

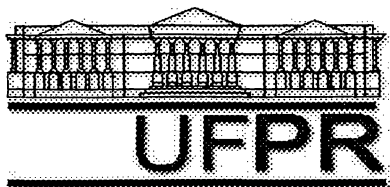
JOAQUIM ROBERTO DE LIMA

**CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO DE  
PORTADORES DE CARGA EM INTERFACES  
DE POLI(P-FENILENO VINILENO) COM  
BLENDAS DE POLIANILINA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, sob a orientação do Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen.

CURITIBA

1998



Universidade Federal do Paraná  
Pós-Graduação em Física  
Caixa Postal 19081  
81531-990 Curitiba-PR  
Fax: 041 - 267 4236  
Telefone: 041 366 2323 ramal 3197  
E-mail: iah@fisica.ufpr.br

**ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE JOAQUIM ROBERTO DE LIMA**

**TÍTULO DA TESE: "CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO DE PORTADORES DE CARGA EM INTERFACES DE POLI(P-FENILENOVINILENO) COM BLENDS DE POLIANILINA "**

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às nove horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arquição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 17 de fevereiro de 1998

Banca Examinadora:

Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen  
Presidente/Orientador

Prof. Carlos Arthur Ferreira  
UFRGS

Prof. Marysilvia Ferreira  
UFRJ

## Resumo

Neste trabalho, blendas de polianilina dopada com ácido canforsulfônico - PANi-CSA, e poli-(metacrilato de metila) - PMMA, são propostas como materiais para eletrodos injetores de buracos, em dispositivos emissores de luz orgânicos. É apresentada uma análise quantitativa da altura de barreira efetiva ( $\varphi_{ef}$ ), nas interfaces entre a blenda PANi-CSA/PMMA e o poli(p-fenileno vinileno) - PPV. A determinação de  $\varphi_{ef}$  utiliza o fato de que curvas de  $\ln[I/V^2]$  em função de  $I/V$  obtidas em temperatura  $T \neq 0$  K, de medidas corrente por tensão ( $I \times V$ ), desviam de uma reta no regime de baixos campos. O ajuste teórico de dados experimentais permite determinar parâmetros que possibilitam o cálculo de  $\varphi_{ef}$ . Usando este procedimento, o valor determinado é  $\overline{\varphi_{ef}} = 0,13$  eV para concentrações entre 5% e 25% de PANi-CSA na blenda PANi-CSA/PMMA (w/w). Os valores obtidos por este procedimento são também confirmados por outro método que usa uma expressão de corrente de tunelamento simplificada, baseada na observação da corrente de elétrons e de buracos originados dos eletrodos. O valor da altura de barreira PPV/[PANi-CSA/PMMA] encontrado, é independente da temperatura, da massa molecular do PMMA e da concentração de PANi-CSA na blenda (exceto próximo do limiar de percolação, onde um aumento no valor de  $\varphi_{ef}$  é observado). Verifica-se também, que a blenda de concentração 10% é a que apresenta as melhores características, para utilização em dispositivos emissores de luz orgânicos.

## Abstract

In this work blends of polyaniline doped with camphor-sulfonic acid - PANi-CSA, and poly-(methyl metacrylate) - PMMA, are proposed as hole injection electrode material in organic light emitting devices. A quantitative analysis of the effective potential barrier height ( $\phi_{eff}$ ), at interfaces between the blend PANi-CSA/PMMA and poly-(p-phenylene vinylene) - PPV, is presented. The determination of  $\phi_{eff}$  uses the fact that the  $\ln[I/V^2]$  as a function of  $I/V$  curves obtained from current versus voltage ( $I \times V$ ) measurements at temperature  $T \neq 0$  K, deviate from the straight line in the low field strength regime. The theoretical fitting of experimental data permit to find parameters that make possible the calculation of  $\phi_{eff}$ . Using this procedure, the value determined for the effective potential barrier height is  $\bar{\phi}_{eff} = 0.13$  eV for concentrations between 5% and 25% of PANi-CSA in the PANi-CSA/PMMA blends (w/w). The values obtained with this procedure are also confirmed by other method, which uses a simplified tunneling current expression and needs the observation of injection of electrons and holes originated from opposite lying electrodes. The value of the [PANi-CSA/PMMA]/PPV barrier is found to be independent on the temperature, on the molecular weight from PMMA and on the PANi-CSA concentration in the blend (except near the percolation threshold, where an increase on the barrier height value is observed). It is also verified that the blend of 10% concentration presents the best features for use in organic light emitting devices.

# ÍNDICE

<b>APRESENTAÇÃO</b>	<b>01</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>03</b>
1.1 Polímeros condutores eletrônicos	06
1.2 As polianilinas	07
1.3 Blendas poliméricas	11
1.4 Propriedades de transporte	12
1.5 Injeção de portadores em interfaces metal/polímero	13
1.6 A dependência com a temperatura	16
1.7 Identificação do tipo de portador	17
1.8 Caracterização de interfaces com dupla injeção de portadores	22
<b>2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>24</b>
2.1 Preparação da polianilina	24
2.2 Preparação das blendas PAni-CSA/PMMA	24
2.3 Revestimento da lamínula de vidro para aderência de metais	27
2.4 Amostras para medidas de condutividade elétrica	28
2.5 Medidas de condutividade elétrica	30
2.6 Medidas de condutividade elétrica a baixas temperaturas	31
2.7 Amostras para medidas de transmitância ótica	31
2.8 Amostras para medidas de corrente de tunelamento	32
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
3.1 Revestimento do substrato de vidro	39
3.2 Condutividade elétrica dos filmes das blendas	40
3.3 Espectros de transmissão dos filmes das blendas	48

	IV	
3.4	Escolha do eletrodo metálico	51
3.5	Corrente de tunelamento em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]	56
3.6	Influência da massa molecular do PMMA na injeção de carga em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]	66
3.7	Influência da temperatura no mecanismo de injeção de carga em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]	67
3.8	A injeção de elétrons e buracos em dispositivos Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA]	69
3.9	O caráter retificante dos dispositivos Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA]	71
3.10	Filmes de blendas de PAni como contato elétrico	72
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>74</b>
<b>5.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>APÊNDICE - A</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICE - B</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE -C</b>	<b>84</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>
<b>10</b>	<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>94</b>

# APRESENTAÇÃO

---

Nesta dissertação são apresentados os estudos das propriedades elétricas e ópticas de filmes de uma nova classe de materiais, blendas de polianilina dopada com ácido canforsulfônico, com o poli(metacrilato de metila) - PANi-CSA/PMMA. São também apresentados os resultados das investigações das características de injeção de portadores de carga destes filmes para o poli(p-fenileno vinileno) - PPV.

Em virtude de serem leves, resistentes, baratos, altamente isolantes com respeito à corrente elétrica e ainda passíveis de serem reciclados industrialmente, os produtos à base de plásticos estão hoje fartamente difundidos em nossas vidas. Na vida cotidiana moderna não é mais imaginável alguém passar um dia de sua vida, sem que de alguma forma, utilize um produto a base de um tipo de plástico.

Estes polímeros orgânicos a princípio não despertaram maior atenção para outras aplicações mais nobres. Somente a pouco menos de 40 anos percebeu-se que poderiam ser incorporadas cargas elétricas na sua estrutura, levando-os à condução eletrônica. Com o crescimento do setor eletrônico, estes polímeros indiretamente transformados em materiais condutores, passaram a ter aplicações até então não cogitadas. Dentre elas, pode-se citar a sua utilização em blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos. Mas a comunidade científica ainda não tinha apercebido-se das potencialidades de aplicações dos polímeros condutores.

Nos anos 70 no entanto, descobriu-se que o poliacetileno dopado poderia ter condutividade elétrica próxima a de alguns metais à temperatura ambiente. A comunidade científica passou então a investigar a síntese e as propriedades de outros polímeros, tais como o politiofeno, o polipirrol, a polianilina e o poli(p-fenileno vinileno). Relatos a respeito da alta condutividade elétrica do poliacetileno fizeram, e ainda fazem, com que grande parte dos pesquisadores se interessem em explorar estes novos materiais. Na verdade, estabeleceu-se uma grande corrida, um imenso esforço, tanto em pesquisa básica quanto aplicada. Os principais desafios constituem sintetizar novos materiais ou melhorar os já existentes, além de entender o intrincado e fascinante emaranhado de fenômenos físicos e químicos que ocorrem

simultaneamente nos mesmos, possibilitando-se assim projetar-se e desenvolver-se melhores dispositivos de interesse comercial do que os já existentes.

O estágio atual de pesquisa revela que uma das mais interessantes aplicações tecnológicas para alguns destes novos materiais é utilizá-los como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos. Estes dispositivos são capazes de transformar energia elétrica em energia luminosa e vice - versa (diodos emissores de luz e fotosensores). E já existem trabalhos descrevendo o uso de determinados materiais orgânicos como cavidades laser.

Porém, nem tudo caminha a passos tão largos e firmes. Como pode-se imaginar, muitos problemas surgiram, muito foi feito, mas há ainda muito o que fazer. Um dos principais problemas, e que está sob intensa investigação no momento, é o do curto tempo de vida de tais dispositivos. Este problema está, em grande parte, associado a diversos mecanismos de degradação, que ocorrem ou são provocados pelo eletrodo transparente injetor de carga comumente usado, o óxido de índio estanho (ITO).

As investigações apresentadas nesta dissertação atestam a possibilidade de potencial uso de blendas de PANi-CSA/PMMA como eletrodo transparente injetor de carga em dispositivos optoeletrônicos orgânicos em alternativa ao eletrodo de ITO.



# 1. INTRODUÇÃO

---

Neste capítulo são abordados alguns aspectos relativos às propriedades dos polímeros conjugados, como síntese, dopagem, blendas, sua utilização em dispositivos optoeletrônicos e a problemática do tempo de vida destes dispositivos. Além disso, é apresentada a fundamentação teórica dos processos de transportes nestes polímeros e dos mecanismos de injeção de carga em interfaces polímero/metal.

Embora a possibilidade de sólidos orgânicos exibirem alta condutividade elétrica, comparável à dos metais, tenha sido sugerida há mais de meio século<sup>[1]</sup>, somente nos últimos 20 anos foi preparada uma nova classe de polímeros com significativa habilidade em conduzir eletricidade. Esses polímeros possuem a cadeia principal conjugada<sup>[2-8]</sup>.

Cadeias conjugadas possuem ligações simples e duplas alternadas<sup>[5]</sup>. Estas estruturas são observadas em diversos polímeros como o poliacetileno, o polifenileno, o polipirrol, o politiofeno, a polianilina e o poli(fenileno vinileno) (figura 1-1). A polianilina aparentemente não apresenta conjugação, mas nela existe um par de elétrons desemparelhados nos átomos de nitrogênio por meio dos quais se dá a conjugação. A característica essencial de um sistema conjugado é que as duplas ligações não atuam individualmente, mas coletivamente<sup>[5,9]</sup>.

Estes polímeros podem ser oxidados ou reduzidos mais facilmente e de forma mais reversível que os polímeros convencionais. Agentes de transferência de carga (dopantes) afetam essas oxidações ou reduções, convertendo o polímero isolante num polímero condutor<sup>[1,5,7,10-15]</sup>. Porém alguns polímeros conjugados, chamados semicondutores orgânicos<sup>[4,6,7,16]</sup>, desempenham um papel ainda mais nobre, isto é, podem ser usados como camada opticamente ativa em dispositivos optoeletrônicos, particularmente em diodos emissores de luz (LEDs<sup>1</sup>).

---

<sup>1</sup> Do inglês: Light Emitting Diodes

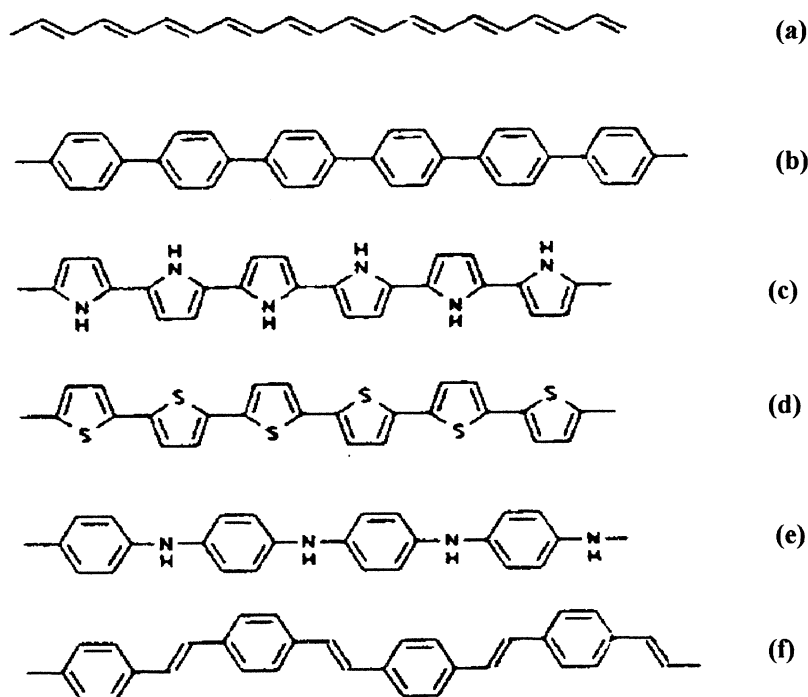


Figura 1-1. Diversos polímeros conjugados: (a) Poliacetilento; (b) Polifenileno; (c) Polipirrol; (d) Politiofeno; (e) Polianilina; (f) Poli(fenileno vinileno)

A descoberta realizada pelo grupo de Cambridge<sup>[4]</sup>, que o polímero conjugado poli(p-fenileno vinileno) - PPV (figura 1-2), e seus derivados constituem uma classe destes polímeros eletroluminescente e podem ser usados como camada ativa em LEDs<sup>[4]</sup>, despertou grande interesse nos últimos 10 anos. Mais recentemente, foi descrito o uso de PPV como material ativo em microcavidades laser<sup>[17-19]</sup>.

Tipicamente um LED de polímero, consiste de um ânodo injetor de buracos, como óxido de índio estanho (ITO<sup>2</sup>) ou a polianilina; o polímero conjugado eletroluminescente; e um cátodo injetor de elétrons como o cálcio (Ca) ou o alumínio (Al).

<sup>2</sup> Do inglês: Indium-Tin-Oxide

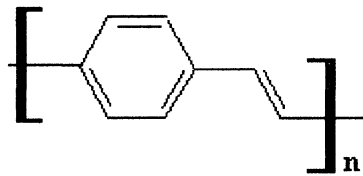


Figura 1-2. Poli(p-fenileno vinileno) (PPV).

Algumas características notáveis destes LEDs orgânicos são a sua eficiência quântica ( $\sim 4\%$ )<sup>[20-22]</sup>, alta luminância<sup>[20,23]</sup> e possibilidade de fabricação em grandes áreas<sup>[20,24-25]</sup>. De qualquer forma, o tempo de vida destes dispositivos está ainda inadequado para a comercialização<sup>[20]</sup>. No início seu funcionamento atinge padrões de eficiência notáveis, mas já em seguida, com o uso, o seu desempenho cai, e por fim acabam degradando. Algumas das causas do decaimento na eficiência e degradação dos LEDs orgânicos tem sido divulgados como sendo:

- Difusão de átomos de índio, do ânodo de ITO, para a camada do polímero emissivo<sup>[26]</sup>.
- Degradação do cátodo metálico<sup>[27-29]</sup>.
- Degradação do ânodo de ITO<sup>[20,30-31]</sup>.
- Reação eletroquímica na interface polímero/metal<sup>[30-32]</sup>.
- Defeitos causados por oxidação da camada de polímero, seja por oxigênio originado do eletrodo de ITO<sup>[27-28]</sup> ou por outros agentes oxidantes<sup>[33]</sup>.
- Fotodegradação da camada de polímero<sup>[28,31,34-36]</sup>.

O atual desafio para os pesquisadores está em contornar os problemas apresentados acima. A fotodegradação da camada ativa, por exemplo, pode ser contornada com o encapsulamento<sup>[37]</sup> do dispositivo. Este procedimento aumenta o tempo de vida do dispositivo para mais de 1000 horas de funcionamento ininterrupto, que representa um avanço considerável em relação aos não encapsulados ( $\sim 100$  horas)<sup>[32]</sup>. Para produção em escala comercial é, portanto, importante proteger os dispositivos do oxigênio do ar, não somente para proteção dos eletrodos metálicos, que oxidam facilmente, mas também para evitar a fotodegradação.

Para a saída da luz gerada em um LED de polímero, necessariamente deve-se ter um dos eletrodos transparente à luz na região do espectro visível. Esta situação leva a procura de materiais transparentes que apresentem boa condução da corrente

elétrica e ao mesmo tempo uma pequena barreira para injeção de portadores de carga na interface com o polímero.

Num primeiro momento, a opção dos pesquisadores foi pelo eletrodo de ITO, que é transparente à luz visível, apresenta uma boa condutividade elétrica e uma pequena barreira para injeção de buracos<sup>[38]</sup>. Mas o ânodo de ITO trouxe diversos problemas como difusão de átomos de índio para o polímero<sup>[26]</sup>, degradação e oxidação da camada polimérica provocada por oxigênio oriundo do ITO<sup>[27-28,31]</sup>. Estes problemas forçaram os grupos de pesquisa a introduzir uma fina camada polimérica entre o ITO e o polímero conjugado<sup>[39-43]</sup>, com a função de proteger o polímero emissor da oxidação e difusão de átomos de índio, provocados pelo eletrodo de ITO. E, de maneira mais radical ainda, alguns pesquisadores querem suprimir totalmente o ITO da estrutura dos dispositivos, pois observou-se que mesmo com uma camada protetora entre o ITO e o polímero emissivo, a taxa de decaimento luminoso é mais rápida em dispositivos onde o ITO está presente<sup>[40]</sup>. Além disso, estudos recentes indicam que a utilização de ânodos poliméricos pode aumentar o brilho e o tempo de vida de LEDs orgânicos<sup>[44]</sup>.

Com o objetivo de contornar o problema do ITO, o grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos da UFPR está investigando alguns potenciais candidatos a eletrodo transparente injetor de portadores de carga em dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs<sup>3</sup>). O óxido de estanho - TO, é um destes materiais já investigado<sup>[2]</sup>. Ele apresenta excelente transparência óptica, uma boa condutividade elétrica e pode injetar elétrons ou buracos para polímeros emissivos como o PPV<sup>[2,45]</sup>. Blendas do complexo polianilina dopada com ácido canforsulfônico - PAni-CSA, com o poli(metacrilato de metila)-PMMA, compõe outra alternativa investigada neste trabalho: são estudadas as características elétricas e ópticas destas blendas, e também investiga-se as propriedades de injeção<sup>[46]</sup> de portadores de carga em interfaces com o polímero conjugado PPV.

## 1.1 Polímeros condutores eletrônicos

---

<sup>3</sup> Do inglês: Organic Light Emitting Devices

Um polímero condutor eletrônico, mais conhecido como “metal sintético”, é um polímero orgânico que possui condutividade elétrica próxima a de alguns metais, enquanto retém as propriedades mecânicas, processabilidade e outras associadas a um polímero convencional. Estes polímeros são completamente diferentes dos ditos “polímeros condutores” convencionais, que são meramente uma mistura física entre um polímero não condutor e um material condutor. Já os polímeros condutores eletrônicos são preparados por dopagem de um polímero orgânico isolante ou semicondutor<sup>[47]</sup>.

## 1.2 As polianilinas

As polianilinas referem-se a uma classe de materiais que já é conhecida a mais de 100 anos. Primeiramente reportada em 1862<sup>[48]</sup>, descrita de 1910 a 1912 como existindo em quatro estados de oxidação<sup>[48]</sup>. Embora existam alguns artigos publicados no período de 1950-1979, em particular um estudo que tratou do efeito de ácidos nas propriedades eletroquímicas e de condução da forma esmeraldina da polianilina<sup>[48]</sup>, a pesquisa sobre as polianilinas não difundiu antes de 1980. Recentemente, em razão de sua flexibilidade química e facilidade de obtenção, a solubilidade numa grande variedade de solventes, sua estabilidade e processabilidade para formar fibras, filmes e compósitos, tem estimulado significativo interesse neste material<sup>[11-14,48]</sup>.

As polianilinas, na forma isolante, podem ser encontradas em três estados de oxidação estáveis, a leucoesmeraldina base - LEB, a esmeraldina base - EB, e a pernigranilina base - PNB e na forma condutora, sal de esmeraldina, mostradas esquematicamente na figura 1-2-1. A pernigranilina base é particularmente interessante em virtude de seu estado fundamental não degenerado como um análogo do trans-poliacetileno<sup>[13,48]</sup>. Dentro da classe de polímeros condutores, a polianilina - PANi, é especialmente atrativa: PANi é a única que é solúvel, e portanto processável, na forma condutora<sup>[49]</sup> e é estável no ar<sup>[50]</sup>. Diversas razões fundamentalmente importantes tem atraído considerável interesse para o polímero conjugado PANi como material condutor<sup>[50-52]</sup>.

- O monômero é barato.
- A polimerização do monômero para PANi é direta e com excelente rendimento.
- PANi na forma sal esmeraldina, (figura 1-2-1(d)) tem excelente estabilidade combinada com níveis relativamente altos de condutividade elétrica. Então, a PANi oferece a promessa de um polímero condutor que é estável e processável<sup>[50,53]</sup>.

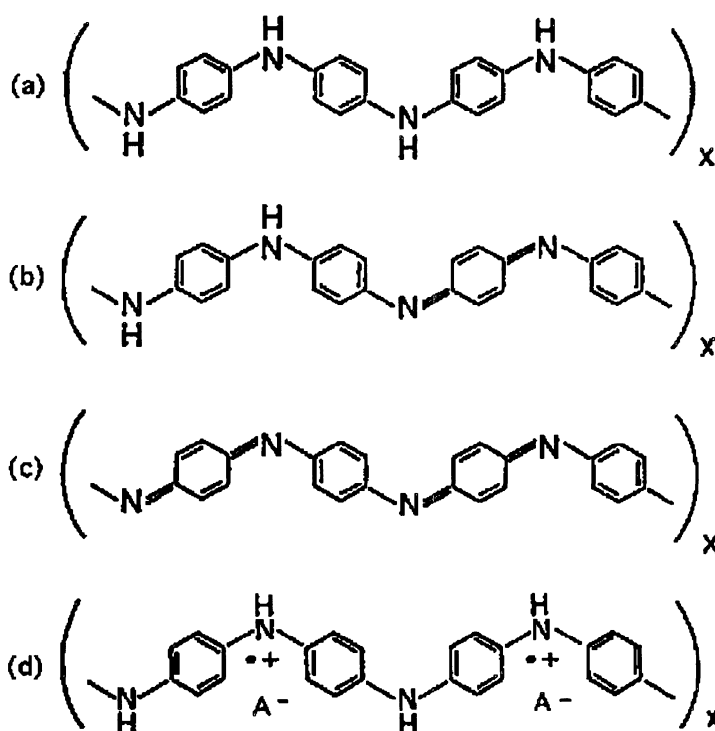


Figura 1-2-1. (a) Leucoesmeraldina base (EB); (b) Esmeraldina base (EB); (c) Pernigranilina base (PNB); (d) Sal esmeraldina (ES).

### 1.2.1 A síntese da polianilina

A polianilina pode ser sintetizada pela oxidação direta do monômero anilina utilizando um oxidante químico apropriado, ou pela oxidação eletroquímica sobre eletrodos de diferentes materiais inertes<sup>[54-55]</sup>

A síntese química pode ser feita usando uma variedade de agentes oxidantes,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ , em meios ácidos,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ , sendo

o mais comum o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A razão molar de agente oxidante por monômero utilizada na síntese varia de 1 a 2, porém pode ocorrer degradação do polímero se uma grande quantidade for usada. A concentração de monômeros utilizada varia entre 0,01 a 2,00 M<sup>[54,56]</sup>.

A síntese eletroquímica da anilina em relação à síntese química apresenta algumas vantagens tais como maior controle da reação de polimerização, a síntese não necessita de agente oxidante e catalisador, facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas e o polímero é obtido na forma de filmes finos. No entanto, apresenta certas desvantagens como dificuldade para aumentar a espessura e remoção do polímero do eletrodo de trabalho na forma de um filme auto-sustentável, menores quantidades em massa do polímero são obtidas e o polímero resultante geralmente possui baixa massa molecular (menor que 9.000 g/mol)<sup>[56]</sup>.

## 1.2.2 Dopagem primária

A dopagem primária de polímeros condutores consiste simplesmente na adição de uma substância (geralmente um ácido forte), numa quantidade relativamente pequena, ao polímero orgânico isolante, causando mudanças drásticas nas suas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e/ou estruturais, e é acompanhada por um grande aumento da condutividade elétrica, aproximando do regime metálico<sup>[13,47,57]</sup>.

Desde a descoberta inicial em 1977<sup>[49]</sup> de que o poliacetileno, (CH)<sub>x</sub>, agora comumente conhecido como o polímero condutor protótipo (pode ser dopado tipo “p” ou tipo “n”), o desenvolvimento da área de polímeros condutores tem continuado acelerado. Esta rápida taxa de crescimento tem sido estimulada não somente pela área de novidades sintéticas, mas também pelo trabalho multidisciplinar entre químicos, eletroquímicos, físicos teóricos e experimentais, engenheiros elétricos e eletrônicos na busca de potenciais aplicações tecnológicas para estes novos materiais<sup>[47]</sup>.

No estado dopado, o esqueleto de um polímero condutor consiste de um sistema  $\pi$  delocalizado. No estado não dopado, o polímero pode ter o esqueleto conjugado, que é conservado numa forma modificada após a dopagem, ou ele pode ter um esqueleto não conjugado, como a forma leucoesmeraldina base da polianilina (figura 1-2-1(a)), que torna-se conjugada somente após a dopagem<sup>[47]</sup>.

O método clássico de dopagem primária envolve a reação da cadeia polimérica com agentes oxidantes e redutores. Agentes oxidantes, removem elétrons da cadeia do polímero e agentes redutores, adicionam elétrons à cadeia do polímero<sup>[13,47]</sup>. Mais recentemente tem sido observado que a forma esmeraldina base da polianilina ( figura 1-2-1(b)), pode ser dopada por um processo não redox<sup>[47]</sup>. Isto envolve a simples protonação de átomos de nitrogênio (imina) do polímero, para produzir um cátion radical poli-semiquinona em que a carga e o spin são delocalizados ao longo do esqueleto do polímero<sup>[47]</sup> (figura 1-2-1(d)).

### 1.2.3 Dopagem secundária

Fenomenologicamente, o dopante secundário consiste de uma substância (geralmente um solvente) aparentemente inerte que, quando adicionada a um polímero dopado primariamente, induz mudanças adicionais nas suas propriedades, incluindo um aumento na condutividade<sup>[13,58]</sup> elétrica.

O fenômeno da dopagem secundária ocorre quando a combinação adequada entre o dopante primário e o dopante secundário promove mudanças conformacionais na cadeia polimérica, levando de uma forma compacta para uma forma mais estendida<sup>[58]</sup>, que provoca uma contribuição adicional para o aumento da condutividade elétrica. Com a remoção do dopante secundário, as propriedades persistem ou são pouco afetadas<sup>[13]</sup>.

Mudanças nas conformações das moléculas de polianilina para uma forma mais expandida levam a uma redução dos defeitos de conjugação do esqueleto do polímero devido à torção dos anéis. Esta redução dos defeitos aumenta a condutividade elétrica volumétrica devido aos efeitos intramoleculares<sup>[13]</sup>. A expansão e orientação das cadeias promove uma linearização das mesmas, aumentando as regiões de cristalinidade do polímero com conseqüente aumento da condutividade intermolecular<sup>[13,58]</sup>.

## 1.3 Blendas poliméricas



Blendas poliméricas são definidas como materiais originados pela mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja a formação de ligações químicas entre as moléculas dos componentes poliméricos<sup>[56]</sup>. Os principais fatores envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica são o nível de miscibilidade e o grau de dispersão e interação entre os componentes. Em blendas com duas ou mais fases, necessita-se um mínimo de interação entre essas fases, principalmente na região de interface, do contrário haverá um acúmulo de tensões que levará o sistema a um processo de instabilidade nas propriedades mecânicas<sup>[56]</sup>.

### 1.3.1 Blendas de Polianilina

Blendas de polímeros baseadas em polianilina - PANi, são uma nova classe de materiais em que o limiar para o início da condutividade elétrica  $\sigma$ , pode ser reduzido para frações de volume bem abaixo daquele necessário para a percolação clássica<sup>[50]</sup>. A origem deste notavelmente baixo limiar para o início da condutividade elétrica é a morfologia de redes auto-montadas das blendas de PANi, que se formam durante o curso de separação de fase<sup>[52,59]</sup>.

O termo percolação tem o significado de um fluxo qualquer (por exemplo de cargas), através de um meio que está irregularmente estruturado<sup>[60]</sup>. A fração mínima de material condutor, disperso na matriz isolante, que é suficiente para a rede dar início ao processo de transporte (fluxo de cargas), é comumente chamado de limiar de percolação<sup>[50,61]</sup>.

O limiar de percolação em fração de volume ( $f$ ) numa blenda de PANi com o PMMA, por exemplo, é surpreendentemente pequena (menos de 1%). A condutividade elétrica aumenta suavemente e continuamente, muitas ordens de grandeza com o aumento da concentração de polímero condutor na blenda<sup>[50-51,62-64]</sup>. O baixo limiar de percolação e o contínuo aumento em  $\sigma(f)$  acima da percolação, são particularmente importantes. Como resultado desta combinação, blendas condutoras podem ser fabricadas e reproduzidas com níveis controlados de condutividade elétrica, enquanto mantém as propriedades mecânicas da matriz polimérica<sup>[50,65]</sup>.

A possibilidade de processar a PANi em solução na forma condutora protonada permite que se obtenha blendas condutoras<sup>[61,64,66]</sup> em que o limiar de percolação é

encontrado numa fração de volume próxima a 1%<sup>[50,61]</sup>. Micrografias eletrônicas destas blendas mostram uma morfologia de tênues redes interconectadas, para concentrações de PANi-CSA próximo ao limiar de percolação<sup>[50,61]</sup>. Análises digitais das mesmas mostram que as redes de PANi-CSA são fractais<sup>[61,66]</sup>.

PAni e blendas de PANi são materiais potencialmente atraentes para aplicações tecnológicas. A aplicação que está em intensa investigação no momento é em dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs), seja como eletrodo injetor de carga<sup>[43,50,67-68]</sup>, seja como camada isolante protetora entre o polímero semiconductor e os eletrodos<sup>[42]</sup>, seja como camada auxiliar no transporte cargas<sup>[69]</sup>, ou mesmo em heteroestruturas de multicamadas auto-montadas<sup>[70]</sup>. Além destas, outras aplicações tem sido descritas, tais como sensores de umidade e gás<sup>[71-72,74]</sup>, eletrodos de baterias<sup>[73-75]</sup>, transistores<sup>[71-72,74a]</sup> e células fotovoltaicas<sup>[7,74]</sup>.

## 1.4 Propriedades de transporte

Diversos estudos<sup>[48,61,63-64,66,76-80]</sup> da forma condutora da polianilina têm mostrado que o caráter metálico é governado por desordem não homogênea. No estado condutor existem regiões que são ordenadas tridimensionalmente (cristalinas), onde os elétrons de condução estão tridimensionalmente delocalizados e de regiões altamente desordenadas, nas quais os elétrons de condução estão segregados a cadeias unidimensionais do polímero (localização)<sup>[48,77,81]</sup>.

Assim na PANi, as regiões cristalinas são conectadas às regiões não cristalinas por cadeias, que estão eletronicamente quase isoladas uma das outras. A localização destas cadeias conectantes unidimensionais levam ao decréscimo da condutividade elétrica com o decréscimo da temperatura. Porém, com o aumento da temperatura, fônons<sup>4</sup> induzem à delocalização (redução efetiva do livre caminho médio), melhorando a conexão entre as regiões metálicas, levando a um aumento da condutividade<sup>[48,77]</sup>. Estas estruturas são consideradas como consistindo de centros metálicos localizados e partículas carregadas<sup>[78,81]</sup>.

---

<sup>4</sup> Constituem modos vibracionais de rede, cujos níveis de energia estão sujeitos às leis da física quântica.

Um dos mecanismos mais importantes para a descrição da condução elétrica em materiais desordenados é o de saltos termicamente ativados de partículas entre centros metálicos localizados<sup>[78-80]</sup>. Às partículas é permitido saltar somente entre centros vizinhos próximos, e a taxa de transição  $t_{ij}$  para saltos entre os centros  $i$  e  $j$  tem a forma<sup>[78]</sup>,

$$t_{ij} = t_0 e^{-\beta \Delta E(ij)} \text{ se } i, j \text{ são vizinhos próximos}$$

e

$$t_{ij} = 0 \text{ em outras situações,}$$
1.4.1

onde  $\beta = 1/kT$ ,  $t_0$  é uma constante dependente das propriedades do material e  $\Delta E$  é a energia de ativação do processo de transporte,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. A condutividade elétrica nesse caso, apresenta uma dependência com a temperatura (tipo Arrhenius) na forma<sup>[78-80]</sup>,

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\beta \Delta E}.$$
1.4.2

## 1.5 Injeção de portadores em interfaces metal/polímero

Ao se considerar especificamente a estrutura metal<sub>1</sub>/polímero/metal<sub>2</sub> sob o modelo de banda rígida, assumindo a inexistência de estados superficiais e a inexistência de impurezas eletricamente ativas na camada polimérica, as alturas das barreiras  $\phi_1$  e  $\phi_2$  nas interfaces dos eletrodos metálicos (1 e 2), respectivamente, podem ser determinadas pelas diferenças entre as funções trabalho dos metais ( $\phi_1$  e  $\phi_2$ ) e a afinidade eletrônica do polímero  $\chi$ , para injeção de elétrons (figura 1-5-1(a)), e pela diferença entre as funções trabalho dos metais e o potencial de ionização do polímero para injeção de buracos. A figura 1-5-1(b) mostra a mesma estrutura de bandas da figura 1.5-1(a) sob campo aplicado, onde devido a ação do campo é permitida a injeção de elétrons do metal<sub>1</sub> para o polímero.

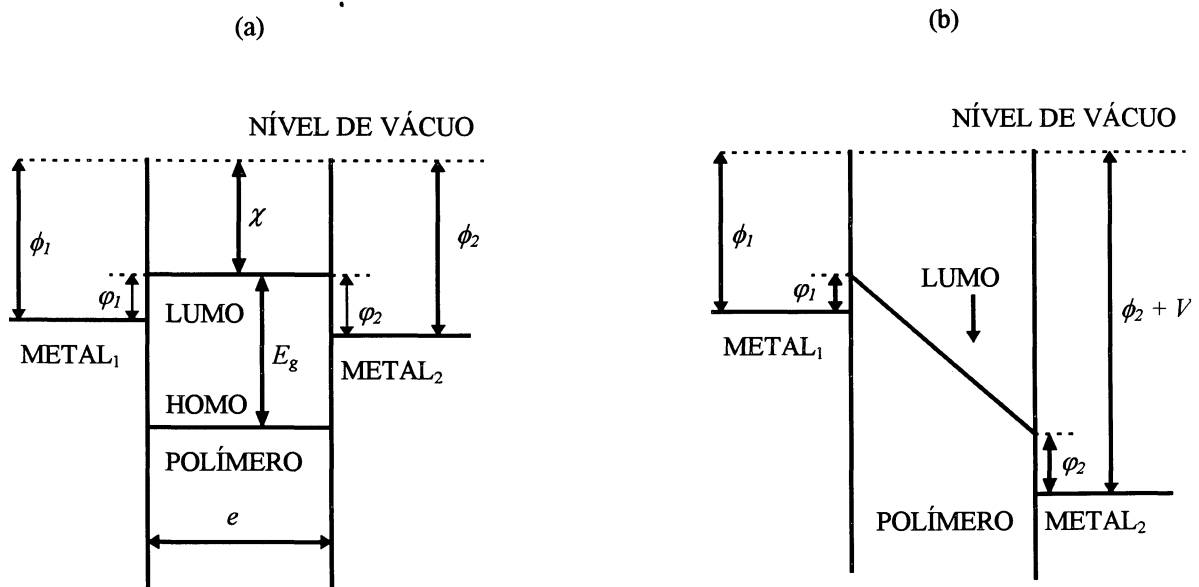


Figura 1-5-1. Esquema de bandas para uma estrutura Metal<sub>1</sub>/Polímero/Metal<sub>2</sub>. (a) Sob condições de banda flutuante e (b) com uma diferença de potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as alturas de barreiras de energia para injeção de elétrons dos metais 1 e 2 para o polímero, respectivamente,  $E_g$  é o intervalo de energia da banda proibida do polímero. LUMO: orbital molecular mais baixo não ocupado. HOMO: orbital molecular mais alto ocupado

Em dispositivos baseados em PPV, em geral, a injeção de corrente dos eletrodos metálicos é bem descrita pela teoria<sup>[82-84]</sup> de tunelamento Fowler-Nordheim,

$$I \propto F^2 \exp(-K/F), \quad 1.5.1$$

onde  $I$  é a corrente,  $F$  é o campo elétrico e  $K$  é um parâmetro que depende da forma da barreira. Assumindo que os portadores de carga estejam tunelando através de uma barreira triangular (figura 1-5-1(b)) nas interfaces com o polímero, a constante  $K$  é dada por<sup>[3,82,84]</sup>

$$K = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3qh} \varphi^{3/2}, \quad 1.5.2$$

onde  $\varphi$  é a altura da barreira,  $m^*$  é a massa efetiva do portador de carga considerado,  $q$  é o módulo da carga do elétron e  $h$  é a constante de Planck.

A estrutura metal/polímero/metal, numa primeira aproximação, pode ser considerada como um capacitor plano onde os efeitos de bordas são desconsiderados<sup>[85]</sup>. Neste caso, o campo elétrico é dado por

$$F = \frac{V}{e}, \quad 1.5.3$$

onde  $V$  é a diferença de potencial entre os eletrodos metálicos e  $e$  é a espessura do filme de polímero. Uma substituição direta da equação 1.5.3 na equação 1.5.1, resulta

$$I \propto \frac{V^2}{e^2} \exp\left[\frac{-Ke}{V}\right]. \quad 1.5.4$$

Os gráficos de  $\ln[I/V^2]$  como função de  $I/V$  (curvas Fowler-Nordheim), dão linhas retas, se a injeção de carga das interfaces que compõe o dispositivo é analisada separadamente<sup>[85]</sup>.

Pode-se determinar experimentalmente a altura de barreira de energia potencial numa interface metal polímero com este tipo de abordagem. Para isso efetua-se a derivada como segue<sup>[85]</sup>.

$$\frac{d[\ln(I/V^2)]}{d[I/V]} = \delta_{metal} = -\frac{8\pi e\sqrt{2m^*}}{3qh} \varphi^{3/2}. \quad 1.5.5$$

A derivada  $\delta_{metal}$  é obtida de pontos experimentais do gráfico  $\ln[I/V^2]$  em função de  $I/V$  e o seu valor é diretamente dependente da altura de barreira. Assim a altura de barreira pode ser determinada diretamente por<sup>[85]</sup>

$$\varphi = \left( -\frac{3\delta_{metal}qh}{8\pi e\sqrt{2m^*}} \right)^{2/3}, \quad 1.5.6$$

onde, além da dependência da derivada do gráfico de  $\ln[I/V^2]$  em função de  $I/V$ , a barreira apresenta dependência do módulo da carga do elétron, da constante de Planck

$h$ , da massa efetiva do portador de carga  $m^*$  e da espessura da camada de polímero  $e$ . Nesta situação, a espessura deve ser determinada diretamente e a massa efetiva do portador de carga geralmente é tomada como sendo aproximadamente igual à massa do elétron livre.

## 1.6 A dependência com a temperatura

Sob baixos campos elétricos o regime das curvas de Fowler-Nordheim de dispositivos metal/polímero/metal desviam de uma linha reta. Estes desvios ocorrem a temperaturas diferentes de 0 K, devido ao fato de que, em temperatura ambiente, a função distribuição de Fermi não é mais uma função degrau<sup>[46,86]</sup>. Neste caso uma pequena quantidade de elétrons com energia acima do potencial químico tunelam através de uma barreira mais estreita e são responsáveis em grande parte pela corrente sob baixos campos.

A densidade de corrente de tunelamento através de uma barreira triangular numa interface polímero/metal, considerando os efeitos da temperatura na distribuição de Fermi, é dada por<sup>[46,86]</sup>

$$j(T) = \frac{q^2 k T \pi}{h^2} \left( \frac{m^*}{2\phi} \right)^{1/2} F \exp \left[ - \frac{4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2}}{3Fq\eta} \right] \frac{1}{\text{sen}[\beta k T \pi]}, \quad 1.6.1$$

onde  $\eta = \frac{h}{2\pi}$ ,  $\beta = \frac{2(2m^*)^{1/2} \phi^{1/2}}{Fq\eta}$ ,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

Chamando de  $P_1 = \frac{4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2}}{3q\eta}$ ,  $P_2 = \frac{q^2 k T \pi S}{h^2} \left( \frac{m^*}{2\phi} \right)^{1/2}$  e

$$P_3 = \frac{2Tk\pi(2m^* \phi)^{1/2}}{q\eta} \quad (S \text{ é a área de secção transversal da camada ativa do polímero),$$

a relação entre  $\ln[I/F^2]$  e  $1/F$  (usada na chamada curva Fowler-Nordheim), pode ser escrita como função dos parâmetros  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  na forma<sup>[46,86]</sup>,

$$\ln[I / F^2] = -\frac{P_1}{F} + \ln\left[\frac{P_2}{F}\right] - \ln\left[\text{sen}\left(\frac{P_3}{F}\right)\right], \quad 1.6.2-a$$

ou, alternativamente, se a espessura não pode ser diretamente determinada<sup>[86]</sup>

$$\ln[I / V^2] = -\frac{a}{V} + \ln\left[\frac{b}{V}\right] - \ln\left[\text{sen}\left(\frac{c}{V}\right)\right], \quad 1.6.2-b$$

onde  $a = P_1 e$ ,  $b = P_2 e$  e  $c = P_3 e$  ( $e$  é a espessura da camada polimérica).

O ajuste teórico de dados experimentais por uma destas equações permite o cálculo da altura de barreira de energia, pela equação<sup>[86]</sup>

$$\varphi = \frac{3}{2} kT \pi \left( \frac{P_1}{P_3} \right) = \frac{3}{2} k_B T \pi \left( \frac{a}{c} \right). \quad 1.6.3$$

As equações 1.6.2, da corrente de tunelamento dependente da temperatura, podem ser usadas para ajustar os parâmetros  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  ou “ $a$ ”, “ $b$ ” e “ $c$ ”, e a altura da barreira de energia potencial ( $\varphi$ ) é então calculada aplicando a equação 1.6.3.

## 1.7 Identificação do tipo de portador

Para investigar as propriedades de injeção de carga em dispositivos metal/polímero/metal, é preciso conhecer antes que tipo de portador (elétrons ou buracos), os metais sob tensão aplicada com determinada polarização, injetam majoritariamente para o polímero. Do contrário, haverá a dúvida de qual interface (elétrons ou buracos) corresponde determinada medida de corrente de injeção.

Para um polímero semiconductor cuja afinidade eletrônica  $\chi$  apresente um valor na região de energia dos metais de baixa função trabalho (como o cálcio ou o alumínio), e potencial de ionização na região de energia dos metais de alta função trabalho (como o ouro ou o níquel), quando disposto na estrutura metal<sub>1</sub>/polímero/metal<sub>2</sub> pode se ter:

a) Se os dois metais possuírem um pequeno valor de função trabalho, a injeção de portadores de carga dos metais para o polímero, em condição de tensão aplicada, se dará em grande parte por elétrons (dispositivo somente de elétrons).

b) Se os dois metais forem de alta função trabalho, a injeção de portadores de carga dos metais para o polímero, em condição de tensão aplicada, se dará em grande parte por buracos (dispositivo somente de buracos).

c) Numa terceira possibilidade, pode-se ter um dos metais com baixa função trabalho e o outro, com alta função trabalho. Em condições de tensão aplicada, por um lado ocorre a injeção dos dois tipos de portadores (elétrons e buracos), e pelo outro, praticamente não ocorre injeção. Neste tipo de dispositivo, adequadamente polarizado para favorecer a injeção de portadores (elétrons e buracos) para o polímero, ocorrendo recombinação radiativa na camada polimérica e sendo um dos eletrodos transparente à luz visível, pode-se observar emissão eletroluminescente (diodo emissor de luz - LED).

De forma mais geral<sup>[85]</sup>, pode-se prever e/ou identificar a carga dos portadores majoritários responsáveis pela condução em estruturas metal/polímero/metal. Do diagrama de bandas da figura 1-5-1(a), para obter a condução majoritária de uma espécie de portador é necessário obedecer a relação<sup>[85]</sup>

$$\varphi_1 \neq E_g - \varphi_2, \quad 1.7.1$$

onde  $E_g$  é o intervalo proibido de energia do polímero. Esta condição implica que a barreira para injeção de elétrons na interface metal<sub>1</sub>/polímero seja diferente daquela barreira para injeção buracos da interface polímero/metal<sub>2</sub> e vice-versa. Especificamente:

(I) Para a injeção majoritária de elétrons (situação “a”) (figura 1-7-1),

$$\varphi_1 < E_g - \varphi_2 \quad \text{ou} \quad \varphi_2 < E_g - \varphi_1. \quad 1.7.2$$

Nestes dispositivos (somente de elétrons), quando por exemplo o primeiro eletrodo (metal<sub>1</sub>), estiver polarizado negativamente em relação ao segundo (metal<sub>2</sub>), ele injeta uma elevada quantidade de elétrons para o polímero, enquanto o segundo



eletrodo ( $\text{metal}_2$ ), injeta uma quantidade negligenciável de buracos, (figura 1-7-1(a)). Trocando-se a polarização dos eletrodos, a situação é análoga, apenas invertem-se os papéis dos eletrodos (figura 1-7-1(b)).

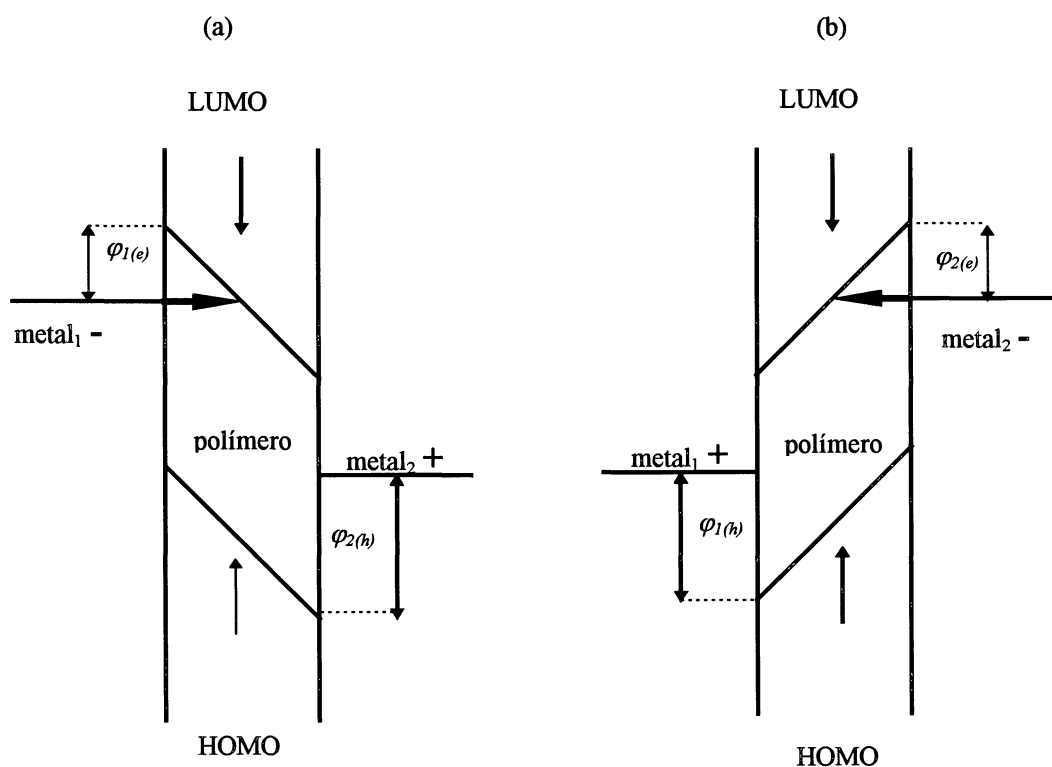


Figura 1-7-1. Diagramas de bandas para um dispositivo somente de elétrons. (a) A polarização da tensão aplicada permite a injeção majoritária de elétrons do  $\text{metal}_1$  para o polímero. (b) A polarização da tensão aplicada, permite a injeção majoritária de elétrons do  $\text{metal}_2$  para o Polímero.  $\varphi_{1(e)}$ ,  $\varphi_{1(h)}$ ,  $\varphi_{2(e)}$ ,  $\varphi_{2(h)}$  são as alturas de barreiras de energia para injeção de elétrons (e) e buracos (h) para os metais (1 e 2), respectivamente.

(II) Para injeção majoritária de buracos (situação “b”) (figura 1-7-2),

$$\varphi_1 > E_g - \varphi_2 \quad \text{ou} \quad \varphi_2 > E_g - \varphi_1. \quad 1.7.3$$

Nestes dispositivos (somente de buracos), quando o primeiro eletrodo ( $\text{metal}_1$ ) estiver polarizado positivamente em relação ao segundo ( $\text{metal}_2$ ), ele injeta uma apreciável quantidade de buracos para o polímero. A barreira,  $\varphi_{1(h)}$ , é pequena. E o segundo eletrodo ( $\text{metal}_2$ ) injeta uma quantidade de elétrons negligenciável (figura 1-7-

2(a)). Trocando-se a polarização dos eletrodos, a situação permanece análoga, apenas invertem-se os papéis dos eletrodos(figura 1-7-2(b)).

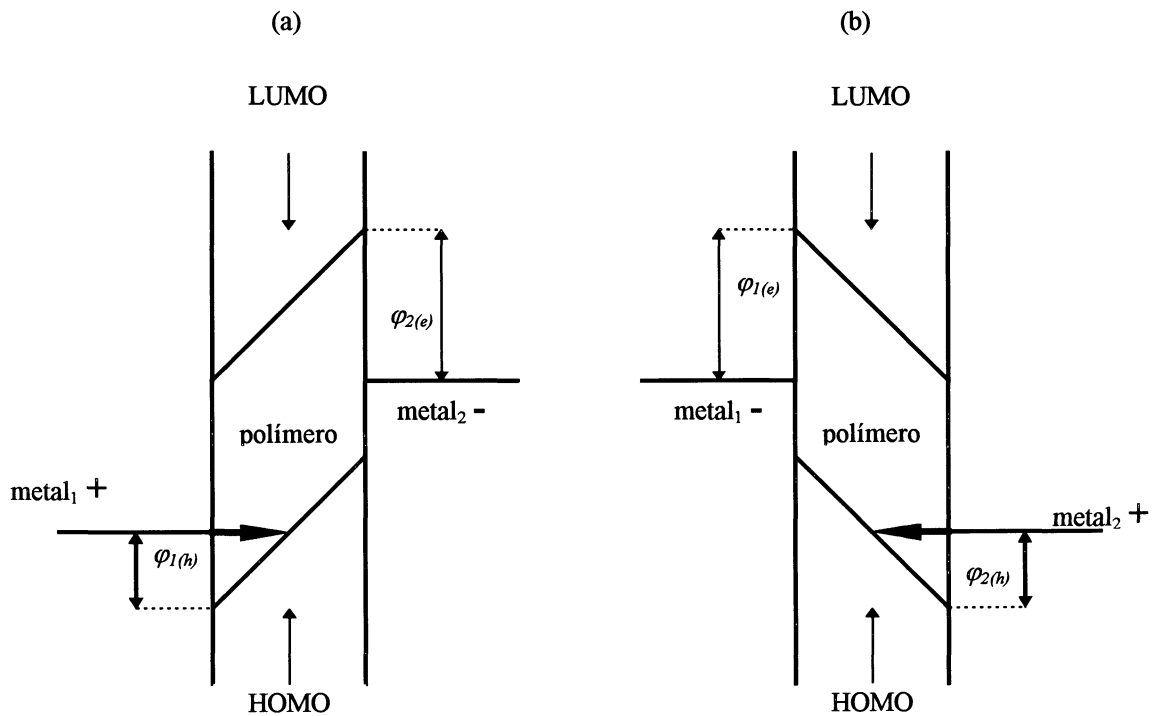


Figura 1-7-2. Diagramas de bandas para um dispositivo somente de buracos. (a) A polarização da tensão aplicada permite a injeção majoritária de buracos do metal<sub>1</sub> para o polímero. (b) A polarização da tensão aplicada permite injeção majoritária de buracos do metal<sub>2</sub> para o polímero.

(III) Para a injeção dos dois tipos de portadores (situação “c”) (figura 1-7-3),

$$\varphi_1 = E_g - \varphi_2.$$

1.7.4

Nos dispositivos de estrutura metal<sub>1</sub>/polímero/metal<sub>2</sub> que por exemplo, o metal<sub>1</sub> possua baixa função trabalho e o metal<sub>2</sub> alta, quando o primeiro eletrodo (metal<sub>1</sub>) estiver polarizado positivamente em relação ao segundo (metal<sub>2</sub>), nenhum dos eletrodos (sob campos não demasiados intensos) injeta um número apreciável de portadores. As barreiras  $\varphi_{1(h)}$  e  $\varphi_{2(e)}$  são muito grandes (figura 1-7-3(a)). Trocando as polarizações dos eletrodos, porém, a situação muda drasticamente: pode ocorrer uma

considerável injeção de elétrons do metal<sub>1</sub> e de buracos do metal<sub>2</sub> para os níveis HOMO e LUMO do polímero respectivamente (figura 1-7-3(b)).

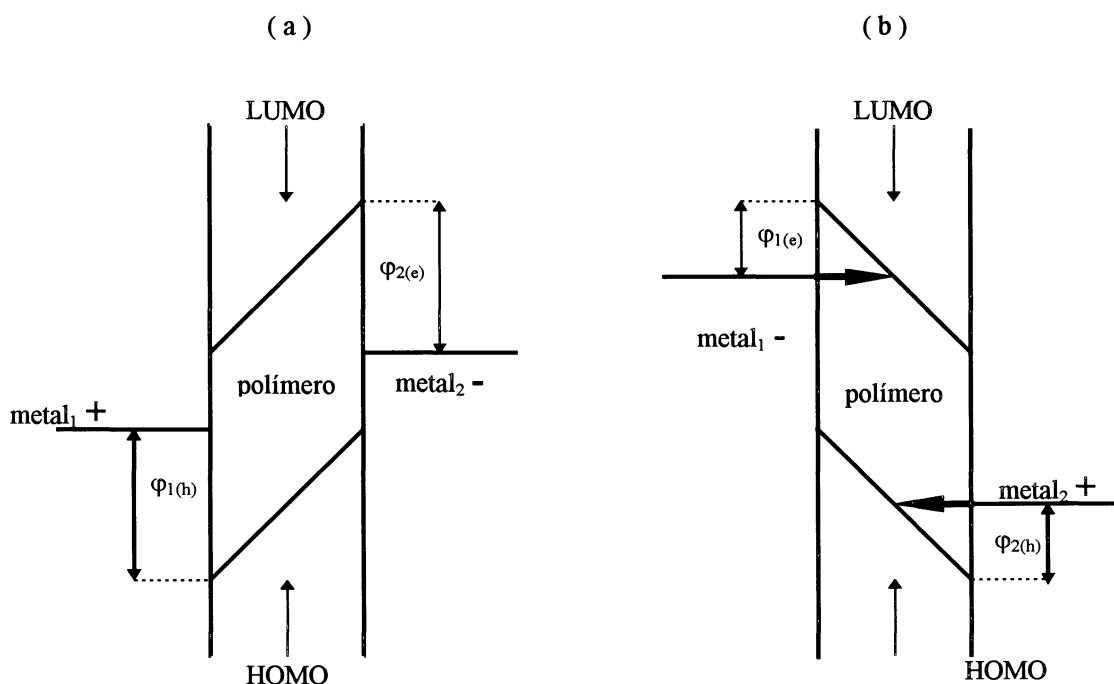


Figura 1-7-3. Diagramas de bandas para um dispositivo com dupla injeção de portadores. (a) A polarização da tensão aplicada (sob campos não demasiados intensos) possibilita a injeção de poucos portadores (elétrons e buracos) para o polímero, pois as barreiras de energia ( $\phi_{1(h)}$  e  $\phi_{2(e)}$ ) são muito altas (b) A polarização da tensão aplicada pode permitir a injeção de elétrons do metal<sub>1</sub> e buracos do metal<sub>2</sub> para o polímero.

Pode-se otimizar a operação de um tal dispositivo (tipo LED), levando-se em conta a condição expressa pela equação 1.7.4. Adequando-se as funções trabalho dos metais para que sejam aproximadamente de mesmo valor,  $\phi_1 \approx \phi_2$ , o dispositivo pode operar nos dois modos de polarização.

Para a caracterização das propriedades de injeção de carga em interfaces polímero/metal, no entanto, é mais apropriado dispositivos de portador único. Estes não suscitam qualquer dúvida sobre o tipo de portador injetado.

## 1.8 Caracterização de interfaces com dupla injeção de portadores

Para uma situação onde o dispositivo metal<sub>1</sub>/polímero/metal<sub>2</sub> apresenta uma analogia com a situação 1.7(c), é possível obter uma relação de dependência entre as alturas de barreiras dos metais na interface com o polímero.

Para derivar esta dependência, recorre-se à equação 1.5.5. Ao considerá-la para cada tipo de portador (elétrons e buracos) que são injetados no polímero pelos eletrodos obtém-se,

$$\frac{d[\ln(I/V^2)]_e}{d[I/V]} = \delta_e = -\frac{8\pi e\sqrt{2m_e^*}}{3qh} \varphi_e^{3/2} \quad 1.8.1$$

ou

$$\frac{d[\ln(I/V^2)]_h}{d[I/V]} = \delta_h = -\frac{8\pi e\sqrt{2m_h^*}}{3qh} \varphi_h^{3/2} \quad 1.8.2$$

Dispositivos metal<sub>1</sub>/polímero/metal<sub>2</sub> cujo polímero semicondutor apresente afinidade eletrônica na região de energia dos metais de baixas funções trabalho e potencial de ionização na região de energia dos metais de altas funções trabalho, se os metais metal<sub>1</sub> e metal<sub>2</sub> apresentarem uma grande diferença nas suas funções trabalho, tem-se um dispositivo que sob tensão aplicada numa específica polarização, haverá dupla injeção de portadores. Ou seja, para uma apropriada tensão aplicada, a injeção controlada de portadores (elétrons e buracos) dos eletrodos para sítios opostos do filme de polímero ocorre. Um dos eletrodos injeta elétrons, enquanto o outro injeta buracos (figura 1-7-3(b)).

Experimentalmente espera-se que o eletrodo com o menor produto  $(m_i^*)^{1/2}(\varphi_i)^{3/2}$ , inicie o processo de injeção, seguido pelo outro eletrodo nas tensões aplicadas mais elevadas (altos campos elétricos). Considerando uma curva Fowler-Nordheim de um tal dispositivo, pode-se esperar que as emissões características dos

eletrodos sejam observadas em duas regiões distintas de tensão, separadas por uma região de transição, que irá depender da grandeza relativa de seus produtos  $(m_i^*)^{1/2}(\varphi_i)^{3/2}$ .

Os valores de  $\delta_i$  são obtidos de uma curva Fowler-Nordheim para dados experimentais<sup>[85]</sup>, em que se assume adicionalmente que  $m_e^* \approx m_h^*$ , e a partir daí, uma relação direta entre as alturas de barreiras pode se encontrada,

$$\varphi_i = \left( \frac{m_j^* \delta_i^2}{m_i^* \delta_j^2} \right)^{1/3} \varphi_j \approx \left( \frac{\delta_i}{\delta_j} \right)^{2/3} \varphi_j \quad \text{com} \quad \begin{cases} i = e, j = h \\ \text{ou} \\ i = h, j = e \end{cases} \quad 1.8.3$$

De curvas Fowler-Nordheim é possível obter dois valores de derivadas  $\delta$ , cada uma correspondendo a uma das regiões onde prevalece majoritariamente a injeção de um tipo de portador. Conhecendo-se uma das alturas de barreiras (por exemplo  $\varphi_j$ ), imediatamente é possível resolver a equação 1.8.3 obtendo duas possíveis soluções para a outra barreira  $\varphi_i$ . Esta dificuldade (duas soluções) aparece porque não é possível saber se a emissão característica observada na região de baixas tensões (e o mesmo é válido para a emissão característica observada na região de altas tensões) corresponde à emissão de elétrons ou à emissão de buracos. Por esta razão, as duas possibilidades para a emissão de elétrons devem inicialmente ser consideradas. Para excluir uma das possíveis soluções, substitui-se um dos eletrodos metálicos por diferentes materiais. Mudando um dos eletrodos metálicos, e conseqüentemente a altura da barreira de potencial na interface metal/polímero, somente a solução correta para a outra barreira na outra interface se repetirá.

## 2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

---

Este capítulo trata do conjunto de processos experimentais e a ordem que seguem no curso das investigações, abordando materiais utilizados, precauções necessárias, passos intermediários e produção de amostras.

### 2.1 Preparação da polianilina

A polianilina - (PAni) utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As reações de polimerização<sup>[10]</sup> foram conduzidas a temperatura de 0 a 5°C, mantido por banho de gelo a partir de solução contendo anilina, agente oxidante e ácido clorídrico 1M, por um período de 2 horas. O polímero formada foi lavado com HCl isento de sal e na mesma concentração usada durante a síntese. Após a lavagem, a PAni foi neutralizada com (NH<sub>4</sub>)OH 0,1M por um período de 24 horas com agitação magnética. O polímero após neutralizado, foi seco em estufa a 60°C e mantido em dessecador até peso constante. A dopagem<sup>[10]</sup> foi feita com ácido canforsulfônico - (CSA), na proporção em peso de 1:0,5 de PAni/CSA. O complexo PAni-CSA foi dissolvido em meta-cresol na proporção de 0,01 g/ml.

### 2.2 Preparação das blendas PAni-CSA/PMMA

Após a dopagem com CSA, o complexo PAni-CSA que passa a ser condutor elétrico, é solúvel em meta-cresol (m-cresol). Como m-cresol é um excelente solvente para poli(metacrilato de metila) - (PMMA), o complexo PAni-CSA pode ser usado para formar blendas com o PMMA. Podem ser feitos filmes com razoável qualidade ótica e mantendo grande parte das características de condução elétrica do complexo PAni-CSA<sup>[87]</sup>.

Blendas condutoras do complexo PAni-CSA com PMMA constituem uma nova classe de materiais em que o limiar de percolação para o início da condutividade

elétrica pode ser reduzido para frações de volume bem abaixo daquele observado para a percolação clássica<sup>[88]</sup>. A origem deste baixo limiar para o início da condutividade elétrica é a morfologia de tênues redes auto-montadas e interpenetrantes com característica fibrilar, constituindo um fractal, que se formam durante o processo de separação de fase<sup>[50-51,88]</sup>.

Foram usados neste trabalho PMMA com massa molecular  $M_w = 100.000\text{g/mol}$  e  $M_w = 15.000\text{g/mol}$ . O PMMA de  $M_w = 100.000\text{g/mol}$  foi fornecido pelo Prof. Dr. Luiz Carlos Marques Carrera do Departamento de Física da UFPr e o PMMA de  $M_w = 15.000\text{g/mol}$  fo adquirido da SIGMA CHEMICAL CO.

Os filmes das blendas PANi-CSA/PMMA são produzidos com o objetivo de serem utilizados em dispositivos emissores de luz como contato transparente injetor de carga. Para isso, é necessário que os filmes permitam a passagem da luz na região do espectro visível e tenham uma boa condutividade elétrica (maior que 1 S/cm). Logo, é necessário que o complexo PANi-CSA forme blendas com um polímero hospedeiro que torne o sistema transparente o suficiente para a saída da luz na região do espectro visível<sup>[50,67]</sup>, além de guardar a capacidade de transporte de carga da PANi-CSA.

Para investigar as características elétricas, transparência ótica na região do espectro visível e as propriedades de injeção de carga na interface PPV/[PANi-CSA/PMMA] em função da concentração de PANi-CSA na blenda, e também investigar possíveis influências da massa molecular do polímero hospedeiro PMMA nas propriedades elétricas, duas matrizes deste mesmo polímero, com massas moleculares distintas, foram utilizadas.

Desta forma foram preparadas blendas nas concentrações relativas de 1%; 5%,10%, 15%, 20% e 25% [(massa de PANi-CSA)/(massa de PANi-CSA + PMMA)], com o polímero matriz PMMA cuja massa molecular é 100.000 g/mol e blendas nas concentrações relativas de 5%, 15% e 25% [(massa de PANi-CSA)/(massa de PANi-CSA + PMMA)], com o polímero matriz PMMA cuja massa molecular é 15.000 g/mol.

A PANi-CSA dissolvida em m-cresol a 0,01 g/ml e o PMMA dissolvido em m-cresol a 0,04 g/ml foram misturados em proporções específicas para obter as

concentrações desejadas de PANi-CSA na blenda (PANi-CSA + PMMA). Um panorama esquemático dos procedimentos experimentais é mostrado na figura 2-2-1.

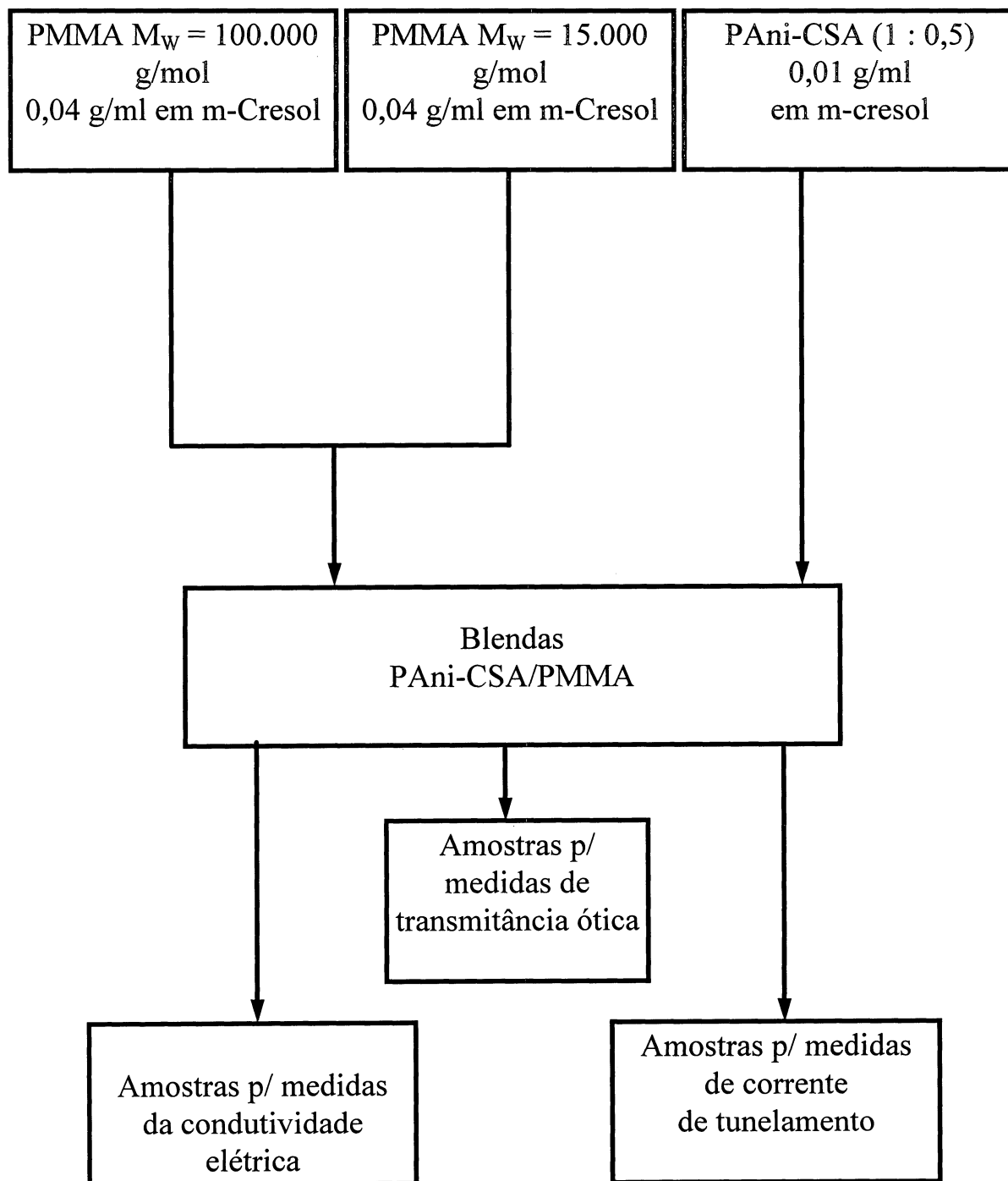


Figura 2-2-1. Representação esquemática dos procedimentos experimentais.



## 2.3 Revestimento da lamínula de vidro para aderência de metais

Na construção de dispositivos Metal/Polímero/Metal, ou em outras estruturas correlacionadas, existe sempre a necessidade do uso de vidro ou outro material que sirva como substrato de sustentação. O vidro, por apresentar praticidade na sua limpeza e manuseio, é correntemente utilizado. Ocorre, porém, que em muitas situações o metal utilizado não adere perfeitamente ao vidro, como é o caso do ouro. Nestas situações recorre-se a algumas técnicas que permitem incrementar a aderência à superfície do vidro, ou troca-se o substrato.

Em amostras onde usa-se vidro como substrato de sustentação e utiliza-se um metal de fraca aderência ao vidro, deve-se antes revestir a lamínula de vidro com algum tipo de material que possibilite ao metal desejado uma boa aderência. Materiais como o octadecil tricloro silano (ODTCS), cromo (Cr) e o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) são opções que podem ser usadas, dependendo da disponibilidade de materiais, equipamentos ou interesse específico na forma de revestimento.

- O revestimento com o ODTCS é feito através do “casting”<sup>5</sup> ou “spin-coating”<sup>6</sup> (dependendo da espessura da camada de revestimento) de uma pequena quantidade do mesmo sobre uma lamínula de vidro. A seguir, submete-se o conjunto a um tratamento térmico dentro de uma capela com exaustor de gases, por 1 hora a 70°C no ar ambiente. O ODTCS é um produto que apresenta boa aderência ao vidro, e a camada revestida é inerte. Porém apresenta os inconvenientes de seu manuseio ser muito perigoso (reage violentamente com água, extremamente corrosivo, inflamável, ataca os olhos) e a superfície revestida fica muito irregular (áspera).

Como geralmente o eletrodo metálico tende a tomar a forma da superfície onde foi depositado, devido a sua rugosidade ele pode furar a camada de PPV, provocando curto-circuito elétrico nos dispositivos, o que faz deste tipo de revestimento não aconselhável para amostras com a estrutura Metal/PPV/PAni.

---

<sup>5</sup> “Casting” é o termo em inglês para designar a técnica em que uma camada de solução polimérica é depositada manualmente sobre um substrato em repouso.

<sup>6</sup> “Spin-coating” é o termo em inglês para designar a técnica e o equipamento onde se faz a deposição de uma camada de solução polimérica sobre um substrato girante.

- O cromo adere muito bem ao vidro e forma uma superfície revestida bastante uniforme (lisa). Porém, pelo fato de não produzir um revestimento inerte, apresenta o risco de quando da deposição do metal de interesse, átomos de cromo, principalmente aqueles depositados na região situada próximo às bordas dos contatos metálicos, não serem perfeitamente recobertos pelo metal eletrodo. A interface Metal/PPV pode, então, não ser aquela que a princípio tenha se projetado, mas um misto de metais (metal de interesse + cromo) fazendo interface com o PPV.

Uma possível solução para este problema é o uso de duas máscaras nas evaporações resistivas, uma sendo usada quando do depósito do Cr e a outra quando do depósito dos contatos metálicos de interesse. A máscara que é usada quando da evaporação do Cr deve ser levemente menor do que aquela usada quando da evaporação do metal desejado. Desta forma garante-se total recobrimento dos átomos de Cr pelos contatos metálicos desejados.

- O revestimento da lamínula de vidro com o PPV constitui uma forma simples, porém eficiente para posterior deposição do eletrodo metálico. Pode ser feito por “casting” ou “spin-coating” de uma pequena quantidade do precursor do polímero, seguido de um tratamento térmico a 250°C por 2 horas. Este tipo de revestimento apresenta as vantagens das facilidades de processamento, excelente aderência do PPV ao vidro e dos metais em geral sobre o PPV, aliada à produção de uma superfície revestida muito regular (lisa).

Neste trabalho, adotou-se revestir o substrato de vidro com PPV e, para comparação, alguns substratos foram revestidos com Cr.

## **2.4 Amostras para as medidas de condutividade elétrica**

Para conhecer a condutividade elétrica em função da concentração de PANi-CSA nas blendas, amostras são preparadas usando lamínulas de vidro como substrato. Preliminarmente, para eliminar impurezas de caráter metálico ou gorduroso, as lamínulas são mergulhadas por 30 minutos numa solução sulfonítrica (constituída de 50% de ácido nítrico e 50% de ácido sulfúrico), lavando-as em seguida com água destilada, sendo então secadas. Os contatos elétricos são de ouro, depositados por evaporação resistiva sob vácuo de  $5.10^{-5}$  tor.

Devido à fraca aderência do ouro ao vidro, reveste-se a lamínula de vidro com o PPV, de acordo com os procedimentos da secção 2.3. Deposita-se então, por “casting” a solução PAni-CSA/PMMA, recobrendo parte da lamínula como indicado na figura 2-4-1. No passo seguinte a amostra é levada a um forno calibrado em 50°C por 48 horas para a evaporação do solvente<sup>[50-52,88]</sup> (m-cresol). Após a secagem da mesma, são colados fios de ouro (usando cola cimento carbono) nos contatos elétricos de ouro, para se fazer a conexão entre a amostra e os equipamentos de medida.

A razão para a utilização desta geometria (figura 2-4-1) é não permitir que o solvente da cola cimento carbono possa entrar em contato com o filme da blenda PAni-CSA/PMMA. A polianilina é um material que interage fortemente com compostos que apresentam pontes de hidrogênio e dipolos<sup>[89-91]</sup>. Devido a esta grande interação entre a polianilina e compostos polares, podem ocorrer alterações na sua conformação estrutural que afetam drasticamente a sua condutividade elétrica<sup>[89-91]</sup>.

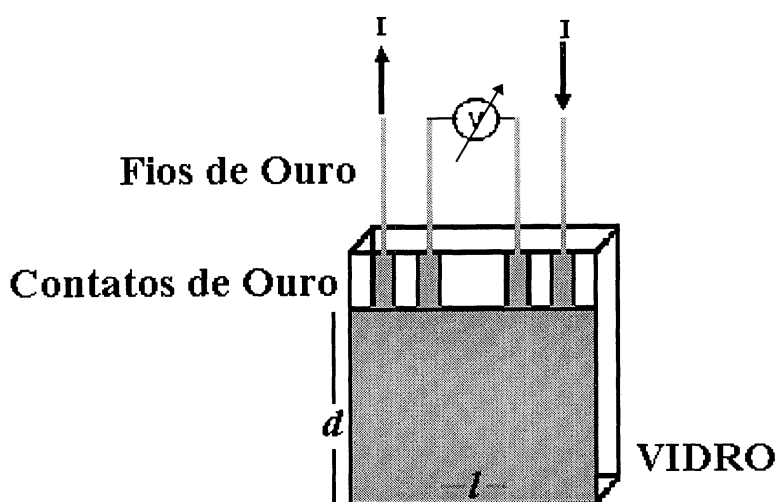


Figura 2-4-1. Representação esquemática das amostras para a medida da condutividade elétrica pela técnica 4 pontas.

## 2.5 Medidas de condutividade elétrica

As medidas da condutividade elétrica dos filmes das blendas foram realizadas pela técnica de 4 pontas<sup>[2]</sup>, ilustrada na figura 2-4-1.

Faz-se circular uma corrente elétrica conhecida  $I$ , constante, entre os contatos elétricos externos, e, simultaneamente, efetua-se a medida da queda de tensão entre os contatos elétricos internos. A condutividade pode ser calculada pela seguinte equação<sup>[2]</sup>:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot e \cdot d}, \quad 2.5$$

onde  $l$  é a distância entre os contatos elétricos internos,  $R$  é a resistência elétrica do filme,  $e$  a espessura do filme e  $d$  é o comprimento dos contatos metálicos cobertos pelo filme da blenda.

Para não ocorrer danos nas amostras provocados por aquecimento Joule, procura-se utilizar pequenos valores para a corrente elétrica injetada. A corrente utilizada foi sempre menor que 1 mA (tipicamente 10  $\mu$ A), assim como a potência dissipada, em todos os casos, esteve abaixo de 1  $\mu$ W. É importante também utilizar o mesmo valor de corrente para se manter as condições experimentais constantes, em todas as amostras. Porém, os filmes das blendas PAni-CSA/PMMA apresentam resistência elétrica bastante diferentes entre si, principalmente para as baixas concentrações de PAni-CSA, acarretando mudanças no valor da corrente aplicada. Na impossibilidade de se ter um procedimento padrão, a injeção de corrente é balanceada de acordo com condutividade da amostra, de forma a utilizar a menor corrente possível sem, no entanto, afetar a certeza da medida da queda de tensão entre os contatos elétricos centrais.

## **2.6 Medidas de condutividade elétrica a baixas temperaturas**

Os mecanismos da condução elétrica na polianilina e em blendas de polianilina com outros materiais tem sido bastante estudados<sup>[77,92]</sup>, sendo observado que a condutividade elétrica destes materiais é fortemente dependente da temperatura.<sup>[48]</sup>

Para entender os mecanismos de condução nas blendas PANi-CSA/PMMA, medidas da condutividade elétrica em função da temperatura foram efetuadas. A região de temperatura investigada compreende desde a temperatura ambiente até próximo à temperatura de nitrogênio líquido. Estas medidas são feitas pela técnica 4 pontas<sup>[2]</sup>, sendo a amostra acomodada numa câmara (dedo frio) sob vácuo ( $\approx 10^{-3}$  tor), para não ocorrer a condensação de umidade sobre a mesma.

Acopla-se ao sistema, próximo da amostra, um dispositivo de platina (PT100, sua resistência é  $100\Omega$  quando a temperatura for  $0^{\circ}\text{C}$ ), que possibilita avaliar a temperatura da amostra a cada medida efetuada da sua condutividade elétrica.

Em seguida mergulha-se o dedo frio em nitrogênio líquido e simultaneamente aciona-se os equipamentos de medida através de um microcomputador conectado aos equipamentos por interface GPIB e de um programa escrito em linguagem QuickBasic que comanda os equipamentos, coleta e armazena os dados.

Para estas medidas são usados uma fonte de corrente programável 220 KEITHLEY, um multímetro 196 KEITHLEY e um multímetro HP-34401A que mede a resistência do PT100.

## **2.7 Amostras para as medidas de transmitância ótica**

Como as blendas PANi-CSA/PMMA são utilizadas como contato elétrico transparente à luz visível em dispositivos optoeletrônicos, o objetivo é determinar a blenda (ou blendas) em que uma boa transparência ótica possa ser associada a uma boa condutividade elétrica (maior que  $1 \text{ S/cm}$ ). Fazendo-se necessário então conhecer as medidas dos espectros de transmitância destas blendas.

Para se fazer as amostras para as medidas de transmitância ótica, primeiro as lamínulas são limpas, de acordo com procedimentos já descritos, depois deposita-se a blenda PANi-CSA/PMMA por “casting” e leva-se as amostras a um forno calibrado em 50°C<sup>[50-52,88]</sup> no ar ambiente por 48 horas, sob fluxo aspirador, para evaporar o solvente (m-cresol). Após a secagem, as amostras estão prontas para serem utilizadas nas medidas de espectroscopia U.V Visível.

As medidas de espectroscopia U.V. Visível foram realizadas com um espectrômetro HP 8452A do Laboratório de Espectroscopia U.V visível e infravermelho do Departamento de Química da UFPr.

## 2.8 Amostras para medidas de corrente de tunelamento

Os dispositivos para as medidas de corrente de tunelamento geralmente são montados seguindo a estrutura Metal/PPV/Metal, onde no caso de diodos emissores de luz, um dos metais eletrodos é transparente à luz visível.

Para este trabalho, o grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos, Departamento de Física, UFPR, está interessado em investigar as propriedades de injeção de carga na interface PPV/[PANi-CSA/PMMA]. Para isso, substituiu-se um dos eletrodos metálicos pela blenda polimérica PANi-CSA/PMMA, e o segundo eletrodo escolheu-se para uma fase do trabalho o alumínio (Al) e para outra o cobre (Cu).

O PPV utilizado neste trabalho foi sintetizado pelo Prof. Dr. Francisco C. Nart do Instituto de Química de São Carlos.

As amostras para as medidas de corrente de tunelamento são preparadas segundo a estrutura Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA]/Al (figura 2-8-1(a)) e PPV/Cu/PPV/[PANi-CSA/PMMA]/Al (figura 2-8-1(b)).

Preliminarmente as lamínulas de vidro são limpas, e nas amostras em que se utiliza eletrodo de Al, deposita-se o mesmo por evaporação resistiva diretamente sobre o vidro (Al apresenta uma excelente adesão ao vidro). Para as amostras em que se utiliza eletrodo de Cu, reveste-se as lamínulas de vidro preliminarmente com uma fina camada de PPV ou Cr (o Cu não apresenta boa adesão ao vidro), de acordo com os procedimentos já anteriormente descritos. A figura 2-8-2(a) ilustra esta etapa.

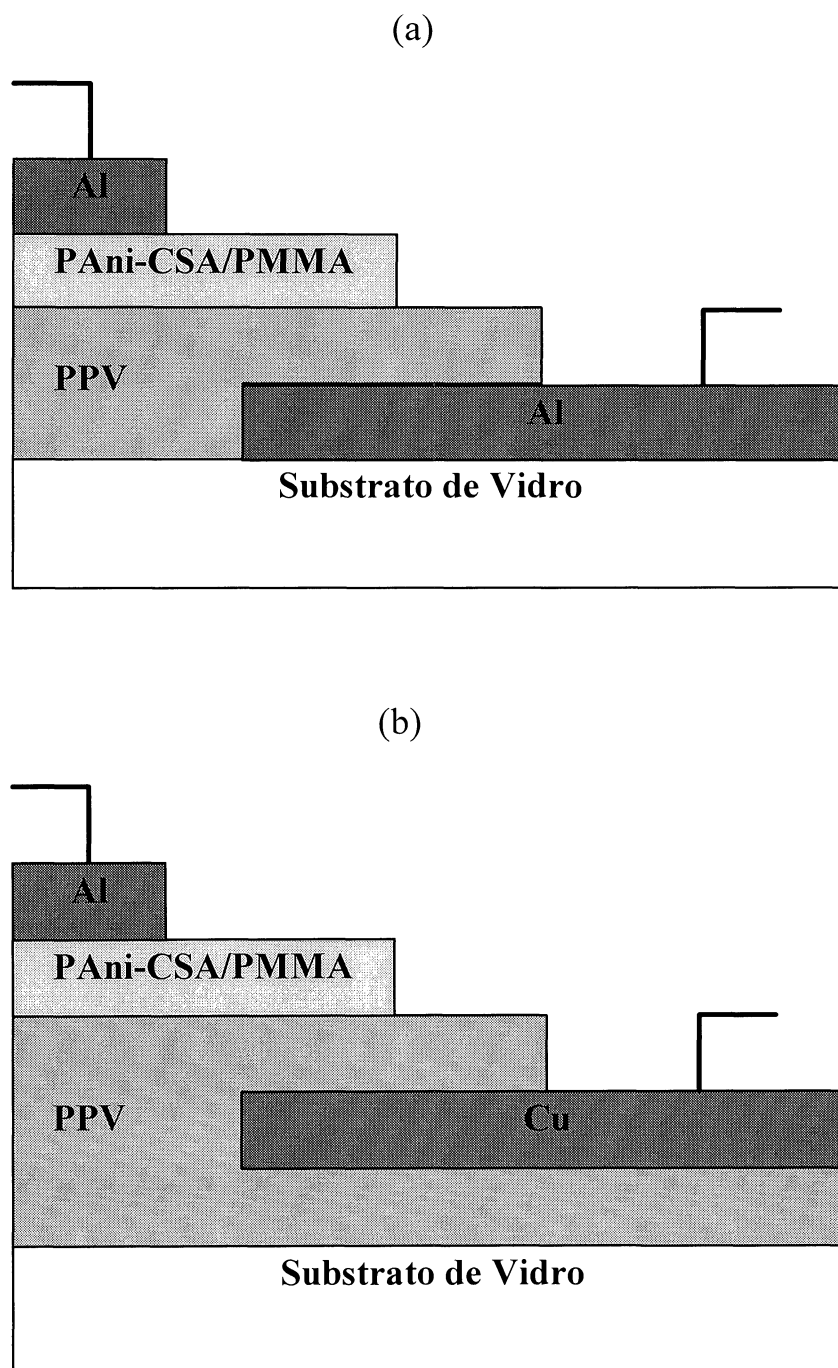


Figura 2-8-1. Vista lateral das amostras utilizadas nas medidas de corrente de tunelamento. (a) Com eletrodos de blenda de polianilina e alumínio. (b) Com eletrodos de blenda de polianilina e cobre.

E numa outra etapa, os contatos metálicos de cobre são depositados por evaporação resistiva, conforme figura 2-8-2(b). Os contatos metálicos não são da extensão total da lamínula. Este procedimento facilita a posterior deposição da camada da blenda de polianilina de forma a obter um dispositivo com pequena área ativa (dispositivos com uma pequena área ativa tem menor probabilidade de curtos-circuitos). Para que o

metal não se deposite sobre toda a extensão da lamínula, toma-se o cuidado de se recobrir a região de interesse com fita teflon.

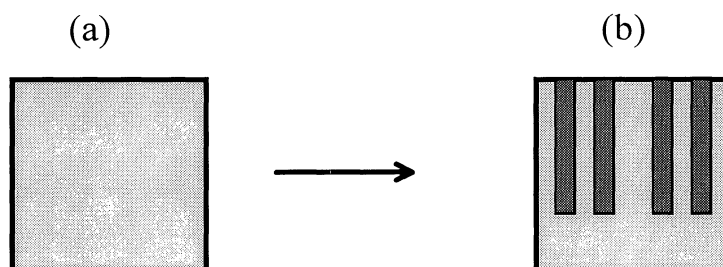


Figura 2-8-2. (a) Lamínula de vidro revestida com uma fina camada de PPV. (b) Lamínula de vidro com os contatos metálicos (cobre), já depositados.

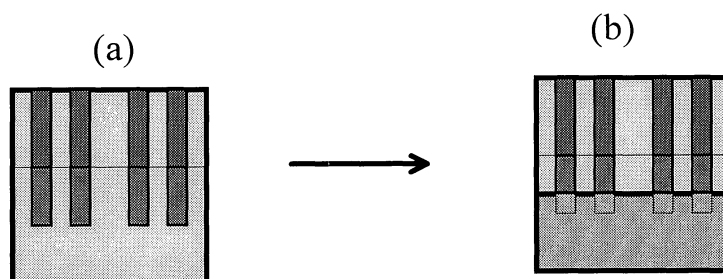


Figura 2.8.3. (a) Amostra com o precursor do PPV depositado. A região dos contatos metálicos, que não se recobre com a camada de PPV, é protegida com fita teflon. Os contatos metálicos serão usados posteriormente para conexão dos equipamentos. (b) Amostra com a blenda PANi-CSA/PMMA depositada. A região onde não se deposita a blenda deve ser também protegida com fita teflon .

No terceiro passo, o precursor polisulfônio, à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , é depositado sobre a lamínula, como indicado na figura 2-8-3(a), por “spin-coating” (velocidade de 1000 rpm) e levado a um forno calibrado em  $250^{\circ}\text{C}^{[3,93]}$ , em atmosfera de argônio, por 2 horas para conversão. A figura 2-8-4 ilustra a reação de conversão do precursor polisulfônio.



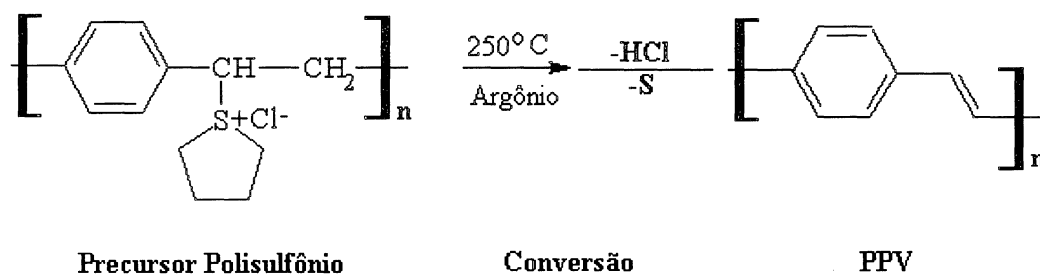


Figura 2-8-4. Reação de conversão do precursor polissulfônio para PPV.

A sistemática de manter a temperatura e a velocidade de deposição constantes em 25 °C e 1000 rpm respectivamente, permite ao precursor do PPV ter sempre a mesma viscosidade, e também permite que as espessuras dos filmes de PPV resultante sejam aproximadamente constantes<sup>[3]</sup>.

Após a conversão do PPV, deposita-se por “casting” a blenda PAni-CSA/PMMA, de acordo com a figura 2-8-3(b). A blenda PAni-CSA/PMMA é depositada de forma a obter uma amostra com dispositivos de área ativa menor que 4mm<sup>2</sup>.

Com a blenda PAni-CSA/PMMA depositada, leva-se a amostra a um forno calibrado em 50 °C<sup>[50-52,88]</sup> no ar ambiente com exaustor de vapores, por 48 horas, para evaporação do solvente (m-cresol).

Finalmente, após a secagem, cola-se os fios de ouro nos contatos de Al ou Cu. E, para não ocorrer contaminação do filme da blenda PAni-CSA/PMMA pelo solvente da cola cimento carbono, recobre-se parte do mesmo com uma fina camada de alumínio, também foi usado ouro para comparação (figura 2-8-1), por evaporação resistiva. A camada de alumínio (ou ouro) é depositada afastada da área ativa dos dispositivos pelo menos 1mm. Essa atitude preventiva é para evitar que uma eventual difusão de átomos de alumínio (ou ouro) para a polianilina não venha modificar a interface PPV/[PAni-CSA/PMMA].

Com estes procedimentos preliminares, cola-se então o fio de ouro sobre a camada metálica de alumínio (ou ouro) depositada, como ilustrado na figura 2-8-5.

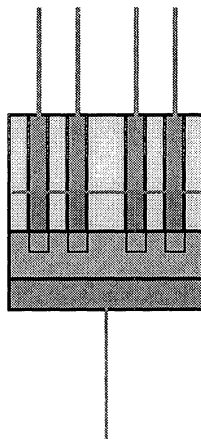


Figura. 2-8-5. Vista superior da amostra com 4 dispositivos, pronta para se efetuar as medidas de corrente de tunelamento. Vista lateral apresentada na figura 2-8-1.

### 2.8.1 A corrente de tunelamento

Num dispositivo Metal/PPV/Metal, a corrente de tunelamento consiste basicamente na injeção de portadores de carga do metal (elétron ou buraco) que tunelam para estados desocupados no orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO<sup>7</sup>), ou no orbital molecular mais alto ocupado (HOMO<sup>8</sup>) do PPV.

As curvas típicas de corrente de tunelamento em dispositivos metal/polímero/metal são caracterizadas por uma pequena corrente elétrica (próximo de zero) nos baixos campos e por uma elevação rápida do seu valor, a medida que o campo aumenta. Estas curvas são obtidas das medidas corrente por tensão ( $I \times V$ ), onde os eletrodos metálicos do dispositivo são submetidos a uma tensão elétrica e, simultaneamente, mede-se a corrente elétrica através do dispositivo. A secção seguinte detalha mais especificamente este processo de medida.

<sup>7</sup> LUMO do inglês: lowest unoccupied molecular orbital.

<sup>8</sup> HOMO do inglês: highest occupied molecular orbital.

## 2.8.2 Curvas características (IxV)

Para obtenção das curvas características (IxV), numa primeira etapa associa-se em série com a amostra um resistor de resistência conhecida, R. Submete-se o sistema a uma tensão que varie desde um valor mínimo até um valor máximo, com passo conhecido e constante (rampa de tensão).

Para garantir que as medidas sejam feitas num regime estacionário, a frequência de medida é mantida relativamente baixa. Isto é, o tempo de residência no valor de tensão, a cada passo, é fixado em 1s.

Simultaneamente, mede-se a queda de tensão sobre o resistor. Este procedimento evita o uso de um amperímetro, que altera a sua resistência interna a cada troca de escala, mudando a configuração do processo de medida. A figura 2-8-6 a seguir mostra o diagrama do circuito utilizado no experimento.

Em seguida obtém-se os valores de corrente I que circula no sistema e a queda de tensão ( $V_A$ ) na amostra. A corrente I obtém-se dividindo o valor da queda de tensão no resistor ( $V_r$ ) pelo valor da resistência R, do resistor utilizado. A tensão na amostra ( $V_A$ ) é obtida subtraindo-se da tensão total aplicada ao sistema (V) o valor da queda de tensão ( $V_r$ ) no resistor.

Desta forma, a cada tensão aplicada na amostra determina-se a corrente no sistema, gerando uma série de dados que quando num gráfico da forma corrente por tensão, produz a curva característica (IxV) do dispositivo.

Para realizar estas medidas são utilizados uma fonte de tensão programável 230 KEITHLEY e um multímetro 196 KEITHLEY. O aparato também é controlado por um microcomputador conectado aos equipamentos de medida por interface GPIB e um programa QuickBasic que comanda os equipamentos, coleta e armazena os dados.

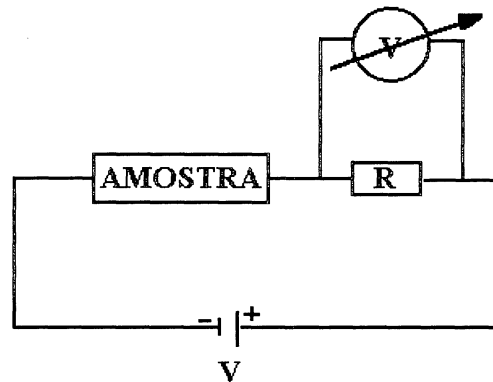


Figura 2-8-6. Diagrama ilustrativo do circuito utilizado no experimento para obtenção das curvas características corrente por tensão (IxV).

### 2.8.3 Medidas de corrente de tunelamento a baixas temperaturas

Nos dispositivos Metal/Polímero/Metal, para os portadores de carga serem injetados no polímero, eles devem vencer a barreira de energia potencial. Nas pequenas barreiras ou nas altas temperaturas, um grande número de portadores de carga terão energia suficiente para saltar sobre a barreira na interface, seguindo o caminho clássico. Esta forma de injeção de carga é denominado emissão termoiônica<sup>[86]</sup>.

Quando a temperatura decresce ou quando a altura de barreira de energia potencial apresenta um valor muito grande, um reduzido número de portadores de carga possuirão energia maior do que a barreira, e a emissão termoiônica é desprezível<sup>[86]</sup>.

Neste caso, a altura da barreira de energia potencial, determinada por medidas realizadas em baixas temperaturas refere-se quase exclusivamente ao tunelamento de portadores de carga na interface Polímero/Metal.

Neste trabalho, para assegurar que o processo de injeção de portadores de carga na interface PPV/[PAni-CSA/PMMA], se dá realmente, em grande parte por tunelamento, as medidas corrente por tensão (IxV) são feitas também em baixas temperaturas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

As blendas do complexo PAni-CSA com PMMA constituem uma classe de materiais que, em virtude de suas espetaculares qualidades óticas, mecânicas e elétricas, são fortes candidatos a eletrodo transparente injetor de carga em dispositivos emissores de luz orgânicos. Neste capítulo são apresentados e discutidos, inicialmente, os resultados das medidas de condutividade elétrica em função da concentração de PAni-CSA na blenda, da temperatura absoluta e da massa molecular do PMMA. A seguir são apresentados e analisados os espectros de transmitância e absorbância ótica de filmes das blendas. E, posteriormente, são apresentados e discutidos os resultados das investigações do mecanismo de injeção de portadores de carga em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA] em função da concentração de PAni-CSA na blenda, da massa molecular do PMMA e da temperatura absoluta.

#### 3.1. Revestimento do substrato de vidro

Em virtude da fraca adesão do cobre (Cu) ou ouro (Au) ao vidro, da temperatura de conversão do PPV (250°C) e devido a diferenças entre os coeficientes de dilatação destes materiais e o substrato, eles desprendem-se do substrato de vidro. Para que isso não ocorra, reveste-se preliminarmente o substrato com uma camada de PPV ou Cr (de acordo com procedimentos apresentados na secção 2.3).

Não se observou desvantagens do uso do PPV como pré camada para adesão de metais, em relação ao Cr. Na verdade, para estas finalidades, o fato do PPV ser um material inerte, constitui uma vantagem, uma vez que o Cr é um material condutor eletrônico.

#### 3.2. Condutividade elétrica dos filmes das blendas

A condutividade elétrica dos filmes das blendas é encontrada através da equação 2.5. Para se obter o valor de  $\sigma$  além da medida de resistência elétrica do filme

da blenda, é necessário que se conheça a distância entre os contatos elétricos internos  $l$ , a espessura  $e$ , e o comprimento  $d$ , dos contatos metálicos cobertos pelo filme. As medidas de  $l$  e  $d$  não apresentam grandes dificuldades, mas a medida da espessura requer o uso de uma técnica e equipamento mais sofisticados. Para se fazer esta medida, recorreu-se à técnica de resistência mecânica ao risco com o equipamento NanoIndenter II. Os procedimentos técnicos e detalhes das medidas são descritos no apêndice A.

As curvas típicas do comportamento da condutividade elétrica para os filmes das blendas (PMMA  $M_w = 100.000\text{g/mol}$ ), em função da temperatura ( $90\text{K} < T < 300\text{K}$ ), são apresentadas nas figuras 3-2-1 a 3-2-6.

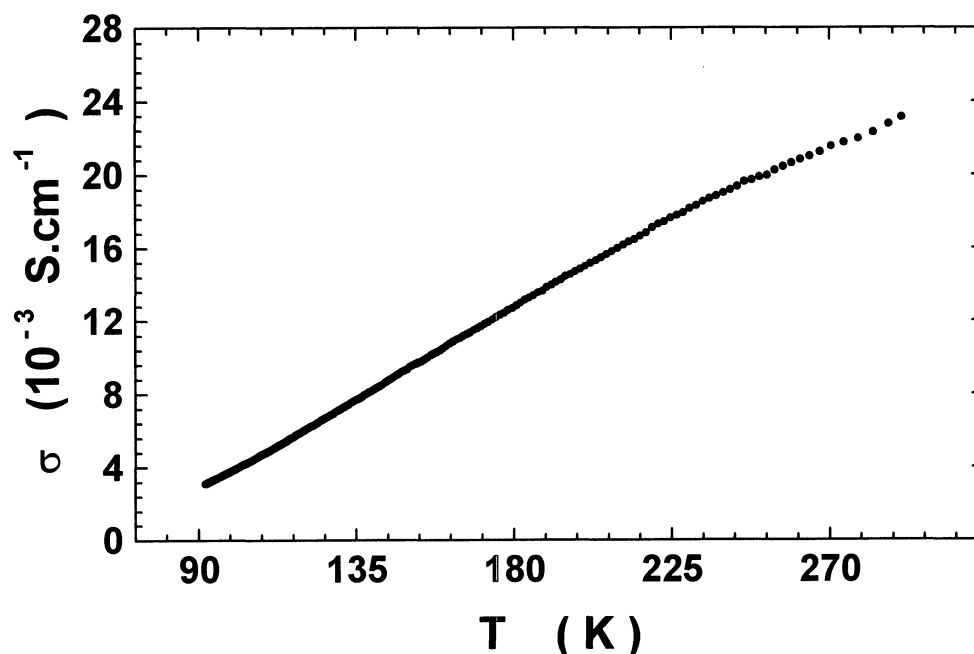


figura 3-2-1. Condutividade elétrica do filme de [PAni-CSA/PMMA]-1%, em função da temperatura.

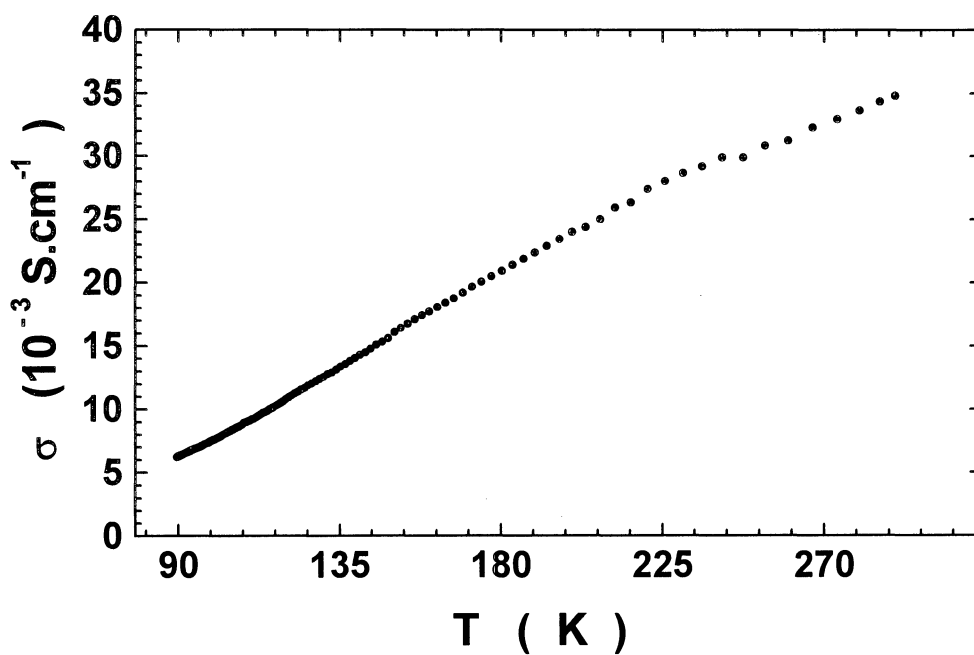


Figura 3-2-2. Condutividade elétrica do filme de [PAni-CSA/PMMA]-5%, em função da temperatura.

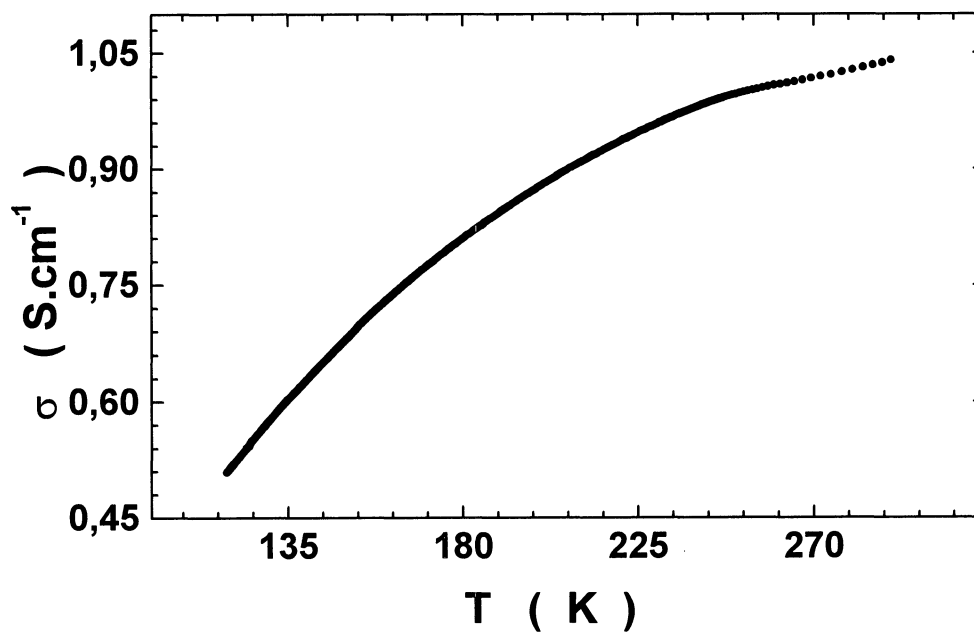


Figura 3-2-3. Condutividade elétrica do filme de [PAni-CSA/PMMA]-10%, em função da temperatura.

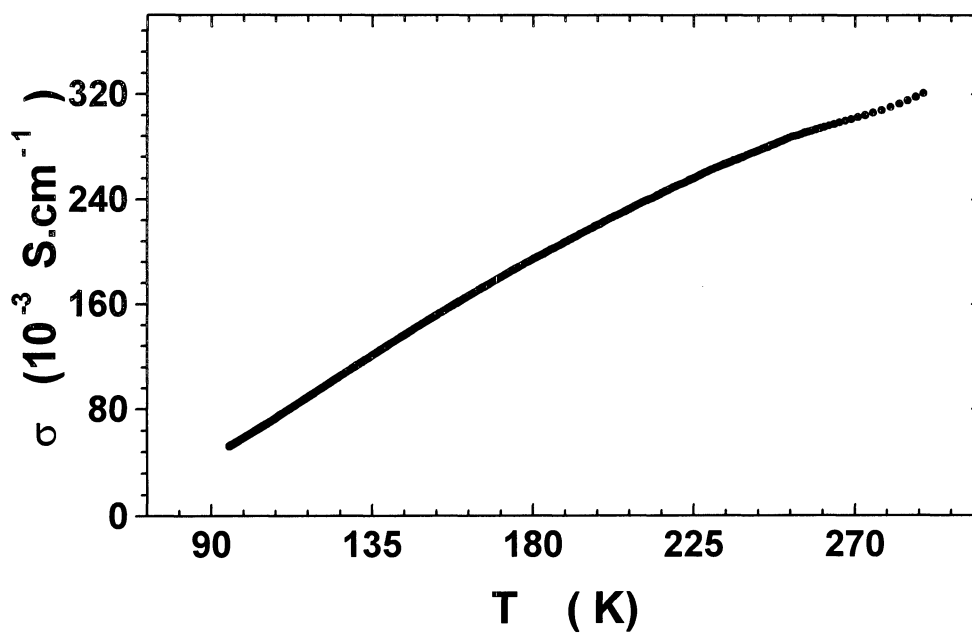


figura 3-2-4. Condutividade elétrica do filme de [PAni-CSA/PMMA]-15%, em função da temperatura

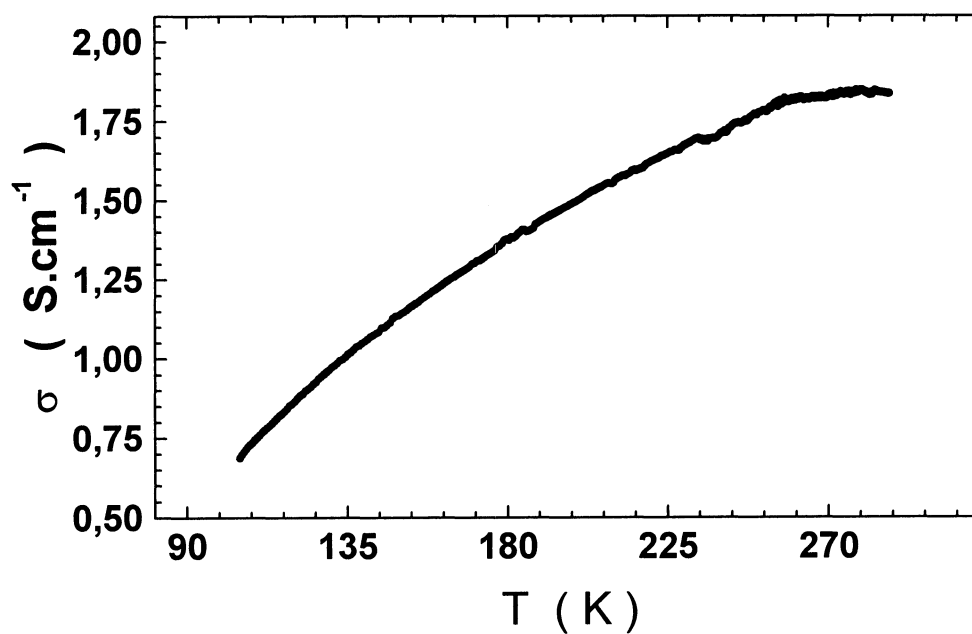


Figura 3-2-5. Condutividade elétrica do filme de [PAni-CSA/PMMA]-20%, em função da temperatura



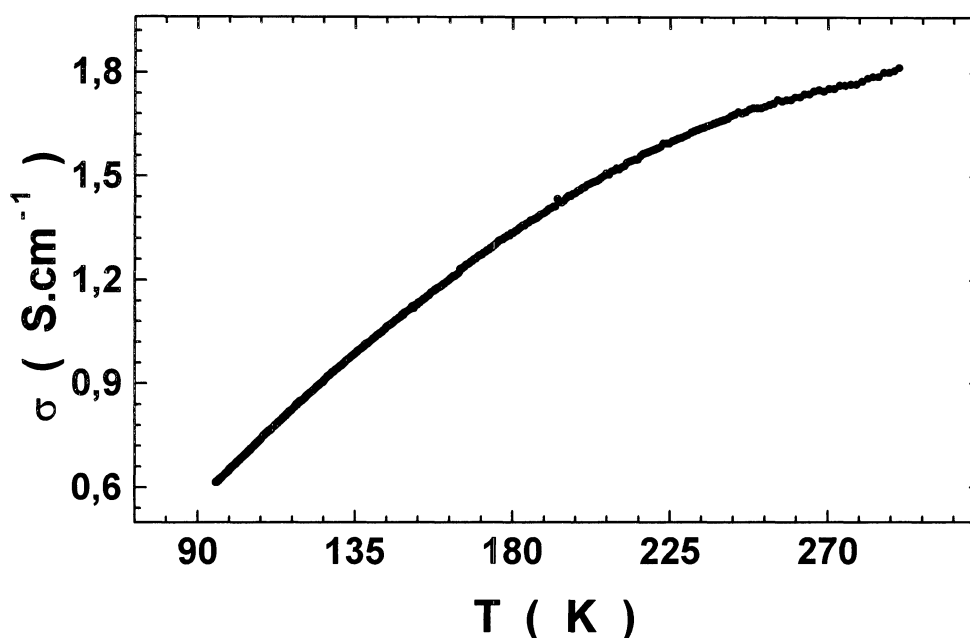


Figura 3-2-6. Condutividade elétrica do filme de [PAni-CSA/PMMA]-25%, em função da temperatura.

A condutividade elétrica dos filmes das blendas apresentam uma grande dependência com a temperatura (figuras 3-2-1 a 3-2-6). Percebe-se que esta dependência é semelhante àquela observada em materiais desordenados<sup>[78]</sup>. Nestes materiais, o processo de transporte é governado por saltos termicamente ativados entre sítios metálicos da rede condutora<sup>[78,79-80]</sup>. A expressão 1.4.2 governa este processo.

Os resultados para o valor médio da condutividade elétrica destas blendas à temperatura ambiente ( $T \approx 290$  K) são apresentados na tabela 3.2-1.

Tabela 3.2-1. Resultados obtidos para a condutividade elétrica de filmes das blendas à temperatura ambiente ( $T \approx 290$  K), usando PMMA de  $M_w = 100.000$  g/mol.

PAni-1%	PAni-5%	PAni-10%	PAni-15%	PAni-20%	PAni-25%
$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
$0,02 \pm 0,008$	$0,03 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,32$	$0,32 \pm 0,09$	$1,93 \pm 0,37$	$1,82 \pm 0,39$

Observa-se da tabela 3.2-1 que  $\sigma$  oscila entre 0,02 S/cm ([PAni-CSA/PMMA]-1%) a 1,93 S/cm ([PAni-CSA/PMMA]-20%). Estes valores estão uma ordem de

grandeza abaixo de alguns resultados divulgados na literatura<sup>[50-52,88]</sup>. Estas divergências podem ser atribuídas às condições de preparo nas diversas fases do processo: reações de polimerização, dopagem, preparação das blendas e preparação dos filmes. Porém, isso não inviabiliza e nem compromete o uso das mesmas em dispositivo optoeletrônicos. Percebe-se também, que os valores medidos para a condutividade elétrica das blendas [PAni-CSA/PMMA]-10% e [PAni-CSA/PMMA]-15% estão em posições aparentemente invertidas. Isto é, a blenda [PAni-CSA/PMMA]-10% apresenta valor da condutividade elétrica superior àquele da blenda [PAni-CSA/PMMA]-15% para uma mesma temperatura. É possível observar também, que os valores para a condutividade elétrica da [PAni-CSA/PMMA]-20% e [PAni-CSA/PMMA]-25% estão bastante próximos. Isto está de acordo com resultados apresentados na literatura<sup>[52]</sup>: os valores para a condutividade elétrica de blendas PAni-CSA/PMMA de concentrações acima de 20% apresentam variação pequena de uma blenda para outra.

De curvas do  $\ln[\sigma]$  em função de  $1/kT$  pode-se obter a energia de ativação do mecanismo de transporte das blendas, desde que o mesmo seja governado pela equação 1-4-2. A figura 3-2-7 apresenta estas curvas e, a energia de ativação ( $\Delta E$ ) é dada pelo valor numérico do coeficiente angular das mesmas.

De análise das curvas apresentadas na figura 3-2-7 e dos valores para  $\sigma$  apresentados na tabela 3.2-1, percebe-se que a curva da blenda [PAni-CSA/PMMA]-10% está deslocada para a região das blendas condutoras (20% e 25%), percebe-se também que o afastamento entre as curvas é tanto maior, quanto maior a diferença de condutividade elétrica entre os filmes considerados.

A tabela 3.2-2 apresenta os valores para a energia de ativação do processo de transporte obtidos a partir de gráficos do  $\ln[\sigma]$  em função de  $1/kT$ . Observa-se que a energia de ativação decresce com o aumento da condutividade elétrica, com exceção do filme da blenda de [PAni-CSA/PMMA]-15%, que aparentemente encontra-se numa posição invertida com a blenda de [PAni-CSA/PMMA]-10%. Percebe-se também, que o valor para a energia de ativação da blenda [PAni-CSA/PMMA]-15% é bastante próximo daquele para a blenda [PAni-CSA/PMMA]-1%, embora sua condutividade elétrica (tabela 3.2-1) seja pelo menos uma ordem de grandeza maior.

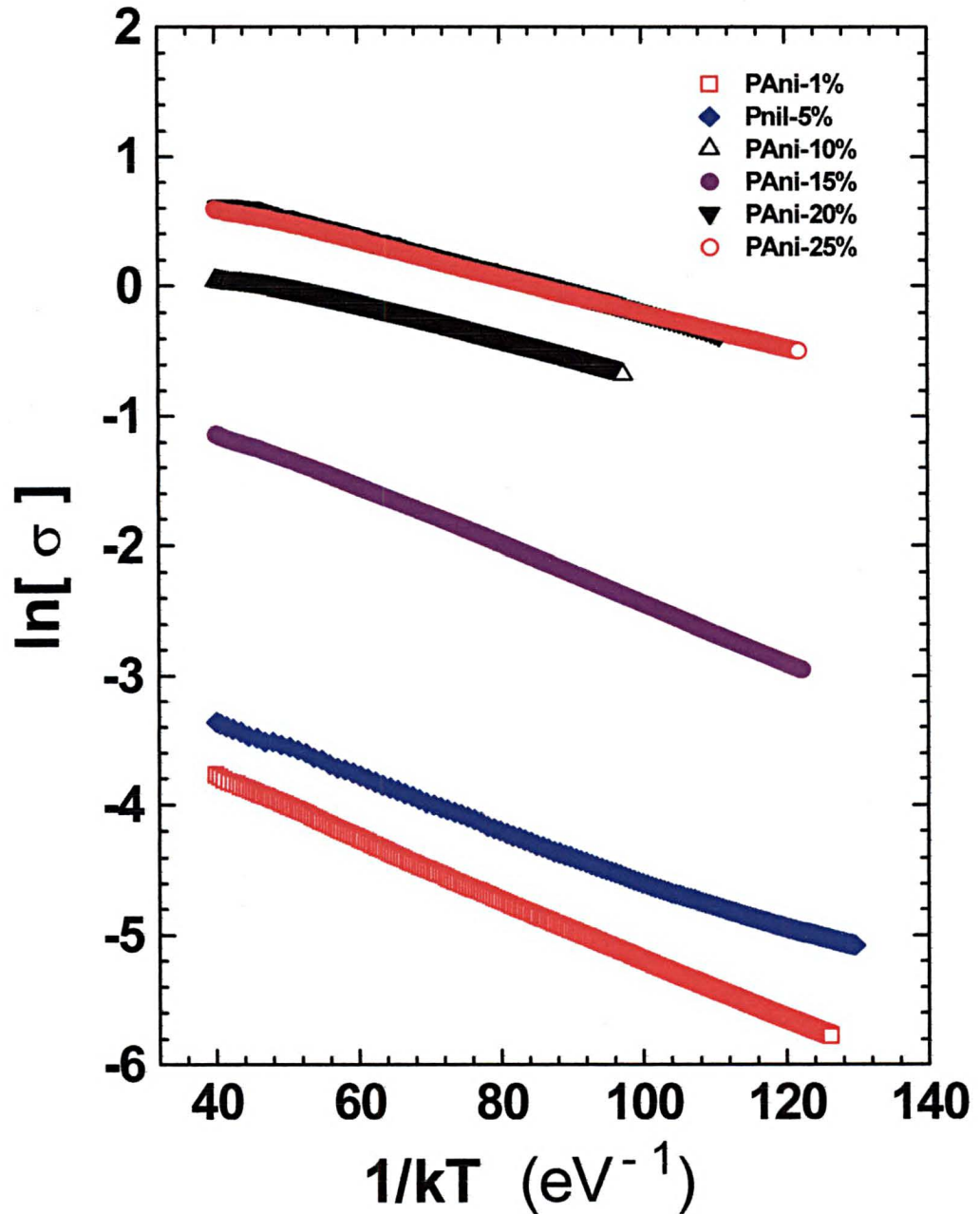


Figura 3-2-7. Mostra o gráfico do  $\ln[\sigma]$  em função de  $1/kT$  para os filmes das blendas

Tabela 3.2-2. Resultados obtidos para a energia de ativação do processo de transporte de filmes das blendas (PMMA  $M_w = 100.000$  g/mol).

PAni-1%	PAni-5%	PAni-10%	PAni-15%	PAni-20%	PAni-25%
$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
0,023±0,009	0,020±0,007	0,014±0,004	0,022±0,006	0,013±0,002	0,013±0,003

Os filmes das blendas com PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol, ao serem submetidos à variação de temperatura para realização de medidas da condutividade elétrica, apresentam fraturas. Estas fraturas são atribuídas às intensas forças de contração que aparecem com o declínio da temperatura. A diferença do coeficiente de dilatação entre o material blenda e o substrato, aliado à grande fragilidade mecânica da blenda, em virtude da baixa massa molecular do PMMA, provocam rachaduras no filme. As rachaduras se acentuam com o decréscimo da temperatura, acarretando a completa degradação do filme. Neste caso as medidas da condutividade elétrica em função da temperatura deixam de ter sentido. A figura 3-2-8 mostra a fotografia de um filme degradado, após ser submetido à variação de temperatura (decréscimo), durante a medida da condutividade elétrica.

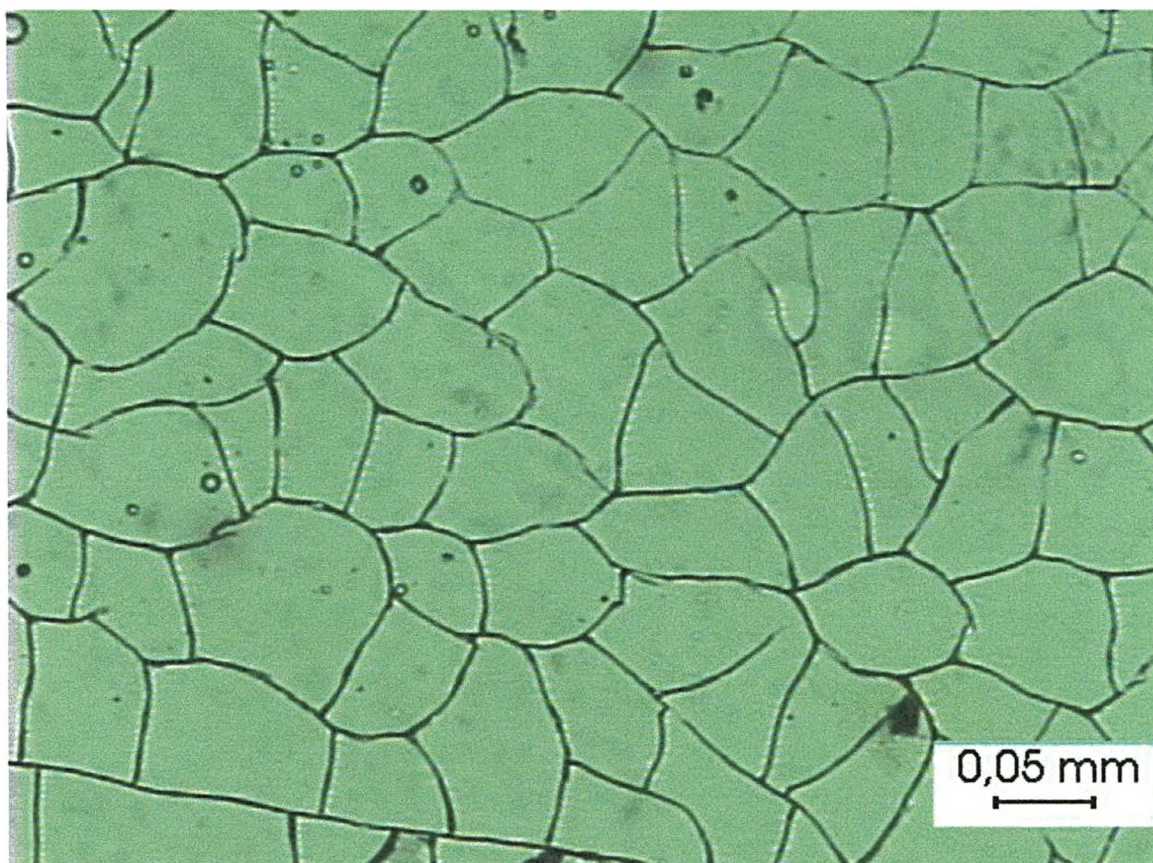


Figura 3-2-8. Fotografia de um filme de PANi-15% (PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol) degradado.

As medidas da condutividade elétrica, para as blendas com o PMMA  $M_w = 15.000$  g/mol, foram realizadas à temperatura ambiente ( $T \approx 290$ K). A tabela 3.2-3 apresenta estes resultados.

Tabela 3.2-3. Resultados obtidos para a condutividade elétrica de filmes das blendas à temperatura ambiente ( $T \approx 290$  K), usando PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol.

PAni-5%	PAni-15%	PAni-25%
$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
$0,01 \pm 0,004$	$0,42 \pm 0,11$	$5,52 \pm 1,31$

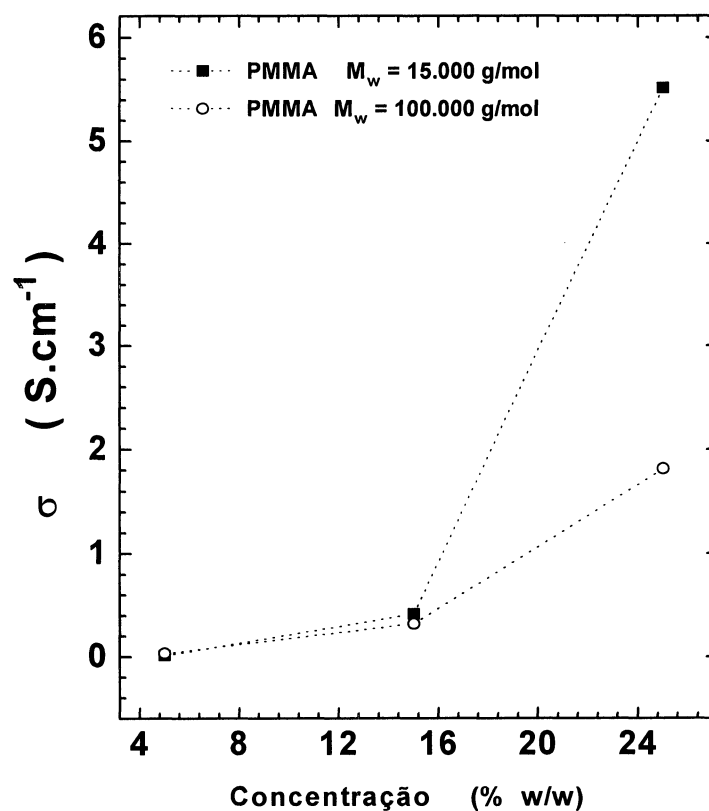


Figura 3-2-9. Mostra a condutividade elétrica, à temperatura ambiente, de filmes das blendas (5%, 15%, 25%) com PMMA ( $M_w = 100.000$  g/mol) e PMMA ( $M_w = 15.000$  g/mol) em função da concentração (% w/w).

Para facilitar a comparação dos resultados da condutividade elétrica (à temperatura ambiente) de filmes usando PMMA de  $M_w = 100.000$  g/mol e PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol, é apresentado o gráfico da figura 3-2-9.

Observa-se das curvas comparativas, apresentadas na figura 3-2-9, que para as baixas concentrações de PANi-CSA na blenda, a condutividade elétrica dos filmes com PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol são bastante próximos aos dos filmes com PMMA de  $M_w = 100.000$  g/mol. Mas, para as altas concentrações de PANi-CSA na blenda, a condutividade elétrica dos filmes com PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol é bem maior do que a dos filmes com PMMA de  $M_w = 100.000$  g/mol. Isso é atribuído<sup>[50]</sup> ao fato de que o PMMA de  $M_w = 15.000$  g/mol permite maior mobilidade das macromoléculas durante o processo de separação de fase (ocorrido durante a secagem dos filmes a uma temperatura  $\approx 50^\circ\text{C}$ ), portanto aumentando a difusão da PANi-CSA na matriz isolante (PMMA) e, conseqüentemente, aumentando também a sua condutividade elétrica.

### 3.3. Espectro de transmissão dos filmes das blendas

A relação entre a intensidade de luz transmitida e a incidente é definida como sendo a transmitância ótica do material, dada pela equação 3.3.1, a seguir<sup>[94]</sup>,

$$T = \frac{I}{I_o}. \quad 3.3.1$$

Percebe-se da equação 3.3.1, que a transmitância é adimensional, e que seu valor representa a fração de luz que atravessa o material, estando compreendido entre 0 e 1. As medidas do espectro de transmissão dos filmes foram realizadas para as blendas nas concentrações de 1%, 5%, 10%, 15%, 20% e 25% (w/w), sendo mostrados na figura 3-3-1. Verifica-se, destas medidas, que a transmitância dos filmes decrescem seqüencialmente com o aumento da concentração de polianilina na blenda. Até 450nm a transmissão é inferior a 0,5 e apresenta um pico nos 400nm, para todas as blendas. Após os 450nm a transmitância aumenta abruptamente, apresentando um pico nos 515nm para todas as blendas. Este pico de transmitância coincide exatamente

com o pico da eletroluminescência do PPV ( $\sim 515\text{nm}$ )<sup>[35]</sup>, fato este que vem a corroborar a proposta do uso de blendas PAni-CSA/PMMA como eletrodo transparente injetor de carga em LEDs orgânicos a base de PPV.

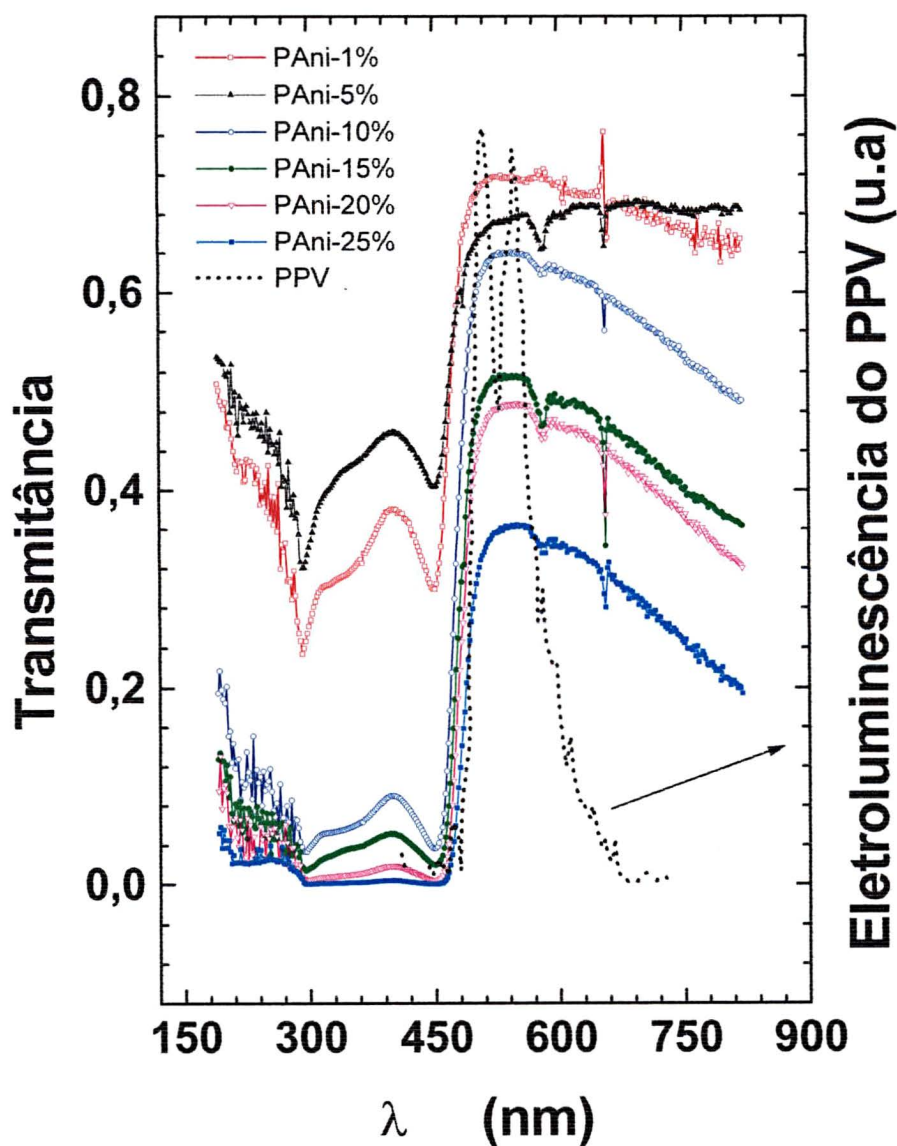


Figura 3-3-1. Espectros de transmitância dos filmes das blendas em função do comprimento de onda, e para comparação, o espectro de eletroluminescência do PPV em unidades arbitrárias (obtido da referência 35).

Alternativamente, pode-se ter a absorvância<sup>[94]</sup>, equação 3.3.2.

$$A = -\log(T).$$

3.3.2

O espectro de absorvância (picos) fornece informações de regiões do espectro onde ocorrem menor transmissão do feixe incidente, indicando possível absorção de luz pelo material.

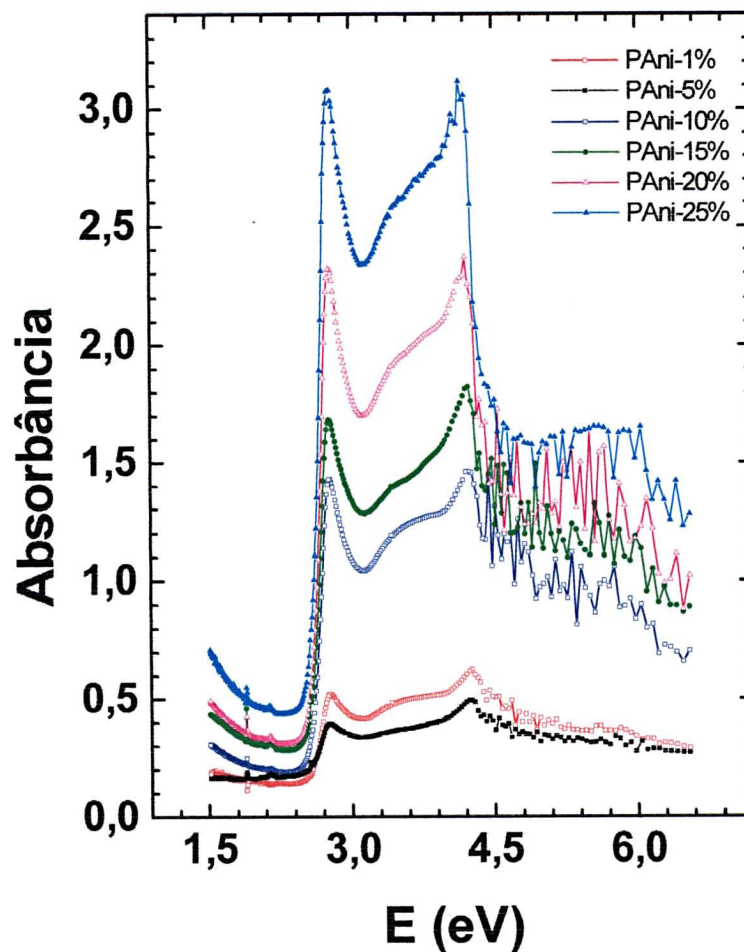


Figura 3-3-2. Espectros de absorvância de filmes das blendas.

A figura 3-3-2 apresenta o espectro de absorvância em função da energia para filmes das blendas. A absorvância indica a intensidade não transmitida do feixe de luz incidente numa dada energia. Assim, por exemplo, um pico que apresente absorvância 3 nos informa que o feixe de luz que atravessou o material tem intensidade 1000 vezes menor do que aquela do feixe incidente. Na figura 3-3-2 observa-se picos intensos de



absorbância nas energias de 2,8eV e 4,2eV em todas as blendas. Estas regiões de energia sugerem fortemente, que se trata de absorção de luz pelo material.

As investigações por espectroscopia ótica limitou-se apenas ao objetivo proposto. Ou seja, verificar se estes materiais apresentam suficiente transparência para que possam ser utilizados como eletrodo transparente injetor de carga, em dispositivos emissores de luz orgânicos.

### 3.4 Tipo de portador e escolha do segundo eletrodo

Para investigar a injeção de portadores de carga nas interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA], uma preocupação imediata consistiu na escolha do segundo eletrodo. Esta escolha é importante, pois a estrutura desejável neste tipo de caracterização é aquela de portador único. Antes desta escolha, porém, foi verificado se blendas PAni-CSA/PMMA apresentam alta ou baixa função trabalho, ou seja, se as mesmas injetam preferencialmente elétrons ou buracos para o PPV. No caso de uma interface PPV/[PAni-CSA/PMMA] o valor da função trabalho da blenda PAni-CSA/PMMA, aqui mencionado, por não se tratar de um metal, é denominado efetivo ( $\phi_{ef}$ ), isto é, apresenta valor equivalente ao de um metal com função trabalho de valor  $\phi$  na interface com o PPV.

Para verificar isso, dispositivos com a estrutura metal/PPV/[PAni-CSA/PMMA] foram construídos. Considerando o valor da afinidade eletrônica do PPV<sup>[85]</sup> como sendo  $\chi = 3,87\text{eV}$  e o intervalo de energia da sua banda proibida como  $E_g = 2,7\text{ eV}$ , e utilizando um metal de baixa função trabalho como o Al ( $\phi_{Al} \approx 4,28\text{eV}$ ) em medidas IxV. Ao submeter tal dispositivo a uma diferença de potencial elétrico, estando o Al polarizado positivamente em relação à blenda (sob campos não demasiadamente intensos), uma pobre injeção de buracos do Al para o PPV ocorre, pois a barreira de energia para injeção de buracos do Al para o PPV neste caso é muito grande ( $\sim 2,3\text{eV}$ ). Desta forma, isto é, com a blenda PAni-CSA/PMMA polarizada negativamente em relação ao metal, pode ocorrer uma das três situações seguintes:

1. Uma grande corrente de injeção de elétrons da blenda PANi-CSA/PMMA para o PPV, indicando uma baixa  $\phi_{ef}$  (da mesma ordem ou menor do que aquela do Al) para a blenda PANi-CSA/PMMA.

2. Uma moderada corrente de injeção de elétrons da blenda PANi-CSA/PMMA para o PPV, indicando uma  $\phi_{ef}$  pouco maior que a do Al.

3. Uma desprezível corrente de injeção de elétrons da blenda PANi-CSA/PMMA para o PPV, indicando uma elevada  $\phi_{ef}$  para a blenda PANi-CSA/PMMA.

Ao analisar o resultado apresentado na figura 3-4-1, percebe-se que para a blenda polarizada negativamente em relação ao Al, o comportamento apresentado é o da proposição 3. Pode-se associar a esta situação o diagrama de bandas apresentado na figura 1-7-3(a), onde as barreiras para os eletrodos injetarem portadores de carga são muito grandes. Também pode-se observar da figura 3-4-1 uma forte corrente de injeção quando a blenda está polarizada positivamente em relação ao Al. Esta alta corrente de injeção pode ser devido à injeção tanto de elétrons pelo Al como de buracos pela blenda ou à injeção de ambos simultaneamente.

Então, para o Al polarizado negativamente em relação à blenda PANi-CSA/PMMA, espera-se que para uma tensão aplicada apropriada, o dispositivo tenha emissão luminosa, uma vez que a blenda PANi-CSA/PMMA deve ter facilidades de injetar buracos (em virtude de sua alta  $\phi_{ef}$ ) e o Al elétrons para sítios opostos do PPV, onde podem se recombinar radiativamente. Isso realmente é confirmado, como pode ser observado da fotografia apresentada na figura 3-4-2.

Quando a blenda está polarizada positivamente em relação ao Al, de imediato não é possível identificar qual o tipo de portador, numa determinada tensão, é injetado majoritariamente (elétrons do Al ou buracos da PANi-CSA/PMMA) para o polímero. A dupla injeção de portadores aliado ao desconhecimento de que tipo de portador é injetado majoritariamente para o polímero faz com que estes dispositivos não sejam freqüentemente usados nas investigações de injeção de portadores de carga em interfaces polímero/metal. Porém, o experimento possibilita avaliar (ainda que não quantitativamente) que o valor  $\phi_{ef}$  da PANi-CSA/PMMA é bastante elevado.

Assim, a escolha do segundo eletrodo para as investigações das propriedades de injeção de carga nas interfaces PPV/[PANi-CSA/PMMA] deve ser também de alta

função trabalho, para que se consiga o dispositivo de portador único (dispositivo somente de buracos). O metal escolhido foi o Cu ( $\phi_{Cu} \cong 4,7$  eV) e, para ilustrar a injeção de buracos dos dois eletrodos quando polarizados positivamente, é apresentada a figura 3-4-3.

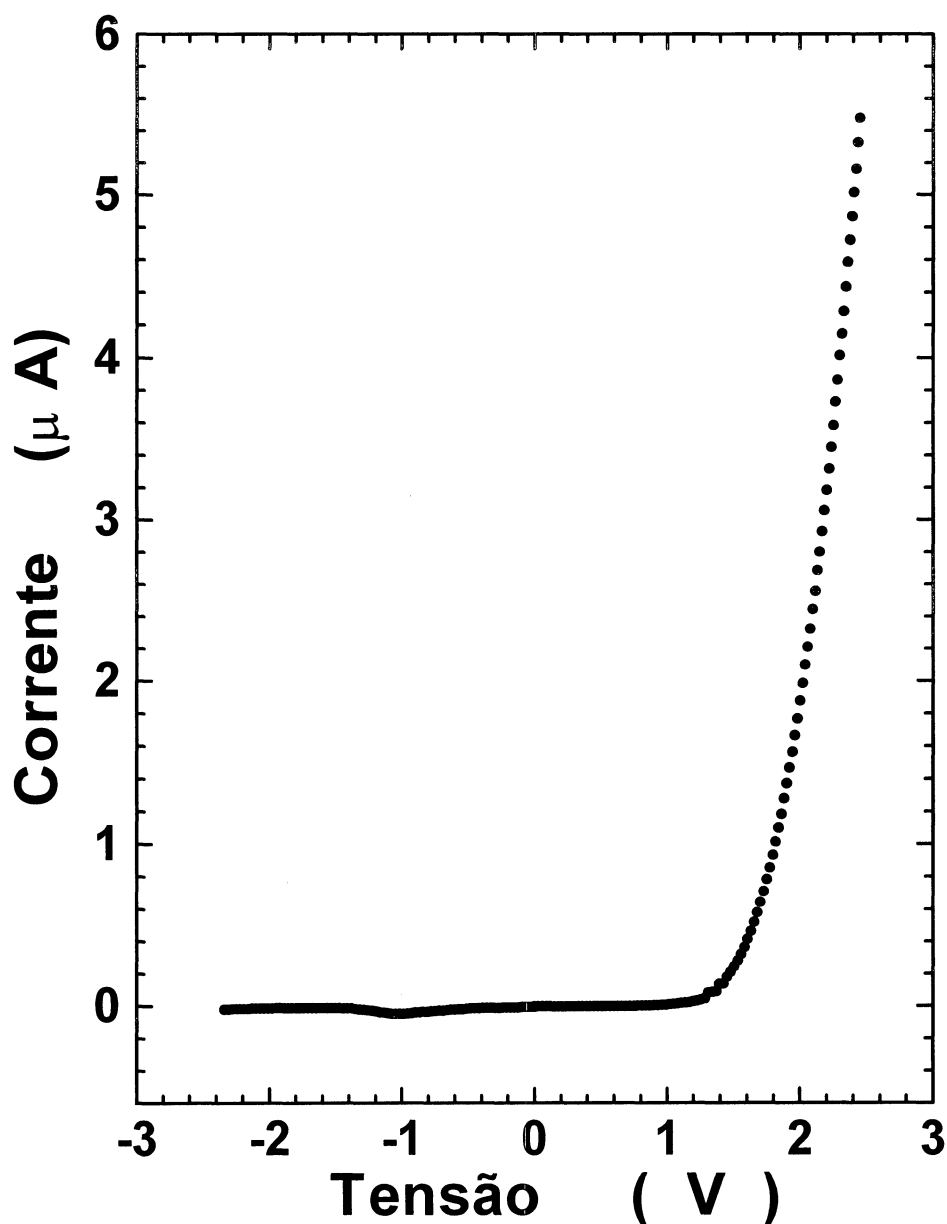


Figura 3-4-1. Curva característica IxV para um dispositivo Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-15%, (PMMA  $M_w = 100.000$  g/mol). Região de tensões positivas corresponde àquela onde a blenda [PAni-CSA/PMMA]-15% está polarizada positivamente em relação ao Al.

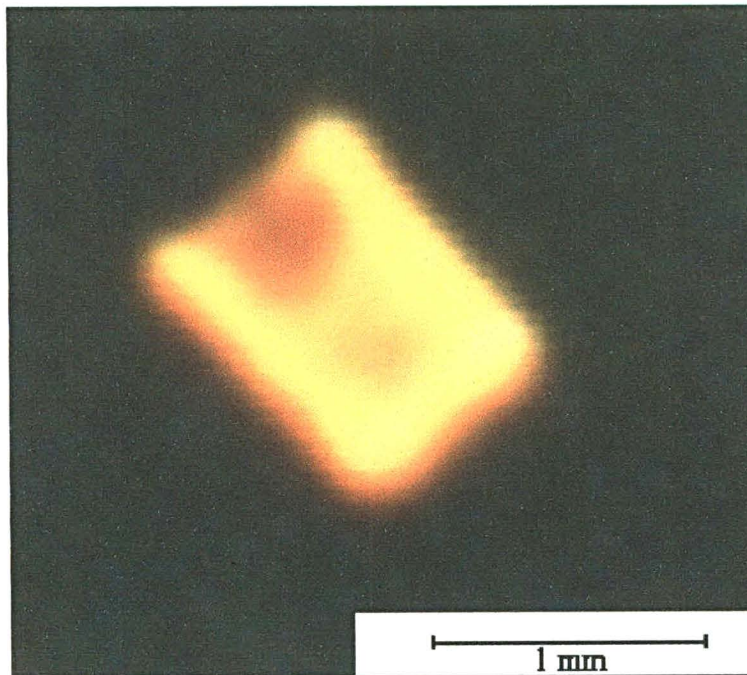


Figura 3-4-2. Fotografia de um dispositivo Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-15% emitindo luz.

Da figura 3-4-3 observa-se que quando a blenda [PAni-CSA/PMMA]-15% está polarizado positivamente em relação ao Cu, ocorre considerável injeção de portadores para o PPV. O mesmo comportamento é observado quando o Cu está polarizado positivamente em relação à [PAni-CSA/PMMA]-15%.

Ao se substituir o eletrodo de Al por um metal de maior função trabalho como o cobre (Cu), aumenta-se a barreira para injeção de elétrons do eletrodo metálico quando o mesmo estiver polarizado negativamente em relação à PAni-CSA/PMMA. E, uma vez que a blenda PAni-CSA/PMMA apresenta injeção desprezível de elétrons para o PPV quando está polarizada negativamente em relação ao eletrodo metálico, espera-se, então, uma concordância entre as estruturas de bandas apresentada na figura 1-7-2 e os resultados experimentais. O resultado apresentado na figura 3-4-3 confirma esta expectativa. Ou seja, tem-se um dispositivo somente de buracos. De um lado, quando o Cu está polarizado positivamente em relação à PAni-CSA/PMMA, ele injeta buracos para o PPV, e quando a PAni-CSA/PMMA está polarizada positivamente em relação ao Cu, ela também injeta buracos para o PPV.

Desta forma verificou-se que blendas PAni-CSA/PMMA é um material com alta  $\phi_{ef}$  na interface com o PPV, indicada para injeção de buracos no mesmo. E, para caracterizar eletricamente a interface PPV/[PAni-CSA/PMMA], optou-se pelo cobre

para eletrodo metálico. Em virtude da alta função trabalho do cobre ( $\phi_{Cu} = 4,7$  eV), pode-se afirmar com segurança que quando a PANi-CSA/PMMA está polarizada positivamente em relação ao Cu (para campos não demasiadamente intensos), a injeção é majoritariamente de buracos do eletrodo de PANi-CSA/PMMA para o PPV.

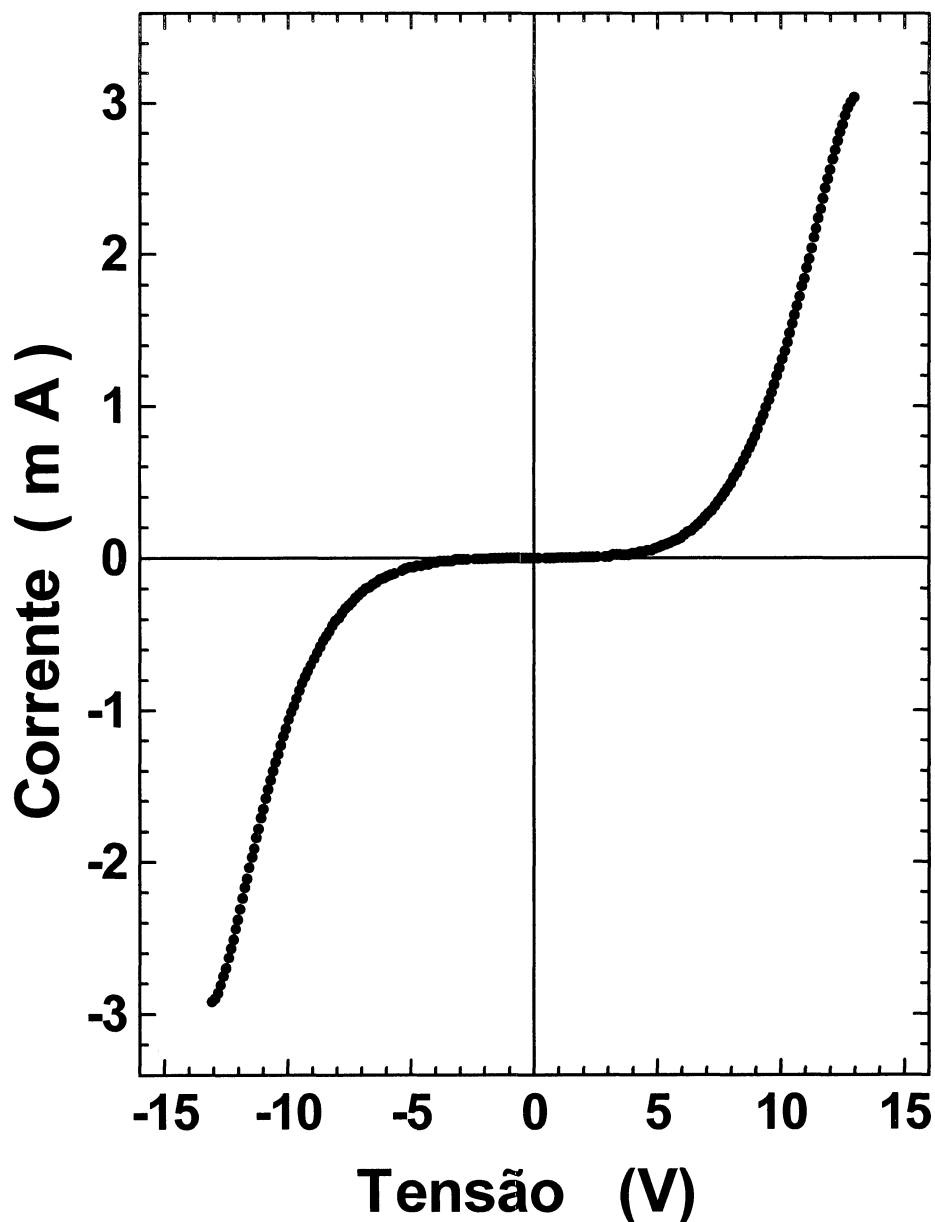


Figura 3-4-3. Mostra a curva característica IxV para um dispositivo Cu/PPV/[PANi-CSA/PMMA]-15%, (PMMA com  $M_w = 100.000$  g/mol). Região de tensões positiva corresponde àquela onde a blenda [PANi-CSA/PMMA]-15% está polarizada positivamente em relação ao Cu.

### 3.5 Corrente de tunelamento em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]

As amostras que foram preparadas com camada de ouro sobre o filme de PAni-CSA/PMMA (secção 2.8 figuras 2-8-1 e 2-8-5) para colar os fios de ouro, não apresentam nenhuma diferença nas características de injeção de buracos em relação àquelas com a camada de alumínio.

As curvas características de corrente por tensão ( $I \times V$ ) das amostras foram medidas em função da temperatura, da concentração de PAni-CSA na blenda PAni-CSA/PMMA, e da massa molecular do PMMA, figuras 3-5-1 a 3-5-9 (curvas “a”).

Ao aplicar o modelo de Fowler-Nordheim para caracterizar o tunelamento de portadores de carga em interfaces polímero/metál, há a necessidade de se determinar o valor da espessura da camada de polímero, (equação 1.5.6). Porém, tal determinação requer equipamento adequado (perfilômetro). Na impossibilidade de se dispor deste equipamento, é preciso então, recorrer a modelos alternativos que supram esta dificuldade.

Em vista de não se dispor do equipamento apropriado para a medida da espessura da camada de PPV, a caracterização das propriedades de injeção de carga nas interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA] foi realizada considerando dois modelos. O primeiro modelo usado é o de injeção por tunelamento dependente da temperatura<sup>[86]</sup> (secção 1.6), aplicados aos dispositivos somente de buracos Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]. O segundo modelo usado é o de dupla injeção de portadores (secção 1.8), aplicados a dispositivos com dupla injeção de portadores Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA].

Considerando o modelo de injeção por tunelamento dependente da temperatura para as medidas  $I \times V$ , figuras 3-5-1 a 3-5-9 (curvas “a”), obtém-se os gráficos correspondentes do  $\ln(I \times V^{-2})$  em função de  $1/V$ , apresentados nas figuras 3-5-1 a 3-5-9 (curvas “b”).

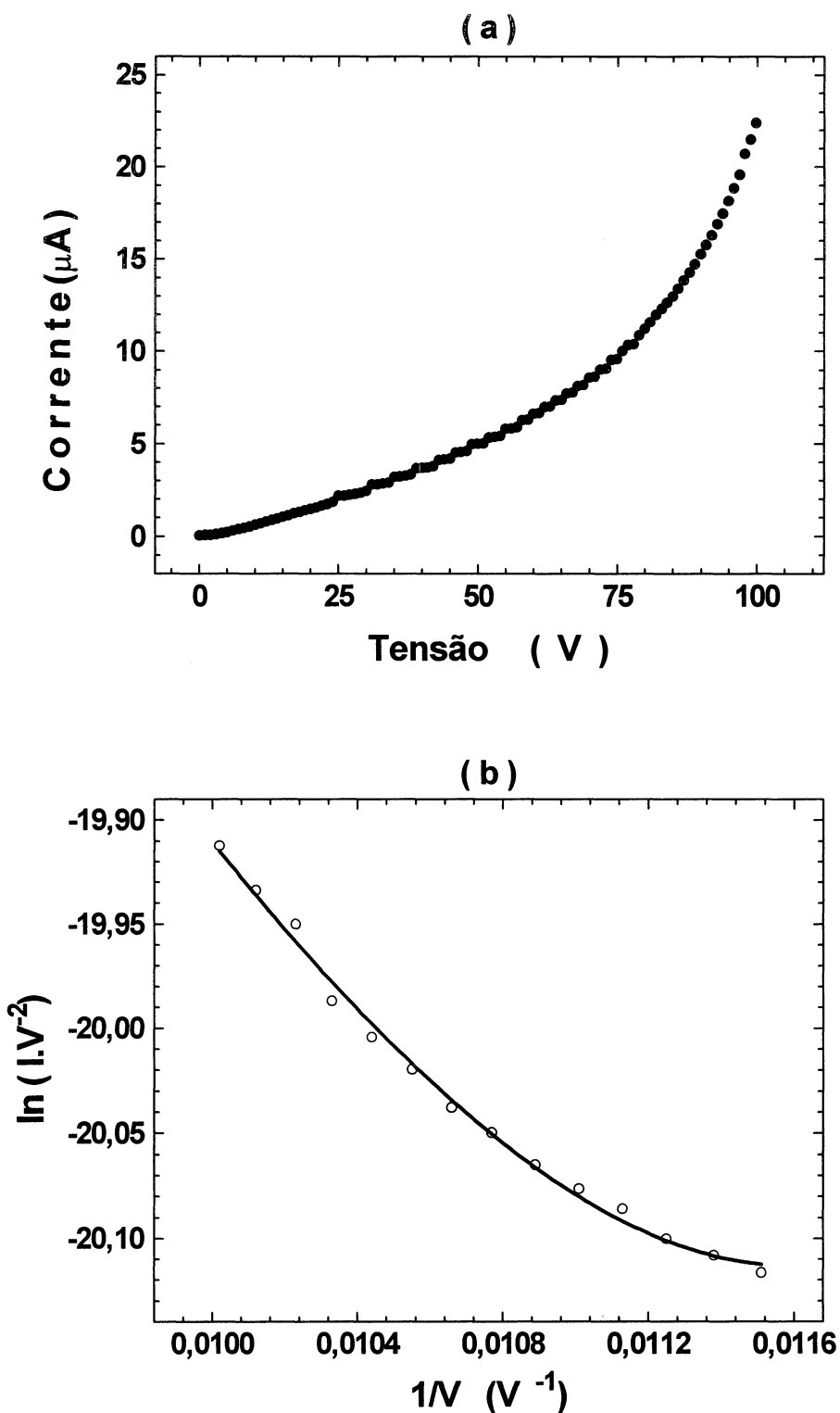


Figura 3-5-1. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 290\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-1% (PMMA  $M_w = 100.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I.V^2)$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 520,85\text{V}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 229,33 \text{ V}$ .

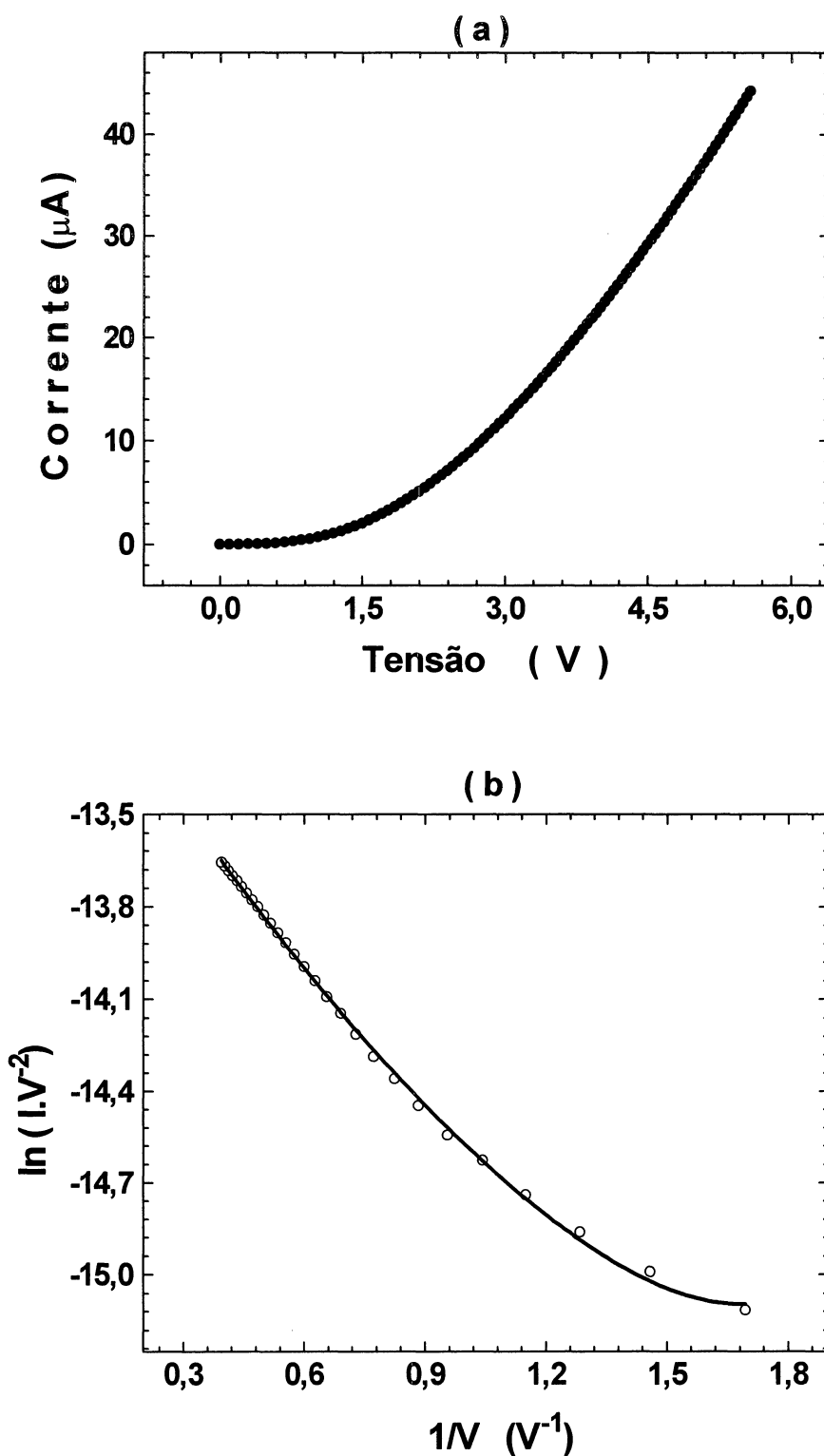


Figura 3-5-2. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 272\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-5% (PMMA  $M_w = 100.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I.V^{-2})$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 2,02\text{V}$ ,  $b = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 1,41\text{V}$ .



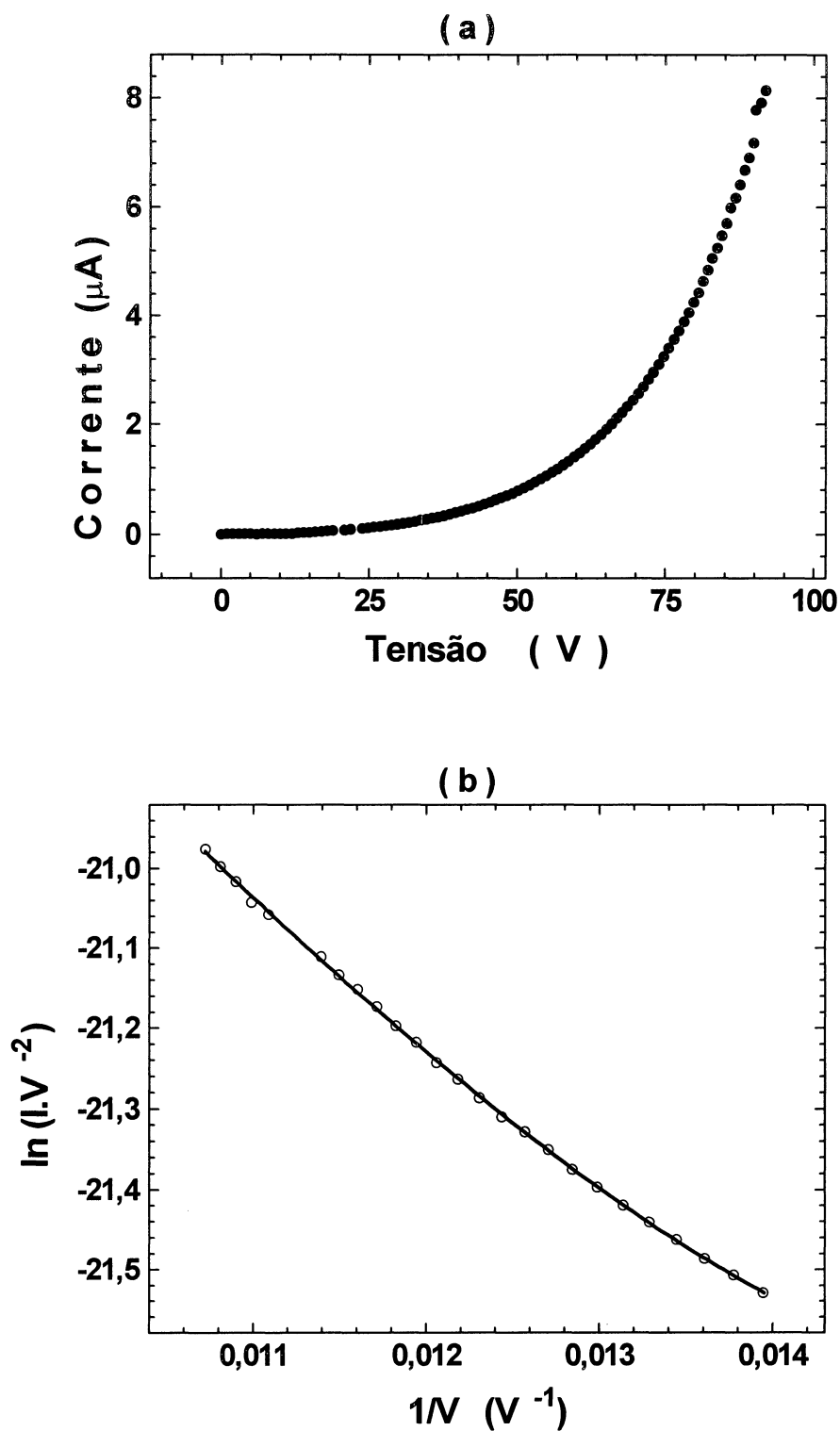


Figura 3-5-3. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 117\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]- 10% (PMMA  $M_w = 100.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I.V^{-2})$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 332,37\text{V}$ ,  $b = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 163,44 \text{ V}$ .

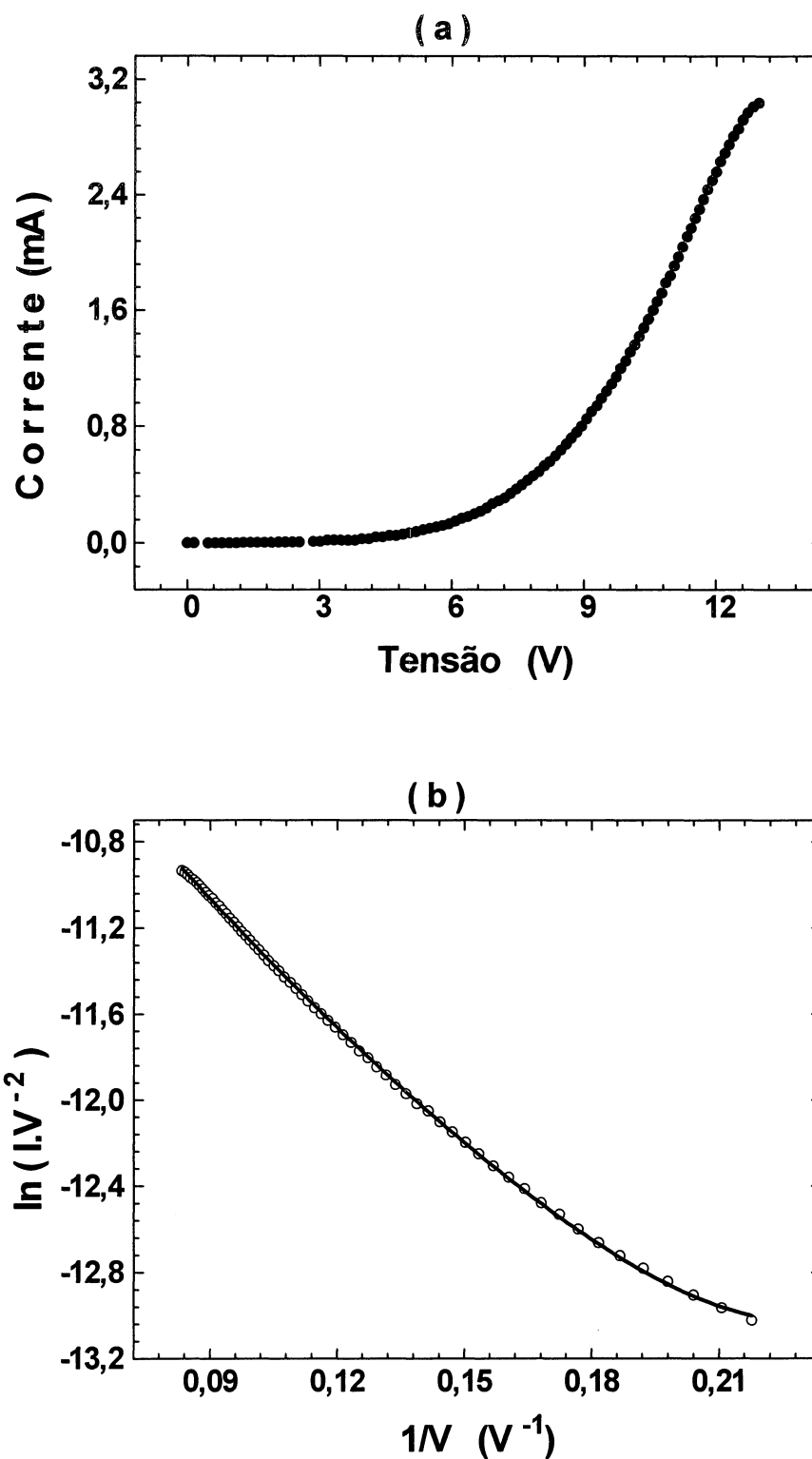


Figura 3-5-4. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 144K$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-15% (PMMA  $M_w = 100.000$  g/mol), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(IV^{-2})$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 25,23V$ ,  $b = 1,5 \cdot 10^{-3} Am^2V^{-1}$  e  $c = 11,60V$ .

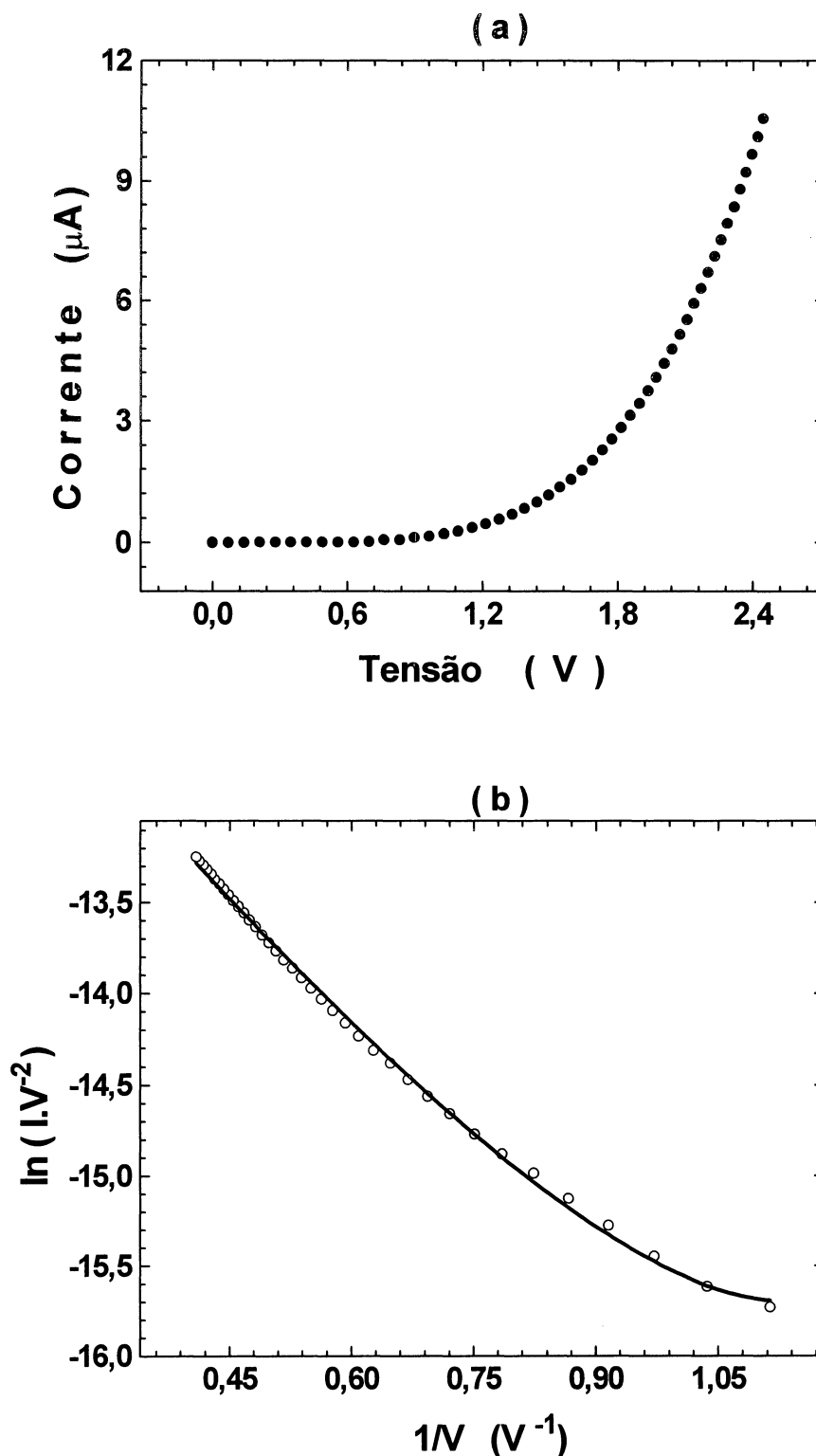


Figura 3-5-5. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 143\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-20% (PMMA  $M_w = 100.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I.V^2)$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 5,65\text{V}$ ,  $b = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 2,38\text{V}$ .

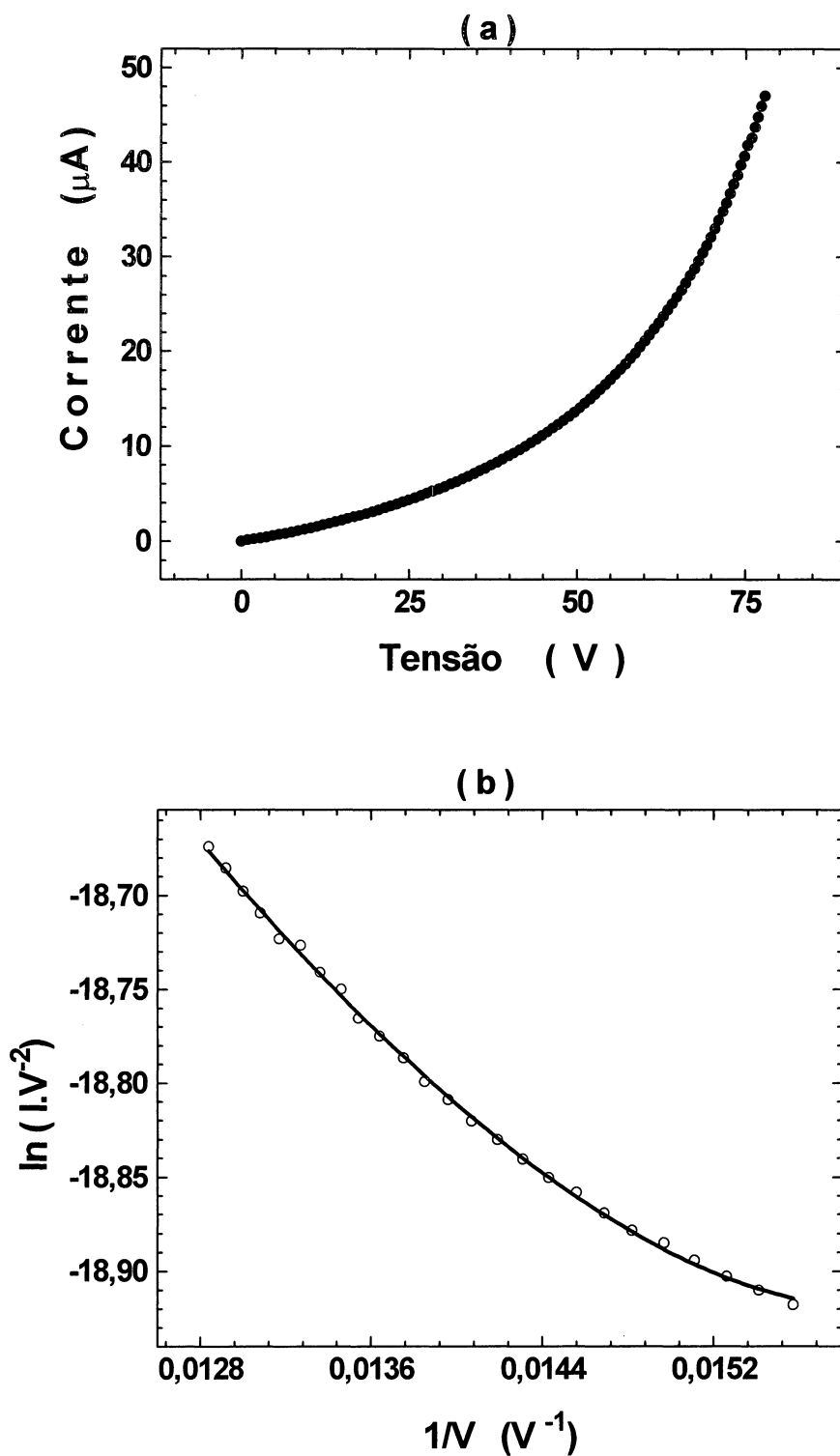


Figura 3-5-6. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 215\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-25% (PMMA  $M_w = 100.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I \cdot V^2)$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 290,43\text{V}$ ,  $b = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 158,68\text{V}$ .

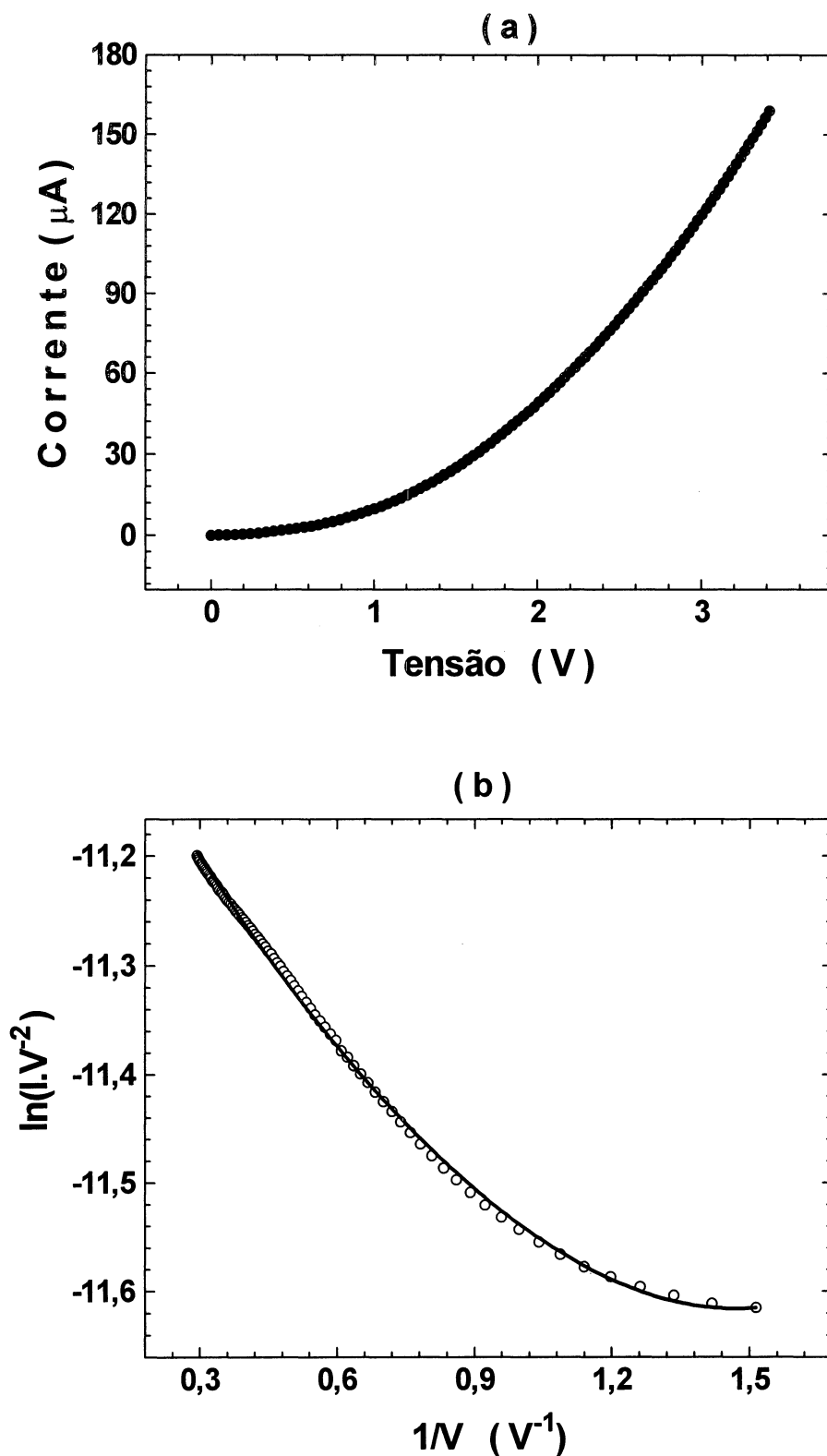


Figura 3-5-7. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 291\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-5% (PMMA  $M_w = 15.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I.V^2)$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 0,77 \text{ V}$ ,  $b = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 1,12\text{V}$ .

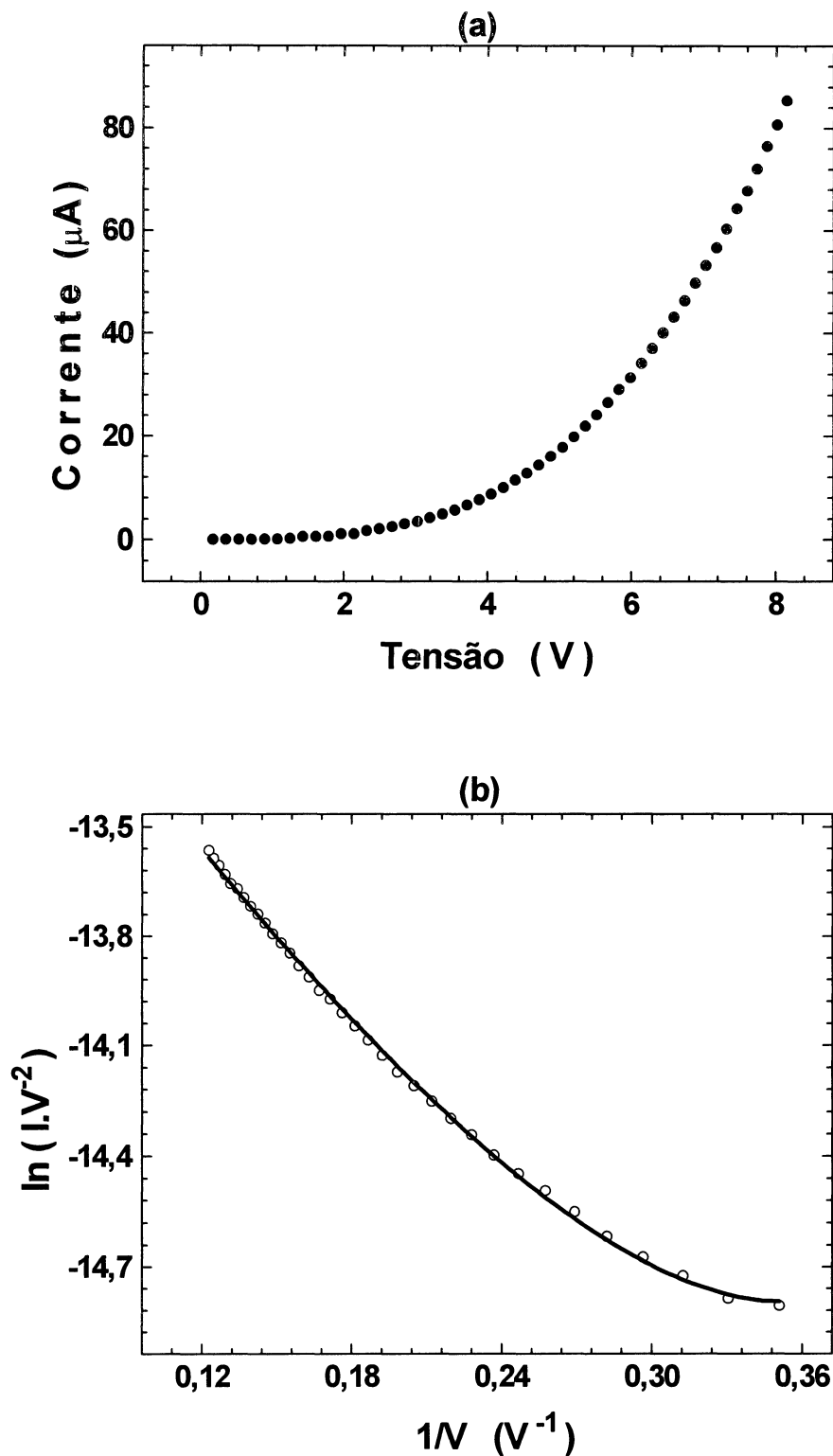


Figura 3-5-8. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 230\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-15% (PMMA  $M_w = 15.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu. (b) Gráfico  $\ln(I.V^{-2})$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 10,31 \text{ V}$ ,  $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 6,82\text{V}$ .

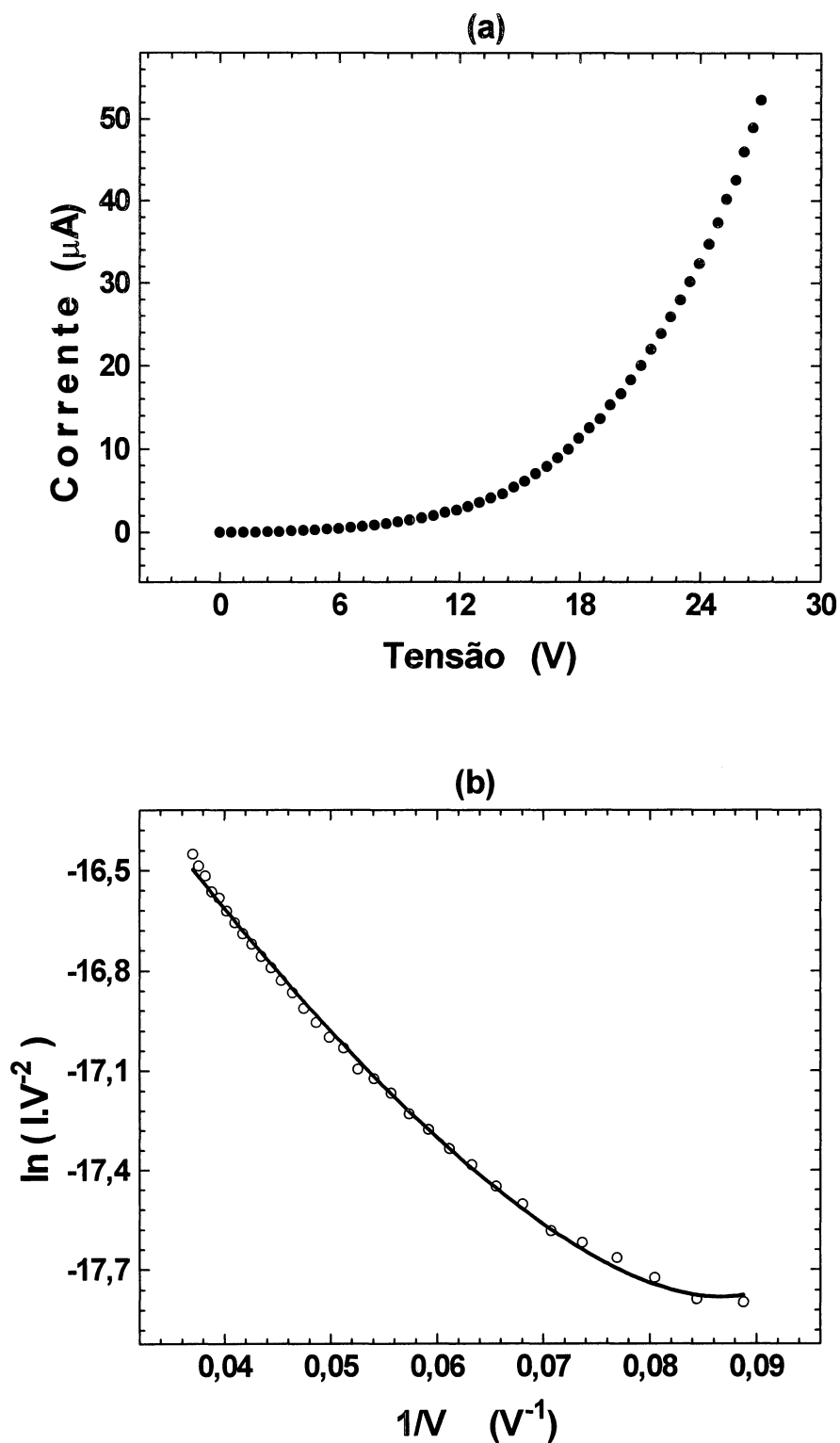


Figura 3-5-9. (a) Curva característica  $I \times V$  ( $T \cong 182\text{K}$ ) para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-25% (PMMA  $M_w = 15.000 \text{ g/mol}$ ), blenda polarizada positivamente em relação ao Cu.. (b) Gráfico  $\ln(I.V^2)$  em função de  $1/V$  correspondente. A linha sólida se refere ao ajuste teórico pela equação 1.6.2-b dos dados experimentais, com parâmetros  $a = 50,88 \text{ V}$ ,  $b = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Am}^2\text{V}^{-1}$  e  $c = 28,93\text{V}$ .

A equação de corrente de tunelamento dependente da temperatura<sup>[86]</sup> (1.6.2-b), é usada para ajustar os parâmetros a, b e c (linha sólida). Dos parâmetros ajustados é possível determinar as alturas de barreiras de energia nas interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]<sup>[86]</sup> usando a equação 1.6.3. No caso de interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA] (interface polímero/polímero), o valor de  $\varphi$  corresponde a uma altura de barreira efetiva  $\varphi_{ef}$ , ou seja, a equação 1.6.2-b descreve a dependência  $I(V)$  da corrente injetada como sendo equivalente àquela de uma interface polímero/metal de altura de barreira de grandeza  $\varphi$ .

### 3.6 Influência da massa molecular do PMMA na injeção de carga em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]

Usando o procedimento da secção 3.5, determinou-se os valores das alturas de barreiras de energia para injeção de buracos em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]. Para o PMMA de  $M_w = 100.000$ g/mol estes valores são apresentados na tabela 3.6-1.

Tabela 3.6-1. Altura de barreira efetiva na interface PPV/[PAni-CSA/PMMA], para diferentes concentrações de PAni-CSA na blenda (PMMA  $M_w = 100.000$  g/mol).

Concentração de PAni-CSA na blenda (% w/w)	$\varphi_h$ [eV]
1	$0,25 \pm 0,02$
5	$0,16 \pm 0,04$
10	$0,10 \pm 0,02$
15	$0,11 \pm 0,02$
20	$0,14 \pm 0,03$
25	$0,12 \pm 0,02$

As amostras usando PMMA de baixa massa molecular ( $M_w = 15.000$  g/mol) são facilmente estragadas quando a temperatura é baixada (figura 3.2.8). Por este motivo, o intervalo de temperatura para as medidas elétricas nestas amostras ficou



restrito à  $180 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . Para estas amostras os valores de  $\varphi_h$  são listados na tabela 3.6-2.

Tabela 3.6-2. Altura de barreira efetiva na interface PPV/[PAni-CSA/PMMA], para diferentes concentrações de PAni na blenda (PMMA com  $M_w = 15.000 \text{ g/mol}$ ).

Concentração de PAni-CSA na blenda (% w/w)	$\varphi_h$ [eV]
5	$0,11 \pm 0,03$
15	$0,15 \pm 0,04$
25	$0,13 \pm 0,02$

Analisando os valores para as alturas de barreiras de energia, apresentados nas tabelas 3.6-1 e 3.6-2, não se pode considerá-los diferentes. A diferença nas características elétricas entre blendas preparadas com PMMA de alta e de baixa massa molecular, é observada muito mais nos valores da condutividade elétrica, (figura 3-2-9).

Resultados divulgados na literatura por Yang et al.<sup>[68]</sup> mostram variações da altura de barreira com a variação da concentração de PAni-CSA na blenda. Percebe-se que há uma inconsistência neles, uma vez que a variação da concentração de PAni-CSA na blenda não implica na variação da dopagem da polianilina e, portanto, não se altera mais as posições dos níveis eletrônicos do material. Assim os resultados aqui apresentados ( $\varphi_h$  independente da concentração) são os que realmente se espera e, portanto, muito mais consistentes.

### **3.7 Influência da temperatura no mecanismo de injeção de carga em interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]**

Uma vez que a condutividade elétrica de filmes das blendas PAni-CSA/PMMA é fortemente dependente da temperatura (figuras 3-2-1 a 3-2-6), e que os mesmos estão sendo propostos como eletrodo transparente injetor de carga em LEDs,

procurou-se investigar, também, possíveis influências que a alteração da temperatura possa acarretar no mecanismo de injeção das interfaces PPV/[PAni-CSA/PMMA]. A figura 3-5-10 ilustra a dependência que as curvas  $\ln[IV^{-2}]$  em função de  $1/V$  possuem com a temperatura.

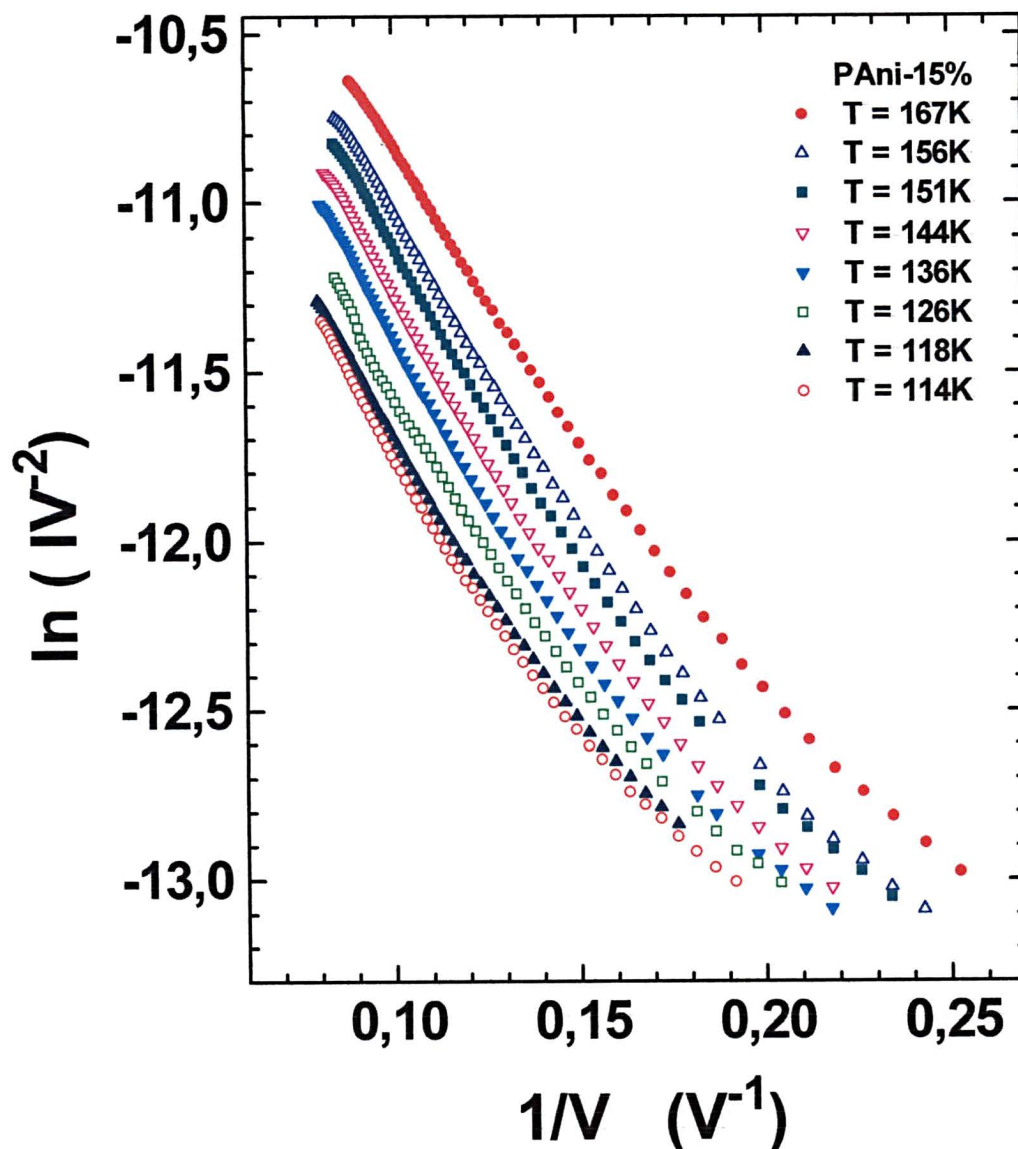


Figura 3-5-10. Gráfico  $\ln(IV^{-2})$  em função de  $1/V$ , para um dispositivo Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-15% (PMMA  $M_w = 100.000$  g/mol), em diversas temperaturas, blenda polarizada positivamente em relação ao Cu.

Observa-se que a alteração da temperatura provoca um deslocamento entre as curvas (figura 3-5-10). O afastamento entre as curvas aumenta conforme cresce a diferença de temperatura entre um conjunto de medidas e outro. Este comportamento é atribuído à grande dependência que a condutividade elétrica da PANi possui com a temperatura (secção 1.4). No entanto, embora cada conjunto de medidas seja representativo de uma região de temperatura, ao analisar essas curvas, percebe-se que elas são praticamente paralelas. Isto implica, então, que o mecanismo de injeção de carga seja pouco afetado pela alteração da condutividade elétrica da blenda PANi-CSA/PMMA, devido a influência da temperatura, na região investigada ( $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ). Ou seja, a barreira efetiva na interface PPV/[PANi-CSA/PMMA] permanece invariante, mesmo com a alteração da condutividade elétrica das blendas de PANi devido a influência da temperatura.

### **3.8 A injeção de elétrons e buracos em dispositivos Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA]**

Observa-se dos gráficos  $\ln[I/V^2]$  em função de  $1/V$  para dispositivos Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA], figura 3-5-11, três regiões bem distintas. A primeira (região de baixas tensões aplicadas), constitui de um segmento reto bem definido, com inclinação suave. A segunda é uma região de transição, onde o segmento reto altera a inclinação. E a terceira (região de altas tensões), apresenta também um segmento reto bem definido, mas de inclinação maior.

Aos dois segmentos retos da figura 3-5-11(b), são atribuídos a injeção majoritária de um tipo de portador (elétrons ou buracos) para níveis eletrônicos do PPV. A região de baixas tensões (10V a 30V) corresponde à injeção majoritária de portadores (elétrons ou buracos), que tunelam pela menor barreira para o PPV. A região de altas tensões (50V a 75V) corresponde à injeção majoritária de portadores (elétrons ou buracos), que tunelam pela maior barreira para o PPV. A região de transição (30V a 50V), corresponde a injeção simultânea dos dois tipos de portadores (elétrons e buracos). Buracos são injetados para a banda de valência e elétrons são injetados para a banda de condução do PPV onde podem se recombinar

radiativamente, emitindo luz. A eficiência luminosa de um tal dispositivo, não melhora com o aumento da tensão para valores acima daqueles da região de transição.

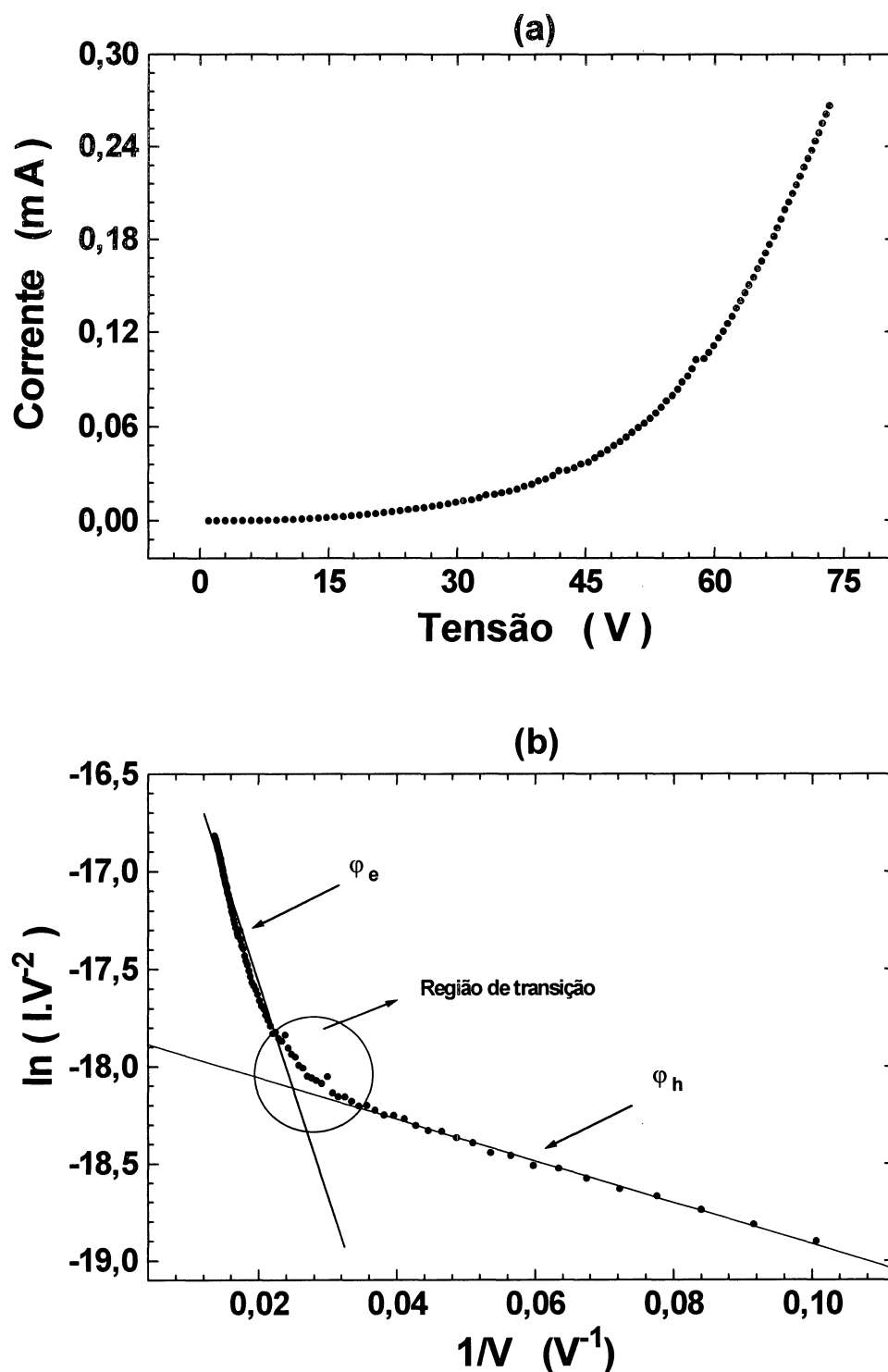


Figura 3-5-11. (a) Curva característica  $I \times V$  à temperatura ambiente, para um dispositivo Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-15% (PMMA  $M_w = 15.000$  g/mol), [PAni-CSA/PMMA]-15% polarizada positivamente em relação ao Al. (b) O correspondente gráfico  $\ln(I.V^{-2})$  em função de  $1/V$ .

Assim, o valor de tensão ideal para operar este dispositivo deve estar compreendido dentro daqueles da região de transição ( $\approx 40$  V), pois ali tem-se a injeção balanceada dos dois tipos de portadores.

Se aplicar a equação 1.8.3, do modelo para caracterização de interfaces polímero/metal com dupla injeção de portadores (secção 1.8) com os valores das derivadas dos segmentos retos da figura 3-5-11(b) e considerar a altura de barreira para injeção de elétrons do Al para o PPV como sendo  $\phi_e = 0,41\text{eV}^{[3,85]}$ , obtém-se dois possíveis valores para a altura de barreira para injeção de buracos da blenda PANi-CSA/PMMA para o PPV, onde um destes valores deve ser próximo aos apresentados nas tabelas 3.6-1 e 3.6-2. Executando este procedimento encontra-se 0,1 eV e 1,9 eV, que comparando com aqueles e levando-se em consideração o erro experimental, percebe-se que o valor 0,1 eV é um valor bastante razoável. Assim, a primeira injeção majoritária de portadores é de buracos da blenda para o PPV (10V a 30V) e a segunda então, deve necessariamente ser elétrons do Al para o PPV (50V a 75V).

Os valores para as alturas de barreiras determinados pelo modelo de injeção por tunelamento dependente da temperatura<sup>[86]</sup> (secção 1.6) são, então, confirmados por mais este método<sup>[3,85]</sup>.

### **3.9 O caráter retificante dos dispositivos Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA]**

Nas medidas IxV realizadas em dispositivos Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA], além da emissão eletroluminescente (figura 3-4-2), observou-se também, comportamento acentuadamente retificante como o mostrado na figura 3-4-1. Para verificar se o caráter retificante manifesta-se em regimes de maiores tensões, realizou-se também algumas medidas IxV nestes dispositivos com tensões mais elevadas. A figura 3-9-1, a seguir, mostra o gráfico IxV para uma amostra Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA]-10% (PMMA  $M_w = 100.000\text{g/mol}$ ), onde o caráter retificante manifesta-se, mesmo para tensões aplicadas atingindo 100 V.

Dispositivos Al/PPV/[PANi-CSA/PMMA], apresentam, então, tanto o caráter eletroluminescente como o caráter retificante.

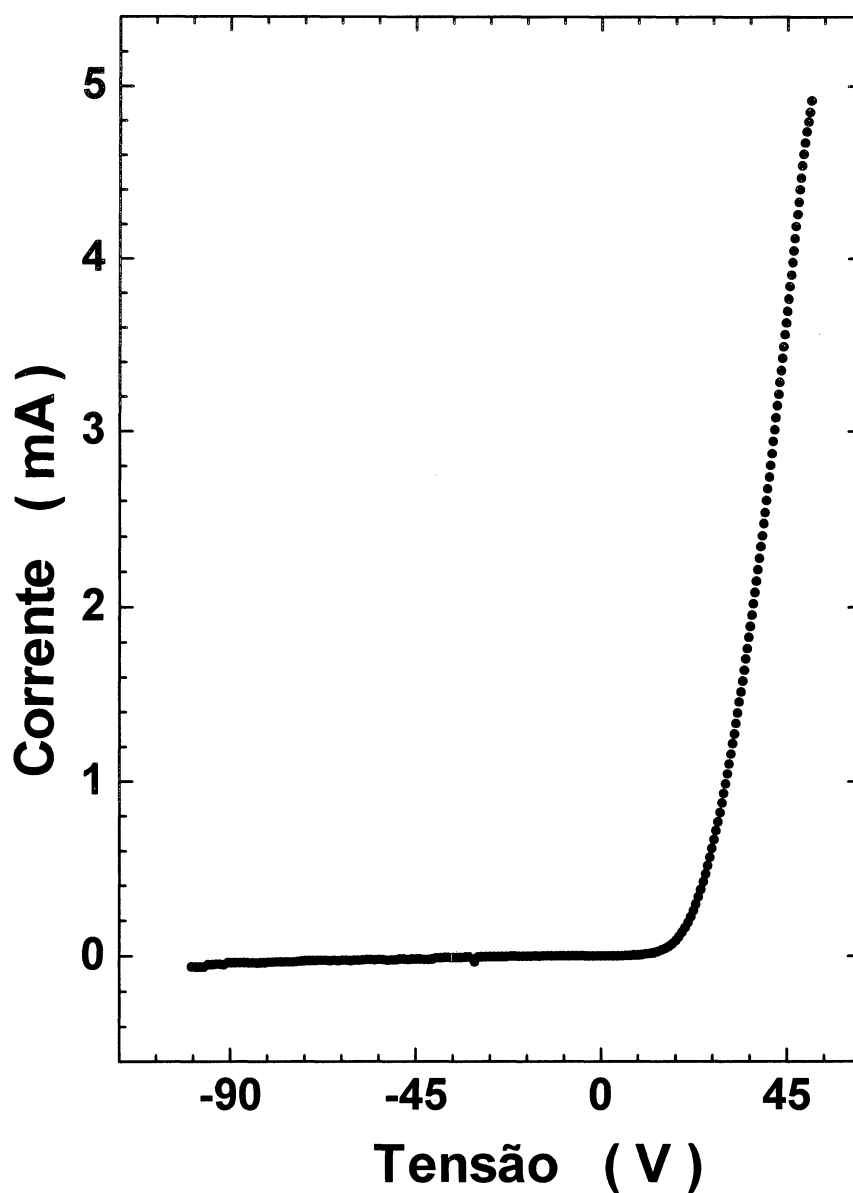


Figura 3-9-1. Curva característica IxV para um dispositivo Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA]-10%. A região de tensões positivas corresponde àquela onde a blenda está polarizada positivamente em relação ao Al

### 3.10 Filmes de blendas de PAni como contato elétrico

Filmes de blendas de PAni são estáveis no meio ambiente, podem ser construídos suficientemente transparentes, com condutividade elétrica variável, e apresentam uma pequena barreira para injeção de buracos ( $\approx 0,10$  eV) para o PPV.

Os filmes de blendas de PANi apresentam todas as principais características necessárias a um eletrodo transparente injetor de buracos em LEDs a base de PPV, constituindo uma alternativa aos eletrodos de ITO comumente usados.

Comparando os filmes de blendas de polianilina aqui tratados com os filmes de óxido de estanho (TO) já caracterizados<sup>[2]</sup>, percebe-se que as blendas de PANi apresentam algumas vantagens sobre estes, como: flexibilidade mecânica, melhor facilidade de processamento, condutividade elétrica controlada e, possivelmente, melhor acoplamento mecânico com o PPV (pois os dois são flexíveis). Em contrapartida, os filmes de TO apresentam também vantagens sobre os filmes de PANi-CSA/PMMA: condutividade elétrica equivalente aos melhores filmes de PANi-CSA/PMMA, transparência ótica ( $\approx 0,80$ )<sup>[2]</sup> é maior e mais abrangente (no espectro visível), podem ser produzidos mais uniformemente<sup>[2]</sup>, podem ser produzidos em grandes áreas (deposição por CVD<sup>9</sup>)<sup>[2]</sup> e usados tanto como eletrodo transparente injetor de elétrons (mais eficiente) como de buracos em interfaces PPV/TO<sup>[2]</sup>.

Filmes de blendas de PANi e TO apresentam características que juntas conduzem a um caminho, onde dispositivos optoeletrônicos orgânicos podem ser produzidos com duas portas óticas, para saída ou entrada de luz. E, a eliminação do ITO da estrutura e disponibilização de uma técnica mais avançada de deposição dos filmes, como por exemplo CVD, permitirá a obtenção de dispositivos como LEDs ou fotossensores orgânicos com altos níveis de eficiência, grandes áreas ativas e elevado tempo de vida útil.

---

<sup>9</sup> CVD do inglês Chemical Vapour Deposition = Deposição por Vapor Químico

## 4. CONCLUSÕES

---

Filmes de blendas de polianilina (dopada com ácido canforsulfônico) com poli metacrilato de metila (PAni), foram produzidos e utilizados como eletrodo injetor de carga em dispositivos com a estrutura Cu/PPV/[PAni-CSA/PMMA].

Estas blendas possuem níveis de condutividade elétrica da ordem de 1 S/cm, para concentrações superiores a 10% de PAni na blenda, a exceção da blenda [PAni-CSA/PMMA]-15%. A transparência ótica é de aproximadamente  $\approx 0,5$  na região entre 500 nm e 700 nm do espectro. As energias de ativação do processo de transporte das blendas apresentam valores decrescente com o aumento da concentração de PAni na blenda (desde  $\approx 0,023$  eV para a blenda [PAni-CSA/PMMA]-1% a  $\approx 0,013$  eV para a blenda [PAni-CSA/PMMA]-25%), a exceção da blenda [PAni-CSA/PMMA]-15%.

Determinou-se a altura de barreira efetiva para injeção de buracos nas interfaces PAni-CSA/PMMA para amostras preparadas com diferentes concentrações de PAni-CSA nas blendas PAni-CSA/PMMA. O procedimento para a determinação da altura de barreira efetiva utiliza o fato de que curvas de  $\ln[IV^{-2}]$  em função de  $V^{-1}$  obtidas em temperatura  $T \neq 0K$ , de medidas corrente por tensão ( $I \times V$ ), desviam de uma reta no regime de baixos campos. O ajuste teórico de dados experimentais permite determinar parâmetros que possibilitam o cálculo de  $\varphi_{ef.}^{[86]}$ . Usando este procedimento a altura de barreira efetiva determinada é de  $\bar{\varphi}_{ef.} = 0,13$  eV para concentrações entre 5% e 25%. Os valores obtidos por este procedimento são também confirmados, por outro método que utiliza uma expressão de corrente de tunelamento simplificada e a necessária observação de corrente de elétrons e buracos originados dos eletrodos. Assumindo-se  $m_e^* \approx m_h^*$ , diferentes alturas de barreiras para emissão de elétrons e buracos dos eletrodos opostos permitem a observação separada das injeções. Aplicando este procedimento, a altura de barreira efetiva é 0,1 eV na interface [PAni-CSA/PMMA]/PPV, que levando em consideração o erro experimental, é um valor muito próximo do anterior. Os dois procedimentos evitam o uso do valor da espessura da camada de PPV.



O acordo encontrado entre os valores obtidos por estes dois diferentes procedimentos, indicam que é bastante razoável a igualdade  $m_e^* \approx m_h^*$ .

Os resultados demonstram que a altura de barreira efetiva na interface PPV/PAni-CSA/PMMA é independente da concentração de PAni-CSA na blenda, da massa molecular do PMMA e da temperatura ( $100 < T < 300$  K), exceto para concentrações próximas do limiar de percolação.

Estes resultados não concordam com resultados divulgados por Yang et al<sup>[68]</sup> na literatura. Yang et al<sup>[68]</sup> observam variações da altura de barreira com a variação da concentração de PAni-CSA na blenda. Mas o esperado é que  $\varphi_h$  seja independente da concentração de PAni-CSA na blenda, e não o contrário. A variação da concentração não implica na variação do grau de dopagem da polianilina (que alteraria as posições dos seus níveis eletrônicos). Neste sentido, os resultados apresentados nesta dissertação mostram-se consistentes com o esperado.

Assim, blendas PAni-CSA/PMMA apresentam características que possibilitam substituir o eletrodo de ITO da estrutura de LEDs e dispositivos optoeletrônicos em geral, especialmente aqueles a base de PPV. E, a blenda que apresenta as melhores qualidades para utilização nestes dispositivos, isto é, combina valores satisfatórios de condutividade elétrica ( $>1$ S/cm) com bons níveis de transmitância ótica ( $\approx 0,6$ ) aliados a uma pequena barreira para injeção de buracos ( $\varphi_{ef} \approx 0,1$  eV) é a de concentração 10%.

## 5 TRABALHOS FUTUROS

---

- Investigar mais profundamente os mecanismos de transporte em blendas PAni-CSA/PMMA, especialmente abaixo de 100 K. Isto possibilitaria verificar se o mecanismo de transporte é alterado de uma região de temperatura para outra.

- Investigar mais detidamente o comportamento anômalo observado para a condutividade elétrica das blendas 10% e 15% (tabela 3.2-1). Para isso é preciso preparar blendas cujas concentrações apresentem pequenas variações de uma para outra e investigar por medidas de condutividade elétrica, fotocondutividade, espectros de níveis eletrônicos, etc.

- Merece investigação mais profunda também os deslocamentos laterais observado nas curvas  $\ln[IV^{-2}]$  como função de  $1/V$  e da temperatura (figura 3-5-10) nos dispositivos Cu/PPV[PAni-CSA/PMMA]. Estas curvas parecem conter informações bastante sutis e importantes, que só uma investigação específica e com critérios pode esclarecer.

- Otimizar a produção de dispositivos baseados nas blendas PAni-CSA/PMMA e PPV, que possua grande capacidade retificante por um lado e alta luminância e baixa tensão de operação pelo outro. Tais dispositivos, se otimizados, podem ser usados em circuitos de corrente alternada sem gasto adicional de energia, uma vez que praticamente não existe condução eletrônica na polarização em que não há emissão luminosa. O protótipo para este dispositivo é o apresentado neste trabalho, Al/PPV/[PAni-CSA/PMMA].

- Produzir dispositivos tipo LEDs e fotodiodos que apresentem alta eficiência quântica, tempo de vida comparável aos comerciais e duas portas óticas para saída ou entrada de luz. Isso pode ser feito depositando-se a camada de polímero óticamente ativo por uma técnica mais avançada de deposição como a CVD, em atmosfera controlada, usando dois eletrodos transparentes (TO e blendas PAni-CSA/PMMA) e o necessário encapsulamento.

- Caracterizar blendas PAni-CSA/PMMA quanto à morfologia, propriedades mecânicas e térmicas.

## 6 APÊNDICE - A

---

### Espessura dos Filmes

As medidas de espessura dos filmes das blendas foram realizadas através da técnica de resistência ao risco (“nanoscratch”) com o equipamento NanoIndenter II., que oferece boa precisão para amostras com espessura na faixa de 1nm a 100nm.

Amostras das blendas PAni-CSA/PMMA com espessura variando entre 5 $\mu$ m e 10 $\mu$ m, ao serem previamente riscadas, produzem irregularidades adicionais, atribuídas ao acúmulo de material na região em torno do risco, como mostrado na figura A-1 (regiões “a” e “c”). Quando a ponta do nanoindentador aproxima-se da região do risco, sofre perturbações que podem impossibilitar a medida da espessura do filme.

Nas medidas “nanoscratch”, ao se fazer um gráfico da profundidade (em relação à superfície do filme) atingida pela ponta do nanoindentador ao caminhar pela amostra, em função do seu deslocamento, obtém-se o gráfico da figura A-1, a seguir.

Percebeu-se que um processo de estimativa da espessura por cálculo, divergia pouco em relação ao valor medido ( $\approx 20\%$ ). Desta forma, para aquelas amostras onde a técnica de resistência ao risco não possibilitou medir a espessura do filme, adotou-se o processo de estimativa de cálculo por volumetria, descrito a seguir e ilustrado pela tabela (A-1).

#### Estimativa da Espessura dos Filmes das Blendas

A espessura  $e$  dos filmes das blendas pode ser avaliada pela razão entre o volume  $V_F$  do filme da blenda (PAni-CSA + PMMA), e a área  $A$  em que a mesma está distribuída ,

$$e = V_F/A,$$

A.1

onde a área  $A$  é conhecida, e o volume  $V_F$  pode ser determinado. Para se determinar  $V_F$ , é necessário alguns passos intermediários:

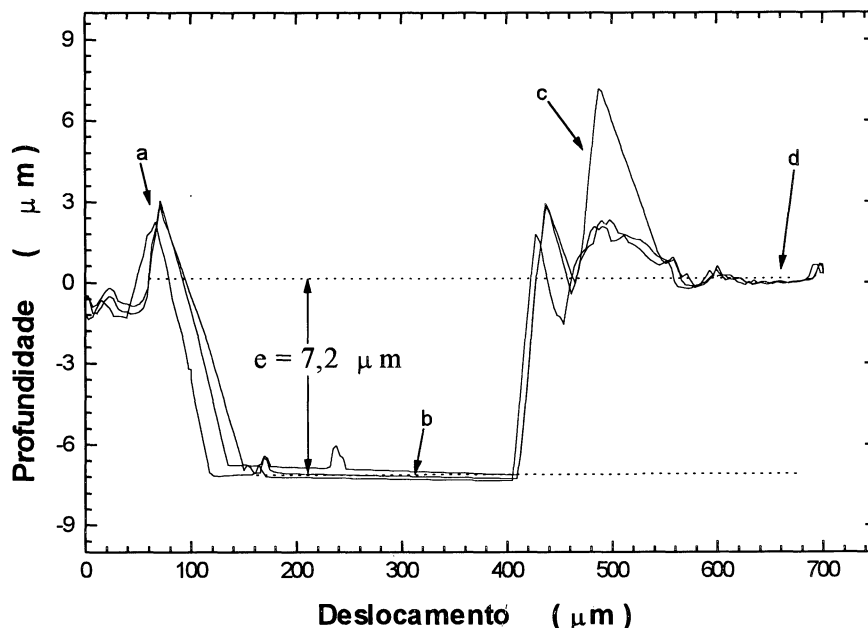


Figura A-1. Mostra o processo de medida da espessura, pela técnica de resistência ao risco, para um filme com 20% de PAni-CSA na blenda com o PMMA. A região denominada “b” corresponde ao vale (sobre o vidro), as regiões denominadas “a” e “c” correspondem ao acúmulo de material nas bordas do risco e a região denominada “d” corresponde à superfície do filme. A espessura  $e$ , do filme, é avaliada pela diferença entre os níveis das superfícies do filme (“d”) e do vidro (“b”).

1. Determinação dos volumes de soluções (PAni-CSA + m-Cresol) e (PMMA + m-Cresol) que devem ser adicionados para formação da solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol).
2. Determinação da concentração da blenda (PAni-CSA + PMMA) na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol).
3. Determinação do volume  $V_F$ , do filme da blenda.
4. Determinação da espessura  $e$ , do filme, através da equação A.1.

1. A PAni-CSA, recebida do Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, veio em

solução com m-Cresol na concentração  $C_1 = 0,01$  g/ml. Para se preparar as blendas (PAni-CSA + PMMA), fez-se uma solução de PMMA com m-Cresol na concentração de  $C_2 = 0,04$  g/ml. Com a finalidade de determinar os volumes das soluções de (PAni-CSA + m-Cresol) e (PMMA + m-Cresol) a serem misturados, adotou-se os seguintes procedimentos:

a) Identificação das variáveis envolvidas:

- $M_1$  = Massa total de PAni-CSA na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol), (em g).
- $M_2$  = Massa total de PMMA na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol), (em g).
- $M_6$  = Massa total da blenda (PAni-CSA + PMMA) ( $M_6 = M_1 + M_2$ ), dispersa na solução da blenda (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol), (em g).
- $M_7$  = Massa do filme da blenda (PAni-CSA + PMMA) (em g).
- $V_2$  = Volume total de PMMA na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol), (em ml).
- $V_{M1}$  = Volume de m-Cresol na solução (PAni-CSA + m-Cresol), (em ml).
- $V_{M2}$  = Volume de m-Cresol na solução (PMMA + m-Cresol), (em ml).
- $V_4$  = Volume da solução (PAni-CSA + m-Cresol), (em ml).
- $V_5$  = Volume da solução (PMMA + m-Cresol), (em ml).
- $V_6$  = Volume total da solução blenda (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol) ( $V_6 = V_4 + V_5$ ), (em ml).
- $V_7$  = Volume da solução blenda (PMMA + PAni-CSA + m-Cresol) utilizado para formar o filme.

b) Identificação da expressão que governa a concentração  $C_1$ , de PAni-CSA na solução (PAni-CSA + m-Cresol)

$$C_1 = M_1/V_{M1} \quad (\text{g/ml}). \quad \text{A.2}$$

c) Identificação da expressão que governa a concentração  $C_2$ , de PMMA na solução (PMMA + m-Cresol),

$$C_2 = M_2/V_{M2} \quad (\text{g/ml}). \quad \text{A.3}$$

d) Definição da expressão que governa a concentração  $C_3$ , da blenda (PAni-CSA + PMMA) na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol),

$$C_3 = M_6/V_6 = (M_1 + M_2)/(V_4 + V_5) \quad (\text{g/ml}). \quad \text{A.4}$$

e) Definição da expressão que governa a concentração  $C_4$ , de PAni-CSA na blenda (PAni-CSA + PMMA),

$$C_4 = M_1/M_6. \quad \text{A.5}$$

A solução blenda (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol) é resultante da mistura das quantidades  $V_4$  e  $V_5$ , apropriadas para obtenção da desejada concentração  $C_4$  de PAni-CSA na blenda (PAni-CSA + PMMA). Sendo  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_4$  previamente conhecidos, arbitra-se a quantidade  $V_5$ , e determina-se a quantidade  $V_4$ .

Para determinação de  $V_4$  assume-se

$$V_4 \approx V_{M1}, \quad \text{A.6}$$

e

$$V_{M2} \approx V_5. \quad \text{A.7}$$

Substituindo A.6 em A.2 obtém-se:

$$V_4 = M_1/C_1, \quad \text{A.8}$$

substituindo A.7 em A.3 obtém-se:

$$M_2 = C_2 V_5. \quad \text{A.9}$$

Tendo em mente que  $M_6 = M_1 + M_2$ , ao substituir-se A.9 em A.5 obtém-se:

$$M_1 = \frac{C_4 C_2 V_5}{1 - C_4}, \quad \text{A.10}$$

levando A.10 em A.8, obtém-se:

$$V_4 = \frac{C_4 C_2 V_5}{C_1 (1 - C_4)}. \quad \text{A.11}$$

A concentração  $C_4$  desejada, é obtida ao misturar-se as quantidades de soluções  $V_5$  e  $V_4$ , sendo  $V_5$  arbitrado e  $V_4$  determinado pela equação A.11.

2. Para determinar a concentração da blenda (PAni-CSA + PMMA) na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol)  $C_3$ , utiliza-se a equação A.4, onde são substituídos  $M_1$  e  $M_2$  de A.10 e A.9 e  $V_4$  de A.11, resultando:

$$C_3 = \frac{C_1 C_2}{C_2 C_4 + C_1 (1 - C_4)}, \quad \text{A.12}$$

que é a concentração da blenda (PAni-CSA + PMMA) na solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol).

3. A definição de  $C_3$  em A.4 fornece a informação da quantidade de massa da blenda (PAni-CSA + PMMA) dispersa num determinado volume de solução (PAni-CSA + PMMA + m-Cresol). Assim ao utilizar-se um determinado volume  $V_7$  desta solução, para formação de um filme, pode-se determinar a massa  $M_F$  deste filme, pois:

$$C_3 = M_6/V_6 = M_F/V_7, \quad \text{A.13}$$

chegando-se a:

$$M_F = C_3 V_7. \quad \text{A.14}$$

Em vista de que polímeros em geral apresentam densidades com valores muito próximos entre si e, levando-se em conta o fato de que na formação das blendas (PAni-CSA/PMMA) tem-se uma maior quantidade de massa de PMMA, assume-se que a densidade do PMMA seja aproximadamente igual à densidade da blenda. Sabendo-se que  $\rho_{\text{PMMA}} = 1,180 \text{ g/ml}$ , determina-se o volume do filme da blenda:

$$\rho_{\text{PMMA}} \approx \rho_{\text{BLENDA}} = M_F/V_F. \quad \text{A.15}$$

Substituindo  $M_F$  de A.14 e isolando  $V_F$ , resulta:

$$V_F = \frac{C_3 V_7}{\rho_{\text{PMMA}}}, \quad \text{A.16}$$

que é o volume do filme da blenda.

4. Sendo conhecidos o volume  $V_F$  e a área  $A$  do filme, pode-se através da equação A.1 determinar-se a espessura do mesmo.

De posse dos valores  $C_1 = 0,01 \text{ g/ml}$ ;  $C_2 = 0,04 \text{ g/ml}$ ;  $V_5 = 2\text{ml}$ ;  $V_7 = 0,05 \text{ ml}$ ;  $A = 1,8 \text{ cm}^2$ ;  $\rho_{\text{PMMA}} = 1,180 \text{ g/ml}$  e das concentrações  $C_4$  obtém-se os valores apresentados na tabela a seguir:

Tabela (A-1). Mostra a estimativa de espessura para filmes das blendas nas concentrações  $C_4$  de PAni-CSA na blenda com o PMMA.

$C_4$	$V_4$ [ml]	$C_3$ [g/ml]	$M_F$ [.10 <sup>3</sup> g]	$V_F$ [.10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> ]	$e$ [.10 <sup>-4</sup> cm]
0,01	0,08	0,039	1,95	1,65	9,1
0,05	0,42	0,035	1,75	1,48	8,2
0,10	0,89	0,031	1,55	1,31	7,2
0,15	1,41	0,027	1,35	1,14	6,3
0,20	2,00	0,025	1,25	1,06	5,9
0,25	2,67	0,023	1,15	0,97	5,4



## 7 APÊNDICE - B

---

### Relação de siglas utilizadas neste trabalho

PAni	Polianilina
CSA	Ácido canforsulfônico
PAni-CSA	Polianilina dopada com ácido canforsulfônico
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PAni-CSA/PMMA	Blenda de PAni-CSA com PMMA.
m-Cresol	Meta-Cresol
PPV	Poli p-fenileno vinileno
LEDs	Diodos Emissores de Luz
OLEDs	Dispositivos Emissores de Luz Orgânicos
TO	Óxido de Estanho
$E_g$	Intervalo de energia proibida num material
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
$\varphi$	Altura de barreira de energia potencial
$\varphi_e$	Altura de barreira de energia potencial para elétrons
$\varphi_h$	Altura de barreira de energia potencial para buracos
$\phi$	Função trabalho
$m^*$	Massa efetiva do portador de carga
$m_e^*$	Massa efetiva para elétrons
$m_h^*$	Massa efetiva para buracos
CVD	Deposição por Vapor Químico.

## 8 APÊNDICE - C

---

### Publicações

- ARIAS, A. C.; LIMA, J. R. and HÜMMELGEN, I. A. Tin oxide as a cathode in organic light emitting diodes. *Advanced Materials* (1997) (artigo aceito para publicação).
- LIMA, J. R.; HÜMMELGEN, I. A.; FORNARI Jr., C. C. M.; FERREIRA, C. A. and NART, F. C. Charge Injection from polyaniline-poly(methylmethacrylate) blends into poly (p-phenylene vinylene. *Journal of Applied Physics* (1997) (artigo submetido ).
- HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S. e LIMA, J. R. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (1997) (artigo submetido).
- LIMA, J. R.; HÜMMELGEN, I. A.; FORNARI Jr., C. C. M. e FERREIRA, C. A. Injeção de carga de blendas de polianilina/poli metacrilato de metila para o poli p-fenileno vinileno. *XX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA*. Caxambu, MG (Junho/1997).

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] GRUBER, J. Síntese de poli-p-fenileno vinileno (PPV) e sua aplicação como polímeros condutores. *Química Nova*, v.17 (4) p.323-326 (1994).
- [2] ARIAS, A. C. *CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ESTANHO E SUA UTILIZAÇÃO EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS*. Curitiba, 1997, Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade Federal do Paraná.
- [3] ROMAN, L. S. *INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO PPV (POLI P-FENILENO VINILENO) E DE INTERFACES PPV/METAL*. Curitiba, 1996, Dissertação de Mestrado em Ciências.
- [4] BURROUGHES, J. H. ; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L. and HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v.347 p.539-541 (1990).
- [5] ROTH, S. *One-Dimensional Metals*. VHC Verlagsgesellschaft mbH. D-69451 Weinheim (1995).
- [6] SALANECK, W. R. ; STAFSTRÖM, S. and BRÉDAS, J.-L. *Conjugated polymer surfaces and interfaces*. Cambridge University Press (1996).
- [7] BRADLEY, D. and HSIEH, B. (*MRS. 1997 Spring Meeting Tutorial Program*) *Symposium H: Organic electronic Materials and Devices* (1997).
- [8] BRÉDAS, J.-L. Conjugated Polymers and Oligomers: Designing Novel Materials using a Quantum-Chemical Approach. *Advanced Materials*, v.7 (3), p.263-274 (1995).
- [9] NALWA, S. H. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. John Wiley & Sons v.2 (1997).
- [10] FORNARI, C. C. M. Jr. *ESTUDO DA OBTENÇÃO DA POLIANILINA E DERIVADOS NA FORMA SOLÚVEL: APLICAÇÕES NA SÍNTESE DE BLENDS E NA METALIZAÇÃO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS*. Porto Alegre, 1997, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [11] CAO, Y.; QIU, J. and SMITH, P. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. Solubility and conductivity studies. *Synthetic Metals*, v. 69 p.187-190 (1995).

- [12] CAO, Y.; SMITH, P. and YANG, C. Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: II. Spectroscopic and diffraction studies. *Synthetic Metals*, v.69 p.191-192 (1995).
- [13] MacDIARMI, A. J. and EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. *Synthetic Metals*, v.69 p.85-92 (1995).
- [14] SANTOS, J. R.; MALMONGE, J. A.; CONCEIÇÃO SILVA, A. J. G.; MOTHEO, A. J.; MASCARENHAS, Y. P. and MATTOSO, L. H. C. Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid. *Synthetic Metals*, v.69 p.141-142 (1995).
- [15] YOON, C. O.; REGHU, M.; MOSES, D.; CAO, Y. and HEEGER, A. J. Thermoelectric power of doped polyaniline near the metal-insulator transition. *Synthetic Metals*, v.69 p.273-274 (1995).
- [16] HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S. e LIMA, J. R. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (artigo submetido 1997).
- [17] TESSLER, N.; DENTON, G. J. and FRIEND, R. H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature*, v.382 p.695-697 (1996).
- [18] DENTON, G. J.; TESSLER, N.; STEVENS, M. A. and FRIEND, R. H. Spectral narrowing in optically pumped Poly(p-phenylenevinylene) films. *Advanced Materials*, v.9 (7) p.547-551 (1997).
- [19] GARCIA-DÍAZ, M. A.; HIDE, F.; SCHWARTZ, B. J.; McGEHEE, M. D.; ANDERSON, M. R. and HEEGER, A. J. "Plastic" lasers: Comparison of gain narrowing with a soluble semiconducting polymer in waveguides and microvities. *Applied Physics Letters*, v.70 (24) p.3191-3193 (1997).
- [20] CHING-LAN, C.; KUEN-RU, C. and SOW-AN, C. Failure phenomena and mechanisms of polymeric light-emitting diodes: Indium-tin-oxide damage. *Applied Physics Letters*, v.69 (19) (1996).
- [21] GREENHAM, N. C.; MORATTI, S. C.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H. and HOLMES, A. B. Efficient light-emitting diodes based on polymer with high electron affinities. *Nature*, v.365 p.628 (1993).

- [22] PARKER, I. D.; PEI, Q. and MARROCCO, M. Efficient blue electroluminescence from a fluorinated polyquinoline. *Applied Physics Letters*, v.65 p.1272 (1994).
- [23] HOSOKAWA, C.; HIGASHI, H.; NAKAMURA, H. and KUSUMOTO, T. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant. *Applied Physics Letters*, v.67 p.3853 - 3855 (1995).
- [24] BAIGENT, D. R.; GREENHAM, N.C.; GRÜNER, J. MARKS, R. N.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C. and HOLMES, A. B. Light-emitting diodes fabricated with conjugated polymers - recent progress. *Synthetic Metals*, v.67 p.3-10 (1994).
- [25] STRUKELJ, M.; PAPADIMITRAKOUPOULOS, F.; MILLER, T. M. and ROTHBERG, L. J. Design and application of electron-transporting organic materials. *Science*, v.267 p.1969 (1995).
- [26] SCHLATMANN A. R.; WILMS, F. D.; HILBERER, A.; GARTEN, F.; SMULDERS, P. J. M.; KLAPWIJK, T. M. and HADZIJOANNOU, G. Indium contamination from the indium-tin-oxide electrode in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 69 (12) (1996).
- [27] SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J. and GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v.79 (5) p.2745-2751 (1996).
- [28] CUMPSTON, B. H. and JENSEN, K. F. Electromigration of aluminum cathodes in polymer-based electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, v.69 (25) p.3941-3943 (1996).
- [29] DO, L. M.; HAN, E. M.; NIIDOME, Y.; FUJIHIRA, M.; KANNO, T.; YOSHIDA, S.; MAEDA, A. and IKUSHIMA, A. J. Observation of degradation processes of Al electrodes in organic electroluminescence devices by electroluminescence microscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and Auger electron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v.76 (9) p.5118-5121 (1994).
- [30] GAUTIER, E.; LORIN, A.; NUNZI, J.-M.; SCHALCHLI, A.; BENATTAR, J.-J. and VITAL, D. Electrode interface effects on indium-tin-oxide polymer/metal light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.69 (8) p.1071-1073 (1996).

- [31] AZIS, H. and XU, G. A degradation mechanism of organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, v.80 p.7-10 (1996).
- [32] DO, L.-M.; KIM, K. and ZYUNG, T. In situ investigation of degradation in polymeric electroluminescent devices using time-resolved confocal laser scanning microscope. *Applied Physics Letters*, v.70 (25) p.3470-3472 (1997).
- [33] ROTHBERG, L. J.; YAN, M.; SON, S.; GALVIN, M. E.; KWOCK, E. W.; MILLER, T. M.; KATZ, H. E.; HADDON, R. C. and PAPADIMITRAKOPOULOS, F. Intrinsic and extrinsic constraints on phenylenevinylene polymer electroluminescence. *Synthetic Metals*, v.78 p. 231-236 (1996).
- [34] CUMPSTON, B. H. and JENSEN, K. F. Photo-oxidation of electroluminescent polymers. *Trends in Polymer Science*, v.4 (5) p.151-156 (1996).
- [35] ZYUNG, T. and KIM, J.-J. Photodegradation of poly(p-phenylene vinylene) by laser light at peak wavelength of electroluminescence. *Applied Physics Letters*, v.67 (23) p.3420-3422 (1995).
- [36] HALE, G. D.; OLDENBURG, S. J. and HALAS, N. J. Effects of photo-oxidation on conjugated polymer films. *Applied Physics Letters*, v.71 (11) p.1483-1485 (1997).
- [37] BURROWS, P. E.; BULOVIC, V.; FORREST, S. R.; SAPOCHAK, L. S.; McCARTY, D. M. and THOMPSON, M. E. Reliability and degradation of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, v.65 (23) p.2922-2924 (1994).
- [38] HEEGER A. J.; PARKER I. D.; YANG, Y. Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field-emission tunneling; *Synthetic Metals*, v.67 p.23-29, (1994).
- [39] FUJIHIRA, M.; DO, L.-M.; KOIKE, A. and HAN, E.-M. Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, v.68 p.1787-1789 (1996).
- [40] CARTER, S. A.; ANGELOPOULOS, M.; KARG, S.; BROCK, P. J. and SCOTT, J.C. Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Applied Physics Letters*, v.70 (16) p.2067-2069 (1997).
- [41] SCOTT, J. C.; CARTER, S. A.; KARG, S. and ANGELOPOULOS, M. Polymeric anodes for organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, v.85 p.1197-1200 (1997).

- [42] WANG, H. L.; MacDIARMID, A. G.; WANG, Y. Z.; GLEBLER, D. D. and EPSTEIN, A. J. Application of polyaniline (emeraldine base, EB) in polymer light-emitting devices. *Synthetic Metals*, v. 78 p.33-37 (1996).
- [43] BULOVIC, V.; TIAN, P.; BURROWS, P. E. GOKHALE, M. R.; FORREST, S. R. and THOMPSON, M. E. A surface-emitting vacuum-deposited organic light emitting device. *Applied Physics Letters*, v.70 (22) p.2954-2956 (1997).
- [44] KARG, S.; SCOTT, J. C.; SALEM, J. R. and ANGELOPOULOS, M. Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes. *Synthetic Metals*, v.80 p.111-117 (1996).
- [45] ARIAS, A. C.; LIMA, J. R. and HÜMMELGEN, I. A. Tin oxide as a cathode in organic light emitting diodes. *Advanced Materials*, (artigo submetido 1997).
- [46] LIMA, J. R.; HÜMMELGEN, I. A.; FORNARI Jr., C. C. M.; FERREIRA, C. A. and NART, F. C. Charge Injection from polyaniline-poly(methylmethacrylate) blends into poly (p-phenylene vinylene. *Journal of Applied Physics* (artigo submetido 1997).
- [47] MacDIARMID, A. G. *Conducting polymers: Science and Technology*. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, p.544-553 (1993).
- [48] EPSTEIN A. J. and MacDIARMID A.G.; Polyanilines: from solitons to polymer metal, from chemical curiosity to technology. *Synthetic Metals*, v. 69 p.179-182 (1995)
- [49] CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R. Jr.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C. and MacDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, v.39 p.1098-1101 (1977).
- [50] HEEGER A. J.; Self-assembled networks of conducting polyaniline: a new class of conducting polymer blends. *Trends in Polymer Science*, v.3, No 2 p.39-47, (1995).
- [51] YANG, C. Y.; CAO Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J.; Morphology of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(methyl methacrylate). *Synthetic Metals*, v. 53, p.293-301, (1993).
- [52] YANG C. Y. ; REGHU M.; HEEGER A. J.; CAO Y; Stability of polyaniline networks in conducting polymer blends. *Synthetic Metals*, v. 79 p.27-32, (1996).

- [53] MONKMAN, A. P.; ADAMS, P. N.; LAUGHLIN P. J. and HOLLAND, E. R. Polyaniline, air stable organic metal: fact, no longer fiction; *Synthetic Metals*, v.69 p.183-186 (1995).
- [54] GÈNIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. and TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals*, v.36 p.139-182 (1990).
- [55] MASTERS, J. G.; SUN, Y. and MacDIARMID, A. G. Polyaniline: Allowed oxidation states. *Synthetic Metals*, v.41-43 p.715-718 (1991).
- [56] MONTOVANI, G. L. *Blendas condutoras elétricas de borracha termoplástica e polianilina*. São Carlos, 1996. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.
- [57] CHIANG J. C. and MacDIARMID, A. G. "Polyaniline": protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, v.13 p.193-205 (1986).
- [58] POUGET, J. P.; OBLAKOWSKI, Z.; NOGAMI, Y.; ALBOUY, P. A.; LARIDJANI, M.; OH, E. J.; MIN, Y.; MacDIARMID, A. G.; TSUKAMOTO, J.; ISHIGURO, T. and EPSTEIN, A. J. Recent structural investigations of metallic polymers. *Synthetic Metals*, v.65 p.131-140 (1994).
- [59] LIAO, D. C.; HSIEH, K. H.; CHERN, Y. C. and HO, K. S. Interpenetrating polymer networks of polyaniline and maleimide-terminated polyurethanes. *Synthetic Metals*, v.87 p.61-67 (1997).
- [60] CUSACK, N. *The physics of structurally disordered matter: an introduction*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, (1988).
- [61] REGHU, M.; YOON, C. O.; YANG, C. Y.; MOSES, D. and HEEGER, A. J. Superlocalization of the electronic wave functions in conductive polymer blends at concentrations near the percolation threshold. *Macromolecules*, v.26 p.7245-7249 (1993).
- [62] YOON, C. O.; REGHU, M. and HEEGER A. J.; Electrical transport in conductive blends of polyaniline in poly(methyl methacrylate). *Synthetic Metals*, v.63 p.47-52 (1994).
- [63] PINTO, N. J.; SHAH, P. D.; KAHOL, P. K. and McCORMICK, B. J. Conducting state of polyaniline films: dependence on moisture. *Physical Review B*, v.53 (16) p.10690-10694 (1996).



- [64] YOON, C. O.; REGHU, M.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. and CAO, Y. Counterion-induced processibility of polyaniline: Thermoelectric power. *Physical Review B*, v.48 p.14080-14084 (1993).
- [65] CAO, Y. SMITH, P. and HEEGER, A. J. *United States Patent*. Patent Number: 5.232.631 - Date: Aug. 3, 1993.
- [66] YOON, C. O.; REGHU, M.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.; CAO, Y.; CHEN, T.-A.; WU, X. and RIEKE, R. D. Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the metal-insulator boundary: polypyrrole, polyaniline and polyalkylthiophenes. *Synthetic Metals*, v.75 p.229-239 (1995).
- [67] YANG Y. and HEEGER A. J.; Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. *Applied Physics Letters*, v.64 (10) p.1245-1247 (1994).
- [68] YANG, Y.; WESTERWEELE, E.; ZHANG, C.; SMITH, P. and HEEGER, A. J.; Enhanced performance of polymer light-emitting diodes using high-surface area polyaniline. *Journal of Applied Physics*, v.77(2) p.694-698 (1995).
- [69] WANG, Y. Z.; GEBLER, D. D.; FU, D. K. SWAGER, T. M. and EPSTEIN, A. J. Color variable bipolar/ac light-emitting devices based on conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, v. 70 (24) p.3215-3217 (1997).
- [70] ONODA, M.; CHUMA, A.; NAKAYAMA, H.; YAMAUE, T.; TADA, K. and YOSHINO K. Properties of light-emitting diodes fabricated from self-assembled multilayer heterostructures of poly(p-pyridyl vinylene). *Journal of Physical D: Applied Physics*, v.30 p.2364-2371 (1997).
- [71] BARKER, P. S.; MONKMAN, A. P.; Petty, M. C. and PRIDE, R. A Polyaniline/silicon hybrid field effect transistor humidity sensor; *Synthetic Metals*, v.85 p.1365-1366 (1997).
- [72] BARKER, P. S.; A; MONKMAN, A. P.; PETTY, M. C. and PRIDE, R. Electrical characteristics of a polyaniline/silicon hybrid field-effect transistor gas sensor. *IEE Proc. - Circuits Devices Syst.*, v.144 (2) p.111-116 (1997)
- [73] BHAT, N. and JOSHI, N. V.; Investigation of the properties of polyacrylamide-polyaniline composite and its application as a battery electrode. *Journal of Applied Polymer Science*, v.50 (8), p.1423-1427 (1993).

- [74] ZOPPI, R. A. e DE PAOLI, M.-A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química Nova*, v.16 (6) p.560-569 (1993).
- [75] NOVÁK, P.; MÜLLER, K.; SANTAHNAM, K. S. V. and HAAS, O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, v. 97 (1) p.207-281 (1997).
- [76] EPSTEIN A. J.; JOO J.; KOHLMAN R. S.; DU, G.; MacDIARMID A. G.; OH E. J; MIN Y.; TSUKAMOTO J.; KANEKO H.; and POUGET J.P. Inhomogeneous disorder and the modified Drude metallic state; *Synthetic Metals*, v.65, p.149 (1994).
- [77] PRIGODIN V. N. and EFETOV K. B. Localization transition in a random network of metallic wires: a model for highly conducting polymers; *Physical Review Letters*; v.70; p.2932-2935 (1993).
- [78] BERNASCONI, J. Electrical Conductivity in Disordered Systems. *Physical Review B*, v.7 (6) p.2252-2260 (1973).
- [79] KRINCICHNYI, V. I.; CHEMERISOV, S. D. and LEBEDEV, YA. S. EPR and charge-transport studies of polyaniline. *Physical Review B*, v.55 (24) p. 16233-16244 (1997).
- [80] AHLKOG, M.; REGHU, M. and HEEGER, A. J. The temperature dependence of the conductivity in the critical regime of the metal-insulator transition in conducting polymers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.9 p.4145-4156 (1997).
- [81] LUX, F.; HINRICHSEN, G. and POHL, M. M. TEM Evidence for the existence of conducting islands in highly conductive polyaniline. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.32 p.1957-1959 (1994).
- [82] HÜMMELGEN, I. A. and ROMAN, L. S. Polymer and polymer/metal interface characterization via Fowler-Nordeheim tunneling measurements. *Applied Physics Letters*, v.68 (22) p.3194-3196 (1996).
- [83] FOWLER, R. H. and NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. *R. Soc. London*, Ser. A119 p.173-181 (1928).
- [84] PARKER, I. D.; Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* v.75 (3) p. 1656-1666 (1994).
- [85] ROMAN, L. S.; HÜMMELGEN, I. A.; NART, F. C.; PÉRES, L. O. and SÁ, E. L. Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via

Fowler-Nordheim tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene). *Journal of Chemical Physics*, v.105 (23) p.10614-10620 (1996).

[86] KOEHELER, M. and HÜMMELGEN, I.; Temperature dependent tunneling current at metal/polymer interfaces - potential barrier height determination. *Applied Physics Letters*, 70 (24) (1997)

[87] CAO, Y.; SMITH, P. and HEEGER, A. J.; Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers; *Synthetic Metals*, v. 48, p. 91-97 (1992).

[88] YOON C.O.; REGHU M.; MOSES D.; CAO Y.; HEEGER A. J.; Transports in blends of conducting polymers. *Synthetic Metals*, v. 69, p.255-258, (1995).

[89] MIN, Y.; XIA, Y.; MacDIARMID, A. G. and EPSTEIN, A. J.; Vapor phase "secondary doping" of polyaniline; *Synthetic Metals*, v. 69; p.159-160 (1995).

[90] TRAVERS, J. P.; LE GUYADEC, P.; ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P.J.; and MONKMAN, A. P. Microscopic and macroscopic transport of Polyaniline: effect of chain orientation and hydration; *Synthetic Metals*, v. 69, p.229-230 (1995).

[91] SHACKLETTE, L. W. Dipole and hydrogen-bonding interactions in polyaniline: a mechanism for conductivity enhancement. *Synthetic Metals*, v.65 p.123-130 (1994).

[92] WANG H. L.; HUNANG F.; MacDIARMID A.G.; WANG Y.Z.; GEBLER D. D.; EPSTEIN A. J. Application of aluminum, copper, and gold electrodes in a.c. polymer light-emitting devices. *Synthetic Metals*, v.80 p.97-104 (1996).

[93] TRAN, V. H. and MASSARDIER, V.; and NGUYEN, T. P.; and DAVENAS, J. Spectroscopic studies of the conversion of poly(p-phenylene-vinylene) precursor, *Polymer* v. 37 N° 11 p. 2061-2065 (1996).

[94] RAMÍREZ-MUÑOZ, J. *Atomic-absorption spectroscopy and analysis by atomic-absorption flame photometry*. Elsevier Publishing Company (1968)

## 10 AGRADECIMENTOS

---

Ao Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen pela orientação, apoio, dedicação e entusiasmo à pesquisa científica.

À amiga Lucimara S. Roman, por abrir caminho na pesquisa dos polímeros conjugados aqui na UFPR.

À amiga Ana C. Arias (Aninha), pela amizade, incentivo e pelas “dicas”, para as minhas primeiras medidas.

Ao amigo Marlus Koehler, pelas valorosas discussões e pelo desenvolvimento da teoria que descreve o comportamento observado nas medidas de corrente de tunelamento.

Ao Edson M. Kakuno, pelo incentivo e ajuda técnica com os equipamentos.

Ao Ricardo Berton, pelo auxílio computacional e valorosas discussões.

À amiga Fabiana Cristina do Nascimento e ao Prof. Dr. Carlos M. Lepiensi pelos ensaios de resistência ao risco e discussões.

Ao Milton D. Michel, pelas fotografias de filmes.

À Vera, secretária da pós-graduação em Física, pela presteza e profissionalismo.

Aos pesquisadores do Laboratório de Materiais (Departamento de Física), UFPR, pela colaboração.

Ao Douglas da oficina mecânica (Departamento de Física), pela colaboração na confecção das peças mecânicas utilizadas.

Às funcionárias da biblioteca, pela boa vontade e interesse mostrados na busca bibliográfica.

Ao Prof. Dr. Luiz Vicente A. Scalvi (UNESP-BAURU), pelas valorosas discussões e disponibilidade dos equipamentos para medidas elétricas em baixas temperaturas.

Ao Prof. Dr. Wilson Marques Jr., pelas fotografias dos LEDs.

Aos Professores do curso de graduação e pós-graduação em Física, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Instituto de Química de São Carlos (Prof. Dr. Francisco C. Nart), pela síntese do polímero PPV.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos, UFRGS. (Prof. Dr. Carlos A. Ferreira e Celso C. M. Fornari Jr.), pela síntese e dopagem da polianilina.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos M. Carrera, pelas valorosas discussões e pelo fornecimento do poli (metacrilato de metila) - PMMA com massa molecular conhecida.

À amiga Cíntia Schreiner, pela amizade e preparação das blendas de polianilina com o PMMA.

Ao Laboratório de Espectroscopia UV visível e infravermelho, Departamento de Química - UFPr, Prof. Dr. Flávio M. Matsumoto e Sílvia K. Soares, pelas medidas de absorbância dos filmes e valorosas discussões.

Aos meus pais Pedro e Claudomira, pelos exemplos de moralidade e honradez, que fundamentam a minha formação.

Aos meus filhos Pedro, André, Jovana e Juliane, pelo carinho.

Aos meus sogros Ivaldo e Elzira, pela especial dedicação às crianças e pela colaboração de um modo geral.

À minha Celia, pelo amor, compreensão, incentivo e absoluta confiança no sucesso do meu trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.