UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**" PROPRIEDADES ELÉTRICAS E CARACTERIZAÇÃO DO
POLI(SULFETO DE p - FENILENO) (PPS) "**

Edinilton Moraes Cavalcante

Tese apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos - USP para a
obtenção do título de: Doutor em Ciências
(Física Aplicada)

Orientador: Prof. Dr. Milton Soares de Campos

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos — 1993

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSG
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE EDINILTON MORAIS CAVALCANTE APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16/02/1993

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Soares de Campos

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Prof. Dr. Antonio Apriário da Silva Curvelo

Prof. Dr. Yoshio Kawano

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarol Junior

**À minha esposa Eloiza
pela apoio e incentivo durante
estes quatro anos e aos meus filhos Dalita,
Danilo e Denise pelo carinho e compreensão
da minha ausência.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Milton Soares de Campos pela amizade, dedicação , ensinamentos , orientação ajuda que me prestou nos mais variados momentos .

Aos meus amigos Malmonge e Paraná pela convivência e incentivos neste período.

Aos colegas Sakamoto, Darcy, Haroldo, Gerson , Helder , João Mariz, Ismael, José Luiz, Neri, Maria Zanin , Ailton, Matoso , Dante , Luciene, e Braz Bello pelo incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos Bertho, Ademir e Níbio pelo constante auxílio e confecção do sistema de medida usado neste trabalho.

Aos professores Guilherme, Faria, Giacometti (Lençois), Maria Ângela e Osvaldo (Chu) pelo ensinamento e acolhida no grupo de eletreto.

A Ivone e Marcia pelo serviço prestado neste período.

A Vladerez pela presteza e eficiência na secretaria de Pós - Graduação.

A todos os professores pelas discussões e ensinamentos que recebi e aos funcionários do IFQSC pelos serviços prestados.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos.

A Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Departamento de Ciências Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho" — UNESP. Pelo Apoio Financeiro e Espaço físico que possibilitou a realização deste trabalho.

Aos órgãos financiadores de pesquisa: CAPES, CNPq, FAPESP E FINEP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	I
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
 CAPÍTULO	
I. INTRODUÇÃO	1
 CAPÍTULO	
II. POLÍMEROS CONDUTORES - ESTADO ATUAL	5
2.1. Introdução	5
2.2. Estruturas de Bandas	10
2.3. Condutividade Orgânica	14
2.4. Poli(sulfeto p - Fenileno) (PPS)	24
2.5. Estrutura Cristalina do PPS	29
 CAPÍTULO	
III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	32
3.1. Introdução	44
3.2. Corrente de Despolarização Termoestimulada (TSDC)	36
3.3. Corrente Limitada por Carga Espacial	38
3.4. Barreira de Schottky	49
3.5. Efeito Poole - Frenkel	56
3.6. Condução por Ativação Térmica para Estados Estendidos	59
 CAPÍTULO	
IV. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	73
4.1. Introdução	73
4.1.1. O sistema de medidas	73

4.1.2.	Sistema de controle de Temperatura	75
4.1.3.	Estufa	75
4.2.	Preparações das amostras	77
4.3.	Corrente de Despolarização Térmicamente	
	Termoestimulada em Circuito Fechado (TSDC)	79
4.4.	Corrente de Polarização Térmicamente	
	Termoestimulada (TSPC)	81
4.5.	Corrente de Despolarização Isotérmica (IDC) ...	82
4.6.	Procedimento na medida da mobilidade	83
CAPÍTULO V.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	84
5.1.	Introdução	84
5.2.	Infravermelho (I — V)	84
5.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ...	90
5.4.	Difração de Raios - X	94
5.4.	Determinação do grau de Cristalinidade	
	Difratometria	98
CAPÍTULO VI.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
6.1.	Dependência com o Tempo	99
6.2.	Dependência da com a Temperatura	112
6.3.	Dependência com a Voltagem	118
6.4.	Dependência com os Eletrodos	123
6.5.	Corrente Termo Estimulada	141
6.6.	Efeito do Dopante	145
CAPÍTULO VII	CONCLUSÕES	153
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1.Estrutura de alguns polímeros	7
Figura 2. 2.Condutividade elétrica de alguns materiais	12
Figura 2. 3.Densidade de níveis	13
Figura 2. 4.Estruturas química de a) TCNQ e b) TTF	15
Figura 2. 5.Curvas da condutividade em função do teor de concentração de impurezas	17
Figura 2. 6.Defeitos estruturais com formação de radicais	18
Figura 2. 7.a) Solíton neutro b) Carregado negativamente c) Carregado positivamente.....	20
Figura 2. 8.Polarons movendo-se ao longo da cadeia	22
Figura 2. 9.Síntese do PPS obtido por Macullus	26
Figura 2.10.A síntese proposta por Lenz para o PPS	27
Figura 2.11.Síntese proposta por Edmonds - Hill para o PPS ...	28
Figura 2.12.Célula unitária do PPS	30
Figura 3.1. Comportamento típico da IDC num dielétrico de Deby85	
Figura 3.2. Equilíbrio térmico	45
Figura 3.3. Características da corrente versus voltagem do material contendo armadilhas	48
Figura 3.4. Mostra a possibilidade da emissão de Schottky para um metal	49
Figura 3.5. a) Barreira de potencial da força imagem b) Efeito de um campo elétrico sobre a barreira de potencial	52
Figura 3.6. Abaixamento da barreira de potencial pelo efeito Poole - Frenkel	57

Figura 3.7. a) Densidade de estados localizados e estendidos .	59
Figura 3.7. b) Separação dos estados caudas estados localizados	60
Figura 3.8. O mecanismo de condução por Salto	64
Figura 4.1. Diagrama de bloco do sistema utilizado para aquisições de medidas elétricas	74
Figura 4.2. Estufa onde é colocada a amostra de PPS para caracterização elétrica	76
Figura 4.3. Sistema utilizado para obtenção de filmes de PPS .	78
Figura 4.4. a) Esquema para polarização e TSDC b) Aplicação de E e T em função do tempo	80
Figura 4.5. Medida de IDC	82
Figura 4.6. Esquema utilizado para medida de mobilidade de portadores no PPS	83
Figura 5.1. Espectro de infravermelho para o PPS	86
Figura 5.2 Termograma de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do PPS	90
Figura 5.3. Difratoograma de raios-x para o PPS (RYTON) em pó .	92
Figura 5.4. Difratoograma de raios-x para o PPS em filme	92
Figura 5.5. Curva característica de difração de raios - x	94
Figura 5.6. Ajuste numérico para a curva de difração do PPS ..	96
Figura 5.7. Ajuste numérico para curva de difração de raios - x para o filme amorfo de PPS	96
Figura 6.1. Variação da corrente em função do tempo, após aplicação de um campo.	100
Figura 6.2. Corrente de polarização em função do tempo com temperatura	101
Figura 6.3. Corrente de despolarização	102

Figura 6.4. Superposição entre polarização e despolarização para campos baixos da ordem de 10^4 V/cm	103
Figura 6.5. Corrente de despolarização para campos altos	103
Figura 6.6. Dependência da corrente em função do tempo para baixa voltagem como polaridade positiva e negativa	104
Figura 6.7. Dependência da corrente em função do tempo para alta voltagem como polaridade positiva e negativa	105
Figura 6.8. Corrente para tempos menores do que tempo onde ocorre o ponto inflexão	107
Figura 6.9. Corrente para tempos maiores do que tempo onde ocorre o ponto inflexão	107
Figura 6.10. Corrente em função de Williams - Watt para tempos menores do que ponto inflexão	108
Figura 6.11. Dependência da corrente em função do tempo para PPS dopado com 15% TCNQ	111
Figura 6.12. Corrente em função de $\exp(-t/\tau)$ para tempos pequenos para PPS dopado com 15% TCNQ	112
Figura 6.13. Corrente em função de $\exp(-t/\tau)$ para tempos grande para PPS dopado com 15% TCNQ	112
Figura 6.14. Curvas de condutividade elétrica em função da temperatura para diferentes valores de tensão ...	110
Figura 6.15. Gráfico de $\ln \sigma T^{1/2}$ em função de $T^{-1/4}$	115
Figura 6.16. Gráfico de $\ln \sigma$ em função de $T^{-1/3}$	116
Figura 6.17. Gráfico de $\ln(\sigma T)$ em função de $T^{-1/2}$	118
Figura 6.18. Curva típica da densidade de corrente em função da voltagem	119

Figura 6.19	Dependência $\ln J$ em função da raiz quadrada da voltage	120
Figura 6.20	Dependência $\ln (I/V)$ em função da raiz quadrada do campo elétrico	122
Figura 6.21	Dependência da corrente em função dos eletrodos .	123
Figura 6.22	Dependência da corrente em função da voltage para contato Au - Al	124
Figura 6.23	Dependência da corrente em função da voltage para contato Au - In	125
Figura 6.24	Dependência da corrente em função da voltage para contato Al - In	125
Figura 6.25	Dependência da corrente em função de V^n	126
Figura 6.26	Densidade de corrente em função dos eletrodos ...	127
Figura 6.27	Dependência da corrente em função da espessura da amostra	128
Figura 6.28	Diferença de energia entre o nível de Fermi dos elétrons no metal (E_{FM}) e o nível de vácuo	130
Figura 6.29.	Forma esquemática de uma carga espacial criada na junção	131
Figura 6.30.	Densidade de carga injetada em função da distância	132
Figura 6.31.	Densidade de portadores livres e presos em armadilhas	135
Figura 6.32.	Curva de TSPC do PPS	142
Figura 6.33.	Curva de TSPC do PPS tratada a $T = 100^\circ\text{C}$	142
Figura 6.34.	Curva de corrente em função do campo elétrico aplicado	143
Figura 6.35.	Relação linear entre $\ln (T_m^2 / \beta)$ em função de $1/T$	144
Figura 6.36.	Dependência da condutividade elétrica do PPS com a concentração de TCNQ	146
Figura 6.37.	Dependência da condutividade com a temperatura	146
Figura 6.38.	Dependência da energia de ativação com a concentração de	

	TCNQ.....	147
Figura 6.39.	Carga induzida pela irradiação da luz laser Nd. YAG pulsado sobre PPS.....	148
Figura 6.40.	Carga induzida pela irradiação da luz laser Nd.YAG pulsado sobre PPS dopado com TCNQ.....	148
Figura 6.41.	Corrente em função do tempo produzido pelo movimento de carga no interior da amostra de PPS	149
Figura 6.42.	Corrente em função do tempo produzido pelo movimento de carga no interior da amostra de PPS dopado com TCNQ	149
Figura 6.43	Plot de Scher - Montrol de Uma corrente em um filme de PPS depois de irradiado com laser Nd.YAG	150
Figura 6.44	Plot de Scher - Montrol de Uma corrente em um filme de PPS dopado depois de irradiado com laser Nd. YAg.....	151

RESUMO

Foram estudadas algumas propriedades elétricas do Poli(sulfeto de p - Fenileno) (PPS) na forma de filmes (10 - 100 μ m) amorfos. Para isso várias técnicas experimentais foram utilizadas, tais como : medidas de correntes isotérmicas, correntes termo - estimuladas, tempo de vôo etc. Amostras não dopadas ou dopadas com TCNQ em diversas concentrações, foram analisadas em função da temperatura, espessura, eletrodos, campo elétrico aplicado, tempo, etc. Correntes isotérmicas de carga, mostraram que a corrente no isolante é constituída de duas componentes, uma devida à orientação dipolar e outra devida ao movimento de portadores de carga. Para temperatura ambiente e baixos campos a contribuição devida ao movimento de carga é menor. Foi possível observar que para campos não muito elevados há um efeito de Schottky, entretanto para campos maiores o efeito passa a ser de volume com predominância em corrente limitada por carga espacial. Estudos realizados em função da temperatura, mostraram que a condução pode ser explicada por um processo de hopping. A densidade de estados calculada pelo modelo de hopping (Variable range hopping) e corrente limitada por carga espacial, difere entretanto de um fator dez. Por medidas de corrente termo — estimulada, foi observado um pico de corrente cujo máximo ocorria em torno de 80°C, que foi associado com a transição vítrea do polímero.

ABSTRACT

The electrical properties of poly (p- phenylene sulfide) (PPS) samples sandwiched between metallic electrodes are studied as a function of the applied voltage, temperature, time, electrode materials, and sample thickness. Super - linear current — voltage characteristics are observed, which are explained in terms of Schottky effect and Space — Charge limited currents (SCLC). The conductivity data for variable — range hopping have also been studied, but the calculated values of density of states are approximately one order of magnitude higher than those obtained by SCLC measurements. From Thermally stimulated polarization currents we observed a current peak around 80°C that was related with the glass transition temperature of PPS.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades elétricas de isolantes é de grande importância para a vida moderna, uma vez que a todo instante fazemos uso de equipamentos que possuem algum dielétrico como, por exemplo, fios isolados, capacitores e transdutores. Com o desenvolvimento dos processos de síntese de polímeros, houve um grande avanço na área de isolamento elétrica, pois os polímeros são de baixo custo, de alta eficiência como matéria isolante, facilmente moldáveis e também de baixa densidade. Posteriormente, com o avanço do conhecimento técnico dos polímeros, eles deixaram de ser usados apenas como elementos passivos e passaram a substituir alguns componentes ativos, baseados em propriedades de materiais mais tradicionais.

Por esse interesse comercial no uso de polímeros muitas técnicas experimentais passaram a ser empregadas no estudo dos fenômenos físicos envolvidos. Em geral, as medidas elétricas, consistem na aplicação de uma perturbação elétrica nas amostras e consequente medida do efeito resultante. As grandezas medidas são usualmente estudadas em função de parâmetros como a temperatura, condições de preparação das amostras, da atmosfera na qual se mantém a amostra, etc..

Um campo muito recente, o de polímero condutores, tem atraído a atenção dos pesquisadores nesses últimos anos, pelo fato de apresentarem muitas das propriedades elétricas normalmente associadas aos metais, razão pela qual são também chamados de metais sintéticos.

Quando em 1977 foi demonstrada a existência de propriedades semicondutoras e metálicas para o poliacetileno dopado (intrinsecamente um isolante) deu-se início a uma corrida para sintetizar e caracterizar novos membros desta nova classe de materiais orgânicos.

Desde então o campo de pesquisa dos polímeros condutores tem-se expandido continuamente, atraindo pesquisadores de vários ramos tanto da Química, como Física da Matéria Condensada e Engenharia de Materiais. Eles são atraídos pelos novos problemas básicos que o campo oferece, assim como pelo grande potencial tecnológico envolvido principalmente relacionados com os processos de condutividade elétrica.

O poliacetileno, que é o protótipo dos polímeros condutores, apresenta uma estrutura linear bastante simplificada, com alternância de ligações de carbono simples e duplas. Sua condutividade elétrica à temperatura ambiente sofre uma grande variação (10 - 12 ordens de grandeza) quando o mesmo é submetido a agentes oxidantes ou redutores. Essas reações de oxidação e redução são comumente denominadas de dopagem do tipo p e n respectivamente, em alusão direta à terminologia usada em semicondutores inorgânicos.

Entretanto, os fenômenos físicos envolvidos na modificação das características de transporte em polímeros orgânicos, são distintos daqueles provocados pela dopagem em semicondutores inorgânicos. A dopagem é reversível, mostrando que a cadeia polimérica não é alterada de maneira permanente no processo de dopagem.

O alto valor da condutividade elétrica é obtido ao longo da direção das cadeias, associado a presença das ligações químicas espacialmente deslocalizadas entre os elétrons dos orbitais $2p_z$ dos átomos vizinhos, os elétrons π . A interação entre as cadeias é fraca, o que permite a difusão de moléculas dopantes dentro da matriz polimérica. O processo de dopagem induz à formação de distorções locais da rede em torno da molécula do dopante, em consequência do forte acoplamento elétron - fonon característico dos sistemas orgânicos conjugados. A natureza destes defeitos conformacionais, depende da degenerescência do estado fundamental do polímero considerado.

Para o trans-poliacetileno e demais polímeros que apresentam o estado

fundamental degenerado, isto leva à existência de excitações topológicas não lineares, conhecidas como sólitons, cuja interação com os elétrons da rede parece ser o responsável pelas principais características daquele material. Para alguns outros materiais (polipirrol, politiofeno, poliparafenileno, poli(sulfeto de parafenileno)) a não degenerescência do estado fundamental leva ao surgimento de polarons e bipolarons como principais configurações de armazenamento de carga. A formação destes defeitos conformacionais (sólitons, polarons e bipolarons) está associada ao surgimento de novos estados entre as bandas de condução e valência do polímero e intimamente ligada as alterações observadas na condutividade elétrica, no espectro óptico e na susceptibilidade magnética sob dopagem.

Para compreendermos as características de um desses polímeros, estudamos neste trabalho as propriedades do poli(sulfeto de parafenileno) (PPS). Para isso foram empregadas uma série de técnicas experimentais, que serão descritas ao longo do trabalho.

No capítulo II faremos um resumo sobre o Estado Atual dos Polímeros Condutores, para situar o leitor não familiarizado com o campo, assim como são descritas as técnicas de síntese do PPS e são fornecidas informações sobre sua estrutura cristalina.

No capítulo III descreve-se os fundamentos teóricos como Corrente de Despolarização Termoestimulada, Corrente Limitada por Carga Espacial, Barreira de Schottky, Efeito Poole-Frenkel, Condução por Ativação Térmica para Estados, Condução por Hopping e Técnica de Tempo de Vôo, que serão utilizados na interpretação dos resultados experimentais.

No Capítulo IV descreve-se os sistemas de medidas, preparações das amostras, procedimentos experimentais, e técnica de tempo de vôo para análise da mobilidade. No capítulo V é descrita a caracterização morfológica do poli(sulfeto p - fenileno) (PPS). A caracterização estrutural foi feita através de técnica de absorção no infravermelho, difração de raios-x, e transições térmicas usando para

isso, Calorimetria Diferencial de Varredura, (DSC), e os resultados foram comparados com os dados existente na literatura.

No capítulo VI são descritos os resultados obtidos e paralelamente uma discussão destes resultados.

Finalmente no capítulo VII, são apresentadas as conclusões obtidas através da análise dos resultados das diferentes técnicas e modelos utilizados.

CAPÍTULO II

POLÍMEROS CONDUTORES - ESTADO ATUAL

2.1 - Introdução

Quando os polímeros convencionais foram desenvolvidos, suas características mais óbvias eram suas propriedades mecânicas e químicas. Com a Segunda Guerra Mundial, houve grande necessidade de desenvolvimento de borracha sintética e substituição de outros produtos naturais, o que determinou o desenvolvimento da indústria dos polímeros. Praticamente em paralelo com esse desenvolvimento, foi feito o da aplicação de compostos inorgânicos na eletrônica, particularmente silício e germânio. Como consequência até por volta de 1970, foram feitos somente estudos isolados sobre as propriedades eletrônicas de sólidos orgânicos em geral e de polímeros em particular. Portanto apesar da origem da tecnologia dos plásticos datar de cerca de 50 anos, foi somente muito recentemente que os polímeros começaram a ser vistos como materiais com potencial eletrônico.

Na década de 70 houve um aumento de interesse para o estudo de materiais desordenados e sólidos orgânicos. Uma razão para isso, foi o interesse nos efeitos de desordem nas propriedades de sólidos e nas formas amorfas e cristalinas principalmente para células solares. Uma outra razão foi a necessidade de se encontrar elementos de baixo custo, para componentes eletrônicos e fotoeletrônicos. As necessidades das indústrias que usam eletrofotografia (xerox) foi uma das responsáveis pelo desenvolvimento de todo o campo de materiais amorfos.

Um campo muito recente, o de polímeros condutores também chamados conjugados, por possuírem ligações químicas simples e duplas alternadas na cadeia,

tem atraído a atenção dos pesquisadores nesses últimos anos, pelo fato de apresentarem muitas das propriedades elétricas normalmente associadas aos metais.

O campo de polímeros não convencionais praticamente começou em 1964, quando Litte⁽¹⁾ sugeriu que alguns materiais orgânicos poderiam ser supercondutores de altas temperaturas críticas, propondo que a interação atrativa entre os elétrons, poderia ocorrer em uma cadeia orgânica condutora, mediante processos de transfência de carga entre radicais orgânicos altamente polarizáveis, ligados à cadeia.

Outra contribuição importante foi dada em 1973, quando foi mostrado que "politiazil" poli(nitreto de enxofre) $(\text{SN})_x$ apresentava propriedades elétricas de metal. Isso é devido ao fato de que o $(\text{SN})_x$ possui um elétron desemparelhado para cada unidade S - N, originando uma banda de valência semi- preenchida. Embora seja um polímero inorgânico, as propriedades do $(\text{SN})_x$ provaram a existência de polímeros condutores e forneceram o primeiro impulso para a pesquisa de novos materiais poliméricos condutores. A partir daí, vários, trabalhos foram publicados sobre suas propriedades e várias outras combinações desse material foram testadas. Isso culminou em 1975 com a descoberta das propriedades supercondutoras do $(\text{SN})_x$. Entretanto o campo teve o seu grande impulso, quando em 1977 foi mostrado que poliacetileno $(\text{CH})_x$ que normalmente é isolante elétrico, podia apresentar uma condutividade da ordem de magnitude 13 vezes maior quando dopado, apresentando ainda dependendo da concentração de impurezas, propriedades de semicondutor metálicas, e transição bem definida semicondutor-metal. O poliacetileno que é o protótipo dos polímeros condutores, apresenta uma estrutura linear bastante simplificada, com alternância de ligações de carbono simples e duplas. O alto valor para a condutividade é obtido ao longo da direção das cadeias, devido ao overlap $\pi - \pi$ entre os monômeros sucessivos. A quase totalidade dos polímeros condutores é conjugada. A interação entre as cadeias é fraca, o que permite a difusão de moléculas dopantes dentro da matriz polimérica. O processo de dopagem, exposição do polímero a agentes oxidantes (dopagem tipo p) ou a redutores (dopagem tipo n)

induz à formação de distorções locais da rede em torno da molécula do dopante, em consequência do forte acoplamento elétron - fonon característico dos sistemas orgânicos conjugados. A natureza destes defeitos, depende da degenerescência do estado fundamental do polímero considerado. A partir daí novos materiais foram sendo sintetizados e uma série deles atualmente apresentam propriedades eletrônicas similares à do poliacetileno tais como: polipirrole^a, politiofeno^b, poliparafenileno^c, poli(sulfeto p-fenileno)^d, poli(-parafenileno vinileno)^e etc, cujas estruturas encontram-se na figura.2.1.

Figura 2.1- Estrutura de alguns polímeros condutores

Mais recentemente, foi mostrado que polímeros em solução podem também se tornar condutores quando dopados. É importante notar que no caso dos polímeros conjugados, é o polímero que se torna condutor, diferente do caso dos polímeros não conjugados, dopados com materiais condutores (composites) em que a condução se dá pelo dopante, permanecendo o polímero como isolante. Em 1980 a dopagem do grafite com um receptor de elétrons (AsF_5), que apresentou uma condutividade elétrica equivalente a do cobre, ocasionou uma nova corrida no campo e vários polímeros foram dopados com AsF_5 . No caso do poliacetileno, sua condutividade à temperatura ambiente variou de $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para 10^4 S cm^{-1} , quando dopado com 1% de AsF_5 .

Podemos distinguir duas linhas de interesse relativas aos polímeros condutores (atualmente chamados de metais sintéticos): de um lado as aplicações potenciais e de outro a interpretação de fenômenos físicos observáveis. As aplicações baseiam-se na condutividade elétrica, nas propriedades mecânicas tipo "plástico" que eles apresentam, além da possibilidade de ciclos eletroquímicos do polímero entre os estados de isolante e condutor. Como era de se esperar, à medida em que novas propriedades dos polímeros condutores foram sendo descobertas, várias sugestões foram feitas para o emprego desses materiais em uma série de aplicações. Foram sugeridos para utilização em células fotoeletroquímicas, por fornecerem excelentes condições na região do espectro solar. É o caso do poliacetileno que possui um gap de energia de 1.5 eV, coeficiente de absorção maior que 10^5 cm^{-1} na região de energia de 1.5 - 3,0 eV. Foram também sugeridos para a construção de baterias leves, para a fabricação de células solares, funcionando tanto como junção p-n, como barreira de Schottky, como elementos de circuito do tipo diodos, FET, MOSFET, etc^(2,3,4).

Altos valores para as respostas óticas não lineares tem sido observados em sistemas conjugados^(5,6,7), associados a tempos de resposta muito curtos (10^{-14} s). Estas características não lineares originaram uma quantidade muito grande de trabalhos de pesquisas, que buscam sua utilização em dispositivos óticos, como

acopladores, amplificadores, transistores, etc^(8,9,10)

Além disso polímeros conjugados tem sido cogitados para aplicação em eletrônica molecular, baseada no forte acoplamento entre a estrutura geométrica e a estrutura eletrônica. As modificações conformacionais facilmente induzidas por radiação luminosa em alguns sistemas, podem ser utilizadas como princípio de processamento e armazenamento de informações^(11,12). E naturalmente como condutores elétricos em substituição aos metais. Paralelamente às aplicações, o estudo de propriedades fundamentais tem permitido um melhor conhecimento desses materiais. A questão fundamental ainda é o processo de condução e a identificação dos portadores de carga. No caso do poliacetileno, que é o polímero mais estudado até hoje, a existência de duas estruturas equivalentes, de mesma energia, permite a formação de sólitons neutros ou carregados⁽¹³⁾. Essa situação entretanto é única, pois em outros polímeros as duas estruturas não são equivalentes energeticamente, não havendo portanto condições para existência de sólitons. Por outro lado para a grande maioria dos outros polímeros, um portador pode modificar localmente a estrutura do material, permitindo um rearranjo, com a consequente formação de um polaron⁽¹⁴⁾.

O emprego dos polímeros condutores entretanto ainda é muito restrito, não tanto pelo desconhecimento de muitas de suas propriedades, mas por suas características físicas. Alguns são obtidos na forma de cristais muito pequenos, outros como o poliparafenileno, na forma de pó, enquanto que poliacetileno e polipirrol são obtidos na forma de filmes. Além disso muitos deles são instáveis no ar, degradando rapidamente em alguns dias, não são solúveis e não apresentam ponto de fusão.

Entretanto um polímero se destaca de todos esses, por apresentar um série de vantagens, é o poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS). Esse polímero é solúvel (pirrolidona, cloronaftaleno e Difenil eter), apresenta um ponto de fusão em torno de 285° - 295°C, transição vítrea em 85°C e cristalização em 126°C, além de poder ser

obtido na forma de amostras sólidas, com as dimensões desejadas^(15,16).

2.2 - Estrutura de Bandas

A estrutura de átomos e moléculas não pode ser explicada com os conceitos da física do século XIX. Para tratar esses sistemas, uma nova teoria, a Mecânica Quântica, que representou substancial ruptura com os conceitos até então em vigor teve de ser desenvolvida. Nessa teoria é essencial a idéia de que elétrons ligados a átomos, moléculas ou sólidos só podem existir em certos níveis, isto é, estados de energia bem definidos. Ao mesmo tempo, a Mecânica Quântica admite um caráter ondulatório e não mais puramente de partícula para o elétron, que com isso passa a ter a propriedade de ser deslocalizado, isto é, de poder ser encontrado em uma certa região do espaço ao invés de único ponto ou trajetória bem definida. Ao se resolver as equações da Mecânica Quântica para descrever por exemplo, o átomo de hidrogênio, se obtém, para cada nível de energia do sistema, a função de onda correspondente para o elétron. O quadrado dessa função de onda em cada ponto do espaço, dá a probabilidade de se encontrar o elétron nesse ponto.

A estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é determinada pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos que interagem. Numa molécula, o número de átomos é relativamente pequeno e os níveis de energia resultante podem ser enumerados distintamente. Já em um sólido como um polímero, os níveis de energia são tantos e tão próximos que se tornam indistinguíveis, aparecendo concentrados em certas regiões de energias permitidas, que recebem o nome de bandas. A de energia mais baixa é chamada banda de valência, enquanto que outra de energia mais alta é chamada banda de condução. As bandas de energia são separadas entre si por regiões de energia inacessíveis aos elétrons, chamadas faixas proibidas, mais conhecidas pelo nome em inglês de gap. Se o gap de energia entre as bandas for muito grande, mesmo à temperaturas elevadas, os elétrons da banda inferior não conseguirão atingir a banda de condução e o material será isolante. Para os semicondutores entretanto, o

gap é da ordem da energia térmica dos elétrons à temperatura ambiente e a condutividade pode ser induzida pelo aumento de temperatura.

Quando átomos se unem para formar sólidos a ligação se dá pela interação de seus elétrons mais externos, chamados elétrons de valência. Nos metais, esses elétrons deixam de pertencer aos átomos individualmente e se tornam deslocalizados para todo o material. Já no caso do diamante, um isolante típico, os elétrons de valência dos átomos de carbono formam ligações bem localizadas envolvendo apenas cada átomo com seus vizinhos mais imediatos.

O grau de condutividade de um material por sua vez, é explicado pelo número de portadores de carga existente, livres para se deslocarem em resposta ao campo elétrico aplicado.

À baixa temperatura, próxima do zero absoluto os elétrons tendem a ocupar, dois a dois, os níveis mais baixos de energia disponíveis. Para os metais, as diferenças de energia entre os níveis de energia mais altos ocupados por elétrons e os próximos ainda vazios são extremamente pequenos, de modo que à temperatura ambiente os elétrons de maior energia se tornam suficientemente energéticos para ocuparem níveis mais altos e desemparelhados, se moverem livremente em resposta ao campo elétrico externo. Para os isolantes, por outro lado como já foi dito, existe uma separação sensível, o gap de energia entre o último nível ocupado por elétrons e o primeiro nível disponível para a condução. Esta separação é suficientemente grande para que mesmo à temperaturas elevadas, todos os elétrons do material estejam essencialmente emparelhados. Um caso especial surge com os semicondutores, que são materiais como o silício e germânio, cujo gap de energia tem valor intermediário entre o de metais e isolantes.

A condutividade elétrica desses materiais, embora pequena à temperatura ambiente, tende a crescer com o aumento da temperatura, pela promoção de maior número de elétrons para os níveis de energia ainda desocupados. É importante salientar entretanto, que o aumento de temperatura também favorece a colisão dos

elétrons com os átomos que vibram. Para o caso dos metais por exemplo, a colisão é efeito dominante, razão pela qual a condutividade decresce com o aumento da temperatura.

Uma visão das várias condutividades dos diferentes materiais é mostrada na figura 2.2.

Figura 2.2 - Condutividade Elétrica de alguns materiais

Um modo eficiente de aumentar a condutividade de um material semiconductor é adicionar uma pequena quantidade de átomos de natureza distinta. A presença dessas impurezas provoca quebras de simetria no material e com isso o aparecimento de novos níveis de energia. Se convenientemente escolhidas, essas impurezas podem introduzir níveis vazios na região do gap logo acima do último estado ocupado (as impurezas são ditas então receptores) ou elétrons logo abaixo do primeiro nível desocupado no material (impurezas doadoras). Em qualquer dos casos, portadores de carga surgem pela transferência de elétrons entre os átomos da impureza e o restante do material, de modo que a condutividade do material possa aumentar substancialmente. Esse fato é ilustrado na figura 2.3.

Figura 2.3 -Densidades de Níveis

A) níveis vazios B) níveis ocupados

- a) níveis vazios logo acima da banda de valência introduzidos por impurezas receptores.
- b) níveis ocupados logo abaixo da banda de condução introduzidos por impurezas doadoras. Em ambos os casos a seta indica o sentido da transferência dos elétrons, que dá origem ao aparecimento de portadores de carga livres.

2.3 - Condutividade Orgânica

Por um longo tempo os compostos orgânicos, que são formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, eventualmente combinados a elementos como o oxigênio, nitrogênio ou enxofre, foram considerados como exemplos típicos de materiais isolantes. A reatividade química do carbono é variada, dando origem desde ao diamante até moléculas com ligações bastante deslocalizadas. Nos compostos orgânicos ditos não saturados, os elétrons de maior energia de cada átomo formam um tipo especial de ligação, chamada ligação π . A nuvem eletrônica correspondente, se distribui ao longo do plano que une átomos consecutivos e pode ser compartilhada por grupos de átomos. Entretanto ao se unirem para formar sólidos, as moléculas desses compostos estabelecem entre si ligações bastante localizadas e o material resultante é não condutor.

É importante ressaltar também que mesmo diante da imensa variedade de compostos orgânicos utilizados na indústria química e farmacêutica desde o século passado, casos de condutividade elétrica associada a substâncias orgânicas era desconhecida até o início da década de 60, quando Fred Wudl, na Universidade de New York, sintetizou pela primeira vez sais de tetratiofulvaleno (TTF)⁽¹⁷⁾, composto orgânico doador de elétrons. Em 1973, simultaneamente, diversos grupos obtiveram um cristal orgânico altamente condutor, pela combinação do TTF com tetracianoquinodimetano (TCNQ)⁽¹⁸⁾, uma molécula orgânica conhecida como receptora de elétrons. No cristal, as moléculas de TTF e TCNQ, que são planas, se dispõem em colunas alternadas e paralelas. A interação entre as colunas ocorre pela transferência de média 0.6 vezes a carga eletrônica por cada par de moléculas de TTF e TCNQ. A condutividade é "unidimensional", no sentido de ser muito maior ao longo do eixo das colunas que nas direções perpendiculares. Logo foi verificado que outros cristais obtidos pela combinação de moléculas doadoras semelhantes ao TTF com receptores moderados segundo TCNQ, também apresentavam alta condutividade

A descoberta da condutividade em materiais orgânicos no início da década de 60, quando foi sintetizado o TTF, levou a um intenso esforço tanto na busca da compreensão dos mecanismos básicos envolvidos no fenômeno, quanto na procura de outros exemplos de condutividade orgânica. Essa procura culminou quando em 1971 um grupo do Instituto de Tecnologia de Tóquio, conseguiu sintetizar o poliacetileno. O interesse no poliacetileno entretanto não é casual. Esse polímero, que consiste em uma longa cadeia de átomos de carbono, cada um ligado lateralmente a um hidrogênio, havia sido objeto de longa controvérsia teórica durante as décadas de 30 e 40, relativa ao papel desempenhado pelos elétrons π . Por razões de simetria, caso a cadeia fosse conjugada, isto é, as ligações entre os átomos de carbono ao longo da cadeia se alternassem entre duplas e simples, haveria uma separação de energia entre o último estado eletrônico ocupado e o primeiro vazio e por consequência o material teria propriedades semicondutoras. Por outro lado, se a nuvem eletrônica π se deslocalizasse por todo o sistema como ocorre para o benzeno, os comprimentos de ligação tenderiam a se igualar. Nesse caso a simetria do sistema seria tal que a única banda resultante estaria semipreenchida, como em um metal. A nível teórico, a controvérsia foi resolvida com a compreensão de que por sua estrutura polimérica, o poliacetileno teria propriedades unidimensionais e estaria portanto sujeito ao teorema enunciado em 1953 por Peierls⁽¹⁹⁾, que mostrou ser qualquer condutor unidimensional instável a transformações estruturais que o tornassem semicondutor.

No caso do poliacetileno isto implicaria em que a estrutura alternante seria mais estável. A síntese desse material entretanto, embora repetidamente tentada, resistiu a décadas de esforços. A obtenção de amostras de boa qualidade só veio a se tornar possível, com utilização dos catalizadores de Ziegler - Natta.

Resultados experimentais logo indicaram a existência de dois isômeros para o poliacetileno (Cis e Trans), sendo a forma trans termodinamicamente mais estável. Para os dois isômeros, resultados de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) mostraram a existência de elétrons desemparelhados, com a diferença de apresentarem

maior mobilidade para o isômero trans. Medidas de condutividade confirmaram o caráter semicondutor do material puro. De maneira surpreendente porém, amostras do isômero trans tratadas pela exposição à vapores de diversas substâncias, apresentaram condutividade variável, chegando a atingir níveis metálicos se as concentrações de dopantes eram suficientemente altas. Entretanto o mesmo não ocorria com a forma Cis, que apresentava condutividade mais baixa para as mesmas concentrações. A dopagem era possível tanto por substâncias doadoras de elétrons como o sódio, o lítio ou potássio, como por receptores de elétrons, como o bromo, o iodo, ou pentafluoreto de arsênio (AsF_5).

O processo de dopagem era reversível, ou seja o material readquiria as propriedades originais com a diminuição da concentração de impurezas, o que permitia o controle preciso do grau de condutividade da amostra. As curvas da condutividade como função da concentração de impurezas, para amostras tratadas por diversas substâncias, eram semelhantes indicando a preservação de uma estrutura química comum que não depende da natureza do dopante, como mostrado na figura.2.5.

Figura.2.5 - Curvas da condutividade com função do teor de concentração de impurezas.

Para concentrações muito baixas do dopante, os resultados experimentais indicavam o desaparecimento do sinal de EPR, com aumento gradual da concentração de impurezas. A conclusão é que mecanismos de condução diferentes daqueles utilizados para explicar a condutividade de metais ou de semicondutores inorgânicos, teriam de ser propostos para conciliar a diversidade dos resultados conhecidos.

O modelo apresentado em 1980, por Su, Schrieffer e Heeger⁽¹³⁾ partia do reconhecimento de que o polímero real teria de ser constituído por cadeias finitas e portanto, seria natural a possibilidade de que no processo de polimerização, ocorrem defeitos estruturais, com a formação de radicais como ilustrado na figura.2.6.

Figura 2.6 - Defeitos estruturais, com formação de radicais

É interessante notar da figura.2.6 que ao contrário do que ocorre com o isômero cis, na forma trans o defeito une porções idênticas da cadeia. A reorganização eletrônica indicada por setas, leva à migração do defeito, resultando em uma nova estrutura com energia idêntica a inicial.

No isômero cis, o defeito separa duas cadeias de estrutura e energia ligeiramente diferentes e portanto é localizado. Esta restrição entretanto não ocorre com o isômero trans, nesse caso uma simples reorganização da distribuição dos elétrons Π envolvendo os átomos de carbono próximos ao centro do defeito, permitiria o seu deslocamento para uma nova configuração equivalente a inicial. Cálculos teóricos indicaram que a energia requerida para essa reorganização eletrônica, seria inferior a energia térmica de vibração dos átomos à temperatura ambiente. Dessa forma, no isômero trans o defeito seria móvel ao longo de cadeia. Por sua mobilidade o defeito seria essencialmente um radical. Em termos químicos, foram denominado sólitons, em analogia com outras áreas da Física em que se dá esse nome a uma onda que se propaga sem dispersão por um meio.

Explicada a diferença de comportamento entre os dois isômeros observada em medidas de EPR, restava ainda esclarecer a questão da indução por dopagem da condutividade na forma trans. Em termos da estrutura eletrônica, a presença do defeito, representando uma quebra na simetria da cadeia, provoca o aparecimento de um estado eletrônico localizado na região de energia entre as bandas. Devido ao alto grau de simetria do poliacetileno, esse nível de energia ocorre exatamente no meio do gap. Por estar associado ao elétron desemparelhado do radical, o nível resulta semi-preenchido. A ação do dopante consiste então, no caso de dopagem por doadores, de transferir um elétron para completar o nível localizado. No caso de um dopante receptor o elétron desemparelhado é transferido para a impureza, como é mostrado na figura.2.7. Em qualquer hipótese, o sóliton torna-se carregado e o sistema passa apresentar portadores de cargas livres. O mecanismo de condutividade depende então da natureza intrínseca do material.

Figura 2.7 a) Soliton neutro b) Carregado negativamente c) carregado positivamente

Posteriormente diversos outros cálculos vieram a reforçar o modelo de sólitons, que foi amplamente confirmado pelos resultados experimentais. Restavam ainda algumas questões em aberto, como a explicação da condutividade a nível macroscópico. Sendo o material real constituído de cadeias de comprimento finito (com cerca de 1000 a 2000 átomos de carbono), algum mecanismo se faz necessário para permitir a transferência de carga entre cadeias. A mobilidade do sólito em trans-poliacetileno é consequência da alta simetria do sistema, onde o defeito estrutural une porções absolutamente idênticas do polímero. Portanto com base nesse modelo, o aparecimento da condutividade em polímeros orgânicos estaria associada à existência de sólitons livres e bem poucos exemplos adicionais de plásticos

condutores poderiam ser encontrados na natureza, o poliacetileno seria possivelmente um material exótico e de propriedades singulares.

Nos últimos anos porem, diversos outros polímeros orgânicos condutores, com estrutura mais complexa, foram sintetizados. São exemplos, como já vimos poliparafenileno (PPP), polipirrol (PPY) e politiofeno (PTP).

Apesar de não poderem apresentar sólitons livres, alguns desses materiais comportam-se como o poliacetileno, ou seja, semicondutores ou isolantes enquanto puros, podem ser dopados reversivelmente até atingir em alguns casos condutividade a nível metálico. Do ponto de vista teórico, a descoberta destes materiais indicou que modelo de sólitons embora próximo da verdade, não poderia servir como explicação única e genérica para a condutividade em polímeros orgânicos.

A modificação mais simples que poderia ser feita no modelo, seria admitir a possibilidade de que estruturas estáveis resultassem da interação entre sólitons. Essas estruturas hipotéticas receberam o nome de polaron, pois poderiam ser interpretados como uma redistribuição dos elétrons Π , que polarizaria a cadeia polimérica apenas localmente, isto é, implicaria numa modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos de carbono. Desse modo os polarons uniriam porções idênticas da cadeia e poderiam existir em sistemas como o cis-poliacetileno e demais polímeros condutores recém descobertos. Um sóliton neutro e outro carregado podem formar um polaron⁽²⁰⁾. Por modificar a distribuição dos átomos de carbono apenas na vizinhança mais imediata do defeito, polarons podem se mover livremente ao longo da cadeia, como é ilustrado na figura.2.8.

Figura 2.8 - Polarons movendo-se ao longo da cadeia

Por requerer menor simetria nas cadeias poliméricas, o modelo de polarons pode aparecer como uma explicação genérica do mecanismo de condutividade em polímeros conjugados. Mesmo para o trans-poliacetileno, onde a presença de sólitons seria permitida, os resultados experimentais podem ser reinterpretados a luz do novo modelo. Além disso embora o problema da condutividade entre cadeias ainda não esteja resolvido, a energia associada a transferência de um polaron de uma cadeia a outra, por ser acompanhada apenas de uma reorganização local de carga, é bem menor que a necessária para um processo similar envolvendo sólitons. Acredita-se hoje que os átomos das impurezas, por se situarem no espaço vazio entre as cadeias, venham desempenhar um papel fundamental nesse processo de transferência. Esse é ainda um dos muitos pontos obscuros, no entendimento dos mecanismos básicos responsáveis pela condutividade em polímeros orgânicos.

Um aspecto importante do interesse no desenvolvimento dos condutores orgânicos são os efeitos econômicos da eventual substituição dos metais em sistemas de transporte de energia e corrente elétrica. A nível mundial, pelo seu caráter não renovável alguns metais tem se tornado escassos e caros. Por outro lado, a distribuição não uniforme das reservas minerais longe da superfície terrestre, tem levado metais como o cobre e o nióbio a assumirem valor estratégico para certos países.

O Brasil embora seja detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, que é um material essencial para a preparação de ligas supercondutoras, é totalmente dependente de fornecedores externos para obter o cobre necessário ao seu consumo interno. Por essa razão, as características do sistema nacional de geração e distribuição de energia, com as usinas hidroelétricas situadas a grandes distâncias dos centros consumidores de energia, tornariam economicamente interessante a possibilidade da utilização de condutores mais baratos à base de substâncias orgânicas, obtidas a partir de elementos abundantes na natureza, como o carbono e o hidrogênio.

O estudo da condutividade orgânica tem experimentado progresso vertiginoso. Desconhecidos há cerca de vinte anos, hoje os polímeros condutores são objeto central de interesse de centenas de pesquisadores em todo o mundo. A riqueza da química do carbono, como atestada pela grande variedade de produtos sintetizados pela indústria química e farmacêutica, oferece razões para acreditar que uma vez entendidos os fenômenos básicos responsáveis pela condutividade orgânica, compostos possam ser propostos e a seguir sintetizados de modo a reunir a combinação de certo número de propriedades desejadas. A realização efetiva desse ideal pode estar décadas a frente, o crescimento explosivo dessa nova área entretanto, permite supor que o fascinante fenômeno da condutividade orgânica guarda ainda muitas surpresas.

2.4 - Poli(sulfeto p - Fenileno) (PPS)

Durante os últimos 40 anos a indústria de plásticos experimentou um grande crescimento direcionado, que permitiu avanços tecnológicos sem precedentes. Esses avanços culminaram em uma nova classe de materiais sintéticos, muitas vezes chamados como plásticos de engenharia. Esses materiais abriram novos horizontes na indústria e com isso aplicações no mercado, que anteriormente era dominado pelos metais, cerâmicas, vidros, etc. Um membro muito importante dessa família de resinas é o poli(sulfeto p - fenileno): (PPS).

Friedel e Crafft em 1888⁽²¹⁾ foram os primeiros pesquisadores da reação do benzeno e enxofre na presença de cloreto de alumínio. Materiais assim produzidos, eram caracterizados com técnicas padrões na época e que atualmente estão ultrapassadas. Entretanto, os produtos admitidos como sendo poli(sulfeto de fenileno), eram de baixo peso molecular e as reações raramente alcançavam um

rendimento satisfatório, pois os valores obtidos eram de aproximadamente 50%.

O poli(sulfeto p - fenileno) (PPS), foi obtido pela primeira vez em 1897 por Grenvesse⁽²²⁾ que, continuou o trabalho de Friedel e Crafts, ou seja, pelo aquecimento do benzeno e enxofre em um meio de cloreto de alumínio, obteve um produto insolúvel com ponto de fusão 295°C e que possuía uma fórmula empírica C_6H_4S . Trinta anos depois, outra reação com o benzeno e enxofre em 350°C foi divulgada⁽²³⁾. Adição de fenol ao dicloreto de enxofre, ou até mesmo enxofre puro produz a mesma resina. Além do benzeno, o tiofenol também foi outro reagente usado na preparação dessas resinas. A reação do tiofenol com cloreto de tionila, resultou em um material pegajoso e escuro e a auto-condensação do tiofenol a baixa temperatura, concentrou o ácido sulfúrico, produzindo um creme insolúvel e que foi decomposto em 290 - 295°C.

Mais recentemente, a síntese do PPS pela oxidação do cloreto de tionila do tiofenol catalizado por cloreto de alumínio foi re-examinada⁽²⁴⁾. Essa síntese produz um polímero insolúvel com uma composição $C_{5.0}H_{3.2}S_{1.4}$. Auto-Condensação do tiofenol em ácido sulfúrico, tem sido re-estudado para fornecer uma composição mais detalhada do produto. A não especificidade das reações leva a um número muito grande de sub-produtos, muitas vezes com múltiplas ligações de enxofre, tais como tiantraceno da forma $(C_5H_4S_x)_n$, onde x é maior do que um. Os polímeros dessa forma são altamente ramificados, apresentando ligações cruzadas e precipitam na solução ainda com baixa massa molecular.

Em 1948, Macallum⁽²⁵⁾ preparou polímeros do tipo sulfeto de fenileno pela reação do enxofre, carbonato de sódio e diclorobenzeno, onde a reação ocorria em alta temperatura (275 - 300°C), como ilustrado na figura 2.9.

Figura2.9 - Síntese do PPS obtido por Macallum.

Neste tipo de reação foi constatado que existem mais do que um átomo de enxofre por monomero e que a reação de polimerização era altamente exotérmica e de difícil controle. Em 1954, após várias tentativas de controle de reação, Macallum solicitou a coloboração de pesquisadodres da Dow Chemical Co (USA). A polimerização de Macallum foi o primeiro passo para o aparecimento de um interesse comercial na fabricação de poli(arileno sulfeto).

Lenz e colaboradores^(26,27,28) da Dow Chemical Co, estudaram o mecanismo do polimerização de Macallum e em 1962 publicaram outro processo de síntese para o poli(sulfeto p-fenileno). O processo de Lenz, foi baseado na reação de substituição nucleofílica envolvendo a auto-condensação de materiais tais como, tiofenóxidos de cobre (halogenado tiofenol) em 200 - 250°C no estado sólido ou na presença de piridina, como é mostrado na figura 2.10.

Figura. 2.10 - A síntese proposta por Lenz para o PPS.

Na reação de Lenz as dificuldades em remover os sub-produtos como cobre e bromo, impediram a fabricação e posterior comercialização do PPS pela Dow Chemical Co.

Mais recentemente, Port e Still⁽²⁹⁾ sugeriram mudanças na reação de Lenz, onde a substituição da piridina pura pela proporção de 10:1 de quinolina na piridina é a mudança mais importante na reação. Essa mistura permite que a reação ocorra a uma temperatura mais baixa, reduzindo também a pressão, eliminando a necessidade de uma auto-clave. A maior diferença encontrada no produto final, foi na distribuição do massa molecular do PPS.

A baixa reprodutibilidade e problemas na composição dos produtos, levou vários pesquisadores a procura de um caminho alternativo para a síntese do PPS. O trabalho dos pesquisadores da Philips Petroleum Co levou a um esquema alternativo patenteado em 1967⁽³⁰⁾. A melhoria na reprodutibilidade e na composição dos produtos finais, resulta de essencialmente uma pré-reação do enxofre e carbonato de sódio, usado por Macallum substituído pelo sulfeto de sódio, como pode ser mostrada na figura 2.11.

Figura. 2.11- Síntese proposta por Edmonds - Hill para o PPS.

O processo proposto acima por Edmonds - Hill⁽³⁰⁾ é a base para a produção comercial do Ryton, nome com que a Philips comercializa o PPS e é neste polímero que estão centrados todos os estudos, que vão desde revestimento em utensílios explorando suas propriedades de resistência química e resistência a altas temperaturas, até condutividade elétrica após dopagem.

O produto final contém aproximadamente 29% de enxofre é de alto peso molecular superior até mesmo ao de Macallum. Sua solubilidade somente é conseguida com solventes aromáticos de ponto de ebulição elevado, tais como o difenil éter, α - cloronaftaleno e N - metil - 2- pirrolidona(NMP). Edmonds - Hills, partiram de materiais relativamente baratos o p - diclorobenzeno usado em bolas de naftalina e sulfeto de sódio usado como agente depilatório na indústria de couro. O material linear resultante, contém 150 - 200 unidades méricas indicando um peso molecular na faixa 15000 - 20000.

2.5 Estrutura Cristalina do poli(sulfeto p-fenileno) (PPS)

A estrutura cristalina do PPS, foi determinada primeiramente por Tabor⁽³¹⁾ e colaboradores no ano de 1971. Após a determinação da estrutura do poli(óxido p - fenileno) (PPO)⁽³²⁾ em 1969, Tabor admitiu similaridade entre os dois polímeros no que diz respeito a simetria e grupos de simetrias.

Ao preparar um filme com o Ryton, Tabor notou que o mesmo era quebradiço e parcialmente cristalino, devido ao baixo grau de polimerização da amostra. Para resolver essa dificuldade, foi feito um pré-tratamento no Ryton em pó para aumentar sua viscosidade. O pó foi colocado em uma estufa a vácuo por 2 horas em uma temperatura de 300°C. Com isso as ligações cruzadas foram lentas e a viscosidade sensivelmente aumentada de 135 poises para 430 poises. O filme resultante desse tratamento foi altamente resistente e claro.

A célula unitária é ortorrômbica com parâmetros da rede de ($a = 8.67 \text{ \AA}$, $b = 5.61 \text{ \AA}$ e $c = 10.26 \text{ \AA}$) e contém quatro unidades méricas, foi encontrada uma densidade cristalográfica de 1.43 g/cm^3 correlacionando - se satisfatoriamente com as densidades amorfa e semi cristalina que são, respectivamente 1.32 g/cm^3 e 1.35 g/cm^3 . O grupo espacial é $P_b C_n - D_2 h$.

O arranjo na célula unitária, devido a simetria espacial, os centros de gravidade dos quatros grupos fenilenos estão em posições espaciais 0,0,0; 0,0,1/2; 1/2,1/2,0; 1/2,1/2,1/2. Os átomos de enxofre são colocados em posições espaciais: 0,-y, 3/4; 0, y, 1/4; 1/2, 1/2+y, 1/4 e 1/2, 1/2-y, 3/4.

Duas cadeias de moléculas passam através da célula unitária uma pelo centro e outra pela extremidade. Os átomos de uma cadeia molecular são arranjadas em uma maneira ziguezague em um plano (100).

Os planos fenilenos estão alternados em $+45^\circ$ e -45° no plano (100). O ângulo de ligação do enxofre é por volta de 110° , como é ilustrado na figura 2.12.

Figura.2.12 - Célula unitária do PPS.

O poli(sulfeto de p-fenileno) tem uma transição vítrea em 85°C e um ponto de fusão em 285°C. Quando o polímero é aquecido acima de seu ponto de fusão na presença do ar ocorre a formação de ligações cruzadas. O produto restante tem uma notável estabilidade térmica. Ehlers⁽³³⁾ postulou um mecanismo para degradação térmica do polímero no vácuo, em temperatura entre 350°C e 620°C. Na tabela 2.1 são apresentadas de forma resumida as principais propriedades físicas do PPS.

Tabela 2.1 - Principais propriedades do PPS

cor	bege
$T_g(^{\circ}\text{C})$	85
$T_m(^{\circ}\text{C})$	285-295
$T_c(^{\circ}\text{C})$	126
Densidade Amorfa (g/cm^3)	1.32
grupo Espacial	PbCn
Parâmetros (a)	8.67
de rede (b)	5.61
(A) (c)	10.26
Densidade Cristalina (g/cm^3)	1.35
Ângulo de ligação no enxofre	110°
Ângulo entre o plano (100) e o plano de fenileno	45°
Solubilidade (200 - 220 $^{\circ}\text{C}$)	Pirrolidona
	Cloronaftaleno
	Difenil eter
Condutividade (S/cm) T = ambiente	1×10^{-16} a 10^{-18}

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. - Introdução

Quando um campo elétrico é aplicado em um dielétrico, ocorre um fenômeno que chamamos polarização, devido ao deslocamento microscópico ou macroscópico de cargas em seu interior. Outros mecanismos originam polarizações que evoluem no tempo, como polarização dipolar, resultante da orientação de dipolos já existentes no material e a polarização devido à translação parcial de cargas intrínsecas para perto dos eletrodos, originando uma distribuição espacial de cargas. Existem ainda outros processos de polarização, relacionados com defeitos estruturais ou com injeção de cargas externas no material.

A polarização dipolar, geralmente obedece ao modelo de Debye⁽³⁴⁾, que prevê a rotação livre de dipolos, ou modelos de Frohlich⁽³⁵⁾, baseado em uma barreira simétrica de potencial. Os dois modelos, sob o ponto de vista macroscópico, apresentam resultados semelhantes, com a polarização sendo linearmente dependente do campo aplicado.

A polarização devida a carga espacial pode se comportar macroscopicamente segundo esses modelos. Embora esse processo tenha sido caracterizado por uma dependência não linear com o campo, não pode ser excluída a possibilidade de um comportamento linear, o que o torna indistinguível da polarização dipolar em experimentos de TSPC, TSDC ou IDC.

A evolução temporal da polarização dipolar em um dielétrico, é um processo de competição entre a ação orientadora do campo aplicado e a ação

desordenadora devido ao movimento térmico. Supondo que as interações eletrostáticas entre os dipolos são irrelevantes e que o equilíbrio é caracterizado por um tempo de relaxação singular, a evolução temporal da polarização dipolar em um dielétrico submetido a ação de um campo elétrico E_p , segundo o modelo de Debye é descrito pela equação.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\alpha E_p}{\tau} - \frac{P}{\tau} \quad (1)$$

onde τ é o tempo de relaxação e $\alpha = \epsilon_0 \chi$ é o produto entre a susceptibilidade, χ , e a permissividade do vácuo, ϵ_0 ; adiante passaremos a mencionar α simplesmente como susceptibilidade.

A uma temperatura de polarização constante, T , a resposta determinada pela equação (1), com as condições de contorno $P = 0$ para $t = 0$ e $P = \alpha E_p$ para $t = \infty$, é expressa por:

$$P = \alpha E_p (1 - e^{-t/\tau}) = P_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2)$$

$P_0 = \alpha E_p$ constitui então a polarização estática de equilíbrio, descrita por Lengevin^(36,37) através da expressão:

$$P_0 = \frac{s N \mu^2 E_p}{k T_p} \quad (3)$$

onde N é a densidade de dipolos, μ o momento dipolar, E_p o campo aplicado, T_p a temperatura de polarização, k a constante de Boltzmann e s um fator geométrico dependente da concepção espacial dos dipolos; no modelo de Debye, tridimensional, $s = 1/3$.

O tempo de relaxação no modelo de Debye ou Frohlich, é geralmente

descrito pela expressão de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{+E/kT} \quad (4)$$

onde E é energia de ativação dos dipolos e τ_0 está relacionado com a frequência de vibração dos dipolos.

Voltando às equações (1) e (2), a densidade de corrente de polarização isotérmica, J_p , é dada por:

$$J_p = - \frac{dP}{dt} = \frac{P_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (5)$$

Se o material apresenta corrente de condução, a densidade total de corrente observada é:

$$J = J_p + J_c \quad (6)$$

onde J_c é a densidade de corrente de condução e J_p é conhecida também como “corrente anômala”, de absorção ou ainda de polarização na teoria de dielétricos.

Se o material é polarizado durante um tempo suficiente para que seja atingida a polarização de equilíbrio P_0 e então é colocado em curto circuito, obtem-se a corrente anômala $J_D(t, t_p)$ de descarga, sendo que a componente devido a condução não aparece. Se t_p for suficiente para completar a carga do dielétrico, isto é, t_p muito grande, $J_D(t, \infty)$ será a imagem da corrente durante a carga, ou seja

$$-J_p(t) = J_D(t, \infty) \quad (7)$$

Aqui será feito um estudo supondo que J_p é resultado do movimento de orientação de dipolos no volume do material devido a sua interação com o campo elétrico, correspondente à voltagem aplicada, à temperatura constante, isto é,

processo isotérmico e depois será estendido para o caso não isotérmico. A corrente de despolarização isotérmica é expressa pela solução homogênea da equação (1):

$$J_D = - \frac{P_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (8)$$

A figura.3.1 mostra o comportamento da corrente de polarização e despolarização a uma temperatura constante.

Figura 3.1 - Comportamento típico da IDC num dielétrico de Debye.

3.2 - Corrente de Despolarização Termoestimulada (TSDC).

Considerando um dielétrico polarizado à temperatura T_p e resfriada até à temperatura T_0 , onde é colocado em curto - circuito e então aquecido à uma taxa constante β , tal que

$$T = T_0 + \beta t \quad (9)$$

A sua despolarização é descrita pela parte homogênea da equação (1):

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} = -\frac{P}{\tau_0} e^{-E/kT} \quad (10)$$

então:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{1}{\tau_0} e^{-E/kT} dt \quad (11)$$

derivando a equação (9) em relação ao tempo temos: $dt = \frac{dT}{\beta}$, substituindo em (11) e integrando, obtemos:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = -\frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \quad (12)$$

e integrando temos:

$$P = P_0 \exp \left[- \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-E/k T'} dT' \right] \quad (13)$$

A densidade da corrente de despolarização termoeestimulada, $J_D = - \frac{dP}{dt}$, é dada por:

$$J_D = - \frac{P_0}{\tau_0} e^{-E/KT} \cdot \exp \left[- \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-E/kT'} dT' \right] \quad (14)$$

a equação (14) descreve um pico de corrente, cuja subida a baixas temperaturas é governada pelo decaimento exponencial do tempo de relaxação e a descida em altas temperaturas está relacionada⁽³⁸⁾ com o "esgotamento" da polarização contida no material.

Derivando-se a equação (14) em relação a temperatura podemos determinar a posição do máximo desse pico, que será dado pela equação:

$$\frac{k T_m^2}{\tau_0 \beta E} = e^{+E/kT_m} \quad (15)$$

onde T_m é a temperatura do máximo do pico.

O primeiro dado que é fornecido pela curva TSDC é a polarização P_0 , que consiste na área envolvida pela curva de corrente.

$$P_0 = \int_0^{\infty} \frac{1}{A} I(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{A} I(T) \frac{dT}{\beta} \quad (16)$$

onde A é a área dos eletrodos da amostra.

Outros dois parâmetros possíveis de se avaliar são a energia de ativação e o fator exponencial do tempo de relaxação, τ_0 , caracterizando assim o tempo de relaxação τ do processo.

3.3 - Corrente Limitada por Carga Espacial

As propriedades de condução em isolantes elétricos são fortemente influenciadas pelos contatos e pelas cargas espaciais, livres ou presas em armadilhas existentes no interior do material⁽³⁹⁾. As armadilhas nos isolantes são geralmente oriundas de impurezas e imperfeições, tanto de volume como de superfícies.

Os contatos elétricos podem se comportar como injetores ou bloqueantes. A definição provém das relações energéticas entre as bandas de energia metal - isolante⁽⁴⁰⁾. Contatos ôhmicos ou injetores são aqueles que podem fornecer mais portadores do que o isolante pode transportar, e contatos bloqueantes apresentam o caso oposto, podendo o isolante transportar mais portadores do que o contato pode fornecer⁽⁴¹⁾.

Vamos considerar aqui, a limitação imposta à uma corrente pela presença

de carga espacial. Por exemplo, se o cátodo emite mais elétrons por segundo que o dielétrico pode aceitar, será formada uma carga espacial negativa, que por sua vez cria um campo elétrico que reduz a razão de emissão de elétrons pelo cátodo. Então a corrente é controlada não pelo eletrodo injetor de elétrons, mas sim pelo volume do material.

A corrente limitada por carga espacial, ocorre quando o eletrodo é capaz de injetar os elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência do material dielétrico, e quando a razão de injeção dessas cargas é maior que a razão de recombinação, de tal forma que os portadores injetados criam uma carga espacial que limita o fluxo de corrente.

Consideremos um isolante perfeito sem armadilhas e com portadores não intrínsecos, de espessura L transportando uma corrente J . Seja $E(x)$ o campo em uma distância " x " da superfície e $n(x)$ o número de portadores livres por unidade de volume. Então a corrente de equilíbrio é dada pela diferença entre a corrente de arrastamento e a corrente de difusão.

$$J = n e \mu E(x) - D e \frac{d n(x)}{d x} \quad (17)$$

onde

μ é mobilidade e D é o coeficiente de difusão

Usando a equação de Poisson

$$\frac{d E}{d x} = \frac{n e}{\epsilon} \quad (18)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material e substituindo o valor de n dado pela equação 18 temos:

$$J = \epsilon \mu E \left\{ \frac{dE}{dx} \right\} - k D \left\{ \frac{d^2 E}{dx^2} \right\} \quad (19)$$

Integrando equação. 19, usando a relação de Einstein $\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}$, tomando $\frac{dE}{dx} \approx \frac{E}{L}$

onde L é a espessura do material, e desprezando o último termo, que é permitido se $kT \ll eEL$, obtemos:

$$E = \left\{ \frac{2J}{\epsilon \mu} (x + x_0) \right\}^{1/2} \quad (20)$$

onde x_0 é constante.

Desde que o termo de difusão já tenha sido desprezado e o efeito de carga espacial sob o campo perto do eletrodo injetor é também desprezado, x_0 pode ser calculado pela condições de contorno, tal que $x = 0 \quad n = N_0$

$$\text{onde} \quad N_0 \approx 2 \left\{ \frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right\} e^{-(\Phi - \chi)/kT} \quad (21)$$

N_0 é a densidade de portadores na interface metal - isolante.

m^* é a massa efetiva do elétron

Φ é a função trabalho do metal

χ é a afinidade do isolante.

Segundo, as equações. 19 e 20

$$x_0 = \frac{\epsilon J}{(\mu N_0^2 e^2)} \quad (22)$$

Agora usando a relação

$$V = \int_0^{\infty} E(X) dx \quad (23)$$

o potencial do isolante é dado por :

$$V = \int_0^L \sqrt{\left\{ \frac{2J}{\epsilon \mu} (x + x_0) \right\}} dx \quad (24)$$

$$V = \frac{2}{3} \sqrt{\left\{ \frac{2J}{\epsilon \mu} \right\} \left\{ (L + x_0)^{3/2} - x_0^{3/2} \right\}} \quad (25)$$

Desde que $x_0 \ll L$,

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (26)$$

como $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo

ϵ_r é a constante dielétrica relativa do material

$$J = 10^{-13} \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \text{ A/cm}^2 \quad (27)$$

Se agora considerarmos os portadores gerados termicamente com densidade n_0 , então em baixas voltagens onde a densidade de portadores injetados é menor do que n_0 , a Lei de Ohm será obedecida.

$$J = e n_0 \mu \frac{V}{L} \quad (28)$$

A transição da Lei de Ohm, equação (28), para a Lei de Mott e Gurney, equação (26), obtem-se igualando (26) e (28). A voltagem de transição V_{tr} onde tal fato ocorre é dada por

$$e n_0 \mu \frac{V_{tr}}{L} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V_{tr}^2}{L^3} \quad (29)$$

$$V_{tr} = \frac{8 e n_0 L^2}{9 \epsilon} \quad (30)$$

Rearranjando equação. 30 na forma:

$$\frac{L^2}{\mu V_{tr}} = \frac{9}{8 e n_0 \mu} \quad (31)$$

temos $T_{tr} = \tau$

onde $T_{tr} = \frac{L^2}{\mu V_{tr}}$ é tempo de transito do portador entre eletrodos na voltagem V_{tr}

e $\tau = \frac{9}{8 e n_0 \mu}$ é tempo de relaxação ohmico (dielétrico)

Isso significa que quando ocorre a transição do regime ohmico para limitada por carga espacial, o tempo de trânsito T_{tr} na voltagem V_{tr} (que é a mínima voltagem necessária para que ocorra a transição) é aproximadamente igual à

relaxação dielétrica τ . Se a voltagem aplicada V é menor que V_{tr} , então $T_{tr} > \tau$ o que significa que a densidade n de portadores injetados é menor que n_0 e que portanto vão se redistribuir internamente, tentando manter a neutralidade da carga em um tempo comparável com τ . Esses portadores não tem possibilidades de se deslocarem no interior do material. Essa redistribuição é chamada relaxação dielétrica. Isso significa que portadores injetados sob essa condição não alteram a densidade de portadores n_0 , por que a injeção de n será acompanhada por carga espacial não compensada, que de acordo com a lei de Gauss, origina um campo elétrico. Esse campo exerce uma força nos buracos adjacentes (se elétrons são injetados) que se deslocam para neutralizarem a carga espacial. O resultado é que buracos se deslocam de tal forma que buracos são injetados pelo contato para substituírem os que saem pelo outro eletrodo, de maneira que a densidade se mantém constante.

Esse fato pode ser melhor entendido, se resolvermos a equação da continuidade:

$$e \frac{\partial (n + n_0)}{\partial t} = - \nabla \cdot J \quad (32)$$

onde $J = e (n + n_0) \mu E - e D \nabla (n + n_0) \quad (33)$

Usando a equação de Poisson : $\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e[n(x)]}{\epsilon}$ e substituindo em
(33)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \left\{ \frac{e n \mu}{\epsilon} \right\} n + D \nabla^2 n \quad (34)$$

Se $n < n_0$, temos ignorando o 2º termo da equação (34):

$$n(t) = n(t=0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (35)$$

Os argumentos empregados para chegar à equação (26) supõem que os portadores injetados movam-se livremente com a mobilidade, μ , característica de portadores livres. O que acontece em muitos casos é que os portadores caem em armadilhas, centros localizados, nas quais não podem se deslocar. Os portadores nas armadilhas, contribuem para a carga espacial, mas não para a condutividade. É conveniente dividir as armadilhas em duas categorias: armadilhas rasas e armadilhas profundas. Portadores nas armadilhas rasas estão em equilíbrio dinâmico com a banda de condução⁽⁴²⁾. Eles estão prêsos nas armadilhas e, logo depois, saem para a banda de condução. Desta maneira cada portador passa um certa fração de sua vida prêsos numa armadilha e o resto se deslocando livremente na banda de condução. O equilíbrio mantém-se pela agitação térmica e a troca de energia entre portadores e átomos do material.

Quando consideramos a presença de armadilhas no material, uma quantidade de cargas injetadas ficarão presas nessas armadilhas e não contribuirão para a corrente. Desde que $n_0 < n < n_t$, onde n_t é a densidade de portadores presos, a magnitude da corrente e sua dependência com a voltagem são determinadas pela densidade e distribuição em energia das armadilhas.

Usando a expressão para a concentração de elétrons livres em equilíbrio térmico como:

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{(F_0 - E_c)}{KT}\right] \quad (36)$$

onde N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução, E_c é a energia correspondente a banda de condução e F_0 é o nível de Fermi. A concentração $n_{t,0}$ de armadilhas ocupadas com elétrons na profundidade em energia E_t , é dada pela expressão de Fermi - Dirac:

$$N_{t,o} = \frac{N_t}{1 + \left(\frac{1}{g}\right) \exp \left[(E_t - F_o) / kT \right]} = \frac{N_t}{1 + \left(\frac{1}{g}\right) \left(\frac{N}{n_o}\right)} \quad (37)$$

onde $N = N_c \exp \left[(E_t - E_c) / kT \right]$ e N_t é a concentração de armadilhas e g um fator de degenerescência das armadilhas.

Como pode ser notado da figura.3.2, este preenchimento de armadilhas resulta de uma situação de equilíbrio entre aprisionamento de elétrons nas armadilhas e sua re-emissão térmica para banda de condução.

Figura.32. - Equilíbrio Térmico

O ponto importante a ser considerado agora é que na presença de um campo elétrico não muito intenso o equilíbrio entre a densidade dos elétrons livres e capturados, seja alterada apenas pela variação da concentração de elétrons livres.

Nesse caso temos:

$$n = n_1 + n_0 = N_c \exp [(F - E_c) / k T] \quad (38)$$

onde n_1 é a média da concentração dos elétrons livres injetados e F é o "quase" nível de Fermi.

A concentração de elétrons presos nas armadilhas será dada por:

$$N_t = \frac{N_t}{1 + \left(\frac{1}{g} \right) \exp [(E_t - F) / k T]} = \frac{N_t}{1 + \left(\frac{1}{g} \right) \left(\frac{N}{n} \right)} \quad (39)$$

No caso de armadilhas rasas, o que significa que F fica situada abaixo de E_t , $(E_t - F) / k T > 1$, é definido θ como sendo:

$$\theta = \frac{n}{n_t} = \frac{N_c}{g N_t} \exp [(E_t - E_c) / k T] \quad (40)$$

onde θ é uma constante, desde que as armadilhas permaneçam rasas.

As armadilhas rasas de concentração N_t a uma profundidade energética E_t afetam substancialmente o valor da corrente, que agora é escrita como:

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (40)$$

e
$$V_{tr} = \frac{9}{8} n_0 e L^2 (\epsilon \theta)^{-1}$$

Na presença das armadilhas profundas temos uma situação diferente . Armadilhas rasas definem -se como armadilhas nas quais os elétrons estão em equilíbrio com a banda de condução. A agitação térmica não é suficiente para excitar o portador à banda de condução dentro do tempo da experiência. Não há uma troca de portadores entre armadilhas e banda de condução. Em boa aproximação, os portadores injetados não dão origem a nenhuma corrente, só à carga espacial. A corrente que existe deve-se ao pequeno número de portadores livres no material neutro. Por isso a corrente segue a lei de Ohm até que haja suficiente portadores injetados para encher todas as armadilhas. Qualquer aumento adicional da tensão aplicada injeta mais portadores mas não há mais lugares nas armadilhas. Por conseguinte, todos os portadores “ novos” estão livres, prontos a contribuir para a corrente. A tensão quando todas as armadilhas ficam cheias, chama-se “ tensão do limite das armadilhas cheias ” (trap free space -charge - limited) (V_{TFL}). Além deste limite, um aumento de tensão, pequeno como for, causa uma aumento súbito na corrente. Como as armadilhas não mais desempenham um papel, o valor da corrente além do limite das armadilhas cheias segue a equação (26), que é aplicada na ausência de armadilhas.

As armadilhas rasas e profundas correspondem a dois limites de comportamento. Na natureza há uma transição contínua entre os dois. O trabalho de Lampert⁽⁴³⁾ fornece um esquema conveniente, resumindo todas as possibilidades a respeito das correntes de injeção. Figura 3.3 mostra o triângulo de Lampert. O logaritmo da densidade de corrente é mostrado com função do logaritmo da tensão, conforme a teoria. O modelo trata de armadilhas todas tendo o mesmo nível de energia e obtem-se curvas correspondendo a vários valores de energia. A linha de inclinação 2 corresponde à equação. 26. A corrente nunca pode ser maior, para uma dada tensão, do que o valor desta equação, porque isto representa o caso no qual todos os portadores injetados estão livres. A linha de inclinação 1 representa o caso no qual todos os portadores injetados ficam presos em armadilhas profundas e não

contribuem para a corrente. A corrente resulta só do movimento dos portadores presentes em equilíbrio no material neutro, e segue a lei de Ohm. A corrente nunca pode ser menor do que a representada por esta linha, porque os portadores injetados só podem aumentar a corrente, não diminuí-la. O limite das armadilhas cheias aparece à direita. Na presença de qualquer combinação de armadilhas a corrente real deve corresponder a um ponto dentro do triângulo. As curvas representam dois casos particulares analiticamente tratáveis. A linha mais alta representa armadilhas rasas (energia, $E_a = 0,4$ ev abaixo da borda da banda de condução, $T = 25^\circ \text{ C.}$) e a outra representa armadilhas profundas ($E_a = 0.7$ ev).

Figura 3.3.- Características da correntes versus voltagem do material contendo armadilhas

3.4. - Barreira de Schottky

Quando dois materiais quimicamente diferentes são colocados em contato, há um intercâmbio de cargas entre eles, devido a uma diferença entre os níveis de Fermi dos dois materiais. O fluxo ocorrerá do material onde o nível de Fermi é mais alto em energia, até que seja atingida uma situação de equilíbrio. No equilíbrio, as cargas separadas localizam-se perto da superfície entre os dois materiais. Isso origina então regiões, onde existe um acúmulo de cargas, regiões essas com propriedades especiais, não encontrados no volume do material. A barreira de Schottky é um modelo teórico, introduzido por Schottky⁽⁴⁴⁾ para descrever inicialmente as propriedades dos contatos bloqueantes entre metais e semicondutores, onde ocorre o processo de transferência de carga mencionado. Atualmente esse modelo é aplicado também nos casos metal - isolantes.

Se considerarmos a barreira de potencial na interface metal - isolante figura 3.4 , há a possibilidade que a emissão Schottky ocorrerá sobre a barreira em potencial negativo dentro da banda de condução do isolante.

Figura 3.4 - Mostra a possibilidade da emissão de Schottky para um metal

Este tipo de emissão de portadores no metal com potencial negativo é completamente análogo a emissão termiônica exceto que o campo aplicado abaixa a altura da barreira; essencialmente reduzindo a função trabalho metal - isolante. A característica principal da emissão Schottky pode ser calculada simplesmente como segue.

Consideremos um portador a uma distância x da superfície de um metal não carregado, onde x é muito maior do que a distância interatômica, mas muito menor do que a dimensão da superfície. Sómente uma força atuará sobre o portador a força imagem atrativa clássica f .

$$f = - \frac{e^2}{4\pi \epsilon x^2} \quad (38)$$

onde "e" é carga do elétron e "ε" é constante dielétrica do material. A energia potencial associada com esta força é

$$\phi = - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon x} \quad (39)$$

Agora o potencial real pode ser considerado como tendo a forma mostrado na figura 3.5, isto é

$$\left. \begin{aligned} \phi(x) &= - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon x + (e^2/\Phi)} & x &\geq 0 \\ \phi(x) &= - \Phi & x &\leq 0 \end{aligned} \right\} (40)$$

Φ é a função trabalho do metal - isolante

Se o metal é agora carregado negativamente pelo campo aplicado E deve ser adicionado a energia potencial ϕ_e devido ao campo elétrico E , na equação.40.

$$\phi_e = - E e x \quad (41)$$

Assim a energia potencial total do elétron é ϕ_t , figura 3.5.

$$\begin{aligned} \phi(x) &= - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon x + (e^2/\Phi)} - E e x \quad x \geq 0 \\ &= - \Phi \quad x \leq 0 \end{aligned} \quad (42)$$

O termo campo extra também abaixa a barreira na interface metal - isolante. O valor máximo de ϕ_t poder ser achado pela diferenciação e é dado por

$$\phi_m \simeq - \frac{E^{1/2} e^{3/2}}{2 \pi \epsilon^{1/2}} \quad (43)$$

Desde que o valor efetivo da função trabalho metal - isolante é agora

$$\Phi_E = \Phi - \frac{E^{1/2} e^{3/2}}{2 \pi \epsilon^{1/2}} \quad (44)$$

Figura.3.5 - a) Barreira potencial da força imagem b) Efeito de um campo elétrico sobre a barreira de potencial da força imagem

Vamos agora considerar um portador com energia dada por

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (45)$$

onde p_x , p_y , p_z , são valores da quantidade de movimento linear do portador na direções x , y , z . Desde que $\mathcal{E} = f(x)$ sómente, o valores de p_y , p_z não são carregados tal que o portador só caminha na direção x , isto é um portador atravessa a barreira unidimensional na direção x considerando os valores de p_y e p_z constante.

Para o portador atravessar a barreira, sua energia $\mathcal{E}_x$ na direção x deve ser muito maior do que altura da barreira. Assim sua energia total, $\mathcal{E}$, deve ser muito maior do que altura da barreira dada por:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \quad (46)$$

$$\mathcal{E}_x \geq \Phi - \frac{E^{1/2} e^{3/2}}{2 \pi \epsilon^{1/2}} - \mathcal{E}_F + \Phi_E \quad (47)$$

onde $\mathcal{E}_F$ é energia do nível de Fermi da distribuição de portador

$$\mathcal{E} \geq \mathcal{E}_F + \Phi_E + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \quad (48)$$

Dessa forma é calculado o número de portadores tendo energia que satisfazem a equação. 48. O número de estados admitidos em um elemento de momento espacial $dp_x dp_y dp_z$ é

$$(2 dp_x dp_y dp_z) / h^3 \quad (49)$$

Assim o número de portadores ocupando estados com momento no intervalo $p_x \rightarrow p_x + dp_x$, $p_y \rightarrow p_y + dp_y$, $p_z \rightarrow p_z + dp_z$ é

$$n(p_x p_y p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{2 dp_x dp_y dp_z}{h^3 \exp[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F) / kT] + 1} \quad (50)$$

onde n é a densidade de portadores. Desde que

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp[(\epsilon - \epsilon_f)/kT] + 1} \quad (51)$$

Embora, o intervalo de portador de interesse é dado pela equação.44, isto é $\epsilon - \epsilon_f > \Phi_E + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2)$. Assim desde que $\Phi_E + \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \gg kT$ o fator unidade no denominador da equação.46 pode ser desprezado em comparação com $\exp[(\epsilon - \epsilon_f)/kT]$. Entretanto

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[(\epsilon - \epsilon_f)/kT] dp_y dp_z \quad (52)$$

$$\begin{aligned} &= \left\{ \frac{2}{h^3} dp_x \exp[\epsilon_f/kT] \exp[-p_x^2/2mkT] \right\}_x \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(p_y^2 + p_z^2)/(2mkT)] dp_y dp_z \\ &= \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp[\epsilon_f/kT] \exp[-p_x^2/(2mkT)] dp_x \\ &= \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp[(\epsilon_f - \epsilon_x)/kT] dp_x \quad (53) \end{aligned}$$

Agora a densidade de corrente é dada pelo número de portadores que chegam na barreira com energia suficiente para atravessar multiplicado pela probabilidade de que eles não sejam refletidos. Embora $\epsilon_x > \epsilon_f + \Phi_E$ o portador não atravessa necessariamente a barreira. Se o coeficiente de reflexão é $r(p_x)$ então a probabilidade do portador atravessar a barreira por unidade de área por segundo é $v_x n_x(p_x) dp_x$, onde v_x é a velocidade do portador na direção x. A densidade de corrente é dada por

$$J = \frac{e}{m} \int_{\epsilon_{x_0} = \epsilon_F + \Phi_E}^{\infty} n(p_x) p_x [1 - r(p_x)] dp_x \quad (54)$$

$$= \frac{e}{m} (1 - r) \int_{p_{x_0}}^{\infty} n(p_x) p_x dp_x \quad (55)$$

onde r é o valor da média do coeficiente de reflexão e p_{x_0} é o momento associado com $\epsilon_x = \epsilon_{x_0} = \epsilon_F + \Phi_E$.

Usando equação. 53 e então integrando equação.55 obtemos:

$$J = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} e (1 - r) \exp [-\Phi_E/kT] \quad (56)$$

Substituição da equação. 44 para Φ_E então temos:

$$\begin{aligned} J &= A^* (1 - r) T^2 \exp [-\Phi/kT] \exp \left\{ \frac{e^{3/2} E^{1/2}}{2 \pi \epsilon^{1/2} k T} \right\} \\ &= A^* (1 - r) T^2 \exp [-\Phi/kT] \exp \left\{ \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^3 E}{4 \pi \epsilon}} \right\} \end{aligned} \quad (57)$$

onde $A^* = \frac{4 \pi e m k^2}{h^3} = 120 \text{ amp/cm}^2/\text{deg}$ é a constante Dushman - Richardson.

para o elétron livre e $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e ϵ_r é a constante dielétrica do material.

$$J \propto \exp \left\{ \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^3 E}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \right\} \quad (58)$$

$$\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad (59)$$

é o chamado coeficiente de Schottky

3.5 - Efeito Poole - Frenkel

Como foi observado por Frenkel⁽⁴⁵⁾ em 1938, a presença de um campo elétrico intenso pode causar uma diminuição da profundidade de uma armadilha ou seja uma diminuição da barreira de potencial. Supõe-se nesse caso que as armadilhas sejam neutras quando ocupadas e positivamente carregadas quando vazias.

O efeito Poole - Frenkel envolve um mecanismo que é muito similar ao descrito anteriormente como efeito Schottky exceto que é aplicada uma excitação térmica que libera os portadores das armadilhas.

Admitido uma interação Coulombiana entre as armadilhas e os portadores liberados a energia potencial dos portadores é dada pela expressão de Coulomb - $e^2/4\pi \epsilon x$, ϵ é constante dielétrica do material. Se um campo elétrico é aplicado, o potencial de coulomb na direção do campo é reduzida por um fator $-e E x$, onde x é a distância do centro na direção do campo. A barreira de potencial resultante de um portador armadilhado dentro da banda de condução é dada por:

$$\phi_r = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon x} - e E x \quad (60)$$

é mostrado pela curva tracejada figura.3.6. Na ausência de campo externo aplicado o máximo valor do potencial é zero e ocorre para distância infinita da armadilha. Tendo um valor máximo na posição x_m de :

$$x_{\max} = \left\{ \frac{e^2}{4 \pi \epsilon E} \right\}^{1/2} \quad (61)$$

e o potencial máximo é dado por:

$$\phi_m = - 2(e^3 E / \pi \epsilon)^{1/2} \quad (62)$$

O potencial Coulombiano não perturbado é mostrado pela linha sólida.

Figura.3.6 - Abaixamento da barreira de potencial pelo efeito Poole - Frenkel

Na ausência de um campo um portador teria que ultrapassar a altura da barreira ϕ para entrar na banda de condução. Agora, por causa do campo a altura da barreira é $\Delta H' = \phi - |\phi_m|$ e a condutividade pode então ser escrita como :

$$\sigma = A \exp [(-\phi + |\phi_m|)/(2 k T)] \quad (63)$$

$$= A \exp [-\phi/2 k T] \exp [e^{3/2} E^{1/2}/(\pi \epsilon^{1/2} k T)]$$

$$= A \exp [-\phi/2 k T] \exp \frac{1}{kT} \sqrt{ [(e^3 E)/\pi \epsilon] } \quad (64)$$

onde A é uma constante.

A densidade de corrente é dada por:

$$J \propto \exp \frac{1}{kT} \sqrt{ [(e^3 E)/\pi \epsilon] } \quad (65)$$

$$J \propto \exp \frac{1}{kT} \sqrt{ [(e^3 E)/\pi \epsilon_0 \epsilon_r] } \quad (66)$$

$$\beta_{PF} = \sqrt{ [(e^3)/\pi \epsilon_0 \epsilon_r] } \quad (67)$$

é o chamado coeficiente de Poole - Frenkel.

Como pode-se observar, o efeito Poole - Frenkel é observado quando a condução é limitada pelo volume, enquanto que o efeito Schottky é observado quando a condução é limitada pelo eletrodo. E o abaixamento da barreira pelo efeito Poole-Frenkel é duas vezes maior do que o observado no efeito Schottky.

3.6 - Condução por Ativação Térmica para Estados Estendidos

A principal característica de uma distribuição de densidade de estados eletrônicos em semicondutores cristalinos é a presença de estruturas agudas na banda de valência e condução. A densidade de estados determina súbitamente o máximo na banda de valência e o mínimo na banda de condução, formando um gap bem definido de energia. Nos sólidos amorfos a desordem configuracional causa flutuações nos potenciais, o que leva a formação de estados localizados. Os estados são denominados localizados desde que um elétron colocado em uma região não difunda em 0 K para outras regiões com as mesmas flutuações nos potenciais. Vários modelos diferem quanto a natureza dos estados.

Figura.3.7a mostra duas características. A primeira é a cauda dos estados localizados, que são estreitos e extendidos décimo de um elétron volt dentro do gap proibido. Há um limite agudo entre os intervalos de energia dos estados localizados (shaded) e estados estendidos (unshaded) com energias E_C e E_V . Na segunda existe uma banda de níveis compensados perto do meio do gap, proveniente de defeitos tal como ligações defeituosas e vacâncias. Indo dos estados extendidos para os localizados, a mobilidade decresce de algumas ordens de magnitude, produzindo uma mobilidade edge. O conceito de estados localizados é que a mobilidade é zero em 0k. A região entre E_C e E_V é agora chamada de pseudo gap ou mobilidade gap.

Figura 3.7a - Densidade de estados localizados e estendidos

Um refinamento do modelo acima é a separação dos estados caudas dos vários estados localizados situados em energia bem definidas no gap, como como mostrado na figura.3.7 b.

Figura 3.7b - Separação dos estados caudas dos estados localizados

A teoria de transporte por ativação térmica entre estados em semicondutores amorfos tem sido estudado por vários autores^(46,47,48,49,50). A discussão a seguir é baseada nestes trabalhos.

A condutividade pode ser expressa por:

$$\sigma = - e \int N(E) \mu(E) kT \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (68)$$

O nível de Fermi é situado próximo da metade do gap, o que é suficientemente longe da banda de condução, que estatística de Boltzmann pode ser usada.

$$f(E) = \exp [- (E - E_f) / kT] \quad (69)$$

Para o caso não degenerado e com a hipótese de densidade de estados

constante, a condutividade devida a eletrons excitados é dada, usando (68) e (69) :

$$\sigma = e N(E_c) k T \mu \exp [- (E_c - E_f) / kT] \quad (70)$$

Condutividade neste regime pode ser mais apropriadamente considerada como movimento Browniano e a mobilidade pode ser obtida da relação de Einstein :

$$\mu = \frac{e D}{kT} \quad (71)$$

onde o coeficiente de difusão D pode ser escrito:

$$D = \frac{1}{6} \nu a^2 \quad (72)$$

sendo que a é a distância interatômica e ν a frequência de pulo. Substituindo o valor de D em μ , tem-se :

$$\mu = \frac{e \nu a^2}{6 k T} \quad (73)$$

e a mobilidade varia inversamente com a temperatura. Substituindo (73) em (70), temos :

$$\sigma = e N(E_c) k T \frac{e \nu a^2}{6 k T} \exp [- (E_c - E_f) / kT]$$

$$\sigma = \frac{e^2}{6} N (E) \nu a^2 \exp [- (E_c - E_F) / kT]$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp [- (E_c - E_F) / kT] \quad (74)$$

3.5. - Condução por Hopping

O mecanismo de condução elétrica por “ hopping ” de elétrons entre estados localizados em semicondutores amorfos, foi originalmente proposto por Mott⁽⁵¹⁾, Conwell⁽⁵²⁾ e Nagels⁽⁵³⁾. Interesse em condução por “ hopping ” tem crescido ultimamente por que sistemas que possuem condução de elétrons por mecanismo de hopping, são muito usados em chaveamento e dispositivos de memória. Infelizmente ainda não foi possível chegar em uma teoria formal satisfatória para este fenômeno, embora, um número de autores tenham deduzido. Uma Lei $T^{-1/4}$ que é chamada Lei de Mott $T^{-1/4}$, usando diferentes conjuntos de aproximações.

Se as funções de onda são localizadas, condução pode ocorrer por hopping entre estados. Um elétron move-se de um estado localizado para outro, com energia fornecida pela interação com um fonon. A mobilidade tem a forma de Arrhenius :

$$\mu = \mu_0 \exp [- \Delta E / kT] \quad (75)$$

$$\mu_0 = \frac{1}{6 k T} \nu_f e R^2$$

onde ν_f é a frequência de fonon e R a distância de salto.

A condutividade é obtida integrando para todos os estados localizados, que entretanto não é conhecida. Supondo que $N(E)$ varia com uma potência m de E :

$$N (E) = N (E_c) \left(\frac{E - E_A}{E_c - E_A} \right)^m \quad (76)$$

substituindo (75) e (76) em (70) , com a hipótese $m = 1$ fornece :

$$\sigma = \frac{e^2 R^2 \nu_f N(E_c) kT}{6(E_c - E_A)} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{E_c - E_A}{kT} \right] \right\} \left\{ 1 + \frac{E_c - E_A}{kT} \right\} \times$$

$$\exp \left(- \frac{E_A - E_f + W}{kT} \right) \quad (77)$$

Vamos considerar agora um semiconductor com uma interação forte entre o átomo e o portador. Toda função de onda é confinada a uma pequena região do espaço, decaindo exponencialmente com a distância com $\exp(-\alpha R)$. Então estados no nível de Fermi são localizados e o material é chamado "Fermi glass". Quando a energia de Fermi for situada na faixa de energia onde os estados estão localizados, condução por hopping (variável range hopping) é possível. Esse fato é ilustrado na figura 3.8, onde um elétron de um estado A abaixo da energia de Fermi, salta para um estado B. A probabilidade por unidade de tempo de que hopping ocorra é produto de fator de Boltzmann $\exp[-\Delta E/kT]$ onde ΔE é a energia de ativação. Em presença de um campo externo fraco :

$$\sigma = 2 e^2 R^2 \nu_f N(E_f) \exp[-2\alpha R - \Delta E/kT] \quad (78)$$

A distância de hopping R aumenta com a diminuição da temperatura. Para uma baixa temperatura T o elétron normalmente pula para um estado a distância menor que R .

Figura.3.3 - O mecanismo de condução por salto (hopping).

Dois saltos são mostrados. de A (um estado ocupado) para B e de B para C.

Isto significa que existirão disponíveis $\frac{4}{3\pi} \left(\frac{R}{a} \right)^3$ lugares, entretanto ele saltará para um lugar para o qual a energia ΔE é a menor possível :

$$\Delta E = \frac{3}{4 \pi R^3 N(E_F)} \quad (79)$$

A distância de hopping média⁽⁵⁴⁾ :

$$\bar{R} = \frac{\int_0^R r^3 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3R}{4} \quad (80)$$

A probabilidade de pulo por unidade de tempo será:

$$\nu_f \exp \left(- 2 \alpha R - \frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (81)$$

Se admitimos ν_f relativamente independente de R e T, então a probabilidade de salto máxima, ocorre quando :

$$2\alpha R = \frac{3}{4 \pi R^3 N(E_f) kT} \quad (82)$$

então obtemos a distância de saltos como sendo :

$$R = \left[\frac{9}{8 \pi \alpha N(E_f) k T} \right]^{1/4} \quad (83)$$

o salto torna-se então :

$$\nu_f \exp \left[- \frac{B}{T^{1/4}} \right] \quad , \text{ onde } B = B_0 \left\{ \frac{\alpha^3}{k N(E_f)} \right\}^{1/4}$$

$$\text{e } B_0 = 2 \left[\frac{3}{2 \pi} \right]^{1/4} = 1,66$$

Portanto a condutividade é escrita como :

$$\sigma = e^2 N(E_f) R^2 \nu_f \exp \left\{ - \frac{B}{T^{1/4}} \right\} = \sigma_0(T) \exp \left\{ - \frac{B}{T^{1/4}} \right\} \quad (84)$$

; Assim achamos a Lei de Mott $T^{-1/4}$ desejada como sendo

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\} \quad (85)$$

onde

$$\sigma_0(T) = \frac{3}{2} e^2 \nu_f \left\{ \frac{N(E_f)}{2\pi \alpha k T} \right\}^{1/2} \quad (86)$$

$$T_0 = \frac{18\alpha^3}{k N(E_f)} \quad (87)$$

onde ν_f é frequência de fonon que é da ordem 10^{12} a 10^{13} Hz para muitos materiais. Então a equação geral de Mott⁽⁵⁵⁾ fica :

$$\sigma = \frac{9 e^2 \nu_f}{64 \alpha^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} N(E_f) \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\} \quad (88)$$

Se nós considerarmos que em uma temperatura T o elétron salta de um sítio para uma distância muito menor do que o valor de R que depende da temperatura, a energia de ativação ΔE ⁽⁵⁴⁾ possível para este sítio é dado por :

$$\Delta E = \frac{3}{4 \pi R^3 N(E_f)} \quad (89)$$

e substituindo a equação (83) em equação(89) a energia de saltos é :

$$\Delta E = \left(\frac{2\alpha^3 k^3 T^3}{9 \pi N(E_f)} \right)^{1/4} \quad (90)$$

O número de elétron por unidade de volume dentro de um intervalo kT da energia de Fermi é :

$$n = 2 N(E_F) kT \quad (91)$$

a mobilidade é obtida de

$$\sigma = n e \mu \quad (92)$$

$$\mu = \frac{\sigma}{n e} \quad (93)$$

onde σ é condutividade.

Em princípio os parâmetros α e $N(E_F)$ podem ser calculados da curva de

$\ln [\sigma(T) T^{1/2}]$ versus $T^{-1/4}$ e do intercepto para $T^{-1/4} = 0$.

3.6. - Medida da mobilidade utilizando o método de tempo de voo

Uma considerável informação experimental na física do transporte de cargas em sólidos amorfos, foi desenvolvida a partir dos anos 60 e mais recentemente estimulada pelos trabalho de Pfister ⁽⁵⁶⁾, usando a técnica de tempo de voo no estudo de foto-correntes dispersivas observadas nesses materias quando submetidos à ação de um campo elétrico intenso. No sentido de explicar tais efeitos Scher e Montroll⁽⁵⁷⁾ (SM) estabeleceram um modelo no qual o dielétrico é imaginado como um meio com locais distribuidos ao acaso, nos quais ocorrem saltos de portadores.

A técnica de medida de transiente de fotocondutividade, introduzida por Le Blanc⁽⁵⁸⁾, Kepler⁽⁵⁹⁾ e Spear⁽⁶⁰⁾, permite o estudo dos mecanismos de geração transporte e aprisionamento de portadores, em materiais de alta resistividade. Consiste em criar uma camada estreita de portadores junto à superfície de uma amostra com um eletrodo em cada face, sendo um deles transparente, com um campo constante aplicado entre eles. A camada de portadores, pode ser obtida iluminando a superfície frontal da amostra com luz contínua ou um pulso de luz de duração muito curta e que seja fortemente absorvida na superfície gerando -se assim, portadores positivos(buracos) e negativos(elétrons). De acordo com a polaridade da tensão aplicada, portadores de um sinal, serão coletados pelo eletrodo frontal, enquanto que portadores de sinal contrário, serão arrastados pelo campo elétrico para dentro do material. Para a boa resolução da medida, é importante que o tempo de duração do pulso de luz seja muito menor que o tempo gasto pelos portadores para atravessarem a amostra (tempo de trânsito) e que espessura da camada de portadores criados, seja desprezível em comparação com a espessura da amostra.

Em termos da distribuição de portadores que se movem através da amostra, a corrente $I(t)$ no circuito externo, sob condições de voltagem constante é dada pela media espacial da corrente de condução $i_c(x, t)$:

$$I(t) = i_c(x, t) + \epsilon \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \quad (94)$$

$$\int_0^L I(t) dx = \int_0^L i_c(x, t) + \left\{ \epsilon \int_0^L \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} = 0 \right\} \quad (95)$$

$$I(t) = \frac{1}{L} \int_0^L i_c(x, t) dx \quad (96)$$

A corrente de condução é dada por

$$i_c(x, t) = n(t) e v_d(t)$$

como $v_d = \mu_d E$

$$I(t) = \int_0^L n(t) e \mu_d E dx = \frac{1}{L} n(t) e \mu_d E L$$

$$I(t) = n(t) e \mu_d(t) E \quad (97)$$

onde $n(t)$ é a densidade de portadores e "e" é a carga do elétron

Scher e Montrol supõem essa média espacial da corrente de condução para um grupo de portadores que saltam, como sendo proporcional à variação com o tempo da média espacial de portadores, dado por :

$$I(t) \propto t^{-(1-\sigma)} \quad (98)$$

$$0 < \sigma < 1$$

σ é um parâmetro que é dependente do mecanismo de salto e da distribuição de armadilhas e separações intersítios dentro de um material específico. Igualando (97) com (98) temos :

$$\mu_d(t) \propto t^{-(1-\sigma)} \quad (99)$$

Usando a definição da velocidade de arrastamento como:

$$\int_0^{T_r} v_d(t) dt \propto L \quad (100)$$

$$\int_0^{T_r} \mu_d(t) E dt \propto L \quad (101)$$

Substituído (99) em (101) temos :

$$\int_0^{T_r} t^{-(1-\sigma)} E dt \propto L \quad (102)$$

integrando obtemos :

$$T_r \propto \left\{ \frac{L}{E} \right\}^{1/\sigma} \quad (103)$$

$$T_r^{-1} \propto \left\{ \frac{E}{L} \right\}^{1/\sigma} \quad (104)$$

$$T_r^{-1} \propto \left\{ \frac{E}{L} \right\}^{\beta} \quad (105)$$

sendo $\beta = \frac{1}{\sigma}$

como

$$\mu_d \propto \left\{ \frac{L}{E} \right\} T_r^{-1} \quad (106)$$

substituindo (105) em (106)

como

$$\mu_d \propto \left\{ \frac{L}{E} \right\} \left\{ \frac{E}{L} \right\}^\beta \quad (107)$$

$$\mu_d \propto \left\{ \frac{E}{L} \right\}^{-1} \left\{ \frac{E}{L} \right\}^\beta \quad (108)$$

$$\mu_d \propto \left\{ \frac{E}{L} \right\}^{\beta - 1} \quad (109)$$

Para determinação da mobilidade , a velocidade de arrastamento v_d é dada pela equação $v_d = \mu_d E$, onde μ_d é a mobilidade de arrastamento e E é o campo elétrico aplicado.

$$\frac{dx}{dt} = \mu E \quad (110)$$

$$\int_0^L dx = \mu_d E T_r \quad (111)$$

$$L = \mu_d E T_r \quad (112)$$

onde L é a espessura da amostra e T_r é tempo de transito, isto é, tempo necessário para que a camada de portadores se desloque do eletrodo frontal ao eletrodo traseiro.

$$\mu_d = \frac{L^2}{T_r E} \quad (113)$$

onde

$$E = \frac{V}{L}$$

V é voltagem

$$\mu_d = \frac{L^2}{T_r V} \quad (114)$$

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Introdução.

O sistema experimental usado nas medidas a serem descritas nos próximos capítulos foi construído para medidas a temperatura constante (isotérmicas), e também em situações não isotérmicas, sendo a taxa de aquecimento constante, crescentes e decrescentes.

A grandeza a ser medida (corrente elétrica) é extremamente pequena da ordem de 10^{-14} A no (PPS). Durante medidas não isotérmicas é importante que o gradiente de temperatura seja reduzido ao mínimo, face à sua implicação na corrente fornecida pela amostra.

4.1.1 - O sistema de medidas

O sistema de medidas utilizado neste trabalho, é mostrado na figura 3.1, na forma de diagrama de bloco. O nosso sistema de medidas para TSPC, TSDC E IDC envolve os seguintes componentes:

- 1- Estufa (onde é colocada amostra e o termopar)
- 2- Fonte de Tensão para polarização da amostra (High voltage Supply - mode 246 - " Keithley - Instruments")

- 3- Eletrometro fabricado pela Keithley instruments modelo 610 C.
- 4- Termopares ferro - constantan e chromel - alumel (para medição de temperatura da amostra)
- 5- Amplificador do Termopar.
- 6- Amplificador de Corrente.
- 7- Conversor Analógico/ Digital.
- 8- Placa de interface (interface microcomputador e demais circuitos).
- 9- Controlador (microcomputador)
- 10- Acionador de carga (liga e desliga a resistência da estufa).
- 11- Disquete.

Figura.4.1- Diagrama de bloco do sistema utilizado para aquisições de medidas elétricas.

4.1.2. - Sistema de controle de Temperatura

O sistema de controle de temperatura foi desenvolvido no grupo de eletretos - IFQSC - USP. Consiste de um microcomputador Apple, uma interface e de um controlador de potência. A temperatura da estufa é controlada por um programa⁽⁶¹⁾ em linguagem BASIC e ASSEMBLY. Um termopar fixado no interior da estufa, fornece ao controlador certa milivoltagem, dependendo da temperatura, este sinal é ampliado e comparado com o valor da referência (temperatura ambiente). Através deste sistema podemos realizar o controle de temperatura da estufa e a leitura destes dados em rampas crescente, decrescentes, isotérmicas, senoidais, etc; além de fazer as aquisições de dados experimentais (corrente, tempo e temperatura) que são armazenados em disquetes.

4.1.3. - Estufa

A estufa mostrada na figura 4.2 tem uma forma cilíndrica com 10 cm de diâmetro e 15 cm de altura e uma potência de 800 Watts (quatro resistências de 200 Watts cada). O isolamento térmico foi feito de TEFLON (PTFE), material capaz de suportar temperaturas de até 260°C, sem se deformar. É constituída de uma abertura que permite realização de vácuo ou ainda atmosfera inerte, com o emprego de argônio, nitrogênio, etc. Conectores tipo UHF para ligações com o eletrômetro e com a fonte de tensão, entrada para nitrogênio líquido, termopar cromel - alumel e eletrodo inferior, que serve como base para amostra, e um eletrodo superior que serve como contato elétrico.

A estufa foi construída de tal forma a possibilitar a realização de medidas

com rampas crescentes de temperatura desde $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, além de isotermas com variação da ordem de 0.1°C para qualquer temperatura compreendida na faixa, ambiente - 300°C .

Figura.4.2- Estufa onde é colocada amostra de PPS para caracterização elétrica.

1 - Entrada para vácuo, 2 - Entrada e Saída de Nitrogênio Líquido, 3 - Eletrodo superior e inferior, 4 - corpo da estufa externo, 5 - corpo da estufa interno, 6 - conector para fazer ligação de eletrômetro, 7 - conector para fonte de tensão.

4.2 - Preparação das Amostras

O poli(sulfeto de p - fenileno) (PPS) comercial é obtido na forma de pó pela Philips Petroleum Co com o nome de (Ryton), sem a presença de qualquer aditivo ou carga. Para a obtenção de filmes com uma maior área útil, foram empregadas placa de vidro, cuidadosamente tratadas com solução sulfocrômica ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) por duas horas, seguida de lavagem com KOH e água destilada, pois a presença de quaisquer impurezas provocava imperfeições superficiais no filme.

Para obtenção de filmes de PPS, cerca de 1,2 g é colocado sobre uma placa de vidro de 2mm de espessura por 18x18 cm de lado situada sobre uma chapa de aquecimento "FANEN" modelo 186 que é aquecida até a temperatura de fusão (300°C) por cinco minutos. O aquecimento foi controlado por um controlador de temperatura Set Point que estava acoplado a um termopar ferro - constantan e cobre - constantan. O material fundido é estirado com utilização de um extensômetro graduado com uma escala em micra. Imediatamente após o estiramento a placa de vidro é colocado em um recipiente com, água e gelo; depois de 3 horas obtemos filmes de espessuras 5, 10, 30, 50, 100 μm . Os filmes de PPS dopados com tetracianoquinodimetano (TCNQ) foram obtidos através da mistura do pó de PPS com uma concentração (peso %) desejada de TCNQ. A mistura é fundida seguindo o procedimento descrito na obtenção do Filme de PPS não dopado. Figura 4.3 mostra o sistema para obtenção de filme.

Figura.4.3 - Sistema utilizado para obtenção de filmes de PPS.

Para as medidas elétricas as amostras foram metalizados por evaporação no vácuo (10^{-4} Torr) nas duas faces pela deposição de Alumínio, Ouro ou Índio em forma de retângulo de 2 cm^2 de área, no centro da amostra. A deposição de Alumínio, Ouro ou Índio foi realizada em uma evaporadora fabricada pela Metal - Lux modelo MI - 466 78 UF.

Após este preparo, as amostras foram colocadas em uma estufa e prêsas no bastidores, que as mantém levemente tensionadas, facilitando assim os contatos elétricos, como mostrado na figura 4.2.

4.3 - Corrente de ^{Des}Polarização Térmicamente Estimulada em Circuito Fechado (TSDC)

A Figura.4.4.a representa um esquema para a realização de medidas de TSDC ("Thermally Stimulated Depolarization Currents") para a investigação dos parâmetros associados a níveis de energia localizados em circuito fechado. Para realização desta técnica, o procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- 1 - A amostra é aterrada (chave na posição "1") e aquecida até uma temperatura suficiente para aumentar a mobilidade das cargas ou possibilitar a orientação dipolar.
- 2 - Com a amostra na temperatura de polarização T_p , em seguida é aplicada uma voltagem constante V_p (chave CH na posição "2"), durante um tempo t_p , medindo-se a corrente de polarização isotérmica. Durante essa etapa a temperatura é mantida constante.
- 3 - procede-se ao resfriamento da amostra, com a tensão V_p aplicada. Quando é atingida uma temperatura T_o (ambiente ou nitrogênio), V_p é removida (CH de volta para a posição "1") em curto circuito ($E_p = 0$) o tempo necessário para que estabeleça-se o equilíbrio (deixa de existir o transiente de corrente).
- 4 - Aquece-se a amostra com uma taxa de variação da temperatura (β) conhecida

e constante . Neste caso, o amperímetro I indicará a leitura da corrente TSDC. Esta corrente medida externamente, é a corrente total no interior do dielétrico.

A técnica de TSDC foi concebida para medir os efeitos dipolares ou carga espacial, quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura.

Figura.4.4: a) - Esquema para polarização e TSDC.

b) - Aplicação de E e T em função do tempo

4.4. - Correntes de Polarização Térmicamente Estimuladas (TSPC)

Para a identificação de picos em medidas de corrente em função da temperatura, devidos a dipolos ou carga espacial é utilizada a técnica TSPC (" Thermally Stimulated Polarization Currents). Nas medidas de TSPC, foi utilizado o esquema da figura 4.4.a e o procedimento experimental foi o seguinte:

- 1 - Primeiramente a amostra é resfriada à uma temperatura T_0 (Nitrogênio ou ambiente), considerando que nestas temperaturas os dipólos estejam em posições randômicas ou que as armadilhas estejam vazias.
- 2 - Aplica-se um campo elétrico e monitora-se a corrente que flui através da amostra. Inicialmente é observado um transiente de corrente devido a parte capacitiva da amostra e um decaimento de corrente devido a função dielétrica; uma grande quantidade de dipólos permanecerão sem ser alinhados devido ao fato de que dependendo do material o tempo de relaxação poderá ser da ordem de horas para esta temperatura.⁽⁶²⁾
- 3 - A amostra é então aquecida até uma temperatura final T_f , medindo-se simultaneamente a corrente de polarização termicamente estimulada(TSPC) e temperatura e observa-se os picos oriundos de alinhamento dipolar ou liberação de cargas presas em armadilhas com o campo elétrico.

4.5. - Corrente de despolarização Isotérmica (IDC)

Nas medidas de polarização e despolarização foi utilizado esquema da figura 4.5 , e o procedimento foi o seguinte:

A amostra é aquecida até a temperatura de polarização T_p , estável, e então é aplicado uma tensão V_p durante um tempo t_p , medindo-se a corrente de polarização. A amostra é curto - circuitada medindo-se a corrente de despolarização na mesma temperatura de polarização. Nas medidas da corrente de condução, a amostra é polarizada à uma temperatura, T_p , constante, até que a corrente atinja um valor estacionário; então é resfriada à uma temperatura T_0 (nitrogênio ou ambiente) e posteriormente aquecida, medindo-se simultaneamente a corrente de condução.

Novamente a amostra é resfriada até a temperatura T_0 e o ciclo é repetido mais duas vezes. A corrente de condução é aquela medida durante o 2º ou 3º aquecimento, no intervalo de temperatura onde as duas coincidem. A corrente devido a polarização é aquela medida durante o primeiro aquecimento, menos a corrente de condução.

Figura.4.5 - Medida de IDC (t_p = tempo de polarização, T_p = temperatura de polarização, I_c = corrente de condução, I_p = corrente de absorção, I_d = corrente de despolarização).

4.5. - Procedimento na medida da mobilidade

A amostra de PPS, metalizada nas duas faces pela deposição de ouro, com área de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$, foi colocada em um criostato onde foi feito vácuo da ordem de 10^{-5} Torr. Um dos eletrodos era semi-transparente para permitir a passagem da Luz na amostra.

As medidas de mobilidade de portadores no PPS, foram feitas utilizando-se um laser de Nd: YAG (Yag - neodmio) pulsado de largura de pico de 5 nseg. A profundidade de penetração da luz de Laser de Nd:YAG ($\lambda = 3550 \text{ \AA}$) é muito menor do que a espessura da amostra ($d = 50 \mu\text{m}$).

A carga induzida foi observada por um osciloscópio (Boxcar) depois de passar através de um pré-amplificador, figura 4.6, e o sinal da corrente figura 6.44., foi avaliada diferenciando o sinal da carga, figura 6.42. A mobilidade foi obtida pelo plot Scher e Montroll do sinal da corrente, figura 6.46. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

A - AMOSTRA
B - JANELA DE QUARTZO
E - ELETRODO

Figura 4.6. - Esquema utilizado para medida de mobilidade de portadores no PPS

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

5.1 - Introdução

Neste capítulo descrevemos as técnicas utilizadas para a caracterização morfológica, e mostramos alguns resultados obtidos.

O poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS) com o nome comercial de Ryton (na forma de pó) que foi utilizado na confecção de filmes de PPS, foi analisado por difração de raios-x, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), e por Espectroscopia de Infravermelho (IV).

5.2 - Infravermelho (I V)

A radiação IV refere-se a grande parte do espectro eletromagnético, entre a região visível e a região de micro ondas. O uso de maior interesse prático na química orgânica, é limitada a região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . A técnica de I V é usada na identificação de características estruturais em novos materiais, e na confirmação de compostos idênticos em amostras de espectro e composição conhecidos. As absorções IV são influenciadas por grupos funcionais, dentro do qual os átomos dos compostos são arranjados. A identificação de muitos plásticos e resinas têm sido realizadas, usando as informações contidas na varredura das

absorções vibracionais na região de I-V. Para compostos específicos, tais como o benzeno ou acetileno, os modos de vibração e os picos são alterados, devido as interações com átomos vizinhos e podem ser estudadas em grande detalhes.

O espectro de infravermelho pode ser apresentado com as intensidades relativas das bandas expressas em transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia radiante nela incidente, ou absorbância (A) que é o logaritmo na base 10 do recíproco da transmitância, ou seja $A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$.

Os filmes de PPS foram medidos com I-V de 4000 até 400 cm^{-1} com aparelho da Perkin Elmer Modelo 1320. O espectro do PPS é mostrado na figura(5.1).

Segundo Radhakrishnan e Nadkarni⁽⁶³⁾, as bandas de vibração C -S, que ocorrem na faixa de 560 e 760 cm^{-1} , são muito sensíveis às mudanças estruturais e morfológicas. Em compostos que possuem outros grupos carbônicos observados nesta região do espectro, as vibrações C - S não tem muita utilidade por terem intensidade fraca e ficarem sobrepostos aos outros. A banda em 817 cm^{-1} apresenta uma absorção muito forte, pois é nessa região que são observadas vibrações que resultam de deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. São portanto deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio, adjacentes aos anéis aromáticos.

As bandas de absorção na faixa de 945 até 1300 cm^{-1} aproximadamente são as deformações angulares no plano das ligações C-H do anel e a banda produzida em 1006 cm^{-1} pode ser atribuída, com base nas referências^(64,65,66) a ligação S - fenila. Nas frequências de vibração entre 1350 e 1580 cm^{-1} , as bandas podem ser atribuídas às vibrações do esqueleto, envolvendo deformação axial das ligações C- C dentro do anel⁽⁶⁷⁾. Ocorrem entre 3100 e 3000 cm^{-1} as bandas de estiramento de ligações C-H.

Figura.5.1- Espectro de infravermelho para o PPS.

Tabela 2

Atribuição das bandas de absorção do poli(sulfeto de p - fenileno) (PPS)
na região do infravermelho.

3092	(M)	Estiramento de ligações C -H
3025	(F)	
1934	(B)	
1809	(B)	Bandas de combinação de
1700	(B)	vibrações C -H fora
1645	(B)	do plano
1564	(F)	
1470	(F)	Vibrações de estiramento
1398	(F)	C = C
1350	(F)	
1294	(B)	
1255	(B)	Vibrações de deformação
1230	(B)	angular C - H no plano
		Deformação angular
1180	(B)	no plano do anel aromático
1095	(F)	Vibrações angulares

1074	(F)	no plano de átomos de de Hidrogênio vizinhos do anel
1010	(F)	Vibração angular da ligação
962	(B)	C-H fora do plano do anel
945	(B)	
817	(F)	Vibração conjugada de dois hidrogênios fora do plano do anel
740	(M)	
703	(B)	Estiramento de ligação C -S
650	(B)	
560	(F)	Estiramento C-S

F = forte; M = média B = baixa intensidade

5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

DSC(Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica de análise térmica que mede a energia necessária para manter a diferença de temperatura igual a zero, entre a substância a ser analisada e um material de referência. Para isso são submetidas a aquecimento ou resfriamento com velocidade constante.

Transições térmicas, tais como aquelas que ocorrem durante a fusão ou aquelas associadas com reações, são de grandes importância prática na determinação de possíveis aplicações potenciais de um material. A resposta de um instrumento de DSC é equivalente a razão da mudança de energia (Cal/seg) tal que a área sob o pico é a medida do calor de transição (Cal).

A calorimetria diferencial de varredura aplicada aos polímeros serve também para determinar a Temperatura de transição vítrea, T_g , caracterizada por um deslocamento da linha base devido a uma descontinuidade na variação do calor específico da fase amorfa. Assim como T_g , as temperaturas de fusão cristalina T_m e de cristalização T_c podem ser determinadas.

As medidas de DSC com o filme de PPS foram feitas usando-se um aparelho DSC - 910 acoplado a um analisador térmico V2 2A Dupont 9900. A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, partindo da temperatura ambiente e chegando até 300°C , cerca de 15°C acima do ponto de fusão do PPS. Um fluxo de nitrogênio foi mantido durante a medida, para remover qualquer substância volátil que poderia estar presente.

Os resultados obtidos para o PPS são mostrados na figura(5.2). Como pode-se notar o ponto de fusão concorda satisfatoriamente com encontrado na literatura, que varia de $285 - 295^\circ\text{C}^{(68)}$. Pela figura(5.2), nota-se uma completa caracterização das transições de fase do polímero. Observa-se primeiro a inflexão característica da $T_g = 87,2^\circ\text{C}$ logo a seguir o filme polimérico sofre uma

cristalização exotérmica $T_c = 126,8^\circ\text{C}$ e a seguir ocorre a fusão $T_m = 282^\circ\text{C}$, indicada por um pico endotérmico. As temperaturas das transições de fase vítrea, cristalização e fusão para PPS estão em bom acordo com literatura⁽⁶⁸⁾, que fornece: $T_g = 85^\circ\text{C}$, $T_c = 126^\circ\text{C}$, $T_m = 285^\circ\text{C}$.

Essas medidas mostraram-se bastante repetitivas, pois uma série de amostra analisadas, apresentaram os mesmos resultados.

Figura.5.2- Diferencial de varredura (DSC) do PPS.

5.4 - Difração de Raios - X

As técnicas de difração seja de raios-x, neutrons ou elétrons foram as que mais se desenvolveram na ciência moderna, porque são de grande importância na análise micro estrutural. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros de rede, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Neste trabalho a ênfase é para a técnica de difração de raios-x.

As medidas de difratometria de raios-x foram realizadas por dois motivos: primeiro queríamos comparar com os dados existentes na literatura e desta forma ficaríamos certos quanto à estrutura e qualidade do material em estudo; segundo, permite calcular o grau de cristalinidade apresentado pelo material. Para este tipo de medida, quanto maior a cristalinidade do material pesquisado, mais agudos são os picos apresentados pelo difratograma. Já os materiais amorfos, ou com organização molecular de curto alcance, apresentam picos tanto mais largos e em menor quantidade quanto mais amorfo for material.

Amostras de PPS foram varridas de $3 - 100^\circ$ com comprimento de onda $1,541 \text{ \AA}$ para a coordenada 2θ e a intensidade máxima de 15 kpcs (1000 contagens por segundo). Os resultados do difratograma de raios - x do PPS é apresentado na figura 5.4. Através das posições de seus picos podemos calcular o espaçamento entre planos da família responsável pela reflexão e ainda os índices de Muller dos referidos planos. Na tabela 3, estamos fornecendo as distâncias calculadas a partir do difratograma de figura 5.3 e os resultados obtidos por Tabor e Magré⁽³¹⁾.

Figura.5.3- Difratoograma de raios-x para o PPS (RYTON) em Pó

Figura.5.4- Difratoograma de raios-x para o PPS em filme

Caracterização da curva da difração de raios - x de Poli (sulfeto de p - fenileno)

$2\theta (^{\circ})$	intens. (cps)	$d (\text{\AA})$	hkl
17.500	2256	5.130	002
18.720	4498	4.701	110
20.480	12845	4.335	200
25.500	2375	3.47	112
27.360	2565	3.25	211
31.860	1433	2.851	212
33.060	1105	2.701	021
35.980	1390	2.42	213
39.380	1245	2.297	312
39.940	1337	2.225	114
41.540	950	2.168	023
47.040	1075	1.939	223
53.160	770	1.71	006

5.5 - Determinação do grau de Cristalinidade - Difratometria

Na figura 5.5 observa-se uma curva característica de difração de raios-x de um polímero cristalino. A cristalinidade⁽⁶⁹⁾ é obtida pela razão entre a integral das curvas 2 e 3 e a integral da curva total.

Figura 5.5 - Curva característica de difração de raios -x

O procedimento para calcular o grau de cristalinidade (x_c) por difração de raios-x, consiste em fazer a deconvolução do difratograma, através do método dos mínimos quadrados, separando-se todos os picos relativos à reflexão da parcela cristalina, amorfa e o espalhamento de fundo. Uma vez feita a deconvolução, calcula-se o grau de cristalinidade, x_c , por^(69,70,71):

$$X_c = \frac{\int I_c(\theta) d\theta}{\int I_c(\theta) d\theta + \int I_a(\theta) d\theta} \quad (115)$$

onde I_c e I_a são respectivamente as intensidades de difração das partes cristalinas e amorfas.

As formas dos picos de intensidades de difração I_c e I_a são em geral descritas por uma função de Gauss ou de Lorentz. A função de Gauss é dada por:

$$I(\theta) = A \exp\left(-\frac{4(x-p)^2}{L^2} \ln 2\right) \quad (116)$$

onde A é a altura máxima, L a largura a meia altura e p a posição do pico.

A deconvolução dos picos superpostos pode ser feita ajustando o perfil da curva de difração através de tres funções de Lorentz modificadas :

$$I = \frac{A}{[1 + B(X - P)^2]^2} \quad (117)$$

onde:

I é a intensidade do raios-x difratado em cada ponto do perfil

B é inversamente proporcional ao quadrado da largura a meia altura do pico à meia altura L. A relação entre B e largura L é dada por $B = \frac{1.66}{L^2}$

P é a posição do pico de Bragg

X é posição de cada ponto do perfil

O ajuste dos dados experimentais às funções foram feitos através de um programa de linguagem Fortran, utilizando métodos de mínimos quadrado, no computador Vax 11/780 da digital. O valor obtido para o grau cristalinidade foi de (58%) . A figura 5.6 mostra o ajuste numérico para PPS em pó. Na figura 5.7 é mostrada a curva de ajuste numérico da curva de difração de raios- x para o filme amorfo. Devido ao choque térmico aplicado, era de se esperar que esta amostra se apresentasse completamente amorfa. Tal não ocorre, entretanto, confirmando-se o que já foi afirmado por Brandy⁽⁶⁸⁾ de que o PPS, mesmo bruscamente resfriado a partir do estado fundido, cristaliza em certa extensão. Os cálculos indicaram uma cristalinidade de (7%) no filme.

Figura 5.6 - Ajuste numérico para a curva de difração do PPS.

Figura 5.7 - Ajuste numérico para curva de difração de raios -x para o filme amorfo de PPS.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O decaimento da corrente elétrica em função do tempo após a aplicação de um campo elétrico em um material dielétrico, pode ser atribuído a um ou uma combinação de quatro processos básicos: orientação dipolar, injeção de carga com o consequente armazenamento e formação de carga espacial, tunelamento pelos eletrodos para captura em armadilhas vazias, hopping de portadores de carga entre estados localizados.

Relaxação dipolar fornece uma corrente de absorção que decai com t^{-n} , com n constante, desde que o material contenha uma distribuição de tempos de relaxação. Essa é uma formulação conhecida já há muitos anos e devida a Cole e Cole⁽⁷²⁾. A característica observada experimentalmente é que as relaxações são ativadas termicamente, de tal forma que em um gráfico do logaritmo da corrente em função do logaritmo do tempo, as curvas (com $n \simeq 1$) vão sendo transladadas no sentido das temperaturas crescentes. Curvas de corrente em função da temperatura para um dado tempo de polarização constante, fornecem uma energia de ativação $E(1 - \alpha)$, onde E é a energia de ativação térmica e α um parâmetro da distribuição. Isto acontece somente quando $t/\tau \ll 1$, onde τ é o tempo de relaxação. Entretanto quando $t/\tau \gg 1$, que ocorre quando se mede uma corrente de absorção, a corrente decai com o aumento de temperatura, com uma energia de ativação negativa $E(\alpha - 1)$. Como orientação dipolar ocorre no volume do material, a corrente não depende do material dos eletrodos. Caso o material seja homogêneo, a corrente para um campo elétrico constante, deverá ser independente da espessura das amostras. Uma outra característica importante, é que a corrente deverá ser diretamente

proporcional ao campo elétrico.

O modelo de tunelamento supõe a presença de armadilhas ou níveis de armadilhas no material dielétrico. Apesar do material poder conter distribuição de armadilhas, a dependência da corrente com o tempo é dominada pelo nível de armadilhas próximas do nível de Fermi do eletrodo injetor, antes da aplicação do campo elétrico⁽⁷³⁾. A presença de armadilhas em materiais amorfos, localizadas no gap do material, é admitida em uma imensa variedade de publicações para os mais diferentes materiais. A existência dessas armadilhas tanto rasas como profundas, tem sido determinadas pelas mais diversas técnicas experimentais tais como; medidas óticas, termoluminescência, descarga corona, breakdown, ressonância paramagnética de elétrons, etc.

O que caracteriza a corrente de tunelamento é que de uma maneira geral ela é independente da temperatura, proporcional ao campo elétrico, desde que esse campo não atinja valores muito elevados (da ordem de 10^5 V/cm), e varia inversamente com a espessura das amostras. Cálculos realizados já há algum tempo⁽⁷⁴⁾, mostraram que para os valores de correntes medidas em alguns polímeros convencionais, haveria necessidade da existência de armadilhas com densidade da ordem de 10^{22} cm⁻³. Como dependendo do eletrodo, haveria uma imensa variedade de valores para a posição do nível de Fermi , a corrente deveria depender do material utilizado como contato. Entretanto os efeitos de contato observados na literatura não tem sido muito acentuados. Se a função trabalho do material do eletrodo fosse o fator dominante era de se esperar que a corrente fosse proporcional a $\exp (- \phi/kT)$ onde ϕ é a função trabalho do metal. Portanto variando a função trabalho de 1 eV, a corrente deveria variar cerca de 17 ordens de magnitude. Apesar de variações com o contato terem sido observadas na literatura para alguns materiais^(75,76), as variações medidas são muito menores, chegando em alguns casos em torno de um fator 100.

O modelo de injeção supõe novamente a presença de armadilhas em

concentração adequada no volume do material. O ponto fundamental do modelo, é que para um determinado tempo de observação a corrente de transiente depende da temperatura, material do eletrodo e campo elétrico. O tempo de decaimento da corrente depende do campo elétrico, variando inversamente com a densidade da corrente inicial.

O mecanismo de condução elétrica por hopping de portadores entre estados localizados em semicondutores amorfos, como vimos apresenta como característica uma dependência da corrente com $T^{-1/4}$. Apesar de vários autores^(77,78,79) usarem esse modelo para a interpretação de seus resultados experimentais, nenhum conseguiu até agora uma perfeita concordância entre teoria e resultados experimentais.

Do que foi exposto até agora, fica claro que qualquer que seja o processo de condução que esteja ocorrendo em nossas amostras de PPS, ele poderá ser determinado em princípio, considerando a dependência da corrente com uma série de parâmetros tais como: tempo, temperatura, campo elétrico, espessura das amostras, material dos eletrodos, relação entre corrente de carga e descarga, etc. Nos resultados que serão apresentados a seguir, procurou-se investigar a influência de cada um desses parâmetros.

1 - Dependência com o Tempo

Para todas as medidas isotérmicas realizadas, independente do contato utilizado nas amostras, a variação da corrente em função do tempo, após aplicação de um campo elétrico, apresentou um decaimento característico de corrente de absorção normalmente observada em materiais dielétricos, como pode ser observado na figura 6.1.

Figura 6.1 - Variação da corrente em função do tempo, após aplicação de um campo elétrico.

Entretanto apesar do decaimento em muitos casos ter sido medido durante cerca de seis horas, nunca foi atingido um estado estacionário, a corrente sempre decaiu com o tempo. Por essa razão, para toda a análise realizada neste trabalho, foi considerado o valor da corrente até uma hora após a aplicação do campo elétrico.

Os transientes de corrente através de um material dielétrico, após a aplicação ou remoção de um campo elétrico, para muitos materiais decaem seguindo uma lei da forma $i(t) = C(T) t^{-n}$, onde i é a corrente, $C(T)$ um fator dependente da temperatura, t é o tempo após a aplicação ou remoção do campo elétrico externo e n é geralmente da ordem de um. Estas correntes como vimos, estão ligadas à relaxação de dipolos sob a ação de um campo elétrico. Nas figuras 6.2 e 6.3 são mostradas correntes de polarização e despolarização (realizadas na mesma

temperatura de polarização) respectivamente, em função do tempo. Podemos observar claramente dessas figuras, que tanto a polarização como a despolarização não seguem uma única lei t^{-n} . Para o caso da polarização (figura 6.2) notamos que uma função t^{-n} , com $n = 0.74$ é seguida até cerca de 40 minutos, quando então ocorre um ponto de inflexão. A partir daí temos uma outra função com $n = 2.78$.

Figura 6.2 - Corrente de Polarização em função do tempo
com temperatura constante

**Figura 6.3 - Corrente de despolarização em função do tempo
com temperatura constante**

Uma outra característica do processo dipolar é que se a amostra for polarizada por um tempo muito maior que o tempo de relaxação dos dipolos naquela temperatura, a corrente de despolarização deverá ser a imagem da corrente de polarização, descontada a corrente estacionária. Procuramos verificar se tal fato ocorria nessas amostras. Como pode ser observado na figura 6.4, essa superposição entre polarização e despolarização ocorreu para campos baixos da ordem de 4×10^4 V/cm. Para campos maiores a despolarização cai mais rápido, e a carga integrada sob a curva é menor que a de polarização. Tal fato pode ser observado na figura 6.5.

Figura 6.4 - Superposição entre polarização e despolarização para campos baixos da ordem de 10^4 V/cm.

Figura 6.5 - Corrente de Polarização e despolarização para campos altos da ordem 10^5 V/cm.

Isso parece indicar que dois processos estão ocorrendo simultaneamente, orientação dipolar e injeção de cargas pelos eletrodos. Para verificar se as correntes dependem da polaridade, o que implicaria em injeção por apenas um dos eletrodos, foram realizadas medidas variando-se a polaridade. Nas figura 6.6 e 6.7 podemos observar que para baixas voltagens os valores são praticamente iguais, entretanto para valores altos, a corrente de polaridade positiva é maior. Esse fato já havia sido observado quando foram realizadas medidas de mobilidade, utilizado-se a técnica de tempo de voo.

Figura 6.6 - Dependência da corrente em função do tempo para baixas voltagens com polaridade positiva e negativa

Figura 6.7 - Dependência da corrente em função do tempo para altas voltagens com polaridade positiva e negativa.

Nesse caso somente consegue-se medir mobilidade devida à buracos. Isso mostra também que a condutividade observada não provem de um efeito de volume, pois nesse caso devia ser independente da polaridade.

Como os dois processos estão ocorrendo simultaneamente pode-se admitir que para baixas voltagens, a injeção de portadores seria pequena e teríamos o caso de pouca carga espacial, com predominância de um efeito dipolar, pois não haveria corrente de despolarização devida a pouca carga. À medida em que mais carga vai sendo injetada este efeito predominaria. Se o movimento das cargas emitidas de um dos eletrodos é rápido, a corrente inicial é diferente de zero e decrescente com o tempo, devido à captura de cargas pelas armadilhas. Isto causa a diminuição do campo elétrico junto ao eletrodo emissor e diminui a injeção de carga.

Naturalmente para que haja condutividade, é fundamental que um dos eletrodos forneça portadores para a amostra. Se o número de portadores fornecidos não for suficiente (a amostra conduz mais que o eletrodo consegue fornecer), haverá a formação de uma região de depleção de portadores, retirados pelo campo da região próxima de um dos eletrodos. Por exemplo, junto ao eletrodo positivo faltarão cargas positivas, o que significará um excesso de cargas negativas, desde que elas sejam móveis. Como consequência, o campo elétrico na região onde estão localizadas as cargas móveis diminui, o que causa uma diminuição da corrente. Por outro lado, o campo elétrico junto ao eletrodo próximo da região de depleção aumenta, aumentando a probabilidade de extração de portadores. Estes fatos poderão ser observados quando do estudo da dependência da corrente com o campo.

Para nos assegurarmos da existência de dois processos, principalmente do relacionado com a orientação dipolar, procuramos ainda verificar se as curvas de corrente podiam ser explicadas por função características destes processos. Para isso admitimos que a corrente pudesse ser escrita na forma: $i = i_0 e^{-t/\tau}$, onde τ é o tempo de relaxação dos dipolos. Nas figuras 6.8 e 6.9 podemos observar os resultados obtidos para tempos menores e maiores que o tempo onde ocorre o ponto de inflexão, respectivamente. Como podemos observar em nenhum dos casos obtem-se uma única exponencial, com um único tempo de relaxação. Uma outra possibilidade, era de que as correntes pudessem ser descritas por uma função de Williams - Watt⁽⁸⁰⁾, da forma $i(t) = (1 - n) \frac{t^{-n}}{\tau^{1-n}} e^{-(t/\tau)^{1-n}}$, onde τ é o tempo de relaxação, $0 < n < 1$. O resultado obtido é mostrado na figura 6.10 (tempo curtos, menores que o tempo correspondente ao ponto de inflexão). Do resultado obtido para essa figura, pode-se concluir que para tempo até da ordem de 10 min, a função é satisfatória, o que parece indicar uma predominância de relaxação dipolar inicial.

Figura 6.8 - Corrente para tempos menores do que tempo onde ocorre o ponto de inflexão.

Figura 6.9 - Corrente para tempos maiores do que o tempo onde ocorre o ponto de inflexão

Figura 6.10 - Corrente em função de Williams — Watt para tempos menores do que ponto de inflexão.

Amostras dopadas com diferentes concentrações de TCNQ, também foram estudadas em função do tempo. A mesma análise realizada para as amostras não dopadas foi repetida para as dopadas. Os resultados obtidos podem ser observados na figuras 6.11, 6.12 , 6.13. Na figura 6.11 pode-se observar que para as amostras dopadas não consegue-se uma única função t^{-n} , quando é analisado em um gráfico log x log , a dependência da corrente em função do tempo. Para a amostra da figura dopada com uma concentração de 15% , os valores de n foram : 1.02 e 3.4.

Procurou-se investigar uma possível dependência de n com a concentração de impurezas (TCNQ) presentes nas amostras. Pudemos observar que amostras dopadas com uma concentração de 5, 10, 15, 20 e 25 % , os valores de n foram 1.19 e 3.7, 0.83 e 2.86, 1.02 e 3.4 e 1.15 e 3.43, 1.23 e 3.3, respectivamente, decresce para pequenas concentrações de dopantes até um valor de 10% quando então cresce novamente.

Figura 6.11 - Dependência da corrente em função do tempo para PPS dopado com 15% TCNQ.

Nas figuras 6.12 e 6.13 foi investigada a função $\exp(-t/\tau)$ para pequenos e grandes valores de tempo, respectivamente. Como pode-se notar dessas figuras, não foi possível também encontrar-se uma única função.

Figura 6.12 - Corrente em função de $\exp(-t/\tau)$ para tempos pequenos.
para PPS dopado com 15% TCNQ.

Figura 6.13 - Corrente em função de $\exp(-t/\tau)$ para tempos grandes.
para PPS dopado com 15% TCNQ.

2 - Dependência com a Temperatura

Para observar essa dependência foram realizadas medidas isotérmicas da corrente em função do tempo, para vários valores de campo elétrico aplicado. Para análise da corrente em função da temperatura foram consideradas correntes isócronas obtidas para um tempo de uma hora após a aplicação do campo.

Curvas de condutividade elétrica em função da temperatura, para diferentes valores da voltagem, são mostradas na figura 6.14. Como era de se esperar, a condutividade apresentou um processo ativado termicamente. Entretanto a energia de ativação do processo varia drasticamente em torno de 90° C, variando de 0,38 eV para 2,02 eV, com o aumento da temperatura, como pode ser observado na figura 6.14. Esta temperatura é muito próxima da temperatura de transição vítrea do polímero (86°C) e que foi confirmada por nossas medidas de análise térmica diferencial. A variação de energia observada na medida da condutividade, indica que dois processos de condução estão ocorrendo, com duas energias de ativação diferentes abaixo e acima da temperatura vítrea. Essa temperatura de transição em polímeros, tem sido obtida com as técnicas mais diversas⁽⁸¹⁾, sendo uma das mais utilizadas, a variação do volume com a temperatura⁽⁸²⁾. Para esses casos não é observada uma descontinuidade nas curvas V-T e a glass transition (T_g) é obtida pela extrapolação da reta entre a parte líquida e sólida, para um tempo pré determinado. Claramente então T_g medida dessa maneira é dependente do tempo de duração da medida. Em muitas outras situações, T_g é determinado pela variação de alguma propriedade física do material, como capacidade calorífica, volume específico, etc.

Figura 6.14 - Curvas de condutividade elétrica em função da temperatura.
para diferentes valores de tensão.

Apesar de não estarmos muito familiarizados com as diversas técnicas utilizadas para a determinação de T_g , julgamos que a medida da condutividade em função da temperatura, por apresentar uma descontinuidade bem definida, pode se constituir em uma técnica bastante poderosa para a determinação de T_g . Que seja de nosso conhecimento, essa é a primeira vez que um polímero de PPS tem a transição vítrea determinada por uma medida elétrica.

Como já vimos vários mecanismos foram considerados, para explicar o transporte de portadores de carga em polímeros condutores. Muitas destas teorias, são baseadas na presença de defeitos neutros ou carregados na cadeia do polímero. Dessa forma surgiram os modelos de soliton (para o poliacetileno), polarons e bipolarons.

Um modelo alternativo para o processo de condução em materiais amorfos é o de Variable - range hopping (VRH), com uma interação elétron - fonon fraca, que tem sido observado geralmente em semicondutores amorfos. Nesse caso estados localizados no gap do material, funcionam como posição para hopping. No caso de VRH em três dimensões a condutividade elétrica dc, obedece a uma relação conhecida como de Mott, $\log \sigma \propto T^{-1/4}$. Esse modelo já foi desenvolvido no capítulo 3, vamos apenas reescrever aqui as expressões, para facilidade de leitura. Segundo esse modelo a condutividade é escrita como:

$$\sigma(T) = \frac{9e^2\nu_0}{64\alpha^2} (T_0/T)^{1/2} N(E_F) \exp[-(T_0/T)]^{1/4} \quad (88)$$

onde

$$T_0 = \frac{18.1 \alpha^3}{k N(E_F)} \quad (87)$$

ν_0 é a frequência de escape, $N(E_F)$ a densidade de estados na posição do nível de Fermi, e α descreve o alcance espacial da função de onda.

Na figura 6.18 podemos observar um gráfico de $\sigma T^{1/2}$ em função de $T^{-1/4}$, como previsto pelo modelo. Nota-se dessa figura uma boa concordância com os resultados experimentais. Segundo o modelo a distância de hopping (R) e a energia (ΔE) são dadas pelas expressões:

$$R = \left\{ \frac{9}{8\pi\alpha N(E_F)kT} \right\}^{1/4} \quad (83)$$

$$\Delta E = \left\{ \frac{2 \alpha^3 k^3 T^3}{9 \pi N(E_F)} \right\}^{1/4} \quad (90)$$

Da inclinação da reta mostrada na figura 6.15, encontramos para $T_0 = 3.4 \times 10^9$ K. Supondo para $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$ (que corresponde aproximadamente ao parâmetro da rede), a equação (87) de T_0 fornece para a densidade de estados $N(E_F) = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Com o emprego das Eqs. (83) e (90) obtivemos $\Delta E = 0.38 \text{ eV}$, para uma temperatura de 300 K, entretanto o valor obtido para R (da ordem de 200 $\text{\AA}$) é um valor muito grande.

Figura 6.15 - Gráfico de $\ln \sigma x T^{1/2}$ em função de $T^{-1/4}$.

Para nos assegurarmos da validade do modelo, dois outros foram ainda testados. Vamos admitir agora não mais um modelo em três, mas sim duas dimensões. Esse modelo tem sido utilizado para explicar resultados obtidos com alguns polímeros, como é o caso do PPP dopado por implantação de íons⁽⁸³⁾. Nesse caso a dependência com a temperatura, passa a ser $T^{-1/3}$ e não mais $T^{-1/4}$ como no

modelo tridimensional. Como pode-se notar da figura 6.19, onde é mostrado $\ln \sigma$ em função $T^{-1/3}$, não consegue-se um resultado satisfatório.

Figura 6.16 - Gráfico de $\ln \sigma$ em função de $T^{-1/3}$.

Vamos considerar ainda o caso de interações Coulombianas entre os estados localizados, o que pode originar um gap, fazendo com que a distância R entre os estados, seja independente da densidade de estados próxima do nível de Fermi⁽⁸⁴⁾. O resultado mais importante destas interações é que a condutividade passa agora depender de $T^{-1/2}$ e é descrita como :

$$\sigma = B T^{-1} \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right) \right\}^{1/2} \quad (118)$$

onde B é uma constante e T_0 é dado por :

$$T_0 = \frac{2.8 e^2}{k \epsilon d} \quad (119)$$

onde ϵ é a constante dielétrica e d é a distância de hopping ($\frac{1}{\alpha}$ no modelo de Mott). Portanto segundo esse modelo $\ln(\sigma T)$ em função de $T^{-1/2}$ deverá fornecer uma reta, de cuja inclinação poderá ser determinada o valor T'_0 . Entretanto esse fato somente ocorrerá, se a temperatura for menor que o valor de uma temperatura crítica T_c , dada por⁽⁸⁶⁾:

$$T_c = \frac{e^2 N(E_F) d}{k \epsilon^2} \quad (120)$$

Esta temperatura corresponde à temperatura da transição entre os mecanismos de hopping $T^{-1/2}$ para $T^{-1/4}$. Usando as equações (87) e (119) encontramos a seguinte expressão para a temperatura crítica.

$$T_c = \frac{18.1 (T'_0)^2}{(2.8)^2 T_0} \quad (121)$$

Conhecidos os valores de T_0 e T'_0 , pode-se calcular T_c e utilizando-se a equação (120), a densidade de estados $N(E_F)$.

Na figura 6.20 pode-se observar os resultados obtidos para $\ln(\sigma T)$ em função de $T^{-1/2}$. O Valor de T'_0 obtido dessa figura foi $T'_0 = 531645K$. Utilizando-se as Equações (119) e (121) encontrou-se $d = 10 \text{ \AA}$ e $T_c = 191.9 K$. Finalmente substituindo esses valores na Equação (120), encontramos $N(E_F) = 4.72 \times 10^{16} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.

Apesar dos valores serem fisicamente possíveis, observa-se que o modelo seria aplicável somente para temperaturas menores que 192K. Entretanto todas as medidas foram realizadas para temperatura acima da temperatura ambiente.

Figura 6.17 - Dependência $\ln(\sigma T)$ em função de $T^{-1/2}$.

3 - Dependência com a Voltagem

Para estudar a dependência da corrente com a voltagem, para cada valor de voltagem foi realizada uma medida isotérmica de polarização e despolarização. Somente após ter sido obtida uma completa despolarização é que a medida era repetida ou a voltagem variada. Para cada voltagem, as medidas eram repetidas no mínimo cinco vezes, não necessariamente em sequência. Para todas as medidas, como já foi ressaltado, foram considerados os valores da corrente, até uma hora após a aplicação do campo elétrico.

Na figura 6.18 é mostrada uma curva típica da densidade de corrente em função da voltagem, para uma amostra mantida a temperatura de 70°C e com eletrodos de alumínio depositados nas duas faces. Como podemos observar, a densidade de corrente não segue uma dependência linear com a voltagem, estando portanto excluída a hipótese de um processo por condutividade onde deveríamos ter $J = \sigma E$.

Figura 6.18 - Curva típica da densidade de corrente em função da voltagem.

Para determinar o possível mecanismo de transporte, na figura 6.19 lançamos $\ln J$ em função da raiz quadrada da voltagem. Como podemos observar desta figura, para campos elétricos não muito intensos, uma dependência linear foi observada. Entretanto à medida em que a voltagem aumenta essa linearidade não é mantida. A dependência da densidade de corrente com a raiz quadrada da voltagem, é característica de modelos de condução de Poole-Frenkel, ou emissão de portadores de um eletrodo metálico corrigido pelo efeito imagem, ou seja emissão de Schottky - Richardson. Estes modelos já foram discutidos com algum detalhe no capítulo 3,

vamos aqui somente reescrever as expressões das densidades de corrente para cada um deles.

Figura 6.19 - Dependência de $\ln J$ em função de raiz quadrada da voltagem.

A densidade de corrente no modelo proposto por Schottky é dada por :

$$J = A T^2 \exp \left\{ \left[\beta_s V^{1/2} - \phi_s \right] / kT \right\} \quad (122)$$

onde β_s é a constante de Schottky, escrita como:

$$\beta_s = \sqrt{\left(\frac{e^3}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \right)}$$

$$n = \frac{\beta_s}{k T} = \frac{1}{k T} \sqrt{\left(\frac{e^3}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \right)}$$

Nestas expressões, A é a constante de Richardson ($120 \text{ A / cm}^2 \text{ K}^2$ no caso da emissão se dar para o vácuo), ϕ_s é a função trabalho efetiva (potencial de contato na barreira) entre o nível de Fermi do metal e a banda de condução do polímero, e carga eletrônica, ϵ constante dielétrica do material, d espessura da amostra.

No efeito Poole - Frenkel em que ocorre uma liberação de cargas presas em armadilhas, pela diminuição de altura da barreira de potencial causada pelo campo elétrico, a densidade de corrente é dada por:

$$J = \sigma_0 E \exp \left\{ \left[\beta_F V^{1/2} - \phi_F \right] / kT \right\} \quad (124)$$

onde σ_0 é a condutividade para baixos campos, E é o campo elétrico aplicado, ϕ_F é a energia de ionização do portador sem campo aplicado, β_F é a constante de Poole - Frenkel, dada por:

$$\beta_F = \sqrt{\left[\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \right]^{1/2}} = 2\beta_s$$

$$n = \frac{\beta_s}{kT} = \frac{1}{kT} \sqrt{\left[\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \right]^{1/2}}$$

Como pode-se notar da equação (124), o modelo de Poole- Frenkel prevê uma dependência linear entre $\log (i/V)$ em função da raiz quadrada do campo elétrico. Na figura 6.20 pode-se observar, que essa dependência não foi verificada em nossas medidas.

Figura 6.20 - Dependência $\ln(I/V)$ em função da raiz quadrada do campo elétrico.

Pelo coeficiente angular da reta mostrada na figura 6.19, foi possível calcular β_s e utilizando-se a equação (123), a constante dielétrica do polímero. O valor encontrado foi $\epsilon = 3.0$. O mesmo valor foi encontrado por medidas realizadas utilizando-se uma ponte de capacitância.

A coerência entre os resultados obtidos, parece indicar portanto que temos um efeito de Schottky em nossas medidas. Nesse caso a altura da barreira formada deve depender da função trabalho do metal utilizado para o contato e da afinidade

elétrica do polímero, desde que a densidade de estados de superfície não seja muito grande⁽⁶⁶⁾. Isso significa portanto, que a densidade de corrente medida deveria depender do contato utilizado.

4 - Dependência com os Eletrodos

Para verificar uma possível dependência com o metal utilizado nos contatos, foram realizadas medidas com três tipos de contatos diferentes, evaporados nas duas faces das amostras; alumínio, ouro e índio. Como pode ser observado na figura 6.21, os valores obtidos para a corrente dependiam do eletrodo utilizado. Se analisarmos em termos da função trabalho dos metais com $\phi_{Al} = 4.2$ eV, $\phi_{Au} = 4.7$ eV e $\phi_{In} = 3.98$ eV, medidas realizadas com contatos de índio, deveriam apresentar valores maiores, que realmente foi observado experimentalmente.

Figura 6.21 - Dependência da corrente em função dos eletrodos.

Algumas medidas também foram realizadas, com um contato diferente para cada face. Vários casos foram considerados: Au — PPS — Al, Au — PPS — In, Al — PPS — In. Nas Figuras 6.22, 6.23, 6.24, são mostrados os resultados obtidos, para as polaridades indicadas. Medidas realizadas por Tanaka ⁽⁸⁷⁾ utilizando descarga corona com iluminação (processo xerográfico) em amostras de PPS com contato de ouro forneceram para potencial de contato da barreira, um valor de $\phi_s = 1.16$ eV. Conhecida a função trabalho efetiva e a constante de Schottky, esse valores foram substituídos na equação (122), para o cálculo da constante de Richardson. O valor encontrado foi $A = 119.6 \text{ A / cm}^2 \text{ K}^2$.

Figura 6.22 - Dependência da corrente em função da voltagem para contato de Au-Al.

Figura 6.23 - Dependência da corrente em função da voltagem para contato de Au-In.

Figura 6.24 - Dependência da corrente em função da voltagem para contato de Al-In.

Explicada a dependência da densidade de corrente com a voltagem, para a região onde $J \propto V^{1/2}$, faltava agora encontrar um modelo para a região de altas voltagens, onde a linearidade não foi observada. Uma das possibilidades é que para essa região, a corrente fosse limitada por carga espacial (SCLC). Para que tal fato ocorra entretanto, algumas condições devem ser satisfeitas. Uma das características de corrente limitada por carga espacial é de que a $J \propto V^n$, com $n \geq 2$. Essa condição foi satisfeita, como pode ser observado na figura 6.25.

Figura 6.25 - Dependência da densidade de corrente em função de V^n .

Uma outra característica importante é que SCLC é devida a um efeito de volume e que portanto não deveria depender do contato. Tal fato pode ser observado também na figura 6.26, em que pode-se notar que à medida em que a voltagem cresce, o valor da densidade de corrente tende para um valor comum,

independente do eletrodo. Uma outra característica fundamental a ser seguida é a chamada lei de escala⁽⁸⁸⁾, onde a corrente deve depender da espessura das amostras, segundo uma expressão da forma: $\frac{I}{\ell} = f\left(\frac{V}{\ell^2}\right)$ onde ℓ é a espessura. Como pode ser notado da figura 6.27, encontrou-se uma dependência muito boa com a espessura das amostras, levando portanto a conclusão de que para voltagens maiores que $V = 250$ V, a corrente é limitada por carga espacial. Como um último teste de validade, vamos calcular usando a teoria de SCLC, a densidade de estados presente em nossas amostras, e comparar com a obtida utilizando -se um modelo de hopping.

Figura 6.26 - Densidade de corrente independente do eletrodo para campos elevados.

Figura 6.27 - Dependência da corrente em função da espessura da amostra.

Vamos aqui, para uma maior clareza de apresentação, desenvolver o modelo teórico necessário.

Vamos considerar uma amostra plana de um isolante, sem armadilhas. Segundo o modelo de bandas normalmente aceito a concentração de elétrons gerados termicamente, pode ser escrita por estatística de Boltzmann, da forma:

$$n_{fo} = N_b \exp \left[\frac{E_c - E_{fo}}{K T} \right] \quad (126)$$

onde N_b é a densidade efetiva de estados na banda, E_c corresponde a energia da banda, E_{fo} a energia do nível de Fermi, sendo essas energias medidas em relação ao

vácuo. É importante notar que no equilíbrio, tanto n_{fo} , como E_c e E_{fo} são constantes nas amostras. Se a amostra estiver em equilíbrio térmico e os portadores de carga forem gerados térmicamente, então a densidade de corrente (J) obedece a lei de Ohm tradicional:

$$J = e \mu n_{fo} \frac{V}{\ell} \quad (127)$$

onde μ é a mobilidade do portador (suposta independente do campo), ℓ a espessura da amostra e V a voltagem.

Em muitos casos a maioria dos portadores são provenientes de fontes externas, injetados pelos contatos ou gerados por fotons de energias adequadas. Para uma injeção eficiente de portadores há necessidade de um contato injetor, isto é, um contato que permite um aumento da concentração de portadores no volume: $n_f(x) > n_{fo}$. A condição necessária para atingir o regime de SCLC, é que um dos contatos seja capaz de injetar uma grande quantidade de portadores. Isto significa que: $n_f(0) \gg n_f(x \neq 0)$. O que é conseguido com $n_f(0) = \infty$ e consequentemente $E(0) = 0$, onde E é o campo elétrico.

Vamos supor que a concentração de portadores no contato metálico é muito maior do que a gerada térmicamente na amostra. O metal é caracterizado pela sua função trabalho ϕ_e , diferença de energia entre o nível de Fermi dos elétrons no metal (E_{FM}) e o nível de vácuo, como é mostrado na figura 6.28. Na amostra, o nível de Fermi E_{fo} é localizado no gap e a função trabalho ϕ_s é definida de maneira análoga à do metal. Quando um contato elétrico é formado entre o eletrodo e o polímero, haverá uma transferência de elétrons, sendo formada uma barreira de potencial. O equilíbrio térmico é alcançado quando a energia do nível de Fermi (medida em relação ao nível de vácuo) é constante para todo o sistema. Isto significa que a concentração de portadores na amostra e consequentemente a diferença de energia entre a banda de condução e o nível de Fermi deve também variar. A magnitude destas variações, depende da diferença entre o valor da função

trabalho do eletrodo (ϕ_e) e do polímero (ϕ_s). Dois casos de interesse devem ser considerados: $\phi_e > \phi_s$ e $\phi_e < \phi_s$.

Figura 6.28 - Diferença de energia entre o nível de Fermi dos elétrons no metal (E_{FM}) e o nível de vácuo.

No primeiro caso, a concentração de holes na junção é muito maior do que no volume da amostra e portanto um reservatório de buracos é formado na junção. No segundo caso, uma carga espacial é criada na junção, que funcionará como um reservatório de elétrons injetados. Tal fato, pode ser observado de forma esquemática, na figura 6.29. Tanto a energia da banda, como a concentração de

portadores livres, depende da posição e tem-se:

$$n_f(x) = N_b \exp \left[\frac{E_c(x) - E_f}{kT} \right] \quad (128)$$

Figura 6.29 - Forma esquemática de uma região carga espacial criada na junção.

Se na figura 6.29 definirmos uma escala conveniente de energia, considerando o zero de energia na banda de condução nesse caso temos para a Equação. (128),

$$n_f(x) = N_b \exp \left[\frac{E_f(x)}{kT} \right] \quad (129)$$

Vamos agora considerar a amostra com dois contatos, um deles injetor e outro servindo apenas como coletor. Aplicando-se um campo elétrico entre os eletrodos, a corrente elétrica resultante será controlada pela carga espacial formada nas proximidades do contato injetor. Como a densidade de carga espacial injetada diminui com o aumento da distância a partir de $x = 0$ e atinge n_{fo} no volume, para uma espessura $x = \ell_0$, o campo interno criado pela carga espacial acumulada, diminui com o aumento da distância. Aplicando uma voltagem externa $V = V_1$, o campo interno em $x = \ell_1$ será igual e oposto ao campo aplicado, isto é, o campo efetivo é nulo (Figura 6. 30). O ponto em que $\frac{d(\psi)}{dx} = 0$, onde ψ é o potencial eletrostático é chamado eletrodo injetor virtual. Em condições de equilíbrio para $x < \ell_1$, todos os elétrons que representam um excesso em relação a corrente de carga espacial permitida pelo isolante, são enviadas de volta. Quando a voltagem aumenta ($V = V_2, V_3, \dots$) este campo equilibra o campo interno em $x = \ell_2$, etc. Isto implica então que a densidade de elétrons do eletrodo virtual em V_2 é maior que em V_1 , que pode suportar uma alta corrente de carga espacial. Quanto maior for o campo elétrico aplicado mais próximo do contato é o eletrodo virtual⁽⁸⁹⁾. Quando o campo aplicado é tão alto que o eletrodo virtual coincide com o contato em $x = 0$, o efeito de carga espacial desaparece, pois não haverá carga acumulada. Além deste ponto, um aumento no campo transforma o processo de condução de limitado pelo volume para limitado pelo eletrodo⁽⁹⁰⁾.

Figura 6.30 - Densidade carga espacial injetada em função da distância.

Equações relacionando a corrente limitada por carga espacial com a voltagem, temperatura, etc, podem ser obtidas resolvendo-se simultaneamente as equações:

de corrente :

$$J = e \mu \left[n_f(x) E(x) - \frac{kT}{e} \frac{d}{dx} n_f(x) \right] \quad (130)$$

de Poisson:

$$\frac{d E(x)}{d x} = \frac{e}{\epsilon} [n_s(x) - n_{so}] \quad (131)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica, E o Campo elétrico na amostra, n_s e n_{so} as densidades de portadores livres e capturados respectivamente. Se admitirmos que a injeção é grande o suficiente que $n_s(x) \gg n_{so}$ para todos os valores de x , que a contribuição devida a difusão pode ser desprezada (segundo termo da equação (130)), então:

$$J = e \mu n_f(x) E(x) \quad (132)$$

Se considerarmos o caso de um isolante perfeito sem armadilhas $n_{so} = 0$, $n_s = n_f$ e utilizando as equações (132) e (131) e a condição $E(0) = 0$, temos:

$$E(x) = \left(\frac{2J}{\mu \epsilon} \right)^{1/2} x^{1/2} \quad (133)$$

como $E(x) = - \frac{d \psi(x)}{d x}$ e $V = |\psi(\ell) - \psi(0)|$, temos:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{\ell^3} \quad (134)$$

Esta equação básica, descrevendo as características da corrente em função da voltagem no isolante, é muitas vezes chamada de lei de Child.

Vamos agora calcular o campo elétrico, densidade de portadores livres e a posição do quasi-nível de Fermi. Substituindo a Equação. (134) na equação. (133) temos:

$$E(x) = \frac{3}{2} \frac{V}{\ell} \left(\frac{x}{\ell} \right)^{1/2} \quad (135)$$

Substituindo equação (135) na equação (131), temos:

$$n_F(x) = \frac{3}{4} \frac{\epsilon}{e} \frac{V}{\ell^2} \left(\frac{x}{\ell} \right)^{-1/2} \quad (136)$$

Finalmente substituindo Equação (136) na Equação (129):

$$E_F(X) = kT \ln \left[\frac{3 \epsilon}{4 e N_b} \right] \frac{V}{\ell^2} \left(\frac{x}{\ell} \right)^{-1/2} \quad (137)$$

Estas equações entretanto não representam o caso real, pois foram obtidas a partir da hipótese de que o isolante era perfeito. Vamos agora considerar a presença de armadilhas, como é ilustrada na figura 6.34. Nesse caso o conjunto de equações (131) e (132) poderão ser resolvidas, se for conhecida uma relação entre as densidades de portadores livres e presos em armadilhas. Se considerarmos uma situação de estado estacionário, estes dois parâmetros podem ser relacionados via posição do quase nível de Fermi.

Figura 6.31 - Densidades de portadores livres e presos em armadilhas.

A densidade de portadores livres será dada pela equação (129) e a densidade de portadores presos, segundo a estatística de Fermi - Dirac:

$$n_t (X) = \int_{E_\ell}^{E_v} h (E , X) f [E - E_f (X)] d E \quad (138)$$

onde

$$f [E - E_f (X)] = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{ E - E_f (X) }{ k T } \right] \right\}^{-1} \quad (139)$$

é a função de Fermi - Dirac e $h (E , X)$ é a função de densidade de estados, isto é a função que descreve a distribuição energética e espacial dos estados entre limite inferior (E_ℓ) e superior (E_v).

$$h(E, X) = \frac{d}{dE} H(X) \quad (140)$$

sendo $H(X)$ a densidade total de estados locais. Vamos supor aqui que as amostras sejam espacialmente homogêneas, ou seja, $h \neq h(x)$, $H \neq H(x)$. Entretanto, condições de contorno apropriadas devem ser consideradas. Como já foi mencionado a densidade de portadores nas proximidades do contato injetor é maior do que no volume da amostra. Usualmente essa condição é dada pela equação:

$$n_f(0) = \infty \quad (141)$$

É conveniente introduzir um parâmetro Θ que fornece a relação entre a densidade de portadores livres e capturado ($\Theta \leq 1$):

$$\Theta = \frac{n_f(x)}{n_s(x)} = \frac{n_f(x)}{n_f(x) + n_t(x)} \quad (142)$$

Considerando as equações (142), (138) e (139), temos:

$$\Theta = \left[1 + \exp \left(- \frac{E_p(X)}{kT} \right) \int_{E_\ell}^{E_v} \frac{h(E) dE}{N_b \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E - E_f(x)}{kT} \right) \right\}} \right]^{-1} \quad (143)$$

Para uma amostra com estados locais situados acima do quasi nível de Fermi ($E_f < E_\ell$), todas as armadilhas rasas e portanto $n_f \ll n_t$. Parâmetro Θ será então praticamente independente da voltagem aplicada na amostra.

$$\Theta \approx \frac{N_b}{\int_{E_\ell}^{E_v} h(E) \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) dE} < 1 \quad (144)$$

Resolvendo as equações (131) e (132), finalmente temos:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \Theta \frac{V^2}{\ell^3} \quad (145)$$

Apesar da corrente continuar sendo proporcional ao quadrado da voltagem aplicada, será menor por um fator Θ do que a corrente dada pela lei de Child. É importante notar que apesar de Θ ser independente da voltagem (para o caso considerado depende da função $h (E)$).

De maneira análoga como fizemos anteriormente, pode-se encontrar expressões para a densidade de portadores livres e presos para a posição do quasi nível de Fermi [$E_F (\ell)$]. neste caso, $E_F (\ell)$ é dado por uma equação semelhante à equação (137), com $x = \ell$.

$$E_F (\ell) = k T \ln \left(\frac{3}{4} \frac{\epsilon \Theta}{N_b e} \frac{V}{\ell^2} \right) \quad (146)$$

Esta equação mostra novamente que o quasi nível de Fermi desloca-se para energias maiores à medida em que a voltagem aumenta.

A integral que aparece na Equação (143), pode ser calculada somente se a função $h (E)$ da densidade de estados for conhecida. Portanto não existe uma solução geral, mas sim soluções aproximadas para distribuições particulares de estados, onde a função de Fermi - Dirac dada pela equação (139) é substituída por uma função de Heaviside H .

$$f (E - E_F) = H (E - E_F) \quad (147)$$

ou seja, supõe-se que a concentração de portadores em estados rasos é muito pequena com relação aos situados em estados profundos.

Muitas vezes são consideradas algumas distribuições de estados particulares para explicar resultados experimentais. As mais usuais são aquelas que consideram uma distribuição exponencial da forma:

$$h(E) = \frac{H}{k T_c} \exp \left(- \frac{E - E_t}{k T_c} \right) \quad E < E_t \quad (148)$$

ou uma distribuição bi - exponencial:

$$h(E) = \frac{H}{k T_c} \exp \left(- \frac{|E - E_t|}{k T_c} \right) \quad (149)$$

onde T_c é chamado temperatura característica da distribuição de armadilhas ($T_c > T$) e E_t é a energia correspondente ao máximo da distribuição.

As equações para a intensidade do campo elétrico e para a densidade de portadores localizados no eletrodo coletor, são escritos agora como :

$$E(\ell) = \left(\frac{2L+1}{L+1} \right) \frac{V}{\ell} \quad (150)$$

$$n_t(\ell) = \left(\frac{2L+1}{L+1} \right) \left(\frac{L}{L-1} \right) \frac{\epsilon V}{e \ell^2} \quad (151)$$

onde $L = \frac{T_c}{T}$.

É conveniente também, para caracterizar a variação da corrente com a voltagem, definir um parâmetro m , que é dado por:

$$m = \frac{d(\ln J)}{d(\ln V)} \quad (152)$$

Vamos agora considerar a situação em que os estados ficam situados abaixo do quasi nível de Fermi $[E_f(\ell) > E_v]$. Para uma certa voltagem, o quasi

nível de Fermi é localizado de tal forma na escala de energia, que todos estados ficam situados abaixo (estados profundos). Da equação (143), todos os estados estarão então ocupados e $\Theta \simeq 1$. A amostra agora se comporta como um isolante sem armadilhas e a corrente deve satisfazer a lei de Child (Eq.(134)). A voltagem em que todos os traps são preenchidos é normalmente chamada voltagem limite de preenchimento de traps (V_{TFL}) e pode ser mostrado⁽⁹¹⁾, que pode ser escrita como :

$$V_{TFL} = \frac{e H \ell^2}{a b \epsilon} \quad (153)$$

onde a e b são coeficiente de ordem da unidade, relacionando os valores atuais do campo e densidade de portadores localizados, com seus valores médios :

$$E(\ell) = a \frac{V}{\ell} \quad (154)$$

$$n_t(\ell) = a b \frac{\epsilon V}{e \ell^2} \quad (155)$$

Um dos primeiros métodos para o cálculo da densidade de estados a partir da análise das curvas de corrente limitada por carga espacial, foi desenvolvido por Pfister⁽⁹²⁾. Posteriormente Nespurek e Sworakowski⁽⁹³⁾ desenvolveram um método baseado na diferenciação das curvas de corrente limitada por carga espacial. Esse método foi aperfeiçoado por Weisfield⁽⁹⁴⁾ e Schauer⁽⁹⁵⁾.

Em sua versão simplificada o método supõe que seja válida estatística de temperatura zero, ou seja é utilizada a Eq.(147) ao invéz de Eq.(139). Ou seja, o quasi nível de Fermi é suposto constituir um nível demarcatório entre estados preenchidos e vazios. Sua posição, conforme já foi demonstrado anteriormmente, pode ser alterada, variando-se a voltagem aplicada na amostra. Utilizando-se as Eqs. (140) e (147), obtemos:

$$h(E_F) \simeq \frac{d n_t(\ell)}{d E_F(\ell)} \quad (156)$$

A posição do quasi nível de Fermi no eletrodo coletor, pode ser calculada, utilizando-se as Eqs. (129), (132) e (154).

$$E_F(\ell) = k T \ln \left[\frac{\ell}{a n_b e \mu} \right] + k T \ln \left[\frac{J}{V} \right] \quad (157)$$

Supondo a e b constantes, pode-se derivar $n_t(\ell)$ em relação a $E_F(\ell)$ e com o emprego das Eqs. (155), (156) e (157), temos :

$$H(E_F) = \frac{a b}{e \ell^2 k T} \frac{\epsilon}{m-1} \quad (158)$$

que mostra que a densidade de estados pode ser calculada das curvas de corrente limitada por carga espacial. As equações (157) e (158) são simplificadas, porque foi suposto que a e b fossem constantes. Posteriormente esses resultados foram derivados de forma mais rigorosa⁽⁹⁶⁾. Neste caso os coeficientes a e b são escritos como:

$$a = \frac{2m-1}{m} \quad (159)$$

$$b = \frac{m-1}{m} (1+B) \quad (160)$$

onde B é um fator de correção de segunda ordem:

$$B = \frac{d m}{d (\ln V)} \frac{1}{m(m-1)(2m-1)} \quad (161)$$

Das curvas de $J - V$ calculou-se $m = 5$ e com o emprego das Eqs. (159) e (160) os parâmetros a e b , que substituídos na Eqs. (157) e (158), forneceram : $E_F = 0.4$ eV e $h(E_F) = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ e V}^{-1}$, para $V = 1000$ V e temperatura ambiente.

5 - Corrente Termo Estimuladas

A observação de correntes de despolarização isotermica e não isotérmica em materiais dielétricos, geralmente é interpretada em termos de reorientação dipolar ou de movimento de portadores liberados de armadilhas. O objetivo dessas medidas, foi procurar distinguir entre esses dois processos. Preferimos colocar esses resultados aqui e não no item em que foi estudada a dependência com a temperatura, por facilidade de apresentação lógica dos resultados.

Para a realização das medidas, as amostras eram polarizadas a temperatura ambiente e aquecidas com o campo elétrico aplicado. Para muitas amostras independente do contato, foi observado um pico de corrente muito bem definido, cuja máximo ocorre em 85°C para uma razão de aquecimento de 1°C/min como pode ser observado na Figura 6.32. Esse pico, para uma mesma amostra era bastante reprodutível, tanto em posição (mesma temperatura do máximo) quanto intensidades de corrente. Entretanto depende muito do tratamento térmico realizado na amostra, antes de serem realizadas as medidas. Para algumas amostras aquecidas a uma temperatura de 100° C por três horas, não foi possível observar o pico de corrente. A corrente praticamente permanecia constante, somente crescendo em função do tempo e temperatura, para altas temperaturas, mas sem apresentar um pico de corrente como é mostrado na Figura 6.33.

Figura 6.32 - Curva de TSPC do PPS com $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ e $V = 200\text{ V}$.

Figura 6.33 - Curva de TSPC do PPS tratada a $T = 100^\circ\text{C}$

$\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ e $V = 200\text{ V}$

Para as amostras em que os resultados foram reprodutíveis, procurou-se investigar a origem dos picos de corrente. Para isso, procurou-se investigar possíveis dependências com o campo elétrico, eletrodos, etc.

Procurou-se verificar o que ocorria com a carga calculada pela área sob a curva de corrente, em função do campo elétrico aplicado. Na figura 6.34 é mostrada a dependência da carga com o campo, onde nota-se que não foi observada uma dependência linear.

Figura 6.34 - Curva da carga em função do campo elétrico aplicado.

Os resultados parecem indicar portanto, que o pico de corrente observado não é devido a um processo de orientação dipolar. Entretanto é importante ressaltar, que a temperatura em que ocorre o máximo da corrente, é muito próxima da temperatura da transição vítrea do PPS. Resultados recentes⁽⁹⁷⁾, mostraram por medidas de TSPC, que o pico que ocorre em 86°C é realmente relacionado com a glass transition do material. Entretanto nesse trabalho citado, foi observado também

um pico de corrente em torno de 50° C, que não foi observado em nossas medidas.

Supondo que o pico observado seja devido a um processo de carga espacial sendo a densidade armadilhas é N_t e energia E_t , a equação de corrente é dada por⁽⁹⁸⁾:

$$I = A \exp \left(- \frac{E_t}{k T} \right) \exp \left[- \frac{B}{\beta} \int_{T_1}^T \exp \left(- \frac{E_t}{k T} \right) d T \right] \quad (162)$$

onde $A = n_{t0} \tau \nu q \mu E$ e $B = \nu$ para o caso de retrapping lento e $A = N_c n_{t0} \nu q \mu E / N_t$ e $B = N_c / N_t \tau$ para o caso de retrapping rápido, onde n_{t0} é a concentração de armadilhas cheias para $T = T_1$, τ é o tempo de vida de recombinação dos portadores, ν é a frequência de escape, q a carga do portador, μ a mobilidade livre, N_c a densidade efetiva de estados na banda de condução, β a razão de aquecimento. Como $\left(\frac{dI}{dT} \right)_{T=T_m} = 0$ na temperatura do pico de corrente, a Eq. (162) pode ser escrita como:

$$\ln \left(\frac{T_m^2}{\beta} \right) = \frac{E_t}{k} \frac{1}{T_m} + \ln \left(\frac{E_t}{k B} \right) \quad (163)$$

Portanto se a Eq. (163) for válida para as nossas medidas, deveremos obter uma relação linear entre $\ln (T_m^2 / \beta)$ em função de $1/T$, como é mostrado na Figura 6.35

Figura 6.35 - Relação linear entre $\ln (T_m^2 / \beta)$ em função de $1/T$.

6 - EFEITO DO DOPANTE

Ainda existe muita controvérsia na literatura, sobre a origem da condutividade elétrica do PPS e sua variação após a dopagem. Shacklette et alii⁽⁹⁹⁾ propõe que após a dopagem é formada uma estrutura de benzotiofeno, com a redução de átomos de hidrogênio nos anéis. A formação dessa estrutura resultaria então em um sistema conjugado, entretanto com menor potencial de ionização. Friend e Giles⁽⁹²⁾, baseados em medidas óticas, sugerem um modelo de polaron e bipolaron para a condutividade. Bredas et alii⁽⁹³⁾ calcularam a estrutura de bandas do PPS não dopado e concluíram que os átomos de enxofre desempenham um papel importante na ligação entre anéis adjacentes. Calcularam inclusive a estrutura de bandas do polibenzotiofeno para comparar com a do PPS. Entretanto não chegaram a resultados conclusivos.

PPS dopado com SO_3 e SbF_5 , foi investigado com as técnicas de XPS, IV, ^{13}C - NMR^(94,95). Os resultados mostraram que tanto para o SO_3 , como SbF_5 , houve um aumento do comprimento da ligação C-S após a dopagem, causando uma distorção da cadeia do PPS, favorecendo uma condução por polarons.

Na figura 6.36 mostramos os resultados obtidos para a condutividade, em função da concentração de TCNQ. Como pode-se observar a condutividade cresce para pequenas concentrações de dopante até um valor cerca de 10%, quando então decai. Resultados semelhantes já foram observados para uma série de materiais diferentes. A dependência da condutividade com a temperatura, para amostras dopadas com diferentes concentrações de TCNQ é mostrada na figura 6.37. Como nota-se dessa figura, a energia de ativação da condutividade, varia em função da concentração. Tal fato pode ser melhor observado na figura 6.38.

Figura 6.36 - Dependência da condutividade elétrica do PPS com a concentração de TCNQ.

Figura 6.37 - Dependência da condutividade com a Temperatura.

Figura 6.38 - Dependência da energia de ativação com a concentração de TCNQ.

Como o valor da condutividade elétrica depende da mobilidade e densidade de portadores, procuramos medir a mobilidade desses portadores.

As medidas da mobilidade, no PPS dopado e não dopado, utilizando-se a técnica de tempo de voo, como foi descrita no capítulo 3, item (3.6) e capítulo 4, item (4.5), são mostradas nas figuras 6. 39 e 6.40.

Quando a polaridade do eletrodo da frente é positivo, um sinal muito grande é observado, mas se aplicarmos uma polaridade negativa o sinal é desprezível, o que indica que o portador que se desloca é principalmente portador positivo. Esta situação não muda mesmo para amostra dopadas com TCNQ. O tempo de vida do eletrôn parece ser muito curto, resultando em sinal desprezível de portador negativo. As figuras 6.39 e 6.40 mostram sinais de carga induzidos $Q(t)$.

**Figura 6. 39 - Carga Induzida pela irradiação da luz de laser Nd: YAG
pulsado sobre PPS.**

**Figura 6.40 - Carga Induzida pela irradiação da luz de laser Nd:YAG
pulsado sobre PPS dopado com TCNQ.**

Então um sinal de corrente $i(t)$, figura 6.41 e 6.42, foi avaliada diferenciando o sinal de carga, figura 6.39 e 6.40.

Figura 6.41 - Corrente em função do tempo produzido pelo movimento de carga no interior da amostras de PPS, produzido pela irradiação de laser Nd—YAG

Figura 6.42 - Corrente em função do tempo produzido pelo movimento de carga no interior da amostras de PPS dopada com TCNQ , produzido pela irradiação de laser Nd —YAG

O sinal da carga induzida não mostra nenhum ponto de inflexão, o que indica que provavelmente portadores não se propagam com pacote guassiano, mas sim um transporte dispersivo esta ocorrendo na amostra.

Segundo Scher e Montroll⁽⁶⁷⁾ se fizermos um gráfico $\log i$ x $\log t$ figuras 6.41 e 6.42, aparecerá um ponto de inflexão, que corresponde ao tempo de transito T_T . Isto é, o decaimento da corrente é composto de duas componentes com forma funcionais de $t^{-\gamma}$, sendo diferente o valor de γ antes e após T_T .

Figura 6.43 - Plot Scher - Montroll de uma corrente em um filme de PPS depois de irradiada com laser Nd — YAG

Figura 6.44 - Plot Scher - Montroll de uma corrente em um filme de PPS dopado depois de irradiada com laser Nd — YAG

As figuras. 6.43 e 6.44, indicam um exemplo do plot Scher e Montroll de um sinal de corrente observada em PPS dopado e não dopado um ponto de inflexão bem definido aparece no tempo de T_r como esperado. Isto é a corrente decai, e é composta de duas componentes, com forma funcional:

$$i(t) = A t^{-\gamma_1}, \quad t < T_r$$

$$i(t) = B t^{-\gamma_2}, \quad t > T_r$$

onde

$$\gamma_1 = (1 - \sigma) \quad \text{e} \quad \gamma_2 = (1 + \sigma)$$

$$\gamma_1 + \gamma_2 = -2$$

$$\gamma_1 = -(1 - \sigma) = -0.4 \rightarrow \sigma = 0.6$$

$$\gamma_2 = -(1 + \sigma) = -1.6 \rightarrow \sigma = 0.6$$

Para determinação da mobilidade do PPS dopado e não dopado utilizamos a equação (114), referente ao capítulo 3, com $L = 55 \mu\text{m}$, $T_r = 263 \times 10^{-6} \text{seg}$ e $T_r = 265 \times 10^{-6} \text{seg}$ e $V = 270 \text{ volts}$ respectivamente. Os valores obtidos para a mobilidade de portador positivo em PPS dopado e não dopado de $\mu = 4.3 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{V. s})$ e $\mu = 4.2 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{V. s})$ respectivamente na temperatura ambiente, valores esses já encontrado anteriormente⁽¹⁰⁴⁾. Até 10^5 V/cm não foi observado nenhuma dependência com o campo elétrico aplicado. Também não foi observada dependência da mobilidade, com a concentração de impurezas presentes nas amostras.

Esses resultados, bastante preliminares ainda, mostram que aumento da condutividade é devido provavelmente a um aumento da densidade de portadores com a concentração do dopante, e não devido a uma variação da mobilidade. Quanto à variação da energia de ativação com a concentração, é um ponto que merece ainda um pouco mais de estudos. Não está muito claro ainda, o que representa em nosso caso, essa energia de ativação. Uma vez que temos inicialmente um efeito de superfície (efeito Schottky) e depois um de volume (corrente limitada por carga espacial), provavelmente ocorrendo simultaneamente, não pode-se afirmar com segurança, que essa energia corresponde tão somente a altura da barreira de pontencial. Esses pontos serão esclarecidos futuramente, na continuidade deste trabalho.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os possíveis efeitos do tempo, temperatura, campo elétrico, material dos eletrodos, no transporte de portadores de carga (holes) no PPS. Dos vários resultados obtidos, pode-se concluir das medidas isotérmicas em função de tempo, que o decaimento de corrente, não pode ser explicado por uma única função t^{-n} , como ocorre em alguns materiais. Entretanto observou-se que para certos intervalos de tempo, as correntes obedecem uma função da forma de William - Watt. Os resultados parecem indicar portanto, que a corrente de carga é composta de duas componentes, uma corrente de polarização produzida pela orientação de dipolos e uma corrente de condução, causada pelo movimento de portadores de carga. A contribuição de dipolos entretanto é pequena, porque ela não aparece claramente quando estudamos os outros parâmetros.

Nas medidas em função da temperatura, pudemos observar que a condutividade, calculada para um tempo de 60 minutos após a aplicação do campo, apresenta um ponto de inflexão, que corresponde à temperatura de glass transition do material. Observamos também, que ela pode ser explicada por um modelo de hopping, com uma dependência $T^{-1/4}$ com a temperatura.

Com relação ao campo elétrico, notou-se que a corrente é linear com a raiz quadrada do campo, para campos não muito altos. Isso levou-nos a concluir devido também aos efeitos de eletrodos observados, que no início tem-se um efeito de superfície com o aparecimento de um efeito Schottky e posteriormente para altos campos, um efeito de volume, com a corrente sendo limitada por carga espacial. Isso foi comprovado com a dependência com a espessura das amostras. Entretanto os valores encontrados para a densidade de estados difere daquele encontrado pelo modelo de hopping por uma ordem de grandeza.

Medidas de mobilidade, mostraram que a mobilidade é modulada e que não varia com a concentração de impurezas presentes nas amostras, e que portanto o crescimento da condutividade com a concentração de dopante, é devido ao aumento da densidade de portadores.

Medidas de corrente termo-estimulada, mostraram o aparecimento de um pico, relacionado com a glass transition do material. Amostra dopadas não apresentaram nenhum pico adicional, mas apenas um valor maior para a corrente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da mobilidade em função da temperatura e concentração de impurezas.
- Estudo das propriedades elétricas após dopagem com ácidos protônicos.
- Estudo da corrente termo-estimulada para amostras dopadas.
- Desenvolvimento de um modelo que inclua hopping e corrente limitada por carga espacial.
- Estudo da variação da energia de ativação com a concentração de dopante.
- Desenvolvimento de um modelo que relacione a altura da barreira com a densidade de portadores proveniente da dopagem - relações com a energia de ativação da condutividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - W. A. Little, Phys. Rev. A 134 , 1416 (1964)
- [2] - D. J. Walton and C. E. Hall. Synth Met. 45 , 363 (1991)
- [3] - J. E. Frommer and R. R. Chance, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 5 , 462 (1986)
- [4] - K. Giese, IEEE Electical Insulation Mag., 8 , 27 (1992)
- [5] - S. D. Chemla and J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Polymeric Materials, Academic Press, New York, 1987.
- [6] - P. Prasad and D. R. Ulrich, Nonlinear Optical and Electroactive Polymers, Plenum, N. York, 1983.
- [7] - J. L. Bredas, R. R. Chance. Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics, Kluwer, Dordrecht, 1990.
- [8] - L. Rothberg, T. M. Jedju, S. Etemad, G. L. Baker, Phys. Rev. Lett 57 , 3229 (1986)
- [9] - L. Rothberg, T. M. Jedju, S. Etemad, G. L. Baker, Phys. Rev. B 36 , 7529 (1987)
- [10] - S. Rotth, H. Bleir, Adv. Phys. 36, 385 (1987)
- [11] - F. L. Carter, Molecular Electronic Devices, Marcel Dekker, N. York, 1982.
- [12] - S. Roth , Synth. Met. 21, 51 (1987)
- [13] - W. P. Su, J. R. Shrieffer, A. J. Heeger. Phys. Rev. B 22, 2099 (1980)
- [14] - J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Silberg. Phys. Rev. B 20, 5843 (1983)
- [15] - L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R.Chance, H. Eckhardt, J. E. Frommer, R. H. Baughman. J. Chem. Phys. 75, 1919 (1981)
- [16] - L. C. Lopes, G. Wilkes, J. Polym, Sci. Polym. Lett. Ed - 24 , 573 (1986)
- [17] - A.Teye . Skolten, Handbook of Conducting Polymer, Vol.1, Ed Marcel Dekker Inc. New York, (1986)

- [18] - A. W Addison. , Molecular Metals, 15 (1979)
- [19] - R. E. Peierls, - Quantun Theory of Solids, London, Oxford University Press, p.108 1955.
- [20] - T. A. Skotheim, (Editor); Orenstein, J. - Photoexcitations of Conjugated Polymers. Handbooks of Conducting Polymers, New York, Marcel Dekker, Inc, Vol.2, p 1297 - 2335. 1986.
- [21] - C. F. Friedel., and Crafts, J. M. Ann. Phys, 14, 433 (1888)
- [22] - P. Grenvesse., Bull. Soc. Chem, Fr. 17 , 599 (1897)
- [23] - H. B. Glass., Reid, E.E., J. Am. Chem. Soc., 51 , 3428 (1928)
- [24] - W. Judek ., Rogal, E., and Zuk, A., Polymer, 22, 845 (1981)
- [25] - A. D. Macullum., J. Org. Chem, 13 , 154 (1948)
- [26] - R. W. Lenz and Carrington, W.K., J. Polym. Sci, 41 ,333 (1959)
- [27] - R. W. Lenz., and Handlovits, C.E., J. Polym. Sci., 43.,167 (1960)
- [28] - R. W. Lenz, Handlovitz, C. E., J. Polym. Sci, 61 139, june (1961)
- [29] - A. B. Port, and R.H, Still, J. App. Polym. Sci., 24 , 1145 (1979)
- [30] - J.T. Edmonds, Jr. and Hill , H. W. Jr, S. Pantent 3, 354, 129 to Phylips Petroleum Co. (nov. 21, 19.62)
- [31] - B. J. Tabor, E. P. Magré, J.Boon, European Polym, J.7, 1127 (1971)
- [32] - J. Boon, E. P. Magré , Makromolecular Chem., 126,126, 130 (1969)
- [33] - G. F. L. Elhers, K. R. Fisch and W. R. Powell, J. Polym. Sci part A 17, 2955 (1969)
- [34] - V. Daniel - " Dielectric Relaxation, 13 Academic Press, New York (1967).
- [35] - H. Frolich - " Thoery of Dielectrics", 62 Clarendon Press, Oxford (1958)
- [36] - J. L, Stevenson & A. C. Skapsk , J. Phys. C: Solids States Phys. 5, 1233 (1972)
- [37] - A. Braunlich Editor - "Topics in Applied Physics " , V. 37, 135 Sprienger, Verlag. Berlin Heidelberg (1979)
- [38] - C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi , Phys. Rev. 148 - 2, 816 (1966)
- [39] - J. Lindmayer - J. Appl. Phys. 36 , 196 (1965)

- [40] - K. C. Kao and W. Hwang - Electrical Transport in Solids, International Series in the Science of the Solid State Vol. 1A, Pergamon Press, New York (1981)
- [41] - A. Rose and M. A. Lampert , Phys. Rev. 113 , 1227 (1959)
- [42] - N. F. Mott and R. W. Gurney (1940) Electronic Processes in Ionic Crystals.
(O.U. P., New York)
- [43] - M. A. Lampertt, Phys. Rev. 103, 1648 (1956)
- [44] - H. K. Henisch, Rectifying Semiconductor Contacts, Oxford Univ. Pres.
p 196 - 203. New York, 1957
- [45] - J. Frenkel, Phys. Rev. 54 647 (1938)
- [46] - E. A. Davis and N. F. Mott. Phylos. Mag. 22, 903 (1970),
- [47] - M. H., Cohen. Phys. Rev. Lett. 22, 1065 (1969)
- [48] - P. N. Anderson . Phys.Rev. 109, 1492 (1958)
- [49] - P. Nagels, "In Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids"
p.435. Plenum, New York (1976)
- [50] - C. W . Chi Chien. Polyacetyene Chemistry, Physics, and Material
Science , Academic Press, Orlando (1984)
- [51] - N. F. Mott , Phylos. Mag., 19, 835 (1969)
- [52] - E. M. Conwell - Phys. Rev. 103, 51 - 61 (1956)
- [53] - P. Nagels, H. Krikos and Rotti Synthetic Metals, 29 E 29 - E 34 (1989)
- [54] - D. Ermin - In " Electronic and Structural Properties of Amorphous
Semiconductors" Academic Press, New York, (1973)
- [55] - H. Fritzsche - Solid State Commum. 9, 1813 (1971)
- [56] - G. Pfister - Phys . Rev. Lett, 33, 1474, 36, 271 (1976)
- [57] - H. Scher & E. W. Montrol., Phys. Rev. B. 12, 2455 (1975)
- [58] - Jr. O. H. Le blanc ., J. Chem. Phys. 30, 1443 (1959)
- [59] - R. G. Kepler, Phys. Rev .119, 1226 (1960)
- [60] - W. E. Spear., Proc. Phys. Soc. 76, 826 (1960)
- [61] - M. N. Jaime , Automação de Sistemas para Medidas Elétricas em Polímeros

Dissertação Mestrado IFQSC - USP (1989)

- [62] - M. Mourques - Martin, A. Bernes - IEEE Transactions in Eletrical Insutation
Vol. 27 No.4, August 1992.
- [63] - N. S. Radhakrishnan, V. M. Nadkarni - Modification of Surface Structure and
Crystallinity in Compression Molded Poly (Phenilene Sulfide). Polymer
Engineering and Science. Vol. 24. No. 18, 1984, P. 1383 - 1389.
- [64] - V. L.Sholtes - Synthesis, Characterizattion and Electron Transfer in Poly
(p - Phenylene Sulfides) - Phd Thesis. Philadelphia - Pennsylvania,
University Microfilms International (Ann Arbor - MI), 1983.
- [65] - R. M. Silverstein, G. C. Bassler., T. C. Morrill., Indentificação de Compostos
Orgânicos - Rio de Janeiro, Ed. Guanabara, 1987.
- [66] - L. W. Shacklette, R. L . Elsenbaumer, R. H. Baughmann, J. Chem. Phys. 75,
1919 (1981)
- [67] - K. Seeger, W. D. Gill, T. C., Street, G. B., Solid State Commun., 28, 873, (1978)
- [68] - D. J. Bandy, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2541 (1976)
- [69] - L. E. Alexander, " X - Ray Diffraction Procedures".
John Wiley & Sons, Inc, EUA, 1969.
- [70] - Y. Tajitsu, H. Ogura, A. Chiba e T. Furukawa. Jpn. J. Appl. Phys., 26, 554
(1987)
- [71] - M. V. Fernardez, A. S. Suzuki e A. Chiba. Macromolecuules, 20, 1806 (1990)
- [72] - K. L. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. 10, 98 (1942)
- [73] - H. J. Wintle, J. Appl. Phys. 44 , 2541 (1973)
- [74] - D.K. Davies, J. Phys. D. 2, 1533 (1969)
- [75] - R. H. Partridge, Polym. Lett. 5., 205 (1976)
- [76] - A. Labdi, C. Godettt, E. Rosny, J. Appl. Phys. 70 , 876 (1991)
- [77] - R. Colson, P. Nagels, J. Non - Cryst. Sol 36 129 (1980)
- [78] - M. H. Pramanik, D. Islam, J. Non - Cryst. Sol. 45 , 325 (1981)
- [79] - P.Nagels, H. Kriskor, M. Rotti, Synth. Met. 29 , 29 (1989)

- [80] - G. Williams, D. C. Watts, Trans. Farad. Soc. 66, 80 (1971)
- [81] - J. D. Ferry, " Viscoelastic Properties of Polymers" Wiley, N. York, 1980.
- [82] - D. R. Wiff, M. S. Alltieri, I. J. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 23 ,
1165 (1985).
- [83] - H. Isotalo, H. Stubb and J. Saarilhti, H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth
" Electronic Properties of Conjugated Polymer", Springer Series
in Solid State Sciences, Springer, Berlin, 1987, pg. 285.
- [84] - A. L. Efros and B. I. Shklovski, em A. L. Efros and M. Pollak, " State
Electron - Electron Interaction in Disordered System", Elsevier, Amsterdam,
1985.
- [85] - A. Bonnett, A. Conan, M. Morsli, Ganne and M. Tournoux, Phys. Status Sol.
(b), 145, 408 (1988)
- [86] - E. H. Rhoderick, " Metal - Semiconductor Contacts," Oxford Univ. Press,
Oxford, 1978.
- [87] - E. Tanaka, A. Takimoto, and M. Watanabe, J. Appl. Phys. 67,
842 (1990)
- [88] - M. Lampert and P. Mark, " Current Injection in Solids" Academic Press,
New York, 1970.
- [89] - G. T. Wright, Solid State Electron. 2, 165 (1961)
- [90] - P. N. Murgatroyd, Phys. Stat. Sol. (9) 11, 137 (1972)
- [91] - A. Rose, Phys. Rev. 97, 1938 (1955)
- [92] - J. C. Pfister, Phys. Stat. Sol. 24, K15 (1974)
- [93] - S. Nespurek, J. Sworakowski, J. Appl. Phys. 53, 2098 (1980)
- [94] - R. L. Weisfiedl, J. Appl. Phys. 54 , 6401 (1983)
- [95] - F. Schauer, O. Zmeskal, S. Nespurek, Phys. Stat. Sol. (a), 75 , 591 (1983)
- [96] - O. Zmeskal, F. Schauer, S. Nespurek, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 1873
(1985)
- [97] - M. Mourgues - Martin, A. Bernes, C. Lacabanne, O. Nouvel, G. Seytre, IEEE

Transaction on Electrical Insulation, 27, 795 (1992).

[98] - T. W. Kang, C. Tong, J. Y. Leem, T. W. Kim, J. Appl. Phys. 69, 3115 (1991).

[99] - L.W.Schacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Frommer,
and R. H. Baughman, J. Chem. Phys. 75, 1919 (1981).

[100] - R. H. Friend and R. M. Giles, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1101 (1981).

[101] - J. L. Bredas, R.L. Elsenbaumer, R. R. Chance, and R. Silbey, J. Chem. Phys.
78, 5656 (1982).

[102] - S. Kazama, Synth. Met. 16, 77 (1986).

[103] - H. Shimizu, Y. Tanabe, H. Kanetsuna, J. Polym. 18, 367 (1986).

[104] - Y. Katsumi, Y.S.Mun, O. Masanori and I. Yoshio, Jpn. J. Appl. Phys., vol 23,
No.1, Jan, pp. 55 - 156, (1984).