobre PET.	SEM	<i>Scanning electron micrograph</i> .
L	Largura do canal condutor no OFET.	TFT	<i>Thin film transistor</i> .
LED	<i>Light emitting diode</i> .	THF	Tetrahidrofurano.
LUMO	<i>Low unoccupied molecular orbital</i> .	TJB	Transistor de Junção Bipolar.
MCQ	Microbalança de cristal de quartzo.	V	Unidade de potencial elétrico.
MESFET	<i>Metal semiconductor FET</i> .	V <sub>DS</sub>	Diferença de potencial entre D e S.
MFI	<i>Mass flux index</i> .	V <sub>GS</sub>	Diferença de potenciaçl entre G e S.
MO	Microscopia Óptica.	V <sub>t</sub> ou V <sub>th</sub>	Potencia de <i>threshold</i> (limiar).
Mw	Massa molar media de um polímero.	W	Espessura do filme isolante no OFET.
NMP	<i>N-methyl pirrolidone</i> .	Z	Comprimento do canal de um OFET.
OFET	<i>Organic FET</i> .	μ	Mobilidade de cargas ou campo.
OLED	<i>Organic LED</i> .	σ	Condutividade.
OTFT	<i>Organic thin film transistor</i> .		
PAni	Polianilina.		
PAni (HCl)	Polianilina dopada com HCl.		
PAni BE	Polianilina Base Esmeraldina.		

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores <sup>11 e 14</sup> .....	2
Figura 1.2. Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor, onde A indica o transporte intramolecular, B o intermolecular e C o interdomínios <sup>11</sup> .....	3
Figura 1.3. Esquema que mostra o movimento de cátions assistido por átomos eletronegativos – neste caso, o oxigênio – das cadeias poliméricas. ....	4
Figura 1.4. Estados de oxidação da polianilina. (n = número de unidades de repetição, n = 4m). ....	5
Figura 1.5. Configuração de dispositivos emissores de luz orgânicos: (a) dispositivo convencional multicamada; (b) dispositivo multicamada com interface orgânica/metal co-evaporada. Alq <sub>3</sub> é sigla de tris(8-quinolinolato); PVK de poli(N-vinil-carbazole); e, TPD de N, N'-difeníl-N, N'-bis(3-metilfenil)-1,1'bifenil-4,4-diamina. O número entre parêntesis indica a espessura dos filmes. ....	7
Figura 1.6. Esquema básico da estrutura de um Transistor de Efeito de Campo de Junção (JFET) <sup>38</sup> .....	9
Figura 1.7. JFET para $V_{GS} = 0\text{ V}$ e $V_{DS} > 0\text{ V}$ <sup>38</sup> .....	10
Figura 1.8. Curvas características do JFET de canal n com $I_{DSS} = 8\text{ mA}$ e $V_P = -4\text{ V}$ <sup>38</sup> .....	11
Figura 1.9. Representação da estrutura básica de um MESFET e de suas características elétricas sob várias condições de polarizações de porta e dreno. (a) representa um MESFET sem o eletrodo porta; (b) com porta aterrado junto ao fonte; e, (c) com o porta polarizado negativamente <sup>38</sup> .....	12
Figura 1.10. MOSFET tipo depleção de canal n <sup>38</sup> .....	14
Figura 1.11. MOSFET tipo depleção de canal n com $V_{GS} = 0\text{ V}$ e uma diferença de potencial $V_{DS}$ aplicada <sup>38</sup> .....	14
Figura 1.12. Curva de transferência e características de Dreno para um MOSFET tipo depleção de canal n com $I_{DSS} = 8\text{ mA}$ e $V_P = -6\text{ V}$ <sup>38</sup> .....	15
Figura 1.13. MOSFET tipo intensificação de canal n <sup>38</sup> .....	16
Figura 1.14. Alterações no canal e na região de depleção para um MOSFET tipo intensificação de canal n com o aumento de $V_{DS}$ para valor fixo de $V_{GS}$ , e características de Dreno para este dispositivo <sup>38</sup> .....	17
Figura 1.15. Estrutura básica de um Transistor de Filme Fino, e curva de transferência e de Dreno características para um exemplo constituído de CdS <sup>37</sup> .....	18
Figura 1.16. Representação gráfica de um OFET do tipo TFT, mostrando as partes que o compõem como o filme orgânico semiconductor entre os eletrodos D e S e separado pelo filme isolante do eletrodo G. Os valores de W, Z e L são dimensões relativas ao canal orgânico entre Dreno e Fonte, necessárias à caracterização elétrica <sup>46</sup> .....	19
Figura 1.17. Exemplo da variação da corrente entre dreno e fonte em função da diferença de potencial entre estes eletrodos para vários potenciais aplicados entre porta e fonte de um OFET de PAni BE (tipo TFT de canal p). Dimensões do dispositivo mostrado na Figura 1.16: L=20 $\mu\text{m}$ , Z=2,5mm e W=0,3 $\mu\text{m}$ . ....	20
Figura 1.18. Estruturas básicas dos OTFT: (A) com filme orgânico (semiconductor) ativo depositado sobre os eletrodos S e D e (B) com eletrodos depositados sobre o filme orgânico ativo. ....	21

Figura 1.19. Formas dos potenciais aplicados em cronoamperometria e as respectivas respostas de corrente: (a) representa uma cronoamperometria de salto simples de potencial; (b) de salto duplo; e (c) de salto entre potenciais inversos. ....	25
Figura 3.1. Máscara de latão com suporte metálico e presilha que firmam os cristais nos orifícios da máscara. ....	37
Figura 3.2. Transistor orgânico montado sobre o suporte de acrílico. Em destaque, os contatos de prata dos eletrodos dreno (D), fonte (S) e porta (G), a região onde foram retirados os filmes de PANi BE e PS e o suporte de acrílico. O zig-zag central indica o canal entre os eletrodos S e D, e não é facilmente visível a olho nu por possuir cerca de 25 $\mu\text{m}$ . ....	37
Figura 3.3. Representações de máscaras feitas com os filmes de PET de 0,2 mm. O risco central vertical separando as janelas dos eletrodos S e D representa o fio de cobre de 20 $\mu\text{m}$ em a e c. ....	38
Figura 3.4. Montagens simulando o dispositivo com PANi BE (a) e sem PANi BE (b). CE/Ref refere-se ao terminal ligado ao Eletrodo de Controle curto-circuitado com o Referência, WE ligado ao Eletrodo de Trabalho e $V_{GS}$ corresponde a fonte de alimentação que aplica o potencial no eletrodo G do dispositivo. ....	41
Figura 3.5. Fonte de alta tensão alimentada pela rede de 110 ou 220 V para aplicação de $V_{DS}$ e monitoramento de $I_{DS}$ a partir do sinal de saída em A, que corresponde a 1 V / $\mu\text{A}$ . B entra de um sinal de onda quadrada com frequência estabelecida de modo a limitar o crescimento de $I_{DS}$ pelo chaveamento com o transistor Q1. As saídas D e S são conectadas aos terminais dreno e fonte do dispositivo. ....	41
Figura 3.6. Sanduíche dos eletrodos bloqueantes de aço polido contendo um filme polimérico no meio. Esta montagem foi usada para medidas de cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. WE (“Work Electrode”), CE (“Control Electrode”) e Ref (Eletrodo de Referência). ....	42
Figura 4.1. Curvas que relacionam a espessura dos filmes de PS depositados em câmara aberta para velocidades entre 2000 e 5000 rpm com aceleração fixa de 16,7 $\text{rps}^2$ , e para acelerações entre 8,3 e 50 $\text{rps}^2$ com velocidade final de 2000 rpm. ....	47
Figura 4.2. Formatos de menor área utilizados para deposição dos eletrodos de ouro: G, S e D. ....	52
Figura 4.3. Formato de maior área utilizado para os eletrodos S e D. ....	53
Figura 4.4. Imagem e perfil obtidos por AFM do filme de PANi BE sobre mica em uma região na qual foi feito um canal através da remoção do filme de PANi BE utilizando-se um palito de madeira umedecido em NMP. ....	53
Figura 4.5. Micrografias obtidas por SEM mostrando o canal formado com a deposição de ouro (a-b), detalhes da borda do canal (c) e a fratura dos filmes formados sobre uma superfície de vidro (d). ....	55
Figura 4.6. Micrografias ópticas obtidas com filmes fotográficos antes (esquerda) e após a deposição da polianilina via <i>spin coating</i> a 4000 rpm. ....	57
Figura 4.7. Micrografias ópticas obtidas por câmera de CCD dos canais nos quais a polianilina foi depositada via <i>spin coating</i> a 4000 rpm. A imagem à esquerda corresponde a uma região mais central no porta-amostras e, à direita, uma região mais afastada. ....	57
Figura 4.8. Micrografia óptica por filme fotográfico de uma região do OFET mais distante do canal, mas dentro dos limites dos eletrodos S e D. Esta Figura mostra a presença de defeitos na superfície do filme de PS causados por defeitos no substrato, partículas que se arrastaram pela força centrípeta do <i>spin coating</i> e a presença de partículas de poeira colada à superfície. ....	58

Figura 4.9. Esquema ilustrativo do dispositivo construído neste trabalho, conforme adaptação de modelos de OFET do tipo TFT encontrados na literatura. ....	58
Figura 4.10. Comportamento esperado para a variação da corrente entre dreno e fonte, $I_{DS}$ , em função da diferença de potencial entre estes eletrodos, $V_{DS}$ , para dois valores negativos de diferença de potencial entre porta e fonte, $V_{GS}$ . O esquema ilustrado representa a estrutura de um TFT com filme tipo p e, portanto, funcionando no modo acumulativo, no qual tenta-se correlacionar a influência da intensidade do campo elétrico com a densidade de defeitos formados no filme ativo. ....	59
Figura 4.11. Variação da corrente entre dreno (D) e fonte (S) para o dispositivo de PANi BE, $I_{DS}$ , em função da diferença de potencial aplicada entre o eletrodo porta (G) e fonte, $V_{GS}$ , de -5 a -20 V, para potenciais constantes aplicados entre D e S, $V_{DS}$ de 1, 5 e 10 V. ....	60
Figura 4.12. Para o transistor dopado em atmosfera de HCl 0,1 mol/L por 30 minutos: curvas de corrente entre dreno (D) e fonte (S), $I_{DS}$ , pelo potencial aplicado no eletrodo porta (G), $V_G$ de 5 a -20 V, para potenciais constantes entre D e S, $V_{DS}$ de 1 a 10 V. As variações observadas para os valores de corrente em uma mesma curva referem-se aos ruídos instrumentais. ....	61
Figura 4.13. Variação da corrente entre dreno (D) e fonte (S), $I_{DS}$ , em função do potencial variável entre estes eletrodos, $V_{DS}$ de 0 a 10V, para vários valores de potencial de porta (G), $V_{GS}$ de -20 a 0V. O dispositivo testado constituiu-se de PANi BE com filme de PS de 5 $\mu\text{m}$ , e dopado em atmosfera de HCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> por 30 minutos. ....	62
Figura 4.14. Curvas de corrente $I_{DS}$ por $V_{DS}$ para o dispositivo desdopado com amônia. Os valores de diferença de potencial aplicadas para geração dos campos foram de $V_{GS}$ iguais a 20, 0 e -40 V. O traçado médio às curvas foi feito a partir de uma regressão exponencial de 1ª ordem. ....	63
Figura 4.15. Curva da corrente entre dreno (D) e fonte (S), $I_{DS}$ , em função do potencial aplicado entre estes eletrodos, $V_{DS}$ , para três valores de potenciais no eletrodo porta (G), $V_G$ de -10, 0 e 10 V, num OFET de PANi BE com camada isolante de PS com 1 $\mu\text{m}$ . O serrilhado observado nas curvas deve-se à variação de corrente causada por ruídos na medida. ....	64
Figura 4.16. Curva da corrente entre dreno (D) e fonte (S), $I_{DS}$ , pelo potencial aplicado entre estes eletrodos, $V_{DS}$ , para valores de potencial aplicados no eletrodo porta (G), $V_{GS}$ entre 10 e -20 V, num dispositivo de PANi BE com camada isolante de PS com 1,5 $\mu\text{m}$ . ....	65
Figura 4.17. Variação de $I_{DS}$ em função de $V_{DS}$ para valores fixos de $V_{GS}$ num dispositivo com PS de 5 $\mu\text{m}$ e Pani BE depositada por simples prensagem do pó polimérico seco sobre o canal. ....	67
Figura 4.18. Variação de $I_{DS}$ em função de $V_{DS}$ entre 30 e 250 V para valores de $V_{GS}$ num dispositivo de epoxido e PANi BE. O serrilhado observado nas curvas deve-se à variação de corrente causada por ruídos na medida. ....	68
Figura 4.19. Variação de $I_{DS}$ em função de $V_{DS}$ entre -10 e 10 V para valores de $V_{GS}$ de 0 a -20 V num dispositivo de PANi BE sobre filme de PMMA de 1,7 $\mu\text{m}$ . O serrilhado observado nas curvas deve-se à variação de corrente causada por ruídos na medida. ....	69
Figura 4.20. Variação de $I_{DS}$ em função de $V_{DS}$ para três valores de $V_{GS}$ num dispositivo de PEDOT/PSS (Baytrom P®) sobre PMMA. ....	70
Figura 4.21. Teste padrão de $I_{DS}$ x $V_{DS}$ por vários $V_{GS}$ para: a) dispositivo montado com filme de PS/THF de 5 $\mu\text{m}$ ; b) PS deionizado em tolueno e c) dispositivo com filme de epóxi de 8 $\mu\text{m}$ . ....	71

Figura 4.22. Simulação feita com resistores dos dispositivos montados. (a) com PANi BE e (b) sem PANi BE. ....	72
Figura 4.23. Cronoamperometria de filmes poliméricos em eletrodos bloqueantes de aço polido sob potenciais de -10 V num intervalo de 5 min. Foram analisados filmes de PS/THF com 5,0 $\mu\text{m}$ (PS5) e PS/ $\text{CHCl}_3$ purificado por coagulação (psrec) com 5 $\mu\text{m}$ e (figura a); filmes de PS/tolueno (tol) e PS deionizado em tolueno (told) com 1,2 $\mu\text{m}$ e, filmes de PMMA/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , com espessura de 1,2 $\mu\text{m}$ (figura b).....	75
Figura 4.24. Cronoamperometria de filmes poliméricos em eletrodos bloqueantes de aço polido sob potenciais de -10 V num intervalo de 5 min. Foram analisados filmes de PS/THF com cerca de 1,0 $\mu\text{m}$ (ps2) e 5,0 $\mu\text{m}$ (ps5).....	75
Figura 4.25. Cronoamperometria contraposta de um filme de PS com cerca de 1,0 $\mu\text{m}$ .....	77
Figura 4.26. Variação percentual na movimentação das cargas no experimento de cronamperometria contraposta para o filme de PS com cerca de 1 $\mu\text{m}$ de espessura. ....	77
Figura 4.27. Dois experimentos de cronamperometria contraposta entre 5 e -5 V para filmes de PS com cerca de 1 $\mu\text{m}$ de espessura em duas configurações de acoplamento com o potenciostato: a – com o eletrodo terra ligado ao eletrodo bloqueante em que foi depositado o filme polimérico; b – com o contra-eletrodo ligado ao eletrodo bloqueante em que foi depositado o filme polimérico.....	78
Figura 4.28. Cronoamperometria contraposta de um filme de PS com cerca de 1 $\mu\text{m}$ de espessura e depositado a partir de solução de PS em tolueno. ....	79
Figura 4.29. Cronoamperometria contraposta de um filme de PS deionizado, e com cerca de 1 $\mu\text{m}$ de espessura, depositado a partir de solução de PS deionizado em tolueno. ....	80
Figura 4.30. Cronoamperometria contraposta de um filme de PS recoagulado, e com cerca de 1 $\mu\text{m}$ de espessura, depositado a partir de solução de PS recoagulado.....	80

**Índice de tabelas**

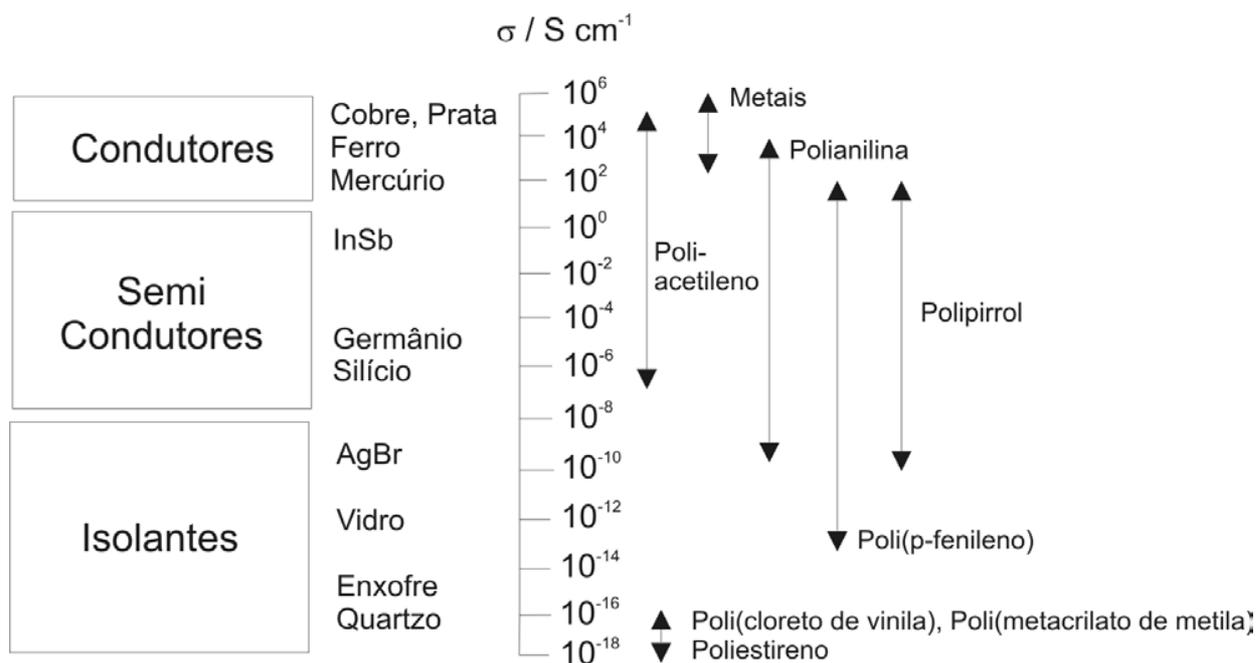
Tabela 1.1. Alguns valores de mobilidade de carga e morfologia para OFET construídos deste 1988.....	23
Tabela 3.1. Experimentos e condições usadas para desenvolvimento e aprimoramento da técnica de deposição de filme fino de PS a partir de soluções de PS em THF sobre o ouro do cristal de quartzo. ....	31
Tabela 3.2. Condições de velocidade e aceleração usadas para deposição dos filmes isolantes de PS a partir de soluções de PS de diversas concentrações. ....	32
Tabela 3.3. Condições empregadas para análise fatorial da velocidade e aceleração do equipamento de <i>spin coating</i> na obtenção de filmes de PS a partir de solução com 10 % (m/m) em THF.....	32
Tabela 4.1. Características elétricas dos polímeros utilizados para deposição do filme isolante na montagem do dispositivo .....	45
Tabela 4.2. Espessuras e rugosidades medidas dos filmes de PS formados sobre o cristal no centro e nas bordas, como também após o tratamento em atmosfera saturada de solvente. ...	49
Tabela 4.3. Medidas de espessuras de diferentes fios. ....	50
Tabela 4.4. Valores de carga elétrica trocada entre o filme de PS de 1 mm no teste de cronoamperometria contraposta entre 5 e -5 V na configurações em que: o eletrodo em que foi depositado o filme de PS esta ligado ao WE (PS em WE); e, o eletrodo em que foi depositado o filme de PS esta ligado ao CE (PS em CE). Os valores de percentagem relativa correspondem à diminuição dos valores de carga total trocada em cada pulso aplicado. ....	78

## 1 Introdução

Após a realização dos primeiros experimentos em 1977 por Shirakawa e cols.<sup>1, 2</sup>, demonstrando a condutividade eletrônica do poliacetileno dopado com halogênios, os dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos baseados em materiais orgânicos conjugados vêm recebendo grande atenção. Dentre estes dispositivos orgânicos, os de maior destaque são os diodos emissores de luz orgânicos (OLED, *organic light emitting diodes*)<sup>3, 4</sup> e os transistores de efeito de campo orgânicos (OFET, *organic field-effect transistor*)<sup>5</sup>, além de diodos retificadores de corrente elétrica<sup>6, 7</sup>, fotodiodos e lasers<sup>8</sup>.

Os materiais orgânicos conjugados são interessantes por apresentarem características eletrônicas semicondutoras e ainda manterem propriedades de boa resistência a choques mecânicos e grande flexibilidade, podendo ser utilizados em superfícies dobráveis, como embalagens e cartões magnéticos, além de possuírem interessantes características de solubilidade, processabilidade e um custo relativamente baixo<sup>9, 10, 11 e 12</sup>. Atualmente, o interesse na utilização de materiais orgânicos como componentes ativos em processadores eletrônicos e como chaves em mostradores luminosos é bastante grande, dadas as suas propriedades ópticas, de flexibilidade e baixa temperatura de processamento<sup>5</sup>. Este interesse pode ser comprovado pelos investimentos que os grandes laboratórios, como Phillips, Bell Labs. e IBM têm feito nos últimos anos. No Brasil, o investimento em microeletrônica é fundamental, pois, só no ano de 2001, o país acumulou um déficit de cerca de 10 bilhões de dólares devido à importação de componentes eletrônicos<sup>13</sup>. Os materiais orgânicos com características condutoras podem ser substitutos acessíveis e baratos na construção destes componentes.

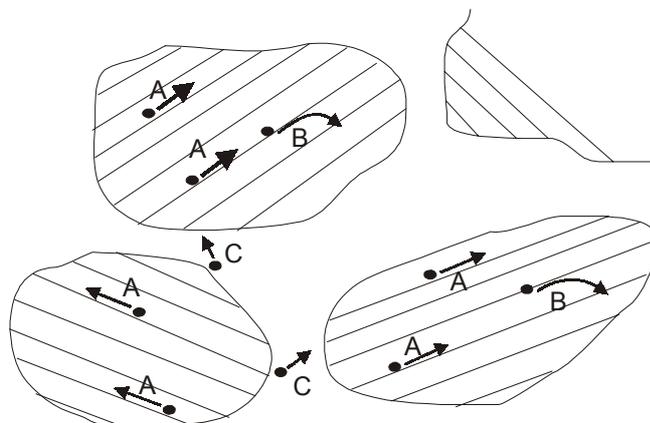
A maioria dos polímeros e materiais isolantes convencionais têm condutividade inferior a  $10^{-13}$  S cm<sup>-1</sup>, os semicondutores inorgânicos entre 1 e  $10^{-6}$  e os metais acima de  $10^2$  S cm<sup>-1</sup>, Figura 1.1<sup>11 e 14</sup>. Comparativamente, nesta figura estão apresentadas as faixas de condutividade para diversos polímeros condutores, mostrando que um mesmo polímero pode atuar desde a região de condutividade dos materiais isolantes até a dos materiais condutores, e que a condutividade destes, geralmente, está centrada na região dos materiais semicondutores.



**Figura 1.1. Faixas de condutividade elétrica de diversos materiais à temperatura ambiente em comparação com os polímeros condutores**<sup>11 e 14</sup>.

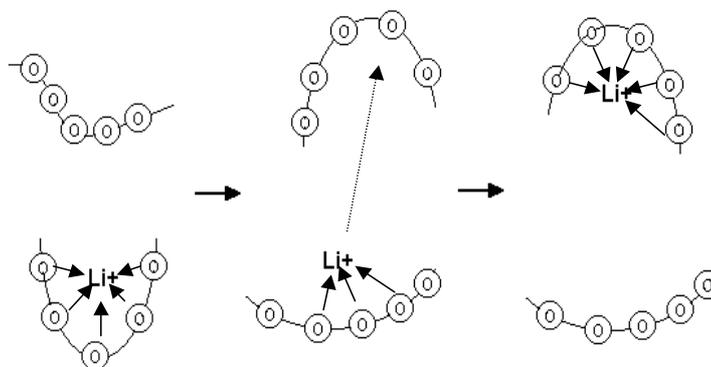
Em polímeros condutores podem ocorrer dois tipos de condutividade elétrica, a condutividade eletrônica e a iônica. A condutividade eletrônica pode ocorrer em polímeros com seqüências de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica ( $\pi$ -conjugadas), que passam de condutor para isolante através por um processo de óxido-redução também chamado de “dopagem” e “desdopagem”, respectivamente. Estes polímeros são denominados “polímeros intrinsecamente condutores” (PIC). Os fenômenos que envolvem o transporte iônico em PIC diferem daqueles envolvidos no transporte em eletrólitos sólidos poliméricos. Os processos redox em PIC são, de certa forma, resultantes de processo de entrada e saída de íons na matriz polimérica e movimento de íons no polímero em si<sup>15</sup>.

A condutividade no interior de um PIC depende da condutividade intramolecular, intermolecular e interdomínios, Figura 1.2, sendo intensificada quando há a ocorrência de sobreposição dos orbitais  $\pi$  das moléculas<sup>11</sup>.



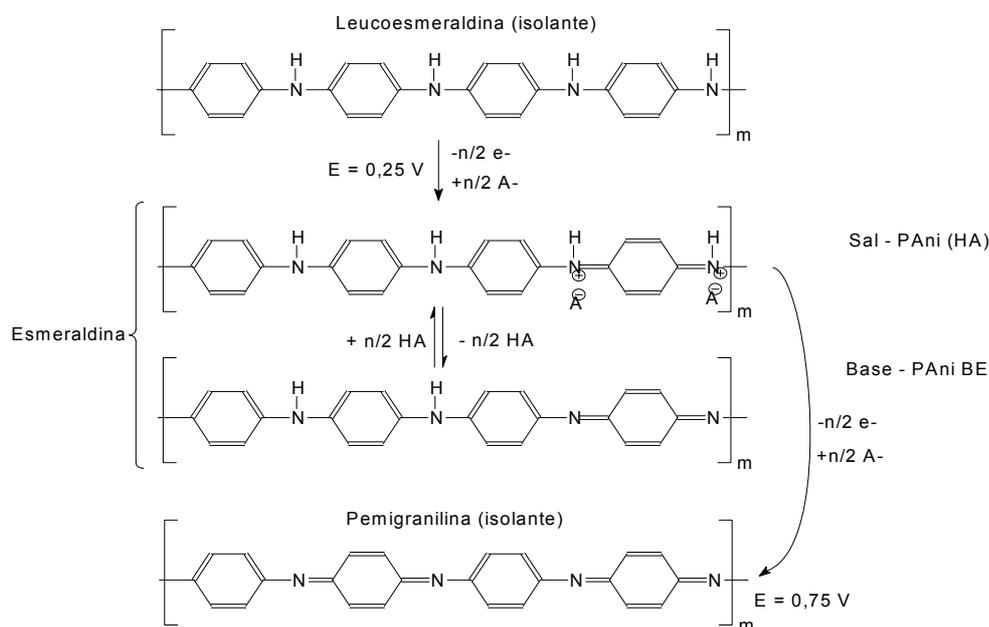
**Figura 1.2. Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor, onde A indica o transporte intramolecular, B o intermolecular e C o interdomínios <sup>11</sup>.**

Os “polímeros extrinsecamente condutores” (PEC), também denominados como eletrólitos sólidos poliméricos, são basicamente formados por um polímero não-condutor que contém um sal iônico dissolvido em sua matriz, no qual, o transporte ocorre através do movimento segmental da cadeia polimérica <sup>15</sup>. Este movimento segmental, também conhecido como reptal, consiste na movimentação de segmentos consecutivos da cadeia polimérica, que se propagam como uma onda, assistindo o deslocamento dos cátions, Figura 1.3. A interação entre os cátions e a cadeia é do tipo ácido-base, e ocorre entre estes íons e átomos eletronegativos ligados a cadeia, como oxigênio, cloro ou nitrogênio. Para que este movimento ocorra, o polímero deve se encontrar a uma temperatura acima da de transição vítrea, necessária à movimentação das cadeias.



**Figura 1.3. Esquema que mostra o movimento de cátions assistido por átomos eletronegativos – neste caso, o oxigênio – das cadeias poliméricas.**

Dentre os materiais orgânicos usados na construção de dispositivos eletrônicos, a polianilina (PAni) é um polímero condutor bastante interessante por apresentar boa condutividade elétrica, estabilidade ao ar e interessante comportamento eletroquímico e eletrocromático<sup>16</sup>. Da mesma forma que os outros polímeros condutores, que também apresentam duplas ligações conjugadas ao longo da cadeia, a PAni só pode ser considerada condutora em seu estado dito dopado, que compreende a formação de cargas, geralmente estabilizadas como complexos de transferência de carga pela incorporação de íons em meio à cadeia polimérica<sup>17, 18</sup>. Estes estados podem ser obtidos pela adição de substâncias oxidantes ou redutoras fortes, ou eletroquimicamente. A PAni é fortemente dopada com ácidos, ficando o próton ligado ao nitrogênio da cadeia polimérica, e o ânion atuando como contra-íon (complexo). Este sistema compreende uma dopagem oxidativa, ou do tipo *p*, e está representado na Figura 1.4<sup>19</sup>, na qual as formas com estado de oxidação intermediário (esmeraldina) podem se encontrar dopadas com ácidos [sal, ex. PAni (HCl), que é condutora] ou neutra (base, ex. PAni BE – base esmeraldina – que é isolante). Entretanto, as cargas positivas dopantes da PAni BE podem ser formadas e estabilizadas pela ação de um campo elétrico bastante intenso, aplicado sobre este polímero. Estudos teóricos mostram que um campo elétrico superior a  $10^9 \text{ V m}^{-1}$  pode causar este efeito<sup>20, 21</sup>, mas valores experimentais da ordem de  $10^5 \text{ V m}^{-1}$  são comumente relatados como suficientes para provocar a mudança da condutividade em um PIC<sup>22</sup>.



**Figura 1.4. Estados de oxidação da polianilina. ( $n = \text{número de unidades de repetição, } n = 4m$ ).**

O transporte de cargas em materiais orgânicos se difere bastante do transporte nos semicondutores inorgânicos convencionais. Em materiais orgânicos as moléculas estão ligadas umas às outras por forças fracas, como as interações de van der Waals. Assim, surgem estados deslocalizados e bandas de valência e condução estreitas, sendo o transporte nestes estados deslocalizados pouco provável<sup>26</sup>. A teoria mais aceita é a que sugere o transporte de cargas em materiais orgânicos condutores via pequenos *polarons*. O termo *polaron* tem origem no estudo de materiais cristalinos polares, para os quais um excesso localizado de transportadores de carga pode criar uma distorção local da estrutura cristalina, favorecendo a auto-estabilidade destas cargas. Um pequeno *polaron* possui dimensões próximas à distância intercadeias em um PIC. De acordo com o modelo proposto por Holstein<sup>23</sup>, pequenos *polarons* movem-se entre sítios vizinhos via buracos termicamente ativos, resultando na dependência direta da mobilidade das cargas com a temperatura<sup>26</sup>.

Os dois principais componentes eletrônicos que podem ser feitos com materiais orgânicos são o OLED e o OFET. O OLED pode ser aplicado em mostradores luminosos e o OFET para acionamento dos pontos luminosos nestes mostradores, em telas de cristal líquido e, na

composição de circuitos lógicos e memórias. Estes dispositivos eletrônicos orgânicos possuem a grande vantagem de poderem ser dobráveis.

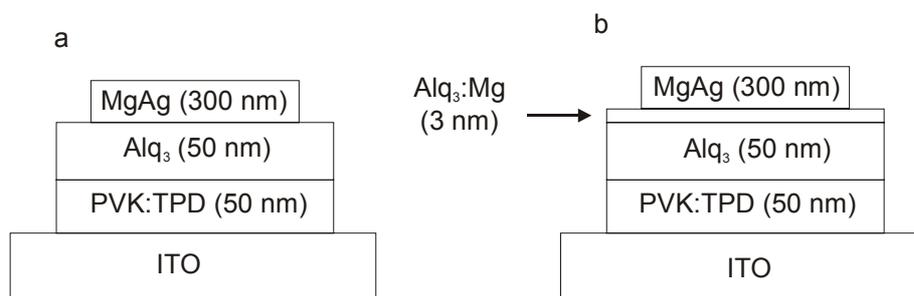
O desenvolvimento de painéis emissores de luz, com o uso de OLED, teve um dos mais rápidos avanços tecnológicos na área de eletrônica dos últimos tempos. Estes dispositivos são constituídos basicamente por um sanduíche de um, ou mais filmes orgânicos entre dois eletrodos: o cátodo formado por um material com baixa função trabalho<sup>a</sup> e um ânodo com alta função trabalho. Quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre estes eletrodos, elétrons são injetados a partir do cátodo e buracos do ânodo para dentro do filme orgânico. A recombinação destas cargas elétricas gera luz. Em 1987, Tang e Slyke reportaram o primeiro dispositivo emissor de luz orgânico com alta performance, que era constituído por um sanduíche de um filme de tris(8-quinolinolato) de alumínio (Alq<sub>3</sub>) e um composto orgânico diamínico<sup>b</sup> entre vidro recoberto por índio dopado com óxido de estanho (ITO/vidro) e uma liga de MgAg de baixa função trabalho<sup>24</sup>. No trabalho citado, em que o ITO atua como ânodo e o metal como cátodo, os pesquisadores descobriram que a injeção de elétrons e buracos a partir de um baixo potencial era a chave para aumentar a performance do dispositivo, o que foi possível ser feito pelo uso do Alq<sub>3</sub>, que possui um LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) de alta energia atuando como transportador de elétrons quando em contato com o metal, combinado com o composto diamínico, que possui um HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) de baixa energia atuando como transportador de “buracos” quando em contato com o ITO. Este arranjo propicia uma menor diferença de energia entre o eletrodo com cargas positivas e o eletrodo com cargas negativas, diminuindo o potencial necessário para fazer as cargas migrarem e se combinarem<sup>24</sup>.

Pesquisas com uso de multicamadas foram estendidas pelo grupo de Adachi em 1988, pela introdução de uma camada transportadora de elétrons, o que lhes permitiu a obtenção de uma alta eficiência de transformação de corrente elétrica em luz, operando com baixa voltagem e alto brilho para emissões acima do espectro visível nos OLED<sup>24, 25</sup>.

Duas estruturas básicas para OLED estão mostradas na Figura 1.5, a da esquerda representa o dispositivo desenvolvido pelo grupo de Tang e Slike e, a da direita, pelo grupo de Adachi. É interessante notar que, além da composição de multicamadas, estes dispositivos devem ser bastante finos, o que lhes confere alta eficiência pela minimização da reabsorção da luz produzida.

<sup>a</sup> Função trabalho é a diferença de energia entre os elétrons no nível de Fermi e o vácuo.

<sup>b</sup> O composto diamínico citado é o N, N'-difenil-N, N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina, também denominado como TPD de “triphenil diamine”.



**Figura 1.5.** Configuração de dispositivos emissores de luz orgânicos: (a) dispositivo convencional multicamada; (b) dispositivo multicamada com interface orgânica/metal co-evaporada.  $Alq_3$  é sigla de tris(8-quinolinolato); PVK de poli(N-vinil-carbazole); e, TPD de N, N'-difenil-N, N'-bis(3-metilfenil)-1,1'bifenil-4,4-diamina. O número entre parêntesis indica a espessura dos filmes.

Na área de dispositivos orgânicos, os OFET são uma grande promessa em aplicações a curto prazo, o que só se tornou possível devido aos recentes avanços conseguidos na construção destes dispositivos. Atualmente, as características elétricas dos OFET os tornam viáveis para aplicações práticas como: acionadores em mostradores de painéis flexíveis<sup>26</sup>; circuitos lógicos<sup>27</sup>; armazenadores de dados<sup>28</sup>; e nanocomputadores<sup>29</sup>. Entretanto, ainda não existem processos que possibilitem a obtenção dos OFET a custo competitivo com os transistores de silício, mantendo características elétricas que permitam sua aplicação técnica<sup>27</sup>, pois, para isto, processos de sublimação a vácuo e obtenção de eletrodos metálicos nanométricos são necessários. Além das aplicações citadas, os OFET podem ser usados como sensores de gases<sup>30, 31, 32</sup>, de umidade<sup>33, 34</sup>, luz em faixas espectrais específicas (“cor”)<sup>35</sup> e pH<sup>36</sup>.

Para melhor compreensão, serão discutidos, inicialmente, a estrutura e funcionamento dos transistores inorgânicos, com ênfase nos FET.

Basicamente, um transistor (*transfer resistor*) é um dispositivo de três terminais, no qual, a partir de um destes terminais, controla-se a corrente que flui entre os outros dois. O transistor mais comum é o que se constitui de duas junções entre materiais semicondutores dopados tipo *n* e *p*, como silício ou germânio, e é denominado transistor de junção bipolar (TJB)<sup>c</sup>. O TJB funciona pela modificação do nível da banda de condução do semiconductor central em relação ao lateral

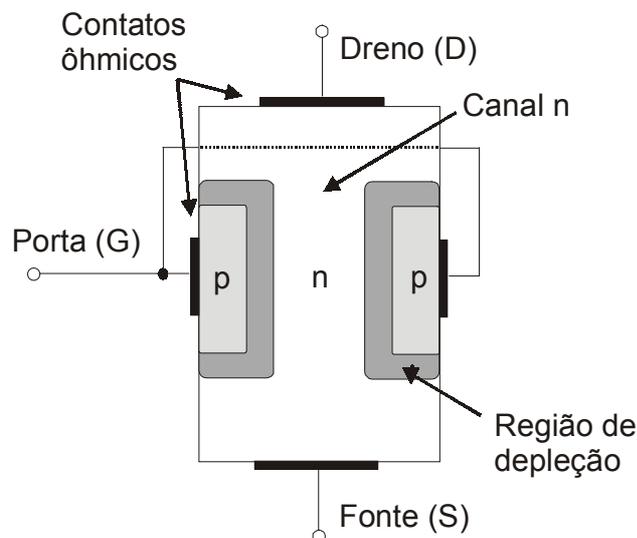
<sup>c</sup> TJB - Transistor de Junção Bipolar – esta denominação se deve aos dois portadores, “buracos” e elétrons nas junções p-n e n-p para o transistor tipo pnp ou n-p e p-n para o transistor tipo npn.

reversamente polarizado. Outro transistor, usado principalmente em processadores, é o de efeito de campo, FET (*field effect transistor*), que é unipolar e pode atuar de duas formas: no modo depletivo ou no acumulativo. O tipo depletivo possui um canal condutor entre dois terminais laterais, que diminui em espessura à medida que os portadores majoritários de carga desta região condutora são anulados através de um potencial aplicado num eletrodo central. Já no tipo acumulativo, ocorre o aumento da espessura do canal condutor pela formação de portadores majoritários, conforme o campo aplicado na região central<sup>22,37</sup>.

A diferença fundamental entre os dois tipos de transistores é o fato de o TJB ser um dispositivo controlado a corrente, enquanto o FET é um dispositivo controlado a tensão. Desta forma, no FET o controle do caminho de condução do circuito de saída é feito sem a necessidade de contato direto entre as quantidades controladoras e controladas, ou seja, o consumo de energia para estabelecimento do controle é mínimo<sup>38</sup>.

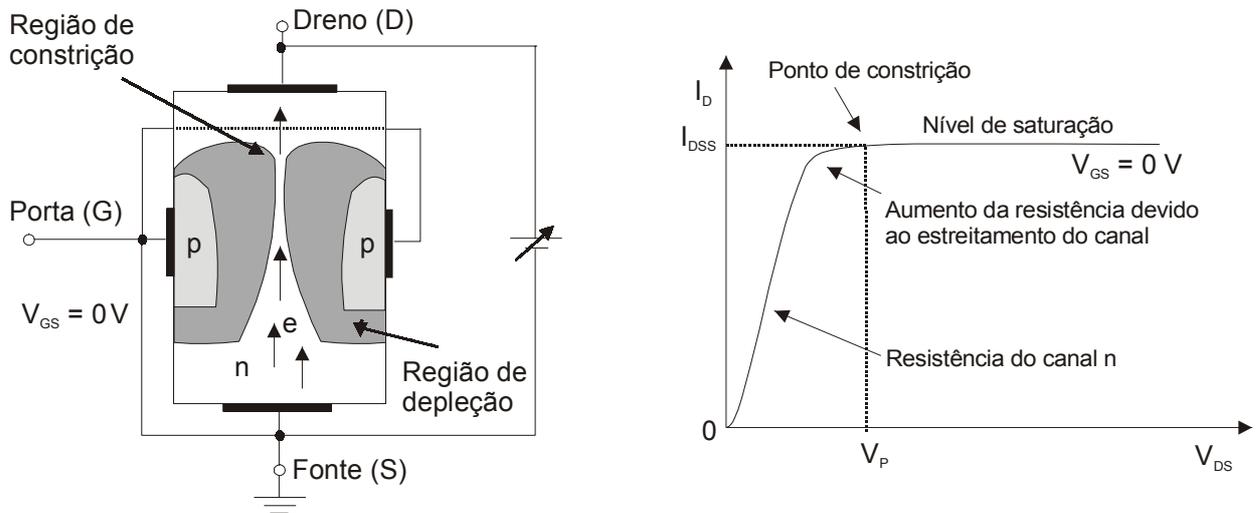
O transistor de efeito de campo baseado em semicondutores inorgânicos (FET), foi proposto na década de 30 por Lilienfeld e Heilem, mas só foi desenvolvido em 1960 por Kahng e Atalla<sup>37</sup>, e hoje são construídos segundo diversas estruturas, conforme a necessidade tecnológica. Entretanto, três estruturas básicas podem ser diferenciadas: a do transistor de efeito de campo de junção, JFET (*junction field-effect transistor*); a do MESFET (*metal-semiconductor FET*); e, a do MOSFET (*metal-oxide semiconductor FET*), na qual se enquadra o TFT (*thin film transistor*).

A construção básica de um JFET é mostrada na Figura 1.6, podendo o JFET ser constituído de canal  $n$ , como o mostrado nesta figura, ou com canal  $p$ . Será mostrada uma análise do dispositivo com canal tipo  $n$ . Nesta figura a maior parte da estrutura é constituída por material do tipo  $n$ , formando um canal entre as camadas imersas de material tipo  $p$ . A parte superior do canal tipo  $n$  está conectada através de um contato ôhmico ao terminal denominado dreno (D), enquanto a parte inferior do mesmo material está ligada através de um contato ôhmico ao terminal referido como fonte (S). Os dois materiais tipo  $p$  estão ligados entre si e ao terminal porta (G). Sem diferenças de potencial aplicado, as duas junções  $p-n$  do JFET estão sob condições de não polarização. O resultado é uma região de depleção em cada junção, como mostrado na Figura 1.6.



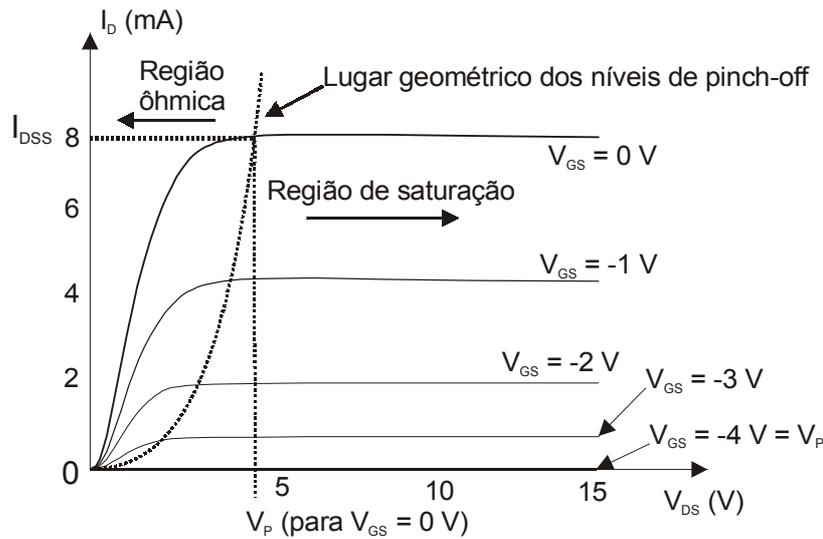
**Figura 1.6.** Esquema básico da estrutura de um transistor de efeito de campo de junção (JFET)<sup>38</sup>.

Quando um potencial negativo é aplicado no eletrodo G, esta região de depleção tende a aumentar, estreitando o canal central por onde pode fluir a corrente  $I_{DS}$ , e aumentando então a resistência à passagem de corrente elétrica por este canal. Outro fator que também atua aumentando a região de depleção é o aumento do potencial entre dreno e fonte,  $V_{DS}$ . Quando um valor  $V_{DS}$  positivo é aplicado, uma corrente  $I_D$ , equivalente a  $I_S$ , surge, fazendo com que ocorra um aumento da região de depleção no material n próximo ao eletrodo D. Este efeito é causado pela diferença de potencial reverso que surge entre os eletrodos dreno e porta. Se um potencial alto for aplicado no eletrodo D, pode ocorrer a constrição do canal do material tipo n, numa região próxima ao dreno, Figura 1.7. O potencial necessário para causar a constrição é denominado Potencial de *Pinch-off*,  $V_P$ , e corresponde ao valor de  $V_{DS}$  quando os eletrodos G e S se encontram curto-circuitados (*Short-circuit*) e a corrente do canal passa a ser praticamente constante. Portanto, denomina-se a corrente entre dreno e fonte, nestas circunstâncias, como  $I_{DSS}$ . À medida que  $V_{DS}$  cresce e se afasta de  $V_P$ , a região de confronto entre as duas regiões de depleção aumenta em comprimento ao longo do canal, fazendo com que  $I_{DS}$  permaneça essencialmente constante.



**Figura 1.7.** JFET para  $V_{GS} = 0V$  e  $V_{DS} > 0V$  <sup>38</sup>.

A diferença de potencial do eletrodo G para o eletrodo S, denotada  $V_{GS}$ , é a tensão controladora do JFET, podendo ser estabelecidas várias curvas de  $I_D$  versus  $V_{DS}$  para vários níveis de  $V_{GS}$ . A polarização negativa do eletrodo G com relação ao eletrodo fonte estabelece regiões de depleção semelhantes àsquelas obtidas com  $V_{GS} = 0V$ , mas com níveis menores de  $V_{DS}$ . Portanto, o resultado da aplicação de uma polarização negativa no eletrodo porta é alcançar a condição de saturação em níveis menores de  $V_{DS}$ , como mostrado na Figura 1.8. À medida que  $V_{GS}$  fica negativo, ocorre uma diminuição de  $V_P$ , descrevendo uma parábola. Quando  $V_{GS} = -V_P$ , a diferença de potencial será suficientemente negativa para estabelecer um nível de saturação com  $I_D = 0mA$ , e, para todos os efeitos, pode-se considerar que o dispositivo foi “desligado”.



**Figura 1.8.** Curvas características do JFET de canal n com  $I_{DSS} = 8 \text{ mA}$  e  $V_P = -4 \text{ V}$  <sup>38</sup>.

O nível de  $V_{GS}$  que resulta em  $I_D = 0 \text{ mA}$  é definido por  $V_{GS} = V_P$ , com  $V_P$  sendo uma diferença de potencial negativa para dispositivos de canal n, e positiva para JFET de canal p.

As equações e características de operação relevantes ao JFET estão mostradas no Quadro 1 <sup>38</sup>.

$$I_D = I_{DSS} \left(1 - \frac{V_{GS}}{V_P}\right)^2$$

$$g_m = \delta I_D / \delta V_G$$

$$I_D = I_S$$

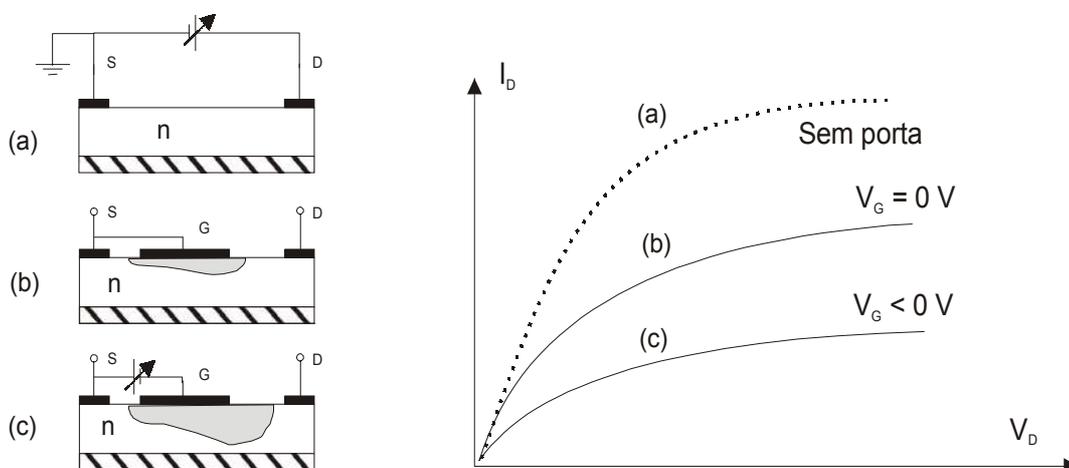
$$I_G \approx 0 \text{ A}$$

**Quadro 1.** Equações e características de operação relevantes ao JFET <sup>38</sup>.

No Quadro 1, a relação que descreve a variação de  $I_D$  em função das constantes  $I_{DSS}$  e  $V_P$  e da variável  $V_{GS}$  é definida como equação de Shockley. O termo quadrático da equação resulta em uma relação não-linear entre  $I_D$  e  $V_{GS}$ , produzindo uma curva que cresce exponencialmente com valores crescentes de  $V_{GS}$ . Um parâmetro importante em um JFET é a transcondutância,  $g_m$ , definida pela variação de  $I_D$  com relação à variação de  $V_{GS}$ , e representa a sensibilidade de resposta na variação de  $I_D$  em função da diferença de potencial aplicado entre dreno e fonte.

A construção básica de um MESFET é mostrada na Figura 1.9. Da mesma forma que o JFET, o MESFET pode ser constituído de material ativo tipo  $p$  ou  $n$ , e suas características elétricas e funcionamento são também similares as de um JFET. De forma geral, em um MESFET são depositados eletrodos metálicos formadores dos eletrodos dreno e fonte sobre um filme de um material semiconductor suportado por um substrato isolante. Estes eletrodos metálicos fazem contato ôhmico com o semiconductor e se localizam em regiões opostas no filme ativo. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre D e S, uma corrente  $I_D$ , de mesma intensidade que  $I_S$ , passa a ocorrer. Para valores de  $V_{DS}$  baixos,  $I_D$  varia linearmente, e para valores mais altos a corrente elétrica é limitada pela velocidade máxima de transporte dos elétrons no semiconductor.

No MESFET, uma junção retificadora metal-semiconductor é formada pela deposição de um eletrodo porta metálico entre os eletrodos dreno e fonte, o que gera uma região de depleção no interior do filme semiconductor. Esta região de depleção limita a passagem de corrente, e tem seu tamanho aumentado pela aplicação de um potencial reverso relativamente ao eletrodo dreno. Isto faz com que a operação de um MESFET seja idêntica a de um JFET.



**Figura 1.9.** Representação da estrutura básica de um MESFET e de suas características elétricas sob várias condições de polarizações de porta e dreno. (a) representa um MESFET sem o eletrodo porta; (b) com porta aterrado junto ao fonte; e, (c) com o porta polarizado negativamente <sup>38</sup>.

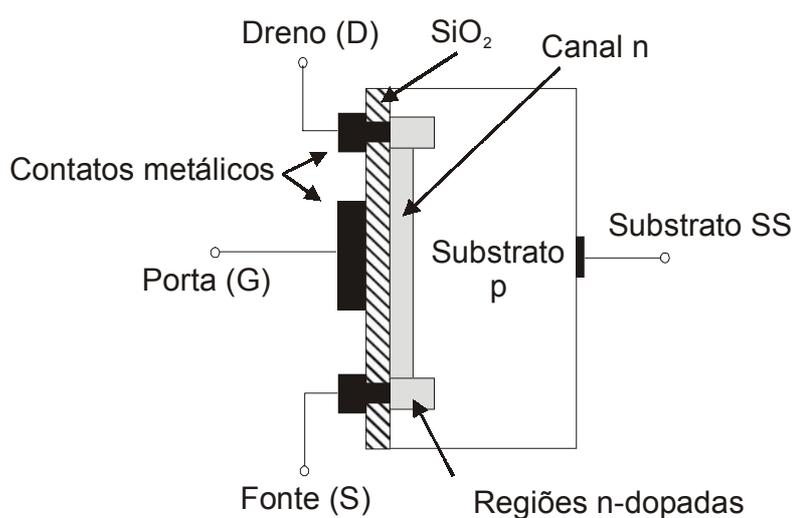
O MESFET apresenta vantagens com relação ao JFET no processamento e performance, como baixa temperatura para formação da junção metal-semiconductor, baixa resistência e queda

de potencial ao longo do canal, além de uma boa dissipação de calor em dispositivos de alta potência (promovida pelo contato com o eletrodo porta metálico). Em contrapartida, o JFET apresenta várias configurações para formação do eletrodo porta, o que pode lhe conferir boa performance em alta frequência.

O MOSFET é o dispositivo de uso em grande escala mais importante em processadores e memórias eletrônicas, além de ser um dos mais importantes também em aplicações de alta potência. São acrônimos do MOSFET o IGFET (*insulated-gate field-effect transistor*), MISFET (*metal-insulator-semiconductor-gate field-effect transistor*) e MOST (*metal-oxide-semiconductor transistor*)<sup>37</sup>.

O MOSFET subdivide-se no tipo depleção e intensificação. Os termos depleção e intensificação definem seus modos básicos de operação, e estão relacionados à diminuição de um canal condutor entre dreno e fonte ou à formação e aumento deste canal, respectivamente, em função de um campo elétrico gerado no eletrodo porta.

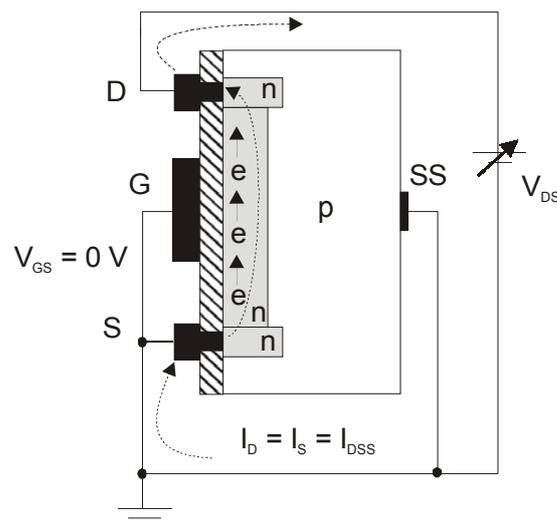
A construção de um MOSFET tipo depleção de canal n está mostrada na Figura 1.10. Uma camada grossa de material tipo *p* é formada a partir de uma base de silício, e é chamada de substrato. Ela representa o alicerce sobre o qual o dispositivo será construído. Em alguns casos o substrato é inteiramente conectado ao eletrodo fonte. Entretanto, muitos dispositivos discretos oferecem um terminal adicional, denominado SS, resultando em um dispositivo com quatro terminais, como é mostrado na Figura 1.10.



**Figura 1.10. MOSFET tipo depleção de canal  $n$  <sup>38</sup>.**

Os terminais fonte e dreno são conectados por meio de contatos metálicos às regiões  $n$ -dopadas, ligadas entre si por um canal  $n$ . O eletrodo porta é formado por um eletrodo metálico depositado sobre uma camada muito fina de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), que se comporta como um dielétrico <sup>d</sup>. Isto implica no fato de não haver conexão direta entre o terminal porta e o canal de um MOSFET, resultando em uma alta impedância de entrada do dispositivo. Na verdade, a impedância de entrada de MOSFET é equivalente a de um JFET típico.

Na Figura 1.11, são mostradas uma diferença de potencial entre porta e fonte,  $V_{GS}$ , e uma diferença de potencial entre dreno e fonte,  $V_{DS}$ . A corrente resultante quando  $V_{GS}$  é zero continua sendo chamada de  $I_{DSS}$ , Figura 1.12.

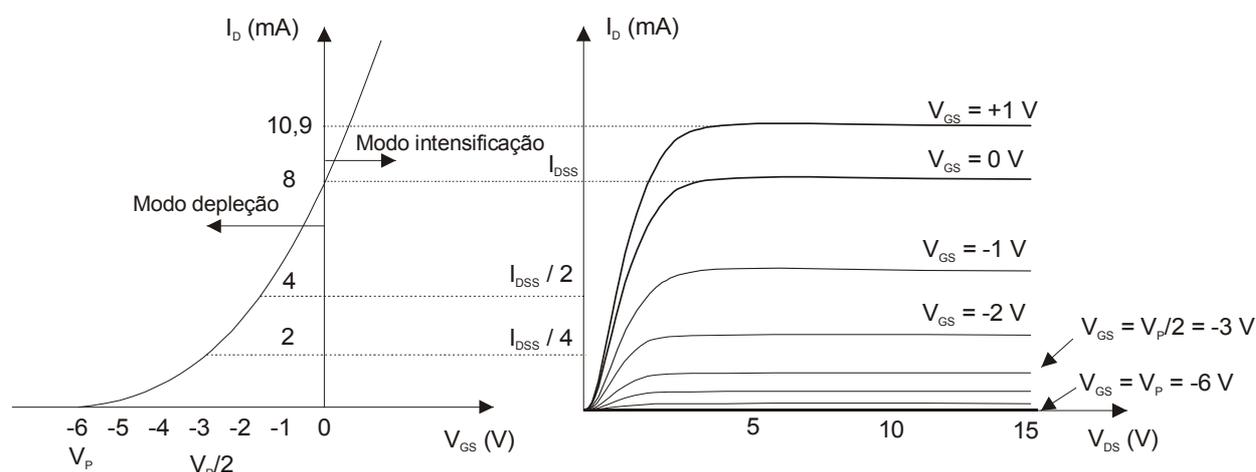


**Figura 1.11. MOSFET tipo depleção de canal  $n$  com  $V_{GS} = 0 V$  e uma diferença de potencial  $V_{DS}$  aplicada <sup>38</sup>.**

Um potencial negativo no eletrodo porta tenderá a pressionar os elétrons em direção ao substrato  $p$ , e, ao mesmo tempo, atrair os buracos do substrato  $p$ . Este efeito causa a diminuição da espessura do canal  $n$  e, com isso, a diminuição da corrente  $I_D$ , modificando a inclinação inicial da

<sup>d</sup> O  $\text{SiO}_2$  é um tipo particular de isolante, denominado dielétrico, que cria campos elétricos opostos (por esta razão o prefixo di-) quando submetido a um campo externo aplicado.

curva de  $I_D \times V_{DS}$ . As características de corrente de dreno,  $I_D$ , em função dos potenciais de  $V_{GS}$  e  $V_{DS}$  estão mostradas na Figura 1.12.



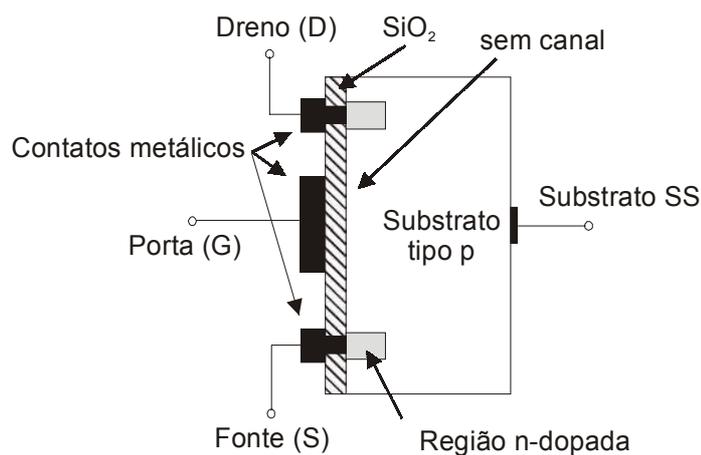
**Figura 1.12.** Curva de transferência e características de dreno para um MOSFET tipo depleção de canal  $n$  com  $I_{DSS} = 8$  mA e  $V_P = -6$  V<sup>38</sup>.

A construção de um MOSFET tipo depleção de canal  $p$  é exatamente oposta ao de canal  $n$ . Todas as polaridades dos potenciais e correntes são invertidos, e as curvas de  $I_D$  possuem o mesmo formato, porém com valores negativos de  $V_{DS}$ . A inversão da polaridade de  $V_{GS}$  resulta em uma curva de transferência com o mesmo formato da anterior, Figura 1.12, mas refletida com relação a  $I_D$ . A equação de Shockley ainda é aplicável, requerendo apenas o uso dos sinais corretos de  $V_{GS}$  e  $V_P$ .

Para o MOSFET tipo intensificação, existem muitas semelhanças no modo de operação e construção com relação ao MOSFET tipo depleção descrito. A diferença fundamental entre o MOSFET tipo depleção e o tipo intensificação está no fato da não existência do canal condutor entre dreno e fonte para o dispositivo tipo intensificação, Figura 1.13. No MOSFET tipo intensificação a equação de Shockley não é mais aplicável.

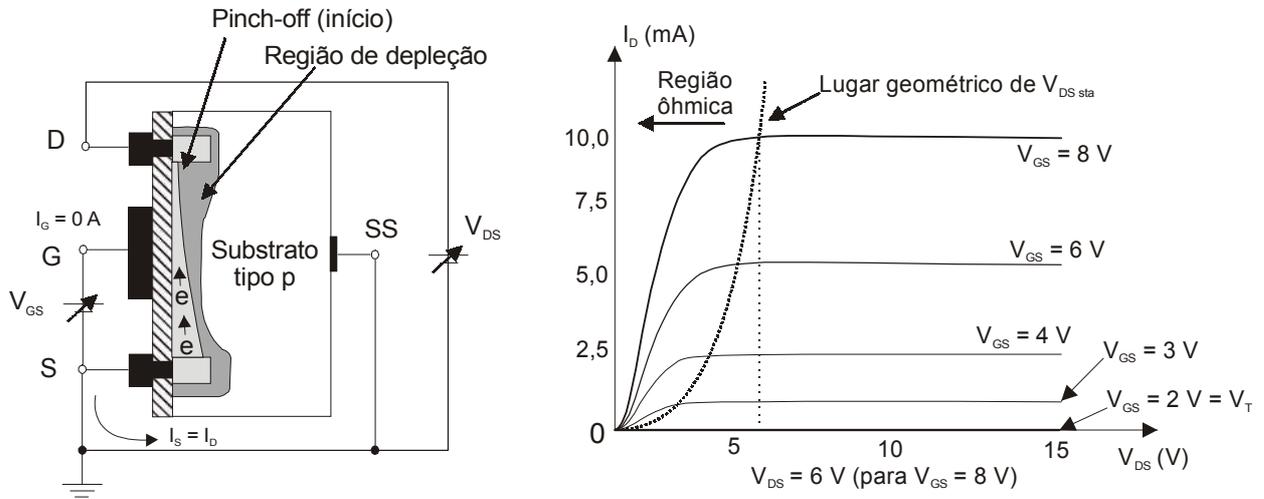
Dá-se ao MOSFET tipo intensificação a nomenclatura complementar “de canal  $n$ ” ou “de canal  $p$ ” como indicativo de qual tipo de canal será formado entre os eletrodos dreno e fonte, mesmo sabendo que este é ausente no dispositivo não polarizado.

Num MOSFET tipo intensificação de canal  $n$  (substrato  $p$ ), se  $V_{GS}$  for igual a  $0\text{ V}$ , e uma diferença de potencial for aplicada entre dreno e fonte, a ausência de canal não permite a passagem de corrente. Para valores de  $V_{GS}$  positivos, os buracos nas primeiras camadas do substrato  $p$  próximas ao  $\text{SiO}_2$  são repelidos para regiões mais profundas do substrato, e os elétrons (portadores minoritários) atraídos para próximo do isolante. Este deslocamento de cargas gera um canal condutor na interface substrato-isolante, seguido de uma região de depleção nas camadas mais profundas do substrato. A presença deste canal condutor passa a permitir a passagem da corrente de dreno quando uma diferença de potencial  $V_{DS}$  é aplicada. O nível de  $V_{GS}$  que permite um aumento significativo da corrente de dreno é chamado de tensão de limiar, representado por  $V_T$ , ou  $V_{th}$  (do inglês, *threshold*).



**Figura 1.13. MOSFET tipo intensificação de canal  $n$  <sup>38</sup>.**

Tanto o MOSFET tipo depleção quanto o tipo intensificação possuem regiões de funcionamento tipo intensificação, mas o nome foi dado a apenas um, pois é seu único modo de operação.



**Figura 1.14.** Alterações no canal e na região de depleção para um MOSFET tipo intensificação de canal *n* com o aumento de  $V_{DS}$  para valor fixo de  $V_{GS}$ , e características de dreno para este dispositivo <sup>38</sup>.

Como o dispositivo só passa a operar com valores de  $V_{GS}$  maiores que  $V_T$ , o valor de  $V_{DS}$  na região de saturação (*pinch-off*) depende de  $V_T$ , sendo dado por <sup>38</sup>:

$$V_{DSsat} = V_{GS} - V_T \quad (1.1)$$

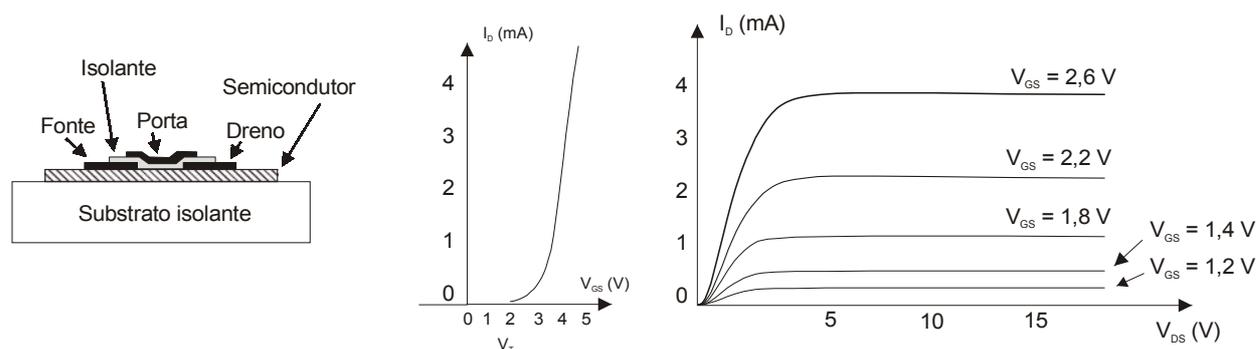
Os valores de  $V_{GS}$  e  $I_D$  na região de saturação podem ser usados para calcular a constante que permite relacionar a corrente de dreno com  $V_{GS}$  para valores de  $V_{GS} > V_T$ , (1.2) e (1.3) <sup>38</sup>.

$$I_D = k(V_{GS} - V_T)^2 \quad (1.2)$$

$$k = \frac{I_{Dsat}}{(V_{GSsat} - V_T)^2} \quad (1.3)$$

Cerca de nove estruturas podem ser usadas na construção de um MOSFET, além da construção de MOSFET tipo depleção de canal *n* e *p* sobre um mesmo substrato, denominado CMOS (MOSFET complementar) <sup>37</sup>.

Uma estrutura em que se deposita seqüencialmente, sobre um substrato isolante, o semicondutor, os eletrodos metálicos dreno e fonte, o isolante e, por último, o eletrodo metálico porta, é denominada TFT (*thin film transistor*), Figura 1.15<sup>37</sup>.



**Figura 1.15.** Estrutura básica de um transistor de filme fino, e curva de transferência e de dreno características para um exemplo constituído de CdS<sup>37</sup>.

Em estruturas do tipo TFT, o material semicondutor deve ser constituído de um filme fino, pois não existe um eletrodo oposto ao eletrodo porta, que atue direcionando o campo no substrato. O material semicondutor de um TFT também deve possuir baixa condutividade, para que haja uma alta resistência no canal, quando  $V_{GS} = 0$  V<sup>22</sup>.

Para os materiais orgânicos, as primeiras descrições teóricas do efeito de campo datam do início dos anos 70<sup>22</sup>. Ebisawa e cols. reportaram o primeiro transistor orgânico em 1983<sup>39</sup>, mas o OFET só foi identificado como um dispositivo potencial para uso em eletrônica em 1987 por Koezuka e cols.<sup>40</sup>. Nestes trabalhos o material orgânico usado foi o poliacetileno, pelo grupo de Ebisawa, e politiofeno, pelo de Koezuka. Desde então, o OFET está sendo continuamente desenvolvido, como mostram os trabalhos de aplicações em nanotecnologia de processadores digitais<sup>28 e 29</sup>. Atualmente, existem OFET com materiais orgânicos (poliméricos, oligoméricos e moleculares), além de complexos metálicos orgânicos, Tabela 1.1.

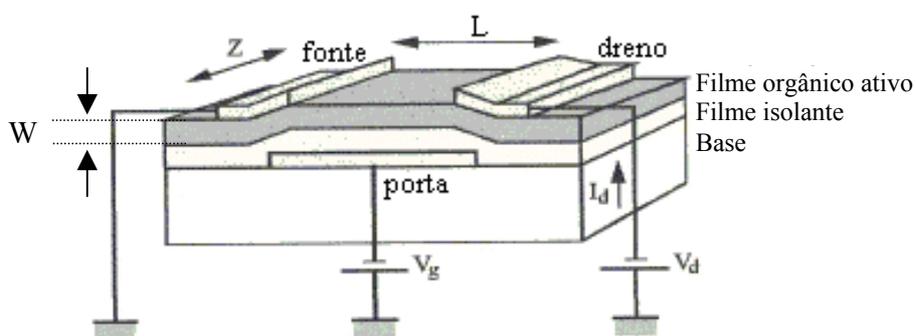
A estrutura básica usada para montagem de um OFET é a de um TFT, por ser mais adequada ao processo de deposição seqüenciada das camadas que o compõe, e pelo fato dos materiais

orgânicos apresentarem, geralmente, baixa condutividade<sup>e, 41</sup>. No OFET, o substrato isolante atua, geralmente, como suporte. Existem OFET construídos sobre substrato de silício dopado, nos quais o silício é usado como eletrodo porta e o filme isolante é formado pela oxidação de uma camada superficial deste eletrodo. A montagem sobre silício possui como vantagens a não necessidade de deposição de um eletrodo porta e a obtenção, por um método bem conhecido, de um filme isolante de SiO<sub>2</sub> com boas características dielétricas, sobre o eletrodo porta.

Mais detalhadamente, o OFET opera como um capacitor, cujas placas polarizáveis são o eletrodo porta e o filme orgânico ativo, separados pelo filme isolante. Ligados ao filme orgânico, e separados do eletrodo porta, são depositados paralelamente os eletros dreno e fonte. Os eletrodos dreno e fonte devem possuir contato ôhmico com o material orgânico ativo, e formam um canal contendo o material orgânico no meio, Figura 1.16.

A aplicação de um potencial no eletrodo porta induz a formação de cargas de sentido oposto no filme orgânico, próximo à interface com o filme isolante. Estas cargas atuam com o dopante do filme orgânico, gerando uma camada condutora que liga os eletrodos dreno e fonte na interface com o filme isolante. A esta camada condutora que liga os eletrodos dreno e fonte, formada no canal orgânico ativo entre estes eletrodos, dá-se o nome de canal condutor.

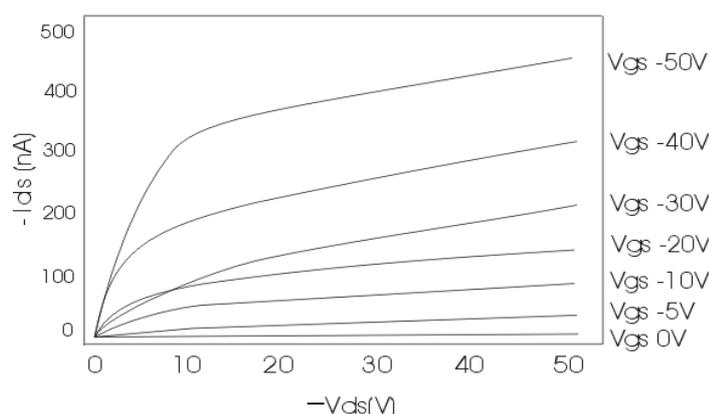
O valor teórico mínimo do campo elétrico necessário para definir um canal condutor entre dreno e fonte é de  $10^9 \text{ V m}^{-1}$ <sup>42 e 43</sup>.



**Figura 1.16. Representação gráfica de um OFET do tipo TFT, mostrando as partes que o compõem como o filme orgânico semiconductor entre os eletrodos D e S e separado pelo filme isolante do eletrodo G. Os valores de W, Z e L são dimensões relativas ao canal orgânico entre dreno e fonte, necessárias à caracterização elétrica<sup>46</sup>.**

<sup>e</sup> O TFT é constituído por semicondutores com baixa condutividade, como silício amorfo (a-Si:H)<sup>48</sup> e sulfeto de cádmio (CdS)<sup>37</sup>, e foi produzido no início dos anos 70 por Spear e LeComber<sup>41</sup>.

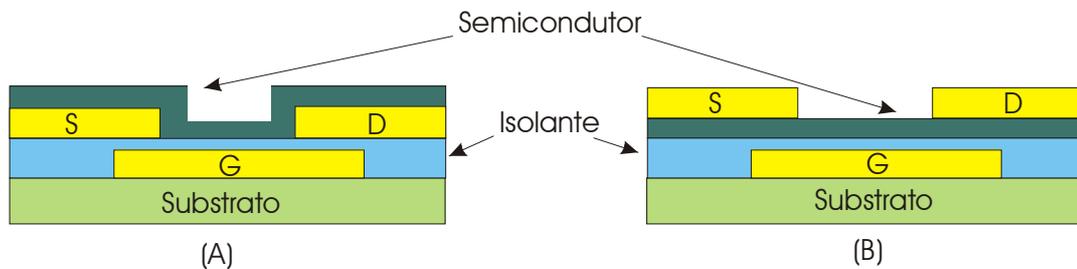
Isto significa que para um dispositivo com material dopável tipo  $p$ , os portadores de carga majoritários (positivos, também denominados buracos) são atraídos à interface semicondutor orgânico/isolante e, devido à baixa condutividade do semicondutor, distribuem-se formando um canal condutor que permite o fluxo de corrente entre os eletrodos D e S <sup>44</sup>. Este canal se torna mais espesso quanto maior for a intensidade do campo atuante no material orgânico ativo. A Figura 1.17 mostra um exemplo do comportamento característico de um OFET do tipo TFT de polianilina base esmeraldina – PAni BE <sup>45</sup>. Nesta figura estão mostradas curvas de corrente entre dreno e fonte ( $I_{DS}$ ) em função da diferença de potencial entre estes eletrodos ( $V_{DS}$ ). Cada curva foi obtida aplicando diferenças de potencial crescente (0 a -50 V) entre porta e fonte. Da mesma forma que para o MOSFET, o valor de  $I_{DS}$  cresce até uma região de saturação, na qual a intensidade da corrente é limitada pela velocidade de deslocamento das cargas no condutor.



**Figura 1.17.** Exemplo da variação da corrente entre dreno e fonte em função da diferença de potencial entre estes eletrodos para vários potenciais aplicados entre porta e fonte de um OFET de PAni BE (tipo TFT de canal  $p$ ). Dimensões do dispositivo mostrado na Figura 1.16:  $L=20\mu\text{m}$ ,  $Z=2,5\text{mm}$  e  $W=0,3\mu\text{m}$ .

Na classe dos OFET, os TFT podem ser construídos de duas formas básicas. Numa primeira construção o filme orgânico é depositado sobre os eletrodos D e S, Figura 1.18-A. Noutra, o filme orgânico é depositado antes dos eletrodos S e D, ficando sob estes, Figura 1.18-B. Estas duas estruturas geralmente não proporcionam diferentes desempenhos ao dispositivo, mas sim, estão envolvidas com a facilidade de suas montagens. Geralmente, a deposição dos eletrodos de ouro é feita antes da do filme polimérico nos casos em que este último é preparado a partir de uma

solução do polímero. Nos casos em que o filme orgânico é depositado por evaporação ou sublimação, o filme metálico pode ser depositado posteriormente. Neste caso, os eletrodos dreno e fonte estarão posicionados sobre o filme polimérico.



**Figura 1.18. Estruturas básicas dos OTFT: (A) com filme orgânico (semicondutor) ativo depositado sobre os eletrodos S e D e (B) com eletrodos depositados sobre o filme orgânico ativo.**

As duas principais características de um OFET são: mobilidade de cargas ( $\mu^f$  – com unidades em  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) e razão de corrente entre os estados condutor/isolante (Razão *on-off*, ou  $I_{\text{on/off}}$ )<sup>28 e 46</sup>. Um alto valor de  $I_{\text{on/off}}$  permite a aplicação do OFET em processadores e memórias eletrônicas, e um alto valor de  $\mu$  possibilita um rápido funcionamento destes processadores e memórias, uma alta velocidade de acionamento de mostradores, como também alto valor de transcondutância<sup>g</sup> ( $g_m$  – variação de  $I_{\text{DS}}$  em função de  $V_{\text{GS}}$ , a qual, se maior que 1, permite um ganho de sinal em circuitos transistorizados). Entretanto, um aumento de  $\mu$  implica na diminuição de  $I_{\text{on/off}}$  por aumentar o valor da corrente no estado isolante (corrente no estado *off*), o que pode ser atenuado pela diminuição da espessura do filme isolante por tornar o efeito do campo elétrico mais intenso<sup>47</sup>.

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left( V_g - V_t - \frac{V_d}{2} \right) V_d \quad (1.4)$$

<sup>f</sup> A Mobilidade de Cargas ou Mobilidade de Campo ( $\mu$ ) é dada em  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} / \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ , ou seja,  $\mu = \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , e está diretamente relacionada à condutividade do material.

<sup>g</sup> A transcondutância ( $\mu$ ) representa um valor de amplificação do dispositivo, pois é dada pela variação infinitesimal de  $I_{\text{DS}}$  em função de  $V_{\text{GS}}$ .

$$gm = \left. \frac{\partial Id}{\partial Vg} \right|_{Vd=cte.} = \frac{Z}{L} \mu Ci Vd \quad (1.5)$$

O comportamento de um OFET do tipo TFT é similar ao de um FET inorgânico<sup>48, 49 e 50</sup>, e as equações 1 e 2 descrevem suas principais características<sup>46</sup>. Para estas equações, Z corresponde ao comprimento do canal orgânico, L à sua largura, Ci à capacitância do filme isolante e Vt ao valor de potencial mínimo necessário para início da formação do canal condutor no canal orgânico. No caso dos materiais orgânicos, alguns materiais permitem o funcionamento do OFET no modo de intensificação (maioria), no modo depleção (PEDOT/PSS<sup>51</sup>), ou ambos (pentaceno<sup>52</sup> – neste caso, denomina-se o dispositivo como ambipolar).

Desde o primeiro estudo de OFET em 1983 até a presente data, estes dispositivos sofreram modificações estruturais, de composição e processos de montagem, visando, em conjunto a um menor custo, uma melhora de suas principais características elétricas. Os OFET podem ser divididos, basicamente, em dois grupos, os constituídos por materiais macromoleculares e amorfos (ex. materiais poliméricos, diftalocianinas e fulereno) ou moleculares conjugados com farta interação  $\pi$  entre cadeias (ex. oligômeros conjugados e ftalocianinas)<sup>5</sup>. Alguns destes dispositivos estão mostrados na Tabela 1.1, permitindo relacionar a cristalinidade do material orgânico com sua mobilidade, como também dar uma idéia da evolução destes dispositivos.

Ao longo da evolução dos OFET foram usados materiais que possibilitam a formação de filmes auto-organizados<sup>h</sup>, como politiofenos<sup>4</sup>, policristalinos, como os oligotienilenevinileno<sup>53</sup>, monocristais, como pentaceno<sup>50</sup>. O interesse no aumento da organização molecular dos materiais orgânicos tem como objetivo a obtenção de dispositivos com maior mobilidade de carga, que está diretamente relacionada com a maior condutividade destes materiais<sup>54</sup>, Eq. (1.6):

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (1.6)$$

Na Eq. 3,  $\sigma$  é a condutividade específica (S cm<sup>-1</sup>), q a carga (C), n a densidade dos portadores de carga (cm<sup>-3</sup>) e  $\mu$  a mobilidade dos portadores de carga (cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

<sup>h</sup> Filmes auto-organizados ocorrem quando a molécula do material orgânico possui uma interação com o substrato que induz a formação de um filme destas moléculas arranjadas de forma igual em toda a superfície. Este primeiro filme induz a deposição de um segundo filme também de forma organizada, e assim por diante.

A auto-organização ou o aumento da cristalinidade nos materiais orgânicos tem por objetivo gerar uma alta mobilidade de carga. Esta alta mobilidade de carga resulta da maior sobreposição dos orbitais  $\pi$  presentes nestes materiais auto-organizados ou cristalinos.

**Tabela 1.1. Alguns valores de mobilidade de carga e morfologia para OFET construídos deste 1988.**

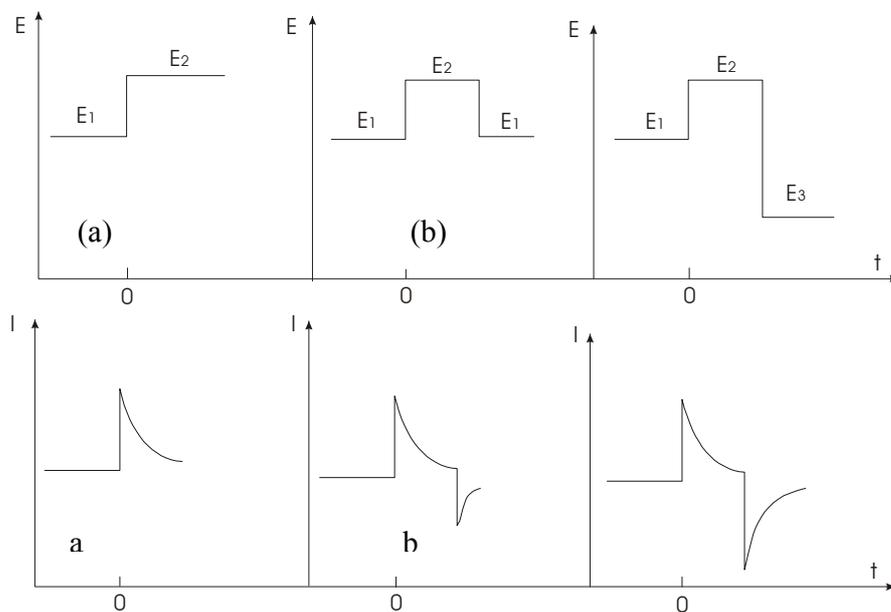
Ano <sup>i</sup>	Mobilidade (cm <sup>2</sup> /V s)	Material	Morfologia	Rf.	
1988	10 <sup>-4</sup>	Poliacetileno	a	39	
	10 <sup>-4</sup>	Ftalocianina	p	55	
	10 <sup>-4</sup>	Poli(3-hexiltiofeno)	ao	3	
1989	10 <sup>-3</sup>	Poli(3-alquiltiofeno)	ao	56	
	10 <sup>-3</sup>	$\alpha,\omega$ -hexatiofeno	ao	57	
1992	2x10 <sup>-2</sup>	$\alpha,\omega$ -hexatiofeno	ao	58	
	2x10 <sup>-3</sup>	Pentaceno	p	58	
1993	5x10 <sup>-2</sup>	$\alpha,\omega$ -di-hexil-hexatiofeno	ao	59	
	3x10 <sup>-1</sup>	C60	a	60	
1996	4,5x10 <sup>-2</sup>	Poli(3-hexiltiofeno)	ao	60	
1997	1,3	Pentaceno	c	60	
	1,8x10 <sup>-2</sup>	Sexitiofeno	ao	60	
	2x10 <sup>-4</sup>	Polianilina	a	61	
	5x10 <sup>-5</sup>	Pentaceno (70° C)	p	8	
	1x10 <sup>-3</sup>	Pentaceno (140° C)	p	8	
	3x10 <sup>-3</sup>	Pentaceno (200° C)	p	8	
	4x10 <sup>-2</sup>	Benzoditiofeno	p	62	
	1998	1,3x10 <sup>-1</sup>	DH6T (subl.)	p	46
		3x10 <sup>-2</sup>	F16CuPc	p	60
	1999	(1-2)x10 <sup>-2</sup>	DH6T (sol.)	ao	63
1998	1,3x10 <sup>-1</sup>	DH6T (subl.)	ao	46	
	3x10 <sup>-2</sup>	F16CuPc	p	60	
1999	2x10 <sup>-4</sup>	POMA	a	70	
	4x10 <sup>-4</sup>	Pentaceno (evaporação)	p	64	
	3x10 <sup>-2</sup>	Pentaceno (PDL)	p	64	
2001	3,1	Pentaceno	c	65	
	2,5	Tetraceno	c	65	
	2,3	Rubreno	c	65	
	1,1	6T	ao	65	
	0,5	4T	ao	65	
	2,1	C60	ao	65	
2002	2,1	F16CuPc	c	65	
	5,5	Perileno	c	66	
2003	3,6x10 <sup>-3</sup>	Oligoselenofeno	c	67	

Morfologias: a. materiais amorfos; ao. materiais que se auto-organizam na superfície isolante; p. materiais policristalinos; c. monocristal.

<sup>i</sup> O primeiro OFET construído, do grupo de Ebisawa em 83, não possui em sua caracterização o valor de  $\mu$ .

No processo de desenvolvimento dos OFET, o contato elétrico entre os eletrodos S e D e o semicondutor orgânico mostrou ser importante, sendo o ouro o único metal utilizado que apresentou contato ôhmico<sup>45</sup>. A obtenção de poli ou monocristais, e o uso do ouro, exigem a utilização de alto vácuo, o que encarece o processo. Isto fez com que fossem desenvolvidas técnicas para obtenção de filmes com oligômeros de tiofeno e precursores do pentaceno, por *spin coating* e *casting*. Nesta linha, OFET de polianilina<sup>45, 68, 69, 61</sup> estão sendo pesquisados desde 1996, inclusive com trabalhos brasileiros usando poli(o-metoxianilina)<sup>70, 71</sup>. Estes polímeros se mostram interessantes por apresentarem baixo custo, alta estabilidade e facilidade de processamento, entretanto, por serem amorfos, possuem baixa mobilidade de cargas.

Uma técnica utilizada para analisar o fluxo de cargas em materiais é a cronoamperometria, que consiste na medida de corrente que passa por um material em função do tempo. Nesta técnica a medida de corrente é feita aplicando-se potenciais em etapas pré-definidas, que podem ser realizadas de três diferentes formas: empregando apenas um pulso de potencial; empregando dois pulsos de potenciais de amplitude pré-definidas; empregando pulsos de potenciais de mesma amplitude, porém de sentido oposto. Em todos os casos, se a amplitude do potencial aplicado em cada etapa for grande o suficiente para que não haja preferência em reações de oxido-redução, nem influência catalítica provocada pelo eletrodo, a transferência de massa do meio para a superfície do eletrodo é controlada pela velocidade de difusão das espécies eletroativas. Na Figura 1.19 estão representados as três formas de cronoamperometria citados<sup>72</sup>.



**Figura 1.19.** Formas dos potenciais aplicados em cronoamperometria e as respectivas respostas de corrente: (a) representa uma cronoamperometria de salto simples de potencial; (b) de salto duplo; e (c) de salto entre potenciais inversos.

## 2    **Objetivos.**

Desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para deposição de filmes finos de polímeros isolantes e também de polímeros condutores, empregando técnicas de *casting*, *dip coating* e *spin coating*.

Desenvolvimento de uma técnica que permite depositar filmes finos de ouro formando eletrodos separados por um canal com espessura da ordem de poucas dezenas de micrometros.

Construção e caracterização, estrutural e elétrica, de dispositivos formados por multicamadas montados a partir de filmes de polímeros isolante, metálicos e de polímeros condutores, pelas técnicas que serão desenvolvidas.

Caracterização individual das propriedades elétricas dos filmes poliméricos que possuem propriedades desejadas no desenvolvimento dos dispositivos.

### 3 Preparação do dispositivo.

O preparo do dispositivo foi realizado em três etapas: deposição do filme isolante, do filme metálico e do filme do polímero ativo, sendo as duas últimas etapas realizadas não necessariamente nesta ordem (Figura 1.18).

Para otimizar o processo de deposição do filme isolante sobre os diferentes tipos de substrato (cristal de quartzo, filme de ITO/PET, de PET sem ITO e placa de latão) foram realizados diversos estudos. Para tanto, foram preparadas soluções dos polímeros isolantes (PS, PMMA, PVC e resina epóxi) em diferentes concentrações. A partir destas soluções foram preparados filmes empregando técnicas de *spin coating*, *casting* e *dip coating*. Tal estudo foi feito em três etapas. Na primeira etapa foram verificadas as condições mínimas de concentração da solução polimérica, sua quantidade e a configuração do equipamento de *spin coating* (Tabela 3.1), necessárias para formação de um filme homogêneo em espessura. Na segunda, variou-se a concentração da solução polimérica (Tabela 3.2), tentando manter a configuração de ajuste do equipamento de *spin coating* na condição de velocidade e aceleração máxima verificada na etapa anterior e, na terceira e última, pela definição do processo tomando-se como base as melhores condições obtidas nas duas etapas anteriores (Tabela 3.3).

#### 3.1 Preparação da solução polimérica para deposição do filme isolante.

##### 3.1.1 Materiais e reagentes:

- Rota-evaporador da Büchi, mod. R110.
- Poli(cloreto de vinila) (PVC) da Aldrich, viscosidade intrínseca de 0,68.
- Poli(metacrilato de metila) (PMMA) de alto e baixo índice de fluidez (MFI = 4,2 e 11,5 g / 10 min a 230 °C / 3,9 kg), Metacril.
- Poliestireno (PS),  $M_w = 160.000 \text{ g mol}^{-1}$  e  $T_g = 100 \text{ °C}$ , da Piramidal Termoplásticos Ltda.
- Resina epóxi da 3M, com secagem de 20 min.
- ITO/PET, película de PET recoberta por um filme de óxido de índio dopado com estanho (ITO-60), da Bekaert.

Para obtenção da solução de PS/THF 1,07 % (m/m), adicionou-se 0,1070 g de PS granulado em um frasco com tampa de rosca, completando a massa para 10,00 g com THF (Tedia). Este frasco foi tampado e deixado sob agitação até dissolução completa do polímero. Uma quantidade de 1,00 g desta solução 1,07 % (m/m) foi acrescida de THF até 10,00 g, formando uma solução 0,1 % (m/m). O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção da solução de PS 0,01 % (m/m). A solução de PS com concentração 11,805 % em massa foi obtida a partir de 1,1805 g de PS acrescido de THF até 10,00 g. Esta última solução foi usada para obtenção da solução de PS com concentração de 5,90 % (m/m) de PS em THF, pelo mesmo procedimento das anteriores diluições.

Tentou-se também fazer a dissolução de PS microporus da Aldrich 1 % (m/m) nas mesmas condições descritas acima, utilizando como solvente o tolueno (PA, Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.), THF e acetona (PA, Merk), como também o PS granulado em acetona (PA, Merk), mas estas tentativas de dissolução não foram bem sucedidas.

Para a segunda etapa da otimização do processo de deposição do filme de PS, fizeram-se soluções de PS em THF com concentrações entre 2 e 10 % em massa. Estas soluções foram obtidas com massas pesadas de 0,2004; 0,3011; 0,3989; 0,5021; 0,5895; 0,7043; 0,8022; 0,8997; 1,0011 g de PS completadas até 10,00 g com THF, em frascos de 15 mL.

Tomou-se como padrão o uso de solução 10 % (m/m) de polímero para deposição dos filmes. Soluções 10 % em massa dos vários polímeros usados foram estocadas após um processo de filtração e concentração de uma solução mais diluída. A filtração de cada solução foi feita a partir de uma solução 5 % (m/m) destes polímeros usando papel Watman 42, para serem então concentradas até 10 % (m/m) em rota-evaporador. A percentagem em massa destas soluções era medida pela secagem de 10 gotas, até o momento da obtenção da concentração desejada. As soluções dos diversos polímeros (PS, PVC, PMMA e epóxi) foram obtidas pela pesagem de aproximadamente 1 g destes materiais, e diluição destes em cerca de 20 mL de solvente, separadamente em frascos com tampa de rosca.

Foram feitas soluções de PMMA, de alto e baixo índice de fluidez, dissolvidos em 1,2-dicloroetano (PA, Merck), PVC dissolvido em THF. Complementar à solução de PS já descrita, obteve-se uma solução de PS purificado por coagulação, por três vezes, em clorofórmio com etanol (PA, Merck), e diluída posteriormente em clorofórmio, com também de PS em tolueno, purificado por extração líquido-líquido com água deionizada em funil de decantação. As soluções de PS purificadas por coagulação e por extração líquido-líquido foram denominadas purificada e

deionizada, respectivamente. Outro filme isolante testado foi o de resina epóxi da 3M com secagem de 20 min. Os componentes em separado (adesivo e endurecedor) da resina foram dissolvidos em THF na proporção de 20% (m/m), filtrados e misturados sobre o cristal de quartzo no momento anterior ao início da rotação da plataforma girante do equipamento de *spin coating*.

### 3.2 **Deposição, tratamento e caracterização do filme isolante.**

Foram testados três métodos para deposição do filme isolante de PS: pelo espalhamento de uma quantidade definida de uma solução polimérica e posterior evaporação do solvente (*casting*), pelo espalhamento através da ação de uma força centrípeta da solução polimérica (*spin coating*), e pela imersão do suporte e escorrimento do excesso da solução polimérica (*dip coating*), Tabela 3.1. Foram estudados os principais parâmetros que podem influenciar a espessura e uniformidade do filme polimérico formado em cada método, Foi adotado como método padrão de deposição do filme polimérico o *spin coating*.

Como última etapa na deposição do filme polimérico foi feito um tratamento da superfície destes filmes. Este tratamento consistiu na exposição de cada substrato recoberto a uma atmosfera saturada do solvente usado na solução polimérica de deposição. Para isto, usou-se uma placa de Petri contendo um suporte de vidro até sua meia altura, na qual era colocado cerca de 20 mL do solvente específico. Esta placa era mantida fechada até se observar a diluição do filme polimérico pelo vapor do solvente, para então levantar sua tampa em cerca de 1 a 2 mm, de modo a permitir que a evaporação do solvente ocorresse de forma bem lentamente.

É importante dizer ainda que a maioria dos testes foram feitos com dispositivos montados usando como base um cristal de quartzo de uma microbalança de cristal de quartzo (MCQ), pois se tinha o intuito de estudar a mudança na reologia do filme ativo no dispositivo montado. Entretanto, com o decorrer dos experimentos, também foram testados suportes de latão polido e filmes de ITO/PET e somente PET sem ITO.

#### 3.2.1 **Equipamentos:**

- Equipamento de *spin coating* da Headway Research Inc., modelo PWM32.
- Estufa a vácuo da Cole-Parmer Instrument Company, modelo 5053-10.
- Bomba de vácuo de duplo estágio da Edwards, mod. E2M2.
- Rugosímetro da Tecncor, modelo Alpha Step 200.

### 3.2.2 Materiais e reagentes:

- Cinco cristais de quartzo (*AT cut*) de 14 x 0,28 mm, recobertos no centro por filmes de ouro com área de 1,13 cm<sup>2</sup> (6 MHz, KVG, Neckarbischofsheim, Germany).
- Três discos de acrílico com 5 mm de espessura e 25 mm de diâmetro, contendo um orifício de 10 mm de diâmetro e 1 mm de profundidade no centro.
- Placa de petri de vidro com 10 cm de diâmetro e suporte de vidro com altura equivalente a meia-altura da placa de petri.

Nos testes realizados para deposição do filme de PS sobre o cristal de quartzo foram utilizados cinco cristais, que eram lavados com THF puro após a análise e anotação da aparência visual dos filmes formados em cada experimento, mostrados na Tabela 3.1. Na maioria dos experimentos foi utilizado o equipamento de *spin coating* para deposição destes filmes, e suas principais configurações estão mostradas na Tabela 3.1. A configuração correspondente ao tempo de permanência na velocidade de rotação final na deposição dos polímeros, definida em cada experimento, foi padronizada como sendo de 30 segundos (devendo ser maior que 20 segundos, pois este foi o tempo a partir do qual não se observou mais variação visual da superfície do filme em rotação).

Na seqüência 8, o procedimento utilizado consistia na adição de 1 gota da solução 0,11% (m/m) sobre o cristal, espalhando-a com um fio metálico de diâmetro da ordem de micrometro e deixando o filme secar ao ar livre. Foram definidos inicialmente que 1 gota possui 0,05 mL (cm<sup>3</sup>) de solução e que esta tem densidade de 0,86 g cm<sup>-3</sup> (igual a do solvente, THF). O cálculo da espessura do filme resultante foi feito sabendo que a densidade do PS seco é 1,008 g cm<sup>-3</sup> e que o cristal possui diâmetro de 14 mm. Deste modo, tem-se:

$$\text{Massa de PS} = 0,86 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,05 \text{ cm}^3 \cdot 0,11\% \text{ m/m} = 4,7 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\text{Espessura do PS} = \text{m/área.densidade} \rightarrow l = m / \pi \cdot r^2 \cdot d$$

$$l = 5,5 \times 10^{-5} / (3,14 \cdot (0,70)^2 \cdot 1,008) = 3,5 \times 10^{-5} \text{ cm} = 0,30 \text{ } \mu\text{m}$$

O 9º experimento foi realizado da mesma forma que a 8º, modificando-se apenas a concentração da solução de PS usada para uma concentração 10 vezes menor, 0,01% (m/m). A espessura do filme calculada, neste caso, é de 30 nm.

**Tabela 3.1. Experimentos e condições usadas para desenvolvimento e aprimoramento da técnica de deposição de filme fino de PS a partir de soluções de PS em THF sobre o ouro do cristal de quartzo.**

Seqüência	Velocidade (rpm)	Aceleração (rps <sup>2</sup> )	Quantidade	Solução (m/m)
1 <sup>a</sup>	700 a 2100	250	5 gotas	1,1%
2 <sup>a</sup>	2100	500 a 1500	5 gotas	1,1%
3 <sup>a</sup>	700 a 2100	250	1 a 6 gotas	1,1%
4 <sup>a</sup>	100 a 4000	100	1 gota	1,1%
5 <sup>a</sup>	700 a 2100	250	5 gotas descentralizadas	1,1%
6 <sup>a</sup>	100	100	5 gotas	0,11, 1,1 e 11,8%
7 <sup>a</sup>	1000	250	2 gotas central e superfície	1,1%
8 <sup>a</sup>	0	0	1 gota *	0,11%
9 <sup>a</sup>	0	0	1 gota *	0,01%
10 <sup>a</sup>	0	0	Imersão *	1,1%
11 <sup>a</sup>	500 a 3000	1000	1 gota	11,8%
12 <sup>a</sup>	1000	1000 a 2000	1 gota	11,8%
13 <sup>a</sup>	2500 a 3500	100 a 1500	5 gotas	11,8%
14 <sup>a</sup>	2500 a 3500	100 a 1500	5 gotas	5,9%
15 <sup>a</sup>	2000 a 4000	200	5 gotas	0,01, 0,11, 1,1 e 11,8%
16 <sup>a</sup>	4000	2500	5 gotas	2 a 9%
17 <sup>a</sup>	4000 e 1000	750 e 500	5 gotas	8 e 6%
18 <sup>a</sup>	2000 a 1000	2500	5 gotas	7%
19 <sup>a</sup>	1000 a 4000	2000	5 gotas	10%
20 <sup>a</sup>	4000	2000	5 gotas em ambiente fechado	10%

\* Os experimentos 8, 9 e 10 foram feitos sem o uso do equipamento de *spin coating*.

O 10º experimento foi realizado pela imersão e retirada de um cristal em solução de PS/THF 1,1% (m/m) com posterior escorrimento do excesso e secagem da solução aderida.

Uma segunda seqüência de experimentos de deposição de filme polimérico isolante por *spin coating* foi realizada dando-se prioridade à variação da concentração das soluções de PS. Com base nos resultados obtidos através dos experimentos mostrados na Tabela 3.1, foram definidos os parâmetros máximos e mínimos de velocidade e aceleração, para os quais os filmes depositados apresentam características homogêneas em relação a espessura e rugosidade visual da superfície.

Estes parâmetros de configuração foram usados na segunda etapa do processo de otimização da deposição do filme polimérico isolante, mostrados na Tabela 3.2. Esta segunda etapa consistiu na variação da concentração polimérica usada na deposição para definir os limites máximos e mínimos que poderiam ser usados também para esta solução.

**Tabela 3.2. Condições de velocidade e aceleração usadas para deposição dos filmes isolantes de PS a partir de soluções de PS de diversas concentrações.**

Velocidade (rpm)	Aceleração (rpm/s)	Conc. da sol. (% m/m)
4000	2500	2
4000	2500	3
4000	2500	4
4000	2500	5
4000	2500	6
4000	2500	7
4000	2500	8
4000	2500	9
4000	2000	8
4000	1000	7
4000	500	6
2000	2500	7
1000	2500	7

Para otimização e definição do processo de deposição, dados de espessura, medidos com o rugosímetro para alguns filmes depositados em câmara fechada foram usados num Planejamento Fatorial relacionando a aceleração e a velocidade com a espessura do filme depositado por *spin coating*. O processo de fechamento da câmara de deposição consistiu na vedação desta com uma cúpula de plástico contendo um orifício no centro para adição da solução polimérica. Este orifício pode ser aberto no momento da adição da solução e fechado durante o processo de espalhamento desta. Os valores de velocidade e aceleração usados nesta terceira etapa de otimização foram escolhidos por estarem próximos aos limites de obtenção de filmes homogêneos, tanto em espessura quanto de superfície, e são mostrados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3. Condições empregadas para análise fatorial da velocidade e aceleração do equipamento de *spin coating* na obtenção de filmes de PS a partir de solução com 10 % (m/m) em THF.**

Velocidade (rpm)	Aceleração (rps <sup>2</sup> )	Espessura medida do filme de poliestireno sobre o cristal (μm)
1000 (+1)	8,4 (+1)	5,0
1000 (+1)	33,3 (-1)	4,0
3000 (-1)	8,4 (+1)	3,0
3000 (-1)	33,3 (-1)	1,5

Também utilizando valores de espessuras medidos com o rugosímetro, construiu-se um gráfico relacionando-se a espessura em função da aceleração e velocidade de rotação do *spin coating*, Figura 4.1.

Após a realização e análise conjunta dos experimentos usados para otimização do processo de deposição do filme polimérico isolante, foi adotado o uso de uma solução de PS/THF 10% (m/m), realizando o espalhamento por *spin coating* em ambiente fechado e sob as seguintes condições, que foram tomadas como padrão para posteriores deposições de filmes isolantes:

Com o cristal de quartzo fixo pelo vácuo do equipamento de *spin coating*, procedeu-se à deposição do filme de PS conforme o seguinte método:

1 – Limpeza do cristal por três vezes com algodão embebido em THF (o cristal era reutilizado entre as tentativas de montagem do dispositivo).

2 – Prendeu-se o cristal pelo vácuo no centro da plataforma rotatória do equipamento de *spin coating* ajustado para funcionar em 4 etapas: (a) girar a 3500 rpm por 30 s com aceleração de 16,67 rps<sup>2</sup>; (b) reduzir a velocidade a 10 rpm por 20 s com desaceleração de 16,67 rps<sup>2</sup>; (c) re-acelerar a 16,67 rps<sup>2</sup> até 1000 rpm ou 4000 rpm e manter por 20 s para então parar, etapa (d), também com desaceleração de 16,67 rps<sup>2</sup>.

3 – Na etapa de lavagem (a), adicionou-se sob o cristal girante 10 gotas de THF para que seu espalhamento limpe e retire resíduos de poeira aderidos na superfície do mesmo. Após a lavagem, o cristal deve permanecer girando por mais 10 s, para a secagem da superfície.

4 – Na etapa de adição da solução polimérica (b), adicionou-se cerca de 15 gotas de solução de PS/THF 10 % (m/m). Fechou-se a câmara contendo a plataforma girante do equipamento de *spin coating* com uma tampa de Teflon, impedindo a troca de gases com o ambiente externo.

5 – A etapa (c) promoveu o espalhamento homogêneo da solução de PS.

Para minimizar a aparente rugosidade na superfície do filme polimérico, este foi mantido em atmosfera saturada de solvente THF por 2 h, para então ser lentamente seco por 1 h, conforme procedimento já descrito, pág. 29.

Após o tratamento da superfície do PS, os cristais de quartzo foram fixados sobre discos de acrílico, secando-se o filme depositado sobre o cristal preso ao disco de acrílico em forno a vácuo a uma temperatura de 100 °C por 2 h, com pressão relativa de 10<sup>-1</sup> atm.

Os filmes isolantes de PS purificado e deionizado, como também os de PVC e PMMA, foram depositados seguindo o procedimento padrão, sendo os de PMMA de baixo índice de fluidez depositado sob velocidades de rotação, etapa (c), entre 1000 e 4000 rpm e em câmara aberta.

### 3.3 *Deposição e caracterização do filme ativo*

Como filme ativo, foram depositados dois polímeros condutores, a PANi BE, que se encontra num estado isolante; e, o PEDOT/PSS, um polímero condutor da Bayer, que se encontra no estado dopado (condutor) e é comercializado como Baytron P ®.

O tempo de rotação da plataforma giratória do equipamento de *spin coating* para deposição dos filmes condutores foi de 20 segundos.

#### 3.3.1 **Materiais e reagentes:**

- Equipamento de *spin coating* da Headway Research Inc., modelo PWM32.
- Centrífuga Berse, modelo 208.
- Microscópio de Força Atômica (AFM) Topometrix, modelo MTX-2000.
- Pani (HCl) sintetizada no laboratório <sup>11</sup>.
- POAni sintetizada no laboratório.
- Baytron P® da Bayer [PEDOT/PSS – poli(etileno dioxitiofeno) dopado com poli(sulfonato de estireno)].
- Microscópio JEOL JSM-6340F com emissão de campo.
- Microscópio óptico Olympus com aumento de até 500 vezes acoplado a câmera fotográfica.
- Câmera digital CCD (charge-coupled device) com lentes para aumento de até 150 vezes.

A PANi BE foi obtida neutralizando-se 2,23 g de PANi (HCl) com condutividade de  $2,4 \text{ S cm}^{-1}$  com 3 mL de solução de amônia 24 % m/m (Merck) em um béquer de 250 mL contendo 50 mL de água deionizada. Esta mistura foi deixada fechada e sob agitação por 24 h, para então ser filtrada em funil de Büchner com papel de filtro comum. O material retido no funil foi lavado com água destilada até se observar a passagem de um líquido incolor e não espumante, pela eliminação do  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e excesso de amônia mais resíduos da PANi (HCl), para então ser lavado com 5 porções de 50 mL de água deionizada e ser seco sob vácuo por 24 h a temperatura ambiente.

A Pani BE seca mais 20 mL de n-dimetil pirrolidona (NMP), Vetec Ltda., foi agitada por 1 h, para então ser deixada por mais 1 h em um banho de ultra-som e novamente ser deixada sob agitação por mais 12 h. A solução obtida foi centrifugada a 6000 rpm por 20 min e o sobrenadante, que apresentou concentração de 1,7 % (m/m) – determinada pela massa restante após secagem de uma alíquota pesada de solução –, foi armazenado para uso na deposição dos filmes.

Para deposição do filme de PANi BE, o suporte de acrílico com o cristal de quartzo já contendo o filme de PS tratado, com rugosidade minimizada e seco, foi colado com fita adesiva de dupla face no centro da plataforma girante do equipamento de *spin coating*. Ajustou-se o equipamento de *spin coating* para funcionar em 3 etapas, otimizadas pela análise visual de filmes de PANi BE previamente depositados para teste: (a) girar a 3500 rpm por 20 s com aceleração de  $16,7 \text{ rps}^2$ ; (b) desacelerar a  $16,7 \text{ rps}^2$  até 1000 rpm e manter por 60 s; e (c) parar com desaceleração de  $16,7 \text{ rps}^2$ .

Na etapa (a), e após a estabilização da velocidade de rotação de *spin coating* (3,5 s), adiciona-se uma gota da solução de PANi BE/NMP no centro do cristal, que se espalha rapidamente. A etapa (b) atua impedindo que o excesso da solução de PANi BE/NMP retorne, ou aglomere, na superfície central do cristal, pois nesta etapa encosta-se a ponta de um papel absorvente nas bordas do cristal com o excesso de solução polimérica, removendo-o. O cristal com PANi BE depositada é seco em estufa a vácuo por 24 h a  $120^\circ \text{ C}$  com pressão relativa de  $10^{-1} \text{ atm}$ <sup>45</sup>.

Depositou-se um filme de PANi BE sobre uma folha de mica, recém partida e com 2 x 2 cm, pelo mesmo método descrito acima. Este filme foi caracterizado por microscopia de força atômica em uma região contendo uma ranhura feita por um palito de madeira embebido em NMP.

Obtiveram-se microscopias ópticas dos dispositivos montados com um microscópio óptico com aumento de 300 vezes e com o auxílio de uma câmera digital com aumento de 150 vezes.

Foram também montados dispositivos pela deposição de PoAni pelo método de *spin coating* nas mesmas condições empregadas para preparação do filme de PANi BE e de PEDOT/PSS por *casting*. Estes filmes não tiveram sua espessura medida e foram secos também em estufa a vácuo por 24 h a 120° C.

### 3.4 Deposição do filme de ouro

#### 3.4.1 Materiais e reagentes:

- Microscópio de força atômica (AFM), Topometrix T2000 com ponteira Sharp Microlever tipo D.
- Evaporador a vácuo da Büchi, mod. R110.
- Máscara construída de latão com 15 x 8 x 0,3 cm, conforme Figura 3.1.
- Fios de cobre não encapados com 20 e 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e comprimentos superiores a 2 cm.
- Fios de ouro com 100 mg da Aldrich (99.99 % pureza).
- Parafuso com passo de rosca de 1 mm, e com 6 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento.
- Linha fina de costura (10 ou inferior).
- Agulhas de aço com 5 cm de comprimento e 1 mm de diâmetro.
- Filme transparente de PET com 0,2 mm de espessura.

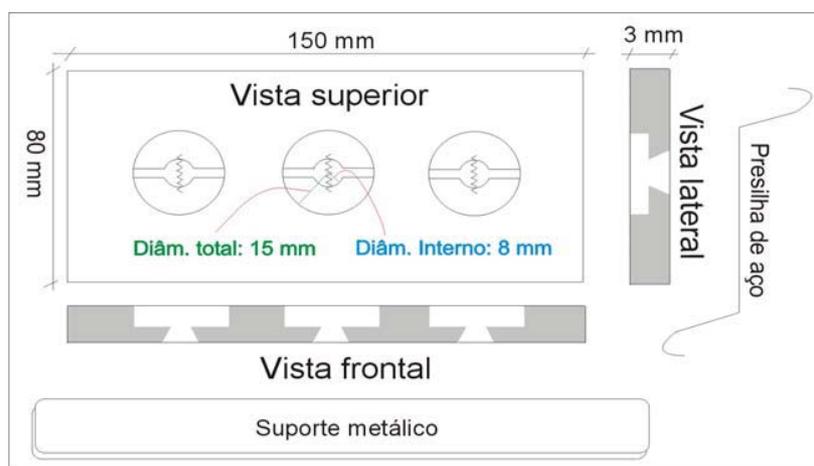
Para deposição do filme de ouro foi construída uma máscara de latão, na qual foram colados filamentos de cobre com 20 ou 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro retilíneos, ou dobrados em zig-zag. Estes filamentos foram colados no centro dos círculos perfurados conforme Figura 3.1.

Pra dobrar os fios em zig-zag, estes foram estendidos ao longo do parafuso e, com uma linha fina sendo enrolada nas canaletas da rosca, foi empurrado até o fundo das mesmas. A linha foi então retirada cuidadosamente e o filamento já moldado em zig-zag tornado plano manualmente com a ajuda de agulhas.

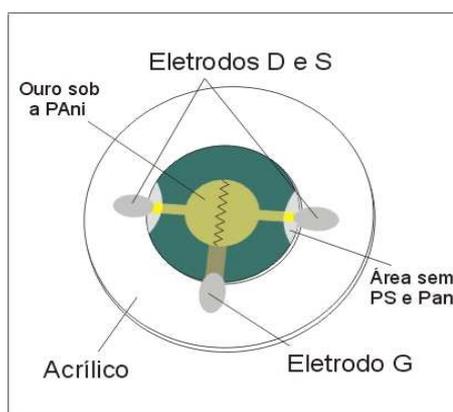
Fixaram-se os três suportes de acrílico contendo os cristais de quartzo, com PANi BE depositada sobre o filme de PS, na máscara de latão, usando o suporte metálico e a presilha, ver Figura 3.1, para então serem levados ao equipamento de evaporação de ouro a vácuo. Neste

equipamento a máscara foi posta perpendicularmente, e a 9 cm do filamento de tungstênio enrolado com 250 mg de fio de ouro.

A evaporação foi feita após obtenção de uma pressão relativa de cerca de  $5 \times 10^{-4}$  atm, e de forma lenta, perdurando por 2 min até a completa evaporação do ouro no filamento. Após a deposição do ouro retirou-se parte da camada de poliestireno da ponta do eletrodo G com algodão e THF, para então se pintar com cola prata os eletrodos S, D e G, formando os contatos para testes elétricos, ver Figura 3.2.



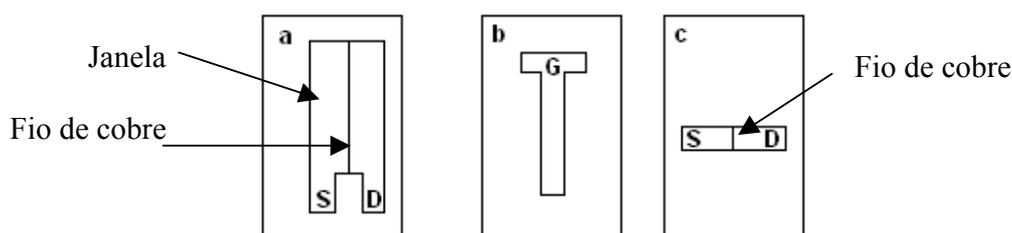
**Figura 3.1.** Máscara de latão com suporte metálico e presilha que firmam os cristais nos orifícios da máscara.



**Figura 3.2.** Transistor orgânico montado sobre o suporte de acrílico. Em destaque, os contatos de prata dos eletrodos dreno (D), fonte (S) e porta (G), a região onde foram retirados os filmes de PANi BE e PS e o suporte de acrílico. O zig-zag central indica o canal entre os eletrodos S e D, e não é facilmente visível a olho nu por possuir cerca de  $25 \mu\text{m}$ .

Outras máscaras com janelas de diversos formatos foram usadas na deposição dos eletrodos de ouro. Estas máscaras foram montadas recortando filmes de PET conforme formatos mostrados na Figura 3.3. A janela mostrada na máscara da Figura 3.3-a possui maior área e da máscara da Figura 3.3-c menor área.

Os polímeros isolantes usados para construção dos dispositivos com estas máscaras foram o PS e o PMMA, e o polímero condutor a PAni BE, PoAni e PEDOT/PSS.



**Figura 3.3. Representações de máscaras feitas com os filmes de PET de 0,2 mm. O risco central vertical separando as janelas dos eletrodos S e D representa o fio de cobre de 20  $\mu\text{m}$  em a e c.**

Utilizando-se como substrato uma película de ITO/PET, construíram-se dispositivos com a mesma constituição em camadas que os descritos para o cristal de quartzo, variando, entretanto, as formas dos eletrodos S e D, como também do G, quando este não se constituía do filme de ITO.

A máscara mostrada na Figura 3.3-a foi usada para deposição dos eletrodos S e D sobre o ITO/PET já recoberto por um filme polimérico isolante. A Figura 3.3-b para deposição de um eletrodo G sobre uma folha de PET sem ITO, sendo o material condutor da faixa central do substrato retirado com água régia. As regiões laterais com ITO foram usadas para contato dos eletrodos S e D. Sobre o PET com o eletrodo G de ouro foram depositados os filmes poliméricos isolantes, sendo a máscara da Figura 3.3-c usada para deposição dos eletrodos S e D sobre este filme isolante.

Também foram feitos dois dispositivos sobre ITO/PET com canais de 1  $\mu\text{m}$ . Estes canais foram produzidos fazendo uma ponteira grossa do equipamento de AFM passar, com grande aplicação de força, por várias vezes sobre a mesma região, visando remover o ouro sobre o filme de PMMA depositado no ITO/PET. O filme de ouro foi depositado com o uso da máscara similar à máscara “c”, formada, entretanto, por um orifício retangular com largura de 1 mm. A espessura do

canal produzido por raspagem foi medida com microscópio óptico dotado de lente com escala graduada de 1,25  $\mu\text{m}$ .

Foram também construídos dispositivos com o filme isolante de PS e epóxi sobre uma placa de latão polido. As condições de deposição e secagem dos filmes de PS, epóxi e PANi BE para estes dispositivos foram as mesmas usadas para o dispositivo sobre o cristal de quartzo, já descritas.

### 3.5 Testes elétricos

#### 3.5.1 Equipamentos e materiais:

- Potenciostato +/- 20 V (montado no LISI).
- Fonte de tensão de +/- 20 V e 5 A (montada no LISI).
- Fonte de potencial DC 0 a 450 V, com corrente máxima de 20 mA (montada no LISI).
- Dois multímetros interfaceados da Hewlett Packard, modelo 34401 A.
- Computador CPU M/B 486 EXP 8449 portador de uma placa AD-GPIB/TNT.

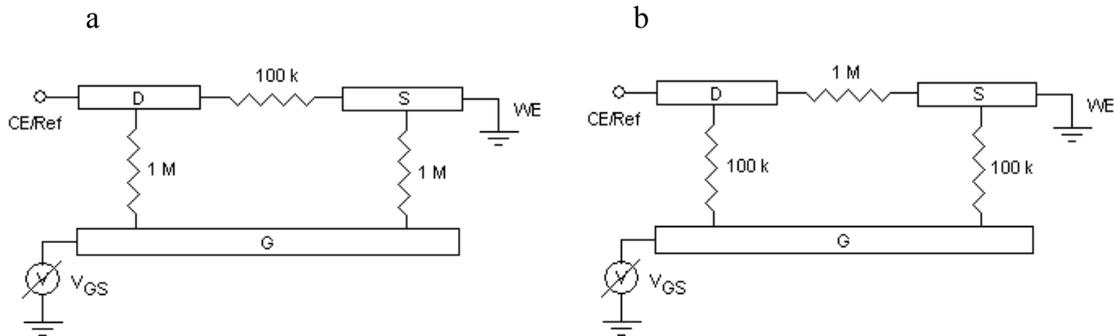
Para os testes elétricos foi inicialmente usado um potenciostato que permite a aplicação e monitoramento de potenciais e correntes entre +/- 20 V e 1  $\mu$ A, respectivamente. Além disto, foi utilizada uma fonte de tensão contínua com capacidade de aplicação de potenciais de +/- 20 V em  $V_{GS}$ .

Os dispositivos completamente montados, ou seja, com o filme isolante, os eletrodos de ouro e a PANi BE já seca, denominados dispositivos completos, foram inicialmente testados pelo método com que se testa FET inorgânicos: com relação ao eletrodo S, aplica-se um potencial constante em D, variando-se o campo elétrico na interface porta/isolante pelo potencial em G. Posteriormente, foi adotado o teste padrão, comumente realizado na literatura para OFET: com relação ao S, aplica-se um potencial constante em G, variando-se o potencial em D. Denominarei como dispositivos simples as montagens sem o polímero condutor.

Inicialmente, foi realizado o teste padrão em dispositivos com PANi BE, como também com diferentes níveis de dopagem da Pani, para os quais, os dispositivos eram deixados em um ambiente contendo HCl em equilíbrio com uma solução aquosa 1 mol L<sup>-1</sup> deste ácido por 10, 20, 30, 40, 50 s e 1 h. A desdopagem da PANi foi feita mantendo-se os dispositivos em ambiente com amônia em equilíbrio com uma solução aquosa saturada desta por 2 h, para então se deixá-los em ambiente ventilado por mais 12 h.

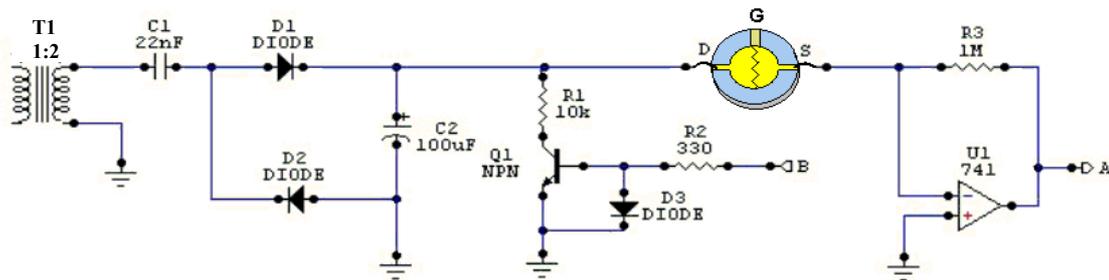
Também foi realizado o teste padrão em dispositivos simples com filme isolante de PS de 0,8 a 20  $\mu$ m de espessura, PVC com 2 e 5  $\mu$ m, PMMA com 1,2 e 1,8  $\mu$ m e dispositivos de PMMA com as mesmas espessuras. O mesmo teste padrão foi feito em circuitos montados com resistores ôhmicos de 1 M $\Omega$  e 100 k $\Omega$  simulando os materiais que separam os eletrodos S, D e G. Duas

montagens foram feitas, uma com a resistência maior entre D e S, Figura 3.4-a, referente ao dispositivo, e outra com resistência menor entre D e S, referente ao dispositivo contendo Pani BE no canal entre D e S, Figura 3.4-b.



**Figura 3.4.** Montagens simulando o dispositivo com Pani BE (a) e sem Pani BE (b). CE/Ref refere-se ao terminal ligado ao eletrodo de controle curto-circuitado com o Referência, WE ligado ao eletrodo de trabalho e  $V_{GS}$  corresponde a fonte de alimentação que aplica o potencial no eletrodo G do dispositivo.

Para os testes do dispositivo e dos dispositivos simples sob altas diferenças de potencial entre G e D *versus* S, foi construída uma fonte de potencial crescente exponencialmente entre 4 e 250 V, também com sensibilidade de corrente de  $1 \mu\text{A}$ , Figura 3.5. Além disto foi usada uma outra fonte também construída no LISI (Laboratório de Interface e Sistemas Imersos do Instituto de Física da Unicamp), com capacidade de aplicar uma diferença de potencial DC entre 0 e 450 V.



**Figura 3.5.** Fonte de alta tensão alimentada pela rede de 110 ou 220 V para aplicação de  $V_{DS}$  e monitoramento de  $I_{DS}$  a partir do sinal de saída em A, que corresponde a  $1 \text{ V} / \mu\text{A}$ . B entra de um sinal de onda quadrada com frequência estabelecida de modo a limitar o crescimento de  $I_{DS}$  pelo chaveamento com o transistor Q1. As saídas D e S são conectadas aos terminais dreno e fonte do dispositivo.

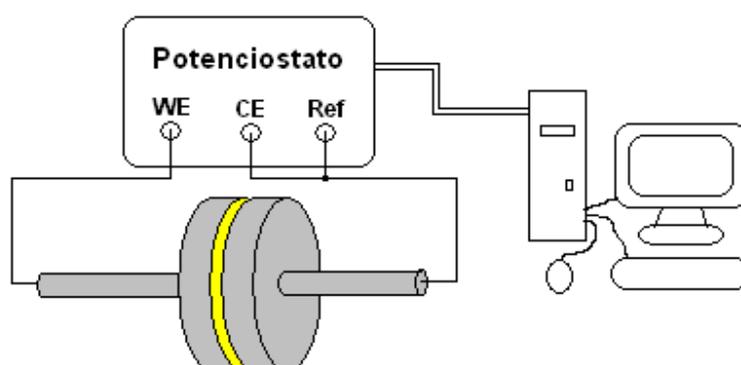
Posteriormente, foram feitas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Cronoamperometria em filmes de PS depositados a partir de solução 10 % em THF, clorofórmio e PS purificado e deionizado, além de PVC e, PMMA de alto e baixo índice de fluidez. Estes filmes isolantes foram depositados, tratados e secos sobre eletrodos bloqueantes de aço polido com  $1 \text{ cm}^2$  pelos mesmos procedimentos descritos anteriormente na deposição do PS. A análise foi feita num potenciostato da Autolab, mod. PGSTAT12, com software fornecido pelo fabricante. As análises eletroquímicas não serão discutidas por não apresentarem resultados coerentes.

### 3.6 Cronoamperometria

#### 3.6.1 Equipamentos e materiais:

- Eletrodos bloqueantes de aço polido.
- Potenciostato Autolab PGSTAT10.

Foram depositados filmes poliméricos de PS, PS re-coagulado, PS deionizado, PVC e PMMA de alto e baixo índice de fluidez sobre eletrodos de aço polido. Estes filmes foram depositados pelo método padrão de deposição por *spin coating*. Eletrodos de aço polido sem filme polimérico foram prensados contra os eletrodos contendo os filmes, formando “sanduíches” com cada um dos filmes poliméricos entre eletrodos de aço, Figura 3.6.



**Figura 3.6.** “Sanduíche” dos eletrodos bloqueantes de aço polido contendo um filme polimérico no meio. Esta montagem foi usada para medidas de cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. WE (work electrode), CE (control electrode) e Ref (eletrodo de referência).

O teste amperométrico foi feito após a estabilização da corrente. Inicialmente promoveu-se um curto-circuito por 300 s dos eletrodos de aço entre o filme polimérico, para então se aplicar 10 pulsos de +5 e -5 V, alternadamente e com duração de 30 s entre estes mesmos eletrodos.

Dois outros tipos de testes foram feitos promovendo-se o curto-circuito do “sanduíche” por 300 segundos, para então se aplicar uma diferença de potencial de -10 V por mais 300 s. Inicialmente realizou-se este experimento coletando dados de corrente e tempo em intervalos de 0,1 s e, num segundo experimento, realizou-se o mesmo procedimento, porém coletando os dados em intervalos de 1 s.

Em todos os casos, um filme polimérico recém depositado e seco era testado, tendo estes, espessuras de 1 e 5  $\mu\text{m}$  para o PS depositado a partir de solução de PS em THF, 1,2  $\mu\text{m}$  para PS a partir de solução em tolueno e 1,4  $\mu\text{m}$  de PMMA de baixo índice de fluidez.

## 4 Resultados e discussão

É interessante dizer que o projeto inicial, e boa parte do trabalho, foram realizados visando o uso de um cristal de quartzo como substrato do dispositivo. Isto se deveu a intenção primeira em usar uma MCQ para estudar as variações na reologia do filme polimérico ativo, que poderia ser causada pela mudança na rigidez das ligações entre os monômeros do polímero condutor, durante o processo de dopagem. Entretanto, as primeiras etapas de construção do dispositivo mostraram-se suficientemente complexas, e a medida utilizando-se a MCQ foi considerada descomedida.

### 4.1 Dissolução do PS em THF.

Tentou-se dissolver o PS (Aldrich) em solventes com crescentes parâmetros de solubilidade<sup>j,73</sup>, tais como tolueno, THF e acetona. Entretanto, notou-se apenas uma dissolução parcial do polímero com formação de uma suspensão branca. Os parâmetros de solubilidade destes compostos são<sup>76</sup>: para o PS 18,6 (MJ/m<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, para o tolueno 18,2 (MJ/m<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, para o tetrahidrofurano (THF) 19,1 (MJ/m<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> e para a acetona 20,1 (MJ/m<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Em vista desta dificuldade resolveu-se utilizar outro PS, sendo escolhido o PS granulado da Piramidal Termoplásticos Ltda., com Mw de 160.000 g/mol e Tg = 100° C.

A dissolução do PS em THF foi rápida, cerca de 6 horas para a solução de maior concentração, a de 11,8% em massa, e numa segunda etapa também foi feita à dissolução do PS em tolueno 10% em massa, sendo necessário para isto uma agitação de 12 horas. Em todos os casos as soluções apresentaram-se límpidas, permitindo a obtenção de soluções de PS/THF com concentração entre 2 e 10% em massa para a realização dos testes sistemáticos de deposição em condições de máxima velocidade e aceleração no processo de *spin coating*.

---

<sup>j</sup> A dissolução de um polímero ocorre pela diminuição da energia livre do sistema, o que implica na necessidade de uma boa interação entre polímero-solvente. O parâmetro de solubilidade corresponde à densidade da energia coesiva entre polímero-polímero ou entre solvente-solvente, conceituado como sendo a energia gasta para separação infinita das moléculas constituintes de um destes, e que pode ser dada em (10<sup>6</sup> J/m<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Quando o parâmetro de solubilidade do polímero é próximo ao do solvente, a entalpia de dissolução pode, caso seja positiva, ser vencida pela entropia da dissolução<sup>73</sup>.

## 4.2 Filmes isolantes

Foi usado inicialmente para deposição do filme isolante do transistor orgânico o poliestireno (PS), pois este polímero é usado como dielétrico em capacitores cerâmicos, e apresenta uma constante dielétrica baixa (2,4), como também uma alta resistividade elétrica (maior que  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ). A constante dielétrica  $k$  (também denominada *permissividade relativa*  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ ) é função da polarizabilidade de um material, pela contribuição eletrônica e iônica. A polarizabilidade eletrônica é determinada pela redistribuição induzida dos elétrons por um campo elétrico, gerando momentos de dipolo elétrico no material. Um grande aumento de  $k$ , entretanto, pode ocorrer via polarizabilidade iônica, causada pelo deslocamento de íons presentes no material em função de um campo elétrico <sup>74</sup>.

Um dos efeitos indesejados, e que pode ser causado pelo uso de um material dielétrico com valor de  $k$  alto, é um atraso na condução de pulsos de corrente pelo efeito RC das interconexões nos terminais dos componentes formadores do circuito integrado. Isto porque é sabido que circuitos RC atrasam a fase de um sinal elétrico. Entretanto, em princípio, um valor de  $k$  menor que 4,2 é suficiente para tornar o uso do material isolante interessante em dispositivos para processadores eletrônicos <sup>75</sup>.

Outro efeito indesejado e mais relevante para este trabalho, relativo à constante dielétrica  $k$  de um material usado como isolante, é que esta característica atua atenuando o campo elétrico que atravessa este material pela formação de um filme isolante com cargas opostas a do material formador do campo elétrico. No caso do PS, o valor do campo elétrico passa a ser dividido por 2,4 e pelo valor da espessura <sup>37</sup>.

A Tabela 4.1 mostra as características elétricas do PS, PVC e o PMMA.

**Tabela 4.1. Características elétricas dos polímeros utilizados para deposição do filme isolante na montagem do dispositivo <sup>76</sup>.**

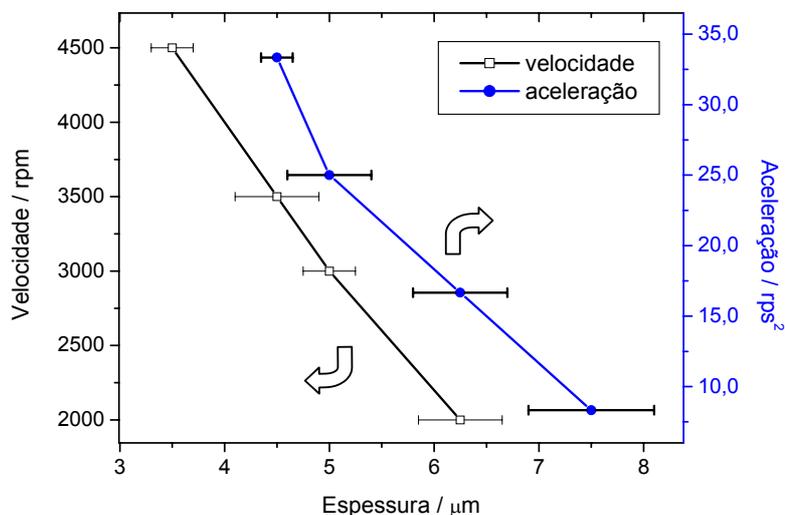
Propriedades	PS	PVC	PMMA
Cte. dielétrica	2,4	3,2	3,4
Resistividade	$> 10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{14}$

A deposição do filme de PS, feita pela secagem ao ar livre de uma gota espalhada manualmente na superfície do cristal (*casting*) gerou a formação de um filme visivelmente irregular em espessura. A deposição por *dip coating* gerou filmes visivelmente muito espessos e utilizando-se de soluções mais diluídas, houve formação de filmes com aglomeração de PS.

Ainda observando-se visualmente os filmes formados, vários testes foram realizados com a técnica de *spin coating*, permitindo estabelecer algumas regras no desenvolvimento de um método para deposição do filme isolante. Observou-se que, para os filmes com espessura homogênea, e depositados com soluções de PS 1,1% (m/m), a velocidade de rotação não pode ultrapassar 100 rpm. Já os filmes depositados com solução de PS 11,8 % (m/m) e em velocidades de 100 e 500 rpm tiveram espessuras homogêneas e superfície rugosa.

Com relação à concentração das soluções poliméricas, e ainda fazendo-se observações visuais da homogeneidade superficial dos filmes depositados, verificou-se que para soluções com 9 % (m/m) de PS em THF a velocidade e aceleração máximas que podem ser usadas são 4000 rpm e 2500 rpm/s, respectivamente; para 8 %, 4000 rpm e 2000 rpm/s; para 7 %, 4000 rpm e 1000 rpm/s; e, para 6 % (m/m), 4000 rpm e 500 rpm/s, respectivamente. Se for mantida uma aceleração fixa de 2500 rpm/s, a solução de PS 7 % (m/m) só gera filmes homogêneos em espessura se a velocidade for inferior a 1000 rpm. Isto mostrou que, uma maior velocidade e aceleração para o funcionamento do *spin coating*, exige a utilização de soluções com maior concentração polimérica (maior viscosidade). Outra observação foi que, se for usada uma alta aceleração e baixa velocidade, o filme formado terá uma borda muito espessa.

Para experimentos de deposição do filme isolante, realizados em câmara aberta (Tabela 3.1), o gráfico feito relacionando-se espessuras medidas com a velocidade e aceleração do equipamento de *spin coating*, Figura 4.1, mostrou que a espessura não decresce linearmente com a intensificação destas condições, mas sim, tende a se estabilizar em valores próximos a 3  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.1.** Curvas que relacionam a espessura dos filmes de PS depositados em câmara aberta para velocidades entre 2000 e 5000 rpm com aceleração fixa de 16,7 rps<sup>2</sup>, e para acelerações entre 8,3 e 50 rps<sup>2</sup> com velocidade final de 2000 rpm.

Uma espessura igual ou inferior a 1 μm é necessária para se ter dispositivos eletrônicos que atuam como transistores funcionando de forma a intensificar o sinal elétrico <sup>47</sup>. Para isto fez-se uma modificação na câmara de deposição do equipamento de *spin coating*, de forma a impedir a evaporação rápida do solvente usado na solução polimérica. Esta modificação permitiu manter por mais tempo a solução num estado que possibilitasse o escoamento da mesma através da ação da aceleração centrípeta.

A modificação feita na câmara de deposição consistiu no vedamento dos orifícios da câmara do equipamento de *spin coating* e utilização de uma campânula de plástico com um orifício no centro, para adição das soluções poliméricas. Assim, os experimentos feitos com a câmara contendo esta campânula foram denominados de deposição em câmara fechada. Posteriormente, uma quantidade de solvente foi adicionada nas canaletas da plataforma rotatória e, logo após, também em uma barca de alumínio ao redor da plataforma. No processo de rotação, o solvente das canaletas é espalhado e, juntamente com o solvente evaporado da barca de alumínio, torna o ar dentro da câmara concentrado em solvente, o que aumenta o tempo necessário para secagem do filme em formação. Isto permitiu a obtenção de filmes homogêneos com 2,4 e 1,3 μm quando

depositados em câmara fechada com THF nas canaletas e 0,8  $\mu\text{m}$  de espessura em câmara fechada com THF também na barca lateral. Para os filmes depositados a partir de soluções feitas usando-se solventes menos voláteis, tais como tolueno e 1,2-dicloroetano, não foi necessário a adição de solvente nas canaletas e/ou barca de alumínio, somente o uso da campânula para obtenção de filmes com espessuras de cerca de 1  $\mu\text{m}$ .

Com as medidas de espessura, obtidas com o rugosímetro, de filmes depositados em câmara fechada, Tabela 3.3, fez-se um Planejamento Fatorial relacionando a espessura com as variações de velocidade e aceleração do equipamento de *spin coating*. O fator de influência da aceleração de 4,0 é pouco menor que o da velocidade de 4,5, destacando-se o sinergismo entre estas duas condições experimentais, que é de 3,2. Deste modo, definiu-se a utilização de uma velocidade e uma aceleração máximas que mantivessem a formação de um filme de superfície homogênea. No caso das soluções poliméricas, a utilização de soluções com concentração 10 % em massa permitiram configurar o equipamento de *spin coating* de forma a promover a deposição dos filmes isolantes a velocidade e aceleração máximas de 4000 rpm de 16,7  $\text{rp}^2$ , respectivamente.

Os filmes de PS com espessuras próximas a 1  $\mu\text{m}$  não apresentaram bom isolamento elétrico. Supondo-se que isto se devesse a impurezas e aditivos presentes na matriz polimérica, como anti-oxidantes e vestígios de catalisador, optou-se por fazer a purificação do polímero de duas formas: pela retirada de substâncias polares através da extração líquido-líquido com o PS dissolvido em tolueno e usando água deionizada como segunda fase; e, pela re-coagulação do PS em clorofórmio/etanol.

Um problema bastante comum com a utilização de filmes de PS de 1  $\mu\text{m}$  é a ocorrência de curtos-circuitos após a deposição dos eletrodos S e D. Na tentativa de descobrir as causas deste problema, realizaram-se análises de superfície por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura de superfície e de fratura (SEM – *scanning electronic microscopy*). Estas análises serão mais bem discutidas posteriormente, mas, adiantando, a MO mostrou a necessidade de filtração das soluções poliméricas, e que sua deposição deve ser feita em ambiente protegido de poeira. Assim, relacionou-se a ocorrência de curtos-circuitos entre o ouro depositado por evaporação a vácuo e o ouro do cristal com a presença de defeitos visíveis na superfície do filme.

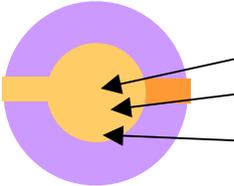
Paralelamente à deposição dos filmes de PS purificados, também foram depositados filmes de PVC e PMMA, usando como solventes o clorofórmio para o PVC e o 1,2-dicloroetano para o PMMA, pois estes polímeros também apresentam boas características dielétricas, ver Tabela 4.1.

#### 4.3 Caracterização dos filmes isolantes depositados.

A espessura e a rugosidade do filme de PS foram medidas no centro e bordas do eletrodo de ouro do cristal com o uso de um rugosímetro. As medidas mostradas na Tabela 4.2 indicam que existe uma maior rugosidade do filme de PS não tratado na parte central do cristal. É possível observar uma boa reprodutibilidade da espessura nesta parte, já que o desvio padrão das medidas é próximo de 0,5 em 5,0  $\mu\text{m}$ , se comparada com a variação das espessuras do filme medidas nas bordas do cristal, com desvio padrão de 0,2  $\mu\text{m}$ . A pequena variação da espessura do filme entre as regiões medidas, com média de 5,00  $\mu\text{m}$ , permite afirmar que sua superfície é bastante homogênea.

No tratamento da superfície do filme de PS, feito em atmosfera saturada de THF, este foi mantido na placa de petri fechada até sua superfície tornar-se com aparência líquida e brilhante. Após este processo, a evaporação do solvente foi feita de maneira bastante lenta, evitando assim a formação de trincas e aglomeramento do PS. O tratamento de superfície realizado deixando o dispositivo na placa de petri até se observar o aumento do brilho do filme de PS não reduziu sua rugosidade. Entretanto, o tratamento realizado até se observar um aparente entumescimento do PS reduziu a rugosidade média de 1,3  $\mu\text{m}$  para cerca de 300 Å.

**Tabela 4.2. Espessuras e rugosidades medidas dos filmes de PS formados sobre o cristal no centro e nas bordas, como também após o tratamento em atmosfera saturada de solvente.**



	Espessura ( $\mu\text{m}$ )*	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )
No centro	4,95 +/- 0,5	1,5
Entre o centro e as bordas	5,2 +/- 0,25	1,3
Nas bordas	4,9 +/- 0,2	1,1
Média	5,0 +/- 0,6	1,3
Após tratamento	5,00	0,026

\* As variações mostradas nas medidas de espessura dos filmes de PS correspondem ao desvio padrão entre as medidas obtidas para os três filmes de PS testados.

Em câmara aberta obteve-se, para o PMMA, filmes com espessuras de 1,13  $\mu\text{m}$  a 4000 rpm, 1,40  $\mu\text{m}$  a 2000 rpm e 1,92  $\mu\text{m}$  a 1000 rpm. A espessura similar dos filmes obtidos a 4000 rpm para o PS em câmara fechada e para o PMMA em câmara aberta mostrou que a menor volatilização do solvente no momento do preparo do filme é um fator importante na obtenção de filmes finos a partir de soluções poliméricas.

#### 4.4 Filme de ouro e canal

Algumas máscaras e diversos fios foram usados para a deposição dos eletrodos de ouro sobre o filme isolante. O projeto da máscara em latão visou uma boa reprodutibilidade nas dimensões e posicionamento dos eletrodos paralelos S e D depositados. Isto porque esta máscara é rígida e formada por buracos para encaixe do cristal, permitindo uma única forma de acomodamento do cristal para deposição dos filmes metálicos. Já a escolha do fio que foi usado como anteparo na formação do canal que separa os eletrodos se baseou nas dimensões do canal entre S e D que seria formado, além da resistência do fio usado frente ao aquecimento que este poderia sofrer na câmara de deposição do ouro. Os fios testados e suas dimensões estão mostrados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3. Medidas de espessuras de diferentes fios.**

Material	Medidas ( $\mu\text{m}$ )	Valor médio e variação ( $\mu\text{m}$ )
Palha de aço fina	28, 19, 27, 26, 36, 20, 23 e 15	24 +/- 6
Lã de vidro	35, 14, 25, 14, 17, 15, 13 e 12	18 +/- 8
Fio de Nylon	12, 15, 18, 19, 18, 16, 15 e 17	16 +/- 2
Fio de cobre fino	50, 52, 52, 51, 49, 50, 50 e 51	51 +/- 1
Fio de cobre fino e desencapado	45, 44, 40, 44, 38, 44, 44 e 42	43 +/- 2
Fio de cobre do SEM *	21, 21, 20, 19, 20, 20 e 20	20,1 +/- 0,7

\* Fio do cabo que conecta o porta amostras ao terra do equipamento de SEM – *Scanning Electron Microscopy*.

Alguns fios medidos apresentaram uma variação muito grande de espessura, decidindo-se por não usá-los. A meta, destas medidas, foi a obtenção de um anteparo o mais fino possível, mantendo uma reprodutibilidade de espessura. Baseando-se nisto, poder-se-ia ter usado o fio de Nylon, entretanto preferiu-se utilizar os fios de cobre, pois o aquecimento do fio de Nylon no

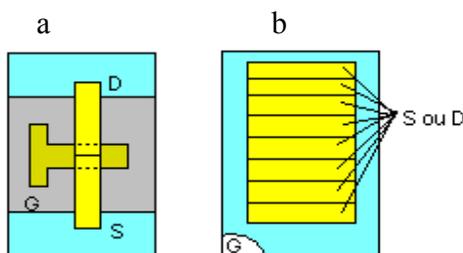
momento da evaporação do ouro poderia esticá-lo e modificar sua forma e o fio de cobre do SEM apresentou uma espessura pouco superior a do fio de Nylon.

Dos fios testados, deu-se preferência ao de cobre do equipamento de SEM (20  $\mu\text{m}$ ), pois quanto mais estreito o canal formado menor é a resistência oferecida à passagem de corrente elétrica através do material semiconductor orgânico que o preencherá. Além disto, o fio de cobre de 20  $\mu\text{m}$  foi dobrado em zig-zag para aumentar o comprimento da canaleta, que passa a ter o dobro do comprimento equivalente ao diâmetro do orifício da máscara, diminuindo ainda mais a resistência no canal. As dobras não afetam a espessura do fio por representarem uma dimensão muito superior a dimensão do fio (cerca de 1000 vezes maiores).

Também na tentativa de diminuir a espessura do canal entre os eletrodos de ouro, foram feitos dispositivos com canais raspados por uma ponteira grossa de AFM, que possuíam espessuras de 1  $\mu\text{m}$ , entretanto, os testes elétricos com estes dispositivos se tornaram inviáveis, já que uma diferença de potencial aplicado nos eletrodos S e D maior que 0,3 V foi suficiente para danificar irreversivelmente pelo aquecimento a PANi BE depositada neste, devido a potência dissipada.

Para dispositivos com filme isolante de cerca de 1  $\mu\text{m}$ , observou-se uma grande ocorrência de curtos-circuitos entre o ouro depositado e o condutor do eletrodo G. Estes curtos-circuitos podem estar ocorrendo pela presença de defeitos invisíveis a olho nu no filme polimérico isolante, que são penetrados pelo ouro no momento de sua deposição. Assim, dois outros procedimentos foram adotados. Uma primeira mudança foi feita no formato dos eletrodos S e D depositados, visando diminuir a área de deposição destes, o que diminui a probabilidade de deposição dos eletros sobre um possível defeito do filme. A segunda mudança foi feita na diminuição da velocidade de deposição do ouro durante o processo de evaporação a vácuo. Esta diminuição da velocidade de deposição do ouro foi feita por um menor aquecimento do filamento de tungstênio da câmara de evaporação a vácuo, com o intuito de diminuir a energia térmica do ouro evaporado. Assim, evitar-se-ia uma maior penetração do ouro evaporado no filme polimérico. Para esta deposição, procurou-se manter o filamento de tungstênio do evaporador a uma temperatura pouco acima da necessária para se fazer a fusão do ouro (1063 °C), o que permitiu a evaporação de 250 mg de ouro em cinco minutos, ou seja, com taxa de deposição, a 9 cm de distância, de 20  $\text{nm min}^{-1}$ .

Dois dos formatos para os eletrodos de ouro adotados para tentar diminuir sua área são mostrados na Figura 4.2-a e b. Na Figura 4.2-a um único dispositivo pode ser formado sobre o substrato. Na Figura 4.2-b vários eletrodos S ou D podem ser depositados sobre um substrato, e a probabilidade de não ocorrer curto-circuito entre dois eletrodos paralelos é maior devido ao maior número destes eletrodos, aumentando a probabilidade de obtenção de um dispositivo sem curto por substrato submetido ao processo de deposição de ouro.



**Figura 4.2. Formatos de menor área utilizados para deposição dos eletrodos de ouro: G, S e D.**

A representação mostrada na Figura 4.2–a é de um dispositivo em que o eletrodo G foi depositado por evaporação, que neste caso foi feita sobre uma folha de PET sem ITO numa faixa central. A largura do canal entre os eletrodos S e D é de  $20\ \mu\text{m}$  e seu comprimento é de  $5\ \text{mm}$ . Os eletrodos depositados conforme este formato possuem área de  $20\ \text{mm}^2$ , enquanto nos eletrodos depositados sobre o cristal de quartzo uma área de  $38\ \text{mm}^2$ . Esta diminuição de área em quase metade da área inicial surtiu efeitos satisfatórios de diminuição da ocorrência de curto-circuito. Entretanto, em experimentos posteriores, verificou-se que o uso do PMMA permite a obtenção de dispositivos com filme isolante de  $1\ \mu\text{m}$  de espessura sem grande ocorrência de curto-circuito. Esta menor ocorrência de curto-circuito para os dispositivos com PMMA pode ser devido a maior rigidez deste polímero se comparado com o PS.

A Figura 4.3 representa um dispositivo com eletrodos de grande área construído sobre suporte de ITO/PET. Este tipo de deposição foi adotada para substituir a deposição sobre o cristal de quartzo, pois o cristal requer um grande cuidado no seu manuseio, devido a sua fragilidade. Além disto, os riscos na superfície do ouro do cristal, causados pelo processo de limpeza,

poderiam estar promovendo os defeitos causadores dos curtos-circuitos observados, e o ITO/PET apresenta superfície lisa.

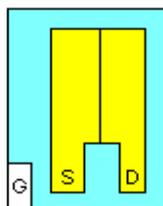


Figura 4.3. Formato de maior área utilizado para os eletrodos S e D.

#### 4.5 Caracterização do filme de PANi.

A análise por AFM do filme de PANi BE sobre mica, e produzido pela deposição a 4000 rpm na *spin coating*, permitiu medir sua espessura, Figura 4.4, de 518 nm, bem como sua planaridade na região vizinha à analisada. Entretanto, este filme não apresentou bordas distinguíveis nas medidas feitas com o rugosímetro. Para o filme de PANi BE produzido com velocidade de 2000 rpm obteve-se, com o rugosímetro, uma espessura de 850 a 950 nm.

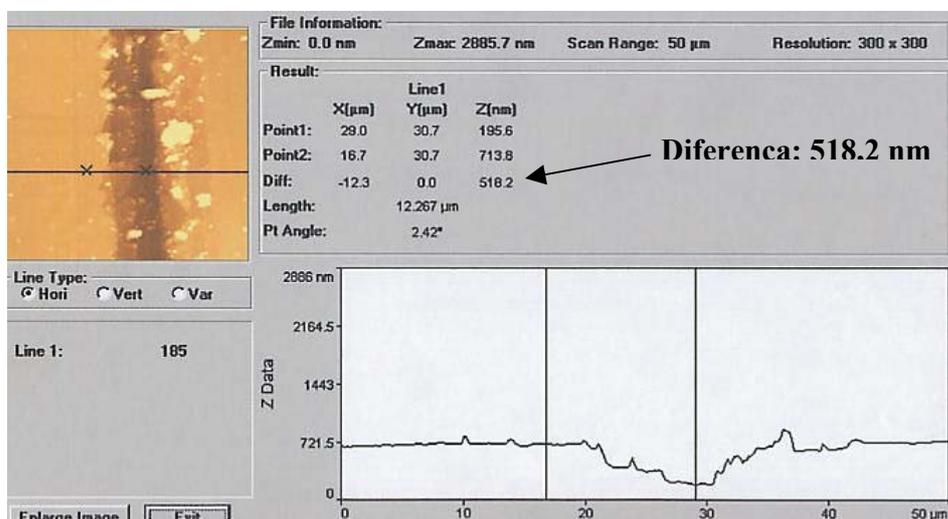


Figura 4.4. Imagem e perfil obtidos por AFM do filme de PANi BE sobre mica em uma região na qual foi feito um canal através da remoção do filme de PANi BE utilizando-se um palito de madeira umedecido em NMP.

A caracterização por microscopia do dispositivo com filme de PS de 1  $\mu\text{m}$  foi feita quando este ainda era montado com a deposição da PANi BE após a deposição do ouro, o que possibilitou a observação de defeitos possivelmente formados pela secagem rápida e diferenciada do solvente da PANi BE entre as áreas cobertas apenas por PS e também por ouro. Atualmente a deposição do ouro é feita após a de PANi BE, entretanto os defeitos relatados ainda podem ocorrer em regiões não específicas se a secagem do solvente for brusca. Esta caracterização foi feita não só para estudar a superfície do dispositivo, mas também como tentativa de entender os motivos que aumentam a ocorrência de curto-circuito entre o ouro do cristal e o depositado quando uma camada de PS com cerca de 1  $\mu\text{m}$  é usada. Por isso, o dispositivo caracterizado por microscopia foi o de 1  $\mu\text{m}$  e não o de 5  $\mu\text{m}$ .

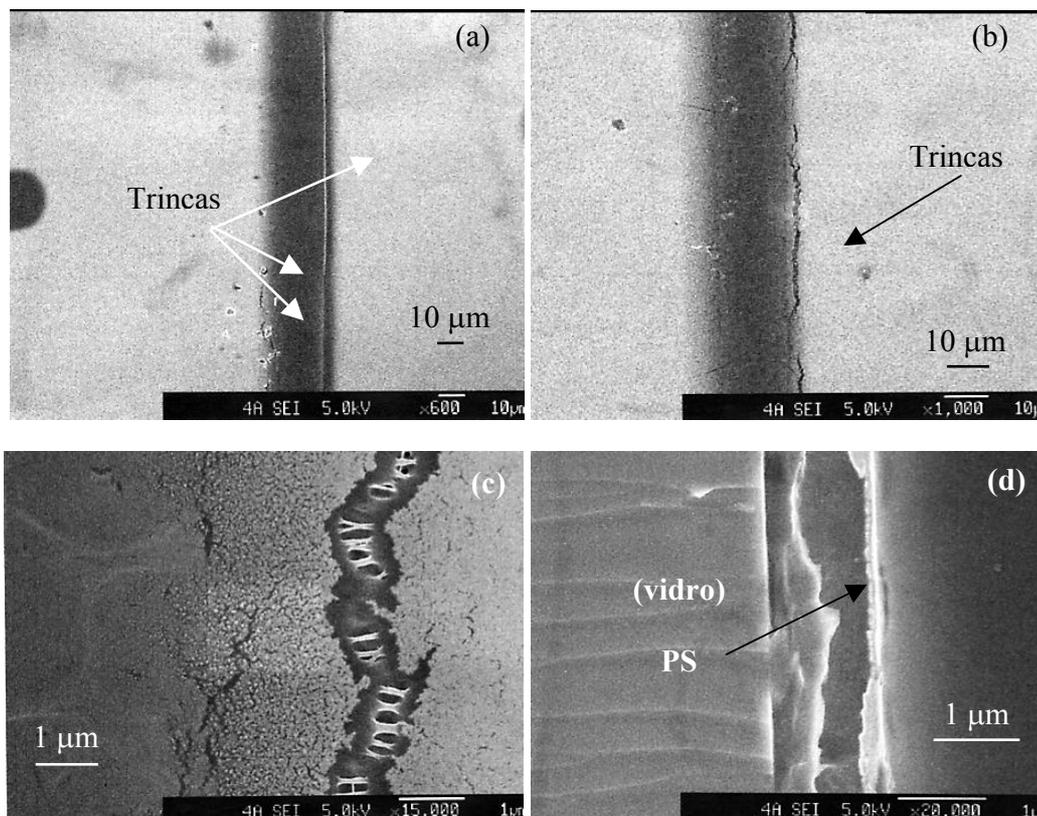
#### 4.6 *Caracterização do dispositivo montado.*

A caracterização do dispositivo anteriormente montado foi feita por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (SEM), da superfície e da fratura.

##### 4.6.1 **Análise por SEM da amostra com Pani BE depositada com velocidade de *spin coating* de 4000 rpm:**

A análise da amostra contendo filme de PANi BE depositado por *spin coating* a uma velocidade de rotação de 4000 rpm foi feita com feixe de elétrons acelerado por 5 kV. Para isto, prepararam-se duas amostras, uma sobre a superfície do porta-amostras de latão e, outra sobre uma lâmina de vidro para análise de fratura do filme formado.

A Figura 4.5 apresenta as micrografias de superfície de uma região do canal orgânico do dispositivo, e também de fratura, obtidas no microscópio eletrônico de varredura. As Figura 4.5-a e b mostram as micrografias do canal formado pela remoção do fio de cobre após o recobrimento com o ouro. Observa-se que o canal formado possui uma largura de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ , medida levando-se em conta a parte escura central da imagem, pois as fronteiras não puderam ser bem definidas nas micrografias.



**Figura 4.5.** Micrografias obtidas por SEM mostrando o canal formado com a deposição de ouro (a-b), detalhes da borda do canal (c) e a fratura dos filmes formados sobre uma superfície de vidro (d).

Observa-se na Figura 4.5-a, à direita do canal, rachaduras, que foram ampliadas, conforme pode ser visto na Figura 4.5-b e c. Nestas rachaduras, ocorre a formação de fibrilas, atribuídas ao estiramento do polímero (provavelmente o poliestireno, por este ser termoplástico, o que permite o efeito de estiramento)<sup>77</sup>. Possivelmente, a formação destas fibrilas no PS ocorrem em função da rápida secagem e contração do mesmo, por estar intumescido pelo solvente da Pani BE (NMP), pois após a deposição do filme de Pani BE, o porta-amostras foi seco em estufa a vácuo sob alta temperatura. Este efeito é mais acentuado nas bordas do canal devido ao poliestireno estar em contato direto com o solvente empregado para dissolução da polianilina, enquanto que na região mais afastada do canal, o poliestireno está sob o ouro (região externa ao canal), ou seja, relativamente mais protegido do contato com o solvente. Além disto, essa imagem permite visualizar que, principalmente à esquerda dessa trinca, existem trincas menores no material

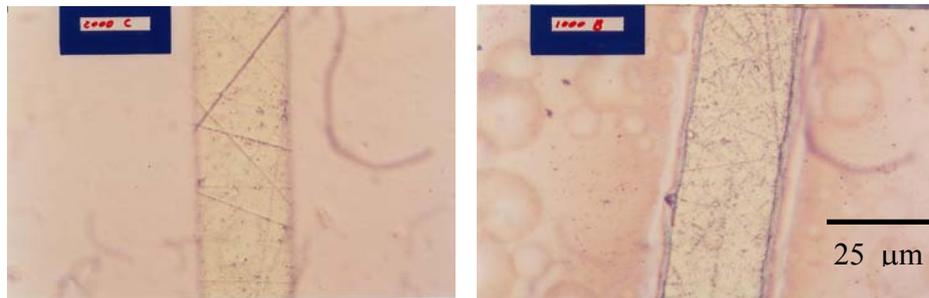
polimérico, que também estão restritas à proximidade da borda do canal, e que não são encontradas no centro deste. Neste caso, acredita-se tratar do filme de polianilina, que com a evaporação do solvente (NMP), sofreu uma redução mais acentuada do seu volume juntamente com o filme de PS, já que se tratava de uma solução e não de um intumescimento, como para o PS. Uma forte evidência para isto é o fato da Pani BE (polímero com duplas ligações conjugadas) não se comportar como um termoplástico, o que a impediria de se estender com a diminuição do volume, num caso extremo com a formação de fibrilas, pois as duplas ligações a tornam mais rígida, e um estiramento menor seria suficiente para formar rachaduras.

A imagem de fratura (Figura 4.5-d) permite observar ao centro o filme de poliestireno, que serve como base para o filme de ouro e Pani BE e, que possui aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espessura. Sobre esse filme base, encontram-se fragmentos desse polímero que restaram após a clivagem e, à direita do filme de poliestireno, observa-se uma região mais clara, que poderia ser atribuída ao filme de ouro. Porém, pode ser devido ao efeito de bordas, como ocorre à esquerda desse mesmo filme, em função da diferença de altura na fronteira com o vidro.

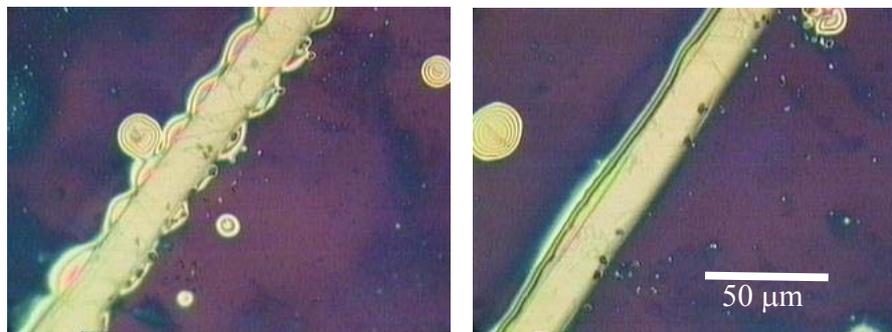
#### **4.6.2 Análise por MO do dispositivo montado com filme de PANi BE depositada a 4000 rpm.**

Observando esse material por microscopia óptica, antes e depois da deposição da polianilina a 4000 rpm, ver Figura 4.6, verificou-se que, após a deposição da polianilina, além de toda a superfície encontrar-se mais escura, as bordas do canal apresentavam um contorno mais diferenciado, devido à presença da polianilina acumulada.

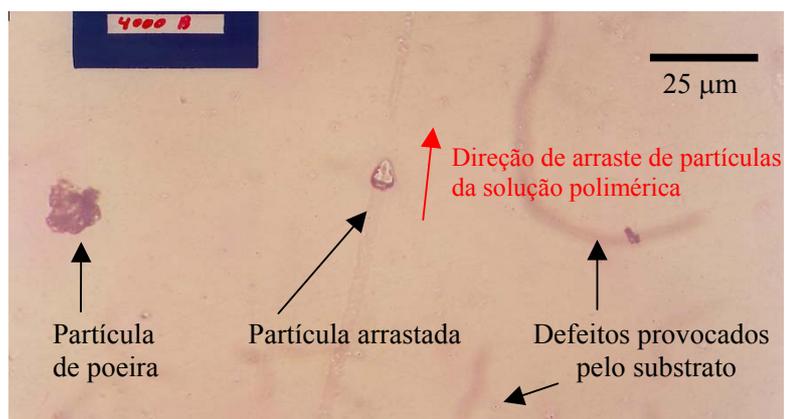
As micrografias ópticas do material que foi analisado por SEM estão apresentadas na Figura 4.6. Nessas imagens, a deposição da polianilina nas fronteiras do canal tornou-se mais evidente com a metalização com carbono. Nas mesmas figuras, nota-se um padrão de interferência luminosa nas bordas do canal, atribuídas a um gradiente de espessura do filme de polianilina nesta região.



**Figura 4.6.** Micrografias ópticas obtidas com filmes fotográficos antes (esquerda) e após a deposição da polianilina via spin coating a 4000 rpm.



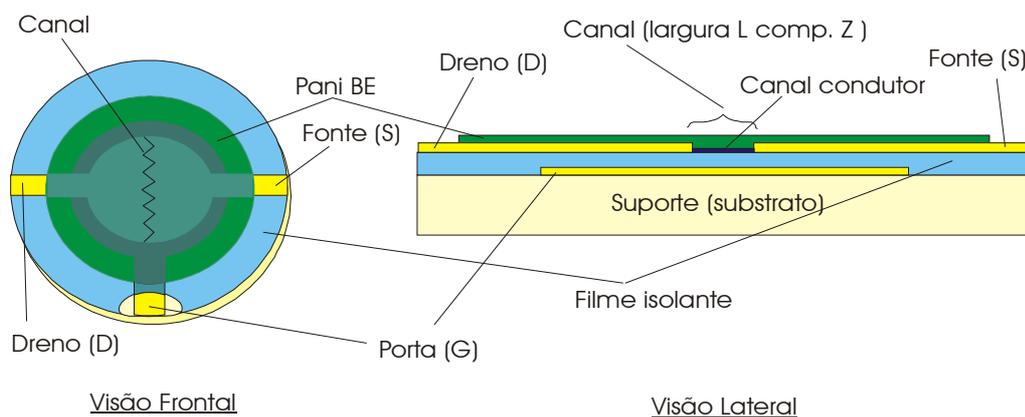
**Figura 4.7.** Micrografias ópticas obtidas por câmera de CCD dos canais nos quais a polianilina foi depositada via spin coating a 4000 rpm. A imagem à esquerda corresponde a uma região mais central no porta-amostras e, à direita, uma região mais afastada.



**Figura 4.8. Micrografia óptica por filme fotográfico de uma região do OFET mais distante do canal, mas dentro dos limites dos eletrodos S e D. Esta Figura mostra a presença de defeitos na superfície do filme de PS causados por defeitos no substrato, partículas que se arrastaram pela força centrípeta do spin coating e a presença de partículas de poeira colada à superfície.**

A observação por microscópio óptico de regiões do OFET mais distantes do canal, mas ainda dentro da área abrangida pelos eletrodos S e D, Figura 4.8, mostraram que estão presentes defeitos na superfície do PS, muitas vezes provocados pela presença de defeitos do substrato, como é o caso dos riscos observados sob o PS no canal, sujeiras aderidas a sua superfície e riscos provocados pelo arraste de poeira em sua superfície no momento do *spin coating*.

#### 4.7 Caracterização elétrica do dispositivo

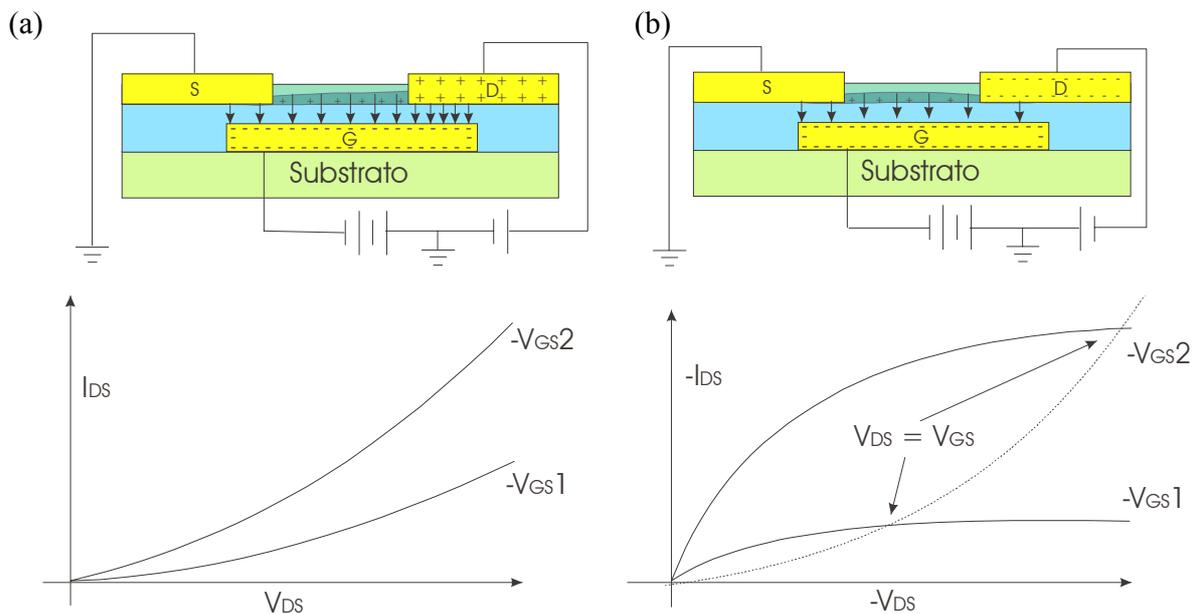


**Figura 4.9. Esquema ilustrativo do dispositivo construído neste trabalho, conforme adaptação de modelos de OFET do tipo TFT encontrados na literatura.**

Os dispositivos montados e testados neste trabalho possuem a geometria de um OFET do tipo OTFT. Uma representação de um dispositivo construído sobre um cristal de quartzo é mostrada na Figura 4.9.

Uma análise teórica do efeito do campo elétrico na interface polímero isolante/polímero condutor é necessária para compreensão dos resultados que serão apresentados, já que parte dos testes realizados foi díspar dos exemplos encontrados na literatura. Conforme pode ser visto na Figura 4.10 e sempre tomando como base o eletrodo S como estando aterrado, quando um

potencial negativo é aplicado ao G, um campo elétrico, uniforme somente na interface, induz a formação de cargas positivas na estrutura da PANi BE, formando um canal condutor nesta interface de PANi BE/polímero isolante. Quando um potencial positivo é aplicado ao D (Figura 4.10-a), este campo, e concomitantemente as cargas positivas na PANi BE, são intensificados na região próxima ao D. Espera-se, assim, que a resistência diminua com o aumento de  $V_{DS}$ , aumentando a corrente de modo não linear, pois a resistência não é constante.



**Figura 4.10.** Comportamento esperado para a variação da corrente entre dreno e fonte,  $I_{DS}$ , em função da diferença de potencial entre estes eletrodos,  $V_{DS}$ , para dois valores negativos de diferença de potencial entre porta e fonte,  $V_{GS}$ . O esquema ilustrado representa a estrutura de um TFT com filme tipo p e, portanto, funcionando no modo acumulativo, no qual tenta-se correlacionar a influência da intensidade do campo elétrico com a densidade de defeitos formados no filme ativo.

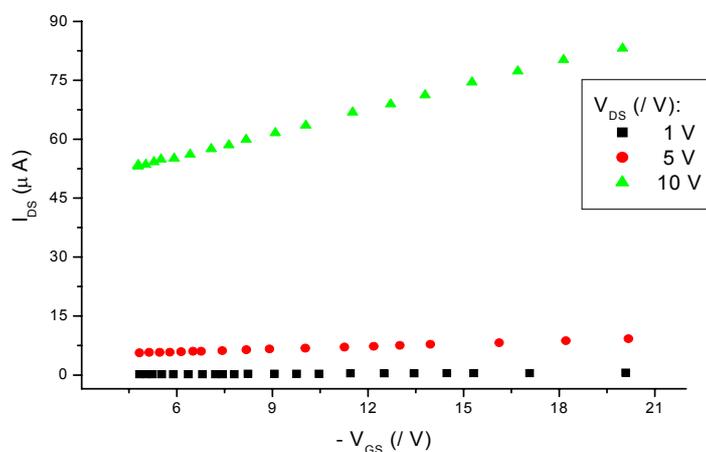
Quando um potencial negativo é aplicado no eletrodo D, espera-se uma diminuição do campo elétrico na região próxima às interfaces D-isolante-G, não permitindo a formação de defeitos dopantes da PANi BE nesta região, e aumentando a resistência a passagem de corrente de forma não linear.

Os testes elétricos se iniciaram com os dispositivos construídos sobre o cristal de quartzo, sendo o filme isolante constituído, inicialmente, de PS com 5  $\mu\text{m}$  de espessura (4.7.1; 4.7.2 e 4.7.3). Testes posteriores foram feitos com dispositivos com filme de PS de 1 e 1,5  $\mu\text{m}$  para dispositivos com pequena área de eletrodos S e D (4.7.4), devido a grande ocorrência de curto-circuito. Com altas diferenças de potencial, foram feitos testes com dispositivos de PS com 5  $\mu\text{m}$  para e PMMA com 2  $\mu\text{m}$  de espessura (4.7.5). Por fim, foram feitos testes de dispositivos com filme ativo de PoAni e Baytron P<sup>®</sup>.

Para os testes do dispositivo sem PANi BE, foram usados na deposição do filme isolante o PS, PVC, PMMA e resina epóxi (4.7.6), que foram comparados com simulações do dispositivo usando resistores (4.7.7).

Para os testes de cronoamperometria foram usados o PS, PS recoagulado e deionizado e, PMMA de alto e baixo índice de fluidez (4.7.8).

#### 4.7.1 Testes elétricos feitos com o dispositivo com PANi BE e camada de PS de 5 $\mu\text{m}$ .



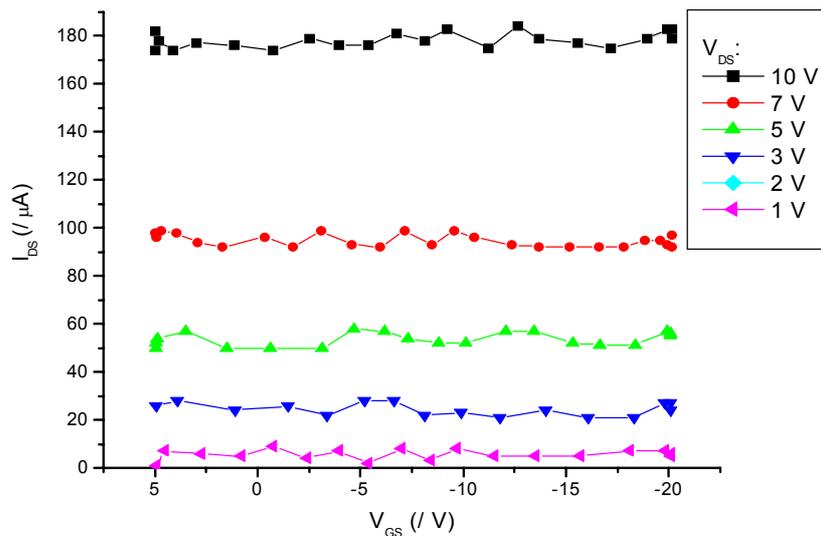
**Figura 4.11.** Variação da corrente entre dreno (D) e fonte (S) para o dispositivo de PANi BE,  $I_{DS}$ , em função da diferença de potencial aplicada entre o eletrodo porta (G) e fonte,  $V_{GS}$ , de -5 a -20 V, para potenciais constantes aplicados entre D e S,  $V_{DS}$  de 1, 5 e 10 V.

O teste elétrico feito com o dispositivo de PANi BE, Figura 4.11, mostrou três curvas com um pequeno crescimento linear para a variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{GS}$  para três valores de  $V_{DS}$

fixos, possuindo, cada curva, inclinação crescente com o aumento de  $V_{DS}$ . Entretanto, a variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  foi maior que a variação  $I_{DS}$  em função de  $V_{GS}$ . Este é um efeito indesejado, já que o controle da condutividade do substrato ativo deveria ser dado, num caso ideal, exclusivamente pelo efeito de campo gerado por  $V_{GS}$ . Os resultados obtidos mostram que a PANi BE não está tendo uma variação entre comportamento isolante e condutor satisfatórios, pois se observa uma pequena diferença de condutividade controlada pelo campo entre estes estados.

Além destas observações, o crescimento de  $I_{DS}$  é linear, não correspondendo a uma curva típica do transistor de efeito de campo, mas sim, uma de um material resistivo.

#### 4.7.2 Testes elétricos feitos com o transistor com camada de PS de 5 $\mu\text{m}$ e PANi dopada em atmosfera de HCl 0,1 mol/L.

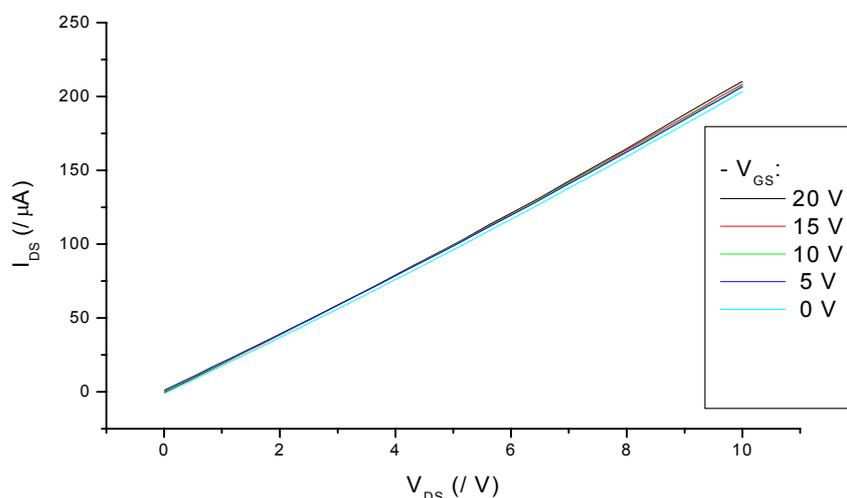


**Figura 4.12.** Para o transistor dopado em atmosfera de HCl 0,1 mol/L por 30 minutos: curvas de corrente entre dreno (D) e fonte (S),  $I_{DS}$ , pelo potencial aplicado no eletrodo porta (G),  $V_G$  de 5 a  $-20$  V, para potenciais constantes entre D e S,  $V_{DS}$  de 1 a 10 V. As variações observadas para os valores de corrente em uma mesma curva referem-se aos ruídos instrumentais.

Para confirmar se a corrente elétrica estava mesmo passando pelo canal e se a PANi BE se encontrava no estado isolante, realizou-se a dopagem da PANi do canal expondo-a por 30 minutos

a atmosfera de um frasco fechado contendo solução de HCl 0,1 mol/L. Neste caso não se observou mais o crescimento de  $I_{DS} \times V_{GS}$ , mas sim, somente  $I_{DS}$  com o valor de  $V_{DS}$ , confirmando a presença e condução através da Pani.

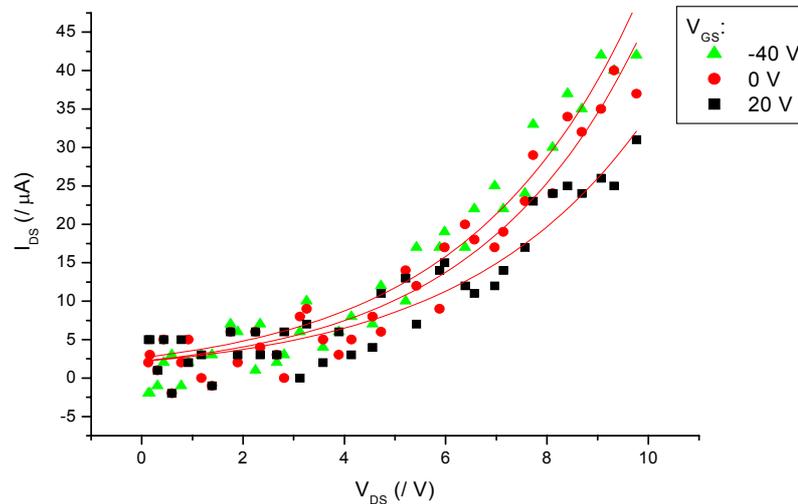
Para melhor exprimir a diferença entre as curvas obtidas, adotou-se realizar as medidas mantendo  $V_{GS}$  constante, e variando  $V_{DS}$ , que foi denominado teste padrão. Isto facilita visualizar o efeito em separado de  $V_{GS}$ , pois quando este não é influente, as curvas devem se sobrepor. Como dito anteriormente, isto foi necessário pelo fato da variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  estar sendo tão intensa quanto à de  $I_{DS}$  em função de  $V_{GS}$ . Assim, o dispositivo contendo o polímero ativo dopado quimicamente apresentou comportamento resistivo.



**Figura 4.13.** Variação da corrente entre dreno (D) e fonte (S),  $I_{DS}$ , em função do potencial variável entre estes eletrodos,  $V_{DS}$  de 0 a 10V, para vários valores de potencial de porta (G),  $V_{GS}$  de -20 a 0V. O dispositivo testado constituiu-se de PANi BE com filme de PS de 5  $\mu m$ , e dopado em atmosfera de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 30 minutos.

A Figura 4.13 mostra a outra forma de visualização da influência de  $V_{GS}$  sobre a condutividade do canal. Pela sobreposição das curvas ficou evidente que o dispositivo dopado apresentou apenas um aumento linear da corrente  $I_{DS}$  em função dos potenciais aplicados  $V_{DS}$  de 0 a 10 V, não sendo sensibilizado pelos potenciais de porta,  $V_{GS}$ , de 5 a -20 V.

### 4.7.3 Teste elétrico padrão com o dispositivo de PANi BE obtida pela neutralização da PANi exposta ao HCl, e com filme de PS de 5 $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.14.** Curvas de corrente  $I_{DS}$  por  $V_{DS}$  para o dispositivo desdopado com amônia. Os valores de diferença de potencial aplicadas para geração dos campos foram de  $V_{GS}$  iguais a 20, 0 e  $-40$  V. O traçado médio às curvas foi feito a partir de uma regressão exponencial de 1ª ordem.

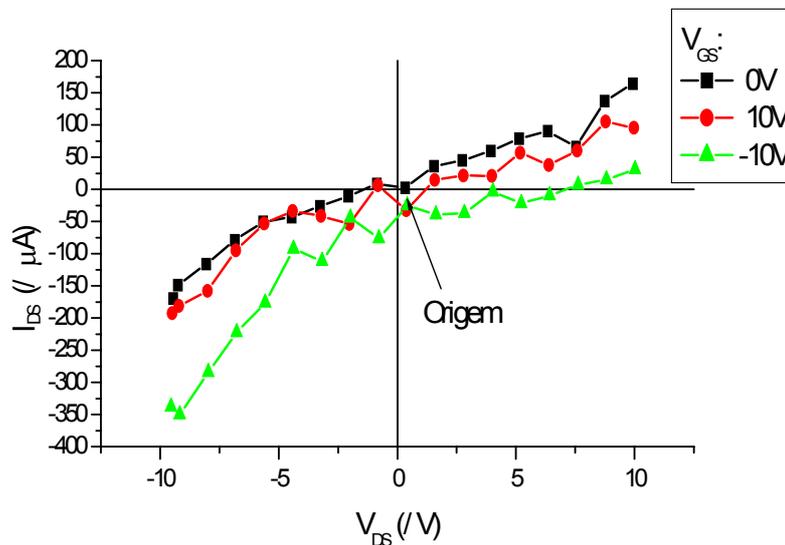
O dispositivo com PANi BE testado após a neutralização, em atmosfera saturada de amônia, da PANi exposta à atmosfera de HCl 0,1 mol/L, apresentou uma pequena variação entre as curvas de  $I_{DS} \times V_{DS}$  para os vários valores de  $V_{GS}$  aplicados, conforme pode ser visto na Figura 4.14. Isto mostra um pequeno efeito sobre a condutividade da PANi BE provocado pelo campo gerado no eletrodo porta. Entretanto, a variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  deixou de ser linear para ser exponencial, o que está mais próximo do comportamento esperado, levando-se em consideração a análise teórica feita anteriormente (Figura 4.10). Isto pode ser devido a ocorrência de uma junção não ôhmica entre a PANi e o ouro, o que não deveria acontecer, pois a função trabalho destes materiais é diferenciada, sendo da PANi BE de 4,2 eV e do ouro 5,2 eV.

Como colocado na introdução, a função trabalho de um material geralmente pode ser associada à energia necessária para se retirar um elétron do nível de Fermi deste para o vácuo. Se dois materiais unidos tiverem função trabalho de valores próximos, a união entre eles não deve

gerar uma considerável barreira de potencial. Isto porque, seus níveis de Fermi são também próximos, e o deslocamento para equilíbrio destes não deve ser grande<sup>37, 45</sup>.

O dispositivo desdopado apresentou variação de  $I_{DS}$  para valores de  $V_{GS}$  maiores que  $-40$  V, o que sugere uma sensibilidade a um campo de  $3$  MV/m, se considerada a espessura do isolante de PS como sendo de  $5$   $\mu\text{m}$  e sua constante dielétrica de  $2,4$  (Tabela 4.1). O valor do campo atuante sobre o polímero condutor é calculado dividindo-se o potencial aplicado no eletrodo Porta pela espessura e constante dielétrica do filme isolante (ver pg. 45).

#### 4.7.4 Teste elétrico padrão feito com o dispositivo com PANi BE e camada de PS de $1$ $\mu\text{m}$

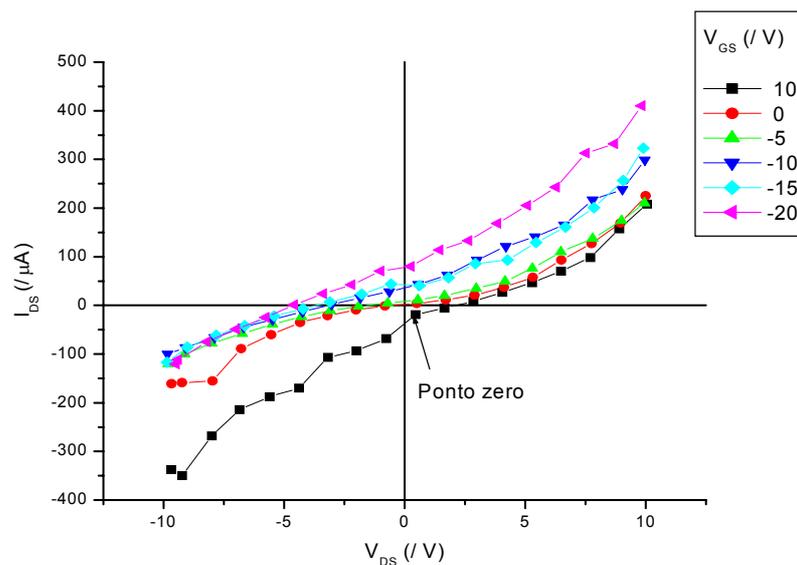


**Figura 4.15.** Curva da corrente entre dreno (D) e fonte (S),  $I_{DS}$ , em função do potencial aplicado entre estes eletrodos,  $V_{DS}$ , para três valores de potenciais no eletrodo porta (G),  $V_G$  de  $-10$ ,  $0$  e  $10$  V, num OFET de PANi BE com camada isolante de PS com  $1$   $\mu\text{m}$ . O serrilhado observado nas curvas deve-se à variação de corrente causada por ruídos na medida.

A Figura 4.15 corresponde à curva de caracterização de um dos dispositivos com filme de PS de  $1$   $\mu\text{m}$  que não apresentou curto-circuito. Nota-se que, para os valores de  $V_{DS}$  negativos, o dispositivo apresentou comportamento próximo ao esperado, embora não tenha apresentado a

região de saturação. Nesta condição, o dispositivo apresentou também um valor de corrente duas vezes mais alto, se relacionado com a parte oposta da curva.

Para valores de  $V_{DS}$  positivos, o comportamento observado foi inverso e menos diferenciado. Além disso, neste caso, como também para os dispositivos com caracterizações mostradas a seguir, observa-se, somente em  $V_{GS}$  diferentes de zero, o surgimento de correntes que não cruzam o zero de corrente do gráfico (origem, quando  $V_{DS} = 0$  V). Outra observação importante é que os valores de corrente são mais de 5 vezes superiores à corrente medida no teste do dispositivo anteriormente montado, com filme de PS de  $5\ \mu\text{m}$ . Estas observações sugerem uma intensa passagem de corrente elétrica através do filme isolante de PS com  $1\ \mu\text{m}$ , e um efeito desta no comportamento de  $I_{DS}$ , o que dificulta distinguir em  $I_{DS}$  o quanto de seu valor se deve a fuga pelo filme isolante e o quanto à condutividade da PANi, e impede o cálculo da sensibilidade ao campo.



**Figura 4.16.** Curva da corrente entre dreno (D) e fonte (S),  $I_{DS}$ , pelo potencial aplicado entre estes eletrodos,  $V_{DS}$ , para valores de potencial aplicados no eletrodo porta (G),  $V_{GS}$  entre 10 e -20 V, num dispositivo de PANi BE com camada isolante de PS com  $1,5\ \mu\text{m}$ .

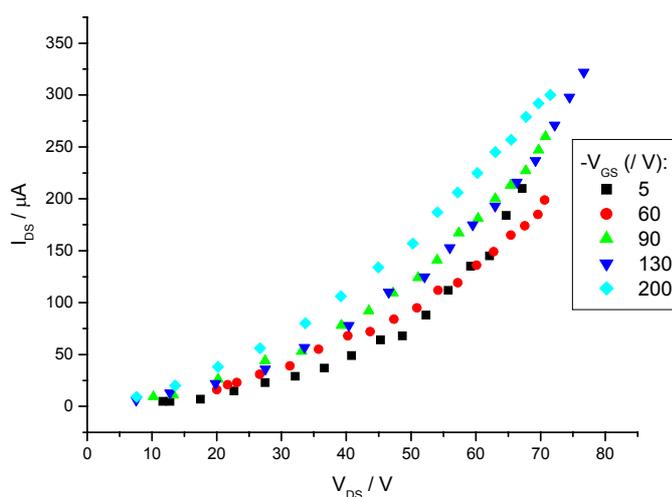
Na curva de caracterização de um dispositivo construído com camada isolante de aproximadamente  $1,5\ \mu\text{m}$  de espessura, e sob aplicação de diferenças de potenciais de até 20 V,

Figura 4.16, observa-se o mesmo comportamento do dispositivo anteriormente mostrado, Figura 4.15, para o qual a variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  é bem diferenciada nos vários  $V_{GS}$  aplicados, e na qual também se observa uma corrente não nula no ponto zero para potenciais  $V_{GS}$  diferentes de zero. Entretanto, neste caso, a corrente na região de  $V_{DS}$  positivo está coerente com o esperado, indicando que, mesmo não sendo o isolamento perfeito, o dispositivo está respondendo próximo ao esperado (ver pág. 58). O efeito sobre a condutividade da PANi BE em função do campo gerado por  $V_{GS}$  se mostra evidente para valores de campo maiores, ou iguais, a 3 MV/m, obtidos polarizando o eletrodo G com valores de potencial maiores que 10 V em relação a S, e considerando a espessura do filme isolante de PS como sendo de 1,5  $\mu\text{m}$ .

#### 4.7.5 Testes elétricos feitos com altas diferenças de potencial.

Foram feitos testes elétricos usando altos valores de diferença de potencial, a fim de verificar se a região de saturação do dispositivo se encontrava além das diferenças de potenciais usadas anteriormente. Para isto foi usada uma fonte montada para geração de  $V_{DS}$ , conforme Figura 3.5, e outra fonte de corrente contínua com ajuste para até 450 V.

Na Figura 4.17 está mostrado um exemplo de um teste com altas diferenças de potencial em um dispositivo montado pela adição da PANi BE macerada e na forma de pó seco sobre o ouro para formar o canal condutor, eliminando assim, possíveis interferências do solvente (NMP) sobre a PANi BE, ou sobre o filme isolante.



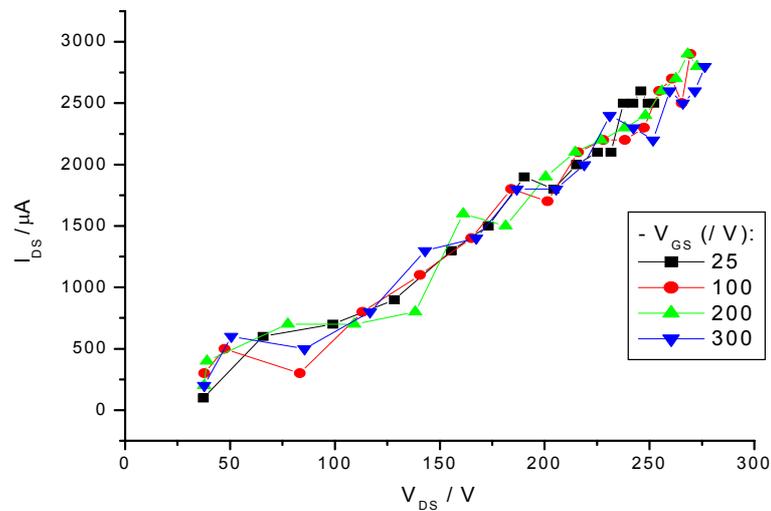
**Figura 4.17. Variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  para valores fixos de  $V_{GS}$  num dispositivo com PS de 5  $\mu\text{m}$  e PANi BE depositada por simples prensagem do pó polimérico seco sobre o canal.**

Os testes com altas diferenças de potencial mostraram que a região de saturação não existe para o dispositivo, pois as curvas de  $I_{DS} \times V_{DS}$  não apresentam região de saturação, sendo observada uma queima pela alta dissipação térmica do polímero condutor do canal quando este possuía 20  $\mu\text{m}$  de largura (Figura 4.6) e era submetido a um valor de  $V_{DS}$  maior que 100 V.

Foram construídos dispositivos usando PS/THF, PS/ $\text{CHCl}_3$ , PS recristalizado/ $\text{CHCl}_3$ , PS/tolueno, PS deionizado/tolueno, PVC/THF e resina epóxi, suportados sobre o ouro do cristal de quartzo, sobre filmes de ITO/PET e sobre uma placa de latão polida, nas configurações de espessura do filme isolante entre 0,8 e 20  $\mu\text{m}$  e com canais de 20 ou 50  $\mu\text{m}$  em zig-zag ou retilíneo, a maioria não foi sensível ao campo formado por  $V_{GS}$ , ou apresentaram características similares aos já mostrados, portanto, só serão mostrados aqui os resultados mais interessantes. Além destes, fez-se duas tentativas de se construir dispositivos com os filmes de ouro e PANi depositados sobre uma placa de silício recoberta com filme isolante de óxido de silício, que serão rapidamente comentados posteriormente.

Os dispositivos com canal condutor de 50  $\mu\text{m}$  apresentaram o mesmo comportamento observado para os com canal de 20  $\mu\text{m}$ , diferenciando-se apenas pela diminuição num valor próximo a metade da corrente observada para os dispositivos anteriores.

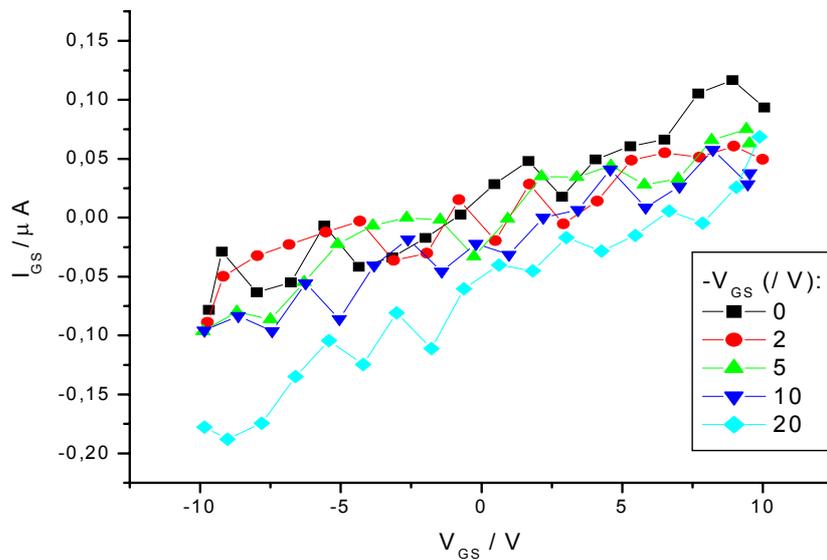
Considerando a possível influência do solvente NMP sobre as características isolantes do material dielétrico, dispositivos montados com resina epóxi, Figura 4.18, consistiram na opção tomada após se verificar que a adição de PANi BE dissolvida em NMP aumentava a ocorrência de curto-circuito. Além disto, esta deveria ser uma boa possibilidade para deposição de PANi BE em maior quantidade. Entretanto, a resina epóxi apresentou a mais baixa resistência elétrica dentre os materiais testados, e, apesar de não ser solúvel em NMP, sofreu um forte efeito de intumescimento do filme isolante, o que tornava sua superfície rugosa e com bolhas após a secagem.



**Figura 4.18.** Variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  entre 30 e 250 V para valores de  $V_{GS}$  num dispositivo de epoxido e PANi BE. O serrilhado observado nas curvas deve-se à variação de corrente causada por ruídos na medida.

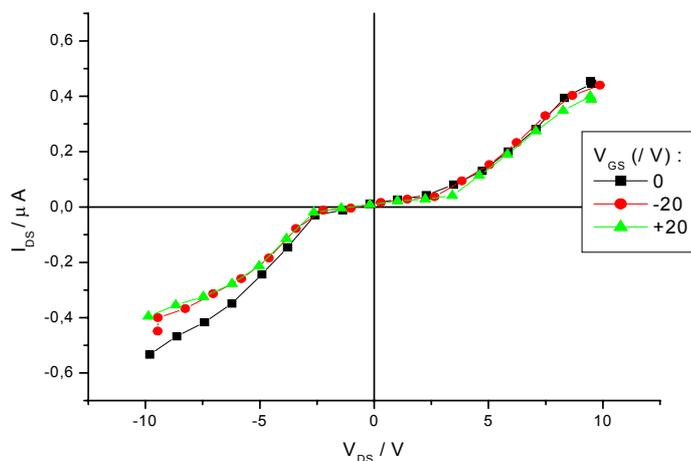
Por fim, os dispositivos que tiveram o canal condutor produzido por raspagem utilizando a ponteira do microscópio de AFM apresentaram uma tensão de ruptura da PANi BE inferior a 0,5 V entre D e S, o que tornou o teste destes dispositivos pouco preciso pela baixa corrente medida.

Observa-se na Figura 4.19, de um dispositivo montado com filme de PMMA de 1,7  $\mu\text{m}$ , um comportamento elétrico sem sensibilidade ao campo gerado por  $V_{GS}$ , pois a grande maioria dos pontos se encontram em regiões que se sobrepõem. Além disto, nota-se que há um pequeno deslocamento dos pontos com relação à origem do gráfico, indicando que o PMMA está atuando como bom isolante, já que para a diferença de potencial mais alta aplicada entre G e S o deslocamento foi de apenas  $-0,05 \mu\text{A}$ , se comparado com os deslocamentos comumente observados para os dispositivos de PS que são da ordem de 20  $\mu\text{A}$  nas mesmas condições.



**Figura 4.19.** Variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  entre  $-10$  e  $10$  V para valores de  $V_{GS}$  de  $0$  a  $-20$  V num dispositivo de PANi BE sobre filme de PMMA de  $1,7 \mu\text{m}$ . O serrilhado observado nas curvas deve-se à variação de corrente causada por ruídos na medida.

Na maioria dos casos o comportamento das curvas de  $I_{DS} \times V_{DS}$  para vários  $V_{GS}$  foram similares ao de um dispositivo de junção não ôhmica<sup>45</sup>, apresentando crescimento exponencial de corrente. Algumas das possíveis causas para este efeito de comportamento similar ao de um diodo podem estar relacionadas à inserção de elétrons através do filme isolante, ou a movimentação de cargas neste. Para eliminar estes efeitos, tentou-se construir dispositivos sobre cristais de silício puros e recobertos por um filme isolante teoricamente ideal, de óxido de silício  $\text{SiO}_2$ . Entretanto, dificuldades com o isolamento no filme de  $\text{SiO}_2$  depositado e o grande cuidado e complexidade de etapas necessárias para construção deste dispositivo fizeram com que o teste fosse interrompido.



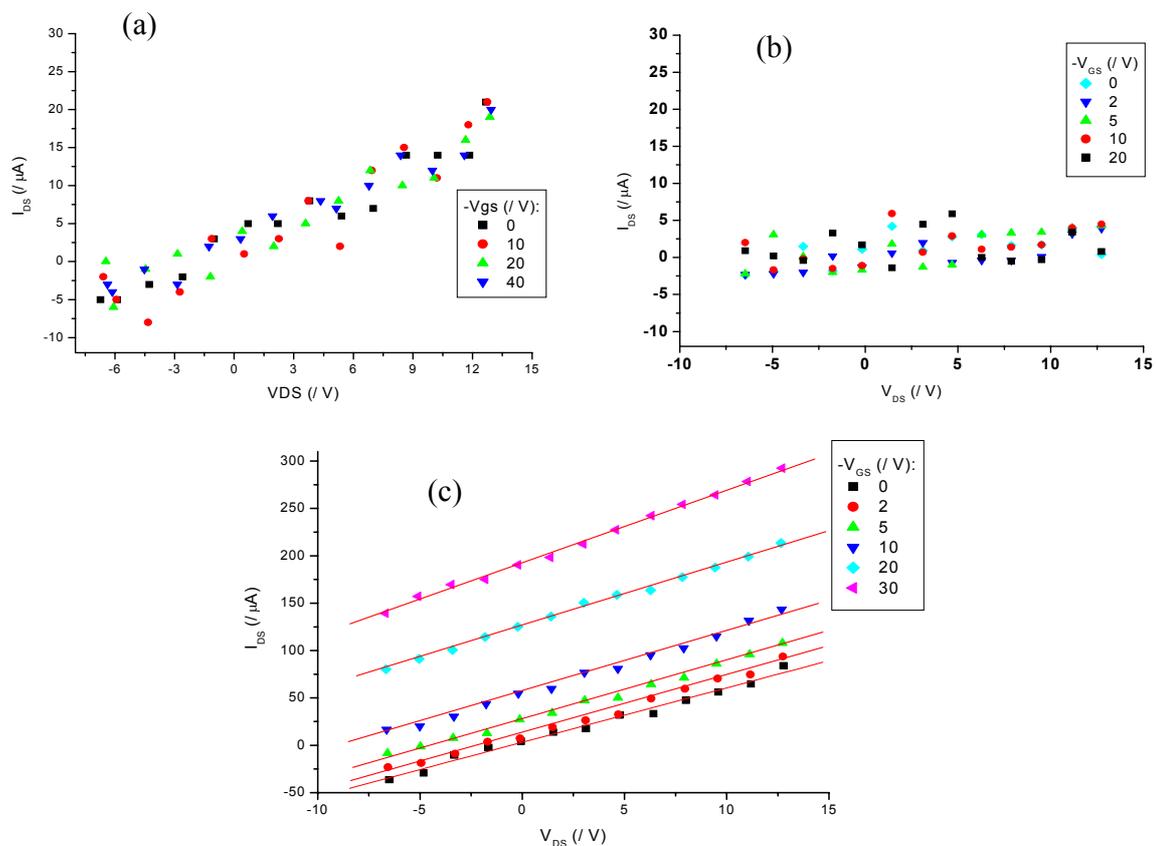
**Figura 4.20.** Variação de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$  para três valores de  $V_{GS}$  num dispositivo de PEDOT/PSS (Baytrom P®) sobre PMMA.

Experimentos posteriores, com dispositivos montados com PEDOT/PSS sobre filmes isolantes de PMMA, mostraram um comportamento típico, na região central das curvas, de dois diodos polarizados diretamente, Figura 4.20, para a qual pôde-se observar uma mudança brusca na resistividade do dispositivo entre esta região central e as laterais da curva. Este efeito sugere a existência de junções não ôhmicas, que provavelmente devem estar ocorrendo entre os contatos PEDOT/PSS com S e PEDOT/PSS com D. Entretanto, a interpretação deste comportamento é bastante difícil, pois o resultado sugere dois diodos paralelos, mas a estrutura do dispositivo só permite visualizar a possibilidade de uma ligação de diodos em série. Isto porque as junções não-ôhmicas devem estar ocorrendo entre o PEDOT/PSS e cada um dos eletrodos de ouro S e D posicionados lateralmente a este material orgânico ativo.

Os dispositivos com POAni não foram sensíveis ao campo, o que não quer dizer que este material não seja bom, mas sim, deve estar relacionado ao pequeno número de testes realizados com ele.

#### 4.7.6 Testes elétricos sobre o filme de PS de 5 $\mu\text{m}$ sem Pani BE.

Os testes feitos com dispositivos simples (sem Pani BE) tiveram o intuito de verificar o efeito da condutividade apenas na camada “isolante” do dispositivo. Foram usadas as soluções de PS purificado e deionizado, além das de PMMA, PVC e resina epóxi, para as quais, os resultados significativos estão mostrados na Figura 4.21.



**Figura 4.21.** Teste padrão de  $I_{DS} \times V_{DS}$  por vários  $V_{GS}$  para: (a) dispositivo montado com filme de PS/THF de 5  $\mu\text{m}$ ; (b) PS deionizado em tolueno e (c) dispositivo com filme de epóxi de 8  $\mu\text{m}$ .

Os testes realizados com os dispositivos simples montados com filme isolante de PVC mostraram comportamento similar aos representados nas Figura 4.21-a de PS/THF, em que as medidas de  $I_{DS} \times V_{DS}$  estão sobrepostas. Os dispositivos simples com PMMA apresentam um

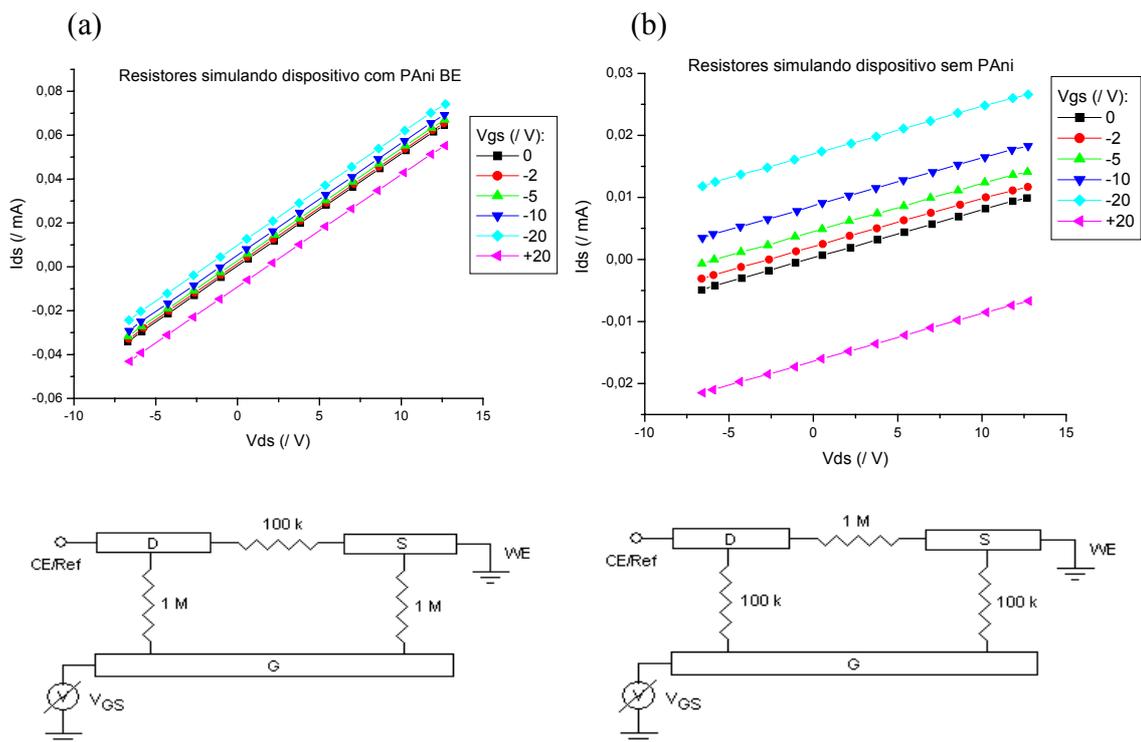
comportamento similar aos de PS/tolueno (Figura 4.21-b). Neste caso, também se verifica que o nível de ruído devido à sensibilidade do equipamento é superior à variação de  $I_{DS} \times V_{DS}$ .

Já o dispositivo montado com resina epóxi apresentou grande diferenciação entre curvas paralelas de  $I_{DS} \times V_{DS}$ , indicando grande fuga de corrente através do filme isolante, Figura 4.21-c. Entretanto, é interessante notar que, para os resultados obtidos com o dispositivo de epóxi, podem ser ajustados a retas quase paralelas, com variação máxima do coeficiente angular em 25 %.

Com estes experimentos, denominados como “branco”, foi possível verificar uma fuga de corrente, considerável na medida, através do filme “isolante”.

Para confirmar esta condução de cargas através do filme isolante realizou-se a montagem de circuitos resistivos simulando as duas principais situações: o dispositivo sem PANi BE; e, o dispositivo com PANi BE, e, por isso, com maior condutividade no canal entre D e S.

#### 4.7.7 Simulação das curvas características dos dispositivos com resistores.



**Figura 4.22. Simulação feita com resistores dos dispositivos montados. (a) com PANi BE e (b) sem PANi BE.**

Esta simulação permitiu comprovar parte do efeito de condutividade do canal, principalmente na região central das curvas de  $I_{DS}$  em função de  $V_{DS}$ , pois o comportamento de  $I_{DS}$  x  $V_{DS}$  em relação a  $V_{GS}$  é muito similar ao observado nos dispositivos montados, para os quais  $I_{DS}$  aumenta com a diminuição de  $V_{GS}$ , e aumento de  $V_{DS}$ . Além disto, é interessante notar a proximidade das linhas de corrente para o circuito simulando o dispositivo com PANi BE, e o maior distanciamento destas para o circuito simulando o dispositivo sem PANi BE.

#### 4.7.8 Testes de cronoamperometria dos filmes poliméricos.

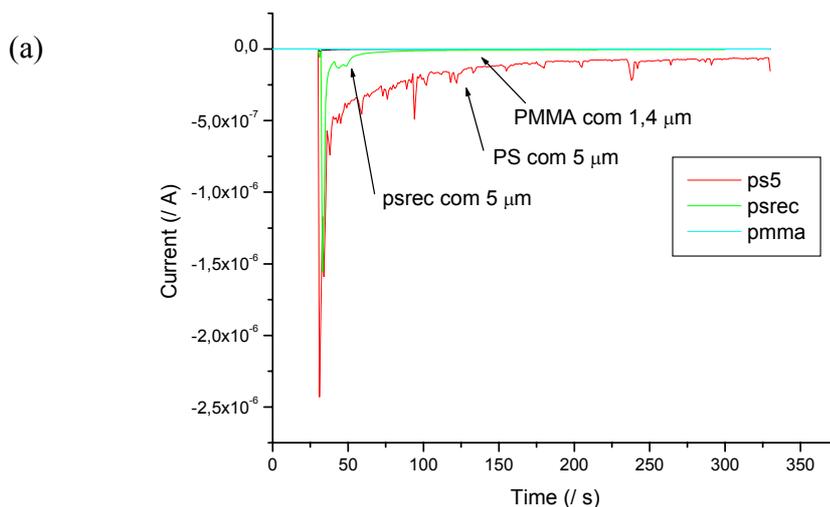
Em um processo de análise por cronoamperometria, a descrição matemática se torna bastante complexa quando ocorre uma alteração significativa da concentração das espécies eletroativas no corpo da amostra. Por isso, neste trabalho, só serão feitas observações qualitativas dos resultados. Além disto, as altas diferenças de potencial que foram aplicadas, como 5 e -10 V, permitem desprezar efeitos cinéticos dos eletrodos<sup>78</sup>.

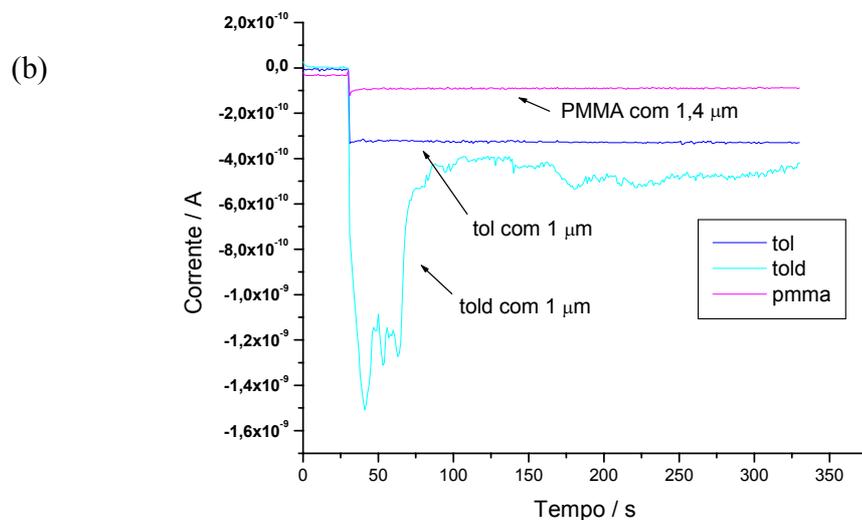
Considerando que as espessuras dos filmes poliméricos são similares, cerca de 1,0  $\mu\text{m}$  para o de PS, 1,4  $\mu\text{m}$  para PMMA e 1,2  $\mu\text{m}$  para os de PS em tolueno, pode-se fazer uma comparação através do deslocamento das cargas na cronoamperometria, afim de se verificar a diferença entre as condutividades dos diferentes filmes isolantes, em que, os filmes de PS/THF conduzem mais que os de PS/tolueno que, por sua vez, conduzem mais que o de PMMA/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Figura 4.23 e .

Observa-se na Figura 4.23-a o quão grande e ruidosa é a corrente para o filme de PS com 5  $\mu\text{m}$  depositado a partir da solução de PS em THF. Em adição, e analisando conjuntamente a Figura 4.23-b e Figura 4.24, vemos que para os filmes com cerca de 1  $\mu\text{m}$  (PS1, tol a PMMA), a corrente decresce na seguinte ordem: PS/THF, PS/tol e PMMA/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Como os filmes de PS/THF com 1  $\mu\text{m}$  apresentam uma corrente média, num tempo de estabilização grande, muito maior que os filmes de PS/tol de espessura próxima, 1,2  $\mu\text{m}$ , sugere-se que o THF residual, permanecido após a secagem de 2 h a 90° C, esteja agindo como facilitador no transporte das cargas, já que o mesmo não ocorre com o PS em tolueno e, ocorre mais intensamente no filme de PS/THF mais espesso, ou seja, no filme em que o THF tem maior dificuldade de permear até a superfície na secagem. Uma observação que corrobora com esta idéia é a intensa presença de picos de corrente na curva de estabilização da corrente para o filme de PS/THF, ou seja, no filme não

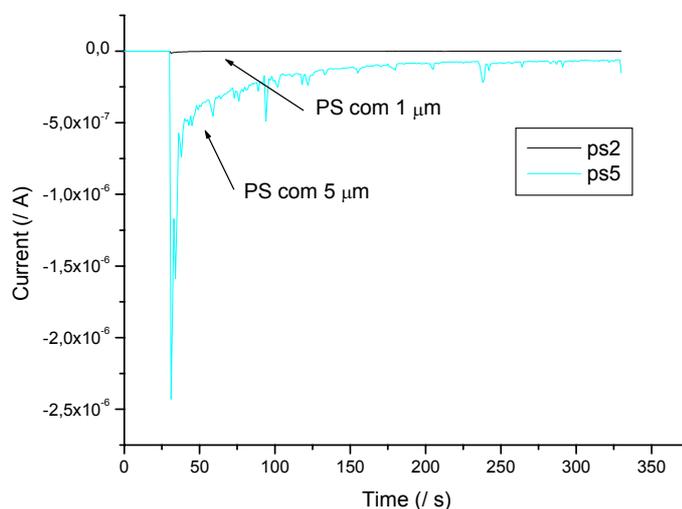
purificado por coagulação, pois a mesma medida feita com filme de PS purificado apresenta uma grande redução, tanto na corrente média, quanto na presença dos picos de corrente.

Estes picos de corrente possivelmente se devem a processos redox que estão ocorrendo na superfície dos eletrodos, e com maior frequência no início da aplicação do potencial, ver Figura 4.23 ou Figura 4.24. Possivelmente, estes picos são originados por cargas que estão sendo atraídas pelo campo aos eletrodos, onde sofrem oxido-redução. Estas cargas podem ter origem nas impurezas presentes neste polímero, pois os picos de corrente são bem menos intensos nos filmes de PS purificado. Deste modo, sugere-se que a presença destas impurezas, como aditivos poliméricos e traços de catalisador, possam estar atuando como agentes que se oxidam durante o procedimento de cronoamperometria, causando os efeitos observados.





**Figura 4.23.** Cronoamperometria de filmes poliméricos em eletrodos bloqueantes de aço polido sob potenciais de  $-10\text{ V}$  num intervalo de 5 min. Foram analisados filmes de PS/THF com  $5,0\ \mu\text{m}$  (PS5) e PS/ $\text{CHCl}_3$  purificado por coagulação (psrec) com  $5\ \mu\text{m}$  e (figura a); filmes de PS/tolueno (tol) e PS deionizado em tolueno (told) com  $1,2\ \mu\text{m}$  e, filmes de PMMA/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , com espessura de  $1,2\ \mu\text{m}$  (figura b).



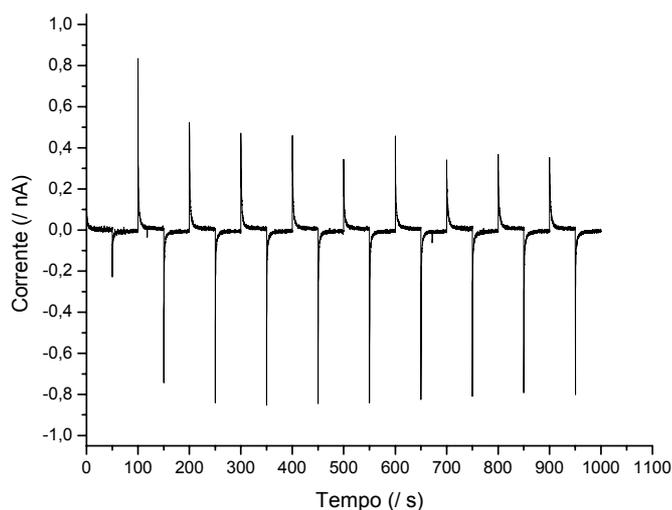
**Figura 4.24.** Cronoamperometria de filmes poliméricos em eletrodos bloqueantes de aço polido sob potenciais de  $-10\text{ V}$  num intervalo de 5 min. Foram analisados filmes de PS/THF com cerca de  $1,0\ \mu\text{m}$  (ps2) e  $5,0\ \mu\text{m}$  (ps5).

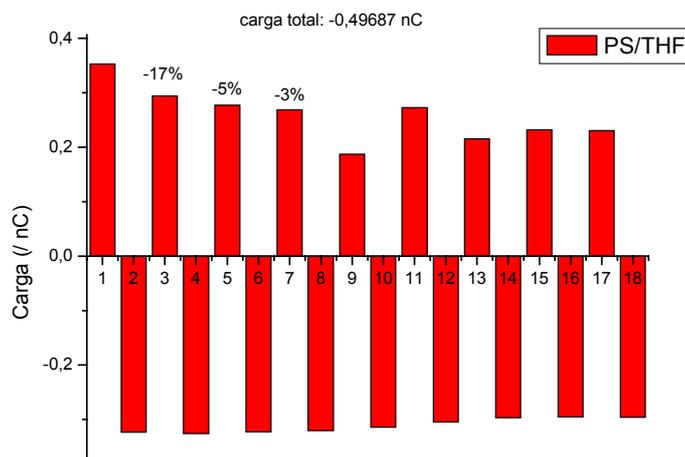
Ao contrário do que se esperava, o filme de PS/tolueno apresentou menor condutividade que o depositado a partir de solução PS/tolueno tratada com água deionizada, indicando que possivelmente a condução por cargas é facilitada pela presença de umidade no filme, também residual, e por um efeito semelhante ao do THF.

Por fim, nota-se que o filme de PMMA é bem melhor isolante e livre de ruídos na corrente, devendo ser priorizado seu uso no dispositivos montados, mesmo tendo este polímero um maior valor de constante dielétrica, ver Tabela 4.1.

O movimento de cargas elétricas em matrizes de polímeros isolantes é pouco estudado, entretanto sua presença, como também origem, é assunto bem discutido na literatura<sup>79</sup>, e se deve, muitas vezes, a defeitos na cadeia polimérica formados por radicais não ligados durante o processo de polimerização.

Testes feitos por cronoamperometria contraposta, em que potenciais fixos e alternados são aplicados nos filmes, mostraram uma maior carga nos filmes poliméricos de PS nos primeiros pulsos da aplicação dos potenciais, Figura 4.25. A variação da quantidade de carga nos pulsos alternados pode ser melhor visualizada no gráfico de barras, Figura 4.26, em que foi calculada a variação percentual dos pulsos catódicos correspondente ao início do experimento. Além disto, nota-se que não existe grande variação na quantidade de cargas movimentadas nos pulsos catódicos. Estes efeitos sugerem que, neste experimento, está sendo consumido material no ânodo.

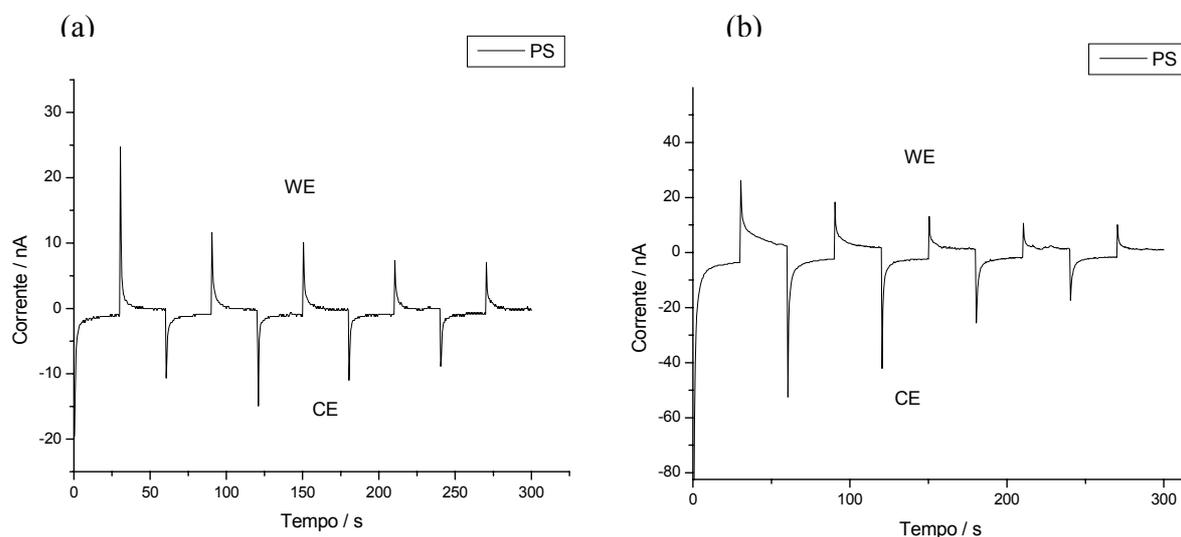


**Figura 4.25. Cronoamperometria contraposta de um filme de PS com cerca de 1,0  $\mu\text{m}$ .****Figura 4.26. Variação percentual na movimentação das cargas no experimento de cronoamperometria contraposta para o filme de PS com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura.**

Como pode ser visto, a quantidade de carga consumida durante o tempo de aplicação dos pulsos elétricos de 50 s, dada pela altura das barras na Figura 4.26, é similar ao comportamento inicial da corrente na curva de cronoamperometria mostrada na Figura 4.25, mesmo não sendo este valor de corrente válido na análise direta dos resultados deste tipo de teste. Portanto, para análise do comportamento experimental dos filmes poliméricos diante da aplicação de altos potenciais elétricos será feita via curva cronoamperométrica.

Experimentos feitos invertendo-se a posição dos eletrodos bloqueantes mostram que a diminuição da quantidade de carga trocada com o filme polimérico ocorre sempre que o eletrodo bloqueante, em que foi depositado o filme polimérico, está polarizado positivamente, Figura 4.27. Esta observação corrobora com a sugestão de que aditivos do polímero estão promovendo o consumo de cargas nos eletrodos, pois estaria sendo causada pelo melhor contato do polímero com o eletrodo no qual é observada. Isto porque, na montagem feita para a análise, o filme é diretamente depositado por *spin coating* sobre um dos eletrodos e, o outro eletrodo, é

posteriormente prensado sobre este. Além disto, esta diminuição na troca de cargas só é observada na primeira vez em que o teste de cronoamperometria contraposta é feito com o filme polimérico.



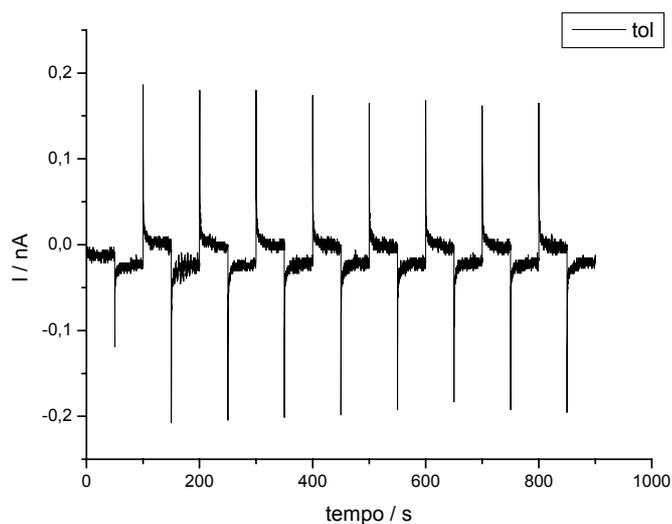
**Figura 4.27.** Dois experimentos de cronoamperometria contraposta entre 5 e -5 V para filmes de PS com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura em duas configurações de acoplamento com o potenciostato: (a) com o eletrodo terra ligado ao eletrodo bloqueante em que foi depositado o filme polimérico; (b) com o contra-eletrodo ligado ao eletrodo bloqueante em que foi depositado o filme polimérico.

No caso das Figura 4.27, as quantidades de carga, e diminuição percentual desta, está mostradas na Tabela 4.4. A mesma diminuição na troca de cargas entre o eletrodo bloqueante e o filme polimérico não é observada para filmes de PS dissolvido em tolueno, Figura 4.28, e PS deionizado em tolueno, Figura 4.29, nem de PS recoagulado, Figura 4.30, o que também corrobora com a sugestão de que aditivos do polímero estão atuando no processo de troca de cargas, ou erroneamente, e inicialmente, denominado como simples condução elétrica, pois agora se pode afirmar que parte da corrente elétrica observada inicialmente não estava atravessando o filme polimérico ativo, mas sim provocando reações redox na superfície de contato com os eletrodos.

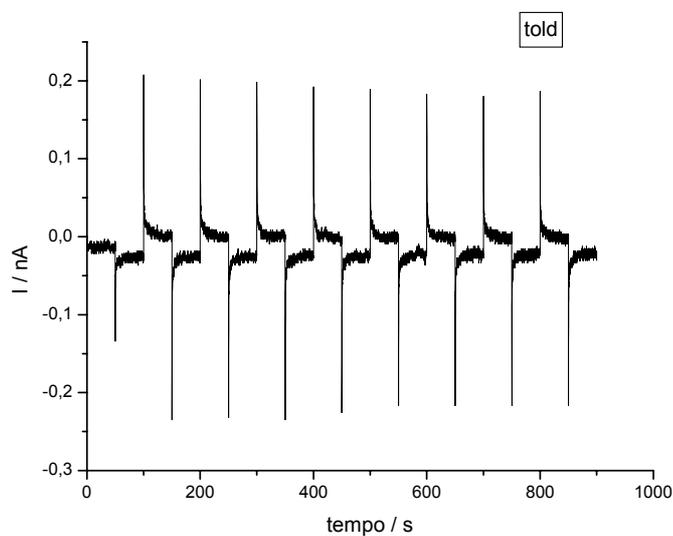
**Tabela 4.4.** Valores de carga elétrica trocada entre o filme de PS de 1  $\mu\text{m}$  no teste de cronoamperometria contraposta entre 5 e -5 V nas configurações: o eletrodo em que foi depositado o filme de PS esta ligado ao WE (PS em WE); e, o eletrodo em que foi depositado o

*filme de PS esta ligado ao CE (PS em CE). Os valores de percentagem relativa correspondem à diminuição dos valores de carga total trocada em cada pulso aplicado.*

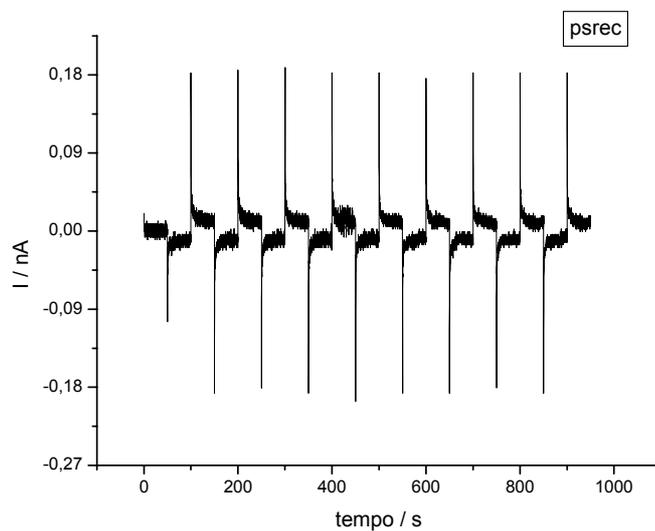
	PS em WE		PS em CE	
	Carga / nC	% relativa	Carga / nC	% relativa
1º pulso	27,77		162,2	
2º pulso	17,08	38	132,9	18
3º pulso	12,58	26	108,18	19
4º pulso	9,38	25	87,8	19



**Figura 4.28.** Cronoamperometria contraposta de um filme de PS com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura e depositado a partir de solução de PS em tolueno.



**Figura 4.29.** Cronoamperometria contraposta de um filme de PS deionizado, e com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, depositado a partir de solução de PS deionizado em tolueno.



**Figura 4.30.** Cronoamperometria contraposta de um filme de PS recoagulado, e com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, depositado a partir de solução de PS recoagulado.

## 5 Conclusões:

As caracterizações de superfície e fratura por SEM permitiram confirmar a estrutura dos dispositivos, como o “sanduíche” formado pelos eletrodos de ouro com o filme isolante no meio, e a largura do canal entre os eletrodos D e S. A MO permitiu verificar a forma como se depositou a PANi BE, mostrando que esta se aglomera nas bordas do canal e em regiões circulares sobre o ouro, mas mantendo-se uniforme na região do canal com cerca de 500 nm, como medido por AFM. Além disto, a caracterização por SEM foi importante na identificação de defeitos constituídos por trincas nas bordas do canal, e suas causas, que certamente afetam o desempenho do dispositivo.

A dependência de  $I_{DS} \times V_{DS}$  nos dispositivos montados não corresponde exatamente a de um transistor de efeito de campo, pois não apresenta uma região de saturação de  $I_{DS}$ . Isto impede uma análise teórica numérica para o dispositivo, pois impossibilita o cálculo de  $V_{th}$ , necessário para obtenção dos outros parâmetros de um TFT. Este efeito pode estar ocorrendo pela interferência causada pela fuga de elétrons através do filme isolante, juntamente com um efeito elétrico de junção Au-PANi.

Os testes realizados com os dispositivos sem PANi BE, juntamente com simulações feitas com circuitos resistivos, mostraram que ocorre uma condução elétrica através do filme isolante entre os eletrodos D ou S e o G, como também que a condução pela PANi BE entre os canais desloca paralelamente as curvas de  $I_{DS} \times V_{DS}$  para valores de  $I_{DS}$  maiores quando  $V_{GS}$  é menor. Estes efeitos são similares aos observados para a maioria dos dispositivos, que juntamente com o fato de  $I_{DS}$  não ser nulo quando  $V_{DS}$  é nulo e  $V_{GS}$  não, comprovam a condutividade através dos filmes isolantes (deslocamento da origem).

Nos dispositivos montados com filmes de PS de 1  $\mu\text{m}$  não foi possível diferenciar a variação de  $I_{DS}$  pelo efeito de campo, pois um valor alto de corrente no filme isolante alterou o comportamento esperado para o dispositivo.

Além disto, verificou-se por cronoamperometria que filmes finos de PS/THF com cerca de 1  $\mu\text{m}$  de espessura apresentam menor condução por cargas que o de PS/THF com 5  $\mu\text{m}$ , o que se acredita ser devido a maior quantidade de impurezas e defeitos possíveis de estarem presentes num filme mais espesso.

Por fim, os testes cronoamperométricos mostraram que o PMMA é o melhor isolante a ser usado em dispositivos eletrônicos orgânicos, se comparado com PS e PVC, mesmo sendo suas características tabeladas inferiores. Este efeito contrário ao esperado teoricamente pode ser causado pela presença de aditivos na matriz de PS.

Um comportamento similar ao do dispositivo montado é o das válvulas, para as quais a corrente entre os eletrodos cresce exponencialmente conforme o potencial aplicado na grade. Isto permite o uso dos dispositivos montados em circuitos amplificadores, com a vantagem de um consumo de energia para polarização do eletrodo G quase zero, já que o PMMA apresentou bom isolamento. Uma desvantagem deste dispositivo é a baixa potência de funcionamento, da ordem de miliwatts, que pode, entretanto, ser compensada por um alto ganho obtido devido ao baixo consumo no seu acionamento.

## Referências:

- <sup>1</sup> Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K. e Heeger, A.J.; *J. C. S. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- <sup>2</sup> Chiang, C.K.; Fincher Jr., C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C e MacDiarmid, G.; *Phys Rev. Lett* **1977**, 39, 1098.
- <sup>3</sup> Burroughs, J. H.; Jones, C.A. e Friend, R. H.; *Nature*, **1988**, 335, 137.
- <sup>4</sup> Sirringhaus, H., Tessler, N. e Friend, R. H.; *Synth. Met.* **1999**, 102, 857.
- <sup>5</sup> Dimitrakopoulos, C.D. e Mascaró, D.J.; *IBM J. Res. & Des.* **2001**, 45, 11.
- <sup>6</sup> Koezuka, H. e Etoh, S.; *Synth. Met.* **1983**, 54, 2511.
- <sup>7</sup> Leeuw, D.M. e Lous, E.J.; *Synth. Met.* **1994**, 65, 45.
- <sup>8</sup> Fichou, D.; Demanze, F.; Horowitz, G.; Hajlaoui, R.; Constant, M e Garnier, F; *Synth. Met.*, **1997**, 85, 1309.
- <sup>9</sup> Min, G.; *Synth. Met.* **1999**, 102, 1163.
- <sup>10</sup> Stenger-S, J.D.; *Prog. Sci.* **1998**, 23, 57.
- <sup>11</sup> Freitas, Patricia S. de; tese de Doutorado: “Síntese de polianilina em escala piloto e seu processamento”, Universidade Estadual de Campinas, **2000**.
- <sup>12</sup> Brown, A.R.; Leeuw, D.M.; Havinga, E.E. e Pomp, A.; *Synth. Met.* **1994**, 68, 65.
- <sup>13</sup> <http://www.estadao.com.br/tecnologia/coluna/ethevaldo/2001/nov/28/327.htm> , 01/03/2002 14:00.
- <sup>14</sup> Martins, C.R.; *Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização*; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, **2002**.
- <sup>15</sup> Giroto, E.M. e De Paoli, M-A.; *Química Nova* **1999**, 22, 3, 358.
- <sup>16</sup> Chinn, D.; Dubow, J.L.; Josowiz, M. e Janata, J; *Chem.Mater.* **1995**, 8, 7, 1504.
- <sup>17</sup> Saunders, B. R.; Fleming, R.J. e Murray, K.S.; *Chem. Mater.* **1995**, 6, 7, 1082.
- <sup>18</sup> Iroh, J.O. e Su, W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 2075.
- <sup>19</sup> Araújo, O.A.; *Síntese e caracterização de compostos eletricamente condutores de silicóna/polipirrol e silicóna/polianilina*, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, **2001**.
- <sup>20</sup> Pai, D.M.; *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2285.
- <sup>21</sup> Dantas, S.O.; Santos, M.C. e Galvão, D.S; *Synth. Met.* **1997**, 85, 1143.
- <sup>22</sup> Horowitz, G.; *Adv. Mater.* **1998**, 5, 365
- <sup>23</sup> Holstein, T.; *Ann. Phys.* **1959**, 8, 343.
- <sup>24</sup> Miyata, S.; Sakuratani, Y. e Tao, X.T.; *Opt. Mat.* **2002**, 21, 99.
- <sup>25</sup> Qiu, C.; Chen, H.; Wong, M e Kwok, H.S.; *IEEE Transact. on Elect. Dev.* **2002**, 49 (9), 1540.
- <sup>26</sup> Horowitz, G.; Hajlaoui, R.; Bourguiga, R. e Hajlaoui, M.; *Synth. Met.*; **1999**, 101, 404.
- <sup>27</sup> Matters, M., de Leeuw, D.M., Vissenberg, M.J.C.M., Hart, C. M., Herwig, P.T., Geurn, T., Mutsaers, C.M.J. e Drury, C. J.; *Opt. Mater.* **1999**, 12, 189.
- <sup>28</sup> Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T. e Dekker, C.; *Science* **2001**, 294, 1317.
- <sup>29</sup> Tseng, G.Y. e Ellenbogen, J.C.; *Science*, **2001**, 294, 1293-1294.
- <sup>30</sup> Torci, L., Dodabalapur, A., Sabbatini, L. e Zambonin, P. G.; *Sensors and Actuators* **2000**, B 67, 312.
- <sup>31</sup> Barker, P. S., Petty, M. C., Monkman, A. P., McMurdo, J., Cook, M. J. e Pride, R.; *Thin Solid Films* **1996**, 94, 284.
- <sup>32</sup> Torsi, L.; *Microelectr. Reliabil.* **2000**, 40, 779.
- <sup>33</sup> Barker, P.S.; Monkman, A.P.; Petry, M.C. e Pride, R.; *Synth. Met.* **1997**, 85, 1365.
- <sup>34</sup> Torsi, L.; Dodabalapur, A.; Cioffi, N.; Sabatini, L. e Zambonin, P.G.; *Sensors and Actuators B*, **2001**, 77, 7.
- <sup>35</sup> Kudo, K., Shimada, K., Marugami, K., Iizuka, M., Kuniyoshi, S. e Tanaka, K.; *Synth. Met.* **1999**, 102, 900.
- <sup>36</sup> Bartic, C.; Palan, B., Campitelli, A. e Borghs, G; *Sensors and Actuators B-Chemical*, **2002**, 831-3, 115.
- <sup>37</sup> Sze, S. M.; “Physics of Semiconductor Devices”, 2ª Ed., John Wiley & Sons, New York, **1981**.
- <sup>38</sup> Boylestad, R.; Nashelsky, L.; “Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos”, 6ª Ed., Prentice-Hall do Brasil, Rio de Janeiro, **1996**.
- <sup>39</sup> Ebisawa, F; Kurosawa, T e Nara, S; *J. Appl. Phys.* **1983**, 54, 3255.
- <sup>40</sup> Koezuka, H.; Tsumura, A. e Ando, T.; *Synth. Met.* **1987**, 18, 699.
- <sup>41</sup> W.E. Spear e P.G.LeComber, *J. Non-Cryst. Solids* **1972**, 10, 727.
- <sup>42</sup> Pai, D.M.; *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2285.
- <sup>43</sup> Dantas, S.O.; Santos, M.C. e Galvão, D.S.; *Synth. Met.* **1997**, 85, 1143.
- <sup>44</sup> Garnier, F.; Horowitz, G; Fichou, D e Yassar, A.; *Supramolecular Science* **1997**, 4, 155.

- <sup>45</sup> Kuo, C. T. e Chiou, W. H.; *Synth. Met.* **1997**, 88, 23.
- <sup>46</sup> Horowitz, G.; Hajlaoui, R. e Kouki, F.; *Eur. Phys. J. AP 1* **1998**, 361.
- <sup>47</sup> Brown, A.R.; Leeuw, D.M.; Havinga, E.E. e Pomp, A.; *Synth. Met.* **1994**, 68, 65.
- <sup>48</sup> F.Schauer; *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 524.
- <sup>49</sup> Brown, A.R.; Jarret, C.P.; Leeuw, M.D e Maters, M.; *Synth. Met.* **1997**, 88, 37.
- <sup>50</sup> Dimitracopoulos, C.D.; Brown, A.R. Brown e Pomp, A.; *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 2501.
- <sup>51</sup> Okuzaki, H.; Ishihara, M. e Ashizawa, S.; *Synth Met* **2003**, 137, 947.
- <sup>52</sup> Schon, J.H.; Berg, S.; Kloc, Ch. e Batlogg, B.; *Science* **2000**, 287, 1022.
- <sup>53</sup> Videlot, C.; Ackermann, J.; Blanchard, P.; Raimundo, J.M.; Frère, P.; Allain, M.; Bettignies, Remi de; Levillain, E. e Roncali, J.; *Adv. Mater.* **2003**, 15, 4, 306.
- <sup>54</sup> Seanor, D.A.; “Electrical Properties of Polymers”, **1982**, Academic Press, Inc., USA, pg. 5.
- <sup>55</sup> Koezuka, H.; Tsumura, A. e Ando, T.; *Synth. Met.* **1987**, 18, 699.
- <sup>56</sup> Madru, R.; Guillaud, G; Sadoun, M.A.; Maitrol, M.; André, J.J.; Simon, J. e Even, R.; *Phys. Lett.* **1998**, 145, 343.
- <sup>57</sup> Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z. e Garnier, F.; *Sol. State Commun.*, **1989**, 72, 381-384.
- <sup>58</sup> Horowitz, G; Peng, X.; Fichou, D. e Garnier, F.; *Synth Met.* **1992**, 51, 419.
- <sup>59</sup> Garnier, F.; Yssar, A.; Hajlaoui, R; Horowitz, G.; Dellofe, F.; Servet, B.; Ries, S. e Alnot, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8716.
- <sup>60</sup> Dimitrakopoulos, C.D.; Furman, B.K.; Graham, T.; Hegde, S. e Purushothaman, S.; *Synth. Met.* **1998**, 92, 47.
- <sup>61</sup> Kuo, C.T.; Weng, S.Z e Huang, R.L.; *Synth. Met.* **1998**, 88, 101.
- <sup>62</sup> Jarrett, CP; Brown, AR; Friend, RH; Harrison, MG; de Leeuw, DM; Herwig, P e Müllen, K; *Synth. Met.* **1997**, 85, 1403.
- <sup>63</sup> Katz, H.E.; Li, W.; Lovinger, A.J. e Laquindanum, J., *Synth. Met.*, **1999**, 122, 897.
- <sup>64</sup> Maud, J.M.; Salih, A.J. e Marshall. J.M.; *Synth. Met.* **1999**, 102, 986.
- <sup>65</sup> Schön, J.H.; *Synth. Met.*, **2001**, 122, 157.
- <sup>66</sup> Kim, S.H.; Yang, Y.S.; Lee, J.H.; Lee, J.I.; Chu, H.Y.; Lee, H.; Oh, J.; Do, L.M. e Zyung, T.; *Opt. Mat.* **2002**, 21, 439.
- <sup>67</sup> Kunugi, Y; Takimiya, K.; Yamane, K.; Yamashita, K.; Aso, Y. e Otsubo, T.; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 6.
- <sup>68</sup> Kuo, C.T.; Chen, S-A.; Hwang, G.W. e Kuo, H.H.; *Synth. Met.* **1998**, 93, 155.
- <sup>69</sup> Liess, M.; Chinn, D.; Petelenz, D. e Janata, J.; *Thin Solid Film* **1996**, 286, 252.
- <sup>70</sup> Graeff, C.F.O.; Onmori, R.K.; Guimarães, F.E.G. e Faria, R.M.; *Synth. Met.* **1999**, 105, 151.
- <sup>71</sup> Bianchi, R.F.; Onmori, R.K.; Gonçalves, D.; Andrade, A.M.; Faria, R.M. e Irene, E.A.; *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1687.
- <sup>72</sup> Bard, A.J. e Faulkner, L.R.; “Electrochemical Methods”, **1980**, John Wiley & Sons, New York, cap. 5.
- <sup>73</sup> Young, R.J.; “Introduction to Polymer”, **1981**, Chapman & Hall.
- <sup>74</sup> Bersuker, G.; Zeitsoff, P. Brown, G. e Huff, H.R.; *Materialstoday* **2004**, January, 26.
- <sup>75</sup> Shamiryan, D.; Abell, T.; Iacopi, F e Maex, K.; *Materialstoday* **2004**, January, 34.
- <sup>76</sup> Mark; Bikales; Overberger e Menges; “Encyclopedia of Polymer Science e Engineering”, Vol. 16, **1989**, John Wiley & Sons, Inc. New York, pg. 68.
- <sup>77</sup> Sawyer, L.C. e Grubb, D.T.; “Polymer Microscopy”, 2ª Ed., **1996**, Chapman & Hall, New York.
- <sup>78</sup> Bard, A.J. e Faulkner, L.R.; “Electrochemical Methods”, **1980**, John Wiley & Sons, New York, cap. 5.
- <sup>79</sup> Galembek, A.; Costa, C.A.R; Silva, M.C.V.M.; Souza, E.F e Galembek, F; *Polymers* **2001**, 42, 4845.