

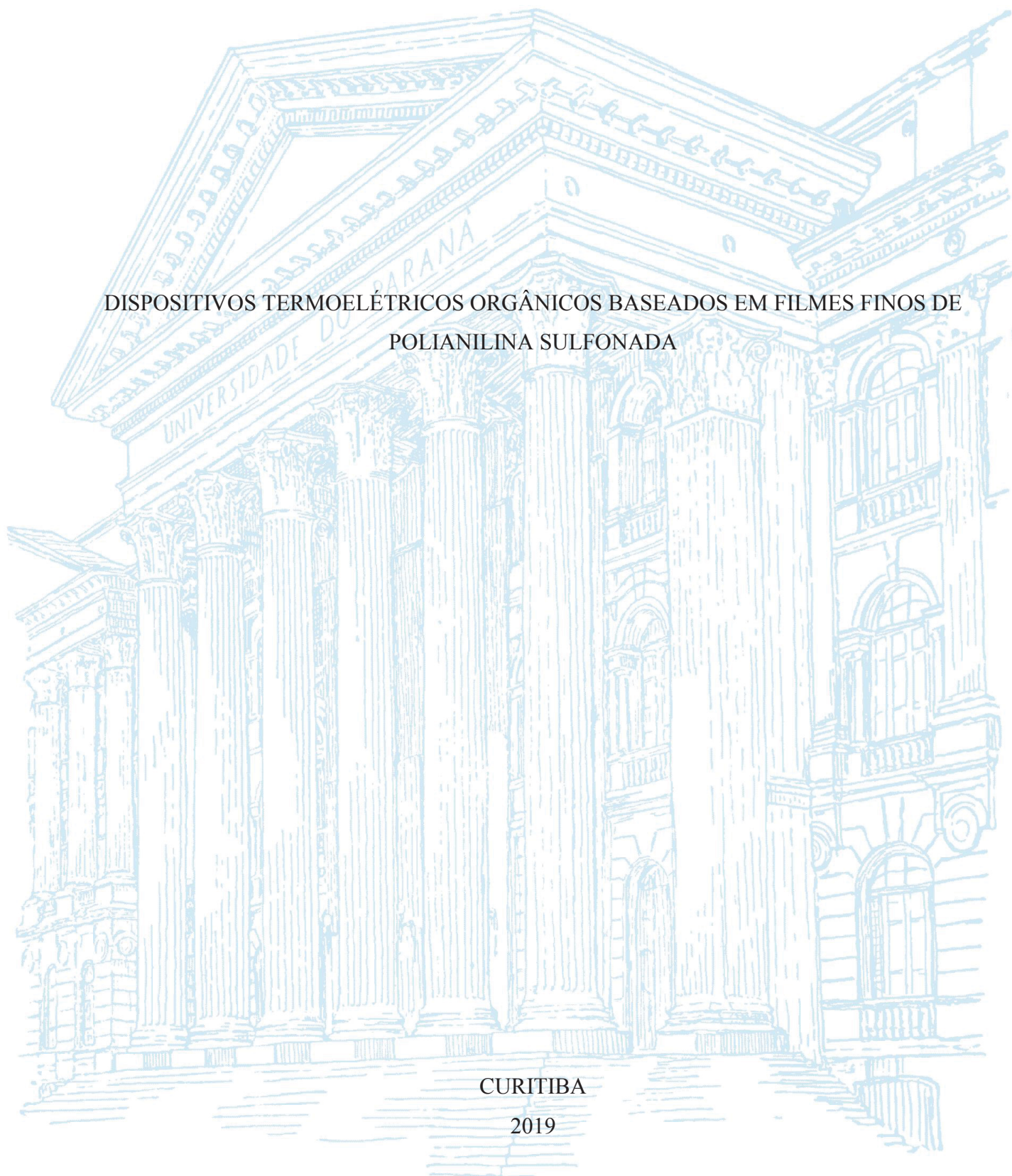
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELO HENRIQUE PENTEADO

DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS ORGÂNICOS BASEADOS EM FILMES FINOS DE  
POLIANILINA SULFONADA

CURITIBA

2019



MARCELO HENRIQUE PENTEADO

DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS ORGÂNICOS BASEADOS EM FILMES FINOS DE  
POLIANILINA SULFONADA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

P419d   Penteado, Marcelo Henrique  
Dispositivos termoeletrônicos orgânicos baseados em filmes  
finos de polianilina sulfonada [Recurso eletrônico] / Marcelo  
Henrique Penteado – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física.  
Orientador: Ivo Alexandre Hümmelgen

1. Termoeletricidade. 2. Coeficiente de Seebeck. 3.  
Polianilina sulfonada. I. Universidade Federal do Paraná. II.  
Hümmelgen, Ivo Alexandre. III. Título.

CDD: 541.2254

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MARCELO HENRIQUE PENTEADO** intitulada: "**Dispositivos termoelétricos orgânicos baseados em filmes finos de polianilina sulfonada**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 21 de Fevereiro de 2019.

IVO ALEXANDRE HUMMELGEN  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

MARLUS KOEHLER  
Avaliador Interno (UFPR)

MARCOS DE ABREU AVILA  
Avaliador Externo (UFABC)

À memória de meu pai Odilon e à minha mãe Nilva,  
que sempre me apoiaram e me incentivaram.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que estiveram comigo durante este trabalho e que também contribuíram para tornar este possível.

À minha família que sempre me recebeu com toda alegria nas viagens para a querida Guarapuava.

Ao Professor Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (*in memoriam*) por toda orientação e disponibilidade, sempre atendendo e orientando da forma mais clara possível.

Aos membros do grupo de pesquisa GOOD, Ana Tavares, Ana Cristina, Anderson, Rafael, Ali, Adriano, Clara, Angela, Rodrigo, que sempre me ensinaram a compreender e resolver os problemas que surgem no cotidiano do laboratório de pesquisa.

Ao Dr. Isidro Cruz-Cruz por todos os ensinamentos e discussões acerca da rigorosidade necessária para a realização de experimentos e a interpretação de seus resultados.

Ao Elton Moura pela companhia dentro do ambiente do laboratório e por toda a ajuda com o uso de equipamentos e dúvidas esclarecidas.

A todos os colegas da Pós-Graduação em Física.

Ao Grupo de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica (GPOEF) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pelo uso de equipamentos para a realização de medidas de absorvância e AFM, respectivamente.

Aos professores Dr. Cristiano Francisco Woellner e Dr. José Pedro Mansueto Serbena do departamento de Física da UFPR, pelas correções, sugestões e discussões para o aperfeiçoamento desta dissertação.

Ao professor Dr. Marcos de Abreu Avila da Universidade Federal do ABC, pelas correções e sugestões para este trabalho.

Ao professor Dr. Marlus Koehler do departamento de Física da UFPR, pelas correções e sugestões para este trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física pelo suporte e apoio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é construir um dispositivo termoelétrico em arquitetura vertical, que tem em sua estrutura um filme fino de polianilina sulfonada (SPAN) que atua como camada ativa e dois eletrodos diferentes, sendo o eletrodo superior alumínio (Al) e o inferior óxido de índio-estanho (ITO). A SPAN é um polímero orgânico semicondutor, da família das polianilinas que tem a característica de ser auto-dopada. Este trabalho apresenta a caracterização do filme fino de SPAN por meio de perfilometria (medidas de espessura, rugosidade e perfil tridimensional), espectroscopia UV-vis, microscopia de força atômica (AFM) e medidas de resistência elétrica. As medidas termoelétricas, realizadas para determinar o valor do coeficiente de Seebeck  $S$  do dispositivo, são feitas para diversos dispositivos com diferentes espessuras do filme fino de SPAN, de modo a identificar qual espessura apresenta os melhores resultados. Foram determinados valores na faixa de mV/K para  $S$  e uma tendência do crescimento do valor médio de  $S$  com a diminuição da espessura do filme fino de SPAN foi identificada. Hipóteses com a intenção de esclarecer os altos valores de  $S$  e sua tendência com a espessura do filme fino de SPAN são apresentadas e discutidas em termos de um campo elétrico interno.

Palavras-chave: Dispositivo termoelétrico. Coeficiente de Seebeck. Termoeletricidade. Polianilina sulfonada.

## ABSTRACT

The objective of this work is the development of a thermoelectric device in a vertical architecture which has in its structure a thin film of sulfonated polyaniline (SPAN) that acts as the active layer and two different electrodes, being the top electrode aluminum (Al) and the bottom electrode Indium tin oxide (ITO). The SPAN is a self-doped organic semiconductor polymer from de polyanilines family. This work features the SPAN thin film characterization by means of profilometry (thickness, roughness and tridimensional profile measurements), UV-Visible spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and electrical resistance measurements. The thermoelectric measurements were performed for several devices with different thicknesses for the SPAN thin film with the purpose of identifying the thickness that shows the best results. Values in the range of mV/K for the Seebeck coefficient  $S$  were determined and a trend of the growth of de mean value of  $S$  with the decrease of the SPAN thin film thickness was identified. Hypothesis with the intent to understand the high values for  $S$  and its trend with the SPAN thin film thickness are presented and discussed in terms of an internal electric field.

Keywords: Thermoelectric device. Seebeck coefficient. Thermoelectricity. Sulfonated polyaniline.



## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFM	- Atomic Force Microscopy
Al	- Alumínio
APS	- Ammonium Persulfate
CAPES	- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
C <sub>60</sub>	- Fullerene
CO <sub>2</sub>	- Dióxido de Carbono
CSA	- Camphorsulfonic Acid
DNA	- Deoxyribonucleic Acid
EPE	- Empresa de Pesquisa Energética
GSE	- Giant Seebeck Effect
HOMO	- Highest Occupied Molecular Orbital
ITO	- Indium Tin Oxide
LUMO	- Lowest Unoccupied Molecular Orbital
n-Si	- Silício tipo n
P3HT	- Poli(3-hexiltiofeno)
PANI	- Polianilina
PBT	- Poli(2,2' – Bitiofeno)
PEDOT	- Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)
PEDOT:PSS	- Poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonate)
PET	- Polietileno Tereftalato
PF	- Power Factor
PPV	- Polyphenylene Vinylene
PVC	- Polyvinyl Chloride
SAS	- Self-assembled Supramolecule
SPAN	- Sulfonated Polyaniline
TGA	- Thermogravimetric Analysis
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UV-vis	- Ultraviolet-visible
WKB	- Wentzel-Kramers-Brillouin

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $z_p$  - Altura da ponta do perfilômetro em relação ao filme fino
- $\varphi$  - Barreira de energia para cargas na interface
- $\vec{E}_{te}$  - Campo Termoelétrico
- $q$  - Carga elétrica
- $\alpha$  - Coeficiente angular
- $\Pi$  - Coeficiente de Peltier
- $S$  - Coeficiente de Seebeck
- $S(T)$  - Coeficiente de Seebeck como função da temperatura
- $\lambda$  - Comprimento de onda
- $w$  - Comprimento do eletrodo de Al em medidas de condutividade elétrica
- $\sigma$  - Condutividade Elétrica, Ligações envolvendo orbitais hibridizados
- $\sigma(T)$  - Condutividade Elétrica como função da temperatura
- $\kappa$  - Condutividade Térmica
- $k_B$  - Constante de Boltzmann
- $\varepsilon$  - Constante dielétrica do material
- $h$  - Constante de Planck
- $\hbar$  - Constante de Planck reduzida
- $\sigma_0$  - Constante pré-exponencial para a condutividade elétrica
- $S_0$  - Constante pré-exponencial para o coeficiente de Seebeck
- $i$  - Corrente elétrica
- $\Delta V$  - Diferença de Potencial
- $\Delta T$  - Diferença de Temperatura
- $L$  - Distância entre os eletrodos de Al
- $D$  - Distância percorrida pela ponta do perfilômetro
- $\Delta\phi_{PF}$  - Redução da barreira efetiva por efeito Poole-Frenkel
- $E$  - Energia
- $E_a$  - Energia de ativação
- $\Delta E$  - Energia de ativação média
- $d$  - Espessura do filme fino de SPAN
- $ZT$  - Figura de Mérito
- $f(E, T)$  - Função de Distribuição de Fermi-Dirac

$E_g$	- <i>gap</i> de Energia
$\vec{\nabla}T$	- Gradiente de Temperatura
$\pi$	- Ligação covalente entre $p_z$
$l_m$	- Linha média
$m^*$	- Massa efetiva da carga elétrica
$z$	- Medida de altura realizada pelo equipamento de AFM
$N(E)$	- Número de elétrons com energia E
$\pi^*$	- Orbital $\pi$ antiligante
$\sigma^*$	- Orbital $\sigma$ antiligante
$V_{ITO}$	- Potencial medido no eletrodo inferior (ITO)
$V_{Quente}$	- Potencial medido no eletrodo inferior (quente)
$V_{Al}$	- Potencial medido no eletrodo superior (Al)
$V_{Frio}$	- Potencial medido no eletrodo superior (frio)
$\mu$	- Potencial químico
$P$	- Probabilidade
$\rho$	- Resistividade elétrica
$R$	- Resistência elétrica
$R_a$	- Rugosidade aritmética média
$q$	- Taxa de aquecimento ou de resfriamento
$T_{ITO}$	- Temperatura medida no eletrodo inferior (ITO)
$T_{Quente}$	- Temperatura medida no eletrodo inferior (quente)
$T_{Al}$	- Temperatura medida no eletrodo superior (Al)
$T_{Frio}$	- Temperatura medida no eletrodo superior (frio)
$t$	- Tempo
$w \%$	- <i>Weight loss</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	DEMANDA ENERGÉTICA.....	13
1.2	DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS.....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
2.1	POLÍMEROS .....	16
2.2	POLÍMEROS CONJUGADOS.....	16
2.3	POLIANILINA SULFONADA (SPAN) .....	20
2.3.1	Deposição química .....	21
2.4	TERMOELETRICIDADE .....	22
2.4.1	Termoeletricidade e o Efeito Seebeck .....	22
2.4.2	Dispositivo termoeletrico de estrutura vertical.....	25
2.4.3	Dispositivos termoeletricos orgânicos na literatura.....	26
2.5	EFEITOS ASSOCIADOS AO TRANSPORTE ELETRÔNICO .....	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
3.1	DISPOSITIVO TERMOELÉTRICO E MEDIDA TERMOELÉTRICA .....	29
3.2	PREPARO DOS DISPOSITIVOS .....	30
3.2.1	Materiais .....	30
3.2.2	Preparo do substrato e eletrodo de ITO .....	31
3.2.3	Preparo de solução para a obtenção dos filmes finos de SPAN .....	31
3.2.4	Deposição .....	32
3.2.5	Coleta dos filmes finos de SPAN .....	32
3.2.6	Evaporação do eletrodo metálico de Al.....	33
3.2.7	Tratamento térmico.....	33
3.3	MEDIDAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE SPAN.....	34
3.3.1	Medida de espessura.....	34
3.3.2	Medida de rugosidade e perfilometria tridimensional.....	35
3.3.3	Espectro de absorvância e imagens de microscopia de força atômica .....	35
3.3.4	Medida de resistência elétrica $R$ .....	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE SPAN .....	37
4.1.1	Espessura .....	37
4.1.2	Rugosidade média aritmética $R_a$ .....	37

4.1.3 Perfilometria .....	39
4.1.4 Microscopia de força atômica.....	40
4.1.5 Espectros de absorvância UV-vis .....	42
4.1.6 Resistividade $\rho$ e condutividade elétrica $\sigma$ .....	43
4.2 DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS.....	45
4.2.1 Temperatura $T$ e diferença de temperatura $\Delta T$ .....	45
4.2.2 Diferença de potencial $\Delta V$ (potencial termoelétrico) .....	47
4.2.3 Determinação do coeficiente de Seebeck $S$ .....	49
4.2.4 Estimativa do fator de potência .....	53
4.3 HIPÓTESES PARA O COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE SEEBECK $S$ COM A TEMPERATURA E COM A ESPESSURA .....	54
4.3.1 Potencial triangular.....	54
4.3.2 Aproximação para distribuição de Boltzmann e energia de ativação $\Delta E$ .....	56
4.3.3 Coeficiente de Seebeck para uma temperatura $T$ fixa .....	59
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>61</b>
5.1 TRABALHOS FUTUROS .....	63
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>64</b>
<b>APÊNDICE – ARTIGO PUBLICADO .....</b>	<b>69</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 DEMANDA ENERGÉTICA

Energia no mundo todo é utilizada para uma imensidão de necessidades cotidianas, como no transporte público, de mercadorias ou de alimentos, na indústria, em ambientes comerciais, nas residências, etc. Contudo, em alguns casos, como na indústria, principalmente em máquinas industriais que operam em altas temperaturas, uma grande quantidade energia térmica é dissipada e que poderia ser aproveitada caso algum dispositivo termoelétrico seja corretamente empregado.

Os dispositivos termoelétricos funcionam por meio do efeito termoelétrico em que a aplicação de uma diferença de temperatura no dispositivo produz uma diferença de potencial no mesmo, a qual pode ser utilizada.

Em vista de toda a energia que acaba sendo desperdiçada na forma de energia térmica, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias e dispositivos termoelétricos capazes de utilizar e direcionar essa energia para o proveito e a satisfação das demandas energéticas da humanidade.

De acordo com dados do Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2018 (ano base 2017), é possível ver que a maior fonte de geração de energia elétrica no Brasil em 2017 foi a hidráulica (63,1%), seguida por Gás Natural (11,2%), Biomassa (8,4%), etc. Outras fontes de geração de energia elétrica (secundárias, solar, etc) contribuem com 2,5% do total [1]. Essa porcentagem é importante, porque possivelmente a contribuição da energia por efeito termoelétrico (não incluindo as fontes termoelétricas convencionais, que utilizam a geração de vapor de água em alta pressão para mover as pás de turbinas) está incluída nesses 2,5%, o que infelizmente ainda constitui uma parcela muito pequena de todo o total. Isso torna necessário o desenvolvimento de equipamentos capazes de utilizar o efeito termoelétrico com o intuito da geração de energia elétrica.

Outro fator relevante que torna cada vez mais necessário a busca de fontes de energia elétrica alternativas, ou de processos capazes de transformar diversas outras formas de energia em energia elétrica, é o crescimento do consumo. No Brasil, em projeção feita pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), apresentada em Nota Técnica (DEA 001/17), intitulada “Projeção da demanda de energia elétrica para os próximos 10 anos (2017-2026)”, considerando diversos fatores, é mostrado que o consumo em 2017 foi de ~ 517 TWh e, de

acordo com essa projeção, ele aumentará para ~ 744 TWh em 2026 [2], o que constitui um crescimento significativo, que terá que ser suprido.

## 1.2 DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS

Os dispositivos termoelétricos, quando submetidos a um gradiente de temperatura, são capazes de gerar uma diferença de potencial entre os eletrodos. Neste sentido, este trabalho apresenta um dispositivo que, ao ser submetido a um gradiente de temperatura perpendicular à sua construção planar, é capaz de gerar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos.

Dispositivos termoelétricos também possuem a capacidade de transformar energia elétrica em energia térmica, tanto para aquecimento como para resfriamento, através do efeito Peltier, constituindo usualmente “sistemas” de refrigeração ou de aquecimento mais simples em relação aos utilizados tradicionalmente [3]. Dispositivos termoelétricos se tornaram aplicações como sensores de energia térmica, resfriadores e aquecedores, e geradores de energia em diversas áreas como a industrial, comercial, aeroespacial, militar, entre outras [4]. Como exemplo, na área aeroespacial, geradores termoelétricos foram utilizados como motores térmicos em sondas espaciais projetadas para percorrerem distâncias além da órbita de marte, onde células solares não eram tão eficientes para a geração de energia [5].

Muitos dispositivos termoelétricos comerciais utilizam materiais inorgânicos como os semicondutores telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) e telureto de chumbo ( $\text{PbTe}$ ) [6]. Neste contexto, dadas as inúmeras possibilidades e a grande quantidade de materiais semicondutores orgânicos, muitas vezes de fácil processamento e baixo custo, torna-se essencial o desenvolvimento de dispositivos que incluam esses materiais. Outra razão para o desenvolvimento de termoelétricos é a demanda energética que a cada ano se torna maior em muitas regiões do planeta, incluindo o Brasil.

Um fator que traz relevância para o desenvolvimento de tecnologias que funcionam por meio do efeito termoelétrico é que estas podem vir a constituir uma parcela maior da geração de energia elétrica no mundo. Portanto, o uso de termoelétricos como uma alternativa de “energia limpa” poderá contribuir para a redução da emissão de  $\text{CO}_2$  e de gases do efeito estufa na medida em que substituam as formas de geração de energia elétricas mais poluentes [5].

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um dispositivo termoelétrico em estrutura vertical de fácil fabricação, constituído por dois eletrodos de diferentes materiais,

sendo um eletrodo o ITO (Óxido de índio-estanho) e outro o alumínio, e um filme fino de polianilina sulfonada (SPAN) intermediário atuando como camada ativa do dispositivo. A estrutura vertical é necessária em vista de algumas aplicações que envolvem o uso de termoelétricos acoplados a superfícies que dissipam calor. Os objetivos específicos são:

- Medidas de espessura e rugosidade dos filmes finos de SPAN;
- Medidas de microscopia de força atômica (AFM) da SPAN;
- Medidas de absorvância UV-vis dos filmes de SPAN;
- Medidas de resistência elétrica da SPAN;
- Determinação do coeficiente de Seebeck do dispositivo;
- Estimativa do fator de potência;
- Compreender os resultados obtidos para o coeficiente de Seebeck.

A determinação do coeficiente de Seebeck do dispositivo é realizada para poder caracterizá-lo e poder avaliá-lo em relação a outros dispositivos e a caracterização do filme fino de SPAN permite a obtenção de dados de sua morfologia, absorvância, resistividade e condutividade elétrica.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS

Um polímero sintético (polietileno, polietileno tereftalato (PET), policloreto de polivinila, etc) ou natural (proteínas, DNA, celulose, etc) é um tipo de macromolécula composta por grande número de unidades de repetição denominadas meros, as quais são unidas por meio de ligações químicas do tipo covalente [7,8]. Quando o polímero é composto por apenas um tipo de mero, ele é dito ser um homopolímero e caso seja composto por diferentes meros, esse é classificado como um copolímero. Já as blendas surgem da mistura de copolímeros ou homopolímeros [7]. As fórmulas estruturais de alguns polímeros são apresentadas na Fig. 1.

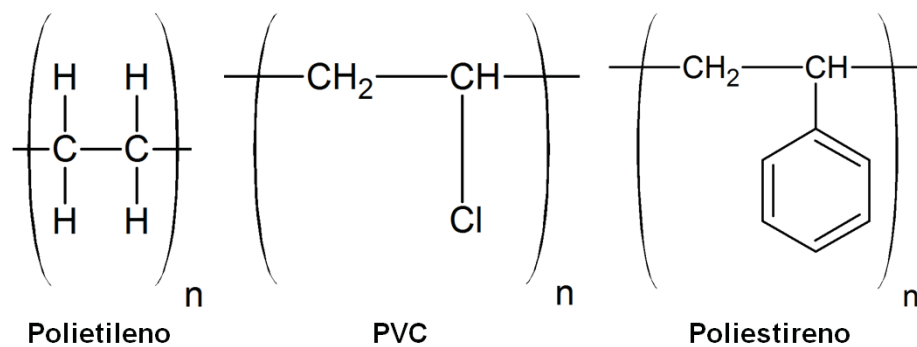


Figura 1 – Fórmulas estruturais de polímeros presentes no cotidiano, em que n representa o número de repetições. Figura adaptada da Ref. [9].

Os polímeros são materiais muito presentes no cotidiano, sendo utilizados em borrachas, adesivos, plásticos, entre outros produtos. Geralmente possuem uma grande diversidade nos valores de suas propriedades mecânicas e elétricas como, por exemplo, o módulo de Young e a condutividade elétrica  $\sigma$  [10]. Neste trabalho é utilizado um polímero orgânico obtido via rota sintética, através de uma deposição química.

### 2.2 POLÍMEROS CONJUGADOS

Antes de discutir sobre polímeros conjugados, é essencial entender o processo de hibridização química e suas consequências. Como exemplo, considere o átomo de carbono de distribuição eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , contendo quatro elétrons na camada de valência que estão

disponíveis para realizar ligações do tipo covalente. Pode ocorrer um processo de excitação de um elétron do orbital atômico 2s para o orbital 2p<sub>z</sub>, deixando o átomo com quatro elétrons desemparelhados e em estado excitado, possibilitando a ocorrência de hibridização (Fig. 2), em que os orbitais puros se combinam de forma a gerar outros orbitais atômicos [7,11].

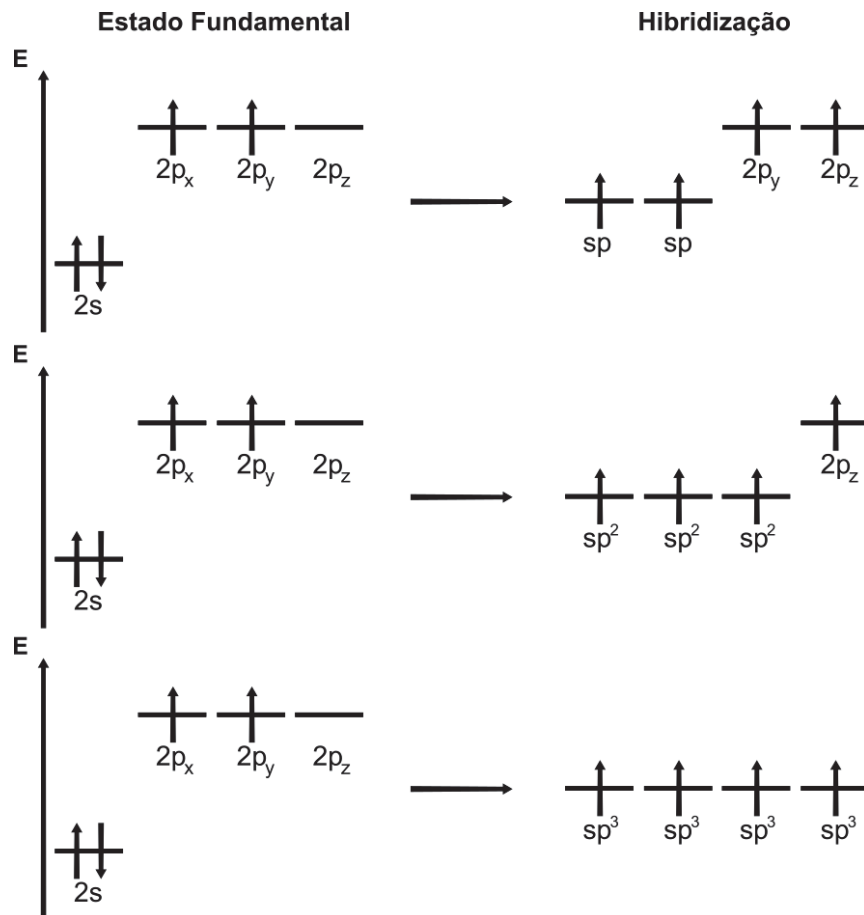


Figura 2 – Diagrama de orbitais atômicos para as três hibridizações (sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>) do átomo de carbono. Figura adaptada da Ref. [12].

As hibridizações para o átomo de carbono podem ser de três tipos: sp; sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>. A Fig. 2 apresenta as três hibridizações para o carbono, bem como a estrutura eletrônica resultante para cada uma.

É importante introduzir dois tipos de ligações covalentes, sendo estas as ligações  $\sigma$  e as ligações  $\pi$ . As ligações químicas que envolvem os orbitais como, por exemplo, s-sp<sup>3</sup> entre hidrogênio e carbono, são ligações do tipo  $\sigma$  com a densidade eletrônica muito próxima aos núcleos dos átomos envolvidos, tornando esta um tipo de ligação muito forte [7]. Os orbitais 2p podem formar ligações do tipo  $\pi$ , em que estes orbitais se sobrepõem lateralmente,

constituindo uma ligação mais fraca, dado que a densidade eletrônica está mais afastada dos núcleos e com a formação de um orbital mais deslocalizado, ocupando mais espaço [7,11].

Em decorrência dos dois tipos de ligações,  $\sigma$  ou  $\pi$ , dependendo se é uma sobreposição construtiva ou destrutiva, em termos da função de onda que descreve cada orbital molecular, os novos orbitais formados podem ser ligantes ( $\pi$  e  $\sigma$ ) ou antiligantes ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ) em razão da diferenciação energética (Fig. 3). Por fim, temos que a diferença de energia entre os orbitais de fronteira  $\pi$  e  $\pi^*$ , denominada de *gap* energético  $E_g$ , é muito menor do que a diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  (Fig. 3). Portanto tem-se que  $E_g$  corresponde aos fenômenos de baixas energias [7,11]. Em contraste, sistemas  $\sigma$ , constituídos por apenas ligações do tipo  $\sigma$ , ou possivelmente com alguns níveis  $\pi$  localizados, acabam se tornando, principalmente, materiais eletricamente isolantes em razão da diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  ser grande em comparação com  $E_g$  (diferença entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ ) [13].

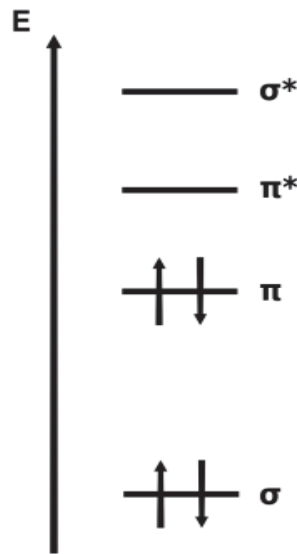


Figura 3 – Diagrama de níveis de energia para os orbitais ligantes ( $\pi$  e  $\sigma$ ) e antiligantes ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ). Figura adaptada da Ref. [11].

Os polímeros conjugados são uma classe de polímeros orgânicos nos quais as ligações químicas em sua coluna polimérica são alternadas entre ligações simples e ligações duplas ou triplas. Alguns exemplos desses polímeros são apresentados na Fig. 4. Materiais orgânicos conjugados, constituídos em maior parte por carbono e hidrogênio combinam propriedades comuns aos plásticos com aquelas associadas aos semicondutores [14]. A conjugação em um polímero é essencial para que o mesmo tenha um caráter semicondutor,

pois a conjugação possibilita o surgimento do gap de energia, o “*splitting*” dos níveis de energia e a delocalização das cargas nesses orbitais [11].

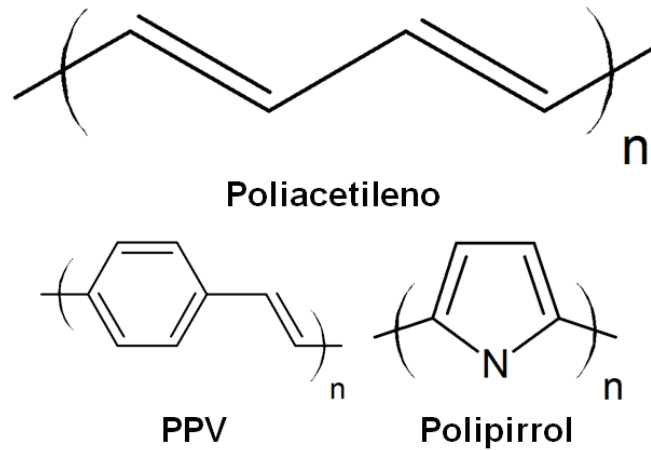


Figura 4 – Fórmulas estruturais de alguns polímeros conjugados. Figura adaptada da Ref. [7].

Em razão do grande número de ligações do tipo  $\pi$ , ocorre o surgimento das bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ , em que dois níveis têm especial interesse, os níveis HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”), sendo HOMO o orbital molecular ocupado de maior energia e LUMO o orbital molecular desocupado de menor energia, mostrados na Fig. 5a. Esses orbitais são chamados de orbitais de fronteira. Contudo, é comum encontrar representação utilizando a densidade de estados localizados num intervalo de energia para o LUMO e o HOMO (Fig. 5b), sendo esta densidade de estados composta por níveis discretos de energia [15,16].

O surgimento da estrutura energética contendo os níveis HOMO e LUMO, devido à alternância entre ligações simples e duplas no polímero, produz um gap energético que está na faixa dos semicondutores inorgânicos. Os valores para o gap de alguns materiais semicondutores inorgânicos, como o germânio Ge e o silício Si, são menores que  $\approx 2,3$  eV [17,18]. Essa situação é diferente de materiais com apenas ligações simples como o polietileno ou materiais contendo apenas ligações duplas, o que torna a conjugação um fator essencial para que o material seja considerado como um semicondutor orgânico [11]. Adicionalmente, os elétrons- $\pi$  são responsáveis pelas propriedades elétricas dos polímeros conjugados, considerando que suas funções de onda são delocalizadas ao longo da estrutura polimérica [13].

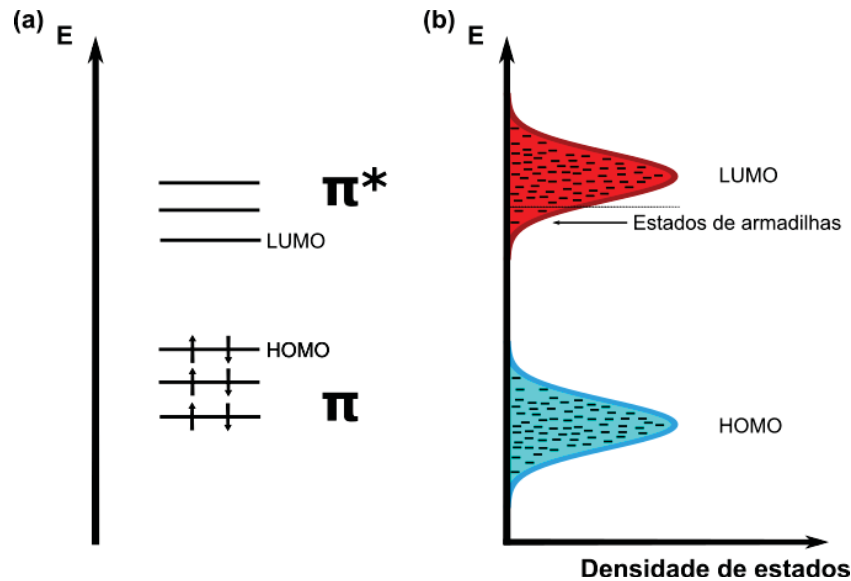


Figura 5 – (a) Diagrama de níveis de energia para as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  incluindo os níveis HOMO e LUMO. (b) Representação de densidades de estados localizados. Figura adaptada da Ref. [11].

Polímeros conjugados podem apresentar “dois” estados com respeito à condução elétrica: o estado neutro e o estado dopado (ou estado iônico). Estes polímeros podem ser dopados por oxidação ou redução, com a finalidade de aumentar a condutividade elétrica [13]. A adição de grupos funcionais, que pode constituir um processo de dopagem na estrutura do polímero, pode possibilitar diferentes propriedades [8].

### 2.3 POLIANILINA SULFONADA (SPAN)

A camada ativa que é parte constituinte do dispositivo construído neste trabalho é feita pela deposição química de um filme fino de polímero conjugado denominado polianilina sulfonada (SPAN). A polianilina (PANI) é um polímero que apresenta um grande número de propriedades que surgem através de substituição, possuindo unidades benzenóides (x) e quinóides (1-x) e contendo três formas básicas, sendo apresentadas conforme a Fig. 6 [19,20]. Além disso, a polianilina é um polímero de baixo custo, fácil processamento e apresenta resposta para dopagem com ácido ou base [15].

A polianilina sulfonada (SPAN) é apresentada na Fig. 7, incluindo os grupos sulfônicos e as unidades benzenóides e quinóides que continuam presentes. Uma das características fundamentais da SPAN é sua capacidade de ser um polímero auto-dopado em razão do ácido benzenossulfônico [21], ou seja, a SPAN é um polímero condutor que providencia seus próprios ânions dopantes [22].

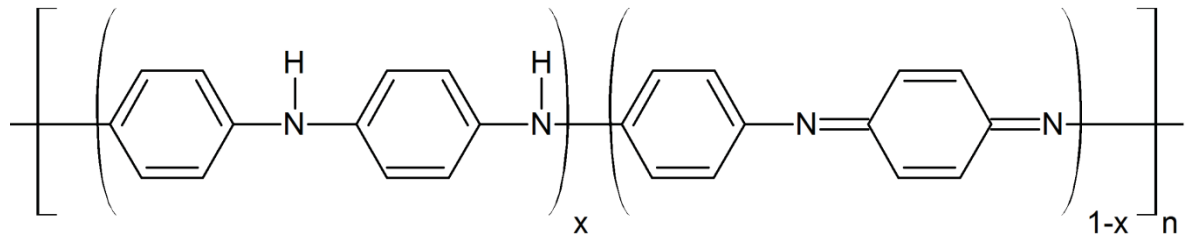


Figura 6 – Formula estrutural da polianilina (PANI). A forma leucoesmeraldina, completamente reduzida ( $x = 1$ ); A forma esmeraldina, parcialmente oxidada ( $x = 1/2$ ); A forma pernigranilina, completamente oxidada ( $x = 0$ ) [19]. Figura adaptada da Ref. [20].

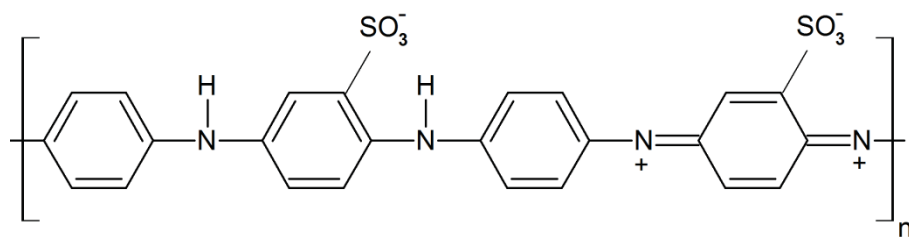


Figura 7 – Formula estrutural da polianilina sulfonada (SPAN). Figura adaptada da Ref. [23].

### 2.3.1 Deposição química

Há diversas formas de se revestir a superfície de um substrato com uma camada de filme fino polimérico para investigar as propriedades deste e até construir dispositivos. Dentre essas formas destaca-se a evaporação, a deposição eletroquímica e a deposição química. Em se tratando da deposição química, duas formas em que este tipo de deposição pode ser realizado são: (i) por meio da utilização de oxidantes fortes, como o persulfato de amônio (APS), que são capazes de oxidar os monômeros, formando radicais cátions destes [24], através de uma solução. Esse método gera inclusive um precipitado, além de propiciar a aderência na superfície do substrato. (ii) Provocar a polimerização diretamente sobre a superfície do substrato, aplicando diretamente o monômero ou o agente oxidante e, posteriormente, submetendo este substrato a um tratamento em solução [24]. Neste trabalho, a primeira forma de deposição química mencionada é utilizada, em que o substrato permanece em contato com a solução precursora da SPAN por tempo necessário para crescer a espessura desejada.

## 2.4 TERMOELETRICIDADE

### 2.4.1 Termoeletricidade e o Efeito Seebeck

A história da termoeletricidade se inicia com a descoberta do Físico Thomas Johann Seebeck em 1822, que verificou que a junção entre dois metais distintos submetidos a diferentes temperaturas era capaz de produzir a deflexão de uma agulha magnetizada. Foi posteriormente verificado que a corrente elétrica que induzia a deflexão da agulha era gerada em razão da “força termoeétrica” [25,26]. O efeito ficou conhecido como Efeito de Seebeck.

O Efeito de Seebeck pode ser compreendido por meio do diagrama apresentado na Fig. 8a, sendo que o aquecimento da parte superior produz uma diferença de temperatura, fazendo com que os portadores de carga se desloquem para o lado “frio” do elemento termoeétrico, produzindo uma diferença de potencial e uma corrente elétrica no elemento [27]. Assim, ocorre que o calor aplicado gera uma corrente elétrica no elemento termoeétrico.

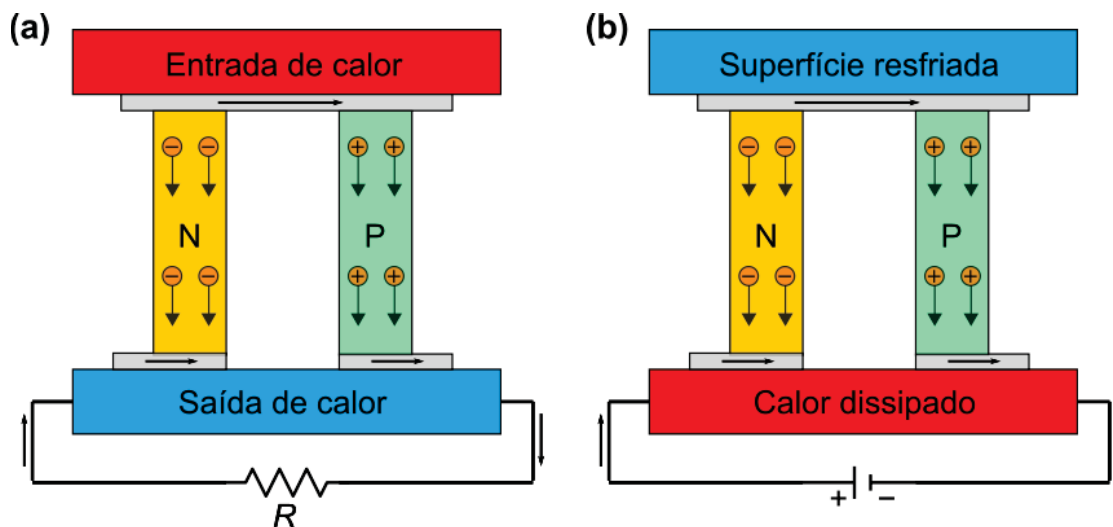


Figura 8 – Diagrama de (a) elemento termoeétrico e de (b) elemento Peltier. As setas representam o sentido da corrente elétrica e N e P representam materiais semicondutores do tipo n e do tipo p, respectivamente. Figura adaptada da Ref. [28].

A termoeletricidade é um campo científico composto pela ciência associada à construção de termopares, geração de eletricidade e refrigeração [29]. No mercado há diversos tipos de termopares para um grande número de finalidades. Os termopares têm a capacidade de, se colocados em contato com alguma superfície sólida, por exemplo, gerarem uma diferença de potencial da ordem de dezenas microvolts por grau de temperatura devido ao efeito Seebeck [29]. Adicionalmente, a associação de diversos elementos termoeétricos

torna possível a construção de geradores termoeétricos (Fig. 9). A ligação em srie dos materiais semicondutores do tipo p e do tipo n produz uma diferena de potencial maior [30].

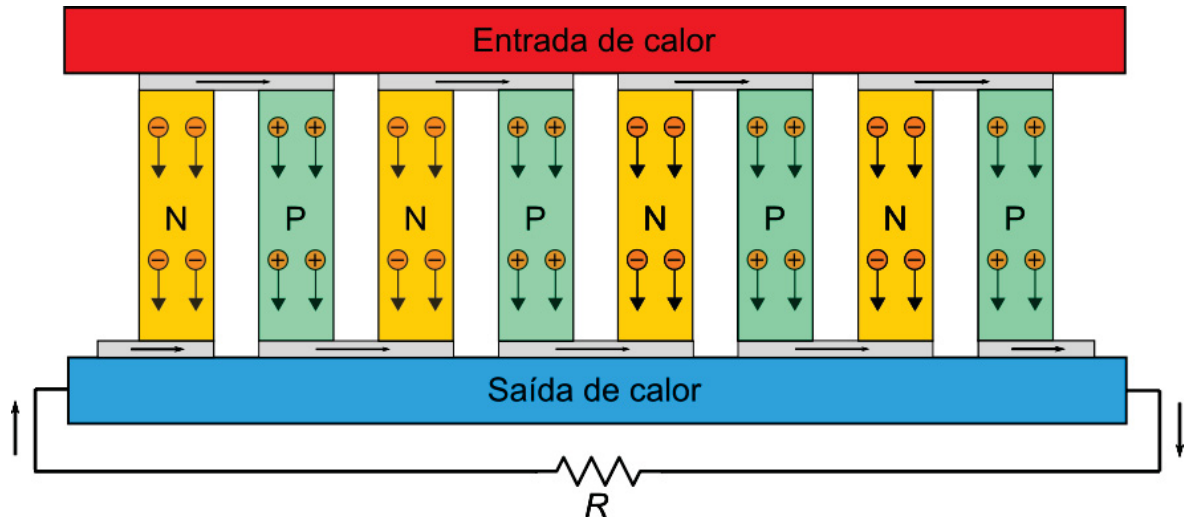


Figura 9 – Diagrama de um gerador termoeétrico. Figura adaptada da Ref. [31].

Considerando o efeito Seebeck, um gradiente de temperatura  $\vec{\nabla}T$  aplicado num material faz surgir um campo termoeétrico  $\vec{E}_{te}$ , definido na equao 2.1,

$$\vec{E}_{te} = -S\vec{\nabla}T, \quad (2.1)$$

sendo  $S$  o coeficiente de Seebeck. Para diferenas de temperatura pequenas, a relao que determina  $S$  é linear (equao 2.2) [29],

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = -\frac{V_{Quente} - V_{Frio}}{T_{Quente} - T_{Frio}}. \quad (2.2)$$

Dessa forma, o coeficiente de Seebeck de um material é o potencial termoeétrico gerado  $\Delta V$  em razo da diferena de temperatura  $\Delta T$  entre suas extremidades. Quando o sinal para o potencial termoeétrico  $\Delta V$  é positivo ( $S < 0$ ) há um maior acúmulo de cargas positivas na extremidade quente do material. Contudo, se  $\Delta V$  apresenta sinal negativo ( $S > 0$ ), o maior acúmulo de cargas positivas se dá na extremidade fria.

O coeficiente de Seebeck é um dos principais parâmetros para se caracterizar um dispositivo termoeétrico e é necessrio para a determinao da figura de mrito adimensional



$ZT$  (equação 2.3) que permite comparar a eficiência relativa entre materiais termoelétricos diferentes [14],

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (2.3)$$

sendo  $\sigma$  a condutividade elétrica,  $\kappa$  a condutividade térmica do material e  $T$  a temperatura absoluta média.

Nos últimos anos, a busca é por materiais termoelétricos capazes de obter uma figura de mérito  $ZT$  maior que  $ZT = 1$ , sendo que materiais utilizados em dispositivos comerciais como o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e o  $\text{PbTe}$  estão “limitados” em torno deste valor [32]. Contudo, para dispositivos termoelétricos serem competitivos com geradores de energia tradicionais é necessário  $ZT > 3$  [33]. Para materiais orgânicos, os valores obtidos para  $ZT$  ainda são pequenos ( $ZT < 0,5$ ) se comparados aos materiais inorgânicos [15,34,35]. Adicionalmente, os parâmetros envolvidos no cálculo da  $ZT$ , sendo propriedades do material, geralmente variam com a temperatura, limitando sua melhor performance para uma pequena região de temperatura [5]. Essa é uma das razões para a busca de materiais que possuam propriedades como a condutividade térmica estável e um dos motivos pelos quais os polímeros orgânicos constituem uma alternativa promissora.

O produto entre o quadrado do coeficiente de Seebeck e a condutividade elétrica é o fator de potência  $PF$  (“*power factor*”) definido na equação 2.4,

$$PF = S^2 \sigma. \quad (2.4)$$

O fator de potência está associado ao transporte eletrônico [36] e a potência gerada, sendo seu cálculo independente da condutividade térmica, diferentemente da  $ZT$ . Assim, os valores de  $PF$  podem ser utilizados para a comparação entre materiais sem considerar o valor de  $\kappa$ . No entanto, é comum encontrar na literatura comparações em termos dos valores de  $ZT$ .

Além do efeito Seebeck, há o efeito Peltier que ocorre a partir do uso de uma fonte de força eletromotriz externa (*emf*) para a geração de uma corrente elétrica  $i$  num material, constituído pela junção de dois materiais condutores diferentes (Fig. 8b), produzindo, por exemplo, uma taxa de aquecimento em uma das junções e uma taxa de resfriamento na outra junção [29]. O elemento Peltier, apresentado na Fig. 8b, representa um dispositivo capaz de resfriar uma superfície enquanto a outra é aquecida em razão da aplicação de uma corrente

elétrica, considerando que a corrente elétrica gera calor. Assim sendo, o coeficiente de peltier  $\Pi$  é dado pela equação 2.5,

$$\Pi = \frac{i}{q}. \quad (2.5)$$

O parâmetro  $q$  é o valor da taxa de aquecimento ou de resfriamento [29].

O coeficiente de Seebeck e o coeficiente de Peltier são relacionados com a temperatura  $T$  por meio de uma das relações de Kelvin (equação 2.6) [29],

$$S = \frac{\Pi}{T}. \quad (2.6)$$

#### 2.4.2 Dispositivo termoeétrico de estrutura vertical

O dispositivo termoeétrico possui a propriedade de transformar energia térmica em energia elétrica por meio da geração de uma diferença de potencial elétrica (potencial termoeétrico) devido ao gradiente de temperatura ao qual é submetido. Este gradiente de temperatura pode ser aplicado ao longo do plano do dispositivo (Fig. 10a) ou perpendicular ao plano do dispositivo (Fig. 10b), o que pode trazer resultados distintos e abrir possibilidades para diferentes aplicações. Uma das razões pela qual é necessário o estudo de dispositivos na estrutura vertical é que o transporte eletrônico pode ser facilitado devido à diminuição da distância entre os eletrodos da estrutura horizontal para a vertical.

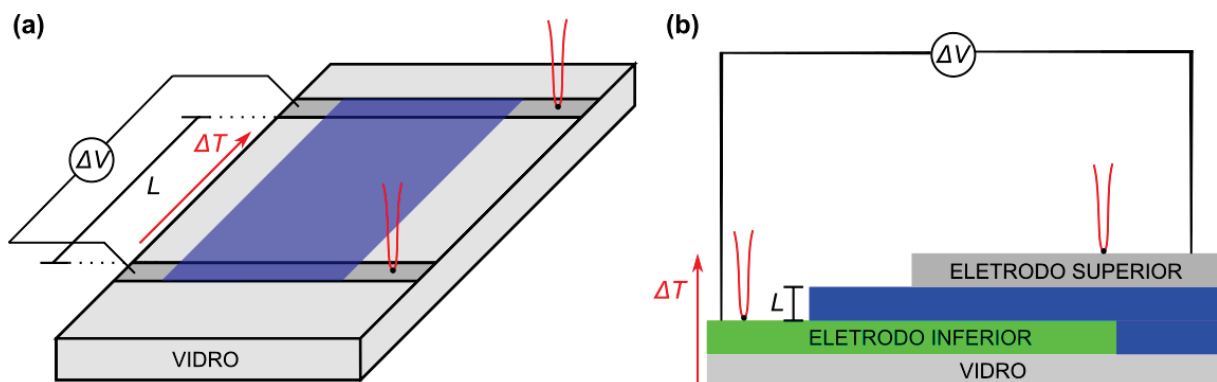


Figura 10 – Diagrama de um tipo de estrutura para dispositivo termoeétrico (a) horizontal e (b) vertical.  $\Delta V$  é a diferença de potencial entre os dois eletrodos,  $\Delta T$  é o gradiente de temperatura aplicado e  $L$  é a distância entre os eletrodos. O filme fino é mostrado em azul. Figura adaptada da Ref. [37].

Neste trabalho, o gradiente de temperatura aplicado sobre a amostra é na direção vertical (Fig. 10b), assim como também é feita a medida, diferentemente de muitos trabalhos em que a medida é realizada na horizontal (“*in-plane*”), como é possível identificar em tabela apresentada por Abad *et al* [38]. A diferença entre as duas formas de aplicação do gradiente de temperatura têm efeito sobre a distância que os portadores de carga precisam percorrer até os eletrodos de coleta, o que pode alterar de forma significativa os resultados da diferença de potencial obtida. Um dos fatores afetados é a forma como os portadores de carga irão difundir através do filme polimérico. No caso da medida vertical, apresentada neste trabalho, o caminho é significativamente mais curto, igual àquele da espessura do filme da amostra em questão. Entretanto, para o caso da aplicação de um gradiente de temperatura horizontal, os caminhos para os portadores de carga são muito maiores, além de que a orientação das moléculas pode ter uma relevância maior para o resultado de  $S$ .

#### 2.4.3 Dispositivos termoelétricos orgânicos na literatura

Alguns valores do coeficiente de Seebeck para condutores orgânicos são apresentados na tabela 1, onde é possível identificar que a grande maioria dos valores está na faixa de  $\mu\text{V/K}$ , incluindo valores para a SPAN. Ocorre que, usualmente, valores de  $S$  reportados na literatura advêm de experimentos em que são utilizados dois eletrodos iguais, eliminando possíveis contribuições relacionadas à diferença de funções trabalho dos eletrodos.

Tabela 1 – Valores do coeficiente de Seebeck de alguns materiais orgânicos condutores reportados. TA: temperatura ambiente.

<b>Material</b>	<b><math>S</math> (<math>\mu\text{V/K}</math>)</b>	<b><math>T</math> (K)</b>	<b>Ref.</b>
PANI-CSA (0.1 M)	$6,0 \times 10^5$	40	[39]
PANI-CSA (0.5 M)	14	300	[39]
SPAN	$\sim -8$	330	[21]
N-SPAN	$17 \pm 1$	TA	[40]
PANI-SAS	19	TA	[41]
PEDOT:PSS-Methanol	21,1	TA	[42]
P3HT-NOPF <sub>6</sub>	25	TA	[43]
PBT	$\sim -40$	370	[44]

Valores para o coeficiente de Seebeck na faixa de mV/K (de 70 a 588 mV/K) foram obtidos recentemente utilizando polianilina dopada com ácido canforsulfônico (CSA), sendo o alto valor de  $S$  atribuído a um efeito *phonon-drag* em baixas temperaturas, onde os fonons arrastam eficientemente as cargas elétricas no material, gerando uma contribuição no valor de  $S$  [39].

Recentemente, Kublitski *et al* identificaram que o Poli(2,2' – Bitiofeno), ou PBT, apresenta um comportamento dual com relação aos tipos de cargas (positivas ou negativas) que são acumuladas nos eletrodos quente e frio, por meio do uso de eletrodos diferentes, sendo o sinal de  $S$  invertido quando o eletrodo inferior é trocado de ITO para ouro [44]. Nesse sentido, são necessários estudos que buscam a construção de dispositivos termoelétricos com eletrodos diferentes, com a intenção de obter contribuições para o efeito termoelétrico.

## 2.5 EFEITOS ASSOCIADOS AO TRANSPORTE ELETRÔNICO

Para a compreensão dos resultados que serão apresentados neste trabalho, é essencial a introdução de alguns efeitos associados ao transporte eletrônico em dispositivos e também à interface metal-semicondutor.

Considerando uma barreira de energia triangular na interface metal-semicondutor [45], a probabilidade de tunelamento pode ser dada pela aproximação Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB),

$$P \approx \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}|\varphi|^{3/2}}{3\hbar q E_i}\right), \quad (2.7)$$

sendo  $E_i$  o campo elétrico,  $m^*$  a massa efetiva da carga elétrica,  $q = 1,60 \times 10^{-19}$  C a carga elétrica,  $\varphi$  a altura da barreira de energia na interface e  $\hbar = h/2\pi$ , em que  $h = 6,63 \times 10^{-34}$  J · s é a constante de Planck [45,46]. A aproximação dada pela equação 2.7 é obtida por meio da integral do vetor de onda associado ao portador de carga dentro da barreira triangular [46].

Outro efeito que pode ocorrer na interface metal-semicondutor é o efeito Schottky, o qual é caracterizado pela redução da barreira de energia para o portador de carga na interface em razão da presença de campo elétrico. Para altos valores do campo elétrico, a redução da barreira se torna considerável.

Em materiais semicondutores, devido aos defeitos e impurezas, é possível a ocorrência do “aprisionamento” de elétrons em estados armadilhas, o que torna estas cargas localizadas, impedindo estas de contribuírem para a corrente elétrica [47]. A presença de um campo elétrico provoca a redução da barreira  $\Delta\phi_{PF}$  para elétrons nestes estados armadilhas, por meio do efeito Poole-Frenkel,

$$\Delta\phi_{PF} = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon}\right)^{1/2} \sqrt{E_i}, \quad (2.8)$$

sendo  $\epsilon$  a constante dielétrica do material [11,47].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DISPOSITIVO TERMOELÉTRICO E MEDIDA TERMOELÉTRICA

Os dispositivos termoelétricos de estrutura ITO/SPAN/Al são apresentados na Fig. 11a e o diagrama de vista lateral na Fig. 11b.

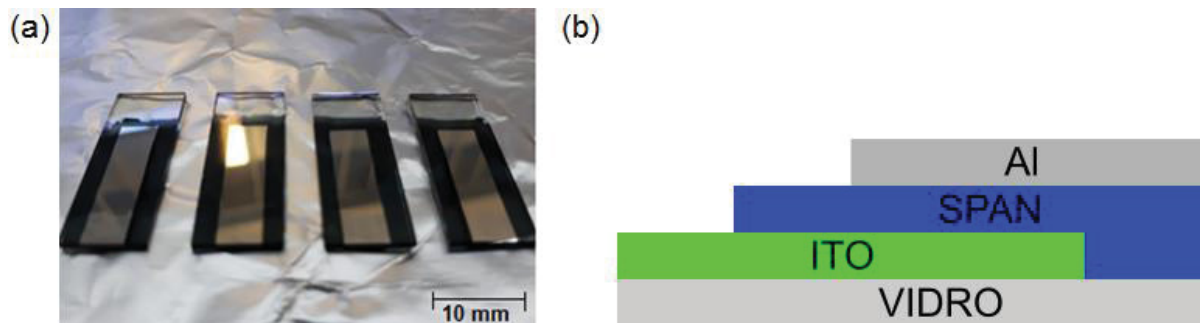


Figura 11 – (a) Vista superior de quatro dispositivos termoelétricos, prontos para a realização de medidas. (b) Diagrama de vista lateral da estrutura do dispositivo.

Para a realização da medida termoelétrica, quatro contatos são estabelecidos, sendo dois associados à medida de temperatura e dois à medida de diferença de potencial entre os dois eletrodos. Na medida de diferença de potencial, são utilizadas duas pontas sendo que uma delas mede  $V_{ITO}$ , o potencial no eletrodo de ITO e a outra mede  $V_{Al}$ , o potencial no eletrodo de alumínio. Dois termopares tipo K (Omega) com diâmetro de 0,025 mm são utilizados para medir os potenciais que posteriormente são convertidos para as temperaturas de cada eletrodo,  $T_{Al}$  e  $T_{ITO}$ . Na Fig. 12 podemos ver o diagrama de como são estabelecidos os contatos para a realização da medida.

Durante a realização da medida, a amostra é aquecida de 300 K até  $\sim 380$  K durante 600 s em ambiente escuro, sendo a taxa de aquecimento  $\sim 8,5$  K/min. O disco de cobre é utilizado no sistema de aquecimento com o objetivo de ajudar a homogeneizar a temperatura na superfície por onde o dispositivo é aquecido. Há duas razões para a medida ser encerrada a  $\sim 380$  K: uma das temperaturas de grande relevância para a obtenção do valor do coeficiente de Seebeck, considerando possíveis aplicações, é para o ponto de ebulição da água  $\sim 373$  K e; a SPAN permanece estável para a faixa de temperatura utilizada durante a medida [48].

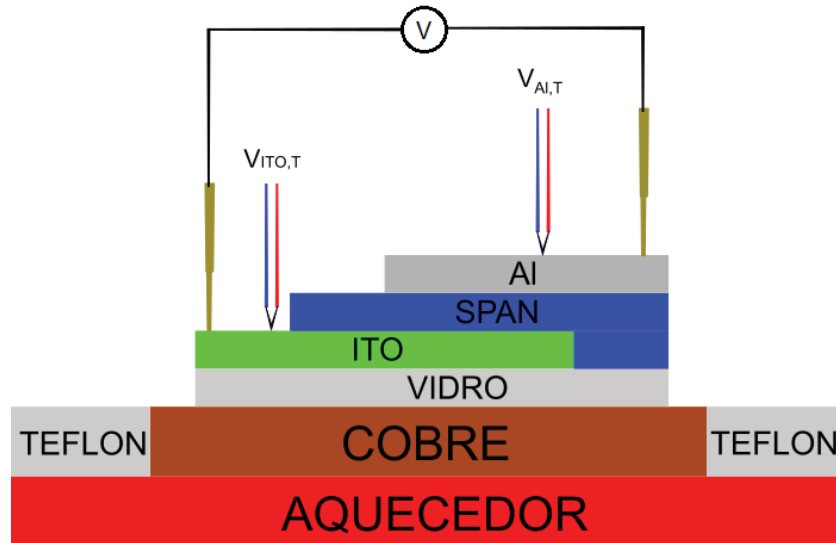


Figura 12 – Diagrama do sistema de medidas incluindo aquecedor, dispositivo e os contatos estabelecidos.  $V_{Al,T}$  e  $V_{ITO,T}$  são os potenciais medidos pelos termopares.

Os valores para as medidas de potencial são obtidos por meio de três multímetros (Keysight 34465A), sendo que o sistema de medidas evita o acoplamento elétrico entre os multímetros, pois enquanto um destes multímetros realiza a medida, os outros são desligados pelo software utilizado, e assim sucessivamente [44].

Os valores de coeficiente de Seebeck dos dispositivos são determinados utilizando a equação 2.2 e serão apresentados graficamente em função da temperatura do eletrodo de ITO, ou seja, do eletrodo inferior. Adicionalmente, devido às medidas no dispositivo serem realizadas para uma faixa de temperatura, é possível obter o valor do coeficiente de Seebeck em função da temperatura do eletrodo inferior.

## 3.2 PREPARO DOS DISPOSITIVOS

### 3.2.1 Materiais

Os solventes utilizados para a lavagem dos substratos são acetona (NEON), álcool isopropílico (NEON) e água deionizada Milli-Q (Millipore).

Substratos de vidro revestidos com óxido de índio-estanho (Lumtec, 15  $\Omega$ /sq de resistência de folha) são utilizados para formar a base e o eletrodo inferior dos dispositivos. O filme fino de polianilina sulfonada é obtido a partir de solução preparada com anilina, ácido metanílico (*3-aminobenzenesulfonic acid*, Sigma-Aldrich) e persulfato de amônio (Sigma-

Aldrich). Para a obtenção do eletrodo superior com  $\sim 100$  nm de espessura é realizada a evaporação de  $\sim 66$  mg de alumínio.

### 3.2.2 Preparo do substrato e eletrodo de ITO

O substrato utilizado para a construção do dispositivo termoeétrico contém uma superfície de revestimento de ITO. Sendo uma superfície condutora, esta formará o contato elétrico inferior do dispositivo termoeétrico. As dimensões do substrato são de  $10 \times 25$  mm<sup>2</sup>.

Antes do procedimento de deposição química do filme de SPAN, é necessário realizar a corrosão de uma parcela da superfície de ITO, pois o contato superior de alumínio, o qual será evaporado posteriormente, não pode entrar em contato com o ITO. A corrosão do ITO foi realizada por meio de ataque químico, utilizando camada de pó de zinco com água deionizada e solução de ácido clorídrico e água (HCl:H<sub>2</sub>O, 1:2 em volume) [49,50], sendo a parcela da superfície preservada de  $10 \times 20$  mm<sup>2</sup>.

Feita a corrosão de parte da superfície de ITO, é necessário realizar um processo de lavagem dos substratos de modo a eliminar eventuais contaminações e sujeiras. O processo consiste em quatro passos, sendo primeiramente feito o mergulho dos substratos em acetona, onde permanecem em banho ultrassônico por 20 minutos. Posteriormente, o mesmo banho ultrassônico é realizado, mas com os substratos em água deionizada e, então, com álcool isopropílico. Para encerrar o processo de limpeza, logo antes da deposição ser iniciada, os substratos são colocados em tratamento UV-Ozônio (Digital UV Ozone System, NOVASCAN) por 45 minutos, sendo 30 minutos em luz ultravioleta e 15 minutos apenas em atmosfera de ozônio O<sub>3</sub>, eliminando eventuais contaminações.

### 3.2.3 Preparo de solução para a obtenção dos filmes finos de SPAN

A preparação da solução precursora para a obtenção do filme de polianilina sulfonada (SPAN) é constituída, inicialmente, pela preparação de duas soluções intermediárias.

A primeira solução consiste em uma mistura de anilina (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N) e ácido metanílico (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S), sendo a formula estrutural de ambos apresentados na Fig. 13. Inicialmente, 1,715 g de ácido metanílico são dissolvidos em 200 mL de água deionizada, sendo a solução submetida a banho ultrassônico por 6 minutos. Posteriormente são adicionados mais 200 mL



de água deionizada e, novamente, a solução é submetida a 6 minutos de banho ultrassônico. Num balão volumétrico são transferidos 200 mL da mistura e adicionados 455  $\mu\text{L}$  de anilina, seguido pelos 200 mL restantes da mistura. Por fim, são adicionados mais 100 mL de água deionizada no balão volumétrico e a primeira solução está pronta para permanecer em geladeira ( $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ ) por 1h.

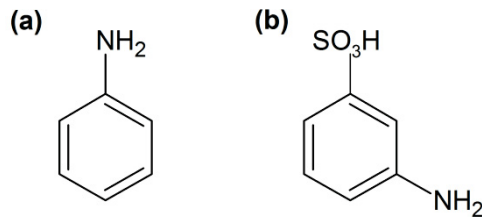


Figura 13 – Formula estrutural da (a) anilina e do (b) ácido metanílico. Figura adaptada da Ref. [51].

A segunda solução consiste em persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) dissolvido em água deionizada. Em um béquer, 2,85 g de persulfato de amônio são dissolvidos em 62 mL de água deionizada e a segunda solução está pronta para permanecer em geladeira a 10  $^\circ\text{C}$  por 1h.

Após uma hora de descanso das duas soluções em geladeira, as mesmas são misturadas, formando a solução precursora de SPAN para a deposição no substrato.

### 3.2.4 Deposição

O primeiro passo para a deposição é a separação em béqueres para o crescimento do filme fino de SPAN,  $\sim 150\text{ mL}$  em cada béquer. Após a divisão, três ou quatro substratos são colocados sobre a superfície da solução, em cada béquer, com a face que contém ITO para baixo como relatado em outros trabalhos [52,53]. O crescimento do filme fino de SPAN ocorre por meio da interface solução-substrato.

### 3.2.5 Coleta dos filmes finos de SPAN

A coleta dos filmes finos de SPAN é realizada após o tempo pré-determinado para a retirada, sendo que os filmes finos menos espessos são coletados após 72 h e os filmes finos mais espessos são coletados após 196 h. Após a coleta dos béqueres para o crescimento, as

amostras são lavadas com água deionizada e posteriormente secadas com ar. Foram coletados filmes a cada intervalo de 24 horas.

Como resultado da deposição, toda a área da amostra é coberta pelo filme de SPAN. Contudo, é feita a remoção de  $10 \times 5 \text{ mm}^2$  por meio do uso de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), de forma a permitir o contato com o ITO durante a medida termoeétrica.

### 3.2.6 Evaporação do eletrodo metálico de Al

A evaporação do eletrodo de alumínio é um procedimento que deve ser realizado com cautela para evitar a difusão de Al no filme fino de SPAN. É necessária boa homogeneidade da camada de alumínio e que nesta haja poucos defeitos (poros), os quais podem dificultar a realização do contato com as pontas utilizadas para a obtenção da diferença de potencial.

A evaporação do eletrodo de alumínio é feita de forma a cobrir uma região de  $17,5 \times 5 \text{ mm}^2$  de parte da amostra. Como a evaporação ocorre radialmente a partir do posicionamento do cadinho de tungstênio com o Al, é necessária a utilização de máscaras metálicas de sombreamento que permitem a obtenção do formato desejado para o eletrodo. A taxa de evaporação média utilizada, verificada com sensor de quartzo durante a evaporação, é de  $\sim 2,7 \text{ nm/s}$  e a espessura do eletrodo de alumínio é de  $\sim 100 \text{ nm}$ .

### 3.2.7 Tratamento térmico

Em medidas termoeétricas preliminares, foi verificado que, após estabelecer os contatos elétricos, em dispositivos que não foram submetidos a nenhum aquecimento, isto é, a nenhuma medida anterior, havia um valor de diferença de potencial inicial significativamente grande ( $\sim 150 \text{ mV}$ ). Esta diferença de potencial inicial corresponde ao valor medido em temperatura ambiente, antes de iniciar o aquecimento no sistema de medidas. Foi identificado que, após cada medida, a diferença de potencial inicial apresentava cada vez menor valor, prejudicando a reprodutibilidade das medidas. Este fato levou à decisão de realizar tratamento térmico nas amostras.

É de fundamental importância garantir a reprodutibilidade das medidas. Portanto, com a finalidade de melhorar os resultados, reduzindo a diferença de potencial inicial para a primeira medida, foi realizado o tratamento térmico nas amostras após a deposição da SPAN em estufa com temperatura controlada. O tempo de tratamento foi de 1h, sob a temperatura de

140 °C. Esse tratamento térmico não foi suficiente e o valor elevado da diferença de potencial inicial persistiu. Posteriormente, o tratamento, nas mesmas condições detalhadas anteriormente, foi realizado após a evaporação do eletrodo de alumínio. Dessa vez, o valor inicial foi reduzido. Assim, todos os dispositivos receberam tratamento térmico após a evaporação do eletrodo de alumínio.

Em relação à temperatura de tratamento térmico utilizada, é importante verificar se a SPAN sofre alterações em 140 °C. De acordo com medida de análise termogravimétrica (TGA) realizada por Yusoff [48], a primeira perda de peso (“*weight loss*” w %) notável ocorre a ~ 100 °C, possivelmente devido a evaporação da água presente no polímero e a segunda inicia-se a ~ 210 °C quando os grupos sulfônicos começam a ser eliminados da estrutura da SPAN, o que torna a SPAN estável até ~ 200 °C. Portanto, é esperado que o tratamento térmico, realizado nos dispositivos, não provoque alterações significativas no filme de SPAN.

### 3.3 MEDIDAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE SPAN

#### 3.3.1 Medida de espessura

As avaliações de morfologia de um material são importantes para a identificação de parâmetros como espessuras, rugosidades, tamanhos de grão e suas fronteiras, entre outras. A análise desses parâmetros pode ser feita em uma escala micrométrica ou até nanométrica. A perfilometria envolve o uso do perfilômetro. Com esta técnica é possível obter, por exemplo, informações de espessura, rugosidade e imagens tridimensionais de filmes finos em escala nanométrica.

A medida de espessura foi realizada por meio do uso de perfilômetro DektakXT (Bruker). Para realizar a medida, um risco com um objeto metálico é feito de forma a remover uma pequena quantidade de material do filme de SPAN. Esse procedimento gera um degrau com altura equivalente à espessura do filme. O equipamento realiza a medida por meio de um traço em linha reta sobre a região desejada. O comprimento da varredura usado foi de 100 µm e o tempo de medida de 30 s.

O filme fino de SPAN de cada um dos dispositivos foi medido três vezes e o valor da média aritmética foi utilizado como espessura. Posteriormente, foi feita uma nova média aritmética com os quatro dispositivos que tiveram o filme de SPAN crescido num mesmo

intervalo de tempo de deposição. Esse valor calculado passou a ser utilizado como espessura nominal.

### 3.3.2 Medida de rugosidade e perfilometria tridimensional

A medida da rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) é obtida através do uso de perfilômetro *DektakXT* (Bruker) com uma ponta com raio de 2  $\mu\text{m}$ . Para o equipamento utilizado, a rugosidade média aritmética  $R_a$  pode ser definida como [16,23]

$$R_a = \frac{1}{D} \int_0^D |l_m - z_p| dx, \quad (3.1)$$

em que

$$l_m = \frac{1}{D} \int_0^D z_p dx, \quad (3.2)$$

sendo  $D$  a distância que a ponta do perfilômetro percorre,  $z_p$  a altura da ponta em relação ao filme fino e  $l_m$  a linha média. A medida é realizada utilizando software do equipamento, por meio da obtenção de perfis de rugosidade que determinam o valor de  $R_a$  pela equação 3.1, considerando o comprimento de varredura  $D$  e a linha média  $l_m$ .

Para cada perfil é obtido um valor para a rugosidade  $R_a$ . De forma a determinar o valor da rugosidade associada a cada espessura nominal, são obtidos três valores por meio de perfil em diferentes regiões do filme e o cálculo da média aritmética dos valores de  $R_a$  é feito.

As imagens de perfilometria tridimensionais foram também obtidas com o uso do perfilômetro.

### 3.3.3 Espectro de absorbância e imagens de microscopia de força atômica

Medidas para obter o espectro de absorbância da amostra, associado à absorção de luz, nos mostram para quais comprimentos de onda a amostra possui maior absorbância. Os picos identificados nos espectros são como uma identidade do material, permitindo sua identificação e caracterização com relação aos espectros UV-vis (“*Ultraviolet-visible*”).

As medidas foram feitas em filmes finos de SPAN depositados sobre ITO e foi realizada, por meio do software e do equipamento utilizado, uma correção para eliminar a contribuição no resultado em razão do substrato.

Para a obtenção do espectro de absorvância dos filmes finos de SPAN foram realizadas medidas num equipamento *Lambda 1050 UV/Vis Spectrophotometer* (PerkinElmer) na faixa de  $300 < \lambda < 850$  para o comprimento de onda da luz aplicada.

Por meio da microscopia de força atômica é possível obter imagens que apresentam a estrutura do filme numa escala de poucos micrometros ou até nanometros. As imagens dão informação sobre o tamanho de grãos, como são as fronteiras entre esses grãos e também dados de rugosidade.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram obtidas com o uso de *SPM-9500J3* (Shimadzu) em modo dinâmico. Para a obtenção de valores de rugosidade média aritmética  $R_a$ , foi feito o uso do software Gwyddion, que determina o valor de  $R_a$  por meio da equação (3.3) [54],

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|, \quad (3.3)$$

sendo  $r_j = z_j - \bar{z}$  e  $\bar{z}$  o valor médio para as medidas de altura  $z$ .

### 3.3.4 Medida de resistência elétrica $R$

A partir dos valores de resistência elétrica associados a cada espessura do material, é possível obter o valor da resistividade e condutividade elétrica e saber se esses valores variam ou não com a espessura da amostra.

A medida de resistência elétrica  $R$  foi realizada com o método de quatro pontas. Para esta medida, cinco filmes de SPAN para cada espessura foram depositados sobre vidro e, posteriormente, eletrodos de Al com 10 mm de comprimento e separação de 1 mm foram evaporados. Os contatos com a fonte de corrente Keithley 220 são estabelecidos nos dois eletrodos externos e os contatos com o eletrômetro Keithley 6517A (de resistência interna de 200 T $\Omega$ ) são feitos com os eletrodos internos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE SPAN

#### 4.1.1 Espessura

A Fig. 14 apresenta o gráfico com as espessuras  $d$  dos filmes finos de SPAN para todos os dispositivos medidos. Cada ponto apresenta o valor médio de quatro filmes coletados para um mesmo tempo de deposição. O crescimento dos filmes apresenta uma tendência aproximadamente linear com o tempo de deposição, também verificada em outros trabalhos [23,55]. Por meio da inclinação do ajuste linear [23], é possível estimar o valor da taxa de crescimento da espessura como 1,5 nm/h para as condições desta deposição considerando o intervalo de 72 h a 196 h. As espessuras determinadas para cada tempo de deposição serão consideradas como espessuras nominais.

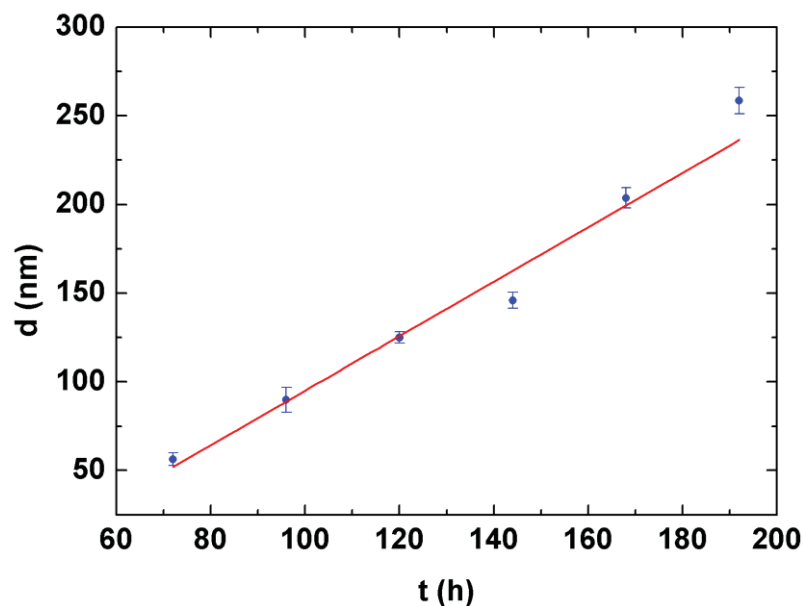


Figura 14 – Espessura  $d$  dos filmes finos de polianilina sulfonada (SPAN) em função do tempo de deposição sob temperatura controlada de 10 °C. A linha representa um ajuste linear aos dados [56].

#### 4.1.2 Rugosidade média aritmética $R_a$

Valores de rugosidade constituem um parâmetro relevante da morfologia dos filmes finos quando é levado em conta que os dispositivos são utilizados em uma estrutura vertical,

pois podem influenciar no transporte eletrônico através da interface com o alumínio, considerando que esta interface será diferente em razão de uma rugosidade elevada.

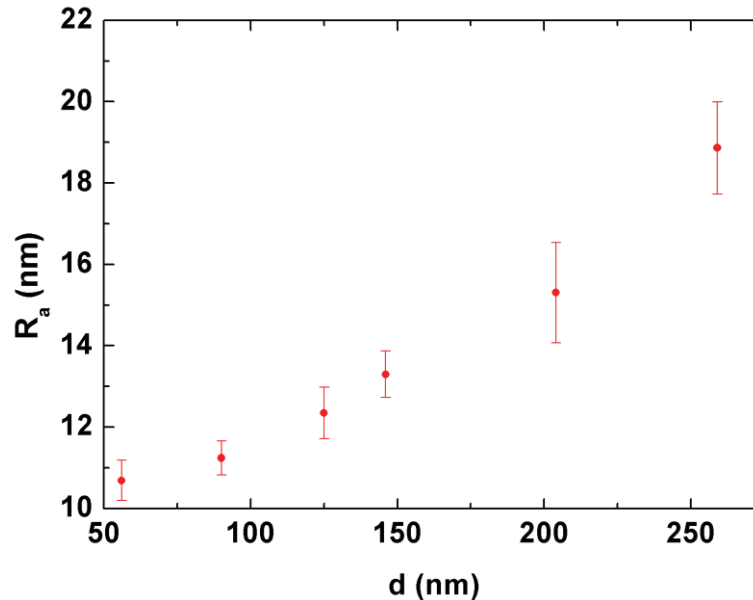


Figura 15 – Rugosidade média  $R_a$  versus Espessura  $d$  dos filmes finos de SPAN associados às espessuras nominais utilizadas.

A Fig. 15 mostra os valores de rugosidade média aritmética  $R_a$  obtidos por meio de perfilometria para todas as espessuras nominais. É possível identificar que o valor de  $R_a$  aumenta para amostras com maiores espessuras, sendo que os valores se situam entre  $\sim 11$  nm e  $\sim 19$  nm, constituindo  $\sim 10\%$  do valor de espessura para grande parte dos filmes. É importante notar que os valores de  $R_a$  são menores que  $\sim 20$  nm para todas as espessuras utilizadas e que um dos fatores que contribui para que a rugosidade não seja muito elevada é a temperatura utilizada no ambiente de crescimento dos filmes ( $\sim 10$  °C). Foi mostrado que o crescimento de filmes finos de SPAN em substratos n-Si para a temperatura controlada de  $\sim 10$  °C resulta em filmes mais uniformes com rugosidade de aproximadamente 10% da espessura, apresentando menor rugosidade do que filmes crescidos a temperatura ambiente [16]. Neste sentido, os resultados apresentados na Fig. 15 seguem esta tendência de valores de  $R_a$  pequenos. Além disso, para este mesmo método de deposição e substratos n-Si, foi verificada que a concentração de ácido metanílico em relação à anilina também afeta a rugosidade  $R_a$  final dos filmes finos crescidos [55]. No entanto, neste trabalho não são realizadas variações na concentração desse ácido.

### 4.1.3 Perfilometria

Na Fig. 16 são apresentadas imagens tridimensionais obtidas por meio de perfilometria numa varredura de  $0,3 \text{ mm} \times 0,3 \text{ mm}$ . É possível identificar um grande número de picos e vales por toda a área analisada e o aumento da altura dos picos com o aumento da espessura do filme fino de SPAN, o que também pode ser associado com o crescimento da rugosidade média  $R_a$  identificado na Fig. 15.

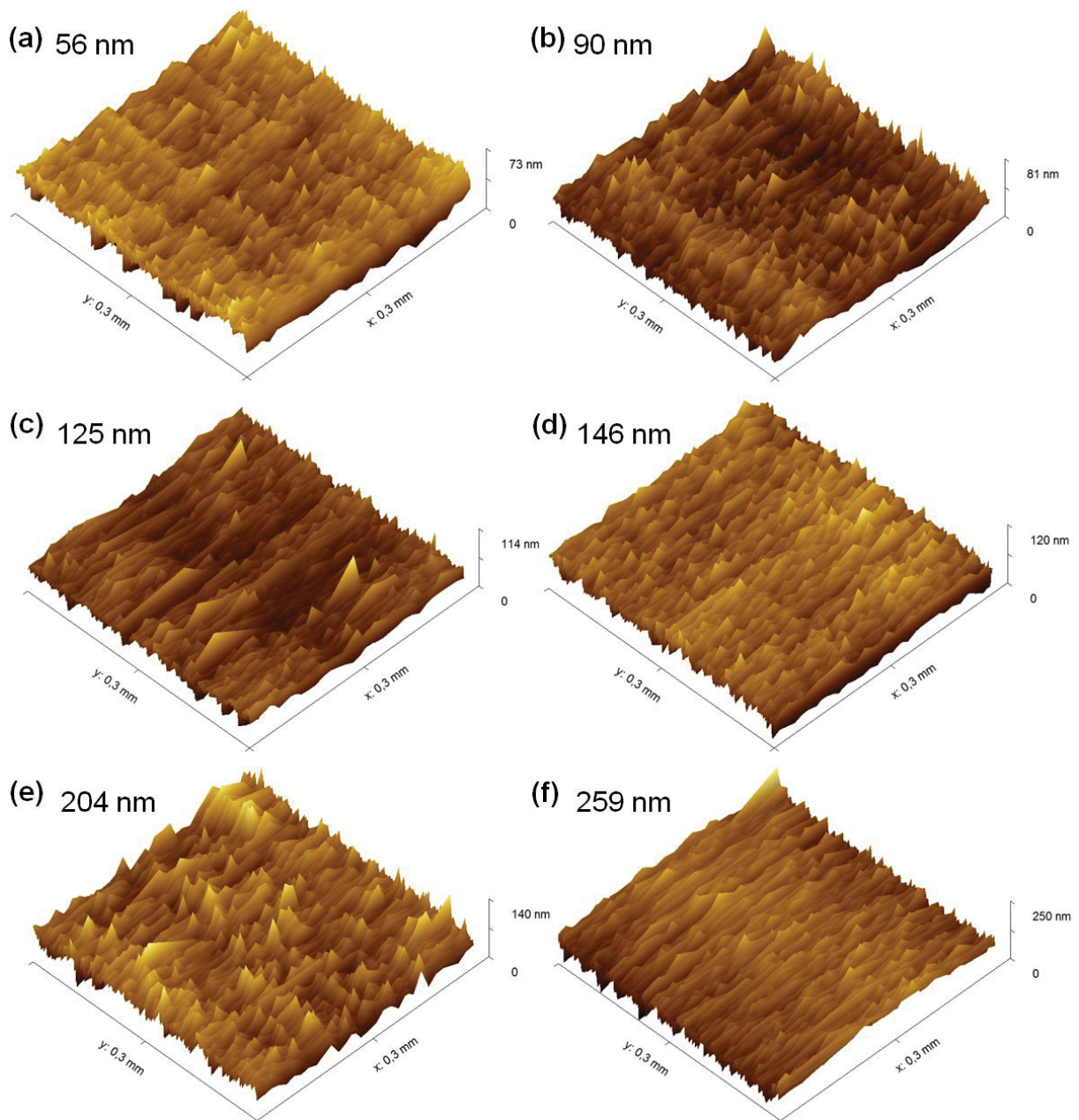


Figura 16 – Imagens tridimensionais dos filmes finos de SPAN obtidas por meio de perfilometria. Inclui amostras para todas as espessuras nominais (a, b, c, d, e, f). A varredura pela ponta do perfilometro foi realizada em direção paralela ao eixo x.



#### 4.1.4 Microscopia de força atômica

Assim como as imagens tridimensionais dos filmes finos de SPAN obtidas por meio de perfilometria, as imagens de AFM (Fig. 17) também mostram que ocorre uma mudança na morfologia com o tempo de crescimento e a espessura, principalmente com o aumento do tamanho de grão e da rugosidade média aritmética  $R_a$ . O filme fino de menor espessura (Fig. 17a) apresenta maior homogeneidade na distribuição de grãos com tamanho de  $\sim 100$  nm, enquanto o filme fino com espessura de 125 nm (Fig. 17b) tem tamanho de grão na faixa de 60 – 200 nm e o filme fino de 259 nm (Fig. 17c) com tamanho de grão na faixa de 130 – 300 nm [56].

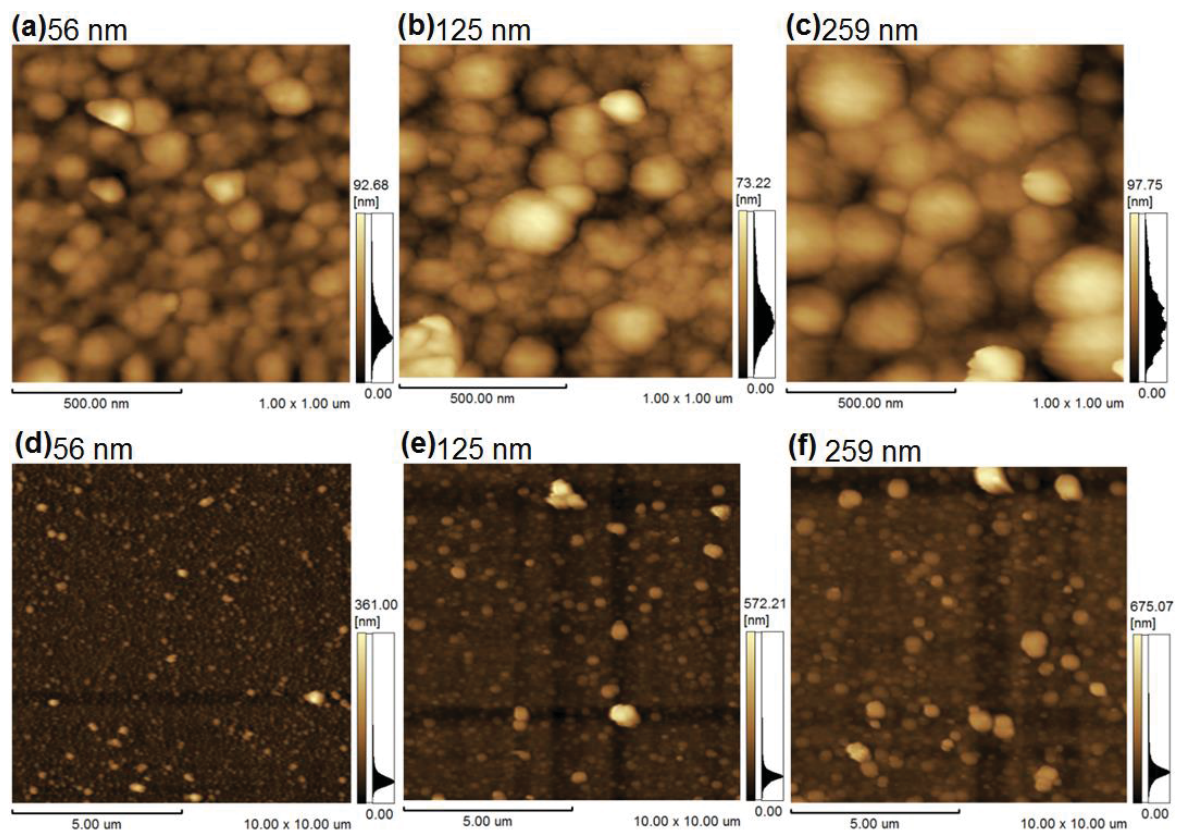


Figura 17 – Imagens de AFM para três espessuras nominais dos filmes finos de SPAN e diferentes escalas sendo (a, b, c)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  e (d, e, f)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . (d, e, f) Contém artefatos (faixas escuras verticais e horizontais) [56].

Os valores obtidos para a rugosidade  $R_a$  por meio dos dados coletados por AFM concordam consideravelmente (tabela 2) com os valores de  $R_a$  obtidos por perfilometria (Fig. 15), sendo muito próximos.

Tabela 2 – Rugosidade média aritmética dos filmes de SPAN para três espessuras nominais  $d$  [56].

$d$ (nm)	$R_{a,AFM}$ (nm)	$R_{a,perfilometria}$ (nm)
56	~ 10	~ 11
125	~ 11	~ 12
259	~ 17	~ 19

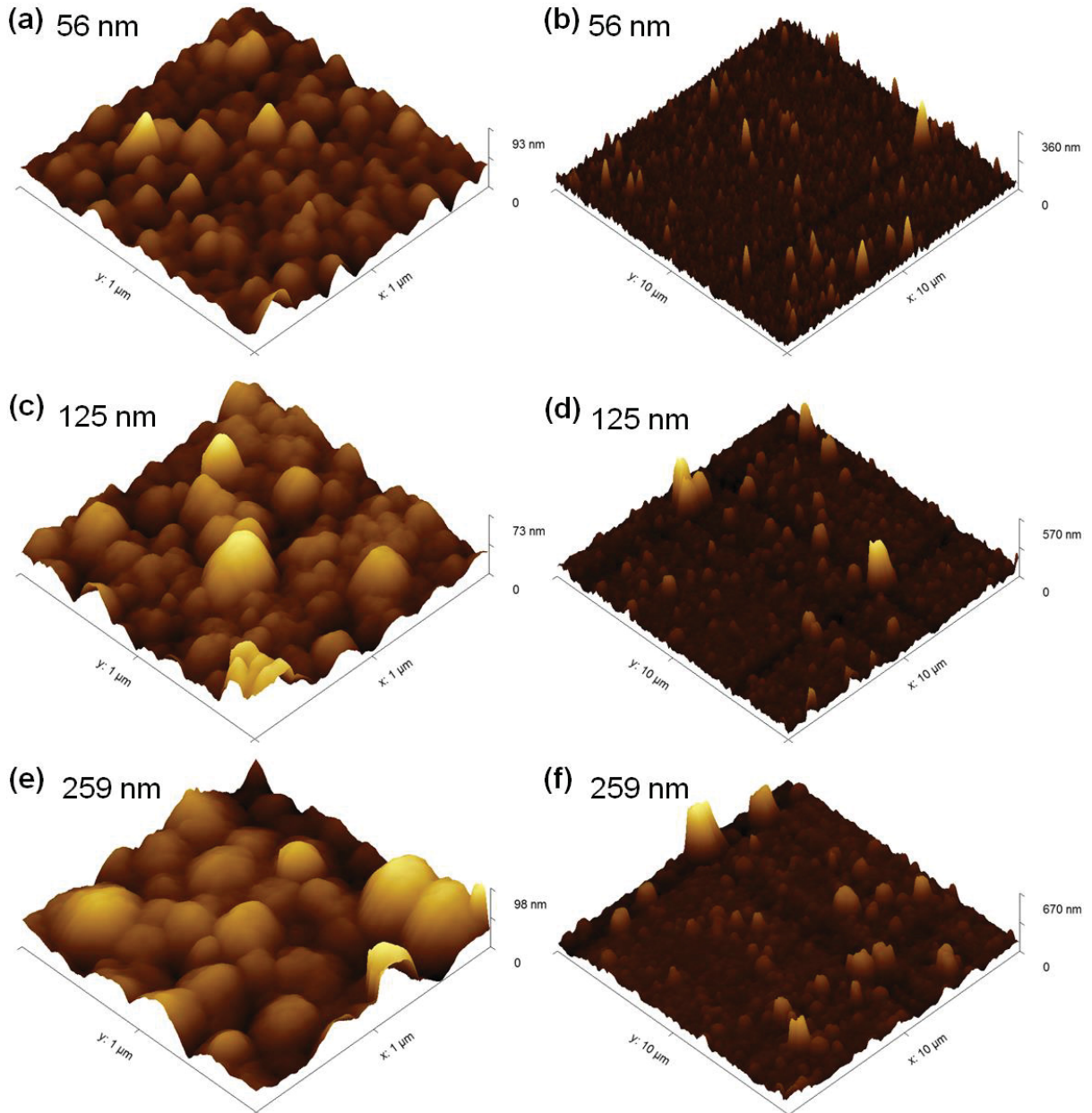


Figura 18 - Imagens tridimensionais de AFM para três espessuras nominais dos filmes finos de SPAN e diferentes escalas sendo (a, c, e)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  e (b, d, f)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . (b, d, f) Contém artefatos (faixas escuras) [56].

Uma vez que o termopar utilizado nas medidas termoeletricas tem um diâmetro de 25  $\mu\text{m}$  e o tamanho de grão se situa na faixa de nm, ocorre que o termopar faz contato sobre

diversos grãos, obtendo uma temperatura representativa de uma região contendo considerável número de grãos [56].

A visualização das imagens obtidas em três dimensões é apresentada na Fig. 18. É possível identificar o aumento do tamanho de diversos grãos com o aumento da espessura (Fig. 18a, 18c e 18e) e também (Fig. 18b, 18d e 18f). Por meio da Fig. 18b, 18d, 18f e da Fig. 16 é possível ver que o filme apresenta considerável irregularidade com regiões tomadas por muitos picos altos, porém também há regiões mais uniformes com picos mais baixos.

#### 4.1.5 Espectros de absorvância UV-vis

Os espectros de absorvância UV-vis obtidos para todas as espessuras nominais dos filmes de SPAN utilizadas neste estudo são apresentados na Fig. 19. É possível identificar que os espectros para diferentes espessuras possuem a mesma forma de linha, sendo que as curvas de amostras com mesma espessura nominal são muito próximas, mas que o valor da absorvância cresce com o aumento da espessura do filme de SPAN, conforme esperado. A mesma forma de linha, contendo as três bandas para diferentes espessuras, é um possível indicativo de que não ocorrem mudanças dramáticas em relação à composição do material durante o procedimento de polimerização e de crescimento dos filmes no substrato, mostrando que este procedimento constitui uma via segura para a deposição dos filmes em ITO.

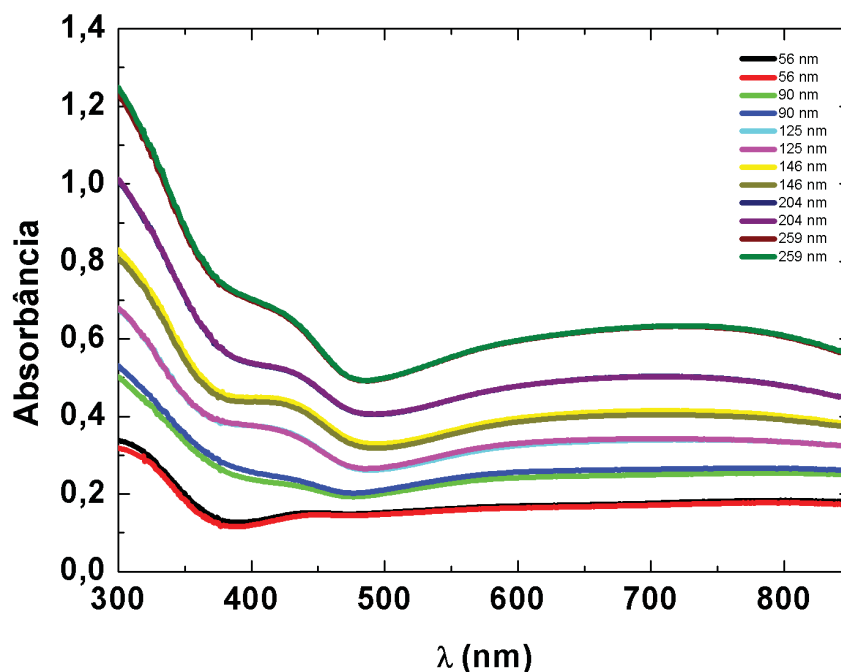


Figura 19 – Espectro de Absorbância versus comprimento de onda  $\lambda$  para todas as espessuras nominais contendo duas amostras por espessura.

Analisando em especial apenas uma das curvas na Fig. 20, é possível identificar três bandas características. Uma banda devida à unidade benzenóide em  $\sim 300$  nm, associada à transição  $\pi$ - $\pi^*$  (essencialmente aos níveis HOMO e LUMO), na qual elétrons do orbital ligante  $\pi$  são excitados para o orbital antiligante  $\pi^*$  [21]. Outra banda, em  $\sim 440$  nm, atribuída à transição polarônica (banda polarônica) [20], dado que a remoção de elétrons da cadeia polimérica pode ocasionar a formação de pólarons [57,58]. Os pólarons são quasipartículas formadas pela interação do elétron com as forças de atração e de repulsão de íons próximos [17]. A banda em  $\sim 700$  nm está associada a “transição éxciton”, sendo que pode ocorrer a formação de éxciton em decorrência da associação entre carga negativa na unidade quinóide com carga positiva em unidades benzenóides adjacentes [21]. O éxciton é outro tipo de quasipartícula, constituída por um par elétron-buraco ligado pela interação atrativa coulombiana [17]. Adicionalmente, estas bandas foram identificadas em outros trabalhos [23,48,59,60] e os espectros também apresentam forma de linha semelhante àsquelas reportadas recentemente [20].

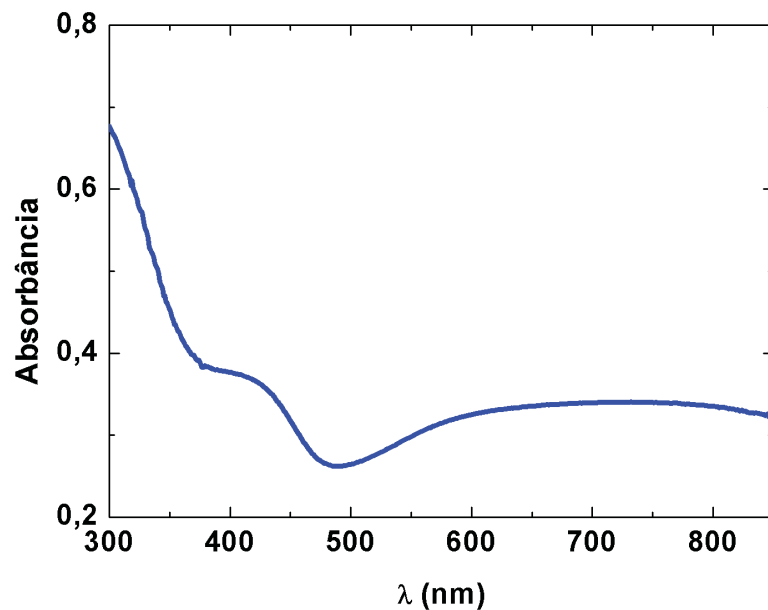


Figura 20 – Absorbância versus comprimento de onda  $\lambda$  para uma amostra com filme fino de SPAN de 125 nm de espessura.

#### 4.1.6 Resistividade $\rho$ e condutividade elétrica $\sigma$

O diagrama da Fig. 21 mostra os parâmetros necessários para a determinação da resistividade  $\rho$  e a Fig. 22 apresenta os valores de resistência  $R$  e o desvio padrão associado para cada espessura do filme fino de SPAN, obtidos pelo método de quatro pontas, medidos

em temperatura ambiente. É possível identificar uma tendência de variação linear da resistência com o inverso da espessura para cinco das espessuras, exceto para a menor espessura. A tendência de variação linear resulta para a resistividade  $\rho$ , dos filmes de 90 a 259 nm de espessura, o valor de  $\rho = (9,48 \pm 0,41) \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  que foi obtido por meio da derivada do ajuste linear da Fig. 22 (coeficiente angular  $\alpha = 948,4 \Omega \cdot \text{m} \cong 9,48 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ), conforme a equação 4.1,

$$R = \rho \frac{L}{w} \left( \frac{1}{d} \right) = \alpha \left( \frac{1}{d} \right), \quad (4.1)$$

sendo  $d$  a espessura do filme de SPAN,  $L = 1 \text{ mm}$  a distância entre os eletrodos de Al e  $w = 10 \text{ mm}$  o comprimento dos eletrodos.

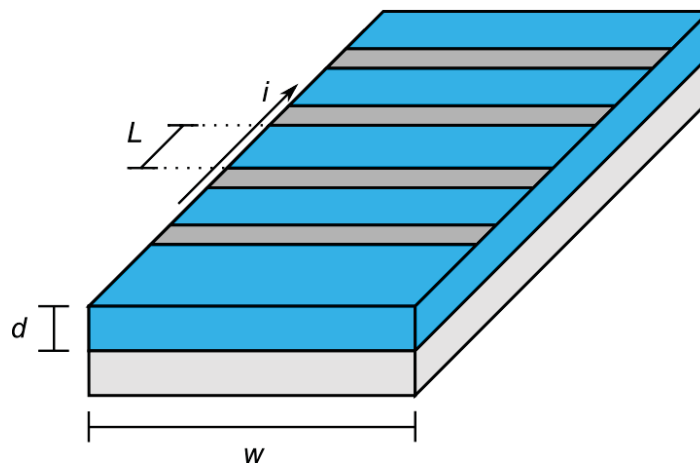


Figura 21 – Diagrama da amostra utilizada para a medida de resistência elétrica, sendo  $d$  a espessura da SPAN,  $L = 1 \text{ mm}$  a distância entre dois eletrodos de Al e  $w = 10 \text{ mm}$  o comprimento de cada eletrodo. O sentido da corrente elétrica  $i$  é mostrado e a espessura do filme de SPAN foi exagerada para facilitar a compreensão.

A amostra com menor espessura (56 nm), representada na Fig. 22 pelo ponto que está fora do ajuste, tem um valor de  $\rho = (4,20 \pm 0,27) \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  para a resistividade. O aumento encontrado da resistividade não deve estar associado apenas ao crescimento da espessura, da amostra mais fina para as amostras com filmes de  $\sim 90 \text{ nm}$  ou mais, mas possivelmente com o crescimento de grão e com a adição de material aos grãos já existentes, produzindo modificações no material já depositado até o momento, aumentando sua resistividade.

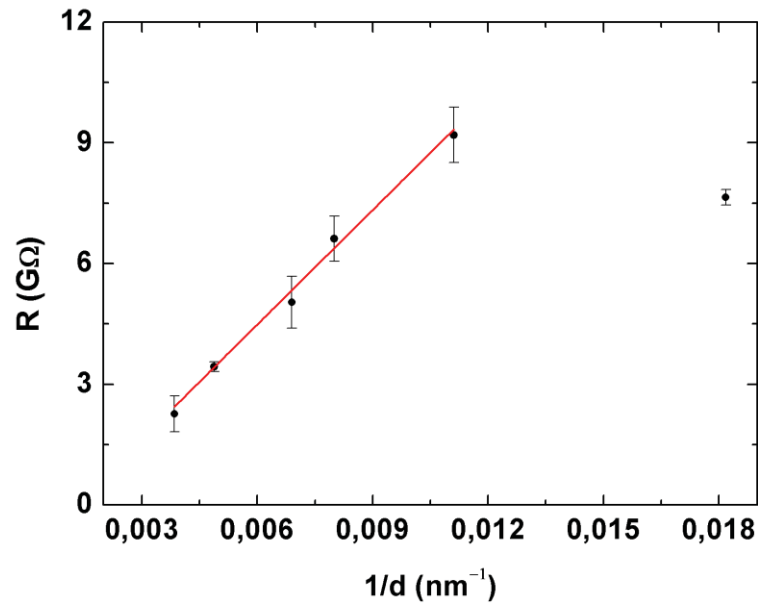


Figura 22 – Resistência elétrica  $R$  dos filmes finos de SPAN versus o inverso da espessura  $d$ . A linha indica um ajuste linear excluindo um ponto [56].

Os valores da condutividade elétrica  $\sigma$ , obtidos por meio do inverso do valor da resistividade  $\rho$ , são de  $\sigma = (1,05 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  para as espessuras submetidas ao ajuste linear e de  $\sigma = (2,39 \pm 0,15) \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  para a amostra com 56 nm de filme fino de SPAN. Estes valores de condutividade elétrica obtidos, na ordem de  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , estão dentro da faixa de valores de condutividade elétrica da polianilina (PANI) de  $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $3 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , considerando seus diferentes estados de oxidação que influenciam  $\sigma$  [38,61]. Apesar dos valores obtidos serem relativamente baixos, em estudo experimental realizado para a caracterização da SPAN foi identificado que sua condutividade elétrica  $\sigma$  aumenta com a elevação da temperatura [21]. Este é um fator importante considerando que estes filmes têm como finalidade a construção de dispositivos termoelétricos para a determinação do coeficiente de Seebeck  $S$  para uma faixa de temperatura, sendo a temperatura do dispositivo elevada durante a medida.

## 4.2 DISPOSITIVOS TERMOELÉTRICOS

### 4.2.1 Temperatura $T$ e diferença de temperatura $\Delta T$

Na Fig. 23 é apresentada, em dispositivo com 95 nm de SPAN, a medida para a temperatura  $T$  dos eletrodos de Al e ITO durante o intervalo de tempo que constitui uma

medida termoelétrica, realizada de acordo com a seção 3.1. É possível identificar o surgimento e crescimento da diferença de temperatura  $\Delta T = T_{ITO} - T_{Al}$ , apesar de ser um valor muito pequeno em comparação com os valores de temperatura dos eletrodos.

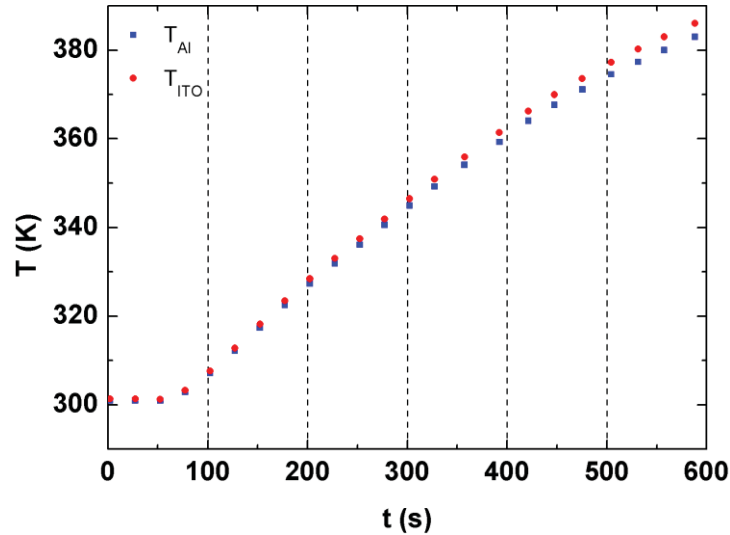


Figura 23 – Temperatura do eletrodo  $T$  versus tempo  $t$  de medida em dispositivo com espessura de 95 nm para o filme fino de SPAN. As curvas mostram o crescimento da temperatura dos eletrodos com o tempo. O aquecimento é iniciado em  $t = 50$  s. Apenas alguns pontos e linhas de grade são utilizados para facilitar a visualização do crescimento de  $\Delta T$  com o tempo.

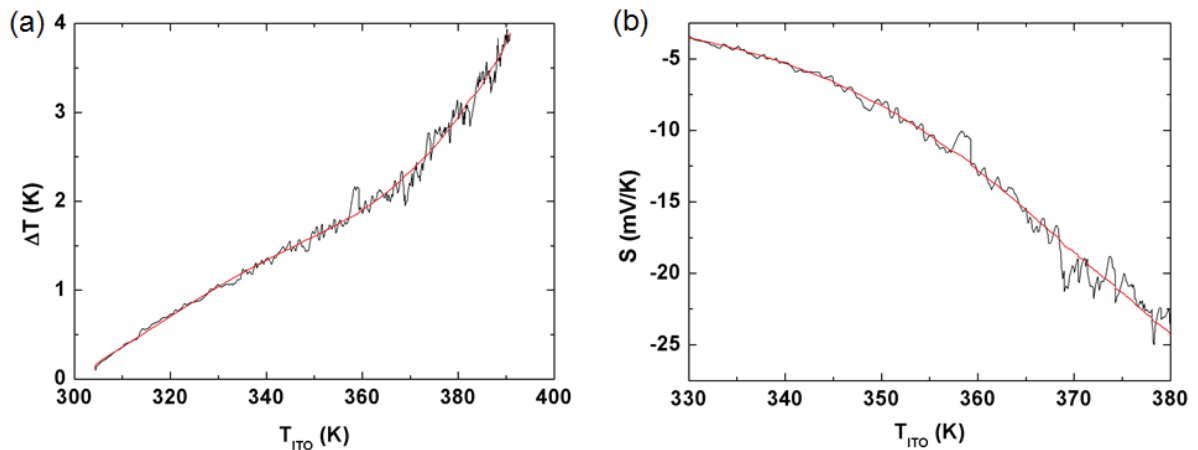


Figura 24 – (a) Diferença de temperatura  $\Delta T$  versus  $T_{ITO}$  e; (b) coeficiente de Seebeck  $S$  versus  $T_{ITO}$  para uma medida realizada em dispositivo com 95 nm de espessura de SPAN. A curva polinomial foi determinada com dados experimentais que receberam o ajuste polinomial.

Ao realizar o cálculo para  $\Delta T$ , sendo este um valor pequeno, flutuações e ruído se tornam evidentes (Fig. 24a). Além disso, a determinação do coeficiente de Seebeck  $S$  é diretamente afetada pela curva obtida para  $\Delta T$ , como é possível ver na Fig. 24b. Dessa forma, foi optado pela utilização de um ajuste polinomial de 7<sup>a</sup> ordem que, neste momento, têm

como função unicamente de suavizar estas flutuações que ocorrem nas medidas para a temperatura de cada eletrodo, como pode ser visto na Fig. 24a e 24b [56]. O ajuste polinomial de 7<sup>a</sup> ordem foi escolhido porque melhor representou os dados experimentais, se comparado a polinômios de menor ordem.

Avaliando em relação a dispositivos diferentes, a diferença de temperatura  $\Delta T$ , determinada para cada medida, tem uma reprodutibilidade razoável (Fig. 25), dado que as medidas de temperatura podem ser afetadas pelas condições do ambiente, inclusive por pequenas variações de umidade e da temperatura no ambiente próximo ao sistema de medida, apesar das medidas serem realizadas em ambiente com condições controladas. Pequenas correntes de ar, também próximas ao sistema de medida, podem causar ruídos nas medidas de temperatura [30]. Além disso, as medidas não são realizadas exatamente sobre o mesmo ponto de contato no dispositivo, o que pode contribuir para as diferenças identificadas nas curvas. Isso pode ser entendido, considerando que os filmes não são perfeitamente homogêneos como indicado pelas imagens de perfilometria e AFM apresentadas nas seções 4.1.3 e 4.1.4, respectivamente. Por fim, considerando que as medidas de temperatura são afetadas por vários fatores e que os valores de  $\Delta T$  são pequenos, não há como atribuir as diferenças entre uma medida e outra apenas às propriedades dos materiais que compõe o dispositivo [30].

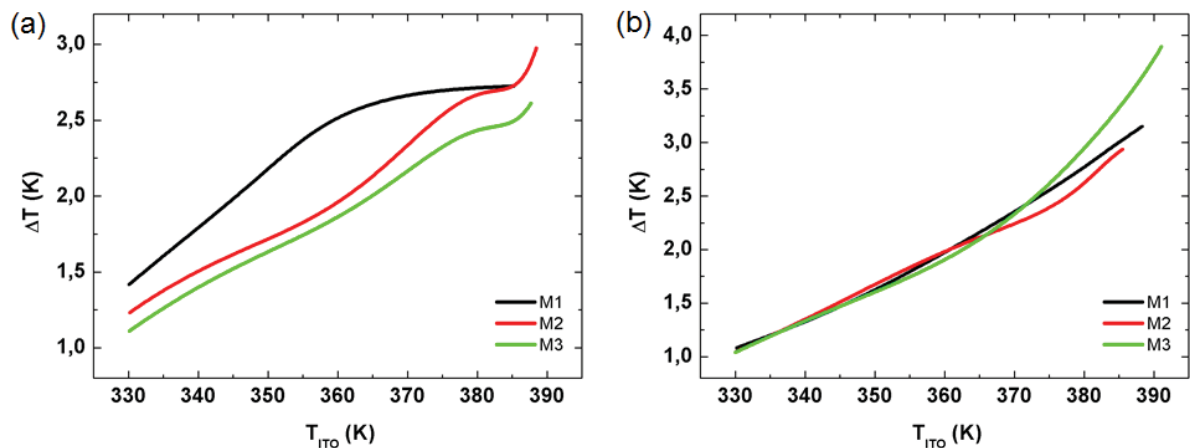


Figura 25 – Diferença de temperatura entre os eletrodos  $\Delta T$  versus  $T_{ITO}$  para dois dispositivos com espessuras de (a) 54 nm e (b) 95 nm para o filme fino de SPAN. Cada curva representa uma medida.

#### 4.2.2 Diferença de potencial $\Delta V$ (potencial termoelétrico)

Medidas do potencial termoelétrico  $\Delta V$ , que é gerado em razão da elevação da temperatura no sistema de medida, são apresentadas na Fig. 26 para dois dispositivos. Assim



como as curvas de temperatura, as curvas do potencial termoelétrico  $\Delta V$  também são submetidas ao ajuste polinomial de 7<sup>a</sup> ordem, considerando que ruído elétrico pode afetar esta medida [30]. Neste caso, a reprodutibilidade para  $\Delta V$  é consideravelmente melhor em relação às curvas obtidas para  $\Delta T$ , dado que as formas de linha são bem semelhantes e próximas entre as medidas em um dispositivo. Também, é possível identificar que os valores para  $\Delta V$  são positivos, estão na faixa de mV e são maiores para o dispositivo de menor espessura de SPAN (Fig. 26a e 26b).

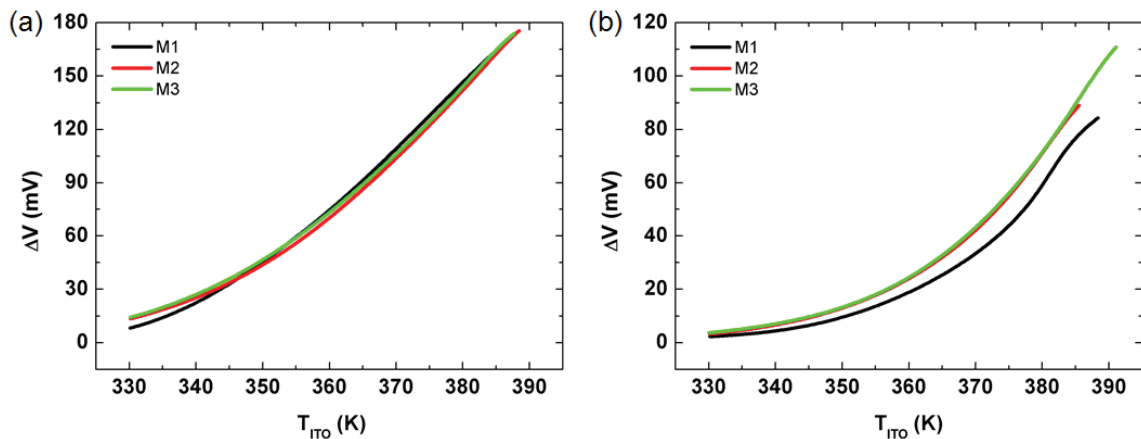


Figura 26 – Diferença de potencial  $\Delta V$  entre os eletrodos versus  $T_{ITO}$  para dois dispositivos com espessuras de (a) 54 nm e (b) 95 nm para o filme fino de SPAN. Cada curva representa uma medida.

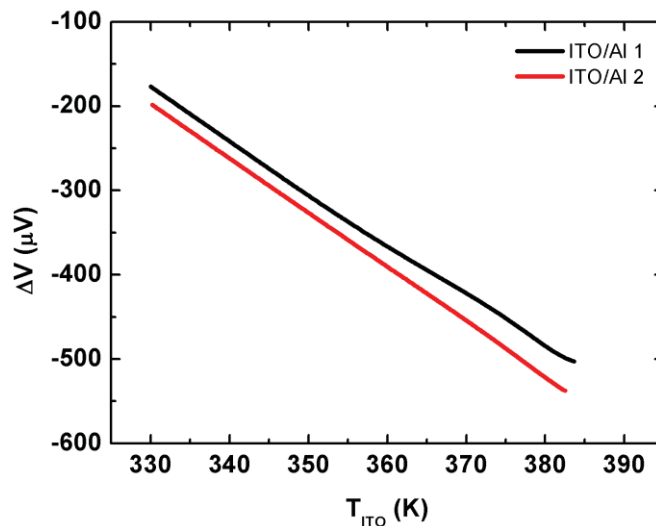


Figura 27 – Diferença de potencial  $\Delta V$  entre os eletrodos versus  $T_{ITO}$  para dois dispositivos de estrutura ITO/Al. Cada curva representa uma medida em um dos dispositivos.

Em razão dos altos valores obtidos para  $\Delta V$ , na faixa de mV, foram realizadas duas medidas em dispositivos sem o filme de SPAN, na estrutura ITO/Al (Fig. 27). Nesta estrutura,

contendo apenas os eletrodos, o valor absoluto de  $\Delta V$  apresentou crescimento linear com o aumento de  $T_{ITO}$ . Além disso, para os dispositivos de ITO/Al, o valor medido para  $\Delta V$  tem sinal negativo e valores na faixa de  $\mu V$ .

#### 4.2.3 Determinação do coeficiente de Seebeck $S$

Para determinar o coeficiente de Seebeck  $S$  associado a um dispositivo de ITO/SPAN/Al, construído na estrutura vertical, foram feitas três medidas termoeétricas e realizado o cálculo de  $S$  para cada uma destas, utilizando a equação 2.2, como mostrado na Fig. 28. Considerando que em cada medição a elevação da  $T_{ITO}$  do dispositivo com o tempo não ocorre de forma perfeitamente idêntica, ocorre que cada valor de  $\Delta V$  (cada ponto experimental) é coletado em temperaturas ligeiramente diferentes de  $T_{ITO}$  para cada medida  $M$  ( $T_{ITO,M1} \neq T_{ITO,M2} \neq T_{ITO,M3}$ ). Então, desta vez, foi realizado um ajuste polinomial de 7ª ordem em cada curva de  $S$  para posteriormente fazer o cálculo da curva média de  $S$  para o dispositivo, na faixa de 330 K a 380 K, por meio do uso dos coeficientes  $c_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots, 7$ ) do polinômio ajustado. Assim, a curva média de  $S$  é determinada fazendo o cálculo da média aritmética dos coeficientes do ajuste  $(c_{n,M1} + c_{n,M2} + c_{n,M3})/3$ , considerando as três medidas.

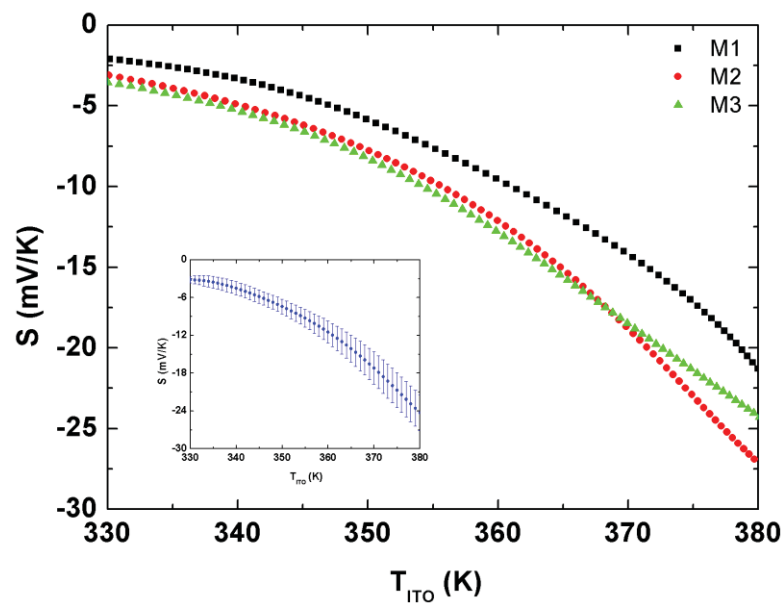


Figura 28 – Coeficiente de Seebeck versus TITO para dispositivo com 95 nm de espessura de SPAN. As curvas representam três medidas. A inserção apresenta a curva média de  $S$  para o dispositivo com o desvio padrão associado.

Devido aos altos valores de  $S$ , na faixa de mV/K, foram realizadas verificações do potencial termoelétrico  $\Delta V$  gerado pelo dispositivo durante a medida em multímetro digital Minipa ET-2042D, multímetro digital Keithley 196 e eletrômetro de alta resistência (200 T $\Omega$ ) Keithley 6517A, e foi verificado que os valores para  $\Delta V$  permanecem na faixa de mV. Também foram realizados testes utilizando outros dois polímeros, em ambos os casos puros e na mesma estrutura de eletrodos (ITO/Polímero/Al) utilizada para a SPAN. Os valores obtidos para  $S$  não alcançaram a faixa de mV/K, permanecendo em  $\mu\text{V/K}$  (Fig. 29), que é a faixa em que se encontram os valores de  $S$  determinados para esses dois materiais [15]. Assim sendo, esses testes indicam que o alto valor de  $S$ , na faixa de mV/K não advém de um erro de medição pelo equipamento utilizado.

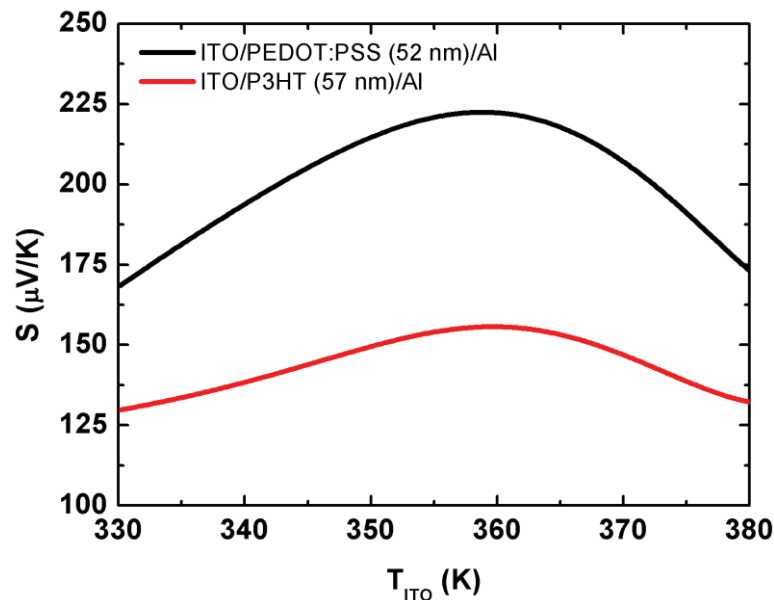


Figura 29 – Coeficiente de Seebeck versus  $T_{ITO}$  para dispositivos termoelétricos que utilizam filme fino de PEDOT:PSS e de P3HT. Cada curva representa uma medida para o respectivo dispositivo.

Como um dos objetivos deste trabalho é a determinação do coeficiente de Seebeck dos dispositivos, foram realizadas medidas termoelétricas em 24 dispositivos e as curvas médias para  $S$  são apresentadas na Fig. 30. Inicialmente, é possível identificar o fato de que os valores de  $S$  negativos indicam que o transporte eletrônico durante o processo é predominantemente de portadores de carga negativa [37], pois com o aumento da temperatura temos também o aumento do acúmulo de elétrons no eletrodo de alumínio, o que contribui para o crescimento de  $S$  no sentido negativo. Além do valor negativo, é verificada uma dispersão considerável entre as curvas associadas a uma espessura nominal, possivelmente em razão de fatores como: morfologia ligeiramente diferente para cada filme fino de SPAN,

devido ao método de crescimento do filme, o que pode afetar propriedades como a condutividade térmica; e medidas realizadas em pontos diferentes do dispositivo [56]. A dispersão das curvas associadas a um dispositivo pode ser verificada na Fig. 28.

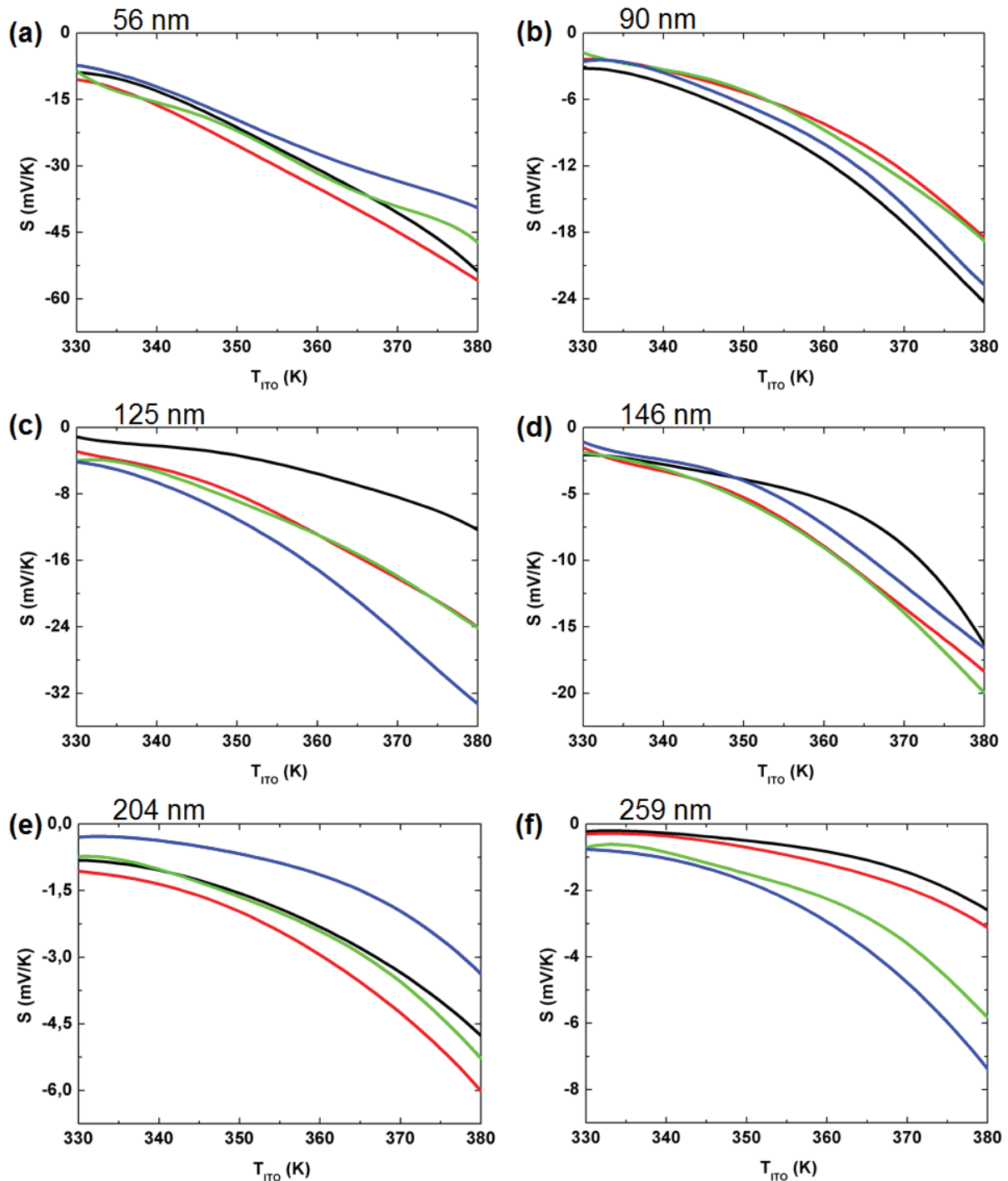


Figura 30 – Coeficiente de Seebeck versus  $T_{ITO}$  para todos os 24 dispositivos e espessuras dos filmes finos de SPAN (a, b, c, d, e, f) na faixa de temperatura de 330 K a 380 K, sendo cada curva a média de  $S$  considerando três medidas [56].

Os valores obtidos para  $S$ , na faixa de mV/K, são valores inesperadamente altos em relação a muitos valores apresentados na literatura (tabela 1) até o momento. Contudo, existem trabalhos recentes que obtiveram valores na faixa de mV/K, tratados com o termo coeficiente de Seebeck gigante (GSE, “*Giant Seebeck Effect*”), utilizando filmes finos de  $C_{60}$  puros ( $S > 150$  mV/K) [62] e também com diferentes moléculas orgânicas pequenas na faixa de temperatura de 300 K a 360 K ( $S > 100$  mV/K) [37]. Adicionalmente, neste último, foi identificada uma tendência empírica para o surgimento do GSE correlacionado com baixas condutividades elétricas ( $\sigma < 10^{-5}$  S  $\cdot$  cm $^{-1}$ ) [37], a qual é próxima da ordem de grandeza das condutividades elétricas determinadas para os filmes finos de SPAN utilizados neste trabalho ( $\sigma \sim 10^{-6}$  S  $\cdot$  cm $^{-1}$ ). Além destes, foram obtidos valores gigantes para  $S$  em baixas temperaturas  $\sim 40$  K ( $S \sim 0,6$  V/K) [39].

É preciso entender por quais razões o coeficiente de Seebeck atinge valores altos na faixa de mV/K e o que contribui para sua dependência com a temperatura na faixa estudada (330 K a 380 K). Um fator importante que possivelmente colabora para o crescimento do valor do potencial termoelétrico  $\Delta V$  e, conseqüentemente de  $S$  com a elevação da temperatura, é o fato de que a condutividade elétrica  $\sigma$  da SPAN possui uma dependência com a temperatura, aumentando seu valor com a elevação da temperatura [21]. No entanto, vale ressaltar que os altos valores de  $S$  podem também ter uma contribuição devido à estrutura do dispositivo ITO/SPAN/Al como um todo, diferentemente da usual estrutura com dois eletrodos idênticos, e não somente do filme fino de SPAN. Além desses fatores, a medida é realizada em dispositivo de estrutura vertical, em que a distância entre os eletrodos, correspondente à espessura do filme fino, é muito menor do que na usual estrutura horizontal. Isso pode facilitar o transporte eletrônico através do filme fino de SPAN. Por fim, os modelos termoelétricos desenvolvidos até o momento não conseguem explicar os altos valores para o coeficiente de Seebeck em materiais orgânicos e sua dependência com a temperatura [37].

Por meio das curvas obtidas para cada dispositivo, foi calculado o valor médio para o coeficiente de Seebeck associado a cada espessura nominal dos filmes finos de SPAN utilizados (Fig. 31a) em função da temperatura, sendo possível identificar uma tendência de aumento do valor absoluto de  $S$  com a diminuição da espessura dos filmes finos de SPAN (exceto para as curvas associadas às espessuras de 90 nm e 125 nm). No entanto, é possível ver na Fig. 31b que a curva de 125 nm de espessura tem um desvio padrão relativamente grande se comparado à curva de 90 nm de espessura [56]. Adicionalmente, considerando o desvio padrão, as curvas de 90 nm, 125 nm e 146 nm apresentam comportamento muito

semelhante. Hipóteses que tentam explicar essa tendência de  $S$  com a espessura do filme fino de SPAN e de sua dependência com a temperatura  $T$  são propostas na seção 4.3.

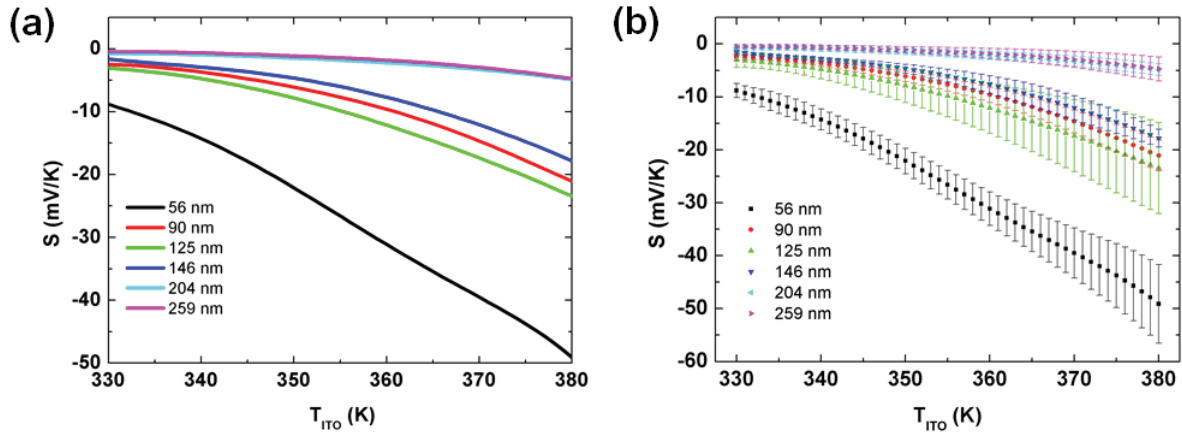


Figura 31 – (a) Coeficiente de Seebeck médio versus  $T_{ITO}$  para todas as espessuras nominais, sem o desvio padrão para facilitar a visualização. (b) Curvas médias de  $S$  incluindo o desvio padrão. Legenda: valores das espessuras nominais dos filmes finos de SPAN [56].

#### 4.2.4 Estimativa do fator de potência

Os valores determinados para a condutividade elétrica  $\sigma$  dos filmes finos de SPAN foram obtidos em temperatura ambiente (seção 4.1.6). Nesse sentido é possível apenas fazer um cálculo como estimativa do valor do fator de potência  $PF$ . Estes valores estimados para o fator de potência, utilizando a equação 2.4 e apresentados na Fig. 32, são relativamente baixos se comparados aos valores de  $PF$  obtidos nos trabalhos que foram identificados o efeito Seebeck gigante (GSE), em que os valores máximos são da ordem de  $10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  (na faixa de 300K a 360K) [37,62] e de  $10^{-2} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  (baixas temperaturas) [39]. De acordo com valores de  $PF$  reunidos por Bharti *et al.* em artigo de revisão recente, é possível verificar que grande parte destes valores, determinados para polímeros condutores como poliacetileno, polipirrol, PEDOT, PEDOT:PSS e P3HT, utilizando diversos dopantes, está entre  $10^{-6} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  e  $10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  [15].

O maior valor estimado para o dispositivo de ITO/SPAN/Al foi de  $PF = (5,8 \pm 1,8) \times 10^{-7} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$  (380 K) para a espessura de 56 nm. A razão entre o erro e o valor de  $PF$  estimado é grande, cerca de 30%, contudo o desvio padrão de  $S$  é de 15% do valor em 380 K, o que é considerável (Fig. 31b). No entanto, se espera que a condutividade elétrica  $\sigma$  para a temperatura de 380 K seja maior que os valores determinados em temperatura ambiente [21], portanto, o valor de  $PF$  a 380 K deve ser maior que o valor

estimado. Resultados de  $PF$  utilizando condutividade elétrica dependente da temperatura são apresentados na seção 4.3.2.

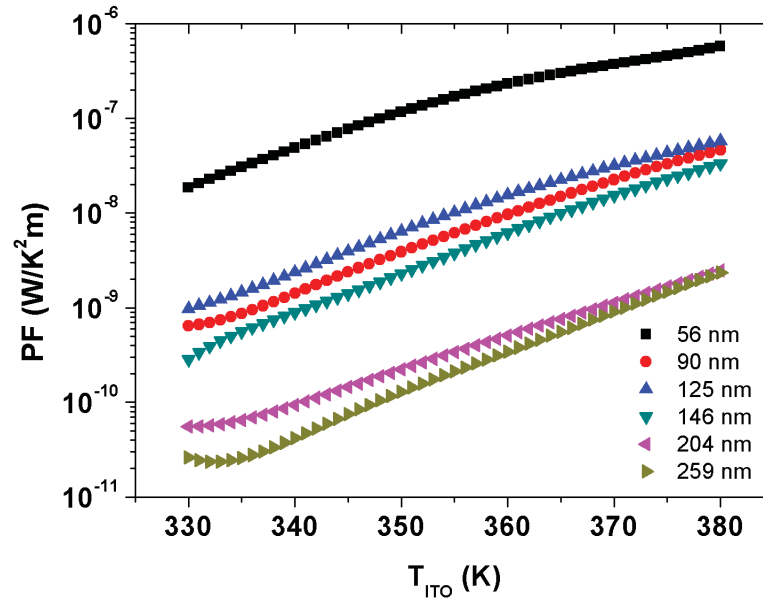


Figura 32 – Fator de potência  $PF$  versus  $T_{ITO}$  para todas as espessuras nominais dos filmes finos de SPAN.

### 4.3 HIPÓTESES PARA O COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE SEEBECK $S$ COM A TEMPERATURA E COM A ESPESSURA

#### 4.3.1 Potencial triangular

As energias dos níveis LUMO e HOMO da SPAN não foram determinadas neste trabalho. No entanto, em trabalho de Ahmed *et al*, foram apresentados os valores calculados desses níveis, obtidos por meio de simulações utilizando a teoria do funcional da densidade, sendo  $-3,7$  eV para o nível LUMO e  $-5,12$  eV para o nível HOMO [63].

O dispositivo construído neste trabalho apresenta uma estrutura com dois eletrodos diferentes, um eletrodo de ITO e outro de Al, constituindo duas interfaces diferentes. Uma das consequências desse tipo de estrutura surge na barreira para os portadores de carga nas duas interfaces, a qual, a princípio, terá valores diferentes. De acordo com o valor das funções trabalho dos eletrodos utilizados,  $\sim -4,5$  eV (ITO) [44] e  $\sim -4,3$  eV (Al) [46], e considerando os elétrons, é esperado que a barreira de potencial para que um elétron adentre o filme de SPAN a partir do eletrodo de ITO, na interface ITO/SPAN, seja  $\sim 0,2$  eV maior do que a barreira na interface Al/SPAN (considerando o não surgimento de barreira de dipolos e a

ausência da formação de uma região de depleção na interface) [56]. Como consequência dessa diferença de potencial interna  $\Delta V_i$  (“*built-in voltage*”), também há um campo elétrico interno  $E_i$  [56],

$$E_i \propto \frac{\Delta V_i}{d}. \quad (4.2)$$

O campo elétrico interno  $E_i$  esperado, decorrente do potencial interno  $\Delta V_i$ , contribui para o deslocamento dos elétrons no filme fino de SPAN até o acúmulo no eletrodo de alumínio. Esse campo intrínseco é da ordem de  $10^5$  V/cm para filmes muito finos de SPAN e da ordem de  $10^4$  V/cm para os filmes mais espessos [56]. A proporcionalidade de  $E_i$  se dá com  $1/d$  (equação 4.2). Dessa forma, considerando que  $E_i$  possivelmente contribui para o resultado final do coeficiente de Seebeck, este fator constitui uma tentativa de explicação da tendência que  $S$  apresenta com a espessura.

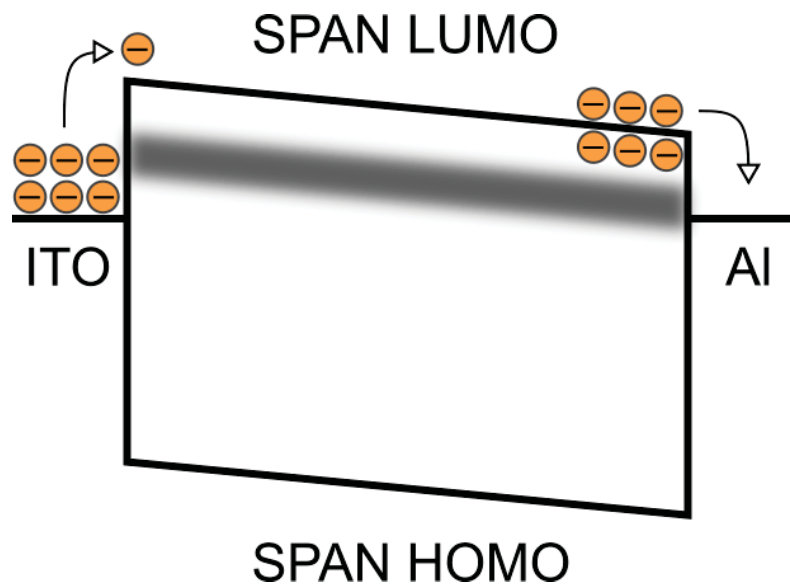


Figura 33 – Esquema dos níveis de energia correspondentes à estrutura do dispositivo após o contato dos eletrodos com o filme. As esferas representam elétrons e a linha difusa, em cinza, entre os níveis LUMO e HOMO, apresenta possíveis estados localizados que contribuem para o transporte de cargas. Figura adaptada da Ref. [56].

Outra consequência do campo elétrico interno  $E_i$ , é que este faz com que os níveis LUMO tenham energia decrescente com o aumento da distância da interface ITO/SPAN (Fig. 33) [56], possibilitando que a barreira energética desta interface seja considerada como



triangular, em primeira aproximação [45], com probabilidade de tunelamento podendo ser descrita pela aproximação WKB (equação 2.7).

Considerando a diferença de energia entre as barreiras nas duas interfaces, sendo a de ITO/SPAN 0,2 eV maior que a da interface Al/SPAN e que o dispositivo é aquecido a partir do eletrodo de ITO ( $T_{ITO} > T_{Al}$ ), a função de distribuição de Fermi-Dirac  $f(E, T) = [1 + \exp(E - \mu/k_B T)]^{-1}$  [11], sendo  $\mu$  o potencial químico, possibilitaria um maior número de elétrons alcançar o nível LUMO da SPAN [56]. Os elétrons que adentram ao filme seriam arrastados pelo campo  $E_i$ , colaborando com o movimento para o eletrodo de Al [56]. Adicionalmente, em razão da elevação da temperatura, um número cada vez maior de elétrons teria energia suficiente para vencer a barreira energética na interface ITO/SPAN, considerando a emissão termoiônica que pode ocorrer quando a barreira de energia na interface é pequena ou em temperaturas elevadas [45].

#### 4.3.2 Aproximação para distribuição de Boltzmann e energia de ativação $\Delta E$

O transporte de elétrons através da interface, de forma geral, depende do número de elétrons com energia suficiente para atravessar a interface  $N(E)$ , ou seja, da população de elétrons na interface, e da probabilidade  $P$  disso ocorrer [45]. Se a distribuição de Boltzmann for uma boa aproximação para  $N(E)$ , a barreira de energia para a injeção de elétrons na interface ITO/SPAN deve obedecer a condição  $\varphi \gg k_B T$ . Como consequência, há uma dependência exponencial com a temperatura para  $N(E)$  (equação 4.3), o número de elétrons com energia maior que o potencial químico do eletrodo de ITO [56],

$$N(E) \propto e^{-\Delta E/k_B T}. \quad (4.3)$$

Na Fig. 34 são representadas as curvas para o coeficiente de Seebeck versus  $1/kT$ , sendo  $k = k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K =  $8,63 \times 10^{-5}$  eV/K a constante de Boltzmann e  $T = T_{ITO}$  a temperatura. É possível identificar que existe uma tendência exponencial para as curvas (Fig. 34a). Por meio do gráfico em escala monologarítmica (Fig. 34b), considerando todas as curvas ( $|S|$ ) e expressando o coeficiente de Seebeck como  $S(T) = S_0 \exp(-\Delta E_S/k_B T)$ , sendo  $S_0$  uma constante, foi determinada a energia média de ativação  $\Delta E_S = (0,45 \pm 0,05)$  eV a partir do coeficiente angular [56]. O valor calculado para  $\Delta E_S$  é razoável, assumindo redução da barreira devido ao efeito Schottky [46] e uma ampla distribuição dos

níveis LUMO no filme fino de SPAN devido à desordem energética [56]. Essa energia de ativação seria relacionada ao processo como um todo, incluindo principalmente a injeção de elétrons na SPAN devido à elevação da temperatura.

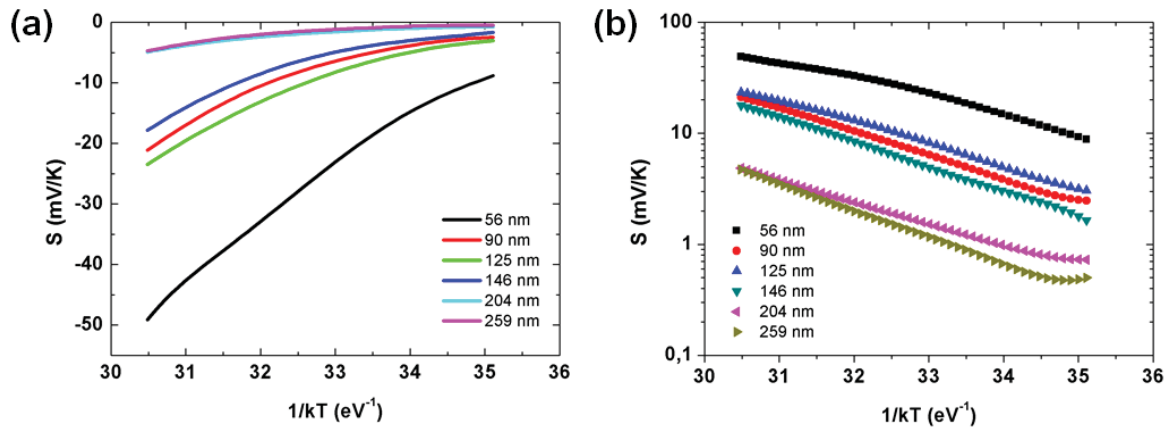


Figura 34 - Coeficiente de Seebeck médio versus  $(kT)^{-1}$  em (a) escala linear; (b) escala logarítmica. A legenda apresenta as espessuras nominais utilizadas para os filmes finos de SPAN.

Em razão da intensa dependência das curvas médias do coeficiente de Seebeck com a temperatura, também foram realizadas medidas de resistência elétrica com a elevação da temperatura, utilizando o método de quatro pontas (descrito na seção 3.3.4), para obter a condutividade elétrica  $\sigma(T)$ . Estas medidas foram feitas em amostras de um novo lote, sendo preparadas duas amostras e realizadas oito medidas. Assim, é possível identificar a dependência de  $\sigma$  com a temperatura nos filmes de SPAN, dado que a condutividade elétrica é termicamente ativada e pode ser descrita pela equação de Arrhenius  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ , sendo  $\sigma_0$  a constante pré-exponencial [64,65]. Foi determinado, para a energia de ativação  $E_a$ , por meio do coeficiente angular do ajuste linear (Fig. 35), o valor de  $E_a = (0,45 \pm 0,01) eV$ , que é o mesmo valor obtido anteriormente considerando as curvas do valor médio do coeficiente de Seebeck e o desvio padrão da energia de ativação [56].

A determinação do mesmo valor para a energia de ativação certifica que a condutividade elétrica é do tipo termicamente ativada, sendo crescente com o aumento da temperatura. Isso afeta as curvas médias do coeficiente de Seebeck  $S(T)$ , que acabam apresentando um aumento exponencial com a temperatura. Adicionalmente, como a medida da condutividade  $\sigma(T)$  a quatro pontas elimina efeitos de interface, a coincidência de valores indica que a dependência com a temperatura advém do interior (“*bulk*”) da SPAN e não de suas interfaces.

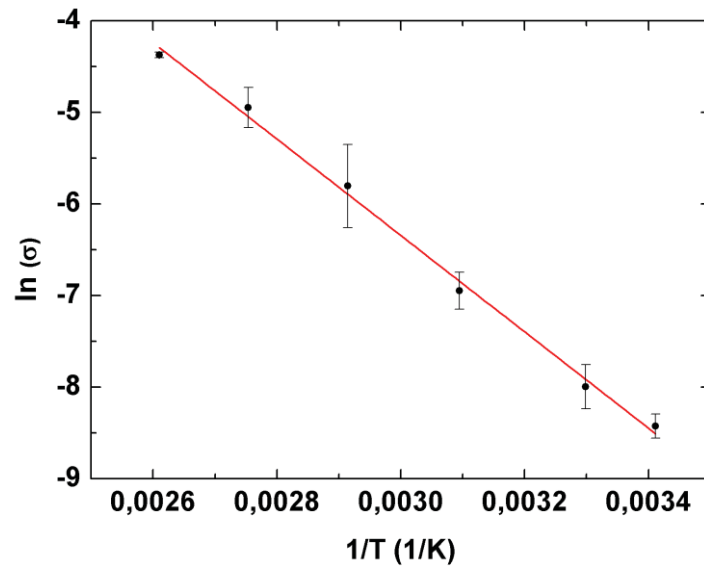


Figura 35 – Condutividade elétrica (S/cm) versus  $1/T$  para filme fino de SPAN com 56 nm de espessura nominal. A linha indica um ajuste linear aos pontos [56].

Por meio da utilização da equação 2.4 e do ajuste realizado para a condutividade elétrica dependente da temperatura (Fig. 35), considerando a amostra de 56 nm, é possível calcular os valores de  $PF$  para a faixa de temperatura considerada neste trabalho, de 330 K a 380 K. Como esperado (Fig. 36), estes valores de  $PF$  são mais elevados em razão do uso de  $\sigma(T)$  nos cálculos, dado que  $\sigma(T)$  cresce com a elevação da temperatura. Assim, estes valores de  $PF$  são até três ordens de grandeza maiores que os valores estimados considerando  $\sigma$  determinado em temperatura ambiente (Fig. 32).

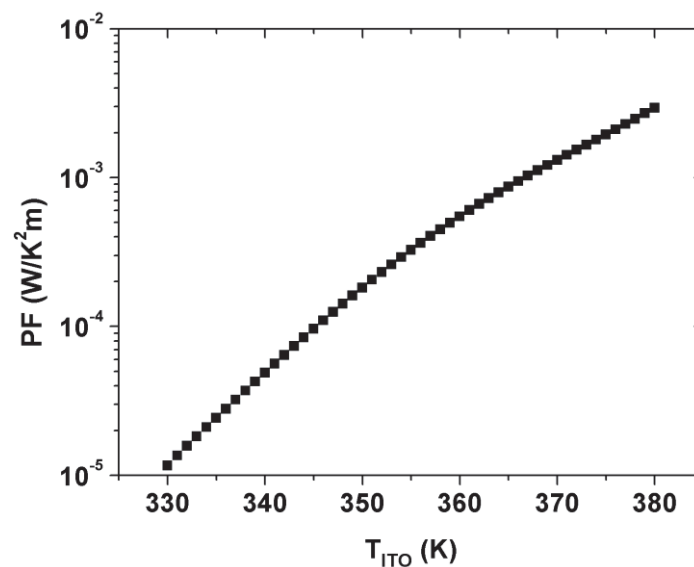


Figura 36 – Fator de potência  $PF$  versus  $T_{ITO}$  para a espessura nominal de 56 nm de SPAN, considerando  $\sigma(T)$ .

### 4.3.3 Coeficiente de Seebeck para uma temperatura $T$ fixa

Por meio da apresentação gráfica dos valores do coeficiente de Seebeck versus espessura dos filmes de SPAN (Fig. 37), é possível identificar novamente que o valor de  $S$ , considerando uma temperatura  $T$  fixa, apresenta proporcionalidade com  $1/d$  [56]. Dado que a possível inclinação dos níveis LUMO depende de  $E_i$  (proporcional a  $1/d$ ), espera-se que a probabilidade de tunelamento (equação 2.7) e a redução da barreira para elétrons em estados armadilhas por efeito Poole-Frenkel  $\Delta\phi_{PF}$  (equação 2.8) [11,47], aumentem com  $1/d$  e  $1/\sqrt{d}$ , respectivamente, o que está de acordo com os gráficos apresentados na Fig. 37, considerando que a maior probabilidade de tunelamento ou diminuição da barreira  $\Delta\phi_{PF}$  contribua para o aumento do coeficiente de Seebeck [56].

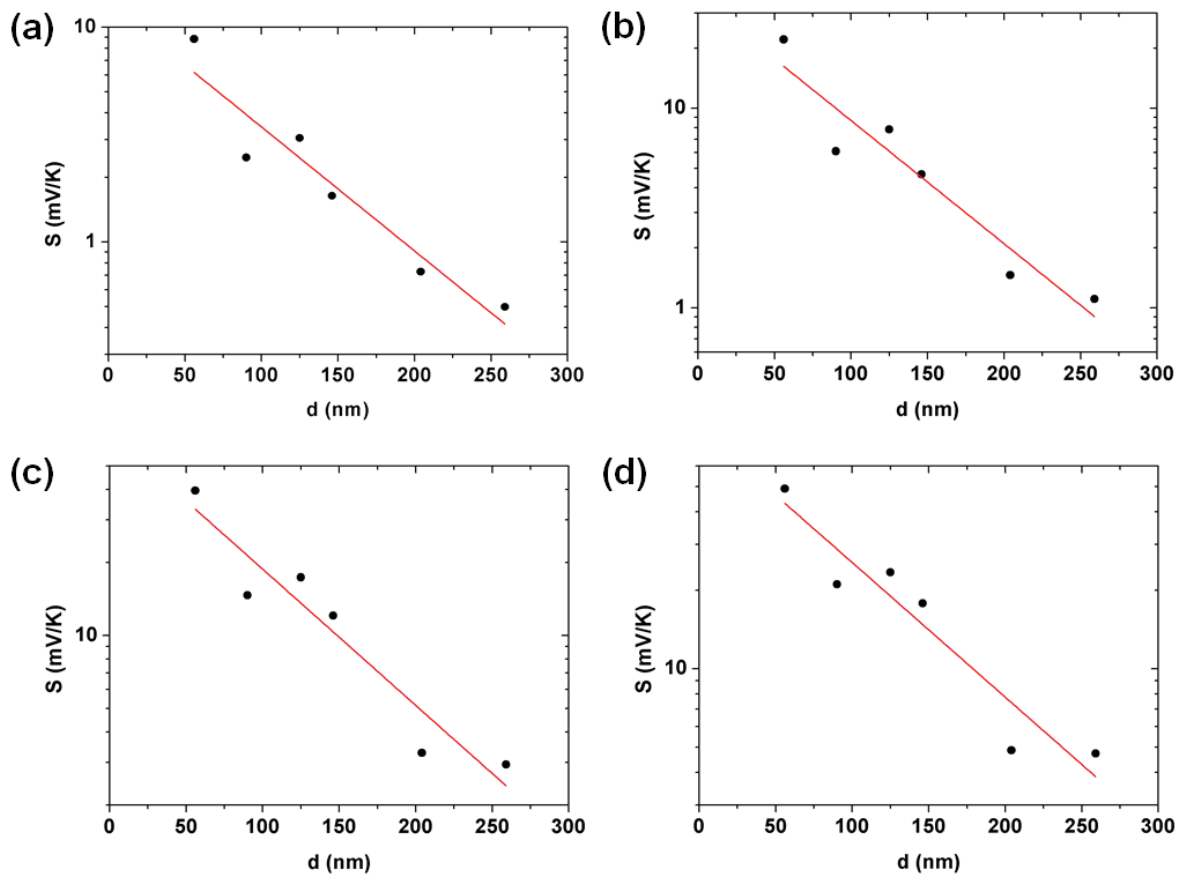


Figura 37 – Coeficiente de Seebeck versus a espessura  $d$  dos filmes finos de SPAN para a temperatura de (a) 330 K; (b) 350 K; (c) 370 K e; (d) 380 K. A linha representa o ajuste aos dados experimentais em escala monologarítmica para  $S$  [56].

Extrapolando os ajustes para o limite teórico de  $S$  ( $d \rightarrow 0$ ), são obtidos os valores apresentados na tabela 3. Contudo, espessuras muito pequenas para o filme fino de SPAN

seriam extremamente complicadas em sua utilização para o dispositivo, devido à necessidade de garantir que não haja difusão de material do eletrodo superior de alumínio na SPAN durante a evaporação, mesmo assumindo que as propriedades da SPAN sejam independentes da espessura para filmes muito finos [56]. Em princípio, a interdifusão poderia ser evitada com o uso de soldagem mecânica (*mechanical welding*) em ultra-alto vácuo, para a produção do eletrodo superior de alumínio [56]. Adicionalmente, a manutenção de um gradiente de temperatura razoável se tornaria mais complicada na medida em que a espessura da camada ativa é reduzida.

Tabela 3 – Valores de  $S$  absoluto para o limite teórico ( $d \rightarrow 0$ ) obtidos por extrapolação.

$S$ (mV/K)	$T_{ITO}$ (K)
12,9	330
36,3	350
69,2	370
83,2	380

## 5 CONCLUSÃO

A construção dos dispositivos termoelétricos na estrutura vertical ITO/SPAN/Al foi realizada e medidas termoelétricas para a determinação do coeficiente de Seebeck do dispositivo foram efetuadas. A caracterização dos filmes finos de SPAN apresentou resultados quanto à espessura e seu crescimento aproximadamente linear quanto ao tempo de deposição, crescimento da rugosidade com o aumento da espessura e valores de condutividades da ordem de  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Espectros de absorbância permitiram constatar que os filmes finos preparados correspondem a SPAN e imagens de AFM e perfilometria tridimensional apresentaram informações sobre a morfologia dos filmes. Utilizando os valores determinados para o coeficiente de Seebeck e para a condutividade elétrica foram estimados valores para o fator de potência.

As medidas termoelétricas determinaram valores na faixa de mV/K para o coeficiente de Seebeck  $S$  dos dispositivos e também uma tendência de crescimento do valor médio de  $S$  com a diminuição da espessura dos filmes finos de SPAN. Os valores de  $S$  na faixa de mV/K são valores muito altos em relação a grande maioria dos valores apresentados na literatura para polímeros semicondutores, os quais se situam na faixa de  $\mu\text{V/K}$ . No entanto, neste trabalho são utilizados eletrodos diferentes, os quais podem contribuir para o aumento dos valores de  $S$ , impossibilitando a comparação direta com grande maioria dos trabalhos em que os eletrodos utilizados são de um mesmo tipo de material.

Hipóteses para tentar explicar os altos valores do coeficiente de Seebeck  $S$  e sua tendência com a espessura do filme fino de SPAN foram propostas com a finalidade de compreender os resultados de  $S$ . Em razão da diferença entre as funções trabalho dos dois eletrodos utilizados, espera-se o surgimento de uma diferença de potencial interna  $\Delta V_i$  e, conseqüentemente, de um campo elétrico interno  $E_i$ , inversamente proporcional à espessura, que colabora com o movimento dos elétrons para o eletrodo de Al. Foi mostrado que as curvas médias para  $S$ , associadas a cada espessura nominal, apresentam comportamento exponencial com a temperatura, permitindo o cálculo de uma energia de ativação média, considerando a expressão da distribuição de Boltzmann. O mesmo valor de energia de ativação foi encontrado para medida realizada da condutividade elétrica  $\sigma$  em função da temperatura, certificando que a condutividade elétrica é do tipo termicamente ativada.

Considerando temperatura fixa, foi apresentado graficamente o valor do coeficiente de Seebeck médio  $S$  versus a espessura dos filmes finos de SPAN, sendo possível ver

novamente uma tendência do crescimento de  $S$  médio com o inverso da espessura. Isso pode estar de acordo com a proposta do campo elétrico interno  $E_i$  aumentar com a redução da espessura, considerando que  $E_i$  contribua para o aumento do valor de  $S$ .

## 5.1 TRABALHOS FUTUROS

Devido aos elevados valores para o coeficiente de Seebeck  $S$ , na faixa de mV/K, considerando a estrutura ITO/SPAN/Al, torna-se importante a construção de dispositivos em estrutura vertical com eletrodos diferentes aos utilizados para identificar o efeito do campo elétrico interno  $E_i$  sobre  $S$  e verificar o efeito desta mudança de eletrodos sobre os valores  $S$  e o seu sinal. A identificação de alguma combinação de eletrodos que possa alterar o sinal de  $S$  do dispositivo irá permitir a construção e até a caracterização de um gerador termoelétrico, por meio da associação de dispositivos em série ou em paralelo.

Neste trabalho, para a medida do coeficiente de Seebeck, foram realizadas medidas na direção vertical. Em razão disso, há a possibilidade da realização de medidas na horizontal com a finalidade de comparar os valores de  $S$  obtidos nos dois casos.

Outra investigação possível envolvendo o valor do coeficiente de Seebeck  $S$  está em tentar construir dispositivos com filmes mais finos em relação aos utilizados, com espessuras menores que 50 nm para os filmes finos de SPAN, e analisar estes quanto a sua resposta sob a aplicação de aquecimento.



## REFERÊNCIAS

- [1] Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2018. Rio de Janeiro (2018). Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica>>. Acesso: 29 nov. 2018.
- [2] Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Projeção da demanda de energia elétrica: para os próximos 10 anos (2017-2026). Rio de Janeiro (2017). Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes>>. Acesso: 29 nov. 2018.
- [3] M. H. Elsheikh et al., A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 30 (2014) 337–355.
- [4] S. B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: A review of present and potential applications, *Appl. Therm. Eng.*, 23(8) (2003) 913–935.
- [5] L. E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science*, 321(5895) (2008) 1457–1461.
- [6] G. Neeli, D. K. Behara, M. K. Kumar, State of the Art Review on Thermoelectric Materials, *Int. J. Sci. Res.*, 5(10) (2016) 1833–1844.
- [7] I. F. L. Dias, M. A. T. Silva, *Polímeros Semicondutores*. (2012) Livraria da Física.
- [8] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, W. R. Robinson, *Chemistry*. OpenStax, Rice University (2018). Disponível em: <<https://openstax.org/details/books/chemistry>>. Acesso: 30 nov. 2018.
- [9] H. Kumagai, T. Kusunoki, T. Kobayashi, Surface Modification of Polymers by Thermal Ozone Treatments. *AZojomo Online*, 3 (2007). Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4003>>. Acesso: 05 fev. 2019.
- [10] D. I. Bower, *Introduction to polymer physics*. (1996) Cambridge University Press.
- [11] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. (2009) Wiley.
- [12] OChemPal, Hybridization. Disponível em: <<http://www.ochempal.org/index.php/alphabetical/g-h/hybridization>>. Acesso: 04 mar. 2019.
- [13] W. R. Salaneck, J. L. Brédas, Conjugated Polymers, *Solid State Commun.*, 92(1-2) (1994) 31–36.
- [14] B. Dörfling, *Conjugated Materials for Thermoelectrics and Photovoltaics*. Tese (2017).
- [15] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, D. K. Aswal, Conductive polymers for thermoelectric power generation, *Prog. Mater. Sci.*, 93 (2018) 270–310.

- [16] K. F. Seidel, *Análise do Transporte de Portadores de Carga em Transistores de Efeito de Campo em Arquitetura Planar e Desenvolvimento de Transistores em Arquitetura Vertical*. Tese (2011).
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 8 ed. (2005) John Wiley & Sons, Inc.
- [18] J. Y. Tsao et al., *Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Research Opportunities and Challenges*, *Adv. Electron. Mater.*, 4(1) (2017) 1600501(1-49).
- [19] G. Hadziioannou, P.F. van Hutten, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*. In: M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Electronic Structure of Surfaces and Interfaces in Conjugated Polymers*. (2000) Wiley-VCH. p. 115-148.
- [20] R. Khatun, K. Majhi, V. Meriga, A. K. Chakraborty, S. Sinha, *Detail Photophysical Studies of Sulfonated Polyaniline in Aqueous Medium*, *J. Phys. Chem. A*, 122(35) (2018) 7089–7098.
- [21] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Effect of Sulfonic Acid Group on Polyaniline Backbone*, *J. Am. Chem. Soc.*, 113(7) (1991) 2665–2671.
- [22] G. Bidan, B. Ehui, M. Lapkowski, *Conductive polymers with immobilised dopants: ionomer composites and auto-doped polymers-a review and recent advances*, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 21(7) (1988) 1043–1054.
- [23] W. J. Silva, *Transistores Híbridos com Base Pseudo-Metálica Quimicamente Depositada*. Tese (2009).
- [24] A. Malinauskas, *Chemical deposition of conducting polymers*, *Polymer*, 42(9) (2001) 3957–3972.
- [25] P. J. Taroni, I. Hoces, N. Stingelin, M. Heeney, E. Bilotti, *Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers*, *Isr. J. Chem.*, 54(5–6) (2014) 534–552.
- [26] T. J. Seebeck, *Ueber die magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz*, *Ann. Phys.*, 82(3) (1826) 253–286.
- [27] S. Bhansali, *Thermoelectric properties of oxides and related materials*. Tese (2016).
- [28] S. Lee, J. A. Bock, S. Trolrier-McKinstry, C. A. Randall, *Ferroelectric-thermoelectricity and Mott transition of ferroelectric oxides with high electronic conductivity*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(16) (2012) 3971–3988.
- [29] D. M. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. In: D.M. Rowe, *General Principles and Basic Considerations* (2006) CRC Press, Taylor & Francis Group. p. 1-10.
- [30] J. Kublitski, *Dispositivos Fotovoltaicos e Termoelétricos Orgânicos Baseados em Poli(2,2' – Bitiofeno)*. Dissertação (2016).

- [31] The Electropaedia, Direct Conversion of Heat Energy to Electrical Energy (1): Thermocouple Electric Generators. Disponível em: <<https://www.mpoweruk.com/thermoelectricity.htm>>. Acesso: 05 fev. 2019.
- [32] W. Liu, H. S. Kim, Q. Jie, Z. Ren, Importance of high power factor in thermoelectric materials for power generation application: A perspective, *Scr. Mater.*, 111 (2016) 3–9.
- [33] C. Han, Z. Li, S. Dou, Recent progress in thermoelectric materials, 59(18) (2014) 2073–2091.
- [34] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently, *Adv. Mater.*, 26(40) (2014) 6829–6851.
- [35] N. Lu, L. Li, M. Liu, A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(29) (2016) 19503–19525.
- [36] A. Mehdizadeh Dehkordi, M. Zebarjadi, J. He, T. M. Tritt, Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 97 (2015) 1–22.
- [37] H. Kojima et al., Universality of the giant Seebeck effect in organic small molecules, *Mater. Chem. Front.*, 2(7) (2018) 1276–1283.
- [38] B. Abad et al., Improved power factor of polyaniline nanocomposites with exfoliated graphene nanoplatelets (GNPs), *J. Mater. Chem. A*, 1(35) (2013) 10450–10457.
- [39] C. Nath, A. Kumar, Y.-K. Kuo, G. S. Okram, High thermoelectric figure of merit in nanocrystalline polyaniline at low temperatures, *Appl. Phys. Lett.*, 105(13) (2014) 133108(1-5).
- [40] W. Lee et al., Charge Transport Properties of Fully-Sulfonated Polyaniline, 84(1-3) (1997) 807–808.
- [41] L. Wang et al., Enhanced Thermoelectric Properties of Polyaniline Nanofilms Induced by Self-Assembled Supramolecules, *Chem. Asian J.*, 11(13) (2016) 1955–1962.
- [42] D. A. Mengistie, C. H. Chen, K. M. Boopathi, F. W. Pranoto, L.-J. Li, C.-W. Chu, Enhanced Thermoelectric Performance of PEDOT:PSS Flexible Bulky Papers by Treatment with Secondary Dopants, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(1) (2015) 94–100.
- [43] Y. Xuan et al., Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly(3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B*, 82(11) (2010) 1–9.
- [44] J. Kublitski, A. C. B. Tavares, J. P. M. Serbena, Y. Liu, B. Hu, I. A. Hümmelgen, Electrode material dependent p- or n-like thermoelectric behavior of single electrochemically synthesized poly(2,2'-bithiophene) layer—application to thin film thermoelectric generator, *J. Solid State Electrochem.*, 20(8) (2016) 2191–2196.

- [45] M. Koehler, I. A. Hümmelgen, Temperature dependent tunnelling current at metal/polymer interfaces-potential barrier height determination, *Appl. Phys. Lett.*, 70(24) (1997) 3254–3256.
- [46] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. (2007) Wiley, Hoboken.
- [47] O. Mitrofanov, M. Manfra, Poole-Frenkel electron emission from the traps in AlGaIn/GaN transistors, *J. Appl. Phys.*, 95(11) (2004) 6414–6419.
- [48] A. R. B. M. Yusoff, *Magnetic Field Effect in Organic Semiconducting Materials and Devices*. Tese (2011).
- [49] A. J. Hughes, G. Bradshaw, Etching Methods for indium oxide/tin oxide films, *Thin Solid Films*, 33(2) (1976) 5–8.
- [50] A. Hoff, *Fabricação e caracterização de células solares baseadas em ligas de GaxSe1-x*. Tese (2017).
- [51] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (2005), CRC Press.
- [52] C. Yang, L. Huang, Y. Chih, W. Lin, F. Liu, T. Wang, Molecular assembled self-doped polyaniline copolymer ultra-thin films, *Polymer*, 48(11) (2007) 3237–3247.
- [53] K. F. Seidel, L. Rossi, R. M. Q. Mello, I. A. Hümmelgen, Vertical organic field effect transistor using sulfonated polyaniline/aluminum bilayer as intermediate electrode, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 24(3) (2013) 1052–1056.
- [54] P. Klapetek, D. Necas, C. Anderson, Gwyddion user guide. Disponível em: <<http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/index.html>>. Acesso: 20 nov. 2018.
- [55] M. F. Ahmed, *Evaluation of transport properties in poly (3-hexylthiophene) using SCLC method and Controlled-Overflow-Transistor*. Tese (2013).
- [56] M. H. Penteado, I. Cruz-Cruz, I. A. Hümmelgen, Giant Seebeck coefficient in thin sulfonated polyaniline film based devices, *Org. Electron.*, 67 (2019) 153–158.
- [57] S. Stafstöm et al., Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline: Theoretical and Optical Studies, *Phys. Rev. Lett.*, 59(13) (1987) 1464–1467.
- [58] J. D. N. Martins, *Nanocompósitos Condutores de Poli(fluoreto de vinilideno)/Polianilina/Nanotubos de Carbono*. Tese (2013).
- [59] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.*, 23(2) (1998) 277–324.
- [60] L. C. Mendes, A. P. S. Falco, M. S. Pinho, P. O. Marques, Sulfonated polyaniline: Influence of sulfonation routes on its thermal and structural characteristics, *Mater. Res.*, 14(4) (2011) 466–471.

- [61] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, Doping Dependent Transport Properties of Polyaniline-CSA films, *Synth. Met.*, 84(1-3) (1997) 777-778.
- [62] H. Kojima et al., Giant Seebeck effect in pure fullerene thin films, *Appl. Phys. Express*, 8(12) (2015) 121301(1-4).
- [63] M. F. Ahmed, K. F. Seidel, C. F. N. Marchiori, R. M. Q. Mello, M. Koehler, I. A. Hümmelgen, Hybrid vertical transistor based on controlled lateral channel overflow, *J. Appl. Phys.*, 112(7) (2012) 074509(1-6).
- [64] P. H. Fang, A model of Meyer-Neldel rule, *Phys. Lett. A*, 30(4) (1969) 217-218.
- [65] S. D. Kang, G. J. Snyder, Charge-transport model for conducting polymers, *Nat. Mater.*, 16 (2017) 252-257.

**APÊNDICE – ARTIGO PUBLICADO**

M. H. Penteado, I. Cruz-Cruz, I. A. Hümmelgen, Giant Seebeck coefficient in thin sulfonated polyaniline film based devices, *Org. Electron.*, 67 (2019) 153–158.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.01.007>.