

ROGÉRIO TONIOLO

**Efeito de Chaveamento da Resistência Elétrica
em Dispositivos feitos com Poli(5-amino-1-naftol)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador:
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

CURITIBA
2000

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

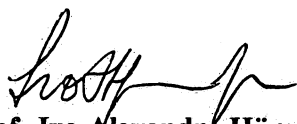
**ATA DE DEFESA DE TESE DE MESTRADO
ROGÉRIO TONIOLO**

**TÍTULO DA TESE: “EFEITO DE CHAVEAMENTO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM
DISPOSITIVOS FEITOS COM POLI (5 - AMINO - 1 - NAFTOL)”**

Em sessão pública, iniciada às quinze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto de sua dissertação sob o título acima, e posterior arguição por esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato conceito global A.

Curitiba, 23 de fevereiro de 2000.

Banca Examinadora:



**Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen
(Orientador/Presidente)**



Prof. Edilson Sérgio Silveira



Prof. Carlos Arthur Ferreira

Resumo

Neste trabalho será apresentado um estudo sobre dispositivos feitos com o polímero poli(5-amino-1-naftol) (PAN) que podem ser montados através de estruturas em multicamadas entre contatos elétricos ou em estrutura planar. Em determinadas configurações, os dispositivos apresentam um efeito de chaveamento reversível em sua resistência elétrica. Observa-se que esse efeito não depende da polaridade da tensão aplicada ao dispositivo. Serão analisados os possíveis processos de injeção e transporte tanto para configurações onde aparecem o efeito de chaveamento, quanto para as que não apresentam. O efeito de chaveamento também ocorre em dispositivos feitos com blendas PMMA: PAN, PAN com adições de DSNa e com o polímero poli(1-aminoantraceno). Considerações morfológicas sobre os filmes poliméricos também serão feitas.

Abstract

In this work, devices made with poly(5-amino-1-naphthol) (PAN), which can be made in a multilayer structure between two electrical contacts or in planar structure are investigated. In some configurations the devices present a reversible resistance switching process. This effect does not depend on the polarity of the applied voltage. The possible injection and transport mechanisms will be analysed either for devices with and without switching. The switching process is also observed in devices made with PMMA: PAN blends; PAN with DSNa additions; and with poly(1-aminoanthracene). Morphological aspects of the polymer films and blends are also discussed.

Apresentação

A evolução da eletrônica depende quase que exclusivamente dos avanços na área de ciência dos materiais. Novos materiais com características eletrônicas próprias levam ao desenvolvimento de novos e melhores dispositivos eletrônicos. Um exemplo recente são os polímeros conjugados, que apresentam propriedades elétricas semelhantes aos metais e semicondutores. Características comuns aos polímeros, como sua flexibilidade, baixo custo e facilidade de serem produzidos e manuseados, agora podem ser incorporadas na eletrônica. A revolução que esse material trará no nosso dia a dia poderá ser concretizada em circuitos eletrônicos flexíveis e transparentes. Vários dispositivos eletrônicos já estão sendo desenvolvidos como por exemplo diodos, LEDs (diodos emissores de luz), transistores, lasers, células fotoelétricas. Crescentes investimentos estão sendo feitos em pesquisas pela indústria eletro-eletrônica mundial nesta área, e seus resultados poderão ser vistos na prática em poucos anos.

Neste trabalho é realizado um estudo das propriedades elétricas de dispositivos feitos com o polímero poli(5-amino-1-naftol), ou simplesmente PAN. O efeito de interesse em dispositivos feitos com esse polímero é a mudança abrupta da sua resistência elétrica. Esse efeito de ruptura ocorre independentemente da polaridade aplicada ao dispositivo. Assim esse dispositivo torna-se interessante na proteção de equipamentos ou dispositivos elétricos contra elevações de tensões que possam danificá-los. O mesmo efeito pode ainda ser usado em memórias eletrônicas.

Índice

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Polímeros Conjugados.....	1
1.2 Injeção e Transporte de Cargas.....	4
1.3 Poli(5-amino-1-naftol) (PAN).....	10
1.4 Chaveamento em Dispositivos Poliméricos.....	14
1.5 Dispositivos de Chaveamento Convencionais.....	16

Capítulo 2 – Procedimentos Experimentais

2.1 Preparo das Soluções Poliméricas.....	18
2.2 Preparo das Amostras.....	20
2.3 Curva Característica Corrente <i>versus</i> Tensão ($I \times V$).....	25
2.4 Medidas de Espessura.....	27

Capítulo 3 – Resultados

3.1 Configurações e Ruptura da Resistência.....	30
3.2 Reprodutibilidade das Tensões de Interesse.....	35
3.3 Dependência com a Espessura.....	36

3.4 Múltiplos Chaveamentos.....	41
3.5 Influência da Luminosidade no Comportamento.....	43
3.6 Soluções e Filmes.....	44
Capítulo 4 – Discussão	
4.1 Dispositivos com Efeito de Chaveamento.....	53
4.2 Dispositivos sem Chaveamento.....	63
4.3 Estabilidade e Reprodutibilidade.....	73
4.3 Soluções e Filmes.....	76
Conclusão.....	81
Trabalhos Futuros.....	82
Apêndice – A.....	83
Apêndice – B.....	84
Bibliografia.....	86
Agradecimentos.....	91

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AFM	Microscopia de força atômica.
CVD	“chemical vapor deposition” ou deposição química de vapor.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DSNa	Dodecil sulfato de sódio.
I	Corrente no circuito.
$I_{Máx}$	Valor máximo da corrente em relação a polarização positiva (em relação ao terra) da tensão aplicada pela fonte.
I_{Min}	Valor máximo da corrente em relação a polarização negativa (em relação ao terra) da tensão aplicada pela fonte.
ITO	Óxido de Índio-Estanho.
J	Densidade de corrente.
μ_{ef}	Mobilidade efetiva do portador de carga.
NMP	1-metil-2-pirrolidona.
PAA	Poli(1-aminoantraceno).
PAN	Poli(5-amino-1-naftol).
Pers	Persulfato de amônia.
PMMA	Poli(metacrilato de metila).
R_a	Parâmetro de rugosidade.
THF	Tetrahidrofurano.

TO	Óxido de Estanho.
V	Tensão sobre a amostra.
V_{crit}	Tensão na qual a amostra chaveia para um estado de resistência mais baixa.
V_{est}	Tensão na qual a amostra retorna para um estado de resistência mais alta.
V_F	Tensão aplicada pela fonte.
V_i	Potencial intrínseco.
Vpp	Tensão pico a pico.
V_R	Tensão lida em cima do resistor.
$V_{Máx}$	Tensão máxima positivamente polarizada em relação ao terra aplicada pela fonte ao circuito.
V_{Min}	Tensão máxima negativamente polarizada em relação ao terra aplicada pela fonte ao circuito.

Capítulo 1

Introdução

Serão abordados brevemente nesta introdução alguns conceitos gerais de fundamental importância para o acompanhamento desse trabalho. Serão discutidas, do ponto de vista de orbitais moleculares, as características eletrônicas dos polímeros conjugados, os quais têm despertado grande interesse na área eletro-eletrônica. Será ainda mostrada uma visão das propriedades físico-químicas do polímero em questão neste trabalho. O processo de transporte e injeção de cargas em dispositivos orgânicos, um apanhado do que encontrou-se na literatura a respeito de chaveamento elétrico em polímeros e dispositivos convencionais de chaveamento, também serão abordados.

1.1 Polímeros Conjugados.

Polímeros^[1] são moléculas muito grandes, formadas pela repetição de uma unidade molecular pequena, chamada mero. Polímeros conjugados^[2] são caracterizados por ligações

simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas ao longo da molécula. As propriedades de transporte eletrônico destes polímeros têm despertado grande interesse na área da eletrônica, dada a sua similaridade com semicondutores e dielétricos inorgânicos^[3]. Dispositivos como diodos emissores de luz (LED)^[4], transistores^[5], optoacopladores^[6], fotodiodos^[7], triodos^[8] e lasers^[9] já foram demonstrados com este tipo de material. Na Fig. 1.1 mostra-se a estrutura química de alguns dos polímeros conjugados mais conhecidos.

Na Fig. 1.2 mostra-se a estrutura do poliacetileno, os ângulos entre as suas ligações são de 120° . Mostra-se também seus orbitais p_z (em vermelho) perpendiculares ao plano da cadeia polimérica. A superposição entre dois orbitais p_z forma uma ligação tipo π , e juntamente com a ligação σ , formam uma ligação dupla. A superposição dos níveis eletrônicos (orbitais) produz uma separação dos níveis de energia, formando um orbital π (ligante) e um orbital π^* (anti-ligante)(Fig. 1.3a). Já que cada nível pode comportar dois elétrons com spins opostos, a configuração mais estável é aquela na qual os dois elétrons

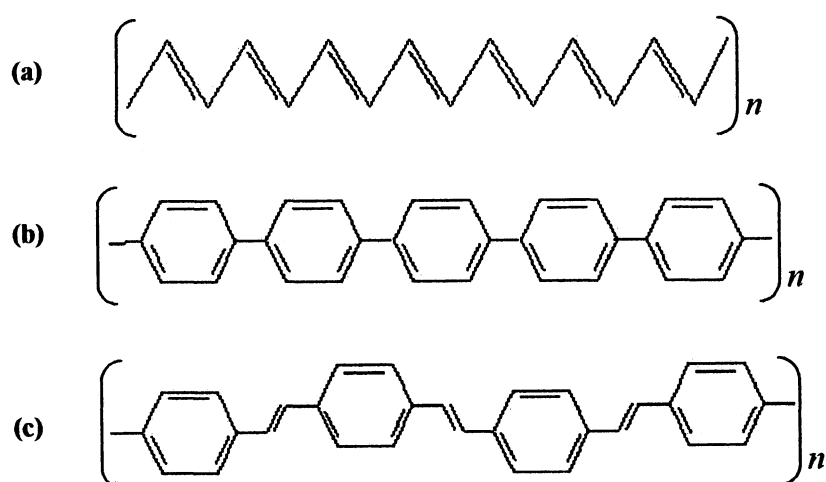


Figura 1.1. Estruturas químicas dos polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Polifenileno e (c) Poli(fenileno-vinileno).

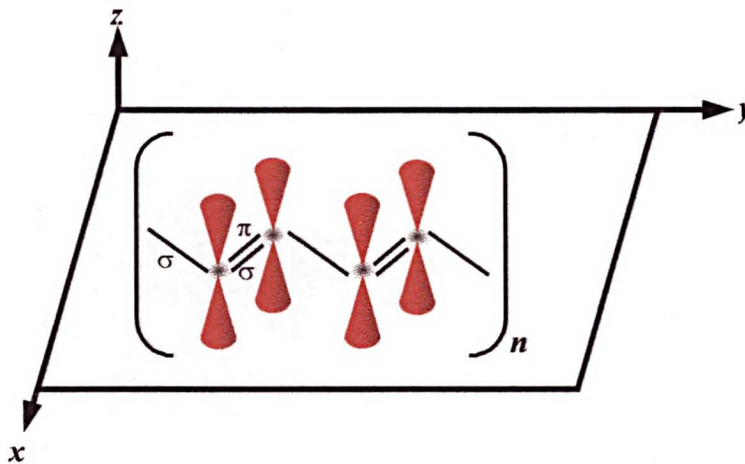


Figura 1.2. Estrutura das ligações químicas do poliacetileno, as ligações tipo π são formadas pela superposição dos orbitais p_z (vermelho), que juntamente com as ligações σ , formam as ligações duplas.

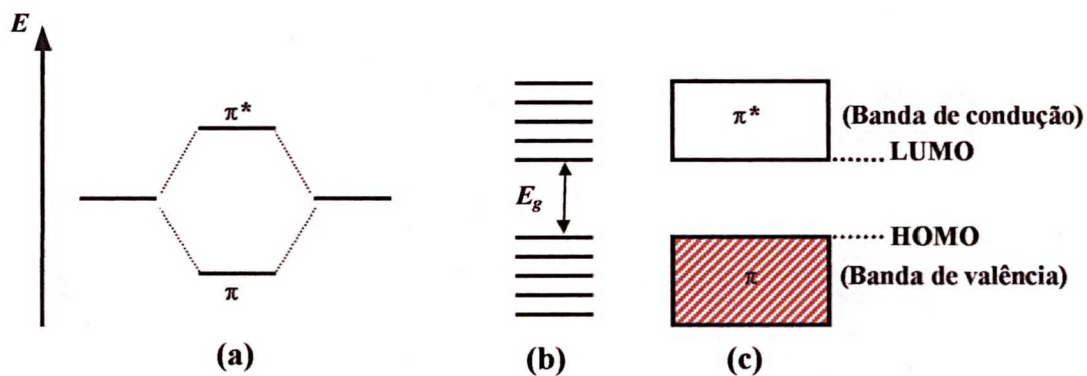


Figura 1.3. Formação da estrutura de bandas tipo semiconductor do poliacetileno. (a) superposição de dois orbitais p_z e o levantamento de sua degenerescência, (b) formação de bandas distintas pela superposição de N orbitais e (c) aproximação de banda rígida para um número grande de orbitais.

ocupam o orbital π . Ao longo da cadeia, os orbitais π e π^* formam, no caso unidimensional ideal, uma estrutura de bandas similar à dos semicondutores inorgânicos^[3] (Fig. 1.3*b,c*). A banda π corresponde à banda de valência e a banda π^* à banda de condução. A 0K, os estados eletrônicos da banda π estão completamente ocupados e os estados da banda π^* estão desocupados. O espaço (E_g) formado entre os limites das bandas de valência (HOMO: “highest occupied molecular orbital”) e condução (LUMO: “lowest unoccupied molecular orbital”) é conhecido como lacuna de energia (“gap”). Essa idealização da formação de estruturas de bandas de energia para o poliacetileno tem sido usada como aproximação para os demais polímeros conjugados^[2].

1.2 Injeção e Transporte de Cargas.

Nesta seção, serão descritos brevemente dois processos de condução importantes que ocorrem em dispositivos feitos a partir de filmes semicondutores (especialmente orgânicos) entre dois contatos metálicos. Tais dispositivos apresentam uma estrutura de bandas idealizada, como mostrado na Fig.1.4*a*^[10]. Nessa representação, ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos contatos metálicos, χ é a eletroafinidade do semicondutor, E_g (“gap”) é a lacuna de energia proibida do semicondutor. Essa idealização de banda rígida é uma aproximação onde assume-se que a concentração de estados superficiais nas interfaces e a atividade elétrica de impurezas no semicondutor são desprezíveis. Quando o dispositivo é submetido a uma diferença de potencial (V), devido a polarização de seus contatos, ocorre uma mudança na forma da sua estrutura de banda (Fig. 1.4*b*). A forma tomada é de um paralelogramo, assim surge nas interfaces uma barreira de potencial triangular entre os

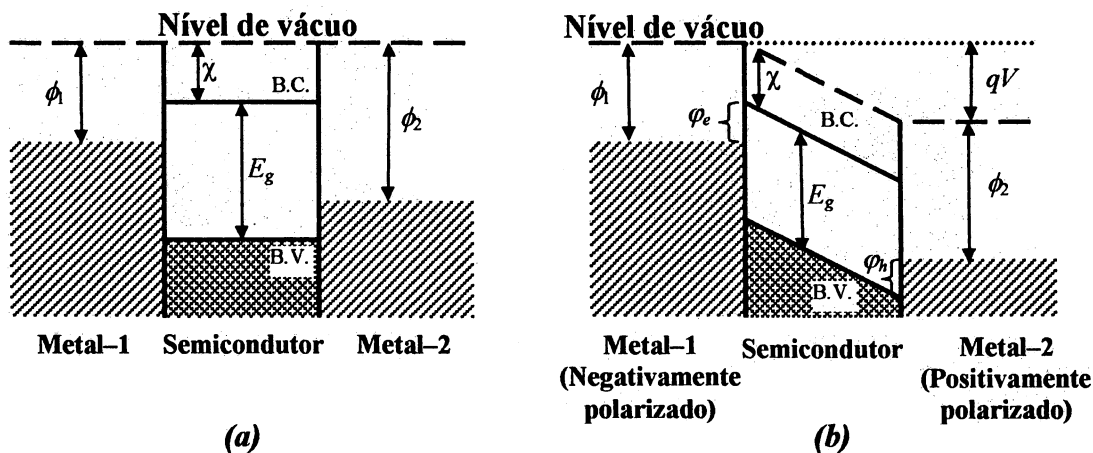


Figura 1.4. (a) Estrutura de bandas de um dispositivo constituído de um filme semicondutor entre dois contatos metálicos. ϕ_1 e ϕ_2 são as funções trabalho dos metais, E_g é a lacuna de energia proibida do semicondutor e χ é a afinidade eletrônica do semicondutor. (b) Estrutura durante a aplicação de um campo elétrico. ϕ_e e ϕ_h são as barreiras de potenciais para a injeção de elétrons na banda de condução (B.C.) e buracos na banda de valência (B.V.) respectivamente.

níveis de Fermi dos metais e as bandas de condução (B.C.) e valência (B.V.) do polímero. Suponha-se que tenha ocorrido uma polarização positiva para o contato de metal-2. Na interface metal-1/polímero os elétrons têm de atravessar uma barreira de potencial de altura ϕ_e para serem injetados na banda de condução. Analogamente, na interface metal-2/semicondutor tem-se uma barreira^[11, 12] de potencial de altura ϕ_h na qual os buracos têm de atravessar para serem injetados na banda de valência. Quanto menor a altura de barreira mais intensa será a injeção do portador correspondente. As alturas de barreiras são dadas por

$$\varphi_e = \phi_1 - \chi \quad \text{para elétrons}$$

e

$$\varphi_h = \eta - \phi_2 \quad \text{para buracos}$$

Onde $\eta = E_g + \chi$ é o potencial de ionização do semiconductor. Quando temos uma altura de barreira para os elétrons menor que a altura de barreira para buracos, a injeção será majoritariamente de elétrons. Nessa condição o dispositivo é chamado de “dispositivo de elétrons”. No caso da altura de barreira para buracos ser menor que a de elétrons, ocorrerá uma injeção majoritária de buracos. Nessa condição o dispositivo é chamado de “dispositivo de buracos”. Para alturas de barreiras iguais o dispositivo é chamado de “dispositivo de elétrons e buracos”. A injeção de um portador pode se dar por tunelamento através da barreira ou por emissão termiônica. Na emissão termiônica, os portadores de carga injetados têm uma energia térmica suficientemente alta (portanto para temperaturas acima de 0 K) para transpor a barreira.

Suponha-se que as funções trabalho dos metais e do semiconductor (ϕ_s) são relacionadas como, $\phi_1 < \phi_s < \phi_2$ (Fig. 1.5a). Devido ao equilíbrio térmico, uma diferença de potencial intrínseca (“built-in”)^[10] entre os eletrodos aparecerá (Fig. 1.5b), dada por

$$V_{12} = \frac{1}{q} [(\phi_2 - \chi) - (\phi_1 - \chi)] = \frac{1}{q} (\phi_2 - \phi_1) \quad (1)$$

assim o campo intrínseco médio será dado por

$$F_{12} = -\frac{V_{12}}{d} \quad (2)$$

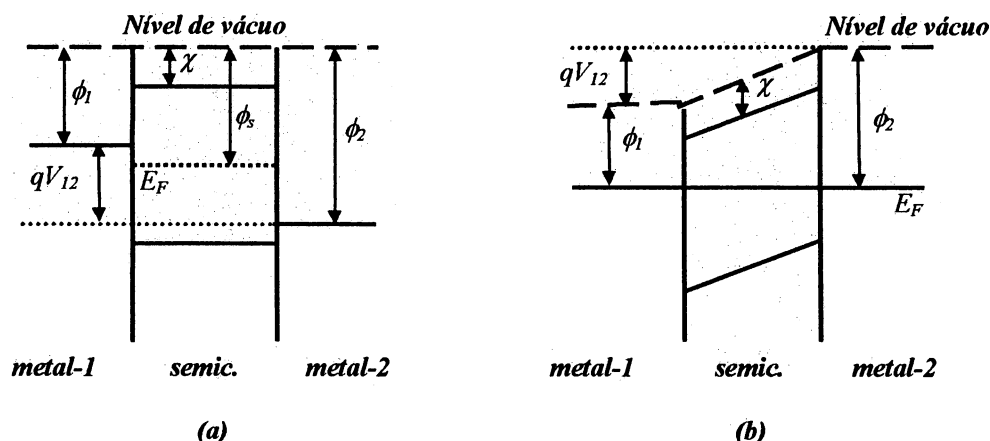


Figura 1.5. (a) Estrutura de bandas de um dispositivo fora do equilíbrio térmico. E_F é o nível de Fermi do semiconductor e ϕ_s é sua função trabalho. qV_{12} (q é a carga elementar do elétron) é a diferença em energia das funções trabalho dos eletrodos. (b) Após atingir o equilíbrio térmico, o sistema adquire uma única energia de Fermi (E_F) surgindo uma diferença de potencial intrínseca V_{12} no dispositivo.

Pode-se perceber que quanto menor a espessura do filme (d) maior será o campo intrínseco através do semiconductor.

O processo de condução em dispositivos pode ser determinado pelo material semiconductor ao invés da injeção pelos contatos^[13, 14, 15]. Considerando um material com baixos níveis de aprisionamento de cargas e uma mobilidade de portadores (μ) independente do campo aplicado, a densidade de corrente J é dada por^[10]

$$J = qn_0\mu E = qn_0\mu \frac{V}{d} \quad (3)$$

onde q é a carga do portador n_0 é a densidade de cargas livres, V é a tensão aplicada e d é a espessura do filme. Percebe-se que esta equação obedece a lei de Ohm, $\frac{\partial V}{\partial I} = \text{constante}$, assim, o contato é chamado de ôhmico.

Carga espacial^[10] é geralmente entendida como sendo uma região preenchida por cargas positivas ou negativas. Por exemplo, se o contato negativo do dispositivo (cátodo) emite mais elétrons por segundo do que o material semiconductor pode aceitar, o excesso formará uma região de carga espacial negativa dentro do material. Esse acúmulo de cargas criará um campo elétrico que dificultará a injeção de elétrons pelo cátodo. Assim a corrente de elétrons é dita limitada por carga espacial. Analogamente, a corrente de buracos pode ser limitada pela presença de carga espacial formada por portadores positivos. Assumindo uma ausência de armadilhas aprisionadoras de cargas no material, a densidade de corrente em um processo limitado por carga espacial é dada por

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4)$$

onde ε é a constante dielétrica do material. Se for considerada a presença de armadilhas com um único nível discreto de energia, a expressão (4) toma a forma

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (5)$$

com

$$\theta = \frac{n}{n + n_t} \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{P}{P + P_t} \quad (6)$$

Nas relações (5) e (6), θ é a fração de carga livre, n é a densidade de elétrons livres e n_t a de aprisionados, p é a densidade de buracos livres e p_t a de aprisionados. Pode-se definir uma mobilidade efetiva dada por $\mu_{ef} = \mu \cdot \theta$, assim a equação (5) toma a forma

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{ef} \frac{V^2}{d^3} \quad (7)$$

Esta equação reduz-se a equação (4) se as armadilhas se encontrarem totalmente preenchidas (assim $n \gg n_t$ ou $p \gg p_t$).

Para identificar se um processo de condução é ôhmico ou limitado por carga espacial, em uma região de um gráfico que relaciona a densidade de corrente com o potencial aplicado, é necessário uma escala logarítmica (gráfico *log-log*)^[10]. Assim, aplicando *log* nos dois lados das equações (4) ou (5) temos que

$$\frac{\partial(\log J)}{\partial(\log V)} \begin{cases} = 1 & \text{para o caso de condução ôhmica} \\ = 2 & \text{para o caso de corrente limitada por carga espacial} \end{cases}$$

Em materiais amorfos, um nível discreto de armadilha pode não ser mais uma aproximação adequada^[16, 17]. Caso, as armadilhas possuam uma distribuição exponencial de energia dentro da lacuna proibida do semiconductor, a relação entre a densidade de corrente e a tensão é dada por^[18]

$$J = N\mu q^{1-m} \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left(\frac{\varepsilon m}{N_t(m+1)} \right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (9)$$

onde N é a densidade de estados na banda de condução ou valência, N_t é a densidade total de armadilhas, $m = T_c/T$ com T_c temperatura característica dos armadilhas e T a temperatura absoluta.

Barreiras que são formadas por regiões duplas de carga espacial em interfaces (estados superficiais) metal/semicondutor nas quais suas dimensões são dependentes da tensão aplicada, são geralmente referidas como barreiras Schottky^[10, 19]. A formação desse tipo de barreira dá ao dispositivo a característica de favorecer a condução em um determinado sentido (diretamente polarizado) e bloquear no sentido oposto (reversamente polarizado), pelo menos até uma determinada tensão de ruptura. Esse tipo de contato também é conhecido como contato bloqueador ou retificador.

1.3 Poli(5-amino-1-naftol) (PAN).

Polímeros condutores preparados a partir de amins aromáticas, incluindo anilinas, têm sido estudados por muitos grupos de pesquisa, sendo a polianilina um dos que mais tem despertado interesse^[20]. Compostos aromáticos (anilina, fenol e seus derivados) contendo $-NH_2$ ou $-OH$ têm despertado grande interesse^[21] porque revelam boa estabilidade em oxigênio e umidade. Ohsaka *et al*^[21] obtiveram filmes de PAN através da eletrooxidação do monômero 5-amino-1-naftol que apresentavam uma condutividade típica de materiais semicondutores de $4,9 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em seu estado oxidado, seco e a

temperatura ambiente (300K). Notou-se também que filmes de PAN formados sobre eletrodos de ITO (Óxido de Índio-Estanho) apresentavam uma mudança reversível na coloração quando o potencial sobre o eletrodo era alternado (eletrocromismo^[22]). O filme apresentava uma coloração cinza na forma oxidada e amarela na forma reduzida^[21]. Também foi observado um “efeito de memória” do eletrocromismo, a cor verde da forma oxidada permanecia substancialmente inalterada por um período de teste de um mês mesmo após permanecer em circuito aberto em ar à temperatura ambiente^[21]. Observou-se ainda que a forma reduzida oxidava-se na presença de oxigênio do ar mudando sua cor de amarelo para cinza, porém essa mudança não acontecia em atmosfera de nitrogênio^[21].

Filmes de PAN obtidos por eletropolimerização do monômero também foram preparados por Pham *et al*^[23]. A condutividade dos filmes era determinada pelo meio em que a síntese era realizada, em solução ácida os filmes apresentavam uma condutividade de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ enquanto que em acetonitrila era de $2 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Com base em resultados de espectroscopia de infravermelho pelo método de múltiplas reflexões (MIRFTIRS)^[24] e espectroscopia de fotoelétrons-X (XPS)^[24] foi proposto uma forma estrutural tipo polianilina para o PAN (Fig. 1.6), em seguida, medidas de espectroscopia Raman^[25, 26] e estudos teóricos^[27] reforçaram a estrutura proposta.

A eletrodeposição de filmes de PAN em solução ácida, a partir do monômero, também tem sido empregada no estudo de proteção contra corrosão de eletrodos de aço cobertos com esse polímero^[28, 29]. A eletropolimerização sob potencial cíclico ou constante, foi realizada em meio aquoso ácido, já que produzia filmes mais homogêneos, compactos e aderentes^[23, 27]. O estudo de corrosão foi feito em amostras de aço cobertas com filmes de PAN mergulhadas em uma solução de 0,1 M HCl + 0,4 M NaCl. Os filmes obtidos apresentavam boa aderência apesar da pouca espessura que não protegia completamente o

metal contra a corrosão. Também foi observado que os filmes produzidos sob potencial cíclico eram melhores. O autor especula que os filmes podem ser usados como proteção primária antes de uma cobertura, por exemplo, com tinta. Estudos de permeabilidade seletiva a determinados agentes oxidantes, em contatos de biossensores^[30], têm sido feitos com filmes de PAN eletropolimerizados^[31].

Polímeros eletrocromáticos têm sido usados em dispositivos que podem mudar sua cor de acordo com o campo elétrico aplicado sobre eles^[22]. Por esse motivo, surgiu um interesse inicial em se fazer um dispositivo eletrocromático com o PAN. Na tentativa de se construir tal dispositivo, no grupo de dispositivos optoeletrônico orgânicos da UFPR, foram feitas caracterizações elétricas através de gráficos $I \times V$ de dispositivos em multicamadas feitos com filmes de PAN entre dois contatos elétricos. Logo se percebeu que esse dispositivo apresentava um efeito de chaveamento em sua resistência elétrica efetiva. Arias *et al*^[32] reportaram esse fenômeno de ruptura da resistência elétrica em filmes de PAN depositados entre um eletrodo de óxido de estanho (TO)^[33, 34] e um de prata, e também entre dois eletrodos de prata. Foi observado que esses dispositivos apresentavam uma resistência elétrica alta até que um valor crítico de tensão era alcançado, e a partir daí, a resistência diminuía abruptamente. O dispositivo voltava a um estado de resistência elétrica alta em V_{est} . Os dispositivos eram capazes de chavear independentemente da polaridade da

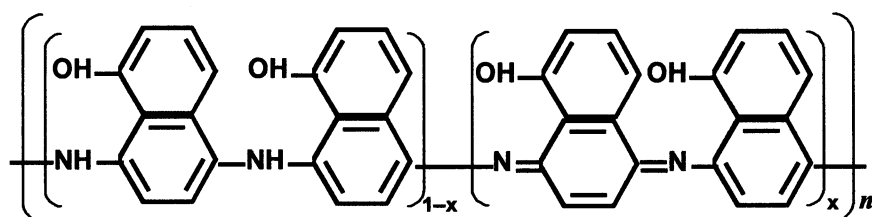


Figura 1.6. Estrutura química geral do PAN^[23, 28], na forma totalmente reduzida tem-se $x = 0$ e na forma totalmente oxidada $x = 1$.

tensão aplicada aos contatos (Fig. 1.7). Foi reportado que o valor da tensão crítica V_{crit} e da estabilização V_{stab} eram dependentes da quantidade de solução de polímero [20 mg de PAN em 1 ml de dimetilformamida (DMF)] usada na formação do filme. Foram medidos valores de V_{crit} entre 0,4 V e 100 V. Observou-se que um aumento de V_{crit} correspondia a uma tendência de aumento de V_{stab} . Os autores ainda compararam o comportamento desse dispositivo ao comportamento de um diodo zener^[35, 36], sugerindo assim, seu uso como um dispositivo regulador de tensão. Nesta dissertação será explorado mais detalhadamente esse efeito de ruptura e suas possíveis aplicações.

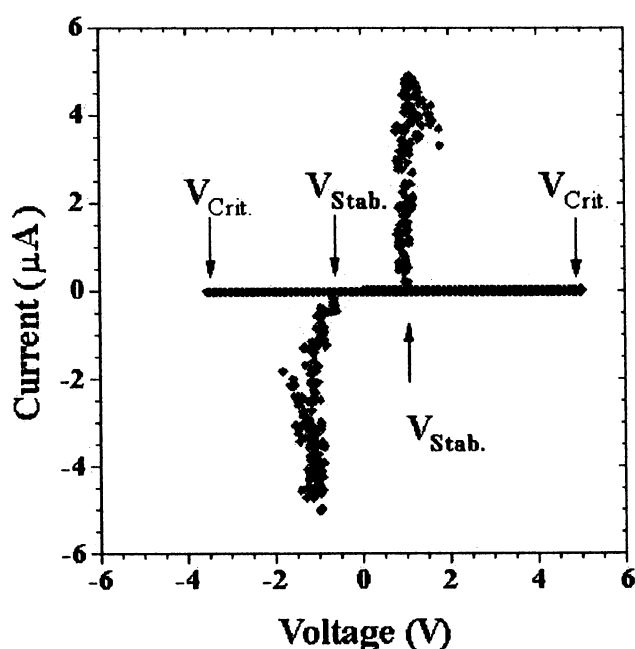


Figura 1.7. Dependência $I \times V$ de um dispositivo TO/PAN/Ag obtido por Arias et al^[32], V_{crit} é o valor da tensão na qual a amostra diminui abruptamente sua resistência elétrica. O ponto V_{est} é o valor em que a amostra entra novamente em um estado de resistência elétrica alta.

1.4 Chaveamento em Dispositivos Poliméricos.

Entende-se por chaveamento uma mudança abrupta de fase (ou estado) de uma substância ou de um sistema. Uma mudança abrupta de fase que possa ser controladamente reversível pode ter aplicações potenciais em dispositivos de armazenamento de informações. Algumas moléculas apresentam transições que podem ser chaveadas uma única vez, através de um estímulo externo, e espontaneamente retornarem ao seu estado inicial^[2]. Estudos de chaveamento entre dois estados conformacionais de moléculas orgânicas através de excitação óptica têm sido feitos para o desenvolvimento de dispositivos de memória óptica^[37, 38, 39].

Efeitos de chaveamento na resistência elétrica de dispositivos feitos com materiais orgânicos também têm sido observados. Normalmente esses chaveamentos apresentam um efeito de memória, ou seja, quando os dispositivos chaveiam para um estado de resistência elétrica menor eles permanecem nesse estado^[40 - 45]. O processo pode ser revertido através da aplicação de um pulso de corrente através da amostra.

O mecanismo de chaveamento pode se dar pela formação de filamentos metálicos entre os contatos^[40, 41, 42]. A observação dessa formação de filamentos quase sempre implica em algum processo de degradação dos contatos metálicos. Porém, em alguns casos^[43, 44], a formação de filamentos metálicos é descartada e especula-se então um processo de corrente filamentar^[10]. Nesse processo, sugere-se uma mudança de fase metaestável favorável ao processo de condução no material em caminhos filamentosos formados entre os contatos. Com a aplicação de um pulso de corrente, as regiões filamentosas poderiam ser destruídas^[43] ou terem suas fases chaveadas ao estado inicial^[44] devido ao calor gerado pelo

efeito Joule. Também sugeriu-se um processo de condução por carga espacial livre de armadilhas^[45].

Dispositivos feitos com compósitos de metais ou semimetais em matrizes poliméricas têm sido utilizados em dispositivos capazes chavear de uma fase de resistência elétrica baixa para um alta^[46 - 50]. Nesses casos sugeriu-se três regimes de operação que incluem efeito de resistência com coeficiente de temperatura positiva (RCTP)^[10], ablação de material na interface dos contatos e a ruptura da rigidez dielétrica do material. Inicialmente, quando da aplicação da tensão, a amostra conduz e a corrente esquenta o material através de efeito Joule. Quando a amostra atinge uma temperatura crítica, ocorre um chaveamento para um estado de maior resistência pelo processo de RCTP, ou seja, um aumento da resistência devido ao aumento da temperatura. Conforme a tensão aplicada aumenta observa-se um efeito de ablação de material nas junções do dispositivo. Essa ablação produz um novo aumento substancial da resistência da amostra caracterizada pela formação de bolsas de gás entre o material e o contato. Com uma tensão ainda maior é observado o aparecimento de faíscas de luz dentro material (juntamente com ablação) sugerindo o aparecimento de arcos associados à quebra da rigidez dielétrica do gás ou do polímero. Esse fenômeno provoca uma flutuação na resistência do dispositivo^[46].

1.5 Dispositivos de Chaveamento Convencionais.

Linhas de transmissão e equipamentos elétricos podem sofrer danos quando submetidos a intensas ou abruptas variações de corrente elétrica, provenientes por exemplo de um curto-circuito, se não forem devidamente protegidas por circuitos de limitação de corrente. Circuitos (ou dispositivos) que comutam de um estado condutor (ligado) para um estado não condutor (desligado) de acordo com um valor limite de corrente ou tensão a qual estão submetidos, são chamados de circuitos de chaveamento. Em sistemas de altas potências os dispositivos de proteção são geralmente constituídos de contatos mecânicos para fechar ou abrir o circuito permitindo ou não a passagem de corrente durante um evento crítico. Tais mecanismos apresentam a desvantagem de possuírem um tempo de resposta lento e que pode permitir a passagem de corrente destrutiva por um período suficiente para promover danos.

Na eletrônica ou em circuitos de baixa potência, os dispositivos de chaveamento mais comuns são o tiristor, o diac e o triac^[51]. Esses dispositivos são construídos com materiais semicondutores do tipo *p* e *n* alternadamente formando estruturas em multicamadas próprias^[52]. O gráfico que relaciona a corrente com a tensão sobre um dispositivo diac é mostrado na Fig 1.8. Na região de 0 a V_{crit} o dispositivo se encontra em um estado de alta resistência elétrica (desligado). A partir de V_{crit} até V_I a corrente na amostra aumenta enquanto a tensão diminui (resistência negativa). A partir de V_I a amostra entra em seu estado de resistência mais baixa (ligado). O efeito se repete para uma polaridade trocada nos terminais do dispositivo (3º quadrante do gráfico $I \times V$). Esse comportamento bidirecional torna o diac um dispositivo útil em aplicações a.c. O tiristor se

comporta como um diac, porém só para uma polaridade. Na polaridade oposta ele se comporta como um diodo reversamente polarizado. O triac é fundamentalmente um diac com um terminal de disparo (“gate”) que controla a tensão de chaveamento.

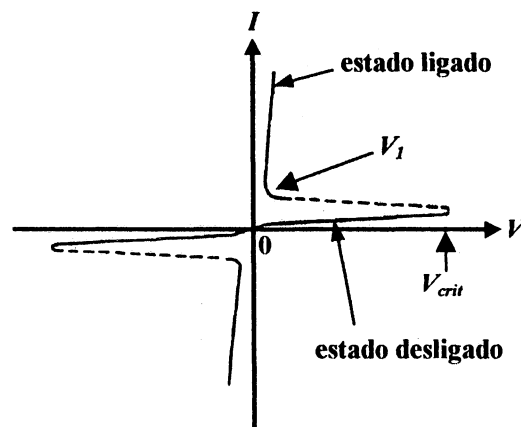


Figura 1.8. Comportamento da corrente em função da tensão sobre um dispositivo diac. V_{crit} é a tensão onde ocorre a transição do dispositivo de uma estado de resistência elétrica alta (desligado) para um de resistência menor (ligado).

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão mostrados os métodos adotados para o preparo das soluções poliméricas, a confecção das amostras, as medidas elétricas e de espessura.

2.1 Preparo das Soluções Poliméricas.

O PAN usado neste trabalho é fornecido sob a forma de um pó escuro que pode ser dissolvido diretamente no solvente. A solução é posta em uma placa agitadora aquecida a aproximadamente 60° C, até que não se observe resíduos sólidos precipitados na solução. Posteriormente é necessário que se filtre a solução de modo a eliminar impurezas ou parcelas não dissolvidas. Para isso usa-se um filtro de membrana fluoropore de 0.2 µm de poro, acoplado a uma seringa de vidro.

No caso do preparo de blendas de PAN com PMMA [poli(metacrilato de metila)] dissolve-se as quantidades requeridas separadamente em frascos contendo DMF

(Dimetilformamida). Para que o PMMA dissolva é necessário que a solução seja levemente aquecida ($\sim 60^\circ \text{C}$) sobre uma placa agitadora até que o polímero dissolva por completo. Após a dissolução dos polímeros nos solventes, misturam-se as soluções em um único frasco e filtra-se.

De acordo com a necessidade de se produzir filmes mais ou menos espessos pode-se variar a concentração polimérica no solvente. Uma concentração típica usada nesse trabalho é de 10 mg de polímero dissolvido em 0,5 ml de solvente.

Foram testadas diversas amostras de PAN produzidas por diferentes sínteses, ver Apêndice A. Neste trabalho adotou-se uma nomenclatura para identificar as diferentes soluções usadas nas amostras:

- PAN(DMF) : 10 mg de PAN(THF) dissolvido em 0,5 ml de DMF (solução padrão nesse trabalho).
- PAN(NMP) : 10 mg de PAN(THF) dissolvido em 0,5 ml de NMP.
- PAN(DMSO) : 10 mg de PAN(THF) dissolvido em 0,5 ml de DMSO.
- PAN(Pers) : 10 mg de PAN(pers1) dissolvido em 0,5 ml de DMF.
- PAN(DSNa-5%) : 10 mg de PAN(DSNa 5%) dissolvido em 0,5 ml de DMF.
- PAN(DSNa-10%) : 10 mg de PAN(DSNa 10%) dissolvido em 0,5 ml de DMF.
- PAN(s/DSNa): 10 mg de PAN(s/DSNa) dissolvido em 0,5 ml de DMF.
- PAN:PMMA(1:1) : 10 mg de PAN(THF) em 0,5 ml de DMF + 10 mg de PMMA em 0,5 ml de DMF.
- PAN:PMMA(1:2) : 10 mg de PAN(THF) em 0,5 ml de DMF + 20 mg de PMMA em 0,5 ml de DMF.

- PAN:PMMA(2:1) : 20 mg de PAN(THF) em 0,5 ml de DMF + 10 mg de PMMA em 0,5 ml de DMF.
- PAA : 10 mg de PAA dissolvido em 0,5 ml de DMF.

Onde, NMP: 1-metil-2-pirrolidona e DMSO: dimetilsulfóxido.

2.2 Preparo das Amostras.

Nesta seção será mostrado o processo de confecção das amostras em duas geometrias: estrutura em multicamadas e estrutura planar. Ambas as estruturas têm como substrato uma lamínula de vidro com dimensões de $18 \times 18 \text{ mm}^2$. As combinações dos metais usados e seus efeitos serão mostrados no próximo capítulo.

2.2.1 Preparo do Substrato.

Para ambas as estruturas, as lamínulas recebem um tratamento químico de limpeza que se constitui de um banho em acetona por 10 minutos em uma cuba ultra-sônica. Em seguida, as lamínulas são enxaguadas com água purificada (sistema RiOs da Millipore) em abundância para a remoção de resíduos, e em seguida, secas com jato de ar utilizando-se um pisete. Nos casos em que são usados contatos de TO, as lamínulas são banhadas em solução de sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$, 1:1 em volume) por 30 minutos também na cuba ultra-sônica, seguido de um enxágüe com água purificada em abundância e secas com jato de ar.

2.2.2 Amostras em Multicamadas (Contato 1 / Polímero / Contato 2).

Contato 1: Como primeiro contato (inferior), pode-se utilizar um metal, ITO ou TO. Para o caso de um contato metálico, deposita-se o metal utilizando uma evaporadora de metais e a forma do contato é obtida colocando-se o substrato sobre uma máscara metálica vazada (Fig. 2.1).

Para se fazer os contatos de TO^[53, 54], primeiramente deve-se recobrir o substrato com esse material através de uma técnica de CVD (“chemical vapor deposition”)^[55]. Após a deposição pinta-se uma faixa central de aproximadamente 8,7 mm de largura ao longo do filme usando esmalte de unhas comum (Colorama). Depois que o esmalte secar, cobre-se as partes expostas de TO com pó de zinco umedecido em água e em seguida mergulha-se o substrato em uma solução aquosa de HCl (1:1 em volume)^[56]. Repete-se essa operação até que o TO exposto seja completamente corroído. Após a corrosão, enxágua-se o substrato com água em abundância e coloca-se em um béquer contendo acetona dentro de uma cuba ultra-sônica para a eliminação do esmalte. Para finalizar, enxágua-se em acetona e depois novamente em água e seca-se com jato de ar.

Os substratos de vidro cobertos com ITO são do tipo comercial (Donnelly ITO Glass, Inglaterra) e apresentam-se na forma de uma lâmina de vidro de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ e 1 mm de espessura. O valor nominal da resistência de filme é menor que $15 \Omega / \square$ e a espessura da camada de ITO é de 1.600 Å. Para proteção, uma camada de óxido de silício de 200 Å recobre o filme de ITO. O procedimento para a formação do contato por corrosão

química é exatamente o mesmo que no caso do TO, porém a largura do contato é de aproximadamente 6 mm.

Filme polimérico: Antes de se depositar a solução polimérica, protege-se uma pequena faixa (~ 5 mm) em uma das extremidades do contato inferior com fita teflon. Assim, este ficará livre de polímero, permitindo a colagem dos fios de ouro (ou cobre) com cola carbono condutora (Leit-C, Neubauer Chemikalien). Os fios servirão para a conexão das pontas de prova dos equipamentos de medidas. A formação do filme polimérico pode ser feita por deposição simples (“casting”) da solução, na qual recobre-se por completo a parte exposta do contato despejando-se a solução por cima. Outra maneira de se produzir os filmes poliméricos é utilizar uma técnica de deposição por centrifugação (“spin coating”) da solução sobre o substrato. Nessa técnica, o substrato é posto em rotação de modo que a solução despejada sobre ele se espalhe de maneira uniforme, expelindo o excesso para fora. Assim são produzidos filmes mais finos e uniformes, se comparados aos produzidos por deposição simples. Na deposição simples, as soluções poliméricas em DMF são secas com jato de ar e as soluções em NMP e DMSO são deixadas em repouso em ar à temperatura ambiente até que sequem (aproximadamente três dias). Na deposição por centrifugação, as amostras das soluções em DMF secam durante o processo de rotação (60 s de duração). No caso das soluções em NMP ou DMSO, o depósito pode ser seco com jato de ar ou deixado em repouso. Uma vez estando o filme seco, retira-se a fita teflon e utilizando-se um pedaço de papel filtro, remove-se por raspagem o excesso de polímero sobre o vidro. A raspagem deve ser feita de modo a deixar uma faixa de filme um pouco mais larga que o contato que está por baixo (Fig. 2.1). A proteção do contato inferior com fita teflon não é necessária para o caso do TO, pois esse material possui uma alta aderência ao substrato. Assim, basta remover o polímero de cima por raspagem. Depois de formado o filme polimérico, coloca-

se a amostra em uma estufa a 50°C em ar por 1 hora, para promover a evaporação de solvente residual. Caso o contato metálico inferior seja um metal que tenda a oxidar-se (ex:

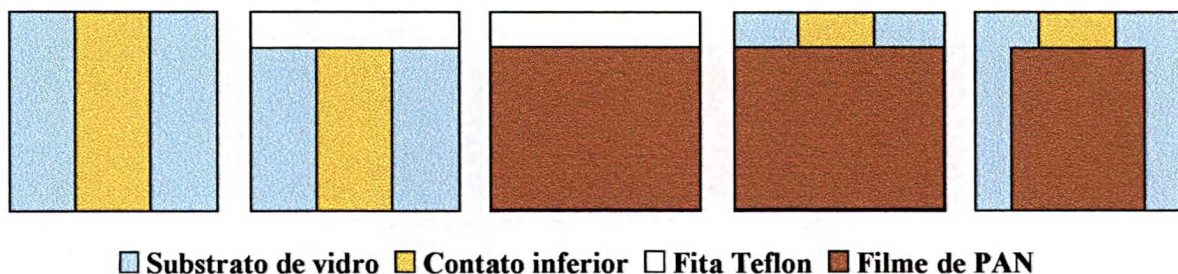


Figura 2.1. Da esquerda para a direita, em vista superior, mostra-se o contato inferior depositado sobre o vidro e os passos para a formação do filme polimérico.

Ag, Al), coloca-se a amostra em uma estufa à vácuo à temperatura ambiente para preservar ao máximo o contato.

Contato 2: Por último, deposita-se os contatos metálicos sobre o filme polimérico, utilizando também uma evaporadora de metais e uma máscara vazada apropriadamente para se obter as formas desejadas dos contatos. As dimensões e a forma final são mostradas na Fig. 2.2. Cada estrutura compreendida entre o contato inferior e um dos contatos

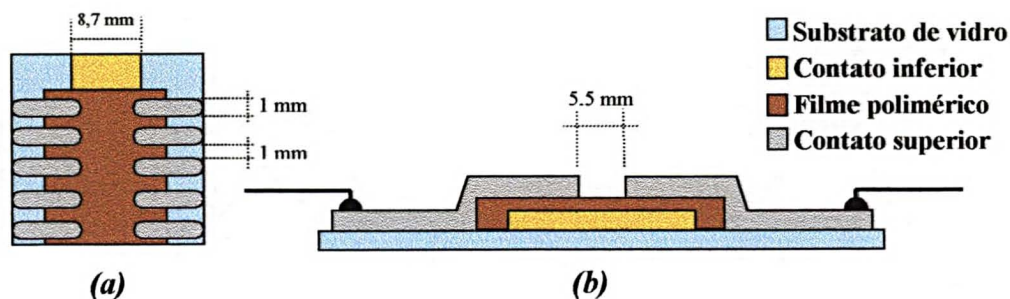


Figura 2.2. Aspecto geral da amostra depois de pronta, (a) vista superior e (b) lateral.

superiores forma uma amostra distinta. Assim, colam-se os fios metálicos para as medidas elétricas nas extremidades livres de cada contato superior e um fio (não mostrado na figura) na extremidade livre do contato inferior. Dessa maneira o contato inferior se torna comum a todas as amostras.

2.2.3 Geometria Planar.

Nesta outra forma de se confeccionar as amostras, primeiramente depositam-se diversos contatos metálicos sobre o substrato (Fig. 2.3). Após a deposição, faz-se um risco utilizando uma lâmina metálica tipo gilete ou um alfinete, de modo que os contatos sejam divididos em duas partes por um risco fino. Para certificar-se que contato foi realmente dividido mede-se a resistência elétrica entre as duas partes usando-se um multímetro, obtendo-se assim uma medida de resistência infinita para uma total separação. Em seguida,

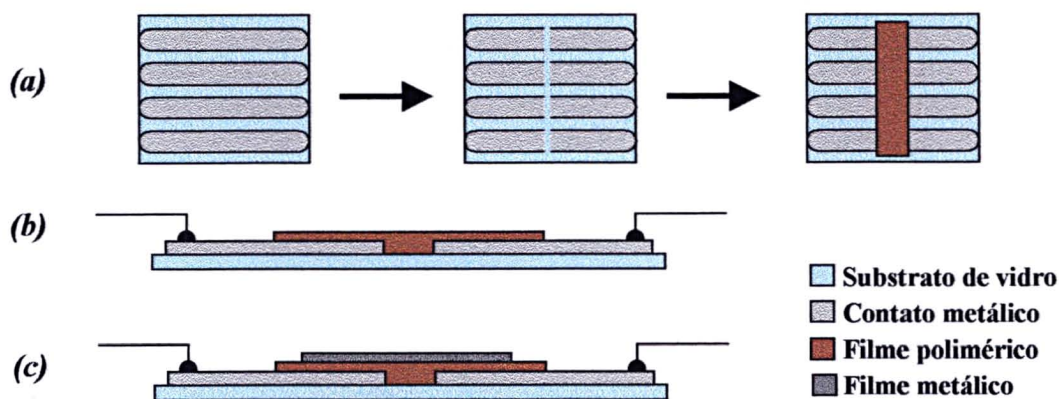


Figura 2.3. (a) Seqüência da confecção das amostras do tipo planar, (b) aspecto final visto de frente e (c) amostra com um filme metálico depositado por cima do polímero.

deposita-se a solução de polímero por deposição simples sobre os riscos e seca-se como descrito anteriormente. As estruturas feitas dessa maneira, serão indicadas como sendo “metal[polímero]metal”.

Pode-se ainda depositar uma camada adicional de metal por cima do polímero que encobre o risco, evitando atingir os contatos metálicos inferiores (Fig. 2.3c). Neste caso, a estrutura será indicada como “metal[polímero/metal superior]metal”.

Os fios metálicos são colados em cada extremidade livre dos contatos para a realização das medidas elétricas. As dimensões usuais dos contatos são as mesmas que as apresentadas para os contatos superiores das amostras em multicamadas. Deve-se perceber que as duas partes separadas de um contato riscado formam uma amostra distinta.

2.3 Curva Característica Corrente *versus* Tensão ($I \times V$).

A maneira mais usada para se investigar o processo de injeção e transporte de cargas nas amostras, é determinar o gráfico que descreve o comportamento da corrente elétrica (I) em relação à tensão (V) sobre a amostra. Para fazer isso, utiliza-se o procedimento ilustrado esquematicamente na Fig. 2.4 [a cor vermelha indica pólo positivo e a preta negativo (aterramento)].

Adotou-se como padrão conectar o contato inferior (Contato 1) das amostras em multicamadas no terminal positivo da fonte, caso contrário, será mencionado no texto. A amostra é conectada em série a um resistor para que a corrente seja limitada, evitando-se assim a degradação da amostra pela passagem de uma corrente elevada. A fonte programável (Keithley, modelo 230) e o multímetro (Keithley, modelo 196) são conectados

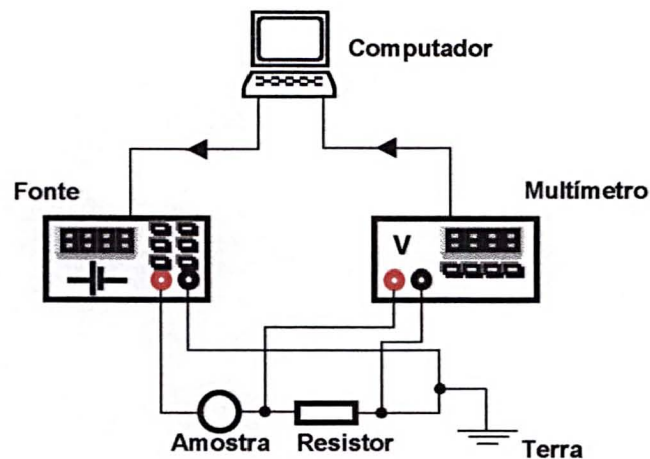


Figura 2.4. Esquemática do sistema de medição elétrica ($I \times V$) das amostras.

a um microcomputador para que um *software* controle e registre a tensão aplicada ao circuito (V_F), bem como registre a tensão lida pelo multímetro sobre o resistor (V_R). O *software* fornece então um gráfico da dependência de V_R com V_F , $V_R \times V_F$. Podemos então transformar o gráfico $V_R \times V_F$ em um gráfico $I \times V$, sabendo pela lei das malhas de Kirchhoff^[51] que $V = V_F - V_R$ e $I = V_R / R$. Um período (T) do sinal aplicado pela fonte possui a forma mostrada na Fig. 2.5. A tensão cresce em passos determinados pelo *software* e o intervalo de tempo entre cada passo é de 0,18 segundos. O sinal aplicado será indicado

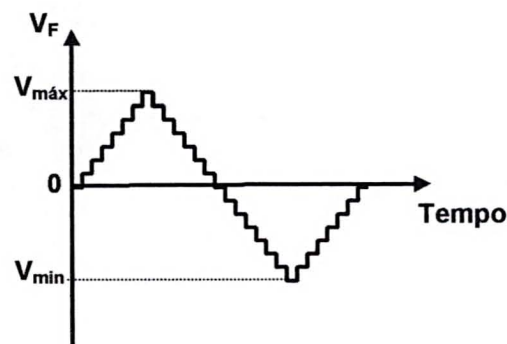


Figura 2.5. Um período do sinal aplicado pela fonte ao circuito.

como sendo pico a pico (V_{pp}) quando V_F tiver os valores extremos $|V_{Máx}| = |V_{Mín}|$, assim o sinal será $(|V_{Máx}| + |V_{Mín}|)V_{pp}$.

2.4 Medidas de Espessura.

Para se fazer as medidas de espessura (d) usou-se um perfilômetro (DekTak3). Esse equipamento traça o perfil de uma superfície usando uma ponta de prova que percorre linearmente uma região desejada do filme. O perfil é mostrado em um gráfico que apresenta o caminho percorrido horizontalmente pelo deslocamento vertical (em relação à base do equipamento). A partir dele pode-se fazer análises da superfície, como por exemplo, a rugosidade. Para determinar-se a espessura, faz-se um risco sobre o filme de maneira a atravessá-lo até atingir o substrato e a ponta de prova passa sobre este risco, traçando o seu perfil. Na Fig. 2.6a é mostrado um risco feito em um filme de PAN sobre

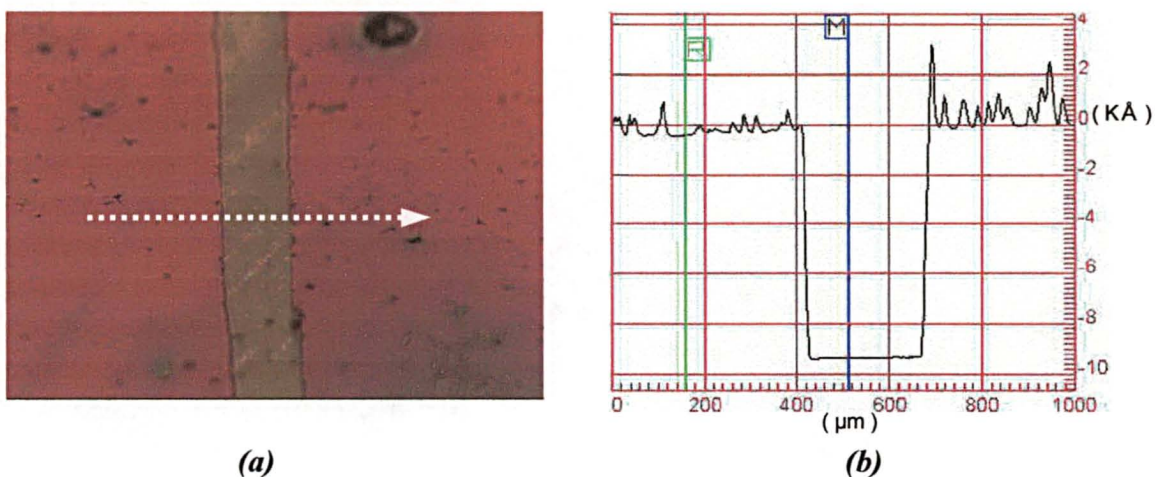


Figura 2.6. (a) Risco feito em um filme de PAN sobre vidro e (b) perfil traçado sobre esse risco onde R é uma linha de referência e M a linha de medida.

um substrato de vidro, a seta branca indica o sentido e o caminho percorrido pela ponta de prova. O gráfico do perfil deste risco é mostrado na Fig. 2.6b, a distância vertical entre o ponto em que a linha de referência (*R*) cruza com o perfil da superfície e o ponto em que a linha de medida (*M*) cruza com o perfil do fundo do risco, fornece a espessura do filme nessa região.

Para estimar a espessura do filme polimérico embaixo dos contatos metálicos nas amostras em multicamadas, adotou-se o procedimento de riscar em forma de cruz o contato, medindo-se a profundidade dos riscos formados em pontos próximos ao contato

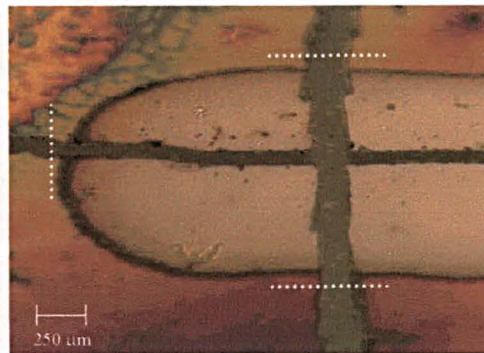


Figura 2.7. Contato metálico riscado de uma amostra em multicamadas, as linhas pontilhadas indicam as regiões das medidas do perfil.

(Fig. 2.7). Dessa maneira, temos a estimativa para a espessura do filme polimérico juntamente com o contato metálico inferior. Devemos então medir somente a espessura do contato inferior e descontar do total, obtendo assim, a espessura do polímero. Toma-se então a média aritmética da espessura do polímero nesses três pontos como uma estimativa da espessura entre os contatos, rejeitando-se medidas que possuem espessuras com desvios padrões superiores a 50 % do valor da média. Esse procedimento se faz necessário pelo fato

de o filme de PAN ser muito rugoso e pouco uniforme. Em casos em que o risco no filme se confunde com a rugosidade, temos que descartar a medida por ser inconclusiva.

Neste trabalho, adotou-se como padrão para as medidas de rugosidade, o parâmetro R_a (ou CLA)^[57]. Na Fig. 2.8 apresenta-se uma ilustração de um perfil de uma superfície, onde L é a distância horizontal percorrida pela ponta de prova. Adotou-se $L = 3.000 \mu\text{m}$ como padrão para todas as medidas de rugosidade. Uma linha de referência é definida de modo que a área formada pelo perfil acima e abaixo desta linha sejam iguais ao longo de L .

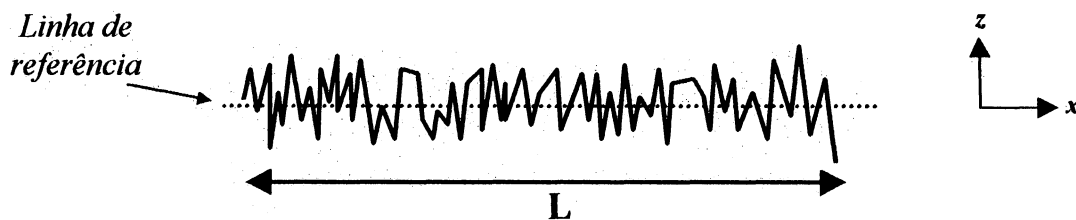


Figura 2.8. Linha de referência que define o parâmetro de rugosidade R_a .

Assim, define-se R_a como: $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx$, onde z é medido a partir da linha de referência.

É importante notar que o software do equipamento desconta a ondulação do perfil para que esta não seja levada em consideração durante a determinação da rugosidade. Pode-se entender o perfil como uma composição devida a combinação de várias ondas simples (senos) com diferentes comprimentos de onda, fases e amplitudes (análise de Fourier^[58]). A ondulação do filme é devido aos componentes com comprimentos de ondas longos e a rugosidade aos comprimentos mais curtos. O software então desconsidera (ou filtra) comprimentos de onda acima de um determinado valor a ser estabelecido. Filtrando-se os comprimentos de onda longos alinha-se o perfil, assim a rugosidade pode ser determinada. Como padrão, filtrou-se comprimentos de onda acima de $100 \mu\text{m}$.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das caracterizações do comportamento elétrico dos dispositivos e as características físicas e morfológicas dos filmes poliméricos.

3.1 Configurações e Ruptura da Resistência.

A Fig. 3.1 mostra um gráfico obtido diretamente pelo procedimento descrito na seção 2.3 de uma amostra de TO/PAN(DMF)/Ag feita por deposição simples de 8 μl de solução. O resistor conectado em série foi de 2 $\text{M}\Omega$ (os valores serão indicados nos cantos inferiores das figuras). Inicialmente, aplicou-se uma tensão sobre o circuito (V_F) polarizada positivamente no contato de ouro da amostra. O sinal aplicado possui uma tensão máxima de 20 Vpp (pico a pico) que aumenta em passos de 0.1 V. As setas indicam o sentido percorrido no gráfico durante o processo de medida (começando de 0 V e seguindo para a

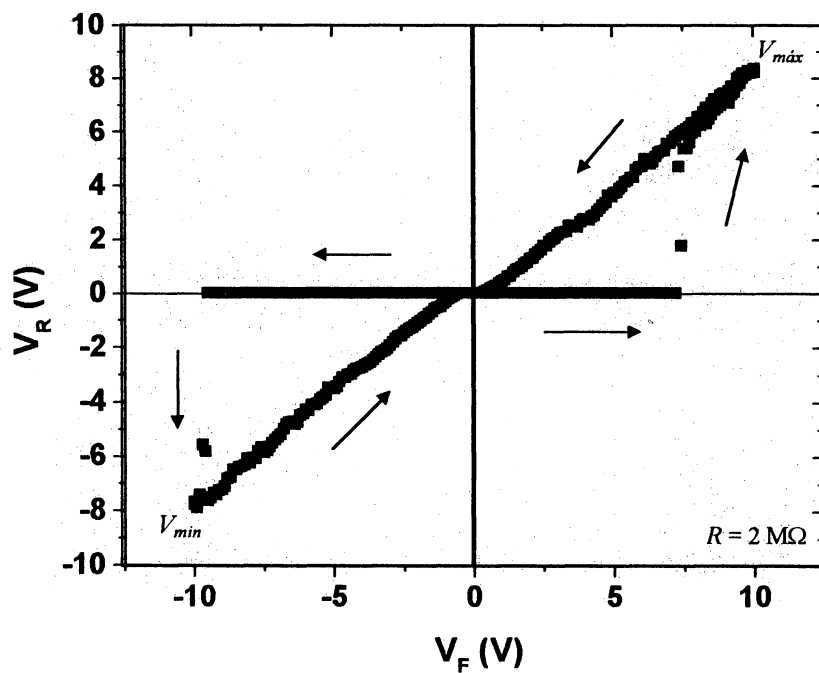


Figura 3.1. Gráfico $V_R \times V_F$ obtido de uma amostra TO/PAN(DMF)/Ag feita por deposição simples.

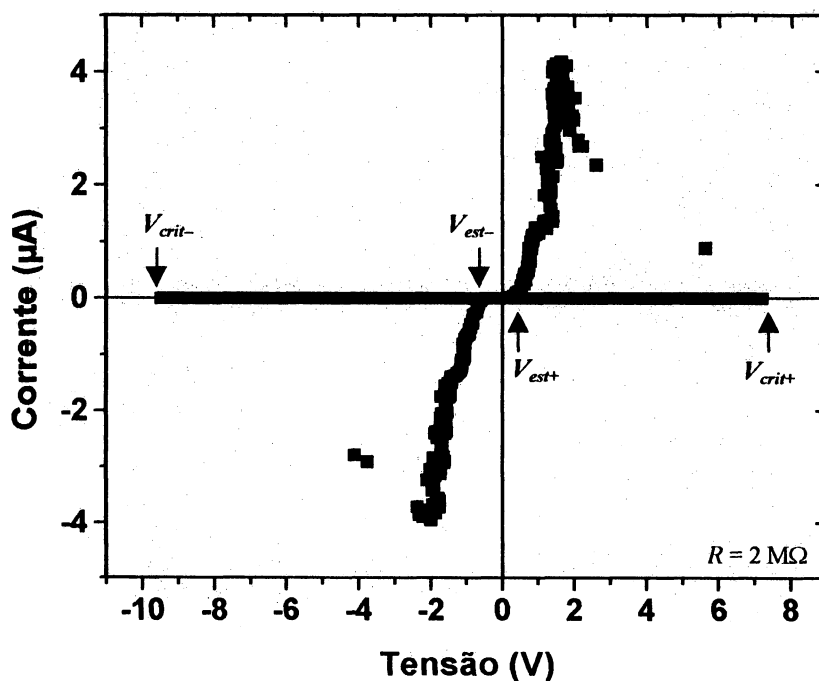


Figura 3.2. Gráfico $I \times V$ obtido do gráfico anterior com as tensões de interesse indicadas.

direita). Após a tensão passar por $V_{m\acute{a}x}$ e retornar a 0 V, a tensão sobre o contato de TO troca para polaridade negativa, continuando o ciclo que passa em $V_{m\acute{i}n}$ e encerra em 0 V.

Na Fig. 3.2 mostra-se o gráfico $I \times V$ obtido do gráfico $V_R \times V_F$ da Fig. 3.1, onde são definidas as tensões de interesse. Pode-se notar pelo gráfico que a amostra apresenta uma resistência elétrica grande (estado desligado) até atingir a tensão de ruptura (V_{crit+}). A partir de V_{crit+} a amostra passa a apresentar uma resistência menor (estado ligado). No ponto V_{est+} retorna-se ao estado desligado. O fenômeno se repete para o contato de TO negativamente polarizado (3º quadrante do gráfico). Os valores das tensões de interesse encontrados para essa amostra foram $V_{crit+} = 7,20$ V, $V_{est+} = 0,26$ V, $V_{crit-} = 9,50$ V, $V_{est-} = 0,58$ V. Comportamento similar foi observado para amostras em multicamadas com PAN(DMF) nas quais o contato inferior de TO foi substituído por ITO, Au, Ag, Al, Cu, Ni, e na estrutura Ag/PAN(DMF)/Au. Na geometria planar, as estruturas Ag[PAN(DMF)]Ag, Au[PAN(DMF)/Ag]Au, também apresentaram o mesmo efeito. Estruturas Au/polímero/Ag feitas com as soluções PAN(NMP), PAN(DMSO), PAN(Pers), PAN(DSNa-5%), PAN(DSNa-10%), PAN(s/DSNa), PAA, PAN:PMMA(1:1), também apresentaram o efeito de ruptura. Na Fig. 3.3 mostra-se o gráfico para a blenda PAN:PMMA(1:1).

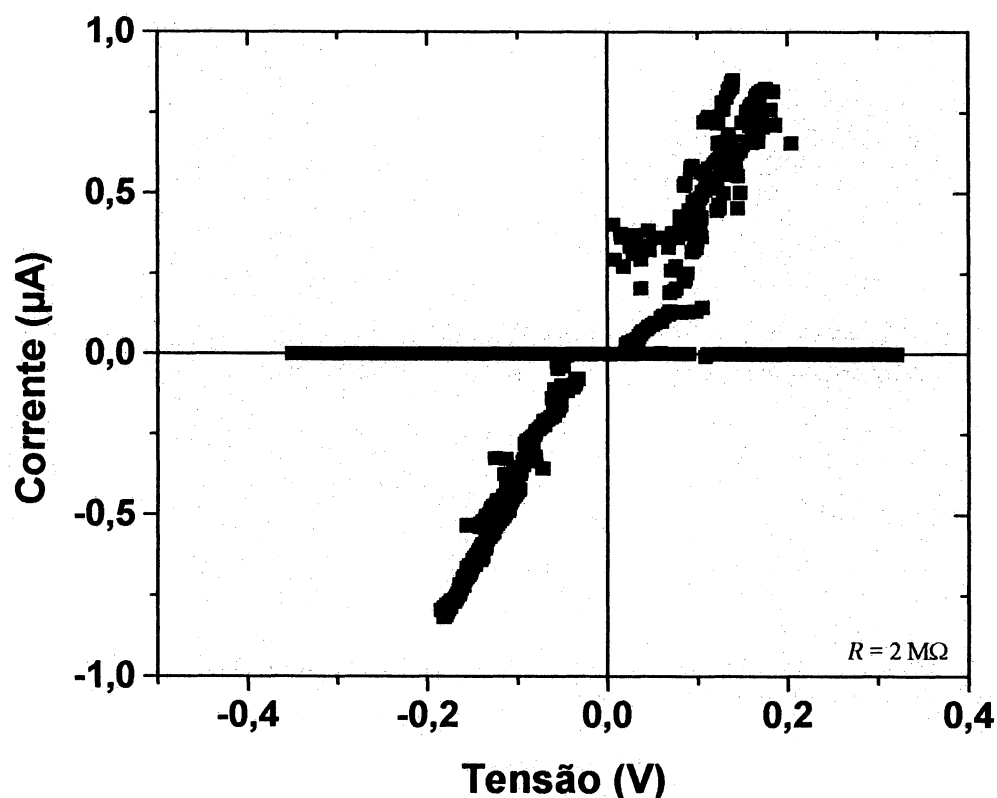


Figura 3.3. Gráfico $I \times V$ de uma amostra TO/PAN:PMMA(1:1)/Ag feita por deposição simples de 5 μl de solução. O sinal aplicado foi de 2 Vpp.

Verificou-se que nas amostras TO/PAN/Au, TO/PAN/Al, Au/PAN/Au, Ni/PAN/Al, Au[PAN]Au e Al[PAN]Al, todos PAN(DMF), o efeito de chaveamento não ocorreu. Nas estruturas Al/PAN(DMF)/Al e Au/PAN(DMF)/Al, ocasionalmente observava-se o efeito de chaveamento. Na Fig. 3.4 mostra-se o comportamento predominante de duas amostras Au/PAN/Al (o mesmo ocorreu para amostras Ni/PAN(DMF)/Al feitas por deposição simples). A Fig. 3.4a mostra o gráfico de uma amostra feita por deposição por centrifugação ($d = 138,2 \pm 19 \text{ nm}$), o sinal foi de 20 Vpp. Em “b”, por deposição simples ($d = 721 \pm 132 \text{ nm}$), e um sinal de 40 Vpp.

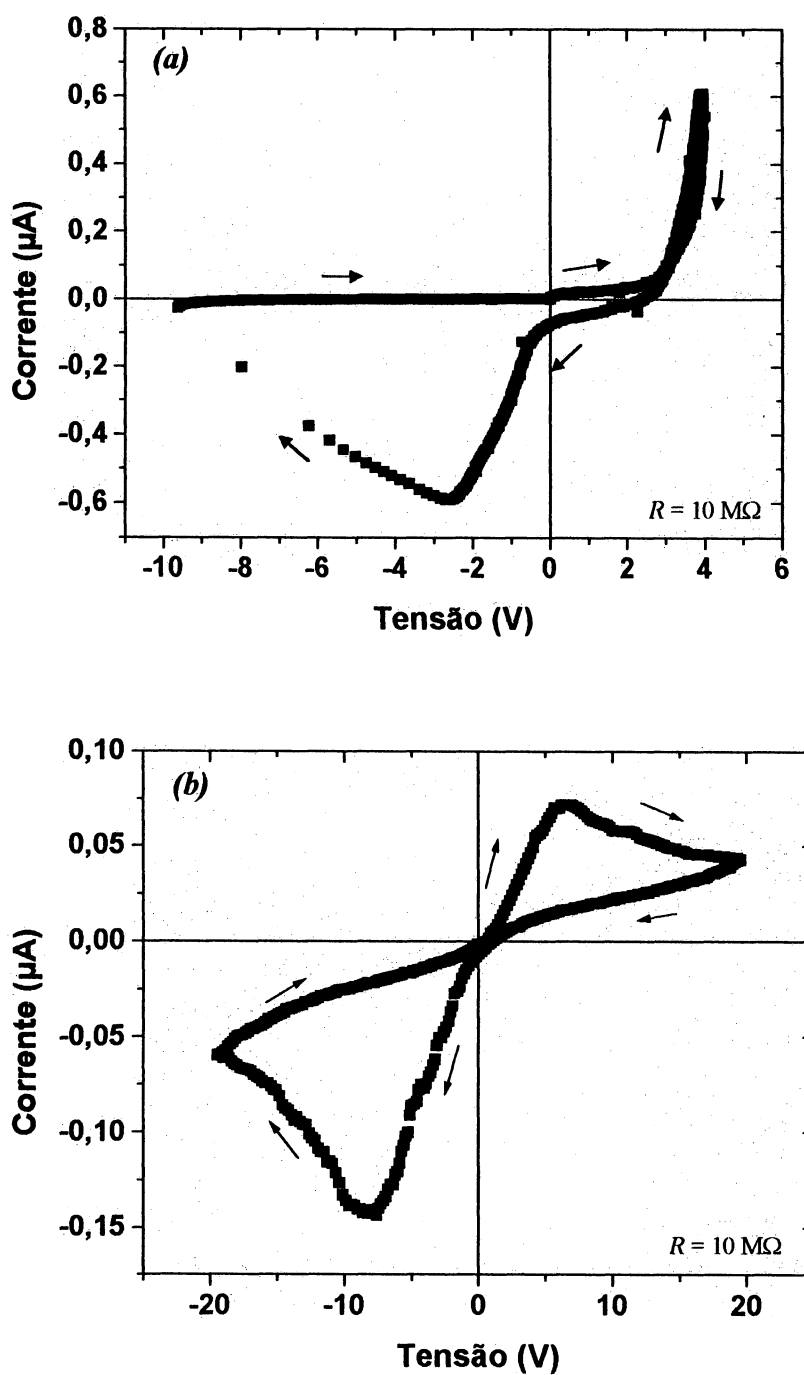


Figura 3.4. Gráficos $I \times V$ de duas amostras Au/PAN(DMF)/Al: (a) preparada por deposição por centrifugação ($d = 138 \pm 19 \text{ nm}$) e (b) por deposição simples ($d = 721 \pm 132 \text{ nm}$). Os sinais aplicados foram 20 Vpp e 40 Vpp respectivamente.

3.2 Reprodutibilidade das Tensões de Interesse.

Para analisar a reprodutibilidade das tensões de interesse ao longo do tempo, adotou-se o procedimento de submeter a amostra a diversos períodos consecutivos de medidas. Fazendo-se gráficos que relacionam a tensão na amostra *versus* o período do sinal ($V \times T$) pode-se visualizar a reprodutibilidade do fenômeno. Para se obter uma estatística, submeteu-se as amostras a quatro períodos consecutivos de medidas. Na Fig. 3.5 mostra-se o resultado para uma amostra Au/PAN(DMF)/Ag submetida a um sinal de $60 V_{pp}$. O preparo da amostra foi por deposição simples, com uma espessura $d = 588 \pm 179 \text{ nm}$.

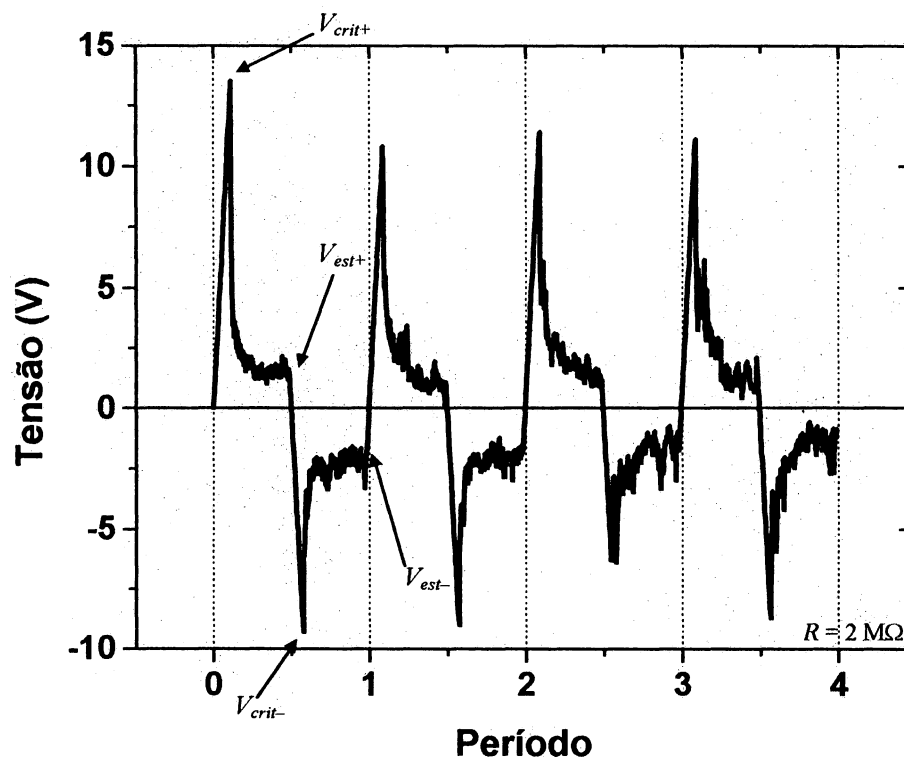


Figura 3.5. Comportamento $V \times T$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Ag submetida a quatro ciclos consecutivos de medidas (Deposição simples, $d = 588 \pm 179 \text{ nm}$, $V_F = 60 V_{pp}$).

3.3 Dependência com a Espessura.

Os gráficos que relacionam as tensões de interesse de várias amostras de Au/PAN(DMF)/Ag com relação à espessura estimada da camada polimérica, são mostrados nas Figs. 3.6 a 3.9. Usou-se apenas tensões obtidas para um ciclo de medida ao invés de usar uma média das tensões para vários ciclos. Isto porque no primeiro ciclo, as amostras ficam menos sujeitas a possíveis degradações.

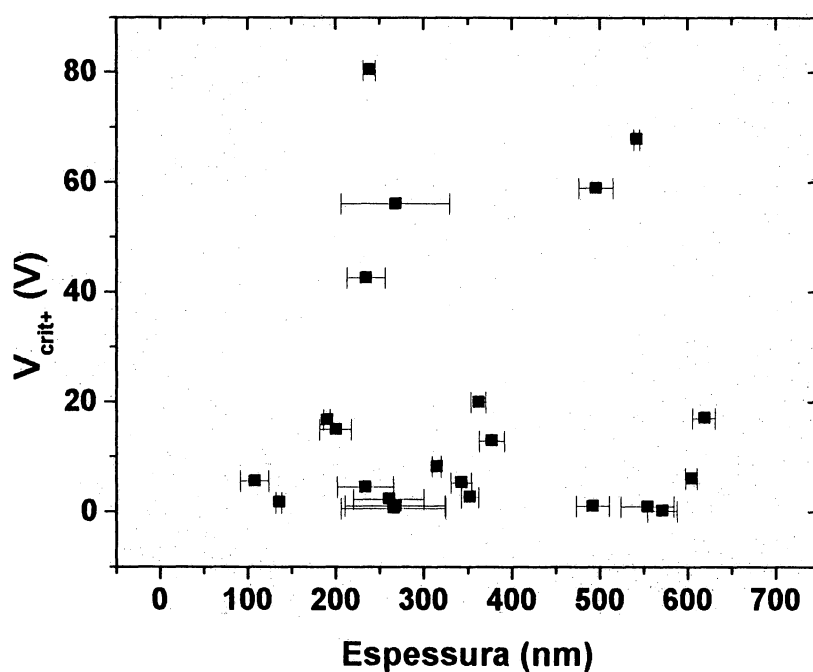


Figura 3.6. Dependência de V_{crit+} com a espessura da camada polimérica.

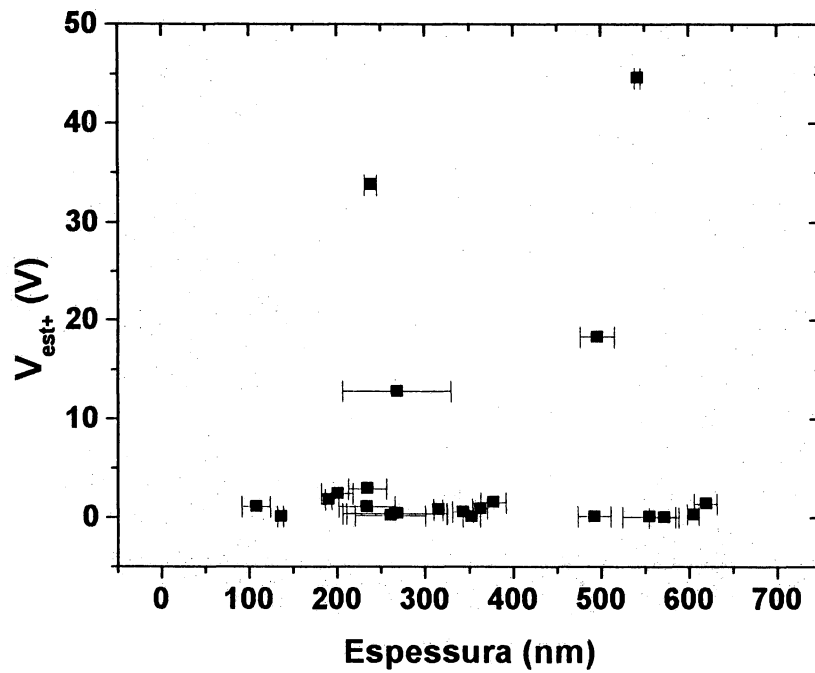


Figura 3.7. Dependência de V_{est+} com a espessura da camada polimérica.

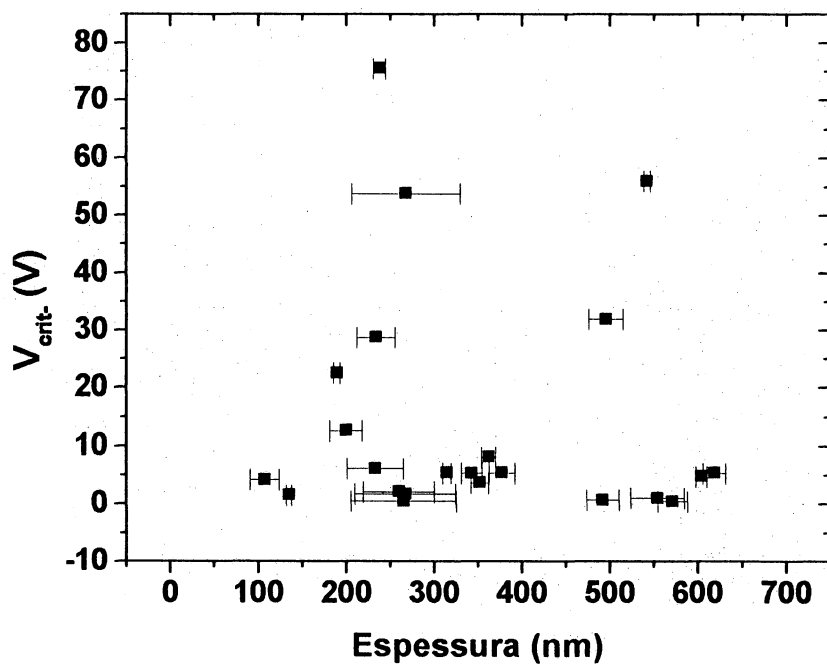


Figura 3.8. Dependência de V_{crit-} com a espessura da camada polimérica.

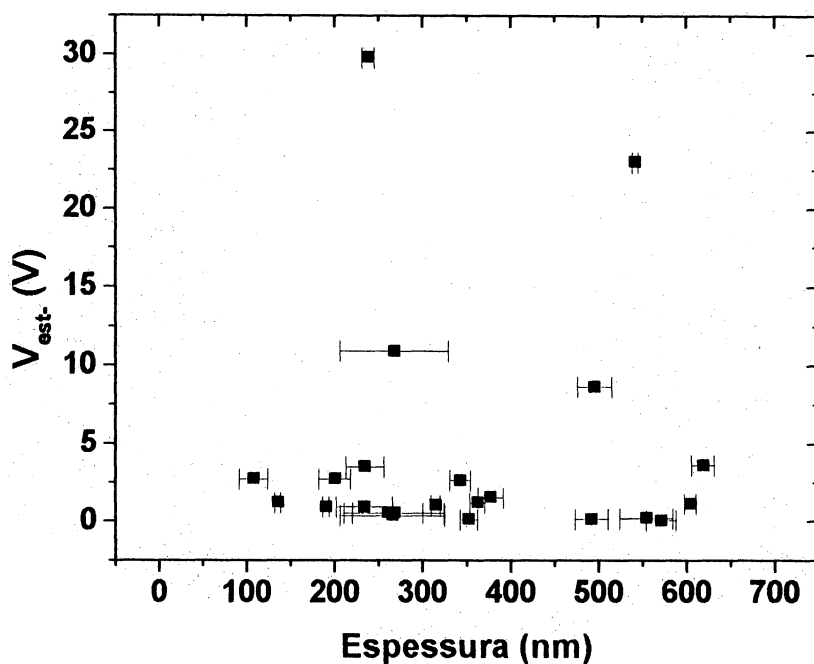


Figura 3.9. Dependência de V_{est-} com a espessura da camada polimérica.

Nas Figs. 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 mostram-se os gráficos $V \times d$ para amostras do tipo Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag. Nestes gráficos, as tensões usadas também foram as determinadas só para o primeiro ciclo de medida. Não colocou-se barra de erro para as espessuras pois os filmes de blindas se apresentaram muito irregulares. Assim, considerou-se apenas a medida na qual o risco feito no filme melhor se diferenciava da rugosidade.

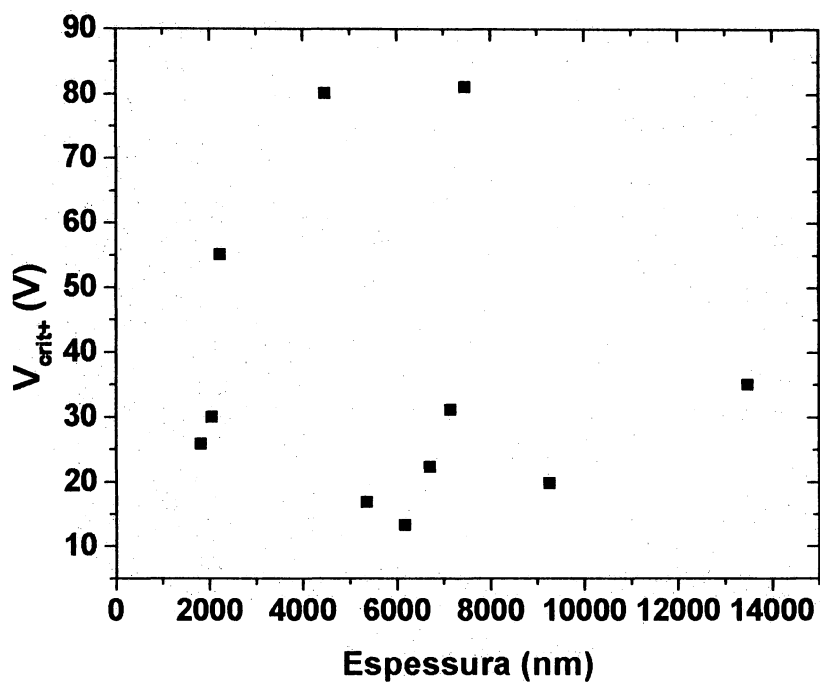


Figura 3.10. Dependência de V_{crit+} com a espessura da blenda em dispositivos Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag.

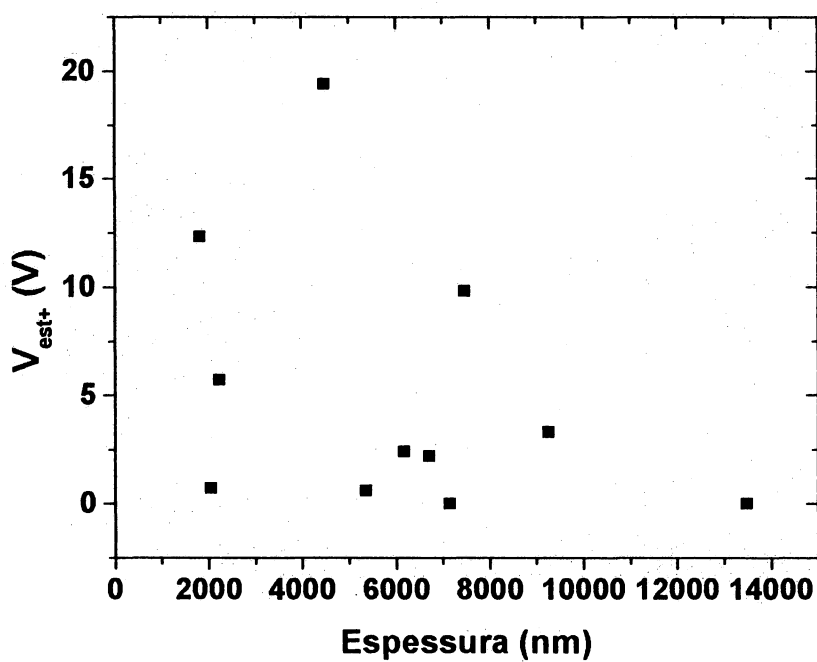


Figura 3.11. Dependência de V_{est+} com a espessura da blenda em dispositivos Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag.

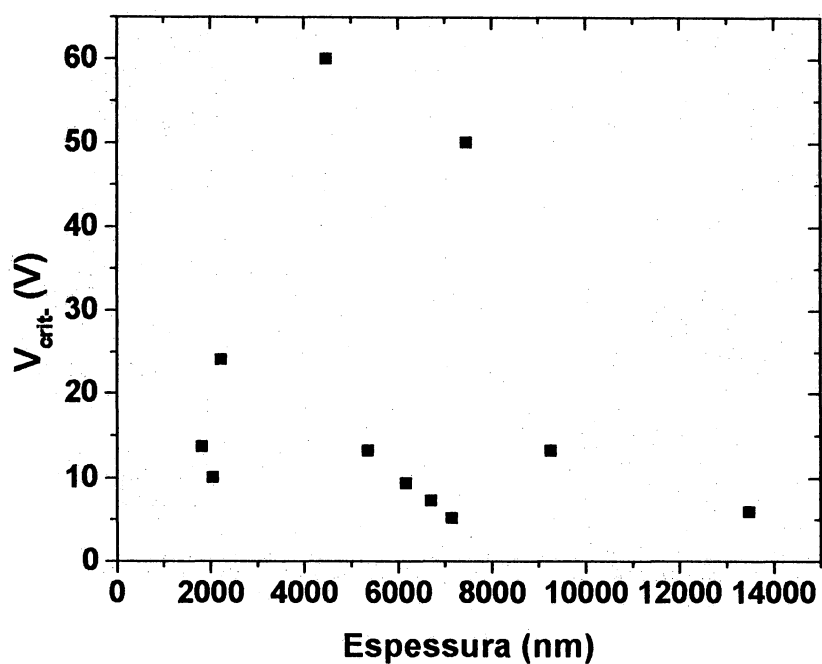


Figura 3.12. Dependência de V_{crit-} com a espessura da blenda em dispositivos Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag.

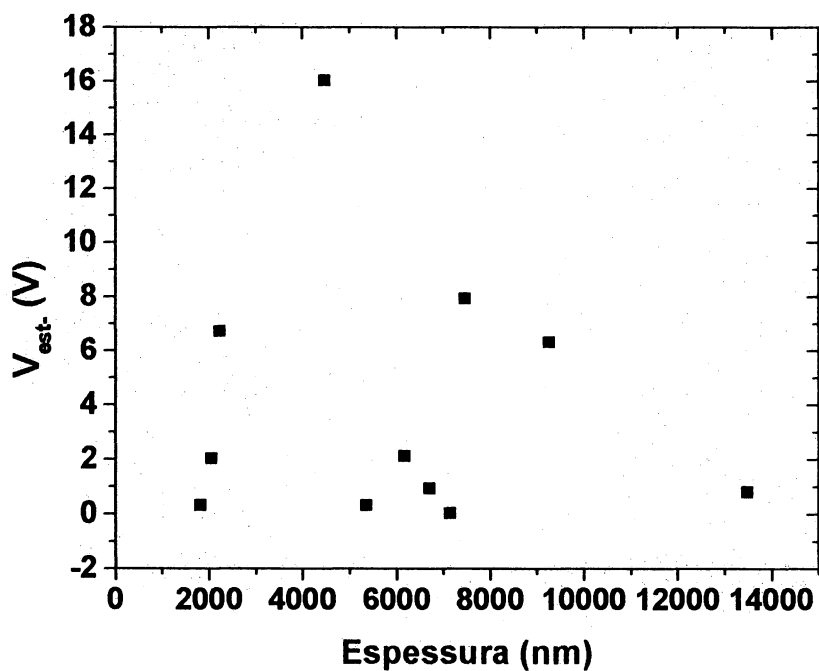


Figura 3.13. Gráfico relacionando V_{est-} com a espessura da blenda em um dispositivo Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag.

3.4 Múltiplos Chaveamentos.

Na Fig. 3.14b mostra-se um esboço do comportamento de uma amostra com efeito de ruptura em um gráfico $V_R \times V_F$. Neste caso, a polaridade é mantida fixa em um dos contatos, com a tensão V_F variando de 0 a $V_{m\acute{a}x}$. Então, submete-se a amostra a diversos períodos de medidas para que sejam realizados mil chaveamentos. O passo da tensão aplicada é tal que V_F no ponto 2 (V_2) fique entre V_{est+} e V_{crit+} (Fig. 3.14a). Nas amostras testadas usou-se um passo de $V_{m\acute{a}x}/2$. No esboço, $V_3 = V_4 = V_{M\acute{a}x}$ que são maiores que V_{crit+} , $V_2 = V_5$, e em 0 V tem-se $V_1 = V_6$. Dessa maneira, registram-se seis valores de V_R para cada ciclo. Os gráficos resultantes são então transformados em gráficos que relacionam a corrente com o tempo ($I \times t$) para cada ponto. A Fig. 3.15 mostra os resultados de uma amostra Au/PAN(DMF)/Ag, feita por deposição simples ($d = 940 \pm 32$ nm) e submetida a $V_{M\acute{a}x} = 60$ V. Na região correspondente ao ponto 5, ocorreu um problema de causa não identificada no equipamento o que acabou anulando a análise desta região.

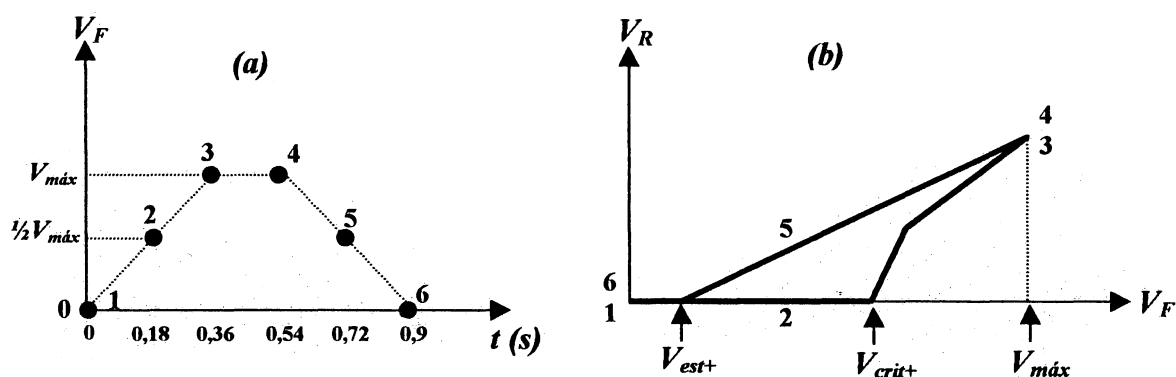


Figura 3.14. (a) Esboço do sinal aplicado ao circuito. (b) Esboço do comportamento $V_R \times V_F$ de uma amostra com chaveamento submetida ao sinal mostrado em (a). Os números indicam os pontos onde realizam-se as medidas para diversos ciclos.

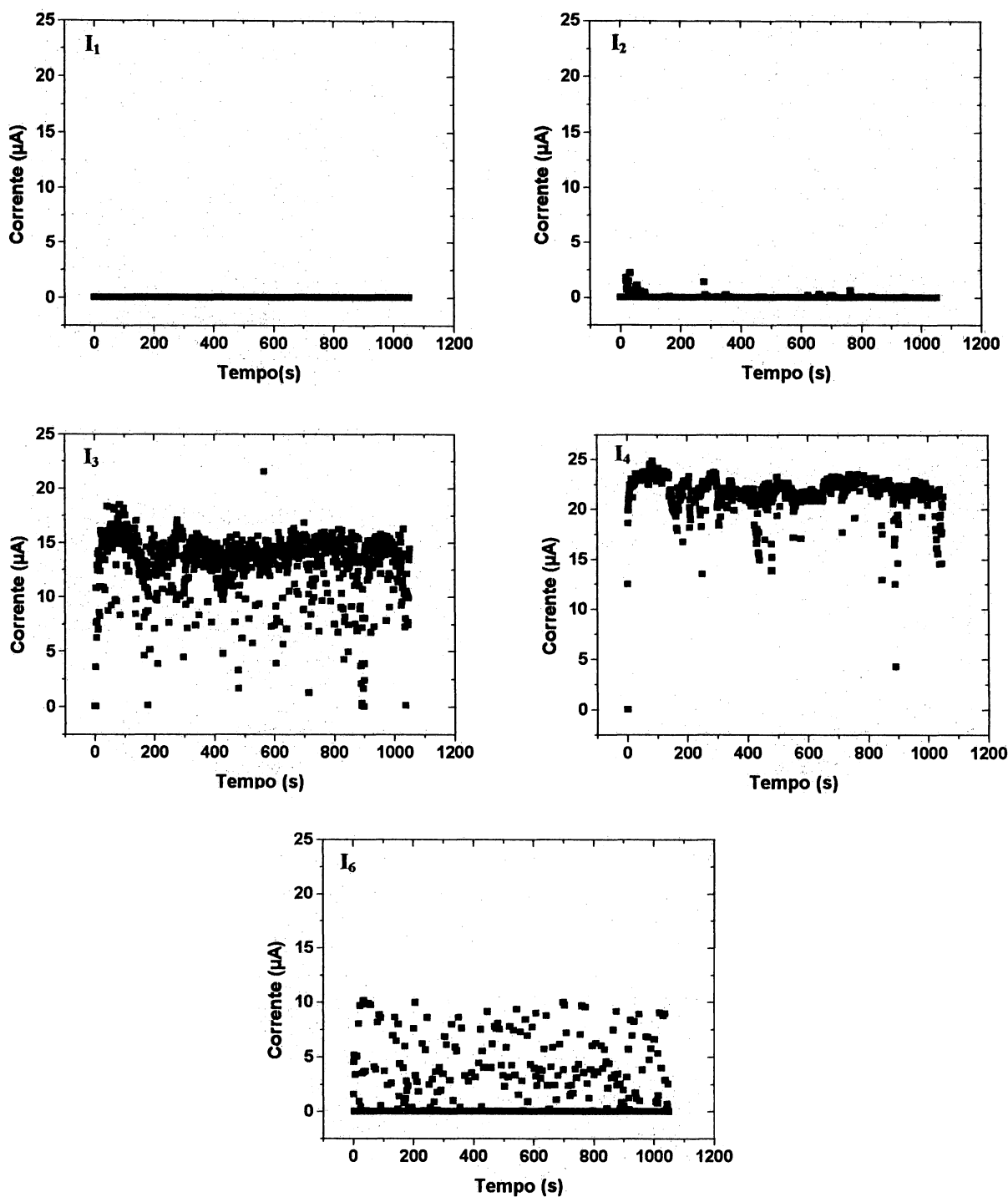


Figura 3.15. Dependência de I por t de uma amostra Au/PAN(DMF)/Ag (deposição simples, $d = 940 \pm 32$ nm) submetida a 1.000 ciclos do sinal aplicado, (0 - 60 V, passo 30 V) de acordo com os pontos indicados na Fig. 3.14.

3.5 Influência da Luminosidade no Comportamento.

Na Fig. 3.16 é mostrado o comportamento de uma amostra TO/PAN(DMF)/Ag (deposição simples, $d = 685,1 \pm 74$ nm) submetida a oito ciclos de medidas (200 Vpp). Nos primeiros quatro períodos a amostra permaneceu sem iluminação, nos outros quatro com iluminação. A amostra recebeu, através do contato de TO, a iluminação de uma lâmpada de mercúrio (PASCO OS-9286, 100 W, 3000 lumens) mais a iluminação artificial do laboratório. A distância entre a amostra e a fonte luminosa foi de 17 cm. A Tabela I mostra os valores das tensões correspondentes ao gráfico da Fig. 3.16.

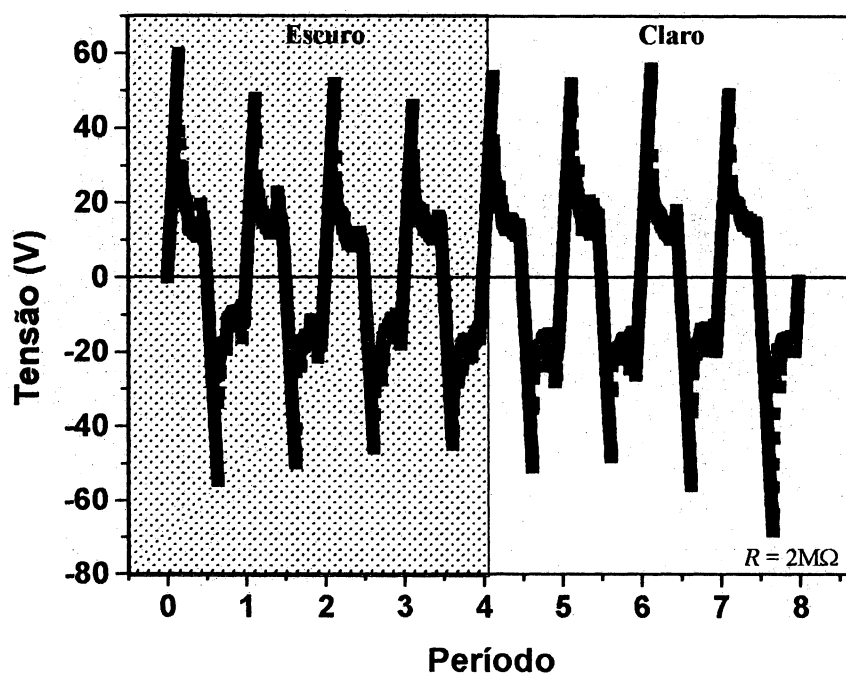


Figura 3.16. Dependência da tensão sobre uma amostra TO/PAN(DMF)/Ag submetida a quatro períodos de medidas (200 Vpp) no escuro e quatro sob iluminação.

Tabela I. Valores das tensões críticas e de estabilização do gráfico da figura 3.16.

Tensão (V)	Período							
	Escuro				Claro			
	1	2	3	4	5	6	7	8
V_{crit+}	60,0	47,9	51,9	46,0	53,9	52,0	56,0	49,0
V_{est+}	11,0	12,9	8,8	15,0	12,9	16,8	18,0	12,6
V_{crit-}	54,8	49,9	46,0	44,8	51,0	47,9	55,9	68,0
V_{est-}	11,6	16,6	18,0	16,5	17,9	25,8	18,7	19,6

3.6 Soluções e Filmes.

Foi observado que as soluções poliméricas formavam resíduos sólidos que ficavam em suspensão ou precipitavam nas paredes do recipiente onde eram acondicionadas. Com o passar do tempo a formação de resíduos aumentava. As soluções poliméricas em DMF apresentaram esses efeitos mais pronunciadamente. Em média, após quinze dias do preparo, as soluções em DMF demoravam mais para secar e as amostras entravam em curto circuito muito facilmente. Os filmes de PAN(NMP) e PAN(DMSO) feitos por deposição simples, apresentaram-se mais escuros e com uma menor tendência em se aglutinar, se comparados aos produzidos por PAN(DMF). Porém o tempo de secagem era muito maior, aproximadamente três dias para o DMSO e um a dois dias para o NMP, no caso de 10 μ l de solução e secagem em ar para ambos .

O gráfico da Fig. 3.17 mostra um difratograma de raios-x de um filme de PAN(DMF) feito por deposição simples sobre vidro.

Na Fig. 3.18 mostra-se um gráfico de transmitância obtido de uma amostra feita por deposição simples de PAN(DMF) ($d = 401$ nm) sobre vidro. A transmitância é a razão entre a intensidade da luz transmitida através da amostra e a intensidade incidente^[24]. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da Optometrics USA INC. (USA), modelo RS 325.

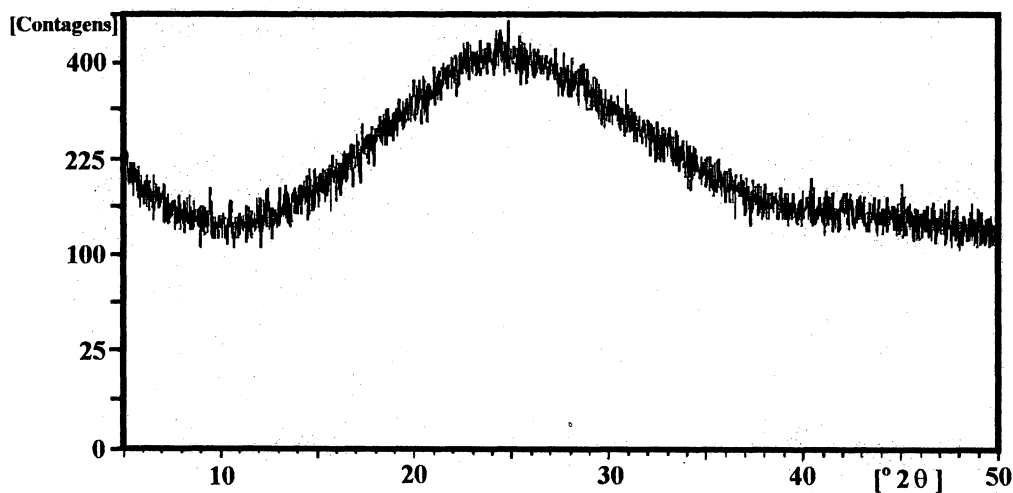


Figura 3.17. Difratograma de raios-x de um filme de PAN(DMF) depositado sobre vidro.

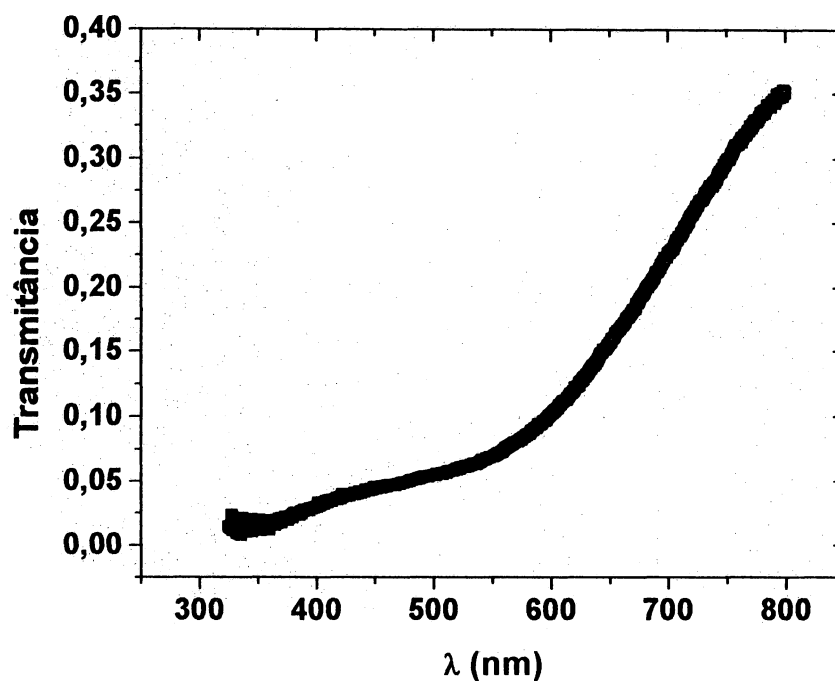


Figura 3.18. Gráfico de transmitância de um filme de PAN(DMF) com espessura 401 nm sobre vidro.

Filmes de PAN feitos por deposição simples a partir de soluções de DMF, NMP e DMSO apresentaram rachaduras. Nas Fig. 3.19a, b e c, mostra-se imagens produzidas por microscopia óptica de transmissão onde pode-se ver as rachaduras em filmes de PAN. A região branca no centro da Fig. 3.19a é devida a pedaços de filme que se soltaram durante o processo de secagem.

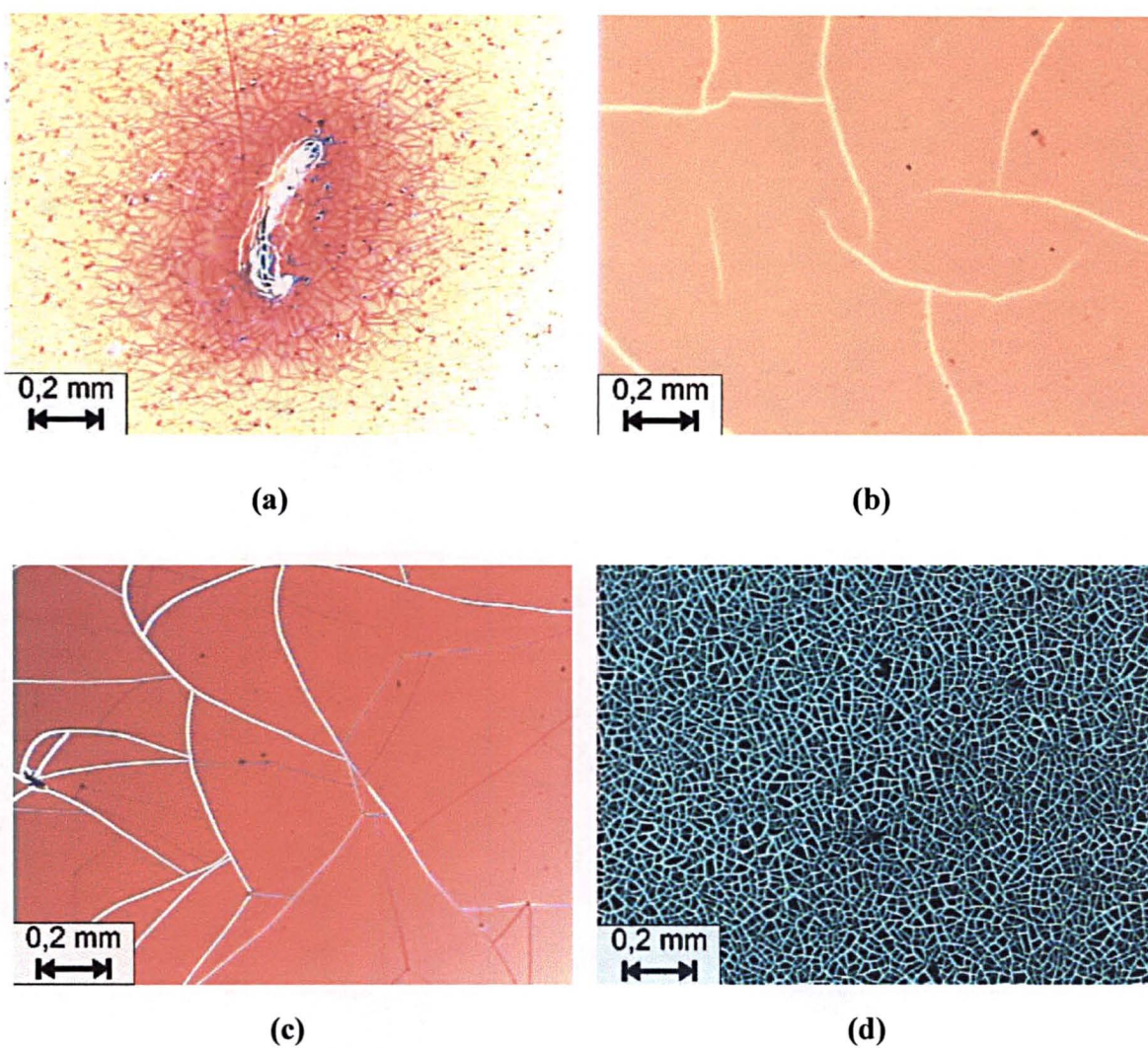


Figura 3.19. Imagens obtidas por microscopia óptica de transmissão de filmes de PAN feitos por deposição simples de 10 μ l de solução sobre vidro: (a) PAN(DMF), (b) PAN(NMP) e (c) PAN(DMSO). Em (d), PAN(DMF) sobre Au.

Os filmes foram feitos por deposição simples de 10 μl de solução sobre vidro. As rachaduras dos filmes depositados sobre contatos metálicos (Fig. 3.19c) faziam com que pedaços de filmes se soltassem durante o processo de secagem, inutilizando a amostra. Verificou-se que em filmes produzidos por deposição simples de soluções de PAN(DMF),

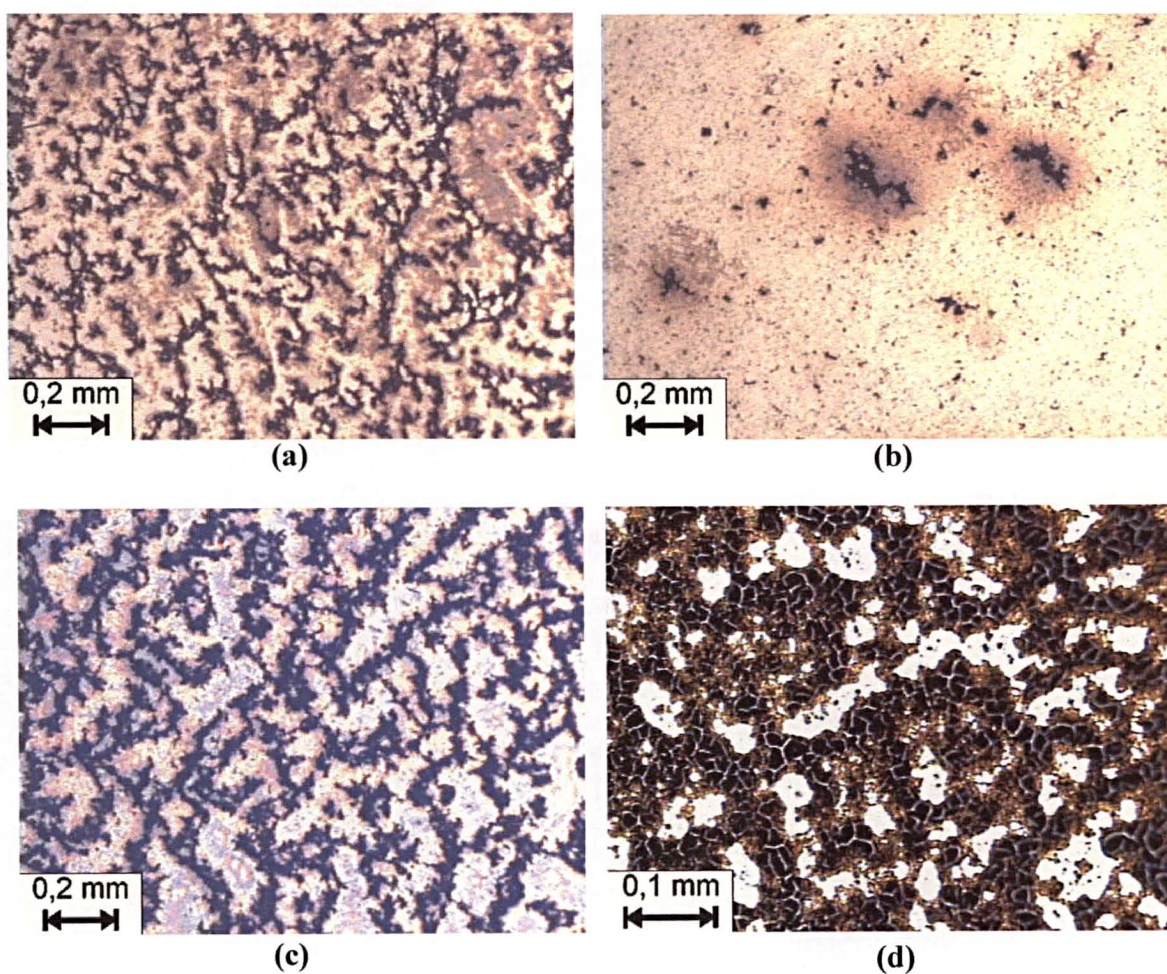


Figura 3.20. *Imagens obtidas por microscopia óptica de transmissão de filmes de blendas PAN:PMMA, por deposição simples de 10 μl de solução, sobre vidro com concentrações de 1:1, 1:2 e 2:1 respectivamente em (a), (b) e (c).*

Em (d), filme de PAA.

as rachaduras apareciam em regiões com espessuras acima de 400 nm tipicamente. Os filmes produzidos por centrifugação não apresentaram rachaduras, porém, a ocorrência de amostras em curto-circuito era maior. Filmes de blendas e PAN com adições de DSNa sobre vidro e mesmo sobre contatos metálicos não apresentaram rachaduras. Na Fig. 3.20a, b e c mostra-se filmes de PAN:PMMA feitos por deposição simples (10 μ l de solução) com concentrações de 1:1, 1:2 e 2:1 respectivamente. Nas concentrações de 1:1 e 2:1 observou-se uma separação de fase caracterizada pela formação de estruturas dendríticas. Na Fig. 3.20c mostra-se o filme de PAA por microscopia óptica de transmissão onde pode-se ver uma formação de uma estrutura tipo rede com rachaduras.

Os filmes poliméricos produzidos por deposição simples se mostraram muito rugosos, se comparados à rugosidade do substrato. Na Fig. 3.21 mostra-se os perfis sobrepostos obtidos de um filme de PAN(DMF) e um de PAN:PMMA(1:1). Na Tabela II apresenta-se uma lista de valores de rugosidades encontrados para diversos tipos de filmes. Os filmes foram preparados sobre uma lamínula de vidro por deposição simples de 10 μ l da respectiva solução, com exceção da amostra feita por centrifugação. Na Fig. 3.22 mostra-se uma imagem obtida através de microscopia de força atômica (AFM) de um filme de PAN(DMF) e na Fig. 3.23 de um filme de PAN:PMMA(1:1).

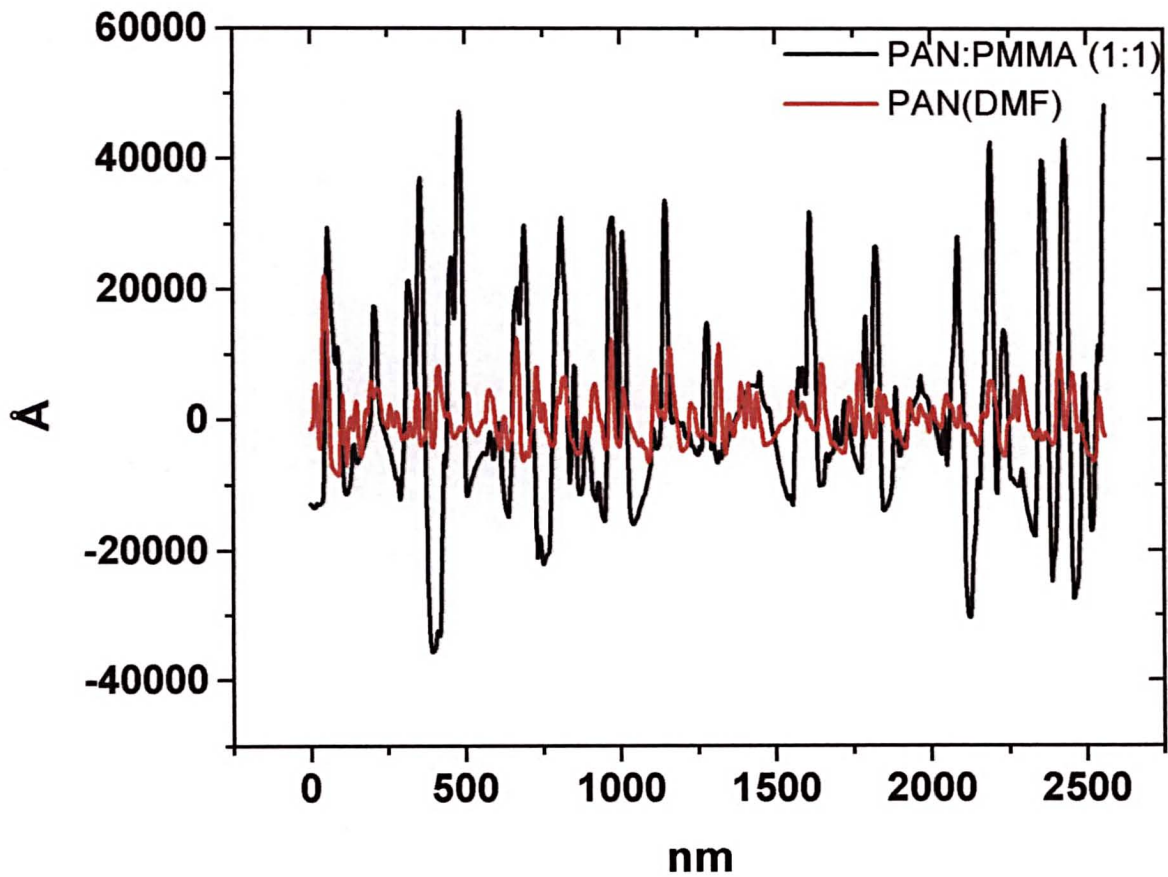


Figura 3.21. Sobreposição de um perfil obtido de um filme de PAN(DMF) (em vermelho) e um de PAN:PMMA(1:1)(preto) feitos por deposição simples (10 μ l) sobre vidro.

Tabela II. Valores de rugosidade medidos para diversos tipos de filmes.

<u>Amostra</u>	<u>Rugosidade (Å)</u>
Vidro	5,10
PAN(DMF)	323,21
PAN(NMP)	63,93
PAN(DMSO)	161,35
PAN(DMF) (centrifugação)	13,35
PAN:PMMA(1:1)	7.005,93
PAN:PMMA(2:1)	3.846,42
PAN:PMMA(1:2)	1.432,18
PAN(5% DSNa)	838,75
PAN(10% DSNa)	2.038,74
PAN(s/ DSNa)	367,39
PAA	1.894,57

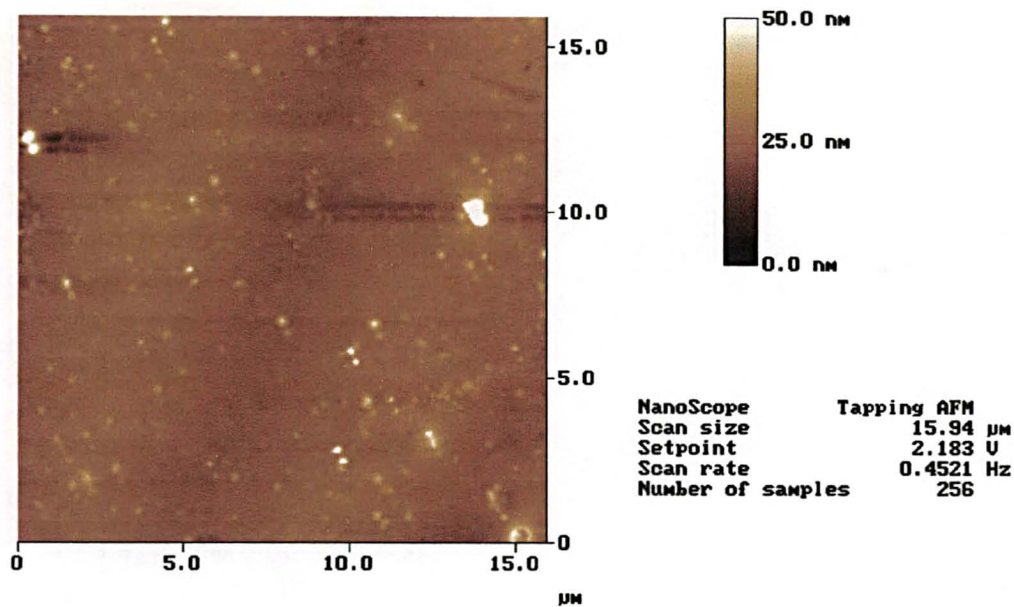


Figura 3.22. Imagem obtida por AFM de um filme de PAN (DMF) feito por deposição simples sobre vidro.

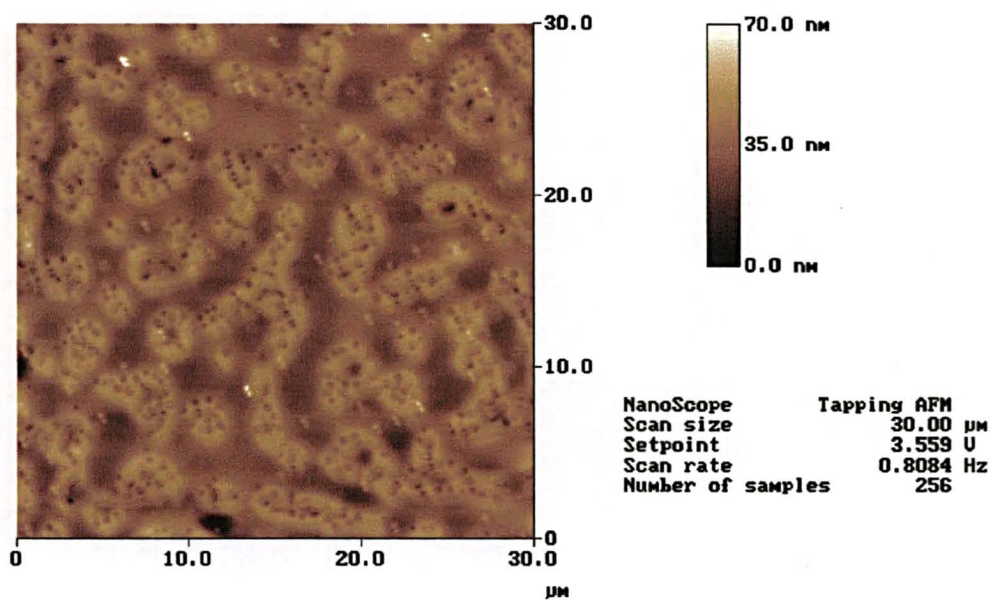


Figura 3.23. Imagem de um filme PAN:PMMA(1:1) feito por deposição simples sobre vidro, obtida por AFM.

Capítulo 4

Discussão

Neste capítulo serão discutidos os regimes de condução das amostras com e sem efeito de ruptura e o seu provável uso em dispositivos práticos. Serão discutidas a estabilidade e a reprodutibilidade das tensões de interesse e aspectos morfológicos dos filmes poliméricos.

4.1 Dispositivos com Efeito de Chaveamento.

As tensões de interesse em um gráfico $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Ag são mostradas na Fig. 4.1a. O sinal aplicado foi de 60 Vpp ($V_{Máx} = 30V$ e $V_{Min} = -30V$) e a espessura da amostra é de 588 ± 179 nm. O gráfico da Fig. 4.1b mostra a região compreendida entre 0 V e V_{crit+} , e em (c), em escala logarítmica (gráfico *log-log*). Para se obter uma informação a respeito do processo de condução, ajusta-se numericamente uma

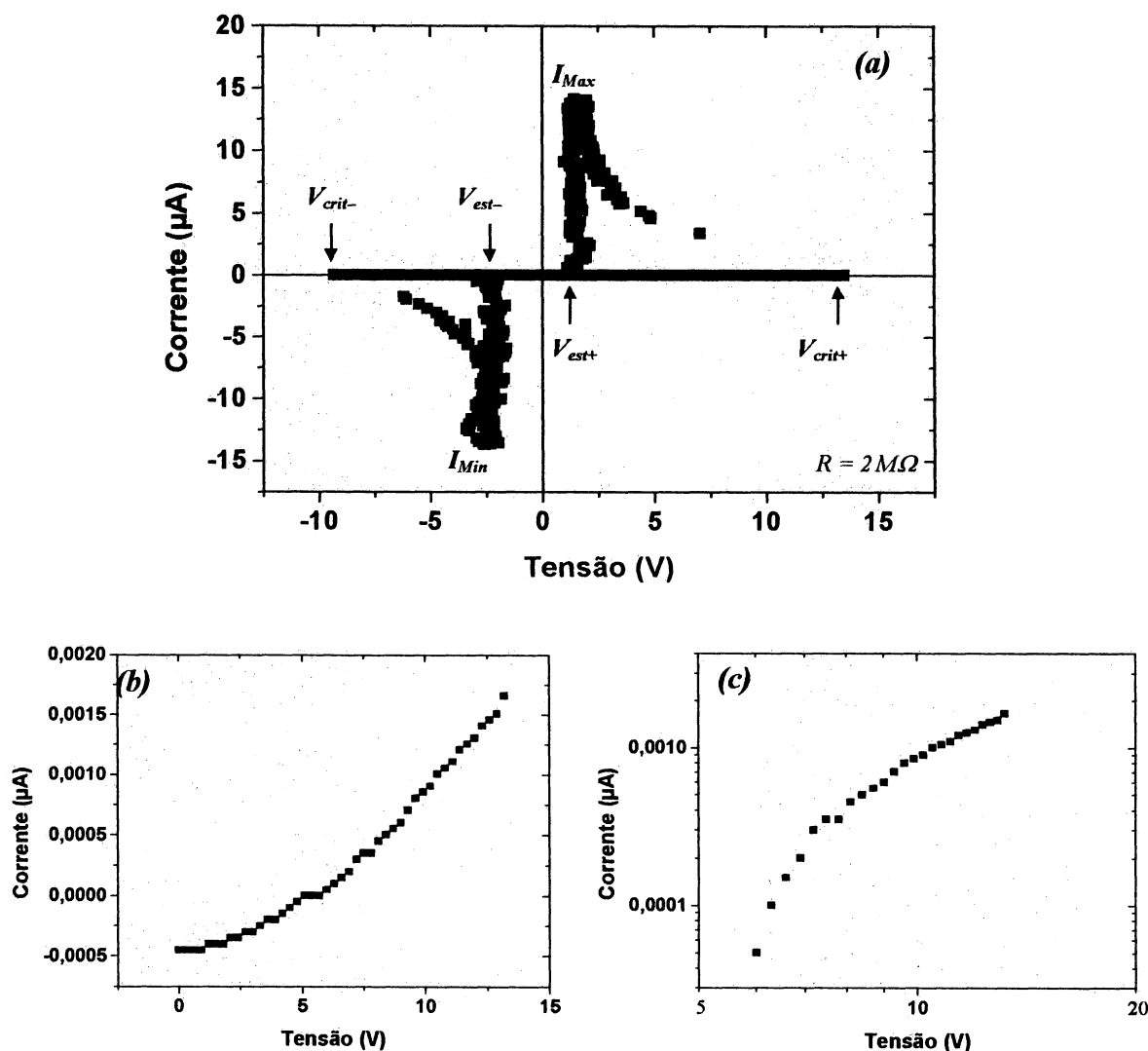


Figura 4.1. (a) Gráfico $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Ag mostrando suas tensões de interesse. (b) Gráfico $I \times V$ da região 0 V a V_{crit+} . (c) Gráfico log-log de (b) mostrando uma ausência de região linear impossibilitando conclusões sobre o processo de condução.

reta em uma região linear no gráfico *log-log*. Se a reta possuir um coeficiente angular $\alpha = 1$ (ou aproximado) temos uma região de condução ôhmica, $I \propto V$. Se o coeficiente for $\alpha \geq 2$ o processo de condução pode ser limitado por carga espacial. Porém o gráfico *log-log* na Fig. 4.1c não possui uma região linear. Na Fig. 4.2 mostra-se a região compreendida entre 0V e V_{crit-} . Também nesta região, não se observa uma região linear. Portanto, devido a não

ocorrência de regiões lineares em gráficos \log - \log para as regiões que antecedem a tensão crítica, não se pode afirmar nada conclusivo sobre o processo de condução.

Entretanto, a forma da curva $\log I(\log V)$ da Fig. 4.1c e Fig. 4.2b parece sugerir que o processo de transporte de cargas nessas condições é controlado conjuntamente pela barreira de potencial na interface e por efeitos de carga espacial^[59, 60].

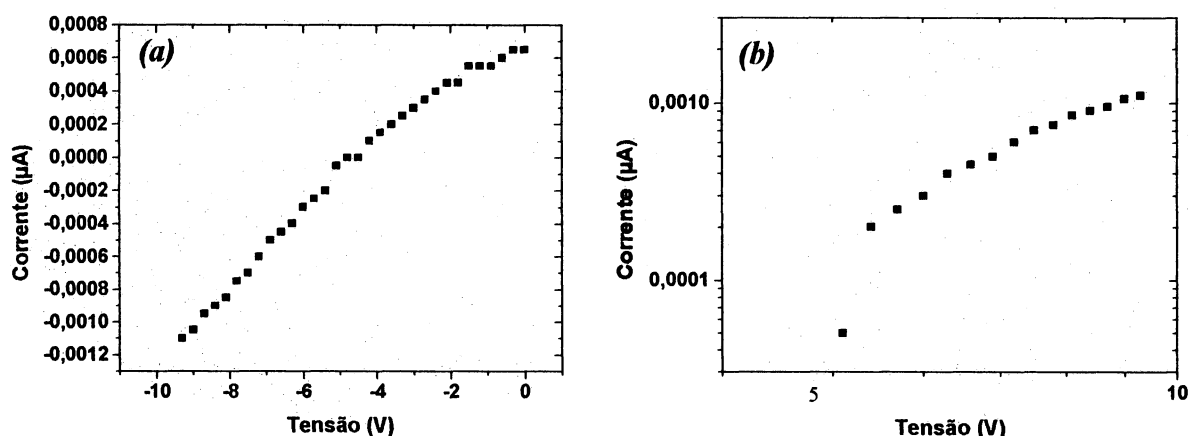


Figura 4.2. (a) Gráfico $I \times V$ (referente ao gráfico da Fig. 4.1a) da região 0 V à V_{crit-} e (b) gráfico \log - \log mostrando uma ausência de região linear.

Nas regiões compreendidas entre os pontos V_{crit+} e $I_{Máx}$, V_{crit-} e $I_{Mín}$, ocorre uma diminuição na tensão sobre a amostra enquanto a corrente do circuito aumenta (Fig.4.3a e b). Essa região é denominada como região de resistência negativa^[52] $\left(\frac{\partial V}{\partial I} < 0\right)$.

Na Fig. 4.4a mostra-se a região compreendida entre $I_{Máx}$ e V_{est+} , e em (b), a região entre $I_{Mín}$ e V_{est-} . Verifica-se um espalhamento nos pontos conforme a tensão decresce. No gráfico da Fig. 4.4a mostra-se uma variação de até 1,2 V nas tensões, e em (b), uma variação de 1,7 V. Devido a esse comportamento irregular na dependência $I \times V$ não se pode obter informações sobre o tipo de processo de condução nesse intervalo.

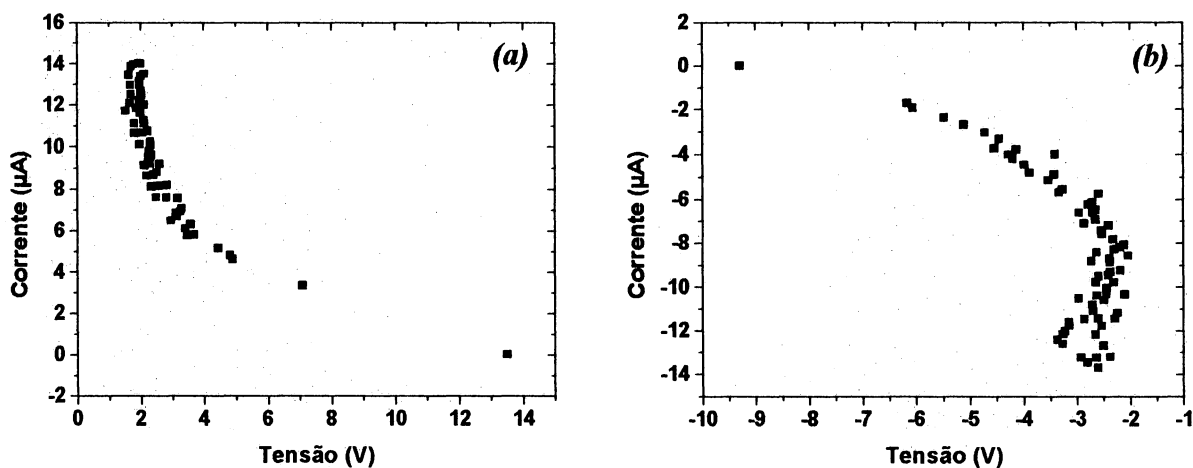


Figura 4.3. Comportamento $I \times V$ das regiões de resistência negativa correspondentes aos pontos: (a) V_{crit+} à $I_{Máx}$ e (b) V_{crit-} à I_{Min} .

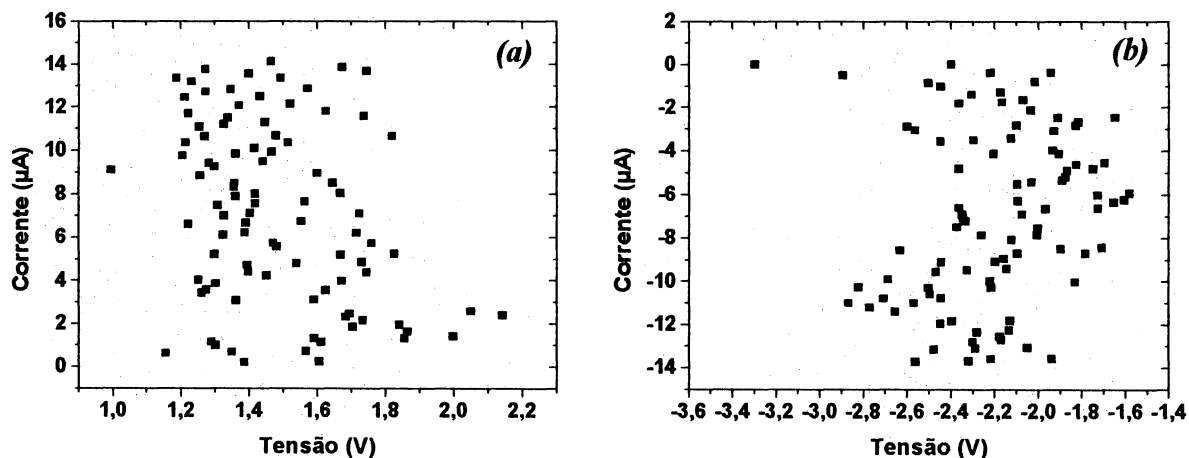


Figura 4.4. Dependência $I \times V$ das regiões definidas entre os pontos: (a) $I_{Máx}$ a V_{est+} e (b) I_{Min} a V_{est-} .

Para se estimar a resistência elétrica do dispositivo, recorre-se ao gráfico que relaciona a corrente com a tensão aplicada pela fonte ($I \times V_F$) (Fig. 4.5). Em (b) mostra-se o esquema elétrico de medida referente à Fig. 2.4, onde R é o valor do resistor, R_{PAN} a resistência da amostra e V_{AB} ($= V_F$) a tensão entre os pontos A e B. Ajustando-se numericamente uma reta na região entre os pontos $V_{(Máx/Min)}$ e $V_{(est+/-)}$ obtém-se o coeficiente angular da reta. Assim, a resistência do sistema “amostra+resistor” (R_{AB}) será o inverso do coeficiente angular α da reta ajustada. Pode-se então determinar a resistência no dispositivo através da relação $R_{PAN} = R_{AB} - R$. O valor usado para o resistor é $R = 1.989.700 \Omega$. Embora o sistema não seja ôhmico, também será atribuída uma “resistência” $R_{AB}^* = V/I$ nos

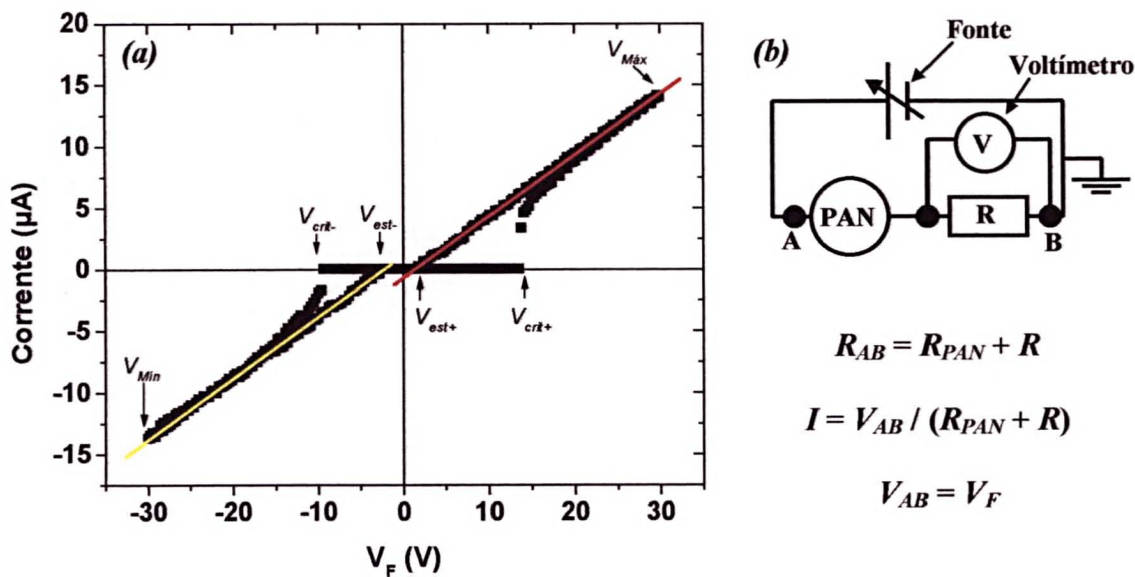


Figura 4.5. (a) Comportamento $I \times V_F$ da amostra referente à Fig. 4.1a. A linha vermelha é um ajuste numérico linear na região compreendida entre os pontos $I_{Máx}$ e V_{est+} . O coeficiente angular encontrado é $\alpha = 5,0688 \times 10^7$. O ajuste na região entre os pontos V_{Min} e V_{est-} (linha amarela) forneceu um $\alpha = 4,9800 \times 10^7$. (b) Esquema elétrico referente à Fig. 2.4, e a relação entre as tensões, resistências e corrente.

pontos onde se queira uma estimativa do valor da resistência. O valor de R_{AB} determinado a partir do ajuste da reta na região $V_{Máx}$ a V_{est+} (linha vermelha, Fig. 4.5a) é $R_{AB} = 1.972.853 \Omega$, conseqüentemente $R_{PAN} = -16.846 \Omega$. Na região compreendida entre V_{Min} e V_{est-} encontra-se $R_{AB} = 2.008.032 \Omega$ e $R_{PAN} = 18.332 \Omega$. O valor negativo encontrado na região $V_{Máx} \rightarrow V_{est+}$ deve-se ao fato de que a condução nessa região é muito irregular. O ajuste de uma reta nessa região, na determinação de R_{PAN} , corresponde a um ajuste na região $I_{Máx} \rightarrow V_{est+}$ no gráfico $I \times V$ mostrado na Fig. 4.4a. Assim, devido ao espalhamento dos pontos, o erro no ajuste é muito grande, podendo-se gerar um coeficiente angular negativo. Em V_{crit+} encontra-se um valor $R_{AB}^* = 4.263.642.854 \Omega$ e $R_{PAN}^* = 4.261.653.155 \Omega$. Em $V_{Máx}$, $R_{AB}^* = 2.131.867 \Omega$ e $R_{PAN}^* = 142.167 \Omega$. Para V_{crit-} , $R_{AB}^* = 8.411.004.513 \Omega$ e $R_{PAN}^* = 8.409.014813 \Omega$. Em V_{min} , $R_{AB}^* = 2.175.463 \Omega$ e $R_{PAN}^* = 185.763 \Omega$. Nas zonas que antecedem a ruptura o processo é basicamente controlado pelo dispositivo, já que R está três ordens de grandeza abaixo da resistência estimada para o dispositivo (R_{PAN}^*) no ponto de ruptura. Deve-se notar que a resistência R_{PAN}^* , nas regiões que antecedem a ruptura, se encontra na faixa de valores $R_{PAN}^* > V_{crit\pm}/I$. Nas regiões após a ruptura o processo é basicamente controlado pelo resistor, já que a resistência estimada R_{PAN}^* do dispositivo está uma ordem de grandeza menor que o valor do resistor R .

Os dispositivos feitos com blendas apresentaram valores de resistência em média maiores que os feitos com PAN puro. Fez-se o mesmo procedimento de estimativa das resistências para uma amostra Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag feita por deposição simples ($d = 571 \pm 124$ nm) com um sinal aplicado de $200 V_{pp}$. O valor estimado da resistência encontrado no ponto V_{crit+} foi $R_{PAN}^* = 85.261.168 \Omega$. Na região compreendida entre os pontos $V_{Máx}$ e V_{est+} encontrou-se $R_{PAN} = 344.415 \Omega$. Em V_{crit-} encontrou-se, $R_{PAN}^* =$

$9,00 \times 10^{11} \Omega$ e no intervalo V_{Min} à V_{est} tem-se, $R_{PAN} = 471.881 \Omega$. Nos pontos $V_{Máx}$ e V_{min} obteve-se $R_{PAN}^* = 2.497.821 \Omega$ e $R_{PAN}^* = 2.657.878 \Omega$, respectivamente. Percebe-se que a amostra com blenda apresentou uma resistência estimada maior (em média uma ordem de grandeza) que as amostras com PAN puro. Como foi mostrado na Fig. 3.20 os filmes feitos com blendas apresentaram uma separação de fase. Como a mistura entre PAN e PMMA é apenas física, o processo de condução provavelmente ocorre através dos aglomerados de PAN. Assim a corrente atravessa uma área efetiva menor (interface entre o PAN e o contato), além do caminho efetivo percorrido pelos portadores para atravessar a amostra ser maior (problema de percolação), conseqüentemente aumentando a resistência do dispositivo.

As regiões que antecedem as tensões críticas apresentaram valores (em módulo) de correntes muito baixas ($\sim 10^{-10}$ A). Isto significa que as tensões lidas sobre o resistor (V_R) eram muito baixas e estavam sujeitas a flutuações devido à precisão do equipamento disponível. Em um teste experimental, desconectou-se a amostra e realizou-se um ciclo de medida. O resistor em série foi de $2 \text{ M}\Omega$ e a flutuação, em módulo, na corrente chegava à ordem de 10^{-10} A, independentemente de $V_{Máx}$. Deve-se observar que o processo de condução irregular mostrado na Fig. 4.4 não é devido ao equipamento, mas sim oriundo da amostra.

Os dispositivos de chaveamento não apresentaram efeito de memória permanente para o estado ligado. Também não se observou nenhuma alteração nos contatos metálicos mesmo após múltiplos chaveamentos. Esses aspectos sugerem que o processo de chaveamento não se dá pelo aparecimento de pontes metálicas, ou filamentos metálicos, entre os contatos (seção 1.5).

O efeito de chaveamento observado é similar ao efeito de chaveamento de um dispositivo diac. O gráfico da Fig. 4.6 mostra o comportamento $I \times V$ de um dispositivo diac

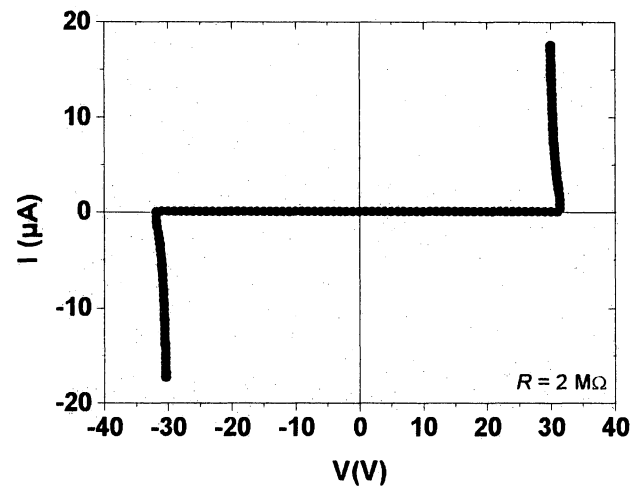


Figura 4.6. Comportamento $I \times V$ de um dispositivo comercial de ruptura bilateral, diac. O dispositivo foi submetido a um sinal de 130 V_{pp} .

comercial com uma tensão de ruptura de 30 V. O dispositivo foi submetido a um sinal de 130 V_{pp} de um ciclo. A diferença entre o comportamento do diac em relação aos dispositivos de ruptura deste trabalho é a falta da região compreendida entre $I_{Máx/Min}$ e $V_{est\pm}$, no caso do diac. O esquema mostrado no gráfico da Fig. 4.7 ilustra uma possível aplicação para o dispositivo de ruptura com PAN.

Suponha-se que um circuito qualquer necessite ser protegido de um excesso de corrente, ou seja, existe uma tensão sobre o circuito (V_{12}) que pode danificá-lo. Conecta-se então um dispositivo de ruptura de PAN em paralelo com o circuito. O dispositivo deve ter uma tensão de ruptura (V_{crit}) ajustada ao valor da tensão máxima suportada pelo circuito. A resistência no estado ligado do dispositivo de PAN, deve ser menor que a resistência do

circuito. Enquanto a tensão sobre o circuito não alcançar seu valor destrutivo, o dispositivo de ruptura permanecerá em seu estado desligado ($V_{12} < V_{crit}$). Uma vez que a tensão destrutiva tenha sido alcançada ($V_{12} \geq V_{crit}$) o dispositivo entra em seu estado ligado. Nessa

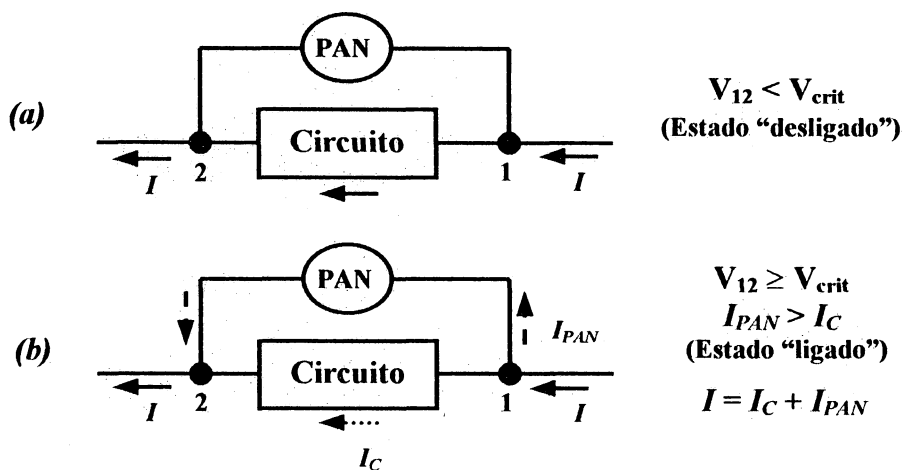


Figura 4.7. Um circuito qualquer (retângulo) conectado em paralelo com um dispositivo de ruptura de PAN (círculo). O circuito tem que ser protegido de uma sobrecarga de corrente para evitar danos. A tensão V_{crit} do dispositivo PAN é ajustada no valor da tensão correspondente a sobrecarga sobre o circuito. (a) O circuito não se encontra em sobrecarga, $V_{12} < V_{crit}$. (b) Condição de sobrecarga, $V_{12} \geq V_{crit}$, o dispositivo PAN chaveia e desvia uma parcela da corrente (I_{PAN}) protegendo o circuito da sobrecarga.

condição a queda na resistência no dispositivo desviará uma parcela da corrente (I_{PAN}) que passa sobre o circuito. Para que o estado desligado do dispositivo seja novamente alcançado, a corrente I deverá diminuir até que $V_{12} < V_{est}$. Quanto menor a razão entre a resistência do dispositivo PAN, no estado ligado, e a resistência do circuito, maior será a eficácia da proteção.

Outra provável aplicação do efeito de ruptura em dispositivos com PAN, é a memória eletrônica. Pode-se atribuir ao estado desligado do dispositivo PAN, o estado lógico 0, e ao estado ligado, o estado lógico 1. Na Fig. 4.8(a) mostra-se um circuito que pode ser usado como memória eletrônica. O sistema de escrita aplica uma tensão (V) ao circuito de acordo com o estado lógico que se queira memorizar. Na Fig. 4.8(b), mostra-se um esboço do gráfico que relaciona a corrente I com a tensão aplicada V . No circuito, o estado lógico 0 corresponde a uma corrente I_0 muito baixa (≈ 0 A). Analogamente, o estado 1 corresponde a uma corrente I_1 mais alta. O estado lógico do circuito pode ser lido através

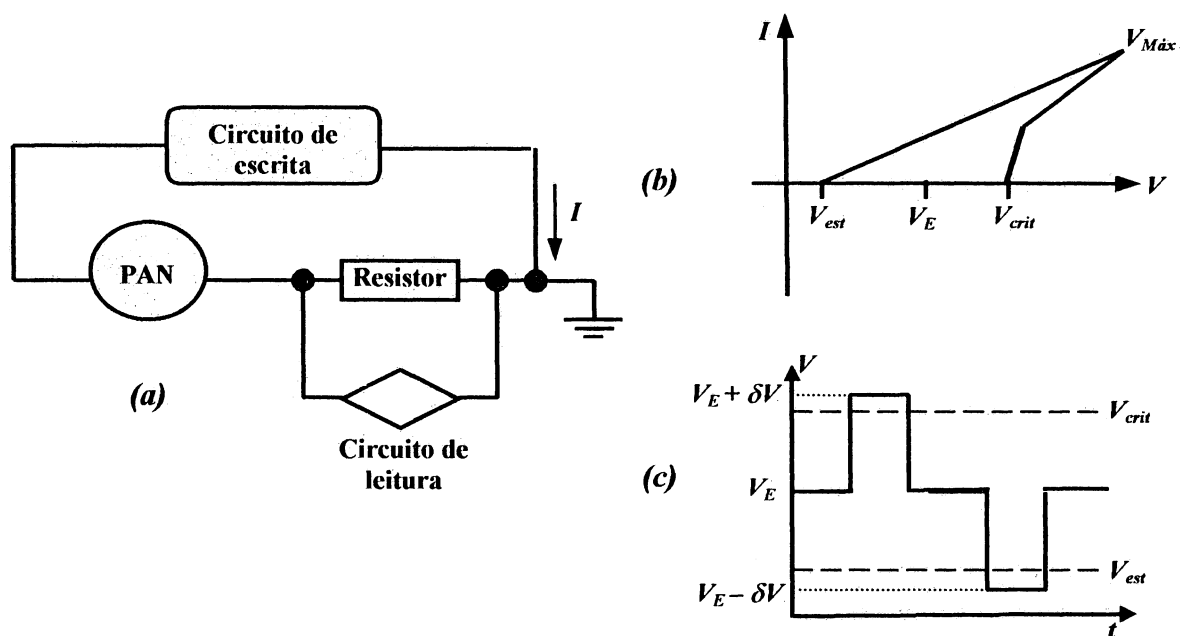


Figura 4.8. (a) Circuito sugerido para a montagem de uma memória eletrônica com o uso de um dispositivo de ruptura feito com PAN. (b) Esboço de um gráfico que relaciona a corrente I com a tensão aplicada. V_E é uma tensão de espera tal que $V_{est} > V_E > V_{crit}$. (c) Os três valores da tensão (V) do pulso que o sistema de escrita aplica ao circuito, sendo que $V_E - \delta V$ leva o sistema ao estado lógico 0 ($I = I_0 \sim 0$ A) e $V_E + \delta V$ leva o sistema ao estado lógico 1 ($I > I_0$).

de um circuito que mede a tensão (e consequentemente I) em cima do resistor. No intervalo de tensões entre V_{est} e V_{crit} pode-se ter dois estados diferentes de corrente (I). Para um estado de corrente I_0 , sabe-se que a tensão aplicada é remanescente de valores menores que V_{est} . No caso de uma corrente $I > I_0$, sabe-se que a tensão aplicada remanesceu de valores $V > V_{crit}$. Assim, faz-se o sistema de escrita fornecer ao circuito uma tensão fixa de “espera” (V_E) com um valor contido no intervalo $V_{est} < V_E < V_{crit}$ (Fig. 4.8b). Essa tensão seria mantida enquanto não se deseje mudar o estado do circuito. Pode-se comandar o sistema de escrita a promover um acréscimo δV na tensão aplicada V (Fig. 4.8c). O acréscimo seria tal que $V = V_E + \delta V > V_{crit}$. Assim, o dispositivo PAN chavearia durante a aplicação dessa tensão, caracterizando o estado lógico 1. Ao terminar a aplicação do acréscimo δV , a tensão V retornaria ao seu valor de espera V_E e o estado lógico 1 seria preservado. O sistema de escrita também poderia ser comandado a aplicar um decréscimo δV na tensão V . O decréscimo seria tal que $V = V_E - \delta V < V_{est}$. Desse modo, o dispositivo PAN entraria em seu estado desligado, portanto levando o circuito a um estado 0. Ao terminar a aplicação do decréscimo δV , a tensão V retornaria ao seu valor de espera V_E e o estado lógico 0 seria preservado.

4.2 Dispositivos sem Chaveamento.

Na Fig. 4.9 mostra-se o comportamento $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Al feita por deposição por centrifugação ($d = 98,9 \pm 0,3$ nm). Foram aplicados dois ciclos de um sinal de 20 Vpp com um resistor em série de 10 M Ω . Inicialmente, o contato de ouro recebeu a polaridade positiva. Na Fig. 4.9a verifica-se uma forte injeção de cargas na

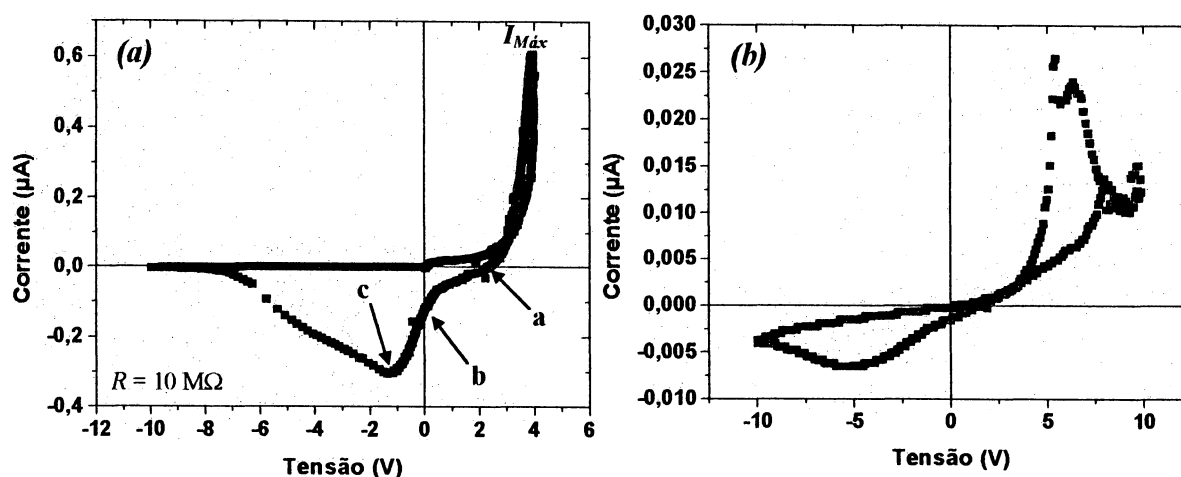


Figura 4.9. Comportamento $I \times V$ de uma amostra $Au/PAN(DMF)Al$ submetida a dois ciclos consecutivos de medidas: (a) 1º ciclo e (b) 2º ciclo.

região que começa em 0 V e vai até $I_{Máx}$. Conforme a tensão decresce, a curva cruza com o eixo das tensões no ponto 2,4V (a), indicando um acúmulo de cargas na amostra. Na região entre os pontos a e b temos uma tensão sobre a amostra maior que a aplicada externamente ao circuito. A carga acumulada pode ser calculada através da integral $Q = \int_a^b I dt$ em um gráfico $I \times t$ (Fig4.10). O valor do módulo da integral Q calculado a partir do gráfico $I \times t$ foi de $3,4 \times 10^{-7}$ Coulombs. Levando em consideração a área do contato (1 mm^2) e a espessura do filme, tem-se uma densidade de carga $\rho_c = 3,44 \times 10^{-3} \text{ C/mm}^3$. A capacitância de um capacitor de placas paralelas é dada por $C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon A}{d}$. Onde A é a área do contato (1 mm^2), ϵ é a constante dielétrica (valor assumido $\epsilon = 3\epsilon_0 = 2,65 \times 10^{-11} \text{ V/m}^2$) e d é a espessura. Estimando a carga das placas da amostra considerando-a um capacitor de placas paralelas obtemos $Q = 1,07 \times 10^{-9} \text{ C}$, no ponto onde $V = 4\text{V}$ ($I_{Máx}$). Assim, verifica-se que a carga aprisionada na amostra é duas ordens de grandeza maior que a carga acumulada se ela fosse

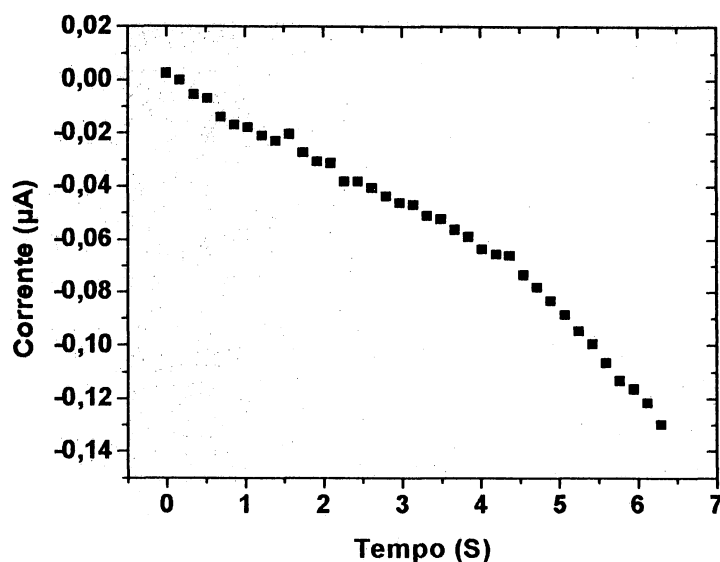


Figura 4.10. Gráfico que relaciona a corrente com o tempo, correspondente à região compreendida entre os pontos “a” e “b” no gráfico da Fig. 4.9a.

considerada um capacitor carregado. Essa capacidade de armazenamento de carga tem sido explorada em dispositivos orgânicos de armazenamento de energia também chamados de supercapacitores^[61, 62, 63, 64, 65].

Atribuindo um valor de densidade característica aos polímeros de $\rho \approx 1\text{g/cm}^3$ ^[66], obtém-se uma carga específica de $q = 3,4\text{ C/g}$. Esse valor estimado está dentro da faixa encontrada em supercapacitores orgânicos para a mesma faixa de tensões^[64]. Sabendo-se que a massa atômica do mero apresentado na Fig. 1.6 (pág. 12) na forma oxidada ($x = 0$ e $y = 1$) é $311,22\text{ g/mol}$, pode-se calcular a razão carga/mero, obtendo-se $1,8 \times 10^{-21}\text{ C/mero}$. Isso significa que para cada aproximadamente 89 meros houve uma unidade elementar de carga ($1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$) acumulada.

Quando a curva atinge o ponto c (1,35 V), ocorre um rápido decréscimo na corrente. O gráfico da Fig. 4.9b mostra que o ciclo seguinte modificou seu aspecto e a amostra

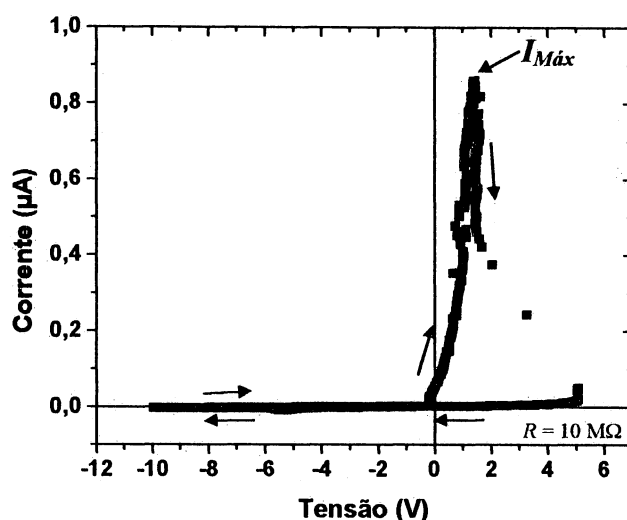


Figura 4.11. Comportamento $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Al feita por deposição por centrifugação ($d = 82 \pm 32$ nm), onde inicialmente o contato de Al foi polarizado positivamente. O sinal externo foi de 10 Vpp.

tornou-se mais resistiva, indicando que ocorreu um processo de degradação no primeiro ciclo. Testou-se uma amostra feita também por centrifugação ($d = 82 \pm 32$ nm) e realizou-se as medidas para o contato de Al positivamente polarizado (Fig. 4.11). O sinal aplicado foi de 20 Vpp e o resistor em série de 10 MΩ. A amostra inicialmente apresenta uma tensão de -0,2 V seguindo-se uma forte injeção de cargas até $I_{Máx}$, a partir daí, a amostra ficou altamente resistiva. No ciclo seguinte, o valor $I_{Máx}$ estava a duas ordens de grandeza menor em relação à $I_{Máx}$ do primeiro ciclo. Assim, essa diferença grande entre as correntes nos dois ciclos, indica um processo de degradação que ocorre quando o contato de Al é positivamente polarizado. Logo, caso se tenha interesse em utilizar esse dispositivo como supercapacitor, ele deverá ser utilizado com o contato de Au positivamente polarizado. Na Fig. 4.12a mostra-se a dependência $I \times V$ [em (b) em escala logarítmica] da região inicial até

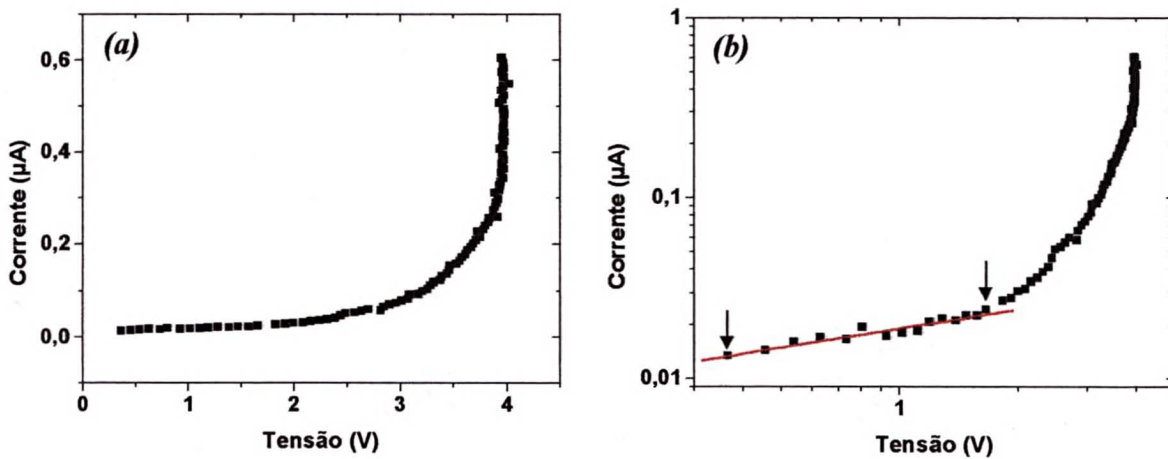


Figura 4.12. (a) Região entre o ponto inicial e $I_{Máx}$ referente ao primeiro ciclo do gráfico da Fig. 4.9(a). (b) O mesmo gráfico em escala logarítmica. A linha vermelha é uma reta ajustada numericamente em uma região aproximadamente linear (intervalo marcado com as setas). O coeficiente angular da reta é $\alpha = 0,35$.

o ponto $I_{Máx}$ referente ao gráfico da Fig. 4.9a. Em uma região aproximadamente linear (intervalo marcado pelas setas na Fig. 4.12b), ajustou-se numericamente uma reta (linha vermelha). O coeficiente angular dessa reta ajustada é de 0,35. Portanto, nessa região, apesar do espalhamento dos pontos, o processo de condução não parece ser ôhmico e nem limitado por carga espacial. Nenhuma outra região do gráfico *log-log* é adequada para um ajuste linear. Na Fig. 4.13 mostra-se a dependência da corrente em relação à tensão onde descontou-se o potencial intrínseco. A tensão intrínseca (V_i) pode ser determinada pela diferença das funções trabalho dos metais dos eletrodos, $V_i = \phi_{Au} - \phi_{Al}$. Como $\phi_{Au} = 4,8$ eV e $\phi_{Al} = 4,28$ eV temos $V_i = 0,52$ V. Assim, as tensões nos gráficos da Fig. 4.13 são $V' = V - V_i$. Pode-se ver pela Fig. 4.13b que existe uma região linear (demarcada pelas setas) para os valores mais altos de tensão. O ajuste numérico de uma reta (linha vermelha) revela um coeficiente angular $\alpha = 4,07$. Esse valor de coeficiente sugere a ocorrência de um processo

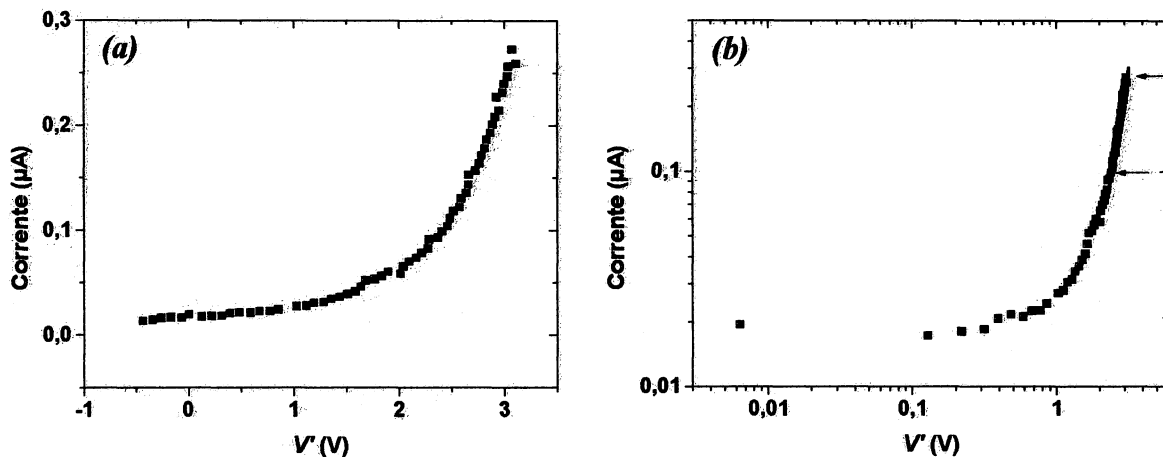


Figura 4.13. Dependência da corrente com a tensão na amostra (V) descontando-se o potencial intrínseco (V_i), $V' = V - V_i$. (b) Gráfico log-log referente ao gráfico em (a), o ajuste numérico da região reta mostra um coeficiente angular $\alpha = 4,07$.

de condução por corrente limitada por carga espacial. Como o processo de injeção de cargas é intenso, não importando qual dos contatos esteja polarizado positivamente, pode-se descartar a ocorrência de barreira Schottky. Pelo mesmo motivo pode-se descartar a preponderância da interface como determinante do processo de transporte, ou seja, o processo não é limitado por injeção. Esse processo intenso de condução não se encaixou em modelos de injeção de corrente por tunelamento através das barreiras de potencial nas interfaces metal/polímero, o que é consistente com o discutido acima.

Para discutir o comportamento mostrado na Fig. 3.4b, mostra-se na Fig. 4.14 o gráfico $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Al. A amostra foi feita por deposição simples ($d = 946 \pm 63$ nm) submetida a um sinal de externo de 40 Vpp com um resistor em série de 10 M Ω . Quando a amostra foi conectada ao sistema de medida, registrou-se uma tensão em seus contatos de 0,06 V antes que o sinal fosse aplicado. Quando da aplicação do sinal, ocorreu uma forte injeção de cargas até o ponto $I_{Máx}$ ($V = 4,7$ V). Na região compreendida

entre os pontos $I_{Máx}$ e $V_F = V_{Máx}$, ocorreu um aprisionamento de cargas, assim, a corrente

decrecia conforme a tensão na amostra aumentava $\left(\frac{\partial V}{\partial I} < 0\right)$.

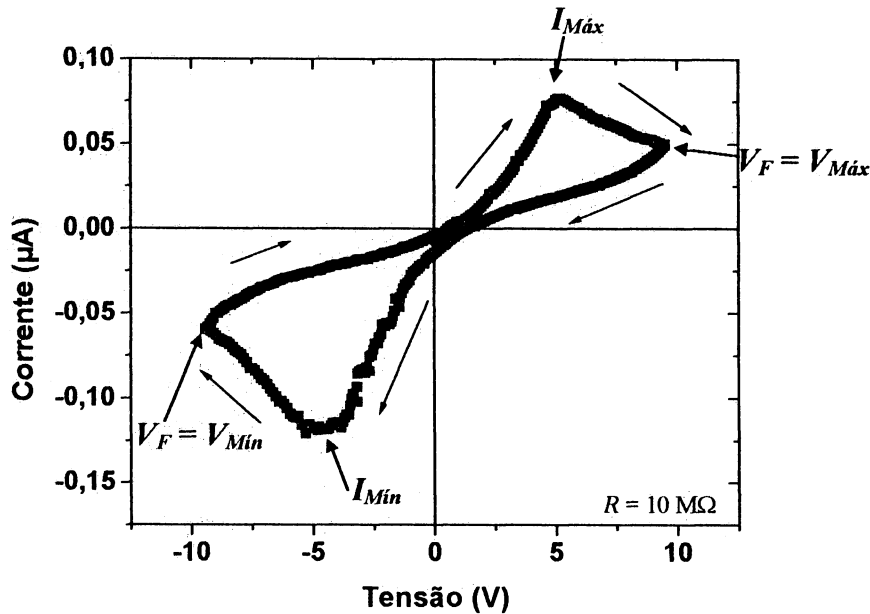


Figura 4.14. Dependência $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Al feita por deposição simples ($d = 946 \pm 63 \text{ nm}$) submetida a um sinal de 40 Vpp.

O mesmo ocorre para o terceiro quadrante do gráfico, onde o contato de Al está positivamente carregado. O valor de V encontrado em $I_{Mín}$ foi de $-4,4 \text{ V}$. Nos gráficos da Fig.4.15 mostra-se o comportamento $I \times V$ da região inicial até $I_{Máx}$ em escala logarítmica (a) e linear (b). Na Fig. 4.15a ajustou-se numericamente uma reta em uma região aproximadamente linear, obtendo um coeficiente $\alpha = 1,97$. Assim, nessa região, a corrente é proporcional ao quadrado da tensão, ou seja, corrente limitada por carga espacial.

Ajustando-se a expressão para a corrente limitada por carga espacial $I = \frac{8 A \epsilon \mu_{ef} V^2}{9 d^3}$ na

região onde $I \propto V^2$ no gráfico em escala linear, obtemos μ_{ef} . Assim, obtém-se $\mu_{ef} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Esse valor se encontra dentro da mesma ordem de grandeza para

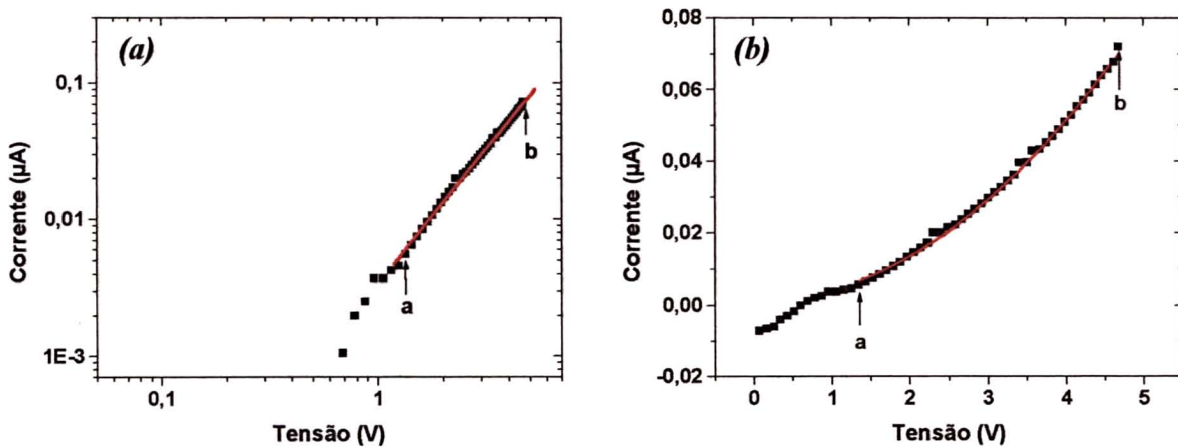


Figura 4.15. (a) Dependência $I \times V$ da região inicial até o ponto que corresponde a $I_{Máx}$ do gráfico da Fig. 4.14. Na região linear (segmento a-b), é ajustada uma reta (vermelha). (b) Gráfico em escala linear da mesma região inicial. A linha vermelha é a equação da corrente limitada por carga espacial ajustada numericamente à região correspondente ao segmento a-b em (a).

mobilidades de buracos encontradas, por exemplo, em dispositivos feitos com co-polímeros em bloco alternado^[16, 17, 18] ou com poli(dialkoxy-p-fenileno-vinileno)^[14]. No caso do contato de Al polarizado positivamente, não se encontrou uma região linear no gráfico *log-log* adequada a um ajuste numérico. Observa-se que o valor da corrente máxima para essa polaridade é maior.

Para testar a reprodutibilidade do comportamento, submeteu-se uma amostra a cinco ciclos de medidas com 60 Vpp. A amostra foi preparada por deposição simples ($d = 758 \pm 122 \text{ nm}$) e o resistor em série foi de 10 MΩ. As medidas foram realizadas com a amostra exposta ao ar. Percebe-se pelos gráficos da Fig. 4.16 que após o primeiro ciclo, ocorre uma

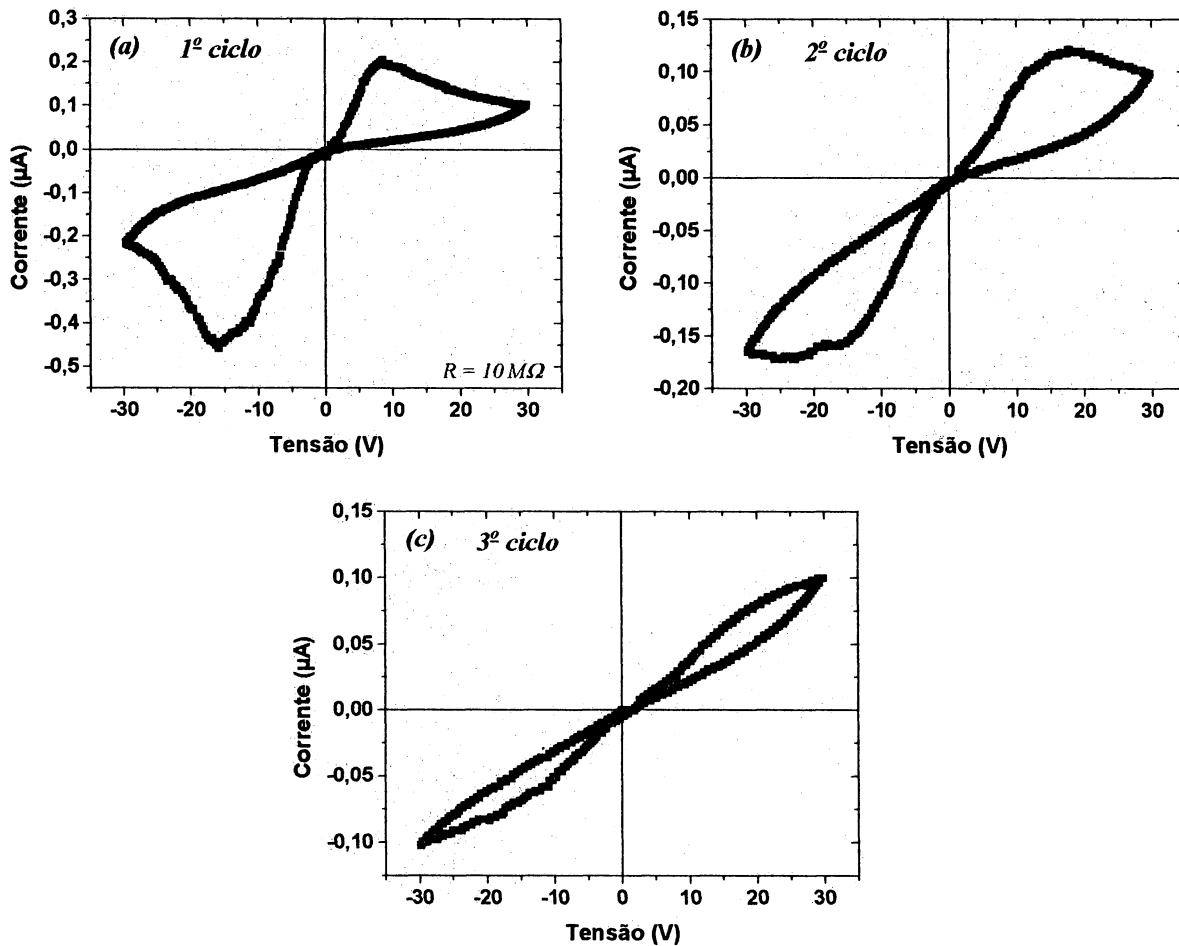


Figura 4.16. Gráficos $I \times V$ de uma amostra Au/PAN(DMF)/Al (deposição simples, $d = 758 \pm 121$ nm.) que foi submetida a cinco ciclos de medidas de 60 Vpp. Em (a) o primeiro ciclo, (b) o segundo e (c) o quinto.

queda nos valores da corrente no segundo ciclo. Nos ciclos seguintes, os valores de corrente permanecem dentro da mesma faixa que no caso do segundo ciclo. Também nota-se que o efeito de aprisionamento de cargas diminui e a região de resistência negativa desaparece. No quinto ciclo, o sistema apresenta uma tendência para comportamento ôhmico.

O comportamento mostrado na Fig. 4.16 é o predominante em amostras Au/PAN(DMF)/Al feitas por deposição simples. Porém, o comportamento predominante em amostras feitas por deposição por centrifugação é o mostrado na Fig. 4.9. A confecção das amostras por centrifugação requeria maiores cuidados na evaporação do Al por cima do filme polimérico. As amostras tinham maiores chances de sucesso (não entrar em curto-circuito) com filmes de Al relativamente mais finos ($d \sim 16$ nm). Isso indica um processo de difusão do Al para dentro do polímero, quanto maior a quantidade de metal depositado maior é a difusão. A baixa espessura dos contatos de alumínio pode ser um fator na degradação observada nas amostras devido a passagem da corrente elétrica. Porém, a degradação só ocorre para a polarização positiva do alumínio. Isso indica que mais algum processo ocorre juntamente com a degradação pela passagem de corrente. As amostras feitas por deposição simples entravam em curto-circuito com menos frequência. Então não foi necessário o mesmo cuidado na evaporação do alumínio para a formação do contato. Assim, a espessura dos contatos era maior ($d \sim 25$ nm), diminuindo as chances de degradação pela passagem de corrente. Essa afirmação está de acordo com os gráficos mostrados na Fig. 4.16. Para o segundo ciclo em diante os valores da corrente se estabilizam, o que não aconteceria se os contatos estivessem em processo de degradação pela passagem da corrente.

4.3 Estabilidade e Reprodutibilidade.

Observa-se dos gráficos das Figs. 3.6 a 3.9 que as tensões de interesse das amostras Au/PAN(DMF)/Ag não apresentaram uma correlação definida com a espessura. O mesmo ocorre para as amostras Au/PAN:PMMA(1:1)/Ag das Figs. 3.10 à 3.13.

Os gráficos da Fig. 4.17 mostram a relação entre a razão percentual (r) entre $V_{est(+/-)}$ e $V_{crit(+/-)}$ ($V_{est(+/-)} = r(\%)V_{crit(+/-)}$) em função de V_{crit+} e V_{crit-} . Os gráficos mostram que as tensões de estabilização se mantêm, para a maioria dos casos, abaixo de 70% do valor das tensões críticas correspondentes.

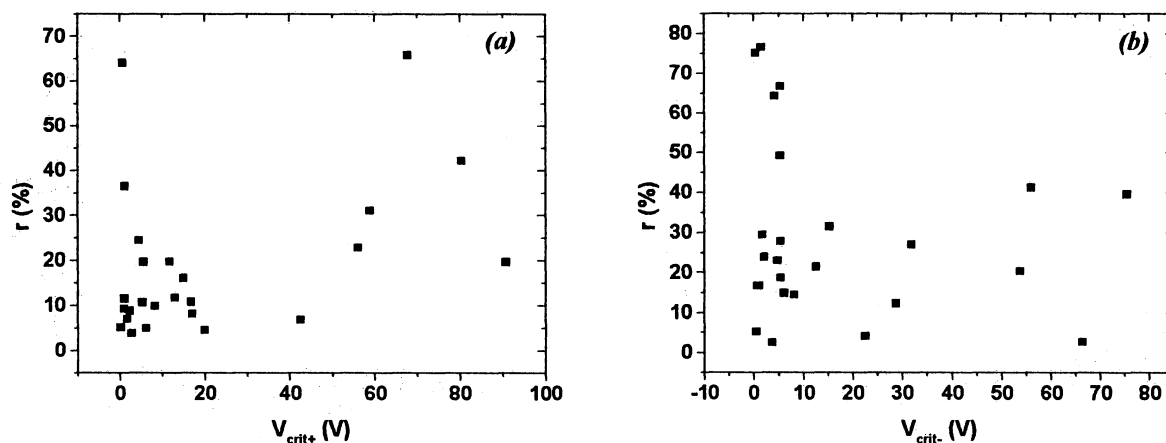


Figura 4.17. Dependência da razão percentual r ($V_{est(+/-)} = r(\%)V_{crit(+/-)}$) com as tensões V_{crit+} (a) e V_{crit-} (b) para diversas amostras Au/PAN(DMF)/Ag.

Para analisar a reprodutibilidade das tensões de interesse, submeteu-se uma série de amostras a quatro ciclos consecutivos de medidas. Definiu-se um parâmetro $\delta = \sigma / \bar{V}$, que será atribuído a cada tensão de interesse, onde σ é o desvio padrão da média das tensões (\bar{V}) nos quatro ciclos. Os gráficos da Fig. 4.18 mostram que não existe uma correlação entre a reprodutibilidade das tensões com seus valores médios.

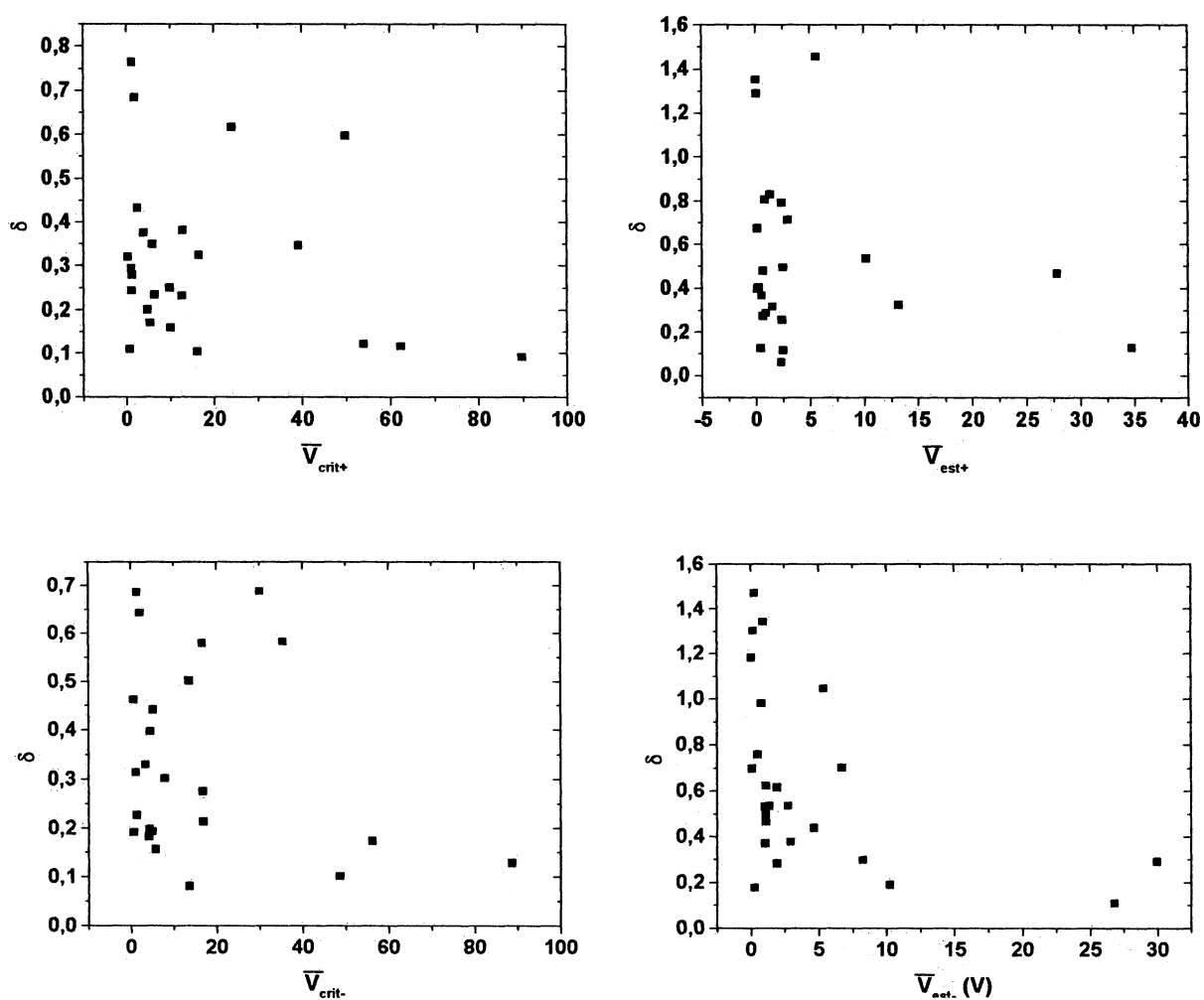


Figura 4.18. Gráficos relacionando o parâmetro δ com suas respectivas médias das tensões de interesse. As amostras foram submetidas a quatro ciclos de medidas.

O gráfico da Fig. 3.14 e a Tabela I mostram que o dispositivo TO/PAN(DMF)/Ag descrito, não apresentou mudança significativa no seu comportamento devido à incidência de luz. A fonte de luz (lâmpada de Hg) pode não ter fornecido energia em uma faixa de comprimentos de onda capazes de alterar a conformação molecular do polímero. Assim, esse resultado não descarta a possibilidade de que o efeito de chaveamento é devido a mudanças conformacionais no polímero. Como não existe uma dependência das tensões críticas com a luminosidade, descarta-se o uso desse dispositivo como chave óptica.

Os gráficos da Fig. 3.15 mostram o valor da corrente do circuito para cada ponto do esboço da Fig. 3.14. No ponto 1 onde o sinal aplicado é de 0 V, percebe-se para todos os mil ciclos que a amostra se encontra no estado desligado. No ponto 2 ($V_F = 30$ V), alguns pontos encontram-se no estado ligado. Esses pontos correspondem a valores de tensão na amostra onde $V_{crit+} < 30$ V devido à instabilidade da reprodução desta tensão (Fig. 4.18). Nos pontos 3 e 4 ($V_F = 60$ V), a grande maioria dos pontos se encontram no estado ligado ($V_{crit} < 60$ V). No último ponto, 6 ($V_F = 0$ V), uma quantidade considerável de pontos permaneceu no estado ligado, porém quando o ciclo retorna ao ponto 1, a amostra desliga completamente. Isso sugere um acúmulo de cargas no dispositivo

Para efeitos comerciais, é desejável que um dispositivo possa ser dimensionado para operar com determinados valores das tensões de interesse (principalmente V_{crit+} e V_{crit-}). Porém, os dispositivos Au/PAN/Ag não mostraram nenhum parâmetro de controle de suas tensões.

4.3 Soluções e Filmes.

O aparecimento de resíduos sólidos observado nas soluções de PAN(DMF, NMP, DMSO) faz com que a concentração da fração solubilizada seja reduzida. Como consequência a rugosidade dos filmes aumenta por causa da presença desses resíduos.

Na Tabela III mostra-se os valores do momento dipolar (μ_d), ponto de ebulição (t_e) e viscosidade (vis) dos solventes DMF, NMP e DMSO.

Tabela III. Valores do momento dipolar (μ_d), temperatura de ebulição (t_e) e viscosidade (vis) dos solventes usados⁶⁷¹. Os valores de momento de dipolo e viscosidade são definidos a 20 °C, com exceção da viscosidade do DMSO que é definida a 25 °C.

Solvente	μ_d (Debye)	t_e (°C)	vis (mPas)
DMF	3,8	153	0,8
NMP	4,1	202	1,6
DMSO	3,9	189	1,98

A dificuldade na secagem das soluções depositadas de PAN(NMP) e PAN(DMSO) pode ser entendida pelos seus pontos de ebulição (t_e) altos. O processo de aglutinamento que ocorre mais acentuadamente em soluções depositadas de PAN(DMF), correlaciona com o valor relativamente baixo de viscosidade (vis) do DMF.

O gráfico de termogravimetria (ver Apêndice-B) mostra que a amostra de PAN começa a perder massa a aproximadamente 200 °C. Portanto a secagem feita em torno de

55 °C das soluções para a formação dos filmes, está bem abaixo do valor crítico onde ocorre a degradação do material.

O difratograma de raios-x da Fig. 3.17 mostra um padrão para substâncias amorfas, ou seja, o filme de PAN(DMF) não mostrou nenhum pico referente a aparição de cristais.

Na Fig. 4.19 mostra-se um gráfico de absorbância obtido através do gráfico de transmitância da Fig. 3.18. A absorbância é definida como $\log(1/T)$ ^[24], onde T é a transmitância. Em semicondutores, a fotoexcitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução é denominada de absorção direta^[68]. No caso em que além da absorção do fóton incidente ocorrer uma absorção ou emissão simultânea de fônon a absorção é chamada de absorção indireta^[68]. O processo de absorção chamado de extrínscico envolve

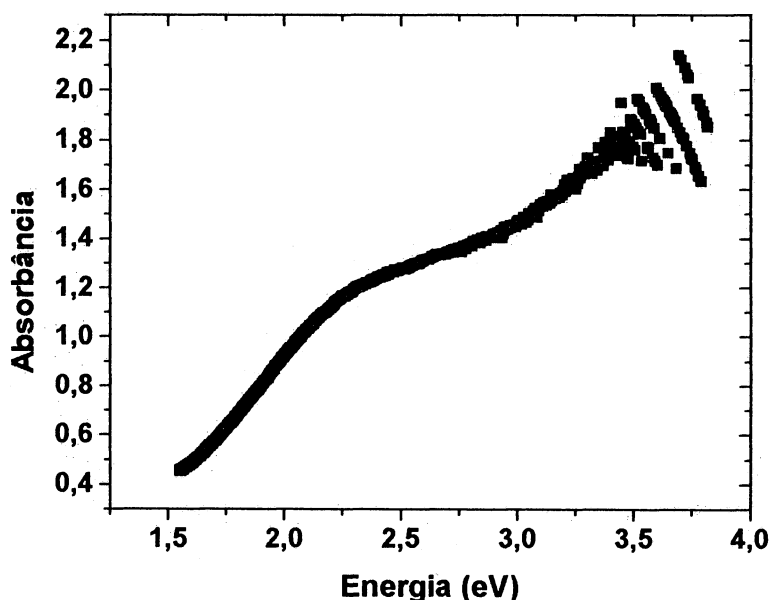


Figura 4.19. Gráfico de absorbância obtido através do gráfico de transmitância (T) da Fig. 3.18. A absorbância é definida como $\log(1/T)$.

transições entre a banda de valência ou de condução e níveis de energias de imperfeições do semiconductor.

A absorção óptica é descrita quantitativamente pelo coeficiente de absorção α_a . Esse coeficiente é definido como $\alpha_a = (1/d) \cdot \ln(1/T)$. No caso da absorção intrínseca direta, a relação entre o coeficiente de absorção, a energia do fóton incidente ($h\nu$) e a energia E_g (“gap”) é $\alpha^2 = (h\nu - E_g)$, onde $h = 4,13 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}^{-1}$ (constante de Planck). Assim, um gráfico de α^2 em função da energia dos fótons incidentes na amostra originaria uma linha reta para esse tipo de absorção. O ponto onde a linha reta cruza com o eixo das energias temos $\alpha^2 = 0$, assim $h\nu = E_g$. Na absorção intrínseca indireta um gráfico $\alpha^{1/2} \times h\nu$ produz duas linhas retas. A extrapolação dessas linha até o eixo das energias fornece dois valores de

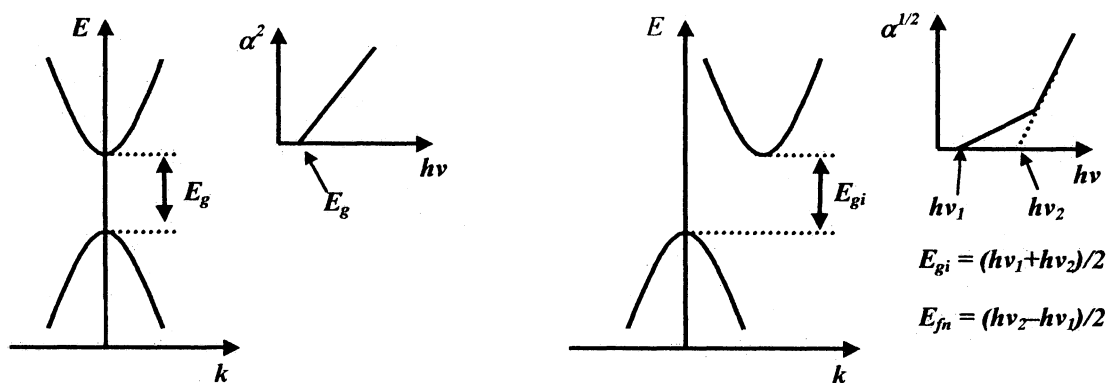


Figura 4.20. (a) Absorção intrínseca direta e a determinação de E_g através da relação entre α^2 e $h\nu$. (b) Absorção intrínseca indireta. No gráfico de $\alpha^{1/2} \times h\nu$ as energias $h\nu_1$ e $h\nu_2$ são relacionadas às energias E_{gi} (E_g indireto) e E_{fn} (energia do fônon).

energias $h\nu_1$ e $h\nu_2$, sendo $h\nu_1 < h\nu_2$. A energia E_g , no caso indireto será indicado como E_{gi} , será dada por $E_{gi} = (h\nu_1 + h\nu_2)/2$ e a energia do fônon associado será $E_{fn} = (h\nu_2 - h\nu_1)/2$. Na Fig. 4.21 mostra-se o gráfico da dependência de α^2 (a) e $\alpha^{1/2}$ (b) com relação à energia, referente à amostra da Fig. 4.19.

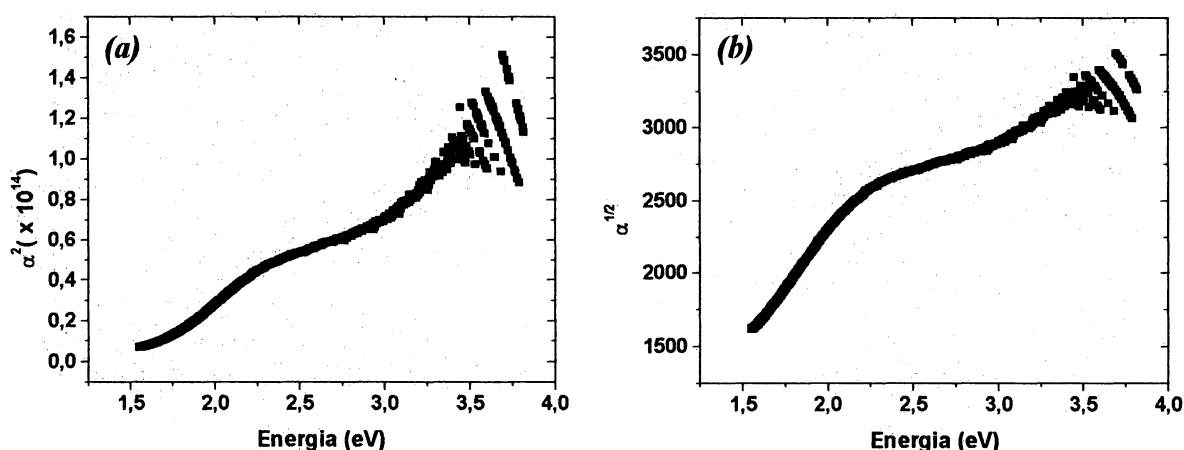


Figura 4.21. (a) Absorção intrínseca direta e a determinação de E_g através da relação entre α^2 e $h\nu$. (b) Absorção intrínseca indireta. No gráfico de $\alpha^{1/2} \times h\nu$ as energias $h\nu_1$ e $h\nu_2$ são relacionadas às energias E_{gi} (E_g indireto) e E_{fn} (energia do fônon).

Como pode-se perceber da Fig. 4.21a o gráfico não apresentou uma reta característica de uma absorção intrínseca direta. Também não se observa a curva característica para a transição indireta (Fig. 4.21b). Esse resultado sugere uma estrutura de bandas mais complicada (absorção extrínseca) que a idealizada pela Fig. 1.3.

Em gráficos de absorvância onde compara-se o PAN no estado reduzido e no oxidado^[28] observou-se uma diferença na banda de absorção. Essa mudança sugere uma mudança conformacional no polímero, ou seja, uma mudança nas bandas de energias. O

PAN, em dispositivos de ruptura, poderia sofrer uma alteração abrupta em seu estado de oxidação de acordo com processo de injeção majoritária de portadores (elétrons ou buracos). Porém, não foi possível determinar o tipo de injeção majoritária de portadores. A prata parece ter um papel catalítico importante na transição abrupta. Como foi observado (seção 3.1), dispositivos em estrutura planar Au[PAN(DMF)]Au não apresentaram o efeito de ruptura. Porém, a ruptura se fazia presente quando uma pequena quantidade de prata era evaporada por cima do filme polimérico Au[PAN(DMF)/Ag]Au. Esse resultado está de acordo com a suposição do efeito catalítico da prata.

Uma rugosidade baixa em filmes poliméricos em dispositivos de multicamadas é uma condição importante para um bom comportamento do dispositivo. Com uma baixa rugosidade, o campo elétrico aplicado é mais uniforme e problemas com curto-circuitos são menos frequentes. De acordo com os valores de rugosidades mostrados na Tabela II (pág. 51), era esperado que os dispositivos feitos por deposição por centrifugação se mostrassem mais estáveis na reprodutibilidades das tensões de interesse. Também era esperado que se observasse uma dependência dessas tensões com a espessura. Porém, tanto as amostras feitas por deposição simples como por centrifugação apresentaram-se imprevisíveis com relação aos valores das tensões de interesse.

Optou-se pelo uso de blendas (PAN:PMMA) e PAN aditivado com DSNa para tentar se conseguir filmes mecanicamente mais estáveis. A separação de fase apresentada nos filmes feitos com essas soluções e com poli(1-aminoantraceno) torna seu uso inviável em dispositivos em alta escala de integração. Para o caso do filme feito com PAN:PMMA (1:1) (Fig. 3.20a), percebe-se que os espaços formados entre as regiões claras e escuras estão na ordem de 0,1 mm. Um circuito de alta escala de intergração convencional com dimensões de 0,1 mm × 0,1 mm, pode conter até 10^5 componentes eletrônicos^[52].

Conclusão

Dispositivos feitos com poli(5-amino-1-naftol), PAN, nos quais pelo menos um dos contatos era Ag, apresentaram um efeito de chaveamento reprodutível da sua resistência elétrica. Contudo, os dispositivos não apresentaram nenhum parâmetro de controle de previsão das tensões de interesse. Os dispositivos possuem um potencial para uso em circuitos de proteção e memória eletrônica. Amostras Au/PAN/Al apresentaram dois efeitos diferentes conforme o processo de formação do filme polimérico. As amostras se caracterizaram por um acúmulo de cargas, que sugere seu uso em supercapacitores. Também foi possível estimar uma mobilidade efetiva de portadores de carga $\mu_{ef} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dispositivos feitos com blendas PAN:PMMA também apresentaram o efeito, porém com uma resistência interna maior. PAN com adições de DSNa e o polímero poli(1-aminoantraceno) também apresentaram o efeito de chaveamento. Porém, tanto as blendas como PAN aditivado apresentaram uma separação de fase em seus filmes, que os impossibilita de serem usados em dispositivos em alta escala de integração.

Trabalhos Futuros

Para procurar se entender melhor o mecanismo pelo qual ocorre o chaveamento e para se conseguir um dispositivo mais estável sugere-se:

- Averiguar a dependência do fenômeno de chaveamento com a variação da temperatura.
- Medidas elétricas mais precisas para uma melhor análise do processo de condução.
- Medidas para determinar o tempo mínimo que um pulso de tensão aplicado ao dispositivo pode ter para que ocorra o chaveamento.
- Estudos espectrofotométricos com o dispositivo no estado ligado e desligado.
- Estudos morfológicos nas interfaces metal/polímero antes e depois da ruptura.
- Emprego de novas formas de síntese do PAN bem como processos de dopagem (por prata por exemplo) formação de blendas com outros polímeros.
- Determinação das características físicas e químicas do PAN.
- Desenvolvimento de um método de encapsulamento do dispositivo.

Apêndice A

Os polímeros usados neste trabalho foram fornecidos pelo grupo do professor Dr. Carlos Arthur Ferreira do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Como referência, cada forma de síntese é identificada por uma sigla, como segue:

- PAN(THF): PAN sintetizado em THF (tetrahidrofurano) com adição de FeCl₃ lavado com água e seco.
- PAN(Pers) : PAN obtido em HClO₄ aquoso com persulfato de amônia por 2h à 0 – 5 °C e após lavado com água (proporção estequiométrica de monômero e agente oxidante).
- DSNa-5 : PAN + 5% DSNa (dodecil sulfato de sódio).
- DSNa-10: PAN + 10% DSNa.
- PAN(s/DSNa) : PAN obtido igualmente aos dois casos acima mas sem DSNa.
- PAA : Poli(1-aminoantraceno) (Fig. A-1) obtido em meio HCl 1 M em etanol com persulfato de amônio como oxidante. Tempo de duração da reação de 4 dias à 0 °C.

Maiores detalhes sobre a síntese do PAN podem ser encontradas na dissertação de mestrado de Álvaro Meneguzzi^[28].

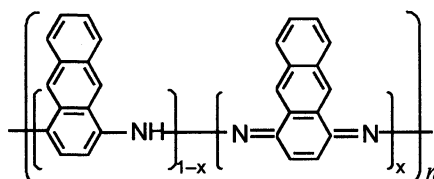


Figura A-1. Fórmula espacial do Poli(1-aminoantraceno)

Apêndice B

Com a análise termogravimétrica (TGA)^[69] a massa de uma amostra é registrada continuamente enquanto a temperatura aumenta em uma taxa constante. A perda de massa ocorre pela saída de substâncias voláteis absorvidas pelo material e em temperaturas mais altas quando a degradação da amostra se dá pela formação de produtos voláteis. Na Fig. B-

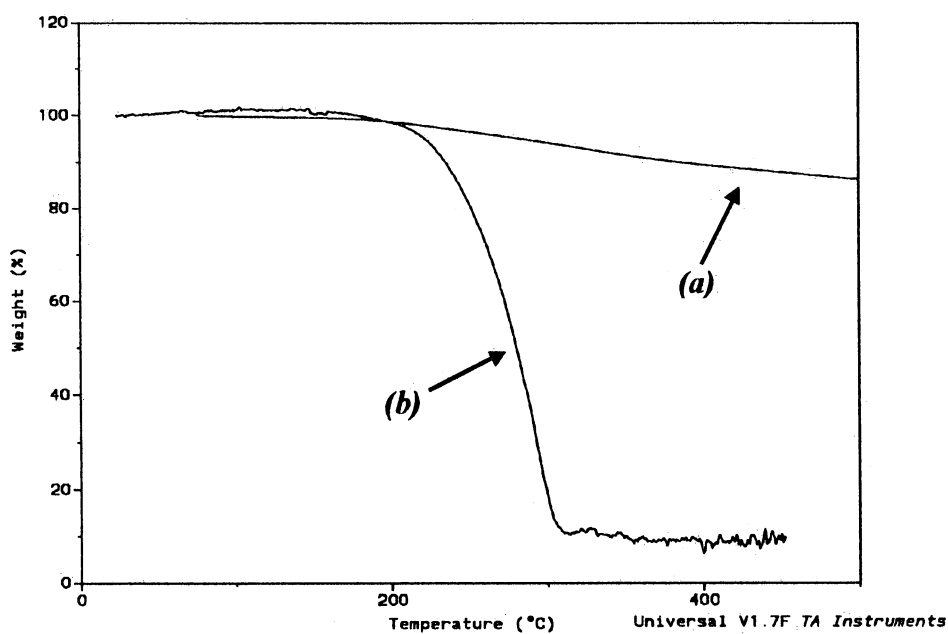


Figura B-1. Resultado de uma análise termogravimétrica feita em atmosfera de N₂: (a) poli(5-amino-1-naftol) e em (b) seu monômero. A velocidade de aquecimento foi de 20 °C/min. O processo de degradação começa a partir de aproximadamente 200 °C.

1 mostra-se o resultado de uma análise termogravimétrica do poli(5-amino-1-naftol) (*a*) e do seu monômero (*b*), realizada pelo grupo do professor Dr. Carlos Arthur Ferreira (LAPOL). A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio e a velocidade de aquecimento foi de 20 °C/min. Percebe-se pelo gráfico a ocorrência de um processo de degradação que começa a partir de aproximadamente 200 °C.

Referências Bibliográficas

- [1] R. J. Young, P. A. Lowell; *Introduction to Polymers*, 2nd edition, Chapman & Hall.
- [2] Siegmur Roth, *One-dimensional Metals, Physics and Materials Science*. VCH (1995).
- [3] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Coumpounds*. Vol.4, H. S., Willy (1997).
- [4] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C. ; Brown, A. R.; Q. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns e A. B. Holmes; *Nature* **34** (1990) 539.
- [5] Garnier, F.; Hajlaoui, R.; Yassar Yassar, A.; Srivastava, P.; *Science* **265** (1994) 1684.
- [6] Yu, G.; Pakbaz, K; Heeger, A J.; *J. Electron. Mater.* **23** (1994) 295.
- [7] Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A J.; *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3422.
- [8] Heeger, A. J.; *Trends in Polymer Science* **3** (1995) 39.
- [9] Berggren, M.; Dodabalapur, A.; Slusher, R. E. and Bao, Z., *Nature* **389** (1997) 466.
- [10] K. C. Kao, W. Hwang; *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press (1981).
- [11] M. Koehler, I. A. Hümmelgen; *Appl. Phys. Lett.* **105** (24) 16 Jun (1996) 3254.
- [12] R. Berton, I. A. Hümmelgen, J. Gruber, R. W. C. Li, E. L. de Sá, L. O. Péres; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **8** (1998) 181.
- [13] E. M. Conwell, M. W. Wu; *Appl. Phys. Lett.* **70** (14) 7 Apr (1997) 1867.
- [14] P. W. Blom, M. J. de Jong, J. J. Vleggaar; *Appl. Phys. Lett.* **68** (23) 3 Jun (1996) 3308.
- [15] D. R. Lamb; *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*, Methuen and CO LTD (1967).
- [16] Dongge Ma, I. A. Hümmelgen, Xiabin Jing, Zhiyong Hong, Lixiang Wang, Xiaojiang, Fosong Wang; *J. Appl. Phys.* **87** (1) 1 Jan (2000) 312.

- [17] Dongge Ma, I. A. Hümmelgen, Bin Hu, F. E. Karasz, *J. Appl. Phys.* **86** (6) 15 Sep (1999) 3181.
- [18] D. Ma, I. A. Hümmelgen, B. Hu, F. E. Karasz, X. Jing, L. Wang, F. Wang, *Sol. State Comm.* **112** (1999) 251.
- [19] E. H. Rhoderick, *Metal Semiconductor Contacts*, Clare DGN Press (1978).
- [20] W. R. Salaneck, I. Lendström and B. Råmby, *Conjugated Polymers and Related Materials*, Oxford, (1993).
- [21] Takeo Ohsaka, Misako Ohba, Makiko Sato and Noboru Oyama; *J. Electroanal. Chem.* **300** (1991) 51.
- [22] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky; *Electrochromism*. VCH (1995).
- [23] Pham M. C.; Mostefai M.; Simon M.; Lacaze P. C.; *Synth. Met.* **63** (1994) 7.
- [24] Douglas A. Skoog, James J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 4th Edition, (1992)
- [25] Malik Mostefai, Minh-Chau Pham, Jean-Pierre Marsault, Jean Aubard and Pierre-Camille Lacaze; *J. Electrochem. Soc.* **143** (7) Jul (1996).
- [26] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2nd Edition, (1975).
- [27] Minh-Chau Pham, Souad Bouallala, Lan Anh Lé, Vu Minh Dang and Pierre-Camille Lacaze; *Electrochimica Acta* **42** (1997) 439.
- [28] Alvaro Meneguzzi. *Caracterização do poli(5-amino-1-naftol) obtido por síntese eletroquímica sobre aço carbono 1010 e por síntese química. Estudo das propriedades protetoras contra corrosão*. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre (1996).
- [29] Meneguzzi A., C. A. Ferreira, M. C. Pham, M. Delamar, P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta* **44** (1999) 2149.
- [30] A. E. G. Cass, *Biosensors – A Practical Approach*, IRL Press (1990).
- [31] Lindy J. Murphy, *Anal. Chem.* **70** (1998) 2928.
- [32] Ana C. Arias, Ivo A. Hümmelgen, Alvaro Meneguzzi and Carlos A. Ferreira, *Adv. Mater.* **9** (1997) 972.
- [33] Ana C. Arias, Joaquim R. de Lima and Ivo A. Hümmelgen, *Advanced Materials* **10** (5) (1998) 392.

- [34] I. A. Hümmelgen, Y. P. Yadava, L. S. Roman, A. C. Arias, M. R. Fernandes and F. C. Nart, *Bull. Mater. Sci.* **19** (2) Apr (1996) 423.
- [35] Jimmie J. Cathey, *Dispositivos e Circuitos Eletrônicos*, McGraw-Hill (1994).
- [36] Thierry Cassagneau, Thomas E. Mallouk, Janos H. Fendler; *J. Am. Soc.* **120** (31) (1998) 7848.
- [37] J. Anders, H. J. Byrne, J. Poplawski, S. Roth, P. Sommer-Larsen, T. Björholm, M. Jörgensen, K. Schaumburg; *Synthetic Metals* **61** (1993) 177.
- [38] P. M. V. B. Barone, S. O. Dantas, D. S. Galvão; *Synthetic Metals* **102** (1999) 1454.
- [39] J. Anders, H. J. Byrne, J. Poplawski, S. Roth, T. Björholm, M. Jörgensen, P. Sommer-Larsen, K. Schaumburg; *Synthetic Metals* **55–57** (1993) 4820.
- [40] I. Shlimak, V. Martchenkov; *Sol. State Comm.* **107** (9) (1998) 443.
- [41] H. Carchano, R. Lacoste, Y. Segui; *Appl. Phys. Lett.* **19** (10) 15 Nov (1971) 414.
- [42] J. Kevorkian, M. M. Labes, D. C. Larson, D. C. Wu; *Discuss. Faraday Soc.* **51** (1971) 139.
- [43] A. R. Elsharkawi, K. C. Kao; *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 95.
- [44] W. P. Ballard, R. W. Christy; *Journal of Non-Crystalline Solids* **17** (1975) 81.
- [45] A. Szymanski, D. C. Larson, M. M. Labes; *Appl. Phys. Lett.* **44** (1969) 88.
- [46] F. G. Sun, Anil R. Duggal; *J. Appl. Phys.* **84** (10) 15 Nov. (1998) 5720.
- [47] Anil R. Duggal, F. Sun; *J. Appl. Phys.* **83** (4) 15 Feb (1998) 2046.
- [48] Anil R. Duggal, Lionel M. Levinson; *J. Appl. Phys.* **82** (11) 1 Dec (1997) 5532.
- [49] F. A. Modine, Anil R. Duggal, D. N. Robinson, E. L. Churnetski, M. Bartkowiak, G. D. Mahan, L. M. Levinson; *J. Mater. Res.* **11** (11) Nov (1996) 2889.
- [50] Anil R. Duggal, Lionel M. Levinson; *Appl. Phys. Lett.* **71** (14) 6 Oct (1997) 1939.
- [51] Milton Kaufman, J. A. Wilson, *Eletrônica Básica*, McGraw-Hill do Brasil (1984).

- [52] S. M. Sze, *Semiconductors Devices, Physics and Technology*, John Wiley & Sons (1985).
- [53] A. C. Arias, *Caracterização de filmes finos de óxido de estanho e sua utilização em diodos emissores de luz orgânicos*. Dissertação de Mestrado, Curitiba (1997).
- [54] L. S. Roman, Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, I. A. Hümmelgen; *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* **7** (1996) 423.
- [55] Y. P. Yadava, G. Denicoló, A. C. Arias, L. S. Roman, I. A. Hümmelgen; *Materials Chemistry and Physics* **48** (1997) 263.
- [56] G. Bradshaw, A. J. Hughes; *Thin Solid Films* **33** L5 (1976).
- [57] D. J. Whitehouse, *Handbook of Surface Metrology*, IOP Publishing (1994).
- [58] Francis A. Jenkis, *Fundamentals of Optics*, McGraw Hill (1981).
- [59] M. Koehler, J. R. de Lima, M. G. da Luz, I. A. Hümmelgen; *Phys. Stat. Sol. (a)* **173** (1999) 29.
- [60] Y. Kawabe, M. M. Morrell, G. E. Jabour, S. E. Shaheen, B. Kippelen; *J. Appl. Phys.* **84** (9) 1 Nov (1998).
- [61] L. Micaroni, C. N. Polo da Fonseca, F. Decker, M.-A. De Paoli; *Solar Energy & Solar Cells* **60** (2000) 27.
- [62] P. Baudry, A. Marquet; *Electrochimica Acta* **37** (9) (1992) 1627.
- [63] S. Panero, A. Clemente, E. Spila; *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1285.
- [64] G. B. Appetecchi, S. Panero, E. Spila, B. Scrosati; *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 1299.
- [65] A. Clemente, S. Panero, E. Spila, B. Scrosati; *Solid State Ionics* **85** (1996) 273.
- [66] James E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics (AIP Press) (1996).
- [67] Catálogo Merck KGaA (1996).

[68] *Photoelectronic Properties of Semiconductors*, Richard H. Bube Cambridge University Press (1992).

[69] D. Campbell, J. R. White, *Polymer Characterization – Physical Techniques*, Chapman & Hall (1989).

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen pela orientação, profissionalismo e amizade.
- À colega Ana Cláudia Arias pelo auxílio inicial neste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, pelo fornecimento dos polímeros.
- À colega Lucimara S. Roman pelas imagens de microscopia de força atômica (AFM).
- Ao Prof. Dr. Ireño Denicoló pelo difratograma de raios-x.
- Aos técnicos das oficinas de mecânica, eletrônica, vidraria e informática pelos auxílios prestados.
- Ao Prof. Dr. José M. dos Reis Neto, Laboratório de Petrografia, Depto Geol., por permitir o uso do microscópio óptico.
- Aos professores e colegas de grupo e pós-graduação pelas discussões, esclarecimentos e companheirismo.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro deste trabalho, PADCT/CNPq (Proc. 62.0081/97-0 CEMAT).