ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MORFOLÓGICAS DE POLIANILINA E SEUS DERIVADOS

Ralph Michael Schmittgens

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a. Marysilvia Ferreira, D.Sc.

Dr. Igor Malinovsky, Ph.D.

Prof^a. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

Dra. Marta Elisa Rosso Dotto, D.Sc.

Prof^a Renata Antoun Simão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
MARÇO DE 2004

SCHMITTGENS, RALPH MICHAEL

Estudos das Propriedades Elétricas e Morfológicas de Polianilina e seus Derivados [Rio de Janeiro] 2004

XVII, 172 p. 29,7 cm (COPPE/ UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Polímeros Condutores
2. Microscopia de Varredura
3. Litografia

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Agradecimentos

- Ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela oportunidade que me proporcionou na aquisição de novos conhecimentos.
- À Prof[a] Dra. Marysilvia Ferreira por ter viabilizado e orientado esse trabalho.
- Ao Dr. Heinz Sturm por ter possibilitado as minhas pesquisas durante um ano no grupo de pesquisa dele no BAM em Berlim.
- Ao Prof. Carlos Alberto Achete, ao Prof. Sérgio Camargo e à Prof[a] Renata Antoun Simão pelos conselhos e a ajuda nos laboratórios.
- Ao Prof. Dr. Horst Niehus do Institut für Physik da Humboldt-Universität de Berlim pelo apoio científico, pelas discussões frutíferas e pelo companheirismo.
- Ao Prof. Dr. Wolfgang Losch por ter possibilitado os meus estudos no Rio e pelo companheirismo.
- À Prof[a] Bluma Guenther Soares por ter me fornecido a PANi-DBSA e pelos bons conselhos.
- Ao pessoal de São Carlos, especialmente ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria e ao Prof. Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr. pelos conselhos e à Dra. Débora Terezia Balogh pelos resultados de GPC.
- Ao Dr. Carlos André Perez (NUCAT-PEQ-COPPE-UFRJ) pelos análises de XPS.
- Aos técnicos Jackson Belmiro da UFRJ e Rüdiger Sernow do BAM pela ajuda incansável.
- À minha esposa Larissa pelo carinho, pelo apoio moral e pelos conselhos em química.
- Aos meus pais, Karin e Josef e o meu irmão Stephan, pelos constantes estímulos e apoio moral.

Resumo da tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau do Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E MORFOLÓGICAS DE POLIANILINA E SEUS DERIVADOS

Ralph Michael Schmittgens

Março/2004

Orientadora: Marysilvia Ferreira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esse trabalho mostra investigações do polímero condutor polianilina e seus derivados na forma de filmes finos. Três típos de filmes foram estudados. Uma aplicação importante desses filmes para a fabricação de dispositivos poliméricos são as junções elétricas, um tipo de junção foi fabricado e investigado. As propriedades eletrônicas da polianilina e da junção dependem da morfologia do filme e por isso investigações morfológicas foram feitas com técnicas de microscopia de varredura, especialmente com uma técnica que mede a condutividade em escala nanômetrica aplicando uma corrente local. Esse método foi utilizado com sucesso para aplicar um novo método litográfico em filmes de polianilina.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ELECTRICAL AND MORPHOLOGICAL STUDIES OF POLYANILINE AND ITS DERIVATIVES

Ralph Michael Schmittgens

Março/2004

Advisor: Marysilvia Ferreira

Department: Metallurgy and Materials Engineering

This work presents investigations about the conducting polymer polyaniline and its derivatives in the form of thin films. Three different types of films were investigated. An important application of these films for the fabrication of polymeric devices are the electronic junctions, one type of junction was produced and investigated. The electronic properties of polyaniline and of the junction depend on the film morphology and that is why the morphology was investigated using scanning probe microscopy, especially a technique which measures the nanometer conductivity by applying a local current. This method was used successively as a new lithography method on polyaniline films.

Sumário

1 Introdução **1**

2 Revisão bibliográfica **7**

2.1 Fabricação de filmes 9

2.1.1 Solubilização da polianilina 9

2.1.2 Técnicas de fabricação de filmes 12

2.2 Filmes automontados por atração eletrostática 14

2.3 Dopagem dos filmes 20

2.4 Propriedades elétricas e mecanismos de condução 30

2.5 Junções entre polímeros condutores e metais, semicondutores e outros polímeros condutores 35

2.5.1 Junção tipo p-n 37

2.5.2 Junção tipo Schottky 40

2.5.3 Junção de tunelamento 41

2.5.4 Contato ôhmico 42

2.5.5 Junção entre um metal e um isolante 43

2.5.6 Estrutura de bandas da PANi 44

2.5.7 Junções entre PANi e metais 46

2.5.8 A junção heterogênea entre PANi dopada e intrínseca . 49

2.6 Microscopia de força atômica (AFM) 52

2.6.1 Microscopia de força atômica 53

2.6.2 Aplicações de AFM e STM em polianilina 57

2.7 Microscopia de varredura com contraste de corrente elétrica . 60

2.8 Litografia em polímeros condutores na escala nanométrica . . 64

3 Equipamento experimental **68**
3.1 Filmes por casting 68
3.2 Filmes por spin-coating 69
3.3 Filmes automontados 70
3.4 Junções heterogêneas de PANi 71
3.5 Caracterização elétrica 71
3.6 Microscopia de força atômica e métodos litográficos 73

4 Resultados experimentais **79**
4.1 Junções por dopagem heterogênea de filmes de PANi 81
4.1.1 Caracterização IxV 83
4.1.2 Curvas de corrente versus voltagem em função do tempo para PANi-EB/PANi-dopante indicando a degradação da junção 84
4.1.3 Propriedades da junção em função da temperatura . . 86
4.1.4 Processo de dopagem da PANi medida por espectroscopia dielétrica 87
4.1.5 Discussão 89
4.2 Filmes automontados de PANi e CMC 92
4.2.1 Crescimento inicial 94
4.2.2 Crescimento das camadas seguintes 98
4.2.3 Discussão 101
4.3 Filmes spin-coated de PANi-DBSA 103
4.3.1 Caracterização pela condutividade 105
4.3.2 Caracterização morfológica por AFM 106
4.3.3 Investigação da composição química por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) 110
4.3.4 Peso molecular por cromatografia por permeação de gel (GPC) 114
4.3.5 Discussão 116
4.4 Investigação de filmes de polímeros condutores por C-AFM . . 118
4.4.1 Varredura da corrente em filmes de PANi dopados e em filmes de POMA não dopados 118

4.4.2 O contato elétrico entre a ponta e o polímero 124
4.4.3 Teste de varredura em uma amostra de diamante . . . 127
4.4.4 Falha das pontas revestidas 127
4.5 Discussão 129
4.6 Alteração da condutividade de filmes em escala nanômetrica . 132
4.6.1 Desdopagem química 133
4.6.2 Por meio de um feixe de elétrons energéticos 136
4.6.3 Por meio de uma corrente local aplicada por uma ponta de AFM 139
4.6.4 Discussão 143

5 Conclusões **145**

Lista de Figuras

1.1 Estrutura do PT, PPy, PA, PPV, PANi 2
1.2 Aumento de condutividade de vários polímeros condutores pela dopagem [2] 3

2.1 Fómula molecular do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) . 11
2.2 Estrutura da poli(*o*-metóxi anilina) (POMA) 11
2.3 Crescimento de uma bicamada por automontagem: A - substrato carregado, B - o substrato é imerso na solução com o polieletrólito catiônico, C - o substrato fica coberto com o polímero catiônico (primeira camada), D - o substrato é imerso na solução com o polieletrólito aniônico, E - o substrato fica coberto com uma bicamada [44]. 14
2.4 Representação de duas bicamadas adsorvidas seqëncialmente sobre um substrato: polieletrólito catiônico, (b) polieletrólito aniônico [44] 15
2.5 Dimerização do PA: (a)adição de um eletron π a cada átomo de carbono, (b) cadeia de PA dimerizada [65] 20
2.6 Dimerização pela torsão dos aneis benzênicos da PANi 21
2.7 As três formas de oxidação da polianilina: (a) PANi-LEB, (b) PANi-EB e (c) PANi-PNB [23] 22
2.8 Sal hidroclorídico da esmeraldina (PANi-ES) [66] 23
2.9 Condutividade da PANi em função do pH [12] 24
2.10 Níveis energéticos de defeitos no gap da PANi 25
2.11 Estrutura da PANi-ES polarônica [66] 25
2.12 Estrutura de banda da rede polarônica [66] 26

2.13 A resistividade de duas amostras de PANi-CSA fabricadas a partir de uma solução em m-cresol de 2 % p/v (círculos em branco) e de 4 % p/v (círculos pretos) [70] 31
2.14 Condutividade de PANi-CSA (a) e PANi-HCl (b) em função da temperatura [70] 32
2.15 Modelo de ilhas metálicas em uma matriz amorfa [86] 33
2.16 Junção *p-n* [91] 36
2.17 Equilíbrio térmico, fluxo de portadores [91] 38
2.18 Junção de um diodo *pn* 39
2.19 Junção tipo Schottky: (a) junção física, (b) diagrama de bandas [91] 40
2.20 Junção Schottky no (a) voltagem direta, (b) voltagem reversa [91] 41
2.21 Junção de tunelamento: (a) voltagem direta, (b) voltagem reversa [91] 42
2.22 Injeção de portadores no isolante 43
2.23 Evolução da estrutura de bandas da PANi não dopada à PANi altamente dopada 46
2.24 Propriedades IxV de um contato metal/PANi/ITO [98] 47
2.25 Propriedade retificador do contato Al/PPy-ClO_4/Au [101] . . 48
2.26 Comportamento simétrico não ôhmico de Au/PPy-PSS/Al [101] 49
2.27 Gráfico força - distância [105] 53
2.28 Sistema ótico para medir a deflexão da haste [105] 54

3.1 Carbóxi metil celulose 70
3.2 Circuito para medir curvas IxV 72
3.3 Método usado para dopar filmes feitos por “casting” 72
3.4 Visão do AFM tipo Nanolyser 74
3.5 Montagem do AFM dentro da câmara do MEV 75
3.6 Circuito do C-AFM no modo AC 76

4.1 Propriedade retificadora de PANi dopada heterogeneamente (a) HCl, (b) DBSA e (c) PS. O gráfico menor mostra os resultados em escala logarítmica 81

4.2 Degradação da junção PANi-EB/PANi-HCl 83
4.3 Degradação das junções PANi-EB/PANi-DBSA e PANi-EB/PANi-PSS com o tempo 84
4.4 Propriedade IvX em função da temperatura T de PANi-EB/PANi-HCl 85
4.5 Propriedade IvX de PANi-EB/PANi-PSS em função da temperatura: diminuindo T de 300 K para 80 K 86
4.6 Propriedade IvX de PANi-EB/PANi-PSS em função da temperatura: aumentando T de 80 K para 300 K 87
4.7 Condutividade AC de amostras de PANi-EB e PANi dopada com CSA (PANi-CSA) e do mesmo filme depois de 10 dias (PANi-CSA10) 88
4.8 Substrato de vidro utilizado para a fabricação dos filmes automontados 93
4.9 Substrato de vidro, topografia, 0,5 μm $\times$ 0,5 μm, escala: 0 - 4 nm, coloração pela variação de fase $\Delta\phi = 0{,}25$ V 94
4.10 topografia da primeira camada de CMC 95
4.11 A primeira camada de CMC, topografia e fase 96
4.12 A primeira camada de PANi, topografia (4.12(a) a 4.12(c)), fase 4.12(d) 97
4.13 Depressões no substrato de vidro 98
4.14 Primeira bicamada PANi-CMC 98
4.15 Primeira bicamada CMC-PANi 99
4.16 A superfície do filme PANi-CMC-PANi 99
4.17 A superfície do filme CMC-PANi-CMC 100
4.18 Crescimento do filme nos buracos no substrato 100
4.19 Superfície de PANi$_{H_2O}$ 106
4.20 Superfície de PANi$_{CH_2Cl_2}$ 107
4.21 Superfície de PANi$_{CH_3Cl}$ 108
4.22 Superfície de PANi$_{tolueno}$ 109
4.23 Espectros de fotoelétrons de PANi-DBSA, uma amostra com um filme não-contínuo 110
4.24 Espectros de fotoelétrons de PANi$_{CH_3Cl}$ por elemento 112

4.25 Cromatograma das amostras de PANi-DBSA e curva de calibração . . . 113
4.26 Distribuição do peso molecular das amostras de PANi-DBSA . 114
4.27 Topografia e corrente ôhmica de um filme de PANi dopado com HCl 37 %, U = 25 mV . . . 119
4.28 Topografia e corrente ôhmica de um filme de PANi dopado com HCl 37 %, U = 25 mV . . . 120
4.29 Imagem de corrente AC de um filme não dopado de POMA, U = 3 V, f = 86 kHz . . . 121
4.30 Artefatos de topografia na imagem de corrente ôhmica, U = 3 V, f = 86 kHz . . . 122
4.31 Topografia e corrente ôhmica de um filme de PANi a partir de uma solução de ácido fórmico, U = 1000 mV . . . 123
4.32 Método de medir uma curva corrente-voltagem em um filme de PANi dopado com HCl 37 % . . . 124
4.33 Curva corrente-voltagem para o contato ponta revestida com diamante-PANi dopada com HCl 37 % . . . 124
4.34 Curva IxV entre uma ponta de AFM recoberta com Au de um filme de POMA não dopada . . . 125
4.35 Curva voltagem-corrente entre uma ponta de AFM recoberta por Pt/Ir e um filme de PANi dopado com ácido fórmico . . . 126
4.36 Teste de varredura em um filme de diamante com canais de grafite, U = 100 mV . . . 127
4.37 Falha em uma ponta de Si revestida com Cr e Au . . . 128
4.38 Falha em uma ponta de Si revestida diamante dopado . . . 128
4.39 Desdopagem local de um filme spin-coated de POMA por 1M NH_4OH . . . 133
4.40 Dopagem local de um filme de PANi-EB por HCl 37 % . . . 134
4.41 Dopagem local de um filme de PANi-EB por HCl 37 % . . . 135
4.42 Área de POMA dopada varrida por um feixe de elétrons de 20 keV, imagem de força lateral . . . 137
4.43 Área de POMA varrida por um feixe de elétrons de 20 keV na imagem de corrente AC, U = 100 mV, f = 23 kHz . . . 138

4.44 Filme de POMA dopada com quadrados escritos por uma ponta condutora de AFM, a velocidade de varredura dos quadrados da esquerda foi aumentada de 3 Hz no de cima para 6 Hz no de baixo, U = 1,7 V 139
4.45 Filme de POMA em modo DC, 100 nm × 100 nm 140
4.46 Magnificações de uma área de varredura em um filme de POMA com uma agulha coberta de Au, U = 1 V 141
4.47 Modificação local do estado de oxidação do filme não dopado de PANi 142

Lista de Tabelas

2.1 Solubilidade de PANi-EB em vários solventes [33] 10
2.2 Propriedades da PANi dopada com vários ácidos. As referências são: CSA [34; 70; 73], DBSA [34], ácidos fosfônicos [36] e PSS [74; 75] 28

3.1 Dopantes usados para fabricar junção 73

4.1 Condutividade elétrica e propriedades da solução e do filme da PANi-DBSA 104
4.2 Energia de ligação dos fotoelétrons da PANi-DBSA 111
4.3 Composição química e grau de dopagem da PANi 111
4.4 Peso molecular (M_w e M_n) e polidispersão das amostras de PANi-DBSA 115

Abreviações

ADC : conversor análogo-digital
AFM : microscopia de força atômica
AMPSA : ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico
BAM : Instituto Alemão de Pesquisa e Controle de Materiais em Berlim (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)
C-AFM : método de AFM de corrente elétrica
CMC : carbóxi-metil-celulose
CP-AFM : "conducting probe AFM"
CSA : ácido camferosulfônico
CSAFM : "current sensing AFM"
CVD : deposição química por vapor ("chemical vapor deposition")
DBSA: ácido dodecylbenzenosulfônico
DMA : N,N´ - dimetil acetamida
DPHP : difenil fosfato
FET : transistor de efeito de campo
FFT : transformada de Fourier rápida
HCl : ácido clorídrico
$HClO_4$: ácido perclórico
HMI : Hahn-Meitner Institut, Berlim
HOMO : orbital molecular ocupado de mais alta energia
HOPG : grafite pirolítico altamente orientado
ICP : polímero intrinsecamente condutor
ITO : óxido de índio-estanho
LBL : processo de deposição por automontagem ("layer-by-layer growth")
LFM: microscopia de força lateral
LIA : amplificador lock-in
LUMO : orbital molecular desocupado de mais baixa energia
MEV: microscópio eletrônico de varredura

MEH-PPV : poli-(2-metóxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno de vinileno)
MIT : transição metal-isolante
NC-AFM : método de AFM de não-contato
NMP : 1-metil-2-pirrolidona
PAA: poli (ácido acrílico)
PA : poliacetileno
PAH: poli(allilamina)
PANi : polianilina
PANi-CSA : PANi dopada com CSA
PANi-EB : base esmeraldina de PANi
PANi-ES : sal hidroclorídrico da esmeraldina de PANi
PANi-LEB : base leucoesmeraldina de PANi
PANi-PNB : base pernigranilina de PANi
PAS: poli (hidrocloreto de allilamina) (poly(allylamine hydocloride)
PC : polímero condutor
PID : controle do circuito de realimentação pelo ajustamento do valor proporcional, integral e diferencial
PLED: diodo polimérico emissor de luz
PMMA : polimetilmetacrilato
POMA : poli(o-metoxianilina)
PPP: poli(p-fenileno)
PPV: poly-(para-vinileno de fenilideno)
PPy : polipirrol
PSS: poliestireno sulfonado
PT : politiofeno
p/v : peso por volume
PVD : deposição física por vapor ("physical vapor deposition")
rpm : rotação por minuto
SAM: monocamada automontada
SCL : condução limitada por acumulação de cargas ("space charge limited current")
SEM : microscopia eletrônica de varredura
SNOM : microscópio de varredura ótico de campo próximo

STM : microscópio de tunelamento

TEM : microscopia eletrônica de transmissão

TS : espectroscopia de tunelamento

UPS : espectroscopia de emissão de fotoelétrons por radiação ultravioleta

UV-VIS : região do ultravioleta-visível

VDW : força van der Waals

XPS : espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Capítulo 1

Introdução

Desde a descoberta em 1977 [1], de que o poliacetileno quando exposto a um agente adequado pode ter sua condutividade aumentada em algumas ordens de grandeza, alcançando valores de condutividade dos metais, surgiu um grande interesse no estudo dos polímeros intrinsecamente condutores (ICP ou PC), também chamados "metais sintéticos". Estes materiais têm algumas propriedades similares aos metais como a alta condutividade elétrica e térmica, a susceptibilidade tipo Pauli e a refletividade, enquanto detêm propriedades mecânicas próximas às de um polímero convencional, como baixa densidade, flexibilidade e o baixo custo de fabricação e processamento de camadas e filmes finos.

Hoje em dia a pesquisa de polímeros condutores é muito extensa e existem várias revistas científicas voltadas especialmente nesse assunto, por exemplo a *Synthetic Metals* e a *Advanced Materials*. Surgiram muitas empresas que sintetizam ou processam polímeros condutores. Em 2000 os descobridores dos polímeros condutores H. Shirikawa, A.J. Heeger e A.G. MacDiarmid receberam o prêmio Nóbel de química.

A variedade de polímeros condutores explodiu nesses ultimos 26 anos, pois existem muitos processos químicos e físicos para fabricar as substâncias poliméricas. As propriedades desejadas podem ser obtidas por exemplo pelo tipo de sínetese química, pela escolha dos monómeros, pela adição de grupos funcionais, pela sínetese de copolímeros, a fabricação de blendas com outros polímeros, por um tratamentos térmicos ou de plasma, para citar somente

alguns.

Entre os polímeros condutores mais conhecidos estão o poliacetileno (PA), a polianilina (PANi), o polipirrol (PPy), o poly-(para-vinileno de fenilideno) (PPV) e o politiofeno (PT), cujas estruturas são mostradas na figura 1.1.

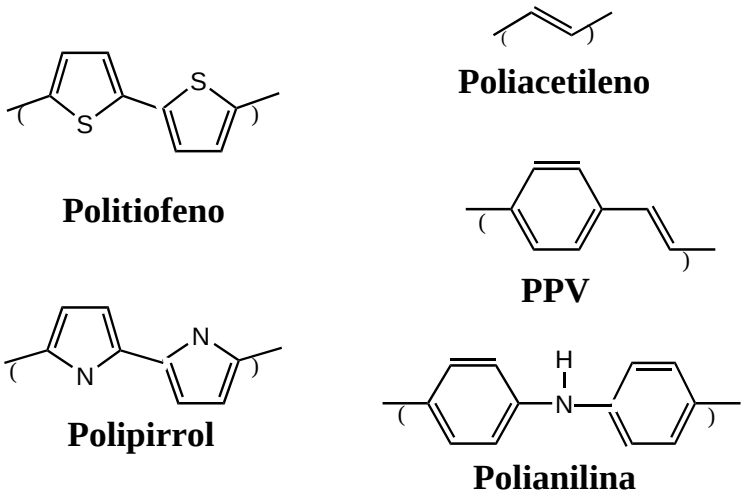


Figura 1.1: Estrutura do PT, PPy, PA, PPV, PANi

É importante salientar que os PCs constituem uma classe de materiais completamente diferente dos "polímeros condutores" obtidos a partir da mistura de um polímero não-condutor e um material condutor, por exemplo um pó metálico ou negro-de-fumo. A capacidade de conduzir eletricidade dos polímeros intrinsecamente condutores é assegurada pela presença do sistema π conjugado (alternância de ligações simples e duplas) na cadeia principal, formado pela sobreposição dos orbitais p_z das ligações π do carbono e por isso estes materiais são chamados polímeros conjugados.

Para que os polímeros conjugados sejam condutores, defeitos devem ser introduzidos para gerar estados dentro do gap. Esses estados intermediários facilitam a ativação térmica de elétrons da banda de valência para o defeito ou do defeito para a banda de condução, aumentando o número de buracos e elétrons de condução. O processo é chamado dopagem em analogia aos semicondutores inorgânicos e pode elevar a condutividade do material em até dez ordens de grandeza alcançando valores bem próximos aos metais (fig. 1.2). O processo de dopagem bem como os agentes utilizados serão discutidos em

detalhes na seção 2.3.

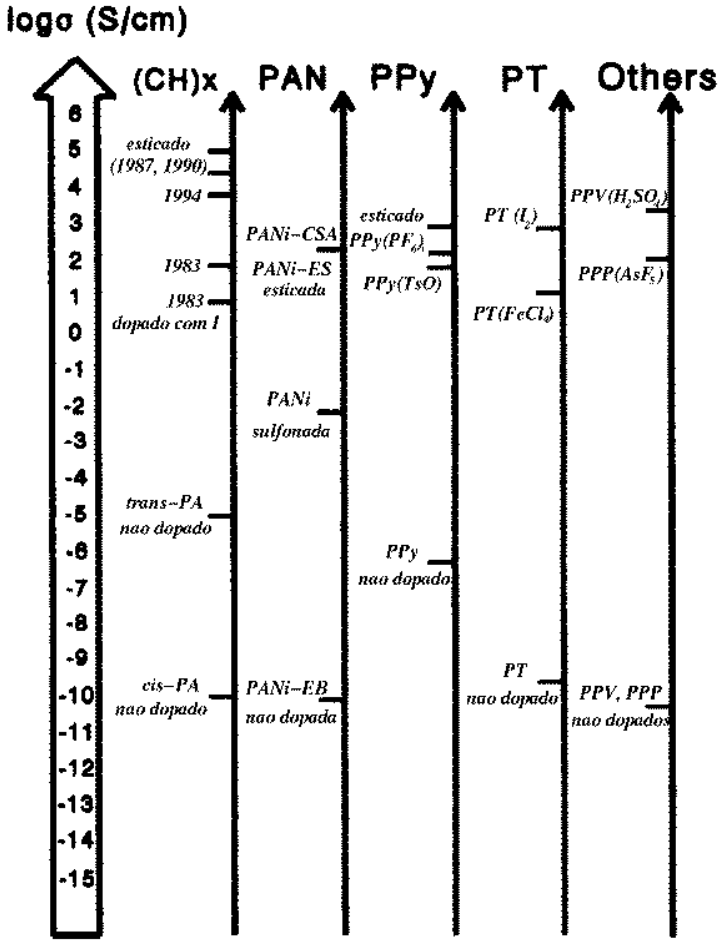


Figura 1.2: Aumento de condutividade de vários polímeros condutores pela dopagem [2]

Existe uma grande gama de possıveis aplicações tecnológicas para os ICPs que varia com o grau de dopagem do material. No estado intrínseco por exemplo, eles são usados na fabricação de dispositivos eletrônicos, aproveitando a estrutura semicondutora. O exemplo mais promissor são os diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs), onde a camada luminescente é um polímero conjugado, geralmente PPV ou um de seus derivados [3; 4; 5]. Outras aplicações de interesse são a fabricação de circuitos integrados poliméricos a base de transistores de efeito de campo (FET) [6; 7], sensores e até a fabricação de

um laser polimérico [8; 9; 10].

O uso dos IPCs na forma dopada visa a substituição de metais em algumas aplicações específicas onde as propriedades poliméricas como a baixa densidade, a flexibilidade, a facilidade de processamento e o preço baixo são vantajosas. Existe a possibilidade de emprega-los como eletrodos transparentes na producão de dispositivos luminescentes flexíveis totalmente poliméricos. Um outro exemplo é o uso de ICPs, especialmente a polianilina, em recobrimentos anticorrosivos. Outras potenciais aplicações existentes são baterias e blindagem eletromagnética ([11] e referências contidas).

A escolha do material estudado nesse trabalho se deu porque a PANi tem várias propriedades que a tornam interessante para aplicações tecnológicas: a polimerização é simples e bem entendida [12; 13], o polímero é solúvel em vários solventes e a PANi apresenta altos valores de condutividade quando dopada. O processo de dopagem da PANi é diferente de outros polímeros condutores, o que a torna um alvo preferido da pesquisa teórica sobre mecanismos de condução em ICPs devido à natureza particular dos defeitos introduzidos.

Essa tese apresenta um trabalho experimental sobre a caraterização de filmes finos de PANi e derivados. A maioria das aplicações dos polímeros condutores requer a fabricação de filmes finos, cuja espessura pode ter até dimensiões moleculares. Para investigar o crescimento de filmes em dimensões nanomêtricas, a técnica de microscopia de varredura de força atômica (AFM), foi utilizada com sucesso. A técnica de AFM consiste em varrer uma ponta microscópica, fixada a uma haste, pela superfície e medir a força exercida na ponta pela defleção da haste [14; 15; 16]. O AFM é bastante usado para investigar filmes poliméricos finos [17; 18], porque:

- Ele fornece informações quantitativas como a topografia.
- O método pode ser utilizado em materiais independentemente da condutividade elétrica.
- O método é versátil para medir outras propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, térmicas ou químicas como a elasticidade, a adesão, a fricção, a carga superficial ou a condutividade elétrica.

Empregando técnicas de AFM foram investigados nessa tese filmes de PANi produzidos por "spin-coating", que é a forma mais usada de fabricação de dispositivos eletrônicos. Os polímeros foram fabricados por diferentes rotas de síntese e tinham diferentes propriedades macroscópicas como condutividade e solubilidade. Os resultados da morfologia pelo AFM junto com dois outros métodos de caracterização do polímero pelo peso molecular e pela composição química foram utilizados para avaliar a qualidade dos filmes produzidos.

Um processamento de filmes poliméricos mais recente é a deposição sequêncial de camadas de polieletrólitos catiônicos e aniônicos em meio aquoso que é também chamado de processo de automontagem ou crescimento camada por camada ("layer-by-layer", LBL).

Ele foi descoberto por Decher et al. [19], os primeiros filmes automontados de PANi foram fabricados e caracterizados por Ferreira, Rubner et al. [20]. A vantagens do processo LBL são a facilidade de trabalhar com soluções aquosas e não há necessidade de aparelhos sofisticados para a fabricação do filme, mas ao mesmo tempo permite um controle do crescimento por parâmetros de fácil acesso como a concentração da solução. O AFM aqui foi utilizado com sucesso para investigar o crescimento inicial do filme automontado em uma superfície de vidro na escala nanômetrica.

Uma terceira aplicação de AFM em filmes finos de PANi foi a investigação da condutividade local do polímero. Para isso as pontas foram revestidas com um metal para se poder aplicar uma corrente. Esse é um processo bastante novo de AFM e é chamado de AFM de corrente (C-AFM). Ele pode ajudar a entender os mecanismos de condução elétrica em escala nanométrica e ele é por exemplo interessante para caracterizar dispositivos poliméricos, onde a estrutura eletrônica de junções depende muito mais da morfologia nessa escala do que em dispositivos inorgânicos.

Para ilustrar a utilidade de PANi e mostrar como a propriedade condutora da mesma pode ser modificada para obter estruturas funcionais, duas aplicações em filmes finos são apresentados e investigados: a fabricação de uma junção retificadora pela dopagem heterogênea de um filme de PANi e a possibilidade de se fazer nanolitografia em filmes finos de PANi. Junções eletrônicas existem em qualquer dispositivo eletrônico e junções do tipo pn ou

Schottky são bem entendidas na física dos semicondutores inorgânicos. As junções entre polímeros condutores ou semicondutores ou metais são mais complexas, porque a estrutura de banda depende também da estrutura morfológica [23] que é bastante complexa, por exemplo, por uma reação química entre um contato de metal e o polímero.

Para fabricar dispositivos luminescentes e outros em larga escala, os processos litográficos são muito importantes. O mais importante é a fotolitografia que é usada na confecção dos dispositivos de semicondutores inorgânicos. Mas a aplicação de resinas ou a irradiação de luz ultravioleta podem modificar o polímero condutor. Existem uma variedade grande de litografias que são investigadas atualmente para aplicação em polímeros até escala nanômetrica. Os mais promissores são métodos de aplicação de soluções por técnicas de jato de tinta [24; 25; 26; 27] e litografia por estampas [28; 29; 30; 31; 32]. Além de modificar a cobertura de uma superfície por remoção seletiva de material como no caso da litografia por corrosão, é importante modificar localmente propriedades elétricas dos materiais condutores. A grande diferença entre a condutividade entre a PANi dopada e intrínseca pode servir para construir dispositivos como, por exemplo, junções elétricas no estágio inicial de um transistor .

Nesse trabalho serão apresentadas formas de litografia em escala nanômetrica usando o AFM. Com a ajuda de correntes elétricas localizadas a condutividade local foi modificada. As técnicas de AFM disponíveis foram usadas para demonstrar a realização da modificação da condutividade local e demonstrar a possibilidade desse processo litográfico.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Esse capítulo é dividido em oito seções sobre os seguintes tópicos:

1. a seção 2.1 explicará o processo de solubilização da PANi e da fabricação de filmes por "casting" e "spin-coating", que são os métodos mais comuns de aplicação dos polímeros condutores.

2. A seção 2.2 mostrará resultados recentes sobre a fabricação e a caraterização de filmes produzidos por automontagem (LBL) com ênfase em filmes de PANi e na caracterização por métodos de microscopia de varredura.

3. Na seção 2.3 será dada uma introdução nos resultados da pesquisa teórica e experimental sobre o processo de dopagem da PANi.

4. O assunto da seção 2.4 serão as propriedades elétricas da PANi, especialmente a condução DC, que é um dos efeitos mais marcantes da dopagem.

5. Na seção 2.5 serão apresentados os resultados de junções elétricas entre PANi ou outros polímeros condutores com metais e semicondutores, especialmente com polímeros semicondutores.

6. A seção 2.6 entrará no método principal usado na caracterização dessa tese, a microscopia de varredura. Será dada uma introdução aos princípios

físicos dos métodos de STM e AFM e será apresentado exemplos recentes de pesquisa sobre a aplicação desses métodos em polímeros condutores, especialmente na PANi.

7. Depois, na seção 2.7 vai ser apresentada um método de AFM onde o microscópio é utilizado como uma sonda nanométrica de corrente, o C-AFM e resultados de investigação das propriedades elétricas de materiais, com ênfase aos polímeros condutores, serão resumidos.

8. A última seção desse capítulo 2.8 mostrará a pesquisa recente sobre tentativas de litografia usando métodos relacionadas ao AFM em diferentes materiais. Além disso será investigada a literatura sobre a utilidade de polímeros condutores nesses métodos.

2.1 Fabricação de filmes

O interesse no estudo e na caracterização de polímeros conjugados vem do grande potencial de utilização de suas propriedades elétricas, semelhantes às dos semincondutores, associadas à boa processabilidade dos materiais poliméricos. Entretanto, devido à estrutura conjugada responsável pelas propriedades condutoras do material, a cadeia molecular dos polímeros condutores é muito rígida. Uma vez polimerizados, esses materiais são de difícil processabilidade, tanto por solubilização como por processamento térmico. O PPV por exemplo, depois de sintetizado é totalmente insolúvel e o ponto de fusão da PANi é maior do que sua temperatura de degradação.

Para a maioria das aplicações, os ICPs devem ser processados na forma de filmes. Filmes com espessura variando desde a escala nanométrica até alguns micra são empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos e luminescentes e filmes mais grossos são utilizados na fabricação de camadas anticorrosivas e baterias. A maioria dos filmes poliméricos é produzida a partir de uma solução e, ao contrário dos semicondutores inorgânicos, os processos em geral não exigem o emprego de equipamentos sofisticados nem de altas temperaturas como na deposição de camadas por processos físicos ("physical vapor deposition" - PVD) ou químicos ("chemical vapor deposition" - CVD).

Nesta seção serão abordadas as principais técnicas de fabricação de filmes poliméricos, enfatizando o caso polianilina e derivados por serem os materiais de interesse para este trabalho. Entretanto, como a fabricação de filmes requer a solubilização do material, os métodos empregados para obtenção de solução serão discutidos. Em seguida, três técnicas para fabricar filmes auto-sustentados, finos e ultrafinos serão apresentados: o "casting", o "spin-coating" e o processo de automontagem ou "layer-by-layer"(LBL).

2.1.1 Solubilização da polianilina

A polianilina é solúvel em ácidos concentrados (ácido fórmico, ácido acético) e em alguns solventes orgânicos, como em N-metil-pirrolidinona (NMP) e

em N,N-dimetil acetamida (DMA). A PANi é obtida em aglomerados bastante compactos e para facilitar a dissolução deve ser triturada em um gral e passado através de uma peneira de 120 mash. O pó é então adicionado lentamente ao solvente, mantendo-se a solução sob agitação magnética durante aproximadamente 24 horas. Angelopoulos et al. [33] fizeram um estudo detalhado da solubilidade de PANi-EB em vários solventes. A quantia solúvel de PANi depende fortemente do grau da cristalinidade, do tamanho das cadeias e do grau de reticulação do polímero, parâmetros estes decorrentes da síntese do material. Assim os valores fornecidos na tabela 2.1 podem variar de acordo com a rota de síntese adotada, servindo apenas como uma primeira referência.

solvente	concentração (em g/100 ml)
ácido acético aquoso 80 %	0.3
ácido formico aq. 60 %	0.8
ácido formico aq. 80 %	1.8
NMP	0.4

Tabela 2.1: Solubilidade de PANi-EB em vários solventes [33]

Como a maioria dos solventes acima são ou corrosivos ou de alto custo, Cao et al. [34] usaram ácidos orgânicos funcionalizados que atuam como agentes dopantes e facilitam a solubilização em solventes comerciais (o processo de dopagem será abordado em detalhes na seção 2.3). Um ácido orgânico funcionalizado tem uma estrutura do tipo $H^+(M^- - R)$, onde R é um grupo funcional compatível com o solvente orgânico. Uma substância frequentemente utilizada no caso da PANi é o ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA), onde $M^- = SO_3^-$ e $R = C_6H_6C_{12}H_{25}$, cuja fórmula molecular é apresentado na figura 2.1.

O grupo catiônico do ácido protônico orgânico se liga aos sítios imina da cadeia formando um complexo. O longo grupo alquílico faz com que o polímero PANi-DBSA seja solúvel em tolueno, xileno, clorofórmio e outros solventes comerciais. Outros ácidos orgânicos empregados são o ácido canforsulfônico (CSA) [35], ácidos fosfônicos [36], difenil fosfato (DPHP) [37] ou ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propanosulfônico (AMPSA) [38].

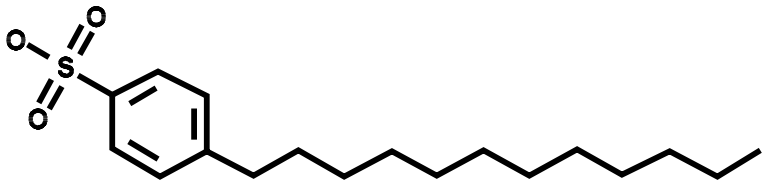
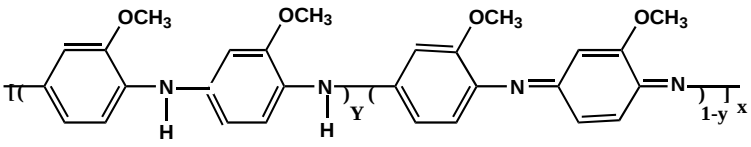


Figura 2.1: Fórmula molecular do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA)

O complexo PANi-DBSA pode ser obtido diretamente da polimerização da anilina numa solução contendo DBSA ou pela dopagem da PANi-EB com DBSA em solução. Para dissolver PANi-DBSA em tolueno ou xileno, uma solução de 2 a 8 g/100ml é agitada à 50^o C durante 24 horas [35] ou simplesmente aquecida à 100^o C [39]. Filmes fabricados a partir desta solução já se encontram na forma dopada ou condutora.

O complexo PANi-DBSA também pode ser misturado a vários polímeros como polietileno [34], poli(metacrilato de metila) (PMMA) [35] ou borracha [39], formando blendas com altos valores de condutividade mesmo para baixas concentrações do polímero condutor [35; 40], e propriedades mecânicas distintas como por exemplo borrachas condutoras.



POMA

Figura 2.2: Estrutura da poli(*o*-metóxi anilina) (POMA)

Uma terceira opção para melhoria da processabilidade da PANi consiste em adicionar grupos funcionais diretamente na cadeia polimérica. O exemplo

mais comum é a poli(*o*-metóxi anilina) (POMA), onde um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído por um grupo metóxi como mostrado na figura 2.2, que devido a sua polaridade induz a solubilidade da POMA em solventes polares como o clorofórmio. Como o grupo metóxi não é incorporado no caminho de conjugação, a estrutura de bandas da POMA é parecida à da PANi. Na prática entretanto, a condutividade da POMA é sempre mais baixa, pois a adição dos grupos laterais diminui a interação por forças secundárias devido ao afastamento das cadeias conjugadas, o que diminui a transferência de portadores entre as mesmas.

2.1.2 Técnicas de fabricação de filmes

Filmes poliméricos podem ser fabricados por diversas técnicas, dependendo das propriedades e características desejadas. No caso da PANi e seus derivados, os mais utilizadas são: "casting", "spin-coating" e automontagem ("layer-by-layer ou "(LBL)).

O "casting" é a técnica mais simples e consiste em distribuir uma quantia de solução de PANi (em NMP por exemplo) sobre o substrato de interesse com uma pipeta. Para evaporar o solvente o substrato é aquecido a uma temperatura apropriada, formando assim o filme polimérico. Caso seja de interesse, o filme pode ser removido do substrato por imersão em água destilada. O filme é então seco entre duas folhas de papel de filtro e colocado em um dessecador. Os filmes assim obtidos são bastantes espessos (a partir de alguns microns), apresentam boas propriedades mecânicas como flexibilidade e rigidez e não contém defeitos macroscópicos. A principal vantagem desta técnica é a facilidade para fabricação. Em contrapartida é difícil controlar o crescimento e o lado exposto à atmosfera é oxidado pelo oxigênio do ambiente. A espessura do filme pode ser controlada somente pela concentração da solução e o volume aplicado. Filmes muito finos entretanto podem se soltar do substrato e rasgar. Além disso, a solução deve cobrir toda a superfície assegurando a continuidade do filme. Filmes muito finos de PANi feitos por "casting" ($< 5-10\,\mu$m) geralmente apresentam áreas bastante heterogêneas com espessuras bem diferentes.

Na técnica de "spin-coating" a solução é aplicada sobre o substrato que é imediatamente colocado para girar a uma frequência angular fixa. Pela ação da força centrípeta o líquido é distribuído uniformemente pela superfície do substrato. Os pré-requisitos para obtenção de um bom filme neste caso são uma solução com baixa viscosidade para que a distribuição sobre o substrato seja homogênea e o solvente deve ser volátil para que não seja preciso aquecer o substrato. Desta forma, a solução da PANi em NMP não é adequada, pois o ponto de ebulição do NMP é alto (p.e. 202^o C). Entretanto, o "spin-coating" é um método bastante apropriado para a fabricação de filmes de POMA partindo-se de uma solução do polímero em clorofórmio. A espessura do filme pode ser controlado pela frequência angular do substrato e pela concentração da solução. Os filmes assim obtidos têm uma espessura entre algumas dezenas a centenas de nanômetros. A vantagem dessa técnica é a rapidez associada à facilidade de fabricar filmes finos em áreas cujo tamanho é limitado somente pela capacidade do equipamento. A maioria dos dispositivos eletroluminescentes e de circuitos integrados poliméricos é feita pelo "spin-coating". Como os filmes são muito finos, cuidados devem ser tomados na preparação do substrato que deve ser plano e limpo e na dissolução do polímero para que a solução não apresente resíduos sólidos, que dificultarão o espalhamento homogêneo na superfície.

2.2 Filmes automontados por atração eletrostática

O processo de automontagem ou camada-por-camada (LBL) é um método novo de fabricação de filmes que junta duas vantagens:

- A facilidade de fabricação: Ele é produzido a partir de uma solução aquosa e não requer um equipamento sofisticado.
- A possibilidade de controle do crescimento do filme: Em comparação com os métodos de fabricação de filmes apresentados antes, os parâmetros de crescimento do filme como a concentração das soluções, o pH, a força iônica e a escolha da estrutura química dos polímeros oferecem um controle preciso do processo de crescimento do filme.

A causa da importância desse novo processo, por exemplo para a fabricação de dispositivos poliméricos, essa seção apresentará mais detalhadamente a pesquisa até agora feita. Os resultados mostrarão tentativas de explicação do mecanismo de deposição, o contrôle dos parâmetros de fabricação e o efeito desses parâmetros no crescimento do filme. Alguns exemplos de aplicação serão apresentados.

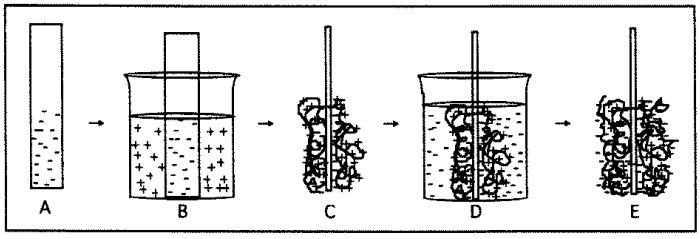


Figura 2.3: Crescimento de uma bicamada por automontagem: A - substrato carregado, B - o substrato é imerso na solução com o polieletrólito catiônico, C - o substrato fica coberto com o polímero catiônico (primeira camada), D - o substrato é imerso na solução com o polieletrólito aniônico, E - o substrato fica coberto com uma bicamada [44].

O método LBL foi desenvolvido por Decher e colaboradores [41; 42] e se baseia na preparação de filmes pela adsorção alternada de poliíons em solução,

contendo cargas elétricas de sinal contrário, pela atração eletrostática [43]. O princípio da fabricação do filme é demonstrado na figura 2.3.

Pela atração eletrostática, uma camada do polieletrólito é depositado no substrato e a carga resultante na superfície passa a ser positiva. Depois o substrato é retirado da solução, lavado para a retirada do material não adsorvido e imerso em uma solução de um eletrólito aniônico, que por sua vez se deposita na camada catiônica. A cada nova camada a carga superficial muda de sinal. Essa inversão é necessaria para o crescimento do filme. O processo é repetido até o filme alcançar a espessura desejada. A estrutura de um filme automontado de duas bicamadas (quatro camadas) é esquematizado na figura 2.4. Existem outros processos de deposição dos poliíons, por exemplo a tendência dos poliíons de formar complexos e no caso da PANi as pontes de hidrogênio [45].

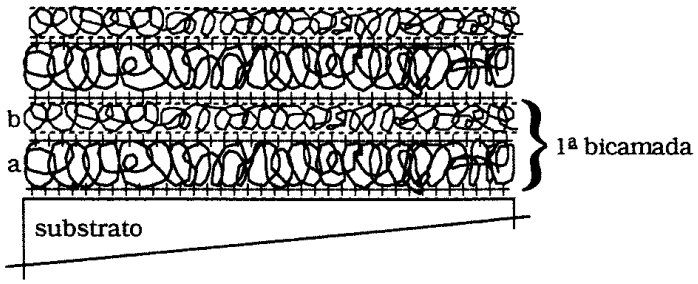


Figura 2.4: Representação de duas bicamadas adsorvidas seqëncialmente sobre um substrato: polieletrólito catiônico, (b) polieletrólito aniônico [44]

Filmes LBL fabricados com policátions de PANi foram investigados exaustivamente por Ferreira et al. [20], Cheung et al. [46], Stockton et al. [45] e Raposo [44], que acharam os seguintes resultados:

- o crescimento do filme utilizando vários poliánions era linear em relação ao número de bicamadas [20].
- Em um tempo de 15 mine uma camada de PANi era depositada completamente, isso significa que o sinal de carga superficial inverteu-se nesse tempo e não tinha mais deposição do policátion [20].

- As bicamadas tinham espessuras entre 50 Å e 100 Å, dependendo do poliánion e do peso molecular da PANi [45].

- A espessura das bicamadas podia ser controlada pela concentração da PANi [46].

- A espessura das bicamadas podia ser controlada pelo pH da solução de PANi [44].

A principal vantagem do processo de automontagem é a relativa facilidade de crescimento de filmes ultrafinos e o controle do processo pelas propriedades da solução. Filmes automontados de polímeros condutores [47] e polímeros luminescentes [48] já foram produzidos, assim como os primeiros dispositivos fotovoltáicos [49], filmes microporosos [50] e filmes de nanopartículas magnéticas [51]. A deposição controlada de camadas podem ser utilizado para produzir por exemplo um gradiente de polaridade no filme [52]. Um grande interesse científico e industrial existe na produção de filmes de proteínas, enzimas e outras biomoléculas [53].

Os parâmetros mais importantes para controlar o crescimento do filme são a concentração do poliíon, o pH e a força iônica da solução. Os dois últimos controlam o número de cargas na solução e a carga dos poliíons. Eles também afetam a conformação do polieletrólito na solução:

- Quando o número de cargas é baixo, poucas cadeias do poliíon são atraídas e o filme depositado é muito fino resultando em um crescimento lento.

- No caso contrário o crescimento é mais rápido. Entretanto, cadeias altamente carregadas tem freqüentemente uma conformação enovelada, resultando em filmes mais rugosos [20; 45; 46; 54].

Shiratori e Rubner [55] constataram que os valores da espessura das bicamadas do sistema ácido poli (ácido acrílico) - poli(allilamina) (PAA-PAH) variaram de 1 nm a 12 nm , dependendo dos parâmetros de fabricação. Variando o pH de cada solução era possível maximizar o crescimento ou até impedí-lo completamente.

Ladam, Schaad et al. [56] mostraram que a carga superficial de cada camada do sistema PSS-PAH tem o mesmo valor, somente trocando de sinal. Eles dividiram um filme automontado em três regiões: uma interface de 6 bicamadas com o substrato, onde a interação com o substrato interfere na formação do filme, a matriz de bicamadas que cresce sem interação externa e as camadas superficiais de algumas bicamadas que estão em contato com a solução.

Além da divisão do filme automontado nessas três regiões, é importante entender a estrutura das bicamadas, especialmente a interpenetração dos poliíons. Ramsden, Lvov et al. [57] não conseguiram distinguir as camadas por técnicas de raios-X, mas concluíram pela birefringência do filme que as cadeias e os novelos se alinham perpendicularmente ao filme. Baur et al. [58] investigaram bicamadas de um polímero luminescente (PPV) e de um polímero condutor (PPP) produzidos pela automontagem. Comparando a absorção na região do ultravioleta-visível (UV/VIS) da estrutura de bicamadas e de uma estrutura com um material não condutor com espaçador entre as camadas, eles conseguiram estimar a interpenetração das camadas em valores entre 2,7 nm e 3,2 nm no caso dos polímeros acima. Isso equivale à ordem de grandeza da espessura das camadas em geral, indicando que ocorre forte interpenetração entre as camadas.

Uma outra particularidade é a presença de espécies iônicas dentro das camadas do filme automontado. Eles podem ter origem nos contraíons dos poliíons ou dos íons adicionados na solução para melhorar o processo de crescimento. Esses íons podem afetar por exemplo, as propriedades elétricas do filme. Durstock e Rubner [59] observaram que filmes automontados exibem uma larga dispersão dielétrica na presença de umidade e em temperaturas elevadas. Eles atribuíram isso à presença de pequenos íons no filme. A concentração e mobilidade iônica dos filmes variou muito com os poliíons empregados, demonstrando uma conexão entre a estrutura e a presença de íons. Porém, existe uma publicação de Nabok et al. [60] que nega a presença de íons móveis em filmes automontados PAA/PSS.

A investigação do crescimento de filmes de polieletrólitos automontados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é rara, o que se deve prova-

velmente à facilidade de produzir filmes transparentes que podem ser investigados por métodos espectroscópicos. O crescimento do filme determinado pelo aumento da absorção de luz [44; 48; 49; 55] geralmente tem um comportamento linear em função do número de bicamadas. O crescimento também pode ser medido pela absorção de raios-X [57] ou pelo MEV [53].

Investigações por microscopia de forą atômica (AFM) mostram que a superfície é bem menos uniforme do que as investigações espectroscópicos sugerem. Ho e Friend [61] investigaram filmes com 20 bicamadas de PPV/PSS e observaram que a rugosidade aumentou em mais de uma ordem de grandeza (17 nm para 350 nm) quando a força iônica da solução foi aumentada. Ram, Salerno et al. [47] investigaram filmes de PSS/PANi. A superfície era coberta uniformemente por partículas de PANi de um tamanho de aproximadamente 100 nm. A rugosidade do filme PSS/PANi aumentou de 14 nm a 25 nm durante o crescimento de 25 bicamadas.

Souza et al. [62] investigaram a dependência do tamanho de agregados de POMA em filmes LBL e mostraram que o diâmetro desses aumentou de 14 nm para 60 nm aumentando a concentração da POMA em solução de 0,03 g/l para 0,6 g/l. A formação dos agregados foi também encontrada na solução da POMA, sendo que esses agregados eram maiores do que os encontrados no filme. A formação dos agregados foi explicado por uma interação maior entre as cadeias do polímero para altas concentrações.

O filme de PSS e do polímero luminescente PPV que Lowman e Buratto [63] investigaram apresenta um crescimento de aglomerados de aproximadamente 100 nm que puderam ser identificados com a ajuda de um microscópio de varredura ótico de campo próximo (SNOM) como sendo o polímero luminescente. A rugosidade do filme fica aproximadamente constante durante o crescimento em 4 nm. Os resultados apontam para um crescimento de aglomerados localizados dentro de um filme uniforme. A natureza desses aglomerados não foi investigada, mas podem ser partículas já existentes na solução.

Sobre as camadas dos poliánions em filmes de polímeros condutores LBL existem poucas investigações. Estes muitas vezes não apresentam uma agregação por pontes de hidrogênio como no caso da PANi [45] mas somente

pela atração eletrostática [43]. Li et al. [64] investigaram a deposição de partículas coloidais sintetizadas de PANi e PAA de 50 nm a 120 nm de diâmetro. Eles conseguiram crescer filmes LBL dessas partículas não por um processo de imersão mas por spin-coating. O poliánion PAA presente nas partículas formou uma camada fina na periferia dos mesmos, o que fez com que as nanopartículas tinham um caráter aniônico. A causa disso eles tinham que usar um outro policátion para formar os filmes LBL. Na imagem de AFM a camada do policátion não era detectável e eles concluíram que essa seria então uma fina camada homogênea entre as partículas coloidais de PANi.

2.3 Dopagem dos filmes

A estrutura mais simples é a do poliacetileno $(CH)_n$ (figura 1.1), constituído de uma cadeia de carbono com ligações simples e duplas alternadas, como mostrado na figura 2.5.

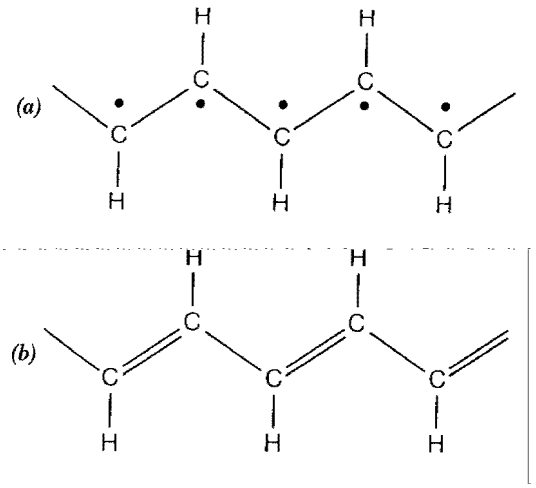


Figura 2.5: Dimerização do PA: (a)adição de um eletron π a cada átomo de carbono, (b) cadeia de PA dimerizada [65]

Cada carbono com hibridização sp^2 é ligado ao hidrogênio e aos seus dois carbonos vizinhos por ligações σ e tem um elétron π deslocalizado. A estrutura de banda resultante deste arranjo deveria fornecer um material com comportamento metálico. Sistemas unidimensionais entretanto, são instáveis com relação à distorção de Peierls, o que leva a alternância entre ligações carbono-carbono de tamanhos diferentes, como mostrado na figura 2.5 (b), mesmo que a cadeia seja infinita.

O resultado da distorção é a abertura de um gap, separando a borda superior da banda de valência ou o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e a borda inferior da banda de condução ou o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO). Com um elétron π (condução) por célula unitária, somente estados em baixo do novo gap são ocupados. Um material com uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia é um semicondutor.

A polianilina, material a ser estudado no decorrer deste trabalho, representa um caso um pouco mais complicado do que o poliacetileno, porque a dimerização não acontece somente pela alternância no tamanho das ligações mas também pela torsão dos anéis benzênicos. Isso aumenta o número de graus de liberdade e o tratamento teórico torna-se mais complicado, mas a argumentação de Peierls permanece válida. A estrutura torcionada no estado fundamental da polianilina é representado na figura 2.6.

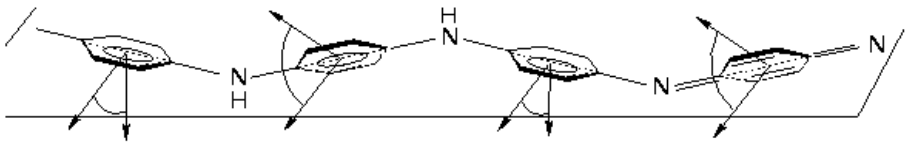


Figura 2.6: Dimerização pela torsão dos aneis benzênicos da PANi

Valores experimentais para o gap são de $E_G \approx 1{,}4$ eV para poliacetileno [21] e de $E_G \approx 3{,}6$ eV para polianilina [22]. Como esses valores são bem maiores do que a energia térmica (0,026 eV a 300 K), poucos elétrons da banda de valência são transferidos por ativação térmica para a banda de condução. A mobilidade dos portadores também é baixa devido à estrutura desordenada do polímero. Esses fatos fazem com que os polímeros conjugados tenham uma condutividade muito baixa (figura 1.2).

A dopagem é um conceito fundamental da tecnologia dos polímeros condutores. O processo foi descoberto por Chiang et al. [1] em 1977, quando eles trataram trans-poliacetileno com um agente oxidante, o iodo, e observaram um aumento da condutividade de $\sigma \approx 10^{-5}$ S cm^{-1} para $\sigma \approx 10^{3}$ S cm^{-1}. O processo foi denominado dopagem em analogia aos semicondutores inorgânicos que também têm sua condutividade alterada pela adição de impurezas. A dopagem dos ICPs pode ser feita por redução ou oxidação da cadeia principal conjugada, resultando em um polímero tipo n ou tipo p. O grau de dopagem pode ser variado continuamente desde a forma isolante do polímero intrínseco até a forma chamada metálica, caracterizada por altos valores de condutividade, podendo alcançar valores de metais, e um coeficiente térmico de resistividade positivo à temperatura ambiente. Ao contrário dos demais ICPs, a polianilina não é dopada por um processo de redução ou oxidação,

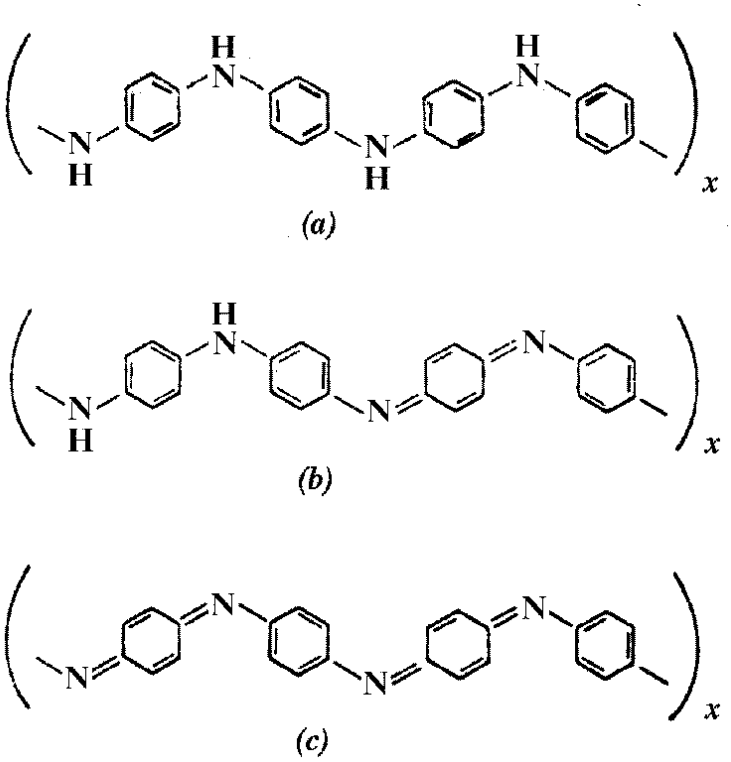


Figura 2.7: As três formas de oxidação da polianilina: (a) PANi-LEB, (b) PANi-EB e (c) PANi-PNB [23]

pois em todos os seus estados de oxidação ela continua um isolante devido ao alto valor do gap.

Os três estados de oxidação mais estudados são [22; 23]:

- a base leucoesmeraldina (PANi-LEB) (figura 2.7 (a)), que é a forma totalmente reduzida, isolante com um gap de 3,8 eV
- a base esmeraldina (PANi-EB) (figura 2.7 (b)), que é a forma 50 % oxidada, tendo as caraterísticas de um semicondutor de baixa condutividade com um gap da ordem de 3,6 eV
- a base pernigranilina (PANi-PNB) (figura 2.7 (c)), que é a forma totalmente oxidada, semicondutora com um gap da ordem de 1,4 - 1,8 eV

O nosso material de partida é a base esmeraldina. O processo de dopagem próprio da PANi-EB é a chamada protonação, ou dopagem por ácido

protônico. Quando a PANi-EB é tratada por exemplo com ácido clorídrico (HCl) 1M aquoso, os sítios imina são protonados, o que resulta no sal hidroclorídrico da esmeraldina (PANi-ES) (figura 2.8). A dopagem por protonação difere da dopagem redox descrita acima pelo fato de que o número dos elétrons associados à cadeia polimérica não é alterado.

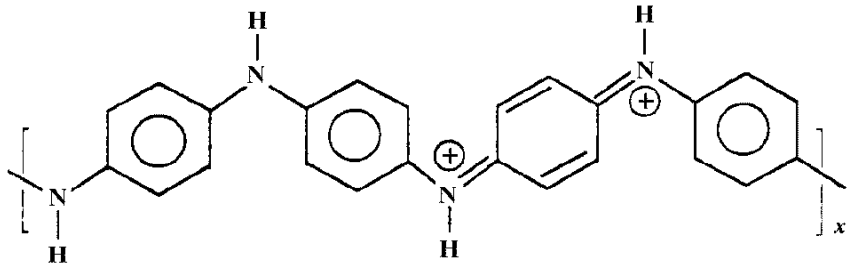


Figura 2.8: Sal hidroclorídico da esmeraldina (PANi-ES) [66]

Dopando PANi-EB com 1M HCl, a condutividade aumenta 9 a 10 ordens de grandeza (de 10^{-10} Scm^{-1} à 1-5 Scm^{-1} [12], como mostrado na figura 1.2), aumento este acompanhado por uma mudança da cor do filme de uma tonalidade violeta escura para um verde-azulado com brilho metálico. Valores de condutividade intermediários são facilmente alcançados variando-se o pH da solução ácida empregada e o tempo de exposição ao agente dopante (figura 2.9). A protonação é totalmente reversível: tratando o filme com uma base aquosa, ele volta para a forma não condutora, retornando a sua coloração violeta inicial. O processo pode ser repetido várias vezes sem comprometer a estrutura do polímero, como foi mostrado, por exemplo por Angelopoulos et al. [33], pela semelhança dos espectros de infravermelho, que comprovam a semelhança da estrutura vibracional da cadeia molecular antes e depois do processo dopagem-desdopagem.

Com a descoberta do processo de dopagem por protonação, surgiu um grande interesse científico pela polianilina, especialmente pelo mecanismo de condução e pela origem da transição metal-isolante (MIT). O processo de protonação é diferente da dopagem substitucional em semicondutores inorgânicos. A estrutura unidimensional do polímero é menos rígida do que um arranjo cristalino tridimensional e a presença de íons na matriz polimérica

causa um rearranjo local da cadeia próximo ao íon. No poliacetileno (figura 1.1) por exemplo, a introdução de um átomo de iodo encurta ou aumenta localmente o tamanho das ligações entre os átomos de carbono. Esse rearranjo se extende por vários unidades repetitivas.

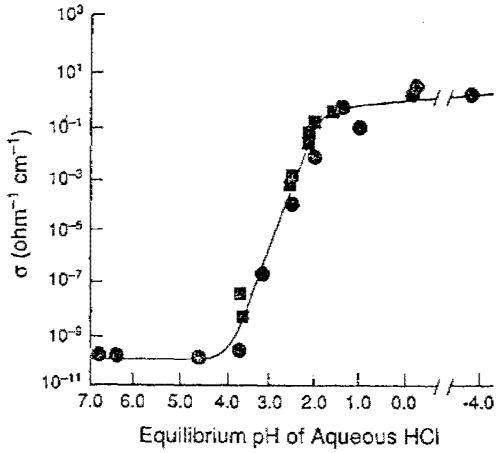
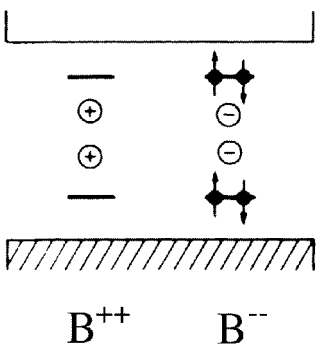


Figura 2.9: Condutividade da PANi em função do pH [12]

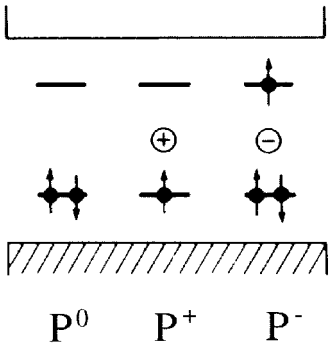
Na polianilina protonada os prótons se ligam aos sítios imina e a neutralidade é assegurada pelos ânions. (figura 2.8). A presença dos cátions induz um rearranjo mais complicado envolvendo o tamanho das ligações e os ângulos de torsão dos anéis benzênicos. Essas deformações da cadeia nada mais são do que defeitos localizados. Na representação de bandas do polímero, eles vão gerar estados dentro da gap eletrônico. Geralmente, os defeitos são classificados pelo número de cargas e de spins associados ao rearranjo da cadeia polimérica.

A estrutura de dicátions, semelhante à mostrada na figura 2.8 por exemplo, é chamada de bipólaron. Na representação de estrutura de bandas o bipólaron forma dois estados que são simétricos em relação ao meio do gap (figura 2.10(a)). Os níveis energéticos são vazios no caso do bipólaron carregado positivamente (B^{++}), como no caso da polianilina dopada, e totalmente ocupados no caso do bipólaron carregado negativamente (B^{--}). Em ambos os casos o defeito não tem spin e o material é diamagnético. O bipólaron neutro não existe.

Uma outra possibilidade de rearranjo da cadeia da PANi é apresentada na figura 2.11, onde os estados de oxidação de cada anel ficam iguais por uma reação redox "interna". O estado chama-se pólaron e os níveis energéticos associados estão representados na figura 2.10(b). O pólaron também forma dois estados energéticos simétricos em relação ao meio do gap.



(a) Níveis energéticos do bipólaron [65]



(b) Níveis energéticos do pólaron [65]

Figura 2.10: Níveis energéticos de defeitos no gap da PANi

O pólaron pode existir num estado neutro (P^0), carregado positivamente (P^+) ou negativamente (P^-). O P^+ e P^- carregam um spin e resultam num defeito paramagnético, enquanto o P^0 é diamagnético.

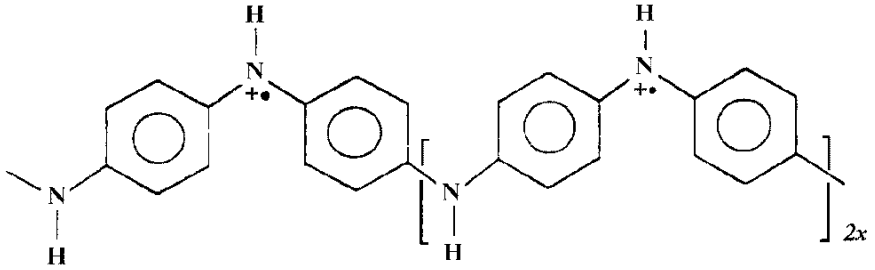


Figura 2.11: Estrutura da PANi-ES polarônica [66]

Com baixo grau de protonação, defeitos localizados do tipo B^{++} e P^+ são formados e nos dois casos elétrons da banda de valência são ativados para o nível mais baixo do defeito. Os buracos resultantes na banda de valência

são responsáveis pela condução elétrica. Os próprios defeitos também têm mobilidade e podem transportar carga [23]. No PA, os defeitos tem uma massa de 1 a 6 vezes a do elétron e são bastante móveis. Na PANi, onde a torsão dos aneis benzênicos faz parte do rearranjo induzido pelos cátions, a massa dos defeitos é bem mais alta ($M_P \approx 56\ m_e$ [67]) e eles podem ser desprezados no processo de condução.

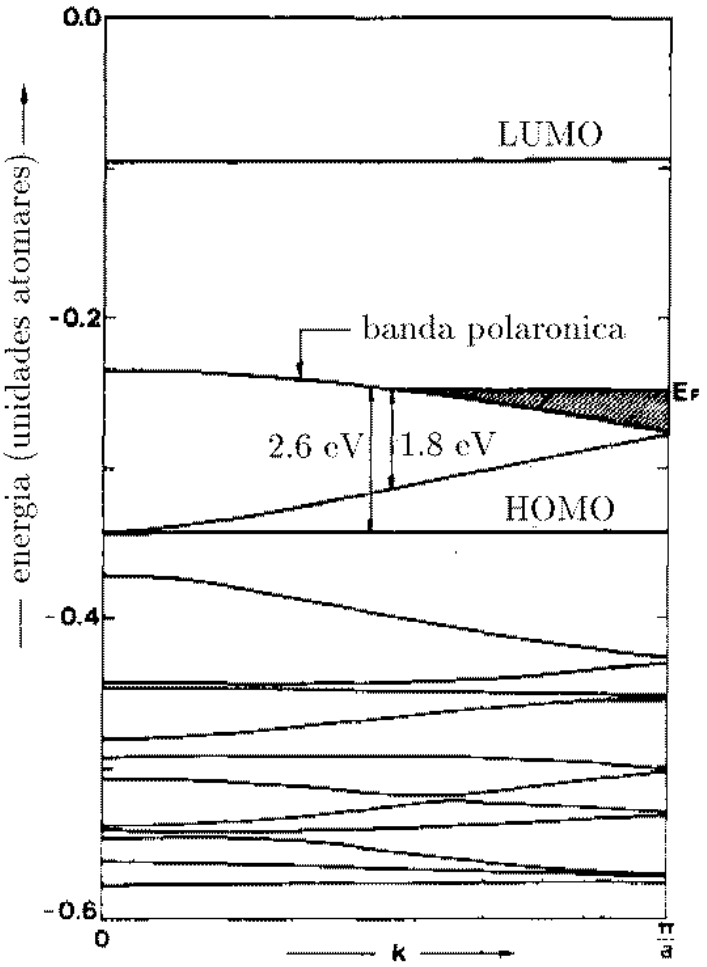


Figura 2.12: Estrutura de banda da rede polarônica [66]

A mudança de cor também é causada por esses defeitos. A energia do gap é na faixa do ultravioleta ao visível. Introduzindo os defeitos, o material começa a absorver luz com energia intermediária entre a banda de valência

e os níveis dos defeitos.

MacDiarmid et al. [68] mostraram que PANi-EB fracamente dopada já apresenta paramagnetismo e que a susceptibilidade magnética tipo Pauli aumenta linearmente com o grau de protonação, o que mostra que o processo de dopagem acontece basicamente pela formação de pólarons. No caso simplificado de uma cadeia linear totalmente protonada, os pólarons formam uma rede polarônica [12; 66; 68; 69], com um pólaron por célula unitária. Os estados antes localizados formam uma banda polarônica dentro do gap. Com um spin por célula unitária no caso do P^+, a banda polarônica é meia ocupada com o nível de Fermi separando os estados ocupados e não ocupados, o que representa um estado metálico (figura 2.12).

Uma rede de bipólarons apresentaria uma banda bipolarônica totalmente vazia (B^{++}) ou ocupada (B^{--}) e o material seria então um semicondutor.

Alias, esse modelo é controvertido ([65] e referências contidas). Um argumento contra o modelo é o fato de que o gap de Peierls somente existe quando a perturbação da rede é comensurável com a própria. Quando ela é incomensurável, o que poderia ser o caso na presença de uma alta densidade de defeitos, o próprio estado fundamental da cadeia conjugada já é condutor.

Como foi destacado antes, o cátion (H^+) é o principal agente de dopagem e o ânion serve para manter a neutralidade do sistema. Entretanto, a PANi dopada com ácidos funcionalizados como o DBSA e o CSA geralmente apresentam uma condutividade bem maior do que PANi-ES (PANi-ES $\sigma \approx 20$ S/cm e PANi-CSA $\sigma \approx 120$ S/cm [70]) e mantém a condutividade alta até temperaturas mais baixas (até T $\approx$ 50 K para PANi-CSA e T $\approx$ 150-200 K para PANi-ES [70]). Além disso, o uso de solventes como *m*-cresol e tolueno também melhoram as propriedades "metálicas" da dopagem. Isso é geralmente atribuído a uma alteração das propriedades estruturais do polímero induzida pelos agentes dopantes e pelos solventes. Por exemplo, filmes de PANi dopada com CSA em solução de *m*-cresol tem um grau de cristalinidade de $X_C \approx 50$ % [2], enquanto em filme de PANi-ES feito por casting $X_C < 10$ % [33]. As vezes, esse efeito é chamado de "dopagem secundária".

O processo de protonação por HCl é o mais estudado devido à eficiência e facilidade de preparação. Os pequenos íons desse ácido penetram na matriz

polimérica facilmente e até a dopagem total de filmes grossos é completada em minutos. Sobre a taxa de difusão de ácidos aquosos em PANi-EB pouco foi publicado: Huang et al. [71] mediram valores da taxa de permeação de aproximadamente 10^{-2} mm/min para HCl sendo que o valor dependia da concentração do ácido.

dopante	solvente	σ (T=300 K) (S/cm)	propriedades marcantes
CSA	clorofórmio, *m*-cresol	100-400	alta condutividade até baixas temperaturas, boa processibilidade
DBSA	*m*-cresol, xileno, tolueno, clorofórmio	100-250	alta condutividade, blendas com outros polímeros, solubilidade
ácidos fosfônicos	NMP	0.5 - 1 (T=450 K)	estabilidade térmica
poliestireno sulfonado (PSS)	NMP, THF	10^{-4}-10^{-8}	condutividade e solubilidade depende do grau de solfonação

Tabela 2.2: Propriedades da PANi dopada com vários ácidos. As referências são: CSA [34; 70; 73], DBSA [34], ácidos fosfônicos [36] e PSS [74; 75]

Um problema para a aplicação comercial da PANi-EB é a rápida perda da condutividade no meio ambiente e em temperaturas elevadas. Liu et al. [72] fizeram uma extensa caracterização do processo de degradação de PANi dopada com vários ácidos. A condutividade decai três ordens de grandeza quando PANi dopada com ácido perclórico ($HClO_4$) é exposta a um ambiente úmido e à radiação ultravioleta durante 50 horas. A redução de dopagem também pôde ser comprovada por espectroscopia de fotoelétrons por raios X

(XPS): a razão entre o sinal dos fotoelétrons dos níveis do caroço do cloro e do nitrogênio diminuiram de 0,5 para 0,05. A 100^o C a condutividade da PANi-ES decai três ordens de grandeza em algumas horas [36]. A degradação é geralmente atríbuida à evaporação da água e do dopante e à oxidação da cadeia polimérica pelo oxigênio do meio.

Para ácidos orgânicos de tamanho grande, a dopagem por via aquosa é muitas vezes inviável por causa da baixa permeação das grandes moléculas na matriz polimérica. Por exemplo, filmes preparados por imersão em uma solução aquosa de ácido sulfosalicílico apresentam dopagem completa na superfície e somente 2 % no interior do filme [72]. Para contornar o problema e evitar a presença de água a dopagem muitas vezes já é feita diretamente na solução da PANi, antes da fabricação do filme. O grau de dopagem pode ser variado pela quantia de dopante adicionado à solução e o filme é preparado pela técnica adequada já na forma dopada. Como dito na seção anterior, os ácidos orgânicos podem ser funcionalizados para induzir solubilidade, maior estabilidade térmica e outras propriedades. Na tabela 2.2 são citados alguns dopantes com os valores típicos de condutividade da PANi à temperatura ambiente.

2.4 Propriedades elétricas e mecanismos de condução

Nesta seção serão discutidos modelos de condução para a PANi dopada. Primeiro será dado uma visão geral do comportamento da condutividade σ da PANi dopada com HCl e com CSA em função da temperatura. Posteriormente, dois mecanismos de transporte serão introduzidos, o primeiro baseando-se na condução em um meio amorfo, que é geralmente válido para baixas temperaturas, e segundo, o modelo de "ilhas metálicas" que leva em conta a morfologia distinta da PANi dopada em relação à substâncias totalmente amorfas.

O conhecimento do mecanismo de condução elétrica em polímeros condutores e na PANi em particular é importante tanto para o desenvolvimento da tecnologia dos polímeros condutores como para a pesquisa teórica. A estrutura do polímero é basicamente unidimensional, no sentido de que os estados eletrônicos são localizados ao longo da cadeia e decaem rapidamente na direção perpendicular, o que difere substancialmente dos metais cristalinos, onde os elétrons de condução estão tridimensionalmente deslocalizados.

O mecanismo de condução poderia então ser dividido entre uma condução ao longo da cadeia e um mecanismo de condução entre as cadeias. A condução ao longo da cadeia é estudada com mais frequência devido à facilidade de modelar estruturas de bandas unidimensionais, sendo que um modelo frequentemente empregado na PANi dopada é a de condução em uma banda polarônica. A condução entre as cadeias pode acontecer por ativação térmica ou por um processo de tunelamento [76; 77] no polímero intrínseco ou pouco dopado. Na forma "metálica", a densidade de defeitos (dopantes) é alta e a condução não mais acontece por um processo local entre dois estados localizados mas por uma interação coletiva dos defeitos.

A desordem estrutural do polímero (filmes de PANi produzidos por "casting" geralmente tem um grau de cristalinidade modesto de $X_C < 10 - 15$ % [2; 12; 78]) é um outro fator importante para o processo. A condução elétrica em meios desordenados já foi amplamente investigada nos semicondutores inorgânicos amorfos sendo que os conceitos desenvolvidos foram empregados

para explicar a condução em polímeros conjugados. Entretanto, a estrutura do polímero difere substancialmente de um semicondutor amorfo: o polímero é ordenado em cadeias e estas, muitas vezes formam estruturas fibrilares. O processo de dopagem também é diferente e acontece pelo aparecimento de pólarons e bipólarons.

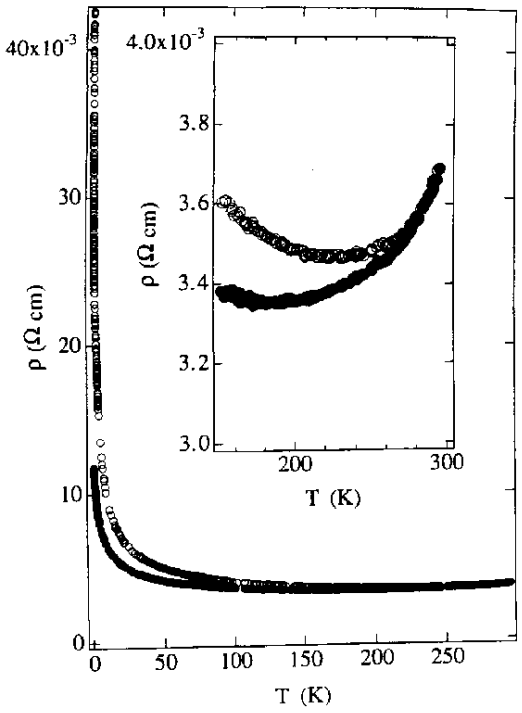


Figura 2.13: A resistividade de duas amostras de PANi-CSA fabricadas a partir de uma solução em m-cresol de 2 % p/v (círculos em branco) e de 4 % p/v (círculos pretos) [70]

A figura 2.13 mostra o comportamento da resistividade da PANi-CSA em relação à temperatura. Ela apresenta dois regimes de condução distintos: para temperaturas acima de uma temperatura crítica $T_C \approx 200K$, o coeficiente térmico de resistividade é positivo (o da condutividade negativo), o que caracteriza o estado "metálico" (figura 2.13). Abaixo de T_C, o coeficiente é negativo o que aponta para um processo de ativação térmica. A figura 2.14 mostra a condutividade da PANi-CSA e da PANi dopada com HCl (PANi-HCl) em função da temperatura. Para PANi-HCl, a curva apresenta um

comportamento com coeficiente negativo em toda a faixa de temperatura de trabalho, limitada pela degradação do material para temperaturas mais altas [70]. Em comparação à PANi-HCl a PANi-CSA tem uma condutividade quase constante até temperaturas de 50 K.

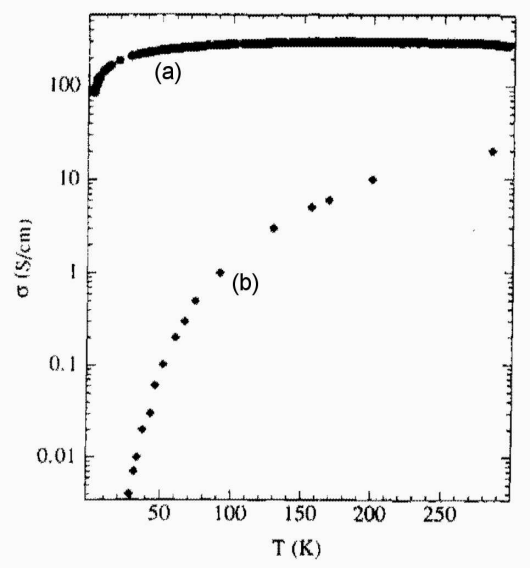


Figura 2.14: Condutividade de PANi-CSA (a) e PANi-HCl (b) em função da temperatura [70]

A magnitude e o comportamento da condutividade dependem do ânion do ácido dopante , sendo observado que diferentes ácidos protônicos, especialmente os orgânicos, induzem uma mudança estrutural no filme, o que mostra a importância de se considerar a estrutura do polímero.

PANi altamente dopada tem uma densidade de estados finitos no nível de Fermi E_F ([2] e referências contidas). A densidade depende do dopante e do processo de fabricação do filme, mas mesmo tendo uma densidade finita de elétrons de condução em E_F, os portadores podem ser localizados na matriz e assim somente podem participar do processo de condução por um processo de pulo, o "hopping". A causa mais estudada da localização é a desordem estrutural do polímero. Segundo Mott e Davies [79], a condução por "hopping" ("variable range hopping" - VRH) em função da temperatura

é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot exp\left(-\left[\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{d+1}}\right) \tag{2.1}$$

onde d é a dimensionalidade da condução. O VRH descreve satisfatoriamente a condução em polímeros fracamente dopados e em polímeros fortemente dopados para baixas temperaturas. Geralmente a PANi-HCl apresenta uma dependência $\log \sigma \approx T^{-\frac{1}{2}}$ [78; 80; 81; 82; 83], o que sugere uma condução unidimensional. Entretanto, é difícil explicar o aumento de dez ordens de grandeza da condutividade na dopagem por modelos unidimensionais. PANi dopada com CSA muitas vezes demonstra uma dependência $\log \sigma \approx T^{-\frac{1}{4}}$ [70; 84; 85], uma condução tridimensional. Wang et al. [81] também mediram um efeito termoelétrico proporcional á temperatura, que sugere um comportamento metálico tridimensional. Eles sugeriram uma estrutura onde várias cadeias são acopladas paralelamente e formam maços ("bundles"), onde os elétrons são tridimensionalmente deslocalizados. Esses aglomerados teriam uma condutividade muito maior do que a matriz amorfa e por isso foram chamados de ilhas metálicas, como mostra esquematicamente na figura 2.15.

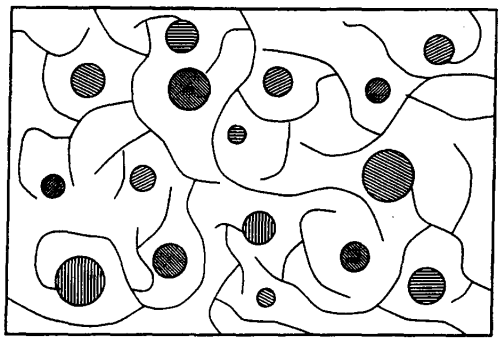


Figura 2.15: Modelo de ilhas metálicas em uma matriz amorfa [86]

Para baixas temperaturas, a condução é limitada pelo "hopping" entre os estados localizados na matriz amorfa e aumentando a temperatura, a interação eletrônica entre as ilhas gera uma movimentação coletiva dos portadores. O modelo das ilhas metálicas é empregado com sucesso na modelagem da

condução DC, da corrente alternada (AC) [87; 88] até a frequência do infravermelho distante [86; 89].

Resumindo, a condução elétrica da PANi pode ser dividida em uma região "semicondutora", caracterizada por um aumento da resistividade para temperaturas menores, e uma região "metálica", onde o coeficiente térmico é positivo. Para baixas temperaturas ou baixa dopagem, modelos de condução provenientes dos semicondutores amorfos podem ser usados. O modelo mais amplo das "ilhas metálicas" consegue explicar a condução também para frequências altas e pode ser comprovada por microscopia de tunelamento [90] (vide seção 2.6). Porém não existe uma equação "universal" para esse fenômeno e a modelagem tem que ser feita de acordo com os parâmetros de interesse (estado de dopagem, molécula de dopagem, estrutura morfológica, frequência, temperatura, etc...).

2.5 Junções entre polímeros condutores e metais, semicondutores e outros polímeros condutores

Quando dois materiais com estruturas eletrônicas diferentes são colocados em contato físico, as propriedades elétricas ou até óticas do dispositivo formado dependem da estrutura eletrônica da região da interface, a junção. O comportamento de junções em semicondutores inorgânicos é bastante conhecido. Para que os portadores, elétrons e buracos, possam atravessar de um material para o outro, eles geralmente têm que atravessar uma barreira energética qV_{bi}, que é formada devido à diferença entre os valores de função trabalho ϕ dos materiais em contato físico. Os portadores migram para a região da interface para restaurar o equilíbrio termodinâmico (nivelamento dos níveis de Fermi), o que resulta em um encurvamento das bandas de condução e valência. A largura dessa região depende do número de cargas na região da interface, que por sua vez é uma função da densidade de portadores dos materiais. Quando a barreira é muito maior do que a energia térmica (kT = 0,025 eV), a injeção de portadores depende da diferença de voltagem aplicada, que aumenta ou diminui a barreira, e o contato tem propriedades retificadores, ou seja, os portadores atravessam a barreira em uma direção preferencial.

Como o estudo dos ICPs é uma área relativamente nova, o comportamento dos dispositivos poliméricos vem sendo explicado com base nos modelos obtidos para os semicondutores inorgânicos. Embora descrições quantitativas venham sendo obtidas pelo ajuste de parâmetros de equação, estes estudos muitas vezes não levam em conta as propriedades distintas do polímero, como a condução quasi unidimensional ou a estrutura morfológica como as ilhas metálicas.

Nessa seção falaremos primeiro das junções mais comuns para semicondutores inorgânicos para que depois possamos avaliar os resultados obtidos para os ICPs com base nesses modelos. As junções a serem consideradas são:

- a junção *p*-*n* entre um semicondutor dopado tipo p e tipo n (figura 2.16)

- a junção Schottky através de emissão térmica (figura 2.19)
- a junção de tunelamento entre um semicondutor e um metal ou através de uma barreira isolante (figura 2.21)
- o contato ôhmico
- a junção entre um metal e um isolante

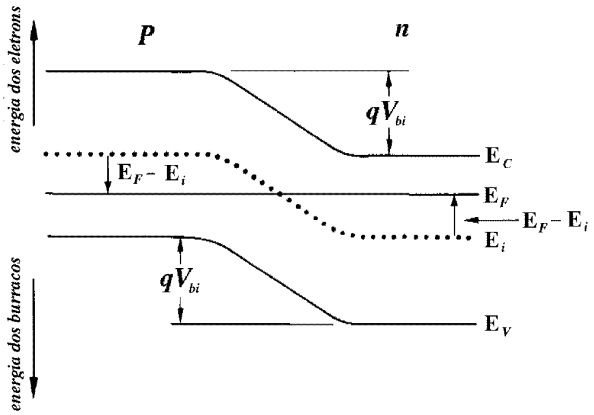


Figura 2.16: Junção *p*-*n* [91]

Para entender o comportamento de uma junção é importante conhecer a posição dos níveis energéticos. Assim os valores da função trabalho ϕ, o gap E_G e a energia de ionização E_I ou a afinidade eletrônica χ entre a polianilina não dopada e outros materiais, os níveis eletrônicos dos defeitos na PANi fracamente dopada e, no caso da PANi altamente dopada ("metálica"), a função trabalho. As publicações dedicadas a esse aspecto se dividem em investigações teóricas da estrutura de banda e experimentos à base de medições espectroscópicas de absorção de luz visível para a determinação da energia do gap e do nível dos defeitos, de emissão de fotoelétrons por radiação ultravioleta (UPS) para a determinação da energia de ionização e medições elétricas de junções entre PANi e metais e outros polímeros condutores. Ainda existem divergências entre medidas experimentais e os cálculos teóricos, que são parcialmente devidos aos métodos teóricos empregados. A maioria dos cálculos

de estrutura de banda dos IPCs subestima o valor do gap. Um outro problema é a dificuldade experimental de se obter valores exatos da estrutura de banda:

- As amostras do mesmo polímero podem ter uma morfologia (tamanho das cadeias, cristalinidade, estado de oxidação, etc...) diferente devido à síntese e ao processo de fabricação de filmes.
- É difícil preparar polímeros com superfícies totalmente "limpas" para a investigação com técnicas de superfície como o UPS por exemplo, os filmes geralmente têm a superfície oxidada pelo oxigênio do ambiente.
- A presença de solventes ou de água na matriz do filme polimérico pode alterar as propriedades eletrônicas.
- O processo de deposição de contatos metlicos no polímero é normalmente feito por evaporação térmica, o que pode degradar o material pela transferência de calor e os metais podem reagir quimicamente com as cadeias, o que muitas vezes gera uma camada isolante ou pelo menos de caráter diferente da matriz.

Após apresentarmos detalhadamente as junções em semicondutores, mostraremos valores normalmente adotados para os valores dos níveis energéticos e os trabalhos mais importantes que tratam a PANi em vários graus de dopagem utilizados em junções com metais e polímeros conjugados.

2.5.1 Junção tipo p-n

A junção *p-n* aparece, quando um semicondutor tipo p e tipo n são postos em contato físico. O nível de Fermi E_F do material tipo n se encontra perto da banda de condução e do nível dos doadores. No material tipo p, E_F fica perto da banda de valência e do nível dos aceitadores. A barreira formada na junção do material p e n é: $qV_{bi} = \phi_n - \phi_p$ (figura 2.16), onde ϕ é a função trabalho do semicondutor. Existem dois mecanismos de condução dos portadores:

- Um movimento de deriva ("drift") dos elétrons do lado p para o lado n ($J_{n|deriva}$) e dos buracos do lado n para o lado p ($J_{p|deriva}$) induzido pelo campo elétrico local E, que surge com a curvatura das bandas ($E = -dV/dx$).

- Uma difusão dos elétrons do lado n para o lado p ($J_{n|difusao}$) e de buracos do lado p para o lado n ($J_{p|difusao}$) devido ao gradiente de concentração dos portadores.

No equilíbrio térmodinâmico, a corrente total é zero, ou $J_{n|deriva} = -J_{n|difusao}$ e $J_{p|deriva} = -J_{p|difusao}$ (figura 2.17).

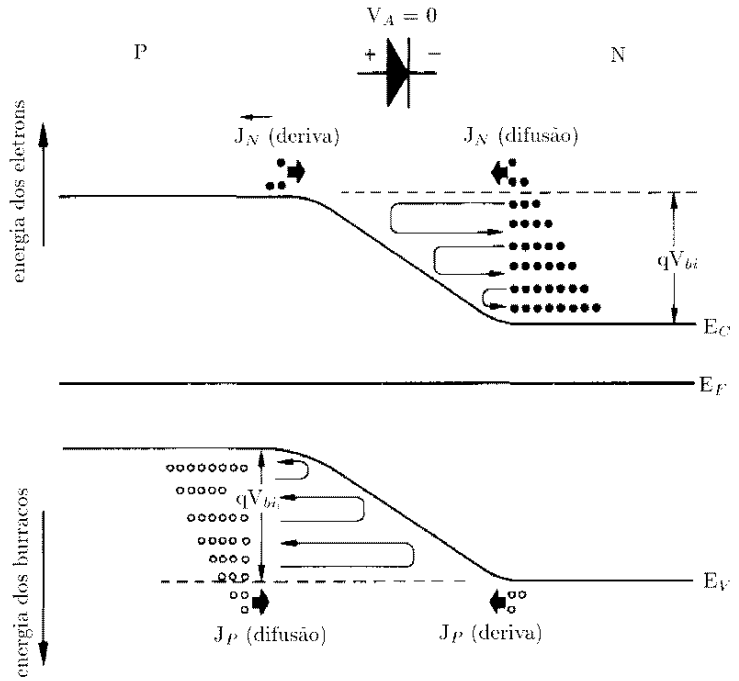


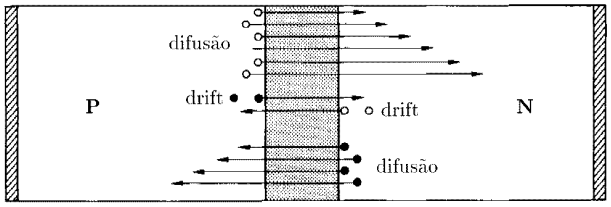
Figura 2.17: Equilíbrio térmico, fluxo de portadores [91]

Quando uma voltagem negativa V_F é aplicada ao lado n em relação no lado p (situação de voltagem direta), a barreira é diminuída para $q(V_{bi} - V_F)$, o que aumenta a difusão de elétrons para o lado p e de buracos para o lado n (figura 2.18(a)).

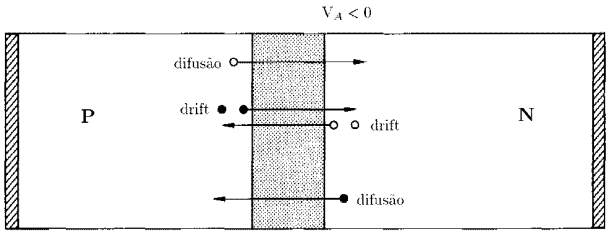
Uma voltagem positiva V_R aumenta a barreira para $q(V_{bi} + V_R)$ (situação de voltagem reversa), o que diminui a difusão de elétrons para o lado p e de buracos para o lado n (figura 2.18(b)). O fluxo pela deriva dos portadores minoritários, que são os elétrons no lado p e de buracos no lado n, depende somente da geração térmica, que é pequena a temperatura ambiente. A relação entre a corrente J e a voltagem aplicada V para o diodo p-n ideal é dada por:

$$J = J_S(e^{qV/kT} - 1)$$

onde J_S é a corrente de saturação de voltagem reversa ($V \to -\infty$).



(a) Fluxo de portadores no caso da voltagem direta [91]



(b) Fluxo de portadores com voltagem reversa [91]

Figura 2.18: Junção de um diodo pn

A largura da barreira W no caso de uma junção abrupta é:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q}\left[\frac{N_A + N_D}{N_A N_D}\right] V_{bi}} \tag{2.2}$$

onde ϵ_s é a permissividade dielétrica do semicondutor, N_A o número de buracos e N_D o número de elétrons de condução. Quando por exemplo $N_A >> N_D$, a largura é proporcional à raiz quadrada da concentração de portadores do lado menos dopado, $\sqrt{N_D}$.

2.5.2 Junção tipo Schottky

Uma junção tipo Schottky é formada quando um semicondutor dopado e um metal entram em contato físico. O diagrama de bandas é apresentado na figura 2.19 para um contato entre um metal e um semicondutor tipo n. A

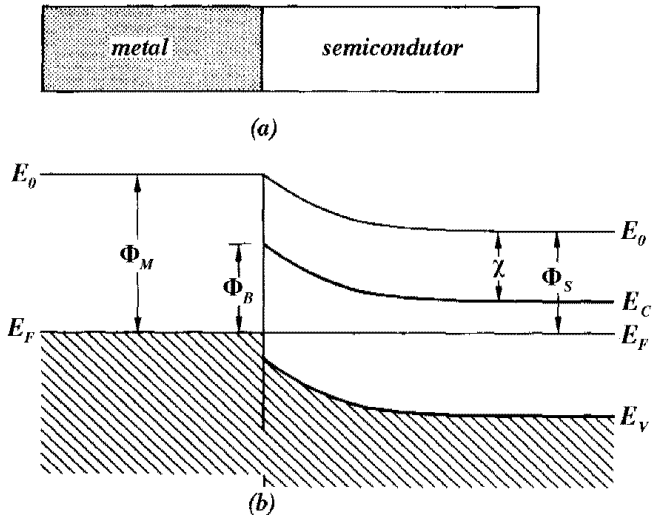


Figura 2.19: Junção tipo Schottky: (a) junção física, (b) diagrama de bandas [91]

curvatura da banda acontece pelo nivelamento do nível de Fermi, formando uma barreira $\phi_{Bn} = \phi_m - \chi$, onde χ é a afinidade eletrônica do semicondutor. No caso de um semicondutor tipo n, elétrons do metal e elétrons do semicondutor atravessam a barreira por ativação térmica (processo de emissão termiônica).

No equilíbrio termodinâmico, o fluxo de elétrons do metal para o semicondutor $J_{m\to S}$ é igual ao fluxo do semicondutor ao metal $J_{S\to m}$. Quando a voltagem direta V_F é aplicada ao contato (figura 2.20), a barreira para os elétrons do semicondutor é reduzida e o fluxo $J_{S\to m}$ aumenta. No caso da voltagem reversa V_R (figura 2.20), a barreira para a emissão de elétrons do semicondutor para o metal aumenta, diminuindo o fluxo $J_{S\to m}$. Em ambos os casos, a barreira para a emissão de elétrons do metal para o semicondutor permanece inalterada, assim como o fluxo $J_{m\to S}$. A característica corrente-

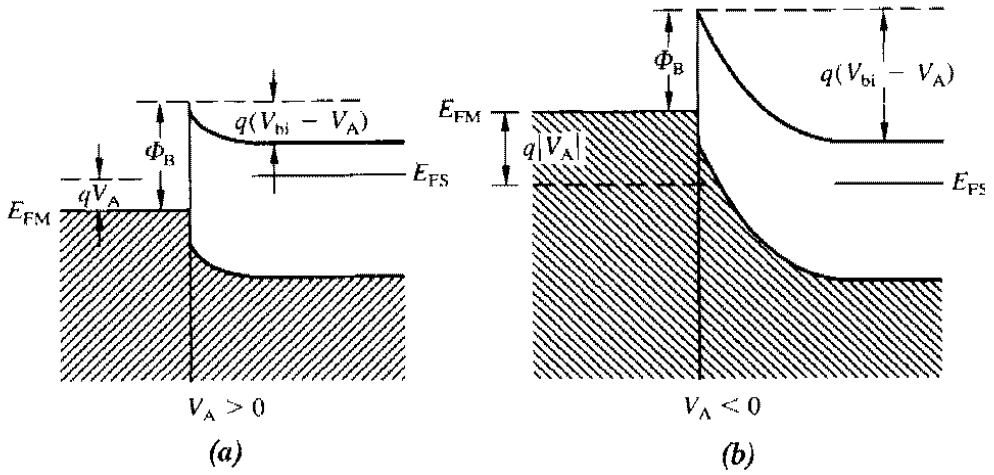


Figura 2.20: Junção Schottky no (a) voltagem direta, (b) voltagem reversa [91]

voltagem de um contato Schottky é dada por:

$$J = J_S(e^{qV/nkT} - 1) \tag{2.3}$$

onde

$$J_S = A^*T^2e^{-q\phi_{Bn}/kT} \tag{2.4}$$

é a corrente de saturação para $V \to -\infty$ e A^* é a constante de Richardson. n é o fator de idealidade da junção Schottky, que leva em conta desvios do comportamento ideal (n=1). A largura da barreira W para uma junção abrupta é similar à junção p-n:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_D}(V_{bi} - V)} \tag{2.5}$$

onde N_D é o número de elétrons de condução (doadores) no semicondutor. Os resultados são também aplicáveis para a junção metal-semicondutor tipo p com a devida mudança dos símbolos.

2.5.3 Junção de tunelamento

Quando a dopagem do semicondutor no contato Schottky é alta, a região da interface é muito estreita e os elétrons podem passar por um processo de

tunelamento ou emissão de campo (figura 2.21). A barreira também pode ter origem em uma camada fina de um isolante.

A corrente é proporcional à probabilidade de tunelamento e para uma barreira triangular é:

$$J = J_0 \cdot exp(-2W\sqrt{2m_n(q\phi_{Bn} - qV)/\hbar^2}) \text{ (emissão Fowler-Nordheimer)}$$

onde W é a largura da barreira e m_n a massa do elétrons de condução. Nesse caso a condução dos portadores através da junção é independente da temperatura.

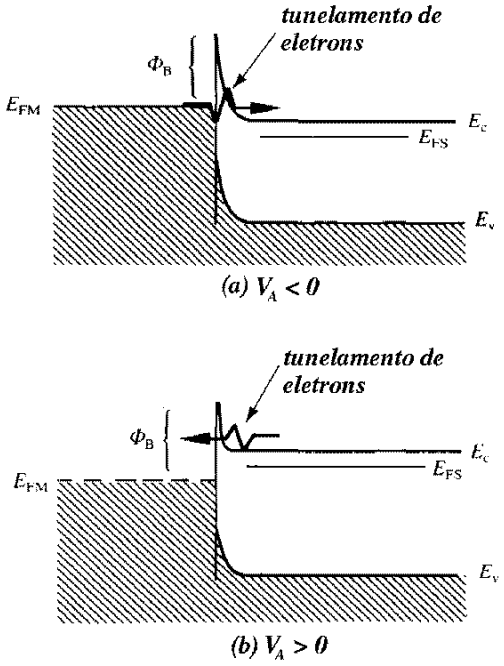


Figura 2.21: Junção de tunelamento: (a) voltagem direta, (b) voltagem reversa [91]

2.5.4 Contato ôhmico

O contato ôhmico é caracterizado por uma relação corrente-voltagem simétrica e linear. Quando a função trabalho do metal ϕ_m é menor do que a afinidade eletrônica χ no caso do semicondutor tipo n, ou maior que o potencial de

ionização I no caso do semicondutor tipo p, a junção não apresenta uma barreira e o contato é ôhmico. Uma medida do contato ôhmico é a resistividade de contato R_C:

$$R_C = \left[\frac{\partial J}{\partial V}\right]^{-1}_{V=0} \tag{2.6}$$

Quando a barreira da junção Schottky é baixa ($\phi_{Bn} << kT$), R_C é baixo e o contato é considerado ôhmico. Quando a barreira da junção de tunelamento é muito estreita, o que é o caso para alta dopagem do semicondutor, R_C é pequeno e o contato também é considerado ôhmico.

2.5.5 Junção entre um metal e um isolante

Os polímeros condutores não dopados geralmente têm uma condutividade muito baixa ($\sigma \approx 10^{-10}$ S/cm) sendo um isolante. Quando o isolante é

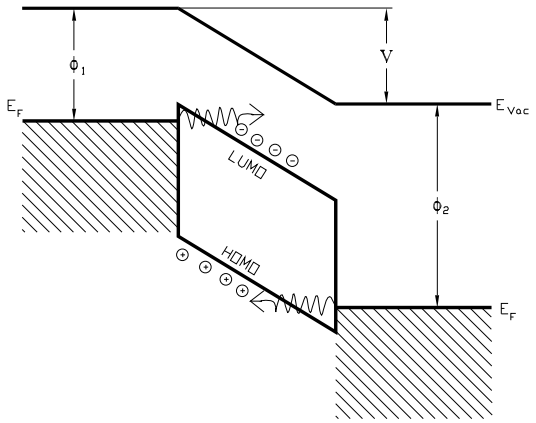


Figura 2.22: Injeção de portadores no isolante

posto em contato com um metal ou semicondutor inorgânico, o nível de vácuo permanece plano e não acontece um nivelamento de E_F, porque não existem portadores livres suficientes no isolante que possam migrar para a interface. A barreira entre um metal com alta função trabalho ϕ_m e o HOMO do isolante é então $I - \phi_m$, enquanto a barreira entre um metal com baixa função trabalho e o LUMO é $\phi_m - \chi$. Quando um potencial é aplicado no isolante, se estabelece um campo elétrico. Uma configuração comum no

uso de polímeros luminescentes é mostrado na figura 2.22, onde no caso da voltagem direta buracos são injetados pelo metal de alta função trabalho e elétrons no lado de baixa função trabalho.

A mobilidade dos buracos em polímeros conjugados é geralmente perto de $10^{-4} cm^2/Vs$, enquanto a dos elétrons de condução é pelo menos duas ordens de grandeza menor [92; 93; 94]. A corrente I_Ω tem um comportamento ôhmico e no caso de condução por buracos é dada por:

$$I_\Omega = q \cdot n_0 \cdot \mu_b \cdot \frac{V}{d} \tag{2.7}$$

onde q é a carga do elétron, n_0 a densidade de cargas no equilíbrio, μ_b a mobilidade dos buracos, d a densidade do polímero e V a voltagem aplicada.

Quando a injeção dos portadores é maior do que a condução no polímero, cargas acumulam na região dos eletrodos. Esse regime se chama condução limitada por acumulação de cargas ("space charge limited", SCL) e se manifesta em um crescimento quadrático da corrente com a voltagem:

$$I_{SCL} = \frac{9}{8} \cdot \epsilon_s \cdot \mu_b \cdot \frac{V^2}{d^3} \tag{2.8}$$

onde ϵ_s é a permissividade do polímero.

A acumulação de cargas é um fenômeno que acontece perto da interface entre o polímero e o eletrodo e é um exemplo de que a propriedade da interface polímero - eletrodo é importante na fabricação de dispositivos poliméricos [95].

2.5.6 Estrutura de bandas da PANi

PANi na forma não dopada geralmente é considerada como um semicondutor/isolante intrínseco, cujo espectro de absorção na área do visível apresenta um largo pico em E $\approx$ 3,6 eV [22], valor da energia do gap. A origem do gap tem uma natureza intrínseca (a transição π - π^* molecular) e extrínseca (a dimerisação e instabilidade de Peierls). A origem do gap largo da PANi é a transição π - π^* da estrutura molecular, enquanto a fração do gap devido à dimerisação e instabilidade de Peierls é menor. Em PA ou PANi-PNB, o gap é originado da instabilidade de Peierls, ele é menor, da ordem de 1-1,4 eV.

Um tratamento detalhado da interação entre estrutura eletrônica e molecular é dada por Salaneck et al. [96].

Os primeiros estudos teóricos [23] subestimaram o gap devido a dificuldade de cálculo dos ângulos de torsão, enquanto os mais recentes [90; 97] estão de acordo com as medidas de absorção ótica [22] e UPS [90], que dão um valor da energia de ionização de $E_I \approx 5$ - 5,5 eV. O nível de Fermi do polímero intrínseco deveria então estar posicionado a $E_F = E_I - \frac{1}{2}E_G \approx$ 3,2 - 3,8 eV em baixo de E_{Vac}.

A PANi desdopada e em geral todos os polímeros condutores não intensionalmente dopados apresentam uma ligeira dopagem tipo p, o que é atribuído a desordem estrutural e a defeitos eletrônicos como ligações não satisfeitas. Misra et al. [98] estimaram a função trabalho da PANi em $\phi_{PANi} \approx$ 4,1 - 4,3 eV (veja 2.5.7). O nível de Fermi fica então mais perto da banda de valência, o que pode ser causado por uma dopagem tipo p.

A PANi fracamente dopada apresenta pólarons positivos P^+, o que pode ser comprovado por exemplo, pelo aumento da suscetibilidade tipo Pauli χ_P [2; 68]. McCall et al. [22] fizeram um estudo dos nveis dos defeitos em PANi por espectroscopia de absorção fotoinduzida. O estado inferior do P^+ encontra-se aproximadamente a 0,75 eV acima da banda de valência (o estado superior do P^+ não se separa da banda de condução [22; 66]). Como cada estado polarônico é ocupado por um elétron, o nível de Fermi encontra-se perto do nível energético do defeitos, aumentando a função trabalho.

Quando a dopagem é aumentada, os níveis polarônicos antes separados formam uma banda. Stafström et al. [23; 66] fizeram um cálculo da "rede polarônica" e obtiveram resultados que são consistentes com as propriedades de absorção da PANi dopada: o nível de Fermi, que separa os estados ocupados dos vazios na banda polarônica, encontra-se $\approx$ 4,1 eV a baixo da banda de condução e a banda tem uma largura de $\approx$ 1 eV. Yang et al. [99] estimaram a barreira entre PANi dopada com CSA e um polímero luminescente com potencial de ionização conhecido, pelo qual é possível estimar a função trabalho da PANi-CSA em $\phi_{PANi-CSA} \approx$ 4,8 eV, o que é consistente com os resultados de UPS da PANi-CSA de Sakamoto et al. [100].

A figura 2.23 é uma tentativa de representar a evolução da PANi intrínseca para a PANi altamente dopada, mas cuidados devem ser tomados: Os valores provêm de diferentes amostras cuja morfologia (amorfa, parcialmente cristalino etc...) e estrutura eletrônica variam de acordo com a preparação das amostras e de cálculos teóricos, que nem sempre fornecem valores exatos da energia do gap E_G, de E_I ou de χ.

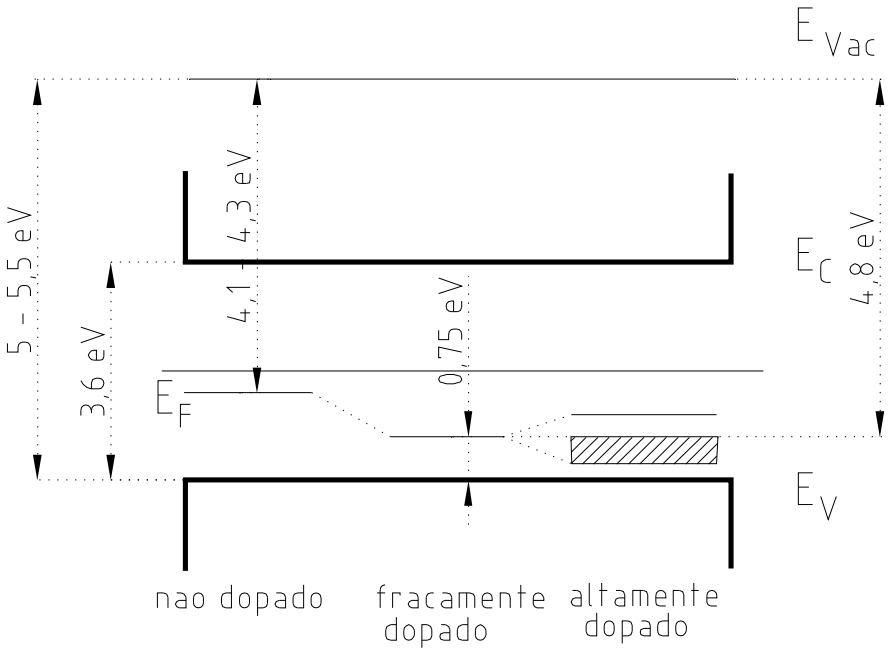


Figura 2.23: Evolução da estrutura de bandas da PANi não dopada à PANi altamente dopada

2.5.7 Junções entre PANi e metais

Existem muitos trabalhos investigando junções entre polímeros na forma intrínseca e metais, que é a configuração usada em dispositivos luminescentes. Entretanto, pouco foi publicado em relação as junções entre polímeros dopados e outros materiais. Para ilustrar, foram escolhidos os quatro trabalhos mais importantes encontrados:

- PANi não dopada e metais

- PPy dopado e metais
- PANi-CSA e um polímero conjugado não dopado
- POMA dopada e POMA não dopada

Misra et al. [98] fabricaram junções entre PANi e vários metais a base de um filme de PANi evaporado a vácuo sobre Ag e ITO. O espectro de absorção do filme de PANi é parecido com PANi-LB. Depois de expor o filme ao ambiente e a NH_3, o espectro fica mais parecido com o de PANi-EB. Dopado com HCl gasoso, o filme tem uma alta condutividade de $\sigma = 0{,}5$ Scm^{-1}.

Variando os metais do eletrodo evaporado sobre o filme de PANi, foi observado a mudança de um comportamento retificador (In, Sn, Pb, Al e Sb), para um comportamento ôhmico (Ag) como mostrado na figura 2.24, o que permitiu estimar a função trabalho da PANi em 4,1 - 4,3 eV. A barreira para injeção de buracos entre os metais e a PANi tem um valor entre 0,55 eV e 0,59 eV, usando a fórmula do contato Schottky 2.3.

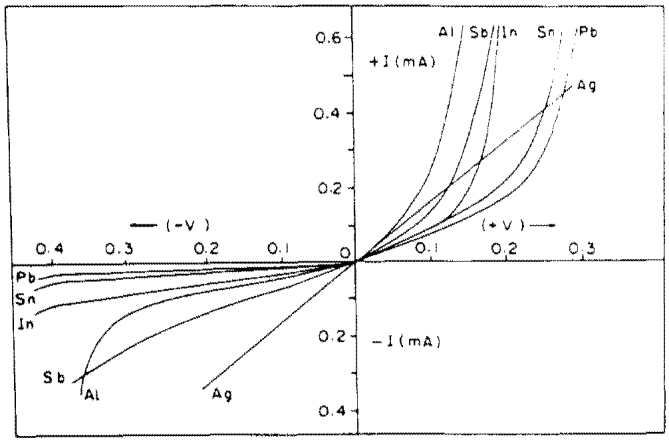


Figura 2.24: Propriedades IxV de um contato metal/PANi/ITO [98]

Alias, o fator de idealidade n varia bastante (entre 1,2 para Al e 4,5 para Sb), o que tanto pode ser um efeito da reação química entre o metal e o polímero, como pode ser uma indicação de que o modelo simples dos semicondutores inorgânicos não é válido para os polímeros conjugados. A PANi-EB também

tem uma condutividade muito baixa e não necessariamente pode ser tratada como um semicondutor, mas como um isolante.

Bantikassegn et al. [101] investigaram a interface entre Al e PPy dopado com ácido $HClO_4$ e poliestireno sulfonado (PSS). O PPy dopado foi depositado eletroquimicamente em um substrato de vidro recoberto de Au e um eletrodo de Al foi evaporado sobre o PPy. O método de caracterização usado foi a impedância eletroquímica, que permite determinar a capacitância da região da interface, cuja largura varia com a voltagem aplicada.

O contato Au/PPy-ClO_4/Al apresenta um comportamento retificador (figura 2.25) e é explicado como um contato metal-semicondutor tipo p. A largura da barreira varia de 200 Å na voltagem reversa para 700 Å.

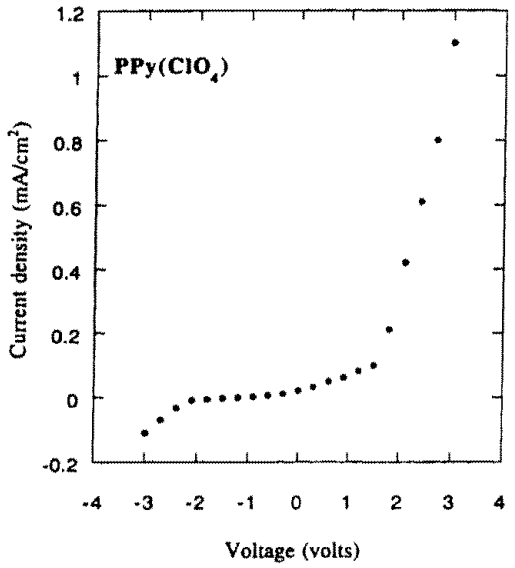


Figura 2.25: Propriedade retificador do contato Al/PPy-ClO_4/Au [101]

A configuração Au/PPy-PSS/Al apresenta um comportamento simétrico, mas não ôhmico (figura 2.26), o que foi interpretado como sendo o efeito de uma camada de alta resistividade entre o Al e o PPy-PSS de uma largura estimada em ≈ 30 Å, provavelmente originária de uma camada superficial do isolante PSS. O mecanismo de transporte pela barreira isolante é o tunelamento.

Um outro aspecto interessante mencionado no artigo é a variação da largura da interface por condução iônica do ClO_4^-: Para uma mobilidade iônica de 10^{-13} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ e um campo de 10^6 a 10^7 Vcm^{-1}, a velocidade dos íons é de $\approx 10^2$ $Ås^{-1}$, o que é suficiente para mudar substancialmente o perfil da interface.

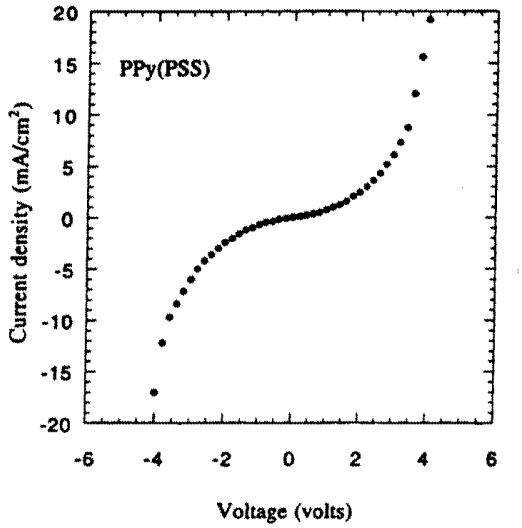


Figura 2.26: Comportamento simétrico não ôhmico de Au/PPy-PSS/Al [101]

2.5.8 A junção heterogênea entre PANi dopada e intrínseca

No caminho para desenvolver dispositivos totalmente poliméricos, os chamados "all plastic electronics", é importante ter materiais que podem substituir os contatos metálicos e de ITO, porque os polímeros:

- não sofrem danos mecânicos quando o dispositivo é flexionado
- são mais fáceis de processar
- o dispositivo não sofre degradação térmica quando um metal é evaporado

- o dispositivo não precisa ser inserido no vácuo

- podem ser confeccionados para não reagir quimicamente com o dispositivo polimérico, muitos metais evaporados em um polímero reagem com ele e aparecem interfaces difíceis de controlar

Yang e Heeger [99], por exemplo, usaram uma camada de PANi-CSA como eletrodo injetor de buracos em poli-(2-metóxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno de vinileno) (MEH-PPV), um derivado do PPV usado em PLEDs. A PANi-CSA tem a vantagem de ter uma função trabalho maior do que o ITO, o que diminui a barreira para injeção de buracos e subsequentemente aumenta a luminosidade do dispositivo. Um problema no uso de PANi-CSA como eletrodo transparente é que filmes finos com alta transparência na região do visível têm uma condutância por área baixa, o que limita o fluxo de buracos, e filmes mais grossos têm transmitância mais baixa [102].

Uma outra aplicação é o uso de uma camada fina de um polímero condutor sobre o ITO, que tem uma função trabalho que varia muito com o processo de fabricação e do tratamento posterior. Kugler et al. [103] descobriram que essa combinação faz com que o processo de injeção depende somente da função trabalho do polímero condutor.

Um outro método de fabricar camadas injetores de buracos foi apresentado por Mergulhão et al. [94]. Eles trataram um lado de um filme de POMA produzido por casting com HCl , o que cria uma região dopada na superfície. Os dois lados foram contactados com Ag. Esse dispositivo mostrou um comportamento retificador quando uma voltagem positiva é aplicada no lado dopado.

É difícil interpretar esse comportamento pelo diagrama de banda da PANi da figura 2.23:

- Para existir um contato *pn*, um lado teria que ser do tipo *n*, o que no caso da PANi nunca é o caso.

- Um contato tipo Schottky é possível, pois a função trabalho da PANi metálica é menor do que o potencial de ionisação E_I da PANi não dopada. Mas pelo diagrama de bandas uma estimativa mínima da altura

da barreira é $\phi_{Bn} \approx 5$ eV - 4,8 eV = 0,2 eV. Isso é um valor pequeno para afirmar que o contato é do tipo Schottky, pois os valores do diagrama 2.23 podem variar com o processo de fabricação e o método de dopagem utilizado. Além disso, a superfície dopada provavelmente ainda não está em um estado "metálico", mas tem uma dopagem intermediária.

- Um contato ôhmico seria teoricamente possível, se a barreira seria menor do que 0,2 eV.

Mergulhão et al. [94] consideraram a PANi-EB um isolante, onde os dois eletrodos injetaram buracos na banda de valência da PANi. Com essa interpretação pode-se afirmar que a camada de PANi dopada injeta os buracos mais efetivamente na PANi-EB do que o eletrodo de metal nobre (Ag) que foi utilizado no outro lado do filme.

2.6 Microscopia de força atômica (AFM)

O desenvolvimento da microscopia de ponta de prova, seja por tunelamento (STM = "scanning tunneling microscope") ou força atômica (AFM = "atomic force microscope" ou SFM = "scanning force microscope") revolucionou a área de microscopia e em particular a ciência de materiais. Várias características fizeram essas técnicas tão populares:

- o baixo preço em relação às técnicas convencionais como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM)
- o alto poder de resolução, na faixa de Å no caso do STM
- a possibilidade de trabalhar em ambientes variando desde o vácuo até atmosfera ambiente ou mesmo meio líquido
- a preparação relativamente fácil da amostra comparada com outras técnicas experimentais
- os danos infligidos à amostra pela corrente de tunelamento na faixa de pA e das forças mecânicas aplicadas pelo AFM medidas em nN, são menores do que por feixes de elétrons energéticos no MEV ou TEM ou por feixes de íons energéticos.

No caso específico de materiais poliméricos as vantagens são ainda mais evidentes. Esses materiais, na maioria das vezes apresentam valores de condutividade muito baixos. Dessa forma, técnicas que usam feixes de elétrons ou íons tendem a carregar eletricamente a superfície da amostra, inviabilizando uma análise confiável. Adicionalmente, materiais orgânicos também são sensíveis à danos por radiação pelos elétrons ou íons energéticos [104]. Dependendo da energia do feixe, alteraes morfoógicas da estrutura ou até mesmo reações químicas podem ocorrer no polímero, invalidando a análise.

Nessa seção vamos apresentar as técnicas de microscopia de força atômica e de tunelamento que serão utilizados no trabalho. Depois apresentaremos alguns trabalhos específicos de AFM e STM na investigação de filmes de PANi.

2.6.1 Microscopia de força atômica

O AFM é uma técnica que possibilita a investigação da superfície de uma amostra por meio de ponta aguda que tem um comprimento de alguns micra e um diâmetro da ordem de 100 Å. A ponta encontra-se no lado móvel de uma haste de comprimento de 100 a 200 μm. As forças entre a ponta e a superfície da amostra defletem a haste e um detetor mede a deflexão enquanto a superfície é varrida pela ponta. Um computador gera um mapa da topografia da superfície pelas deflexões medidas. O AFM pode ser usado na investigação dos mais diversos materiais, independentemente da condutividade elétrica.

Geralmente várias forças contribuem para a deflexão da haste; a força mais importante na investigação de polímeros é a força van der Waals (VDW), cuja dependência da distância ponta - amostra é esquematizada na figura 2.27.

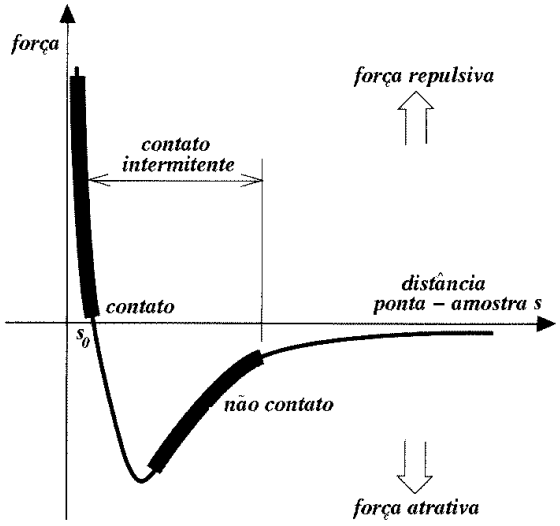


Figura 2.27: Gráfico força - distância [105]

Neste gráfico são destacados dois regimes para obtenção de imagens: contato e não contato. No regime de contato, a ponta encontra-se a uma distância de menos de alguns Å da superfície e a força ponta-amostra é repulsiva. No regime de não contato, a ponta é mantida a uma distância entre algumas dezenas a centenas de Å da superfície e a força é atrativa, devido principalmente

às interações entre os dipolos da amostra e da ponta.

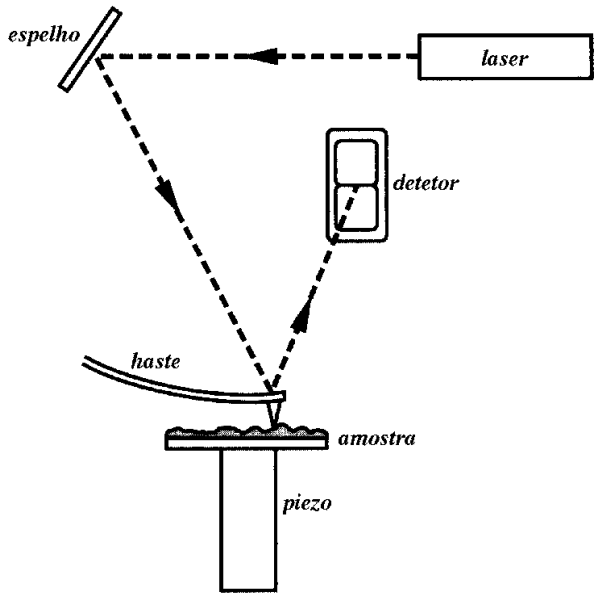


Figura 2.28: Sistema ótico para medir a deflexão da haste [105]

Modo de contato No modo de contato a ponta está em "contato físico" com a amostra. Para não ocorram danos à superfície durante varredura, a constante de mola da haste k deve ser menor do que a constante de mola efetiva entre os átomos e moléculas da amostra. A relação entra a força F e a deflexão da haste Δz é dada pela lei de Hook:

$$F = k \cdot \Delta z \tag{2.9}$$

Polímeros, que são materiais bastante deformáveis, exigem o emprego de forças menores do que 5 nN e hastes com constantes de mola de 0,1 - 1 N/m para não ocorra foramção de sulcos ou arrancamento de moléculas do material [17; 106; 107].

Examinemos a aproximação da ponta com mais detalhes pela figura 2.27: no lado direito, a força é atrativa e a haste é defletida em direção à superfície. Diminuindo a distância, a força atrativa aumenta até que os átomos ficam tão próximos que as nuvens dos elétrons começam a se repelir eletrostaticamente.

As forças repulsivas e atrativas se anulam quando a distância ponta-amostra s atinge o valor da ordem de Å, do tamanho de uma ligação química. Em s_0 ($F = 0$) a força começa a ser repulsiva ($F > 0$), os átomos da superfície e da ponta estão em contato mecânico. Como a força repulsiva aumenta rapidamente, a diminuição de s além de s_0 causa uma deflexão da haste.

Na maioria dos equipamentos de AFM, a deflexão da haste é medida por uma técnica ótica como mostrado esquematicamente na figura 2.28, onde um raio laser é refletido pela haste. A posição do raio refletido é monitorado por um fotodetetor. O movimento da amostra (ou da haste) nas três direções é feita por um cerâmico piezoelétrico (piezo). Esses sistemas são capazes de medir deflexões verticais de menos de um Å e horizontais de alguns Å [14; 18].

No modo de contato as imagens podem ser obtidas de três formas:

- Modo de força constante:
  Com um circuito de realimentação a deflexão da haste e, consequentemente a força, é mantida constante. Monitorando a voltagem do piezo na direção z (normal à superfície) e varrendo a ponta na direção x e y (perpendicular à superfície) gera-se uma imagem topográfica de força ou de Δz constante.

- Modo de deflexão variável (altura constante):
  Quando a altura da haste é mantida constante, a deflexão da haste (a variação da força) é medida pelo detetor. Se a variação da força é pequena (superfícies lisas), uma relação linear entre a força e a distância:

  $$F(s) \approx \partial F/\partial z|_{z_0} \cdot s \tag{2.10}$$

  é uma boa aproximação. A força medida pelo detetor é proporcional à distância ponta-amostra e a varredura nas direões x e y vai gerar uma imagem topográfica. Esse modo têm a vantagem de ser mais rápido, porque ele não usa o circuito de realimentação.

- Imagens da força lateral (LFM) no modo de força constante:
  Um fotodetetor que é situado perpendicularmente ao primeiro mede a

torsão da haste. O sinal medido é geralmente identificado como o atrito que a ponta sofre quando ela é arrastada pela superfície. A direção de varredura deve ser perpendicular à haste. A varredura de ida e de volta, também denominada de varredura frente e reversa, geram duas imagens distintas invertidas, pois a haste é torcida na outra direção. Sinais de torção que originem de artefatos topográficos, a ponta pode, por exemplo, ficar presa em um degrau, não ficam invertidos na troca de direção da varredura [108]. Comparando as imagens de varredura frente e reversa então é possível separar o sinal de atrito dos artefatos induzidos pela topografia.

Medindo a topografia no modo de contato é a maneira mais comum de obter uma imagem por microscopia de força. A topologia é usada com frequência para determinar a morfologia da superfície ou suas mudanças estruturais devido à degradação térmica, mecânica e química.

Modo intermitente ("Tapping mode") A microscopia no modo de contato têm a vantagem de uma boa resolução lateral. No entanto, a ponta muitas vezes danifica a amostra, especialmente em materiais moles como os polímeros, devido à força relativamente grande exercida pela ponta na superfície. A ponta pode formar sulcos e até arrastar moléculas que contaminam a ponta. Forças menores do que 5 nN são usadas no modo de contato para não danificar polímeros, mesmo assim a superfície pode ser modificada quando varrida várias vezes [106; 107].

No "tapping mode", a ponta é oscilada perpendicularmente à superfície com uma amplitude de alguns nm até algumas centenas de nm. Quando a ponta se aproxima da superfície, ela é freada pela interação repulsiva. Como o tempo de interação e a transferência de energia são pequenas, as deformações plásticas são minimizadas. A redução da amplitude é proporcianal à interação repulsiva. Como a interação é restrita à uma fração pequena da oscilação, a frequência não muda. Mantendo a amplitude constante por um circuito de realimentação, a varredura da ponta vai gerar uma imagem de força constante (imagem topográfica).

Modo de não - contato ("Non-contact mode" - NC-AFM) Para medir forças de longo alcance (maior do que nm), a sonda é oscilada perto da superfície, mas sem entrar em contato com ela. As forças medidas são geralmente de origem dipolar ou eletromagnética. As amplitudes usadas para a excitação são da ordem de um à dez nanômetros. A força F, que tem um alcance muito maior do que a amplitude, pode ser aproximada na direção z por :

$$F(z) = F_0 + (z - z_0) \cdot f' \quad \text{com} \quad f' = \left.\frac{\partial F}{\partial z}\right|_{z_0} \tag{2.11}$$

A frequência de ressonância da haste $\omega_0 = c \cdot \sqrt{k}$ (onde c é constante e depende da geometria e da massa m da haste, e k é a constante de mola) muda então para ${\omega_0}' = c \cdot \sqrt{k - f'}$. Mantendo-se a frequência de ressonância fixa por um circuito de realimentação gera-se uma imagem de gradiente de força constante.

Os dois últimos métodos permitem tanto a medição da amplitude da oscilação da haste como também a fase entre a excitação da oscilação e a resposta da haste. A fase é uma medida da atenuação da oscilação, que é provocada por forças dissipativas da interação.

Uma aplicação do modo de não contato é a microscopia de força magnética (MFM) que é usada em larga escala para caraterizar materiais magnéticos como ferromagnetos, materias de gravação de dados, etc... Em polímeros, que são materiais não magnéticos, a microscopia de força elétrica (EFM) é usada por exemplo, para medir as forças eletrostáticas entre uma ponta carregada e regiões carregadas da amostra.

2.6.2 Aplicações de AFM e STM em polianilina

Primeiro apresentaremos investigações de filmes de PANi fabricadas por eletropolimerização. Embora esta técnica de fabricação não seja usada nesse trabalho, é uma técnica popular devido ao crescimento bastante reprodutível e controle de crescimento dos filmes, o que possibilita a obtenção de importantes informações sobre a morfologia do material que podem servir de base em outros estudos.

Filmes de PANi dopados com H_2SO_4 foram produzidos por eletropolimerização em uma superfície de Au(111) e investigados por STM por Vela et al. [109]. O filme apresentava regiões com uma estrutura hexagonal e regiões amorfas. As primeiras foram interpretadas pelos autores como sendo os monômeros de anilina adsorvidos na superfície e o outro, a formação do polímero. Quando o crescimento prosseguia, formaram-se aglomerados supostamente fibrilares, sem ordem aparente, de aproximadamente 2 nm de diâmetro.

Yau et al. [110] investigaram filmes de PANi-EB e PANi-ES depositados por eletropolimerização por STM. Pela técnica de TS, eles confirmaram a presença de uma banda polarônica na PANi-ES de acordo com os cálculos de Stafström et al. [66], com uma densidade de estados finitos no nível de Fermi. A PANi-EB é confirmada como uma estrutura semicondutora/isolante com $\rho(E_F) = 0$. Por uma técnica de varredura da espectroscopia de tunelamento, eles conseguiram demonstrar que o polímero era composto de regiões com alta condutividade, as chamadas ilhas metálicas, e baixa, a matriz amorfa. A PANi-EB continha algumas áreas residuais condutoras de $\approx$ 30 nm de diâmetro e uma área contínua pouca condutora. Quando protonadas, as ilhas aumentaram de tamanho (20 nm a 80 nm) e aconteceu uma redução acentuada da área com pouca condutividade para regiões separadas de 5 nm a 30 nm.

Para utilização da técnica STM a amostra precisa ser condutora, e filmes ultrafinos (até de isolantes) em cima de substratos condutores geralmente tem uma condutividade suficiente. Em contrapartida, o substrato pode influenciar o resultado tanto do STM como do AFM, e pode ser difícil separar os efeitos de substrato.

Uma influência do substrato pode ser observada no trabalho de Kugler et al. [111]. Eles produziram filmes "spin-coating" de PANi-CSA a partir de uma solução bem diluída de PANi-CSA em clorofórmio sobre um substrato de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG). A técnica utilizada foi o AFM no modo intermitente. Os filmes tinham uma espessura de alguns nanômetros. Para diferentes coberturas do substrato foi observado um filme altamente cristalino com uma estrutura hexagonal. Depois de expor o filme

ao vapor de *m*-cresol, ele perdeu completamente a estrutura cristalina e "se fundiu" para formar uma estrutura aberta sem ordem aparente.

Fora da estrutura eletrônica, a influência dos dopantes na morfologia do filme também é de grande interesse. Já mencionamos que dopantes orgânicos como CSA e DBSA induzem uma alteração na morfologia do filme que, por sua vez, leva a aumento da condutividade. Os ânions dos ácidos protônicos geralmente ficam intercalados entre a cadeias poliméricas, o que aumenta o volume do filme e diminui a densidade. Ho et al. [112] investigaram filmes de PANi-ES e PANi-EB fabricadas por casting a partir de uma solução de NMP em um substrato de ITO. Os filmes tinham uma espessura de $\approx$ 700 nm e apresentaram uma estrutura granular. Esses "grãos" tinham uma largura de $\approx$ 400 nm e uma altura de $\approx$ 1 nm. Dopando os filmes com HCl, os grãos ficaram mais largos, indicando uma estrutura menos densa.

Zhu et al. [113] investigaram o efeito de dopantes com grupos aniônicos orgânicos grandes. Os filmes foram depositados em um substrato de HOPG por deposição eletroquímica já na forma dopada. As investigações foram feitas por STM e AFM no modo de contato. Se observou uma estrutura em que a distância entre as cadeias d_C dependia do tamanho do dopante, dando uma estrutura mais densa para anions clorídicos (d_C = 0,4 nm) e mais "aberta" para dopantes como CSA ($d_C = 1$ nm) e ácido toluenosulfônico (d_C = 1,2 nm).

Yuan et al [114] investigaram filmes de PPy fabricados pelo processo de polimerização in situ, onde o substrato é imerso na solução de sintetizaão. Os filmes tinham uma espessura de 50 nm a 150 nm e eram compostos de grânulos de aproximadamente 100 nm. A morfologia de filmes "reais" de PANi de espessura maior do que Å ou nm é pouco investigada e a maioria desses trabalhos se concentra no crescimento inicial do filme.

2.7 Microscopia de varredura com contraste de corrente elétrica

A microscopia de varredura com contraste de corrente elétrica (C-AFM) é também conhecida como CSAFM ("current sensing AFM") ou CP-AFM ("conducting probe AFM"). Nesse método O AFM é usado no modo de contato com uma ponta condutora. Quando a ponta está em contato com uma superfície condutora e uma tensão é aplicada entre as duas, a corrente pode ser medida. A aplicação mais simples é o método de uma voltagem DC aplicada com um amplificador de corrente para materiais com boa condutividade. No caso de materiais dielétricos ou de baixa condutividade, um sinal AC é aplicado e um amplificador lock-in usado para medir a corrente ôhmica e capacitiva.

Os três outros métodos de microscopia de varredura que utilizam um sinal de corrente são o microscópio eletrônico de varredura (MEV ou SEM) o STM e o AFM de força eletrostática (EF-AFM). Em contraste ao STM que mede uma corrente de tunelamento e ao EF-AFM que é um método de não-contato, onde uma ponta eletricamente condutora mede o campo elétrico local, o C-AFM mede a corrente elétrica que passa pela área de contato entre o apex da ponta e a superfície. As vantagens sobre o STM e o EF-AFM são:

- A corrente pode ser diretamente relacionada com propriedade macroscópicas como a resistividade ou capacitância.
- Tanto materiais pouco condutores como materiais com condutividade alta podem ser investigados.
- A corrente elétrica não influencia o circuito de realimentação e o contraste material altamente condutor - material isolante não provoca "desastres" de varredura como no caso do STM, onde a ponta pode se chocar com a superfície.
- É possível investigar materiais condutores e isolantes com a mesma montagem, sendo somente necessário trocar de amplificador e, de repente, entre o modo DC e AC.

- A dependência da corrente da voltagem aplicada pode ser medida localmente.
- É possível alterar as propriedades do material aplicando uma corrente localizada.

Os trabalhos recentes com C-AFM se dividem em três categorias: a investigação de filmes de óxidos de metais e semicondutores, de blendas de polímeros isolantes e materiais condutores e da condutividade local de polímeros condutores.

Boxley, White et al. [115] investigaram a superfície de filmes finos de óxido de Ti cuja condutividade dependia da valência do óxido pela técnica de C-AFM no modo DC.

Eles descobriram que a valência do óxido foi diferente nos contornos de grão do Ti e relacionaram esse descobrimento ao processo de corrosão do Ti. Eles conseguiram alcançar uma resolução menor de 10 nm no contraste de corrente. O C-AFM permitia também de determinar as propriedades eletrônicas locais (semicondutor-condutor ôhmico) pelas curvas IxV locais.

Liau, Sherer et al. [116] constataram que as diferenças de condutividade entre o óxido de In e Sn (ITO) não tratado e limpo no plasma de oxigênio foi causado por uma camada de carbono no ITO. O C-AFM visualizou bem a melhora da condutividade superficial e eles também conseguiram determinar aproximadamente a espessura do filme de carbono assumindo um modelo de corrente de tunelamento por uma camada isolante fina (modelo Fowler-Nordheimer). Também conseguiram medir curvas IxV locais que mostraram nítidamente diferenças entre regiões com características ôhmicas e semicondutoras.

Na categoria de blendas de polímeros e materiais condutores, se destacam os trabalhos de Sturm, Schulz et al. [117]. Eles investigaram blendas de fibras de carbono e o polímero fenôlico e as falhas de adesão entre eles. Pelo método de C-AFM no modo AC foi possível visualizar a presença do polímero isolante na superfície da fibra de carbono. O contraste da força lateral não era suficiente para visualizar diferenças entre os dois materiais, pois a superfície era bastante rugosa. Isso demonstra a superioridade do

C-AFM em superfícies rugosas, pois o sinal de corrente é independente do circuito de realimentação.

No segundo trabalho Sturm, Stark et al. [118] demonstram em uma superfície de HOPG que o método de C-AFM no modo AC podia ter uma resolução lateral suficiente para investigar na escala atômica. Também mostraram investigações de cerâmicas supercondutoras, onde o contraste de corrente pode dar informações sobre a valência dos óxidos de metais e de um filme de um polímero condutor produzido por polimerização de plasma. A varredura da corrente AC demonstrou uma estrutura granular com dimensões de 50 nm - 900 nm, sendo que o filme tinha uma espessura de 400 nm -500 nm.

Planès, Houzé et al. [119] investigaram uma blenda de PMMA e o polímero condutor PANi dopada com CSA em função do teor da PANi na blenda. A imagem de C-AFM mostrou os caminhos condutores que tinham uma condutividade de quatro ordens de grandeza maior do que a matriz. Uma comparação com uma imagem de TEM confirmou a distribuição em duas fases e a dimensão. Pela distribuição da resistência eles conseguiram mostrar que a superfície da blenda era mais rica na fase condutora do que a matriz.

Para compreender o transporte de carregadores em polímeros conjugados, é importante compreender o mecanismo de transporte em escala nanométrica. Lin, Wang et al. [120] usaram o C-AFM para determinar a distribuição da condutância no polímero luminescente MEH-PPV. Os agregados condutores ou ilhas metálicas, que no caso da PANi são benéficas no sentido de aumentar a condutividade, diminuíam a eficiência de luminescência, pois aumentaram as interações entre as cadeias e assim o decaimento não radiativo. Os filmes de MEH-PPV com espessura de 50 nm apresentaram uma condutividade não homogênea em uma escala de 2,6 μm. Pelas propriedades IxV locais, eles calcularam valores para a mobilidade do buracos que são duas ordens de grandeza maiores do que os valores macroscópicos. Eles atribuíram isso a um mecanismo de condução diferente na escala nanométrica. O diâmetro de contato ponta-amostra foi estimado em 17 nm. As voltagem aplicada eram inferiores a 4 V, pois a partir de 4,5 V as curvas IxV ficaram não reproduzíveis.

Park, Lee et al. [121] mediram as curvas IxV em função da força de contato em amostras de nanotubos de polipirol (PPy). Os valores obtidos para o módulo de elasticidade ($E \approx 1\ GPa$) e para a resistividade ($\rho \approx 1\ \Omega cm$) foram similares ao PPy macroscópico. Os valores de resistência variaram entre 20 MΩ e 0,9 MΩ diminuindo a força de contato e no caso de força baixas ($F \approx 25\ nN$) a curva IxV não era mais linear para tensões U > 0,1 V.

2.8 Litografia em polímeros condutores na escala nanométrica

Essa seção apresenta uma revisão de literatura sobre a modificação de polímeros condutores na escala nanométrica com ênfase nos métodos empregando técnicas relacionadas ao AFM.

Um dos grandes interesses industriais nos polímeros condutores está na fabricação de dispositivos eletrônicos [92] como telas luminescentes ou componentes eletrônicos integrados a base de transistores orgânicos [122]. A litografia é utilizada para:

- miniaturizar os dispositivos desenvolvidos na escala macroscópica
- de agrupar múltiplos dispositivos para formar "arrays", por exemplo milhares de diodos luminescentes para formar uma tela luminescente

A técnica de litografia mais comum é a fotolitografia com radiação UV, onde a resolução é determinada pelas leis de difração, que hoje gira em torno de 130 nm na industria de dispositivos semicondutores [123; 124]. O outro processo utilizado na industria é a litografia por feixe de elétrons (EBL). Resoluções em torno de 10 nm são hoje alcançadas em equipamentos sofisticados [125]. Esses dois métodos estão chegando a um limite de resolução que é fisicamente e tecnicamente difícil de serem ultrapassados em virtude de requerem por exemplo, a utilização de lentes e outros componentes óticos para UV com comprimento de onda muito menor do que 200 nm ou a limitação da resolução do EBL pelos elétrons secundários produzidos pelos elétrons energéticos do feixe [125].

Para superar esses limites, pesquisas sobre como empregar as técnicas de STM e AFM no processo de litografia vêm sendo realizadas desde o início da década de 90. As primeiras experiências foram feitas com uma ponta de tunelamento, onde a corrente de tunelamento oxidava localmente a superfície de Si cristalino e estruturas de 20 nm foram alcançadas [126; 127]. Ehrichs, Yoon et al. [128] escreveram linhas metálicas e de carbono de 10 nm de largura pela decomposição local induzida pelo STM de substâncias

organometálicas ou da contaminação orgânica superficial. O processo de STM oferece uma boa resolução lateral mas é difícil controlar a corrente de oxidação pois essa é também o sinal de realimentação do equipamento. Além disso, a técnica pode ser aplicada basicamente em superfícies planas e em materiais condutores.

O AFM é uma alternativa para superar essas limitações pois os diferentes modos de aplicação permitem estudar materiais independentemente da condutividade, além de separar o sinal de realimentação da ação litográfica. Técnicas de modificação mecânica pela ponta de AFM são muito usadas especialmente em polímeros. Sumomogi, Endo et al. [129] e Fang, Weng et al. [130] rasparam superfícies de metais com uma ponta de AFM de diamante e mediram a profundidade da edentação em relação à força aplicada. Eles retiraram menos de 10 nm de material aplicando um força de 2-3 μN.

No caso de polímeros a ponta pode ser contaminada pelo material retirado no modo de contato. Para minimizar esse problema e para se ter um melhor controle da energia depositada pela ponta na superfície, é vantajoso usar o AFM no modo de não-contato. Heyde, Rademann et al. [131] escreveram linhas retas de 2,7 μm de comprimento, 40 nm de largura e 3,4 nm de profundidade em polimetilmetacrilato (PMMA) com um AFM comercial. Cappella, Sturm et al. [132] mostraram que na verdade, a ponta causa uma modificação do polímero pelo rompimento das cadeias.

Além das modificações mecâncias, térmicas [133] e induzidas pela luz do SNOM [134; 135] uma ponta condutora de AFM pode modificar a superfície pela ação de uma corrente elétrica. Como o STM, o AFM pode ser empregado para oxidar a superfície de Si e metais [136]. Avouris, Martel et al. [137] determinaram dois mecanismos de oxidação: a anodização eletroquímica para uma voltagem baixa de alguns volts e um processo de avalanches de elétrons que criam espécies reativas para uma voltagem maior de 10 V. Eles descobriram que a aplicação de uma alta densidade de corrente de 5×10^7 A/cm^2 podia oxidar localmente superfícies de metais. Eles investigaram também o processo de crescimento do filme de óxido que dependia da voltagem e do tempo de aplicação. A espessura do filme pôde ser controlada em frações de

nm por esses parâmetros. Tello, García et al. [138] usaram pulsos de corrente para oxidar o Si. Eles conseguiram escrever linhas paralelas de 6 nm de largura e com espaçamento de 13 nm.

No caso da oxidação eletroquímica, o menisco de água entre a superfície e a ponta é importante. Usando o AFM no modo de não-contato, é possível controlar o tamanho desse menisco. Tello e Gracía [139] mostraram que as estruturas produzidas pelo método não contato eram menores e mais altas do que pelo método de contato. Eles explicaram esse crescimento mais lento no método de contato em função do trabalho mecânico que o óxido tem que executar contra a haste. Além da energia dos elétrons e a forma do menisco de água, a força eletrostática entre haste e substrato era importante na formação das estruturas [140].

Polímeros e moléculas orgânicas são utilizados na nanolitografia pelo AFM elétrico em primeiro lugar como filmes finos em cima do Si como camada de "resist" que é importante na fabricação de dispositivos com processos corrosivos. A corrente elétrica tem que passar pelo "resist" e oxidar o Si. Sugimura e Nakagiri [141] cresceram uma monocamada de grupos organometálicos em Si e desenharam linhas com uma resolução de 20 nm. Depois retiraram seletivamente o material nas regiões transformadas. Lee, Kim et al. [142] usaram filmes automontados (SAM) e Ahn, Jang et al. [143] camadas de Langmuir-Blodgett em Si para modificar o crescimento do óxido e a forma das linhas.

Sobre a nanolitografia de filmes orgânicos por C-AFM existem poucas publicações. A maioria dessas concentra-se na modificação de SAM em superfícies de metais. Zhao e Uosaki [144; 145] escreveram quadrados de 50 nm $\times$ 50 nm com uma voltagem aplicada de 3 V em um filme de octadecanotiol. A corrente local retirou as moléculas da superfície e deixou o Au exposto, o que foi verificado pela medição da condutividade local antes, durante e depois do processo litográfico. O processo apresentou dependência crítica da voltagem e da força aplicada. Pignataro, Licciardello et al. [146] mostraram pelo contraste de força lateral e por uma investigação de espectroscopia de íons secundários (SIMS) que a corrente local modificava a composição química de um filme SAM de alquila em Si.

Filmes poliméricos são pouco usados nesse processo de litografia. Díaz, Hudson et al. [147] usaram um processo eletroquímico do C-AFM para modificar a superfície de um copolímero sensível ao pH. Eles conseguiram escrever quadrados de 500 nm $\times$ 500 nm e linhas de 60 nm no filme que eram visíveis como depressões de 15 a 30 nm na imagem topográfica. Publicações sobre métodos litográficos por C-AFM em filmes de polímeros condutores não foram encontradas.

A possibilidade de modificar polímeros condutores por feixes de elétrons energéticos foi investigado por Xu et al. [148], que irradiaram filmes de PANi dopados com HCl e CSA com elétrons de uma energia de 2,5 MeV. Os resultados mostraram um ligeiro aumento da condutividade dos filmes dopados com HCl em aproximadamente 20 %. A condutividade dos filmes dopados com CSA ficou inalterada.

Denier van der Gon et al. [149] irradiaram um derivado do politiofeno com elétrons de uma energia de 3 eV e investigaram a modificação química do polímero por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Eles constataram uma degradação do polímero já nessas baixas energias pela mudança da energia de carroço do S e C. A degradação do polímero era parecida para uma energia dos elétrons de 50 eV.

Aleshin et al. [150] irradiaram filmes de PANi-EB com íons de Ar^+ de 30 keV e de Ga^+ de 62 keV. Eles constataram uma diminuição da resistividade (um aumento da condutividade) de 10^5 Ω cm^{-1} para 10^3 Ω cm^{-1} dependendo da dose de irradiação. Pela curva resistividade em função da temperatura e pela mangetoresistência eles descobriram que a PANi-EB irradiada estava no estado "metálico".

Esse resultados indicam que polímeros condutores podem ser modificados por elétrons e íons energéticos e existe a possibilidade de utilizar essa propriedade para um processo litográfico.

Capítulo 3

Equipamento experimental

Os solventes N,N´ - dimetil acetamida (DMA), N-metil pirrolidona (NMP), o ácido fórmico (99 %) e o clorofórmio utilizados no desenvolvimento deste trabalho, foram adquiridos da empresa Merck SA, com grau de pureza pa, exceto pelo clorofórmio, de grau espectroscópico. O ácido clorídrico, o etanol e a acetona, utilizados para limpeza de vidrarias e substratos foram adquiridos da empresa da Químibras Indústria Químicas S/A. A PANi e a POMA foram gentilmente cedidas pelo grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos - USP. A carboxi metil celulose (CMC) foi gentilmente cedida pelo Prof. Sérgio Camapana Filho do Instituto de Química de São Carlos - USP.

3.1 Filmes por casting

A preparação dos filmes de PANi por "casting" seguiu a seguinte metodologia:

1. Preparação da solução: Os filmes foram feitos a partir de uma solução de 30 g/l de PANi-EB em NMP. Depois de mantido sob agitação por 24 horas, o líquido bastante viscoso foi filtrado através de um papel de filtro médio para separação das partes insolúveis.

2. Preparo e limpeza dos substratos: Lamínulas de microscopia de 20 $\times$ 20 mm^2 foram limpas em uma solução de 30 % (p/v) de hidróxido de potássio em etanol e depois lavadas exaustivamente em água bidestilada em um banho de ultrasom, até completa remoção de qualquer resíduo.

3. Fabricação e remoção dos filmes: Uma quantia de 1,2 ml foi aplicada na lamínula utilizando-se uma pipeta. O solvente foi então evaporado durante 24 horas a uma temperatura de aproximadamente 50^o C ao ambiente. Para remoção dos filmes do substrato, o conjunto foi mergulhado em um banho de água bidestilada durante alguns minutos. Para retirar o excesso de NMP, solúvel em água, os filmes foram dopados em HCl 1M e depois desdopados em NH_4OH 0,1 M. Depois os filmes foram secos entre dois papeis de filtro durante 24 horas ou em um dessecador a vácuo dinâmico durante algumas horas.

4. Medição da espessura: A medição foi feita com um micrômetro com resolução de 10 μm. A espessura dos filmes variava entre 20 e 40 μm dependendo da quantia aplicada e da concentração da solução.

3.2 Filmes por spin-coating

Os filmes spin-coated foram produzidos a partir de soluções diluídas de POMA em clorofórmio ou de PANi em ácido fórmico.

Para fabricar filmes de PANi dopadas com DBSA (PANi-DBSA) spin-coated, foram utilizados quatro polímeros que eram solúveis em clorofórmio e que foram gentilmente cedidos pela Prof^a. Guenther Bluma Soares do Instituto de Macromolćulas - UFRJ. O método de síntese desses polímeros é descrita na tese de G. Mariz de Oliveira Barra [151] e em [152; 153]. A diferença entre os quatro tipos de PANi-DBSA era o solvente onde se realizava a polimerização, sendo a água, o clorofórmio (CH_3Cl), o diclorometano (CH_2Cl_2) e o tolueno. As amostras eram denominadas de acordo com o solvente: $PANi_{H_2O}$, $PANi_{CHCl_3}$, $PANi_{CH_2Cl_2}$ e $PANi_{tolueno}$. A PANi-DBSA já se encontrava no estado dopado, não necessitando de dopagem posterior.

A concetração foi ajustada entre 0,5 % e 3 % (peso/volume). Tomou-se o cuidado de filtrar as soluções utilizando um papel de filtro médio para remoção das partes insolúveis. A rotação do aparelho de spin-coating foi ajustada para produzir filmes contínuos com uma frequencia de rotação entre 1000 e 2000 rotações por minuto (rpm).

A solubilidade foi determinada pela diferença de peso do polímero que não dissolveu e restou no filtro e a quantia inicial.

3.3 Filmes automontados

O processo de fabricação de filmes automontados segue o método utilizado por M.Raposo [44]. Valores de pH e concentração seguem as referências [20; 45; 46; 54].

O polieletrólito catiônico usado era a PANi dopada e o polieletrólito aniônico o CMC, cuja estrutura é mostrada na figura 3.1. A PANi não é

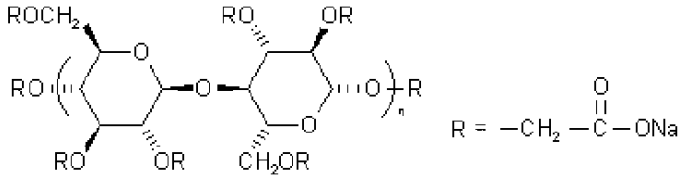


Figura 3.1: Carbóxi metil celulose

solúvel em água. Dessa forma, para se obter uma solução aquosa de PANi-ES, a PANi-EB foi dissolvida em DMA ($c_{PANi} = 0{,}58$ g/l), que foi subseqüentemente usada para preparar uma solução de $1{,}9{\cdot}10^{-4}$ mol/l de PANi-EB em água bidestilada. O pH da solução resultante era de 5-6 conforme papel indicador da Merck. Para obter uma solução de PANi-ES, o pH da solução foi abaixado para 3 utilizando-se HCl 0,01 M. A cor da solução muda então de um azul escuro para verde.

Para o polieletrólito aniônico foi usada uma solução de concentração em massa quatro vezes maior de CMC em relação à PANi ($c_{CMC} \approx 7{,}5{\cdot}10^{-4}$ mol/l).

Observou-se que o crescimento de filme com uma concentração menor era muito lento. O pH da solução de CMC foi ajustado para o mesmo pH da solução de PANi-ES com HCl 0,01 M para que a solução de CMC não mudasse o estado de protonação das camadas de PANi.

Como substrato utilizou-se lâmina de microscopia previamente limpa segundo procedimento descrito no item 3.1.

Para depositar o filme, o substrato foi imerso durante 15 min na solução catiônica da PANi-ES, retirado, lavado com HCl 0,01 M para retirar partes não adsorvidas, depois imerso durante 15 min na solução aniônica do CMC e de novo retirado e lavado com HCl 0,01 M. Esse procedimento foi repetido de acordo com o número de bicamadas que se desejava produzir.

3.4 Junções heterogêneas de PANi

Normalmente, a dopagem de filmes de polímeros condutores é feita por imersão em solução adequada ou exposição ao vapor do agente dopante. Esse procedimento garante a dopagem homogênea do filme. Em nosso estudo, o objetivo foi fabricar junções dentro da espessura do filme, de tal forma que somente uma face do filme fosse exposta ao dopante. A essa estrutura convencionamos chamar de junção heterogênea, fabricada a partir de um procedimento de dopagem heterogênea. É importante salientar que experimentalmente, esse tipo de dopagem requer filmes de espessuras da ordem de várias micra e portanto, filmes obtidos por "casting" foram utilizados.

A dopagem heterogênea dos filmes obtidos por "casting" seguiu a seguinte metodologia:

Os filmes são colocados levemente entre duas placas de vidro como mostrado esquematicamente na figura 3.3. No vidro de cima foi deixado uma pequena abertura para que se possa introduzir algumas gotas do ácido dopante utilizando-se uma pipeta. O líquido preencheu o espaço entre o filme e o vidro, molhando toda sua superfície. Este foi então retirado, e seco entre duas folhas de papel de filtro. A tabela 3.1 lista os diferentes dopantes empregados neste trabalho, bem como o solvente utilizado para cada dopante, a concentração e o tempo de dopagem.

3.5 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica das junções foram feitas por meio de curvas corrente-voltagem (IxV). Para tal foi usado o circuito similar ao esquematizado na figura 3.2. A fonte de voltagem (Keithley 230) e o eletrômetro (Keithley

617) eram controlados por um computador, de onde era possível definir a faixa de voltagem, o incremento de voltagem entre cada medição e o número de medições para cada valor de voltagem. A voltagem aplicada, a corrente e o desvio médio da corrente foram armazenados no computador e depois avaliados por um programa comercial.

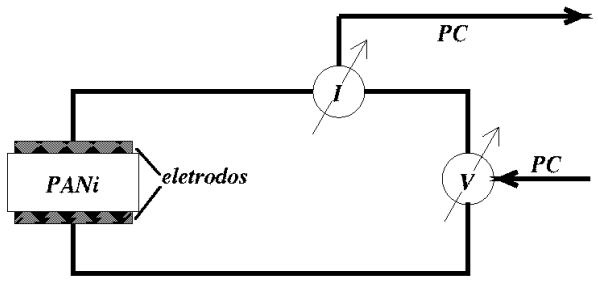


Figura 3.2: Circuito para medir curvas IxV

Para obtenção das curvas IxV em função da temperatura, a amostra foi inserida em um criostato (Oxford DN 1704), resfriada em nitrogênio líquido com He como gás de troca de calor. A temperatura pôde ser variada entre 78 e 450 K com um controle PID.

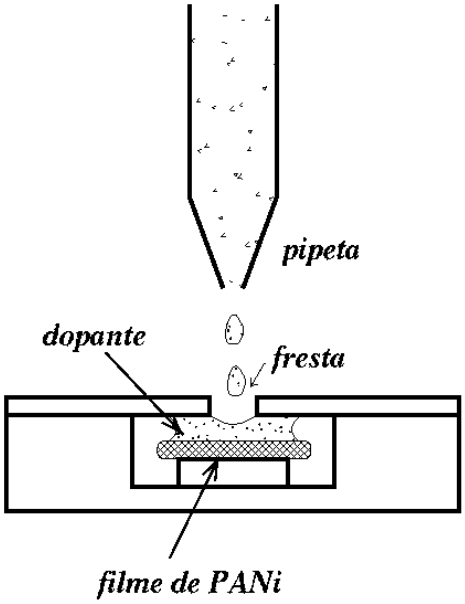


Figura 3.3: Método usado para dopar filmes feitos por "casting"

A condutividade dos filmes foi avaliada pelo método de quatro pontas [154], utilizando-se um equipamento típico, feito no próprio laboratório. o contato entre as pontas e o filme foi feito por meio de uma borracha condutora (3M) para evitar qualquer dano ao filme.

dopante	solvente	concentração	tempo de dopagem
HCl	H_2O	1 mol/l	3 min
DBSA	acetona	$\approx$ 0,3 mol/l	30 min
CSA	H_2O	0,5 mol/l	12 h
PSS	acetona	$\approx$ 0,1 mol/l	12 h

Tabela 3.1: Dopantes usados para fabricar junção

As medidas da corrente AC foram feitas com uma configuração de ponte capacitiva e resistiva. A ponte foi balanceada para cada frequência com a ajuda de um amplificador lock-in (LIA).

3.6 Microscopia de força atômica e métodos litográficos

Para as investigações de AFM dos filmes spin-coated de PANi-DBSA um microscópios Accurex II da empresa Topometrix foi utilizado. As imagens foram adquiridas no modo de não-contato com pontas da mesma empresa que tinham uma frequência de resonância de 160-220 kHz e uma constante de mola de 40 N/m. O microscópio era controlado por computador que também adquiria as imagens. Para processamento das imagens foi utilizado um programa comercial.

As medidas de C-AFM utilizado para a caracterização elétrica dos filmes "spin-coated" de PANi e POMA e de litografia por C-AFM e por feixe de elétrons dos mesmos foram feitas nos Laboratórios de Micromecânica

de Polímeros e Materiais Compostos Reforçados por Fibras (Laboratorium VI.21 Mikromechanik von Polymeren und Faserverbundwerkstoffen) do departamento VI.2 do Instituto Federal de Pesquisa e Controle de Materiais (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung - BAM) em Berlim, Alemanha, no grupo do Dr. H. Sturm e do Dr. E. Schulz.

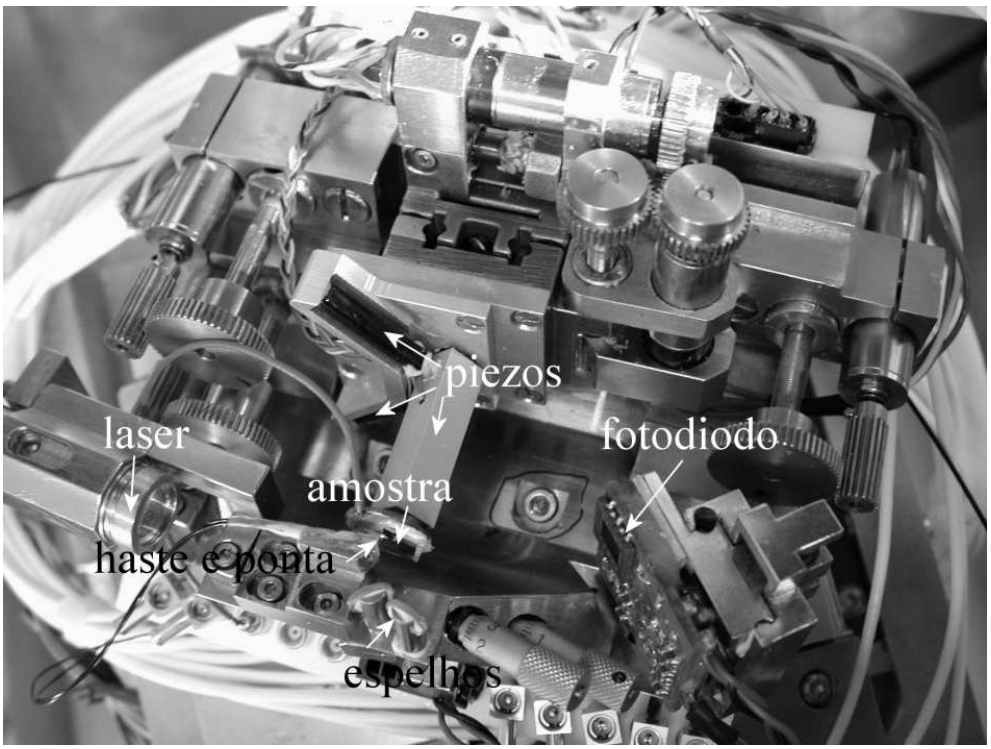


Figura 3.4: Visão do AFM tipo Nanolyser

As investigações de C-AFM foram feitas com um BerMad da empresa Nano-Tec no modo de contato com uma ponta condutora. Durante o processo de varredura uma voltagem foi aplicada na amostra, a ponta era aterrada, e a corrente foi medida em função da posição da ponta.

A figura 3.6 mostra o esquema de medição da corrente AC. Um gerador de função programável DS345 da empresa Stanford Research Systems Inc. foi utilizado para aplicar um sinal AC com uma frequëncia de várias dezenas de kHz. No lado da haste o sinal de corrente foi amplificado por um amplificador corrente-voltagem com ganho variável fabricado no BAM. Um amplificador lock-in SR830 da empresa Stanford Research Systems Inc.

foi utilizado para medir separadamente o sinal ôhmico e capacitivo. Os dois sinais foram adquiridos separadamente pela unidade de contrôle do AFM. Os interruptores na figura 3.6 apenas indicam que uma outra amostra foi introduzida no microscópio.

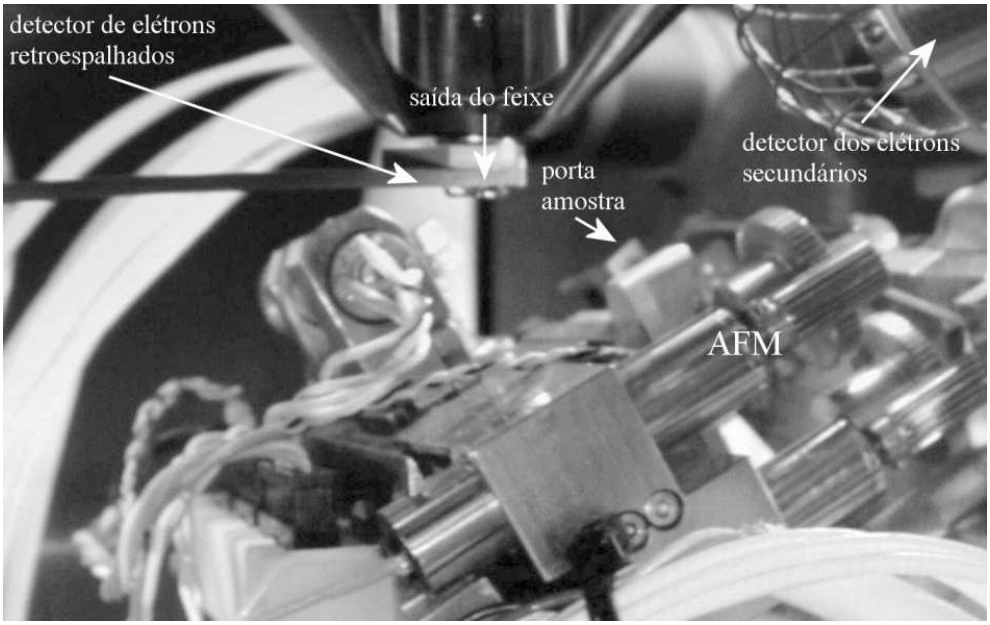


Figura 3.5: Montagem do AFM dentro da câmara do MEV

Para medir correntes DC, uma voltagem DC foi aplicada por uma fonte estabilizada do próprio microscópio. O LIA SR830 foi retirado do circuito e o sinal do amplificador corrente-voltagem foi diretamente ligado à unidade de controle do AFM. O AFM era controlado por computador que também adquiria as imagens. Para processamento das imagens foram utilizados programas comerciais.

As pontas usadas no C-AFM eram do tipo de microscopia de força lateral (LFMR da Nanosensors Inc., constante de mola k = 0,2 N/m, frequência de resonância f = 25 kHz) e de contato (CSCH12 da Nanosensors Inc., k = 0,2 N/m, f = 13 kHz). Elas foram recobertas com uma camada de Cr para promover a adesão de uma camada condutora de Au de algumas dezenas de nm em um evaporador de metais a ultra alto vácuo Auto 306 da empresa Edwards-BOC. Também foram utilizadas pontas comerciais já

recobertas com Pt/Ir (EFM da Nanosensors Inc., k = 2,8 N/m, f = 75 kHz).

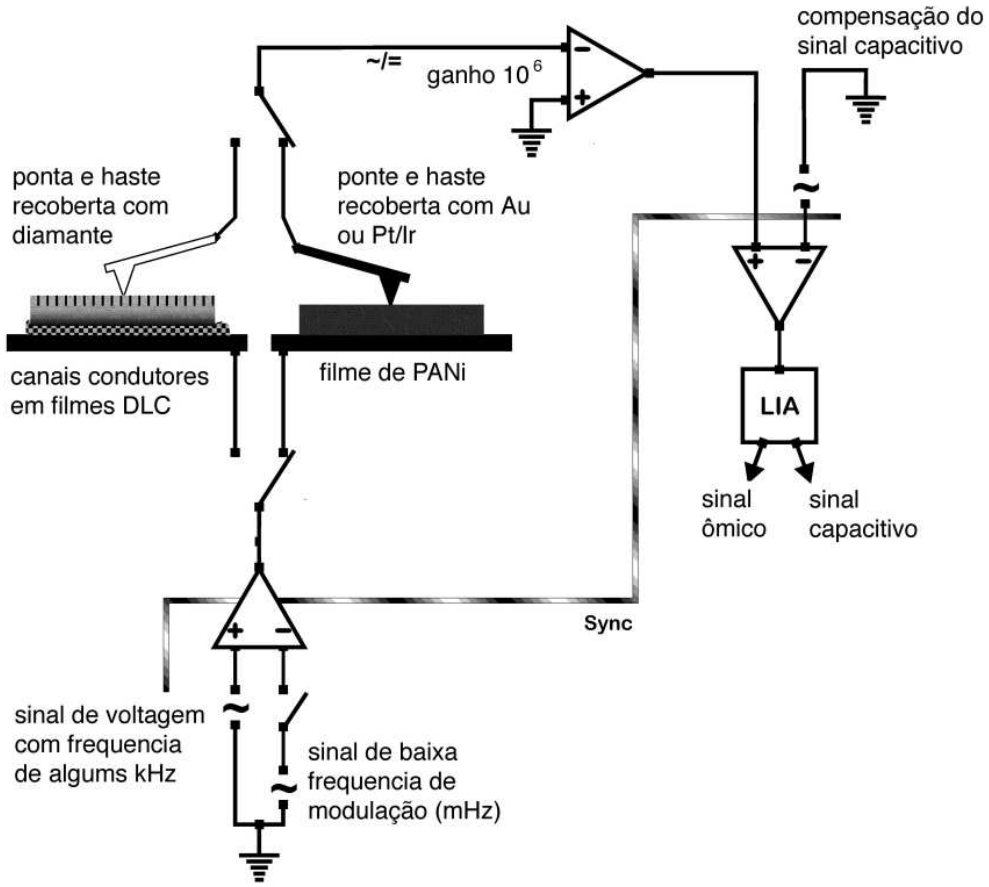


Figura 3.6: Circuito do C-AFM no modo AC

Para o processo de litografia por C-AFM foi utilizado o mesmo equipamento como para o C-AFM. O procedimento de litografia era o seguinte:

1. A ponta do AFM foi posicionada com a ajuda de um microscópio ótico, que fazia parte do AFM, em uma parte do filme que era lisa e sem defeitos.

2. A posição e o tamanho das áreas a serem varridas durante o processo litográfico dentro da área máxima de varredura do AFM, que era de 100 μm $\times$ 100 μm, foi determinada.

3. A ponta do AFM foi aproximada à superfície e cada área foi varrida com a frequência de varredura e a voltagem desejada. A voltagem era geralmente de algumas centenas e milhares de mV e a frequência de varredura entre 0,5 e 6 Hz.

4. Para verificar o resultado da litografia, foi feita uma varredura de uma área maior que abrangia todas as anteriores. A voltagem nesse caso era inferiora á usada na litografia, geralmente de algumas centenas de mV.

Para o processo de litografia por feixe de elétrons foi utilizada um MEV do tipo FEI ESEM XL30 com a capacidade de operar no modo ambiental. Um microscópio AFM Nanolyser da empresa Triple-O, que tinha sido modificado pelo grupo do prof. L. J. Balk do Departamento de Engenharia Eletrônica da Universidade de Wuppertal para o uso dentro da câmara do MEV, foi utilizado no modo LFM ou C-AFM para investigar o resultado do processo litográfico. O AFM Nanolyser é representado na fotografia 3.4 fora da câmara do MEV com os componentes mais importantes. Nota-se a inclinação do porta-amostra em relação ao feixe, que vem de cima, como é visível na montagem dentro da câmara do MEV na fotografia 3.5. A inclinação do AFM em relação ao feixe servia para visualizar a ponta durante o processo de varredura.

O seguinte procedimento era adotado para a litografia seguida da investigação por AFM:

1. O filme foi fixado no porta-amostra do AFM, um contato elétrico para o aterramento e a medição da corrente do feixe de elétrons foi colocado e o filme foi inserido na câmara do MEV. Depois de evacuar a câmara foi feita a aproximação da ponta do AFM à superfície da amostra.

2. Localizou-se a ponta do AFM com o MEV. Essa busca da ponta foi feita no modo ambiental com uma pressão de 3 mbar de H_2O, pois assim a estrutura eletrônica do polímero era menos afetada pelo feixe de elétrons, pois esse era atenuado pelo vapor de H_2O.

3. Durante o processo de litografia a câmara ficou sob um alto vácuo de 10^{-4} mbar. A energia dos elétrons era 20 keV. Vários campos quadrados de diferentes tamanhos foram varridos pelo feixe de elétrons em volta da posição da ponta de AFM.

4. O feixe foi desligado e a pressão da câmara ajustada de novo para 3 mbar de H_2O. Com o AFM a área irradiada foi investigada no modo LFM ou C-AFM. O AFM não operava bem sob alto vácuo, pois a haste esquentava pela ação do laser e deformava-se e assim era preciso ajustar o AFM de novo, o que exigia a abertura da câmara.

As pontas de AFM utilizadas para investigar o processo de litografia pelo feixe de elétrons eram os seguintes:

- Pontas recobertas com diamante condutor (CDT da Nanosensors Inc.) foram utilizadas no modo de C-AFM. As pontas eram do tipo de não-contato com uma frequência de resonância de 75 kHz e com constante de mola de 2,8 N/m. (Nas medições de C-AFM ao ambiente e no processo de litografia pelo C-AFM elas não foram mais utilizadas pois danificavam facilmente o filme e quebravam rapidamente (veja figura 4.38 na seão 4.4)).

- Pontas de LFM (LFMR da Nanosensors Inc., constante de mola k = 0,2 N/m, frequência de resonância f = 25 kHz)

Capítulo 4

Resultados experimentais

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos. A seção 4.1 mostra os resultados das junções heterogêneas de PANi e aborda o efeito dos diferentes dopantes nas propriedades elétricas, avaliadas pelas curvas de corrente verso tensão (IxV) em função da temperatura, e na diminuição do tempo de degradação. Os resultados obtidos foram apresentados em um congresso internacional [155] e um nacional [156].

A seção 4.2 é dedicada aos filmes automontados de PANi-CMC. A morfologia das primeiras camadas de CMC e PANi foi investigada utilizando-se a técnica de AFM no modo de não-contato.

A parte 4.3 mostra investigações de filmes PANi dopada por DBSA produzidas por diferentes processos de síntese. Para caracterizar os filmes, medidas de condutividade, peso molecular, composição química e propriedades morfológicas foram realizadas. Os resultados obtidos foram apresentados em um congresso internacional [157] e um nacional [158].

As seções 4.4 e 4.6 mostram os resultados obtidos na Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) em Berlim. Na seção 4.4, as superfícies de filmes de PANi e POMA dopados e não dopados fabricados por várias técnicas de deposição foram investigadas pelo método de C-AFM. As curvas corrente-voltagem foram obtidas usando-se diferentes tipos de pontas quando estas estavam em contato com os filmes. Na seção 4.6 serão mostrados os resultados de litografia em filmes finos de PANi e POMA. A condutividade elétrica local dos filmes foi modificada por um feixe de elétrons

ou pela corrente aplicada por uma ponta condutora de AFM. As estruturas gravadas foram investigadas por microscopia de contato, força lateral e C-AFM. Os resultados obtidos foram apresentados em um congresso nacional [159].

4.1 Junções por dopagem heterogênea de filmes de PANi

Dispositivos luminescentes poliméricos podem ser descritos como uma camada isolante entre um eletrodo injetor de elétrons, que é um metal de função trabalho baixo, e um eletrodo injetor de buracos, onde se usa normalmente um metal nobre de função trabalho alto [92; 95].

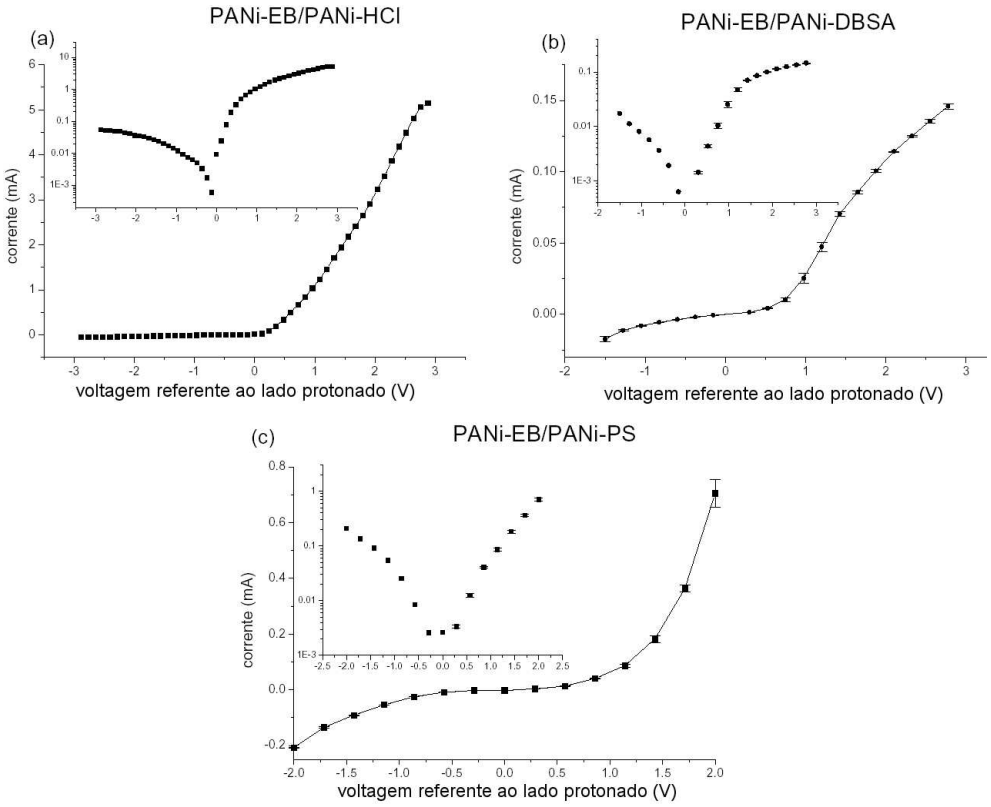


Figura 4.1: Propriedade retificadora de PANi dopada heterogeneamente (a) HCl, (b) DBSA e (c) PS. O gráfico menor mostra os resultados em escala logarítmica

Como foi demonstrado por Mergulhão et al. [94], é possível produzir um contato efetivo injetor de buracos dopando heterogêneamente um filme de PANi-EB com HCl. Pelo método proposto na referência, a dopagem é feita em apenas um lado do filme, de forma que o outro permaneça na forma de base esmeraldina. Esse método pode simplificar a fabricação de eletrodos

injetores de buracos em polímeros condutores. Ele também permite a fabricação de eletrodos por técnicas litográficas de jato de tinta [25; 26] pela aplicação local de um dopante. Nesta seção é mostrada a aplicação da dopagem unilateral, que nesse trabalho é chamada de dopagem heterogênea, em filmes de PANi.

Um problema que surgiu já no início do processo de fabricação das junções heterogêneas era que o dispositivo perdia rapidamente a propriedade retificadora. As duas causas prováveis dessa degradação são:

- A difusão do ácido dentro da matriz polimérica: A permeação de HCl na PANi é de aproximadamente 10^{-2} mm/min [71], o que significa que o tempo de permeação para um filme da espessura de 30 μm pode ser medida em minutos.

- A condução iônica no campo elétrico causa uma movimentação dos íons com uma velocidade de 100 Ås^{-1}, ou de 36 μm por hora [101].

Para diminuir a mobilidade dos cátions e a degradação resultante ácidos protônicos orgânicos com grupos orgânicos grandes e poliácidos foram usados. O tamanho do HCl, estimado pelo raio iônico do Cl^-, é aproximadamente 0,2 nm, enquanto que o tamanho de uma molécula orgânica como DBSA ou CSA é de alguns nanômetros e o de um polímero pode alcançar algumas dezenas de nm. Esse aumento no tamanho da molécula retarda a difusão da mesma pelo filme.

O processo de degradação foi monitorado pelas curvas IxV em função do tempo. Para caracterizar a junção e para testar a sua estabilidade para temperaturas baixas, as curvas IxV foram medidas em função da temperatura, como será discutido adiante.

Existe ainda um outro possível mecanismo de degradação da PANi dopada com HCl em meio aquoso que se manifesta no decaimento de condutividade em uma escala de tempo de um dia e que é atribuído a um processo de entrelaçamento da PANi, como já foi discutido na seção 2.3. Esse processo também pode ser diminuído usando ácidos orgânicos [72]. Para demonstrar a estabilidade da condutividade de filmes dopadas com ácidos orgânicos foram feitas investigações da condutividade em função da frequência.

4.1.1 Caracterização IxV

A figura 4.1 mostra as curvas IxV de filmes de PANi dopada heterogeneamente com HCl (PANi-EB/PANi-HCl), DBSA (PANi-EB/PANi-DBSA) e PSS (PANi-EB/PANi-PSS). Observa-se que todas as amostras apresentam um comportamento retificador embora as características das curvas sejam bastante distintas. Na junção PANi-EB/PANi-HCl, a corrente reversa é três ordens de grandeza menor do que a corrente direta. Para as outras junções, a relação decai para aproximadamente uma ordem de grandeza. A PANi-EB/PANi-HCl também apresenta os maiores valores absolutos de corrente direta, alcançando 5 mA a 3 V, enquanto PANi-EB/PANi-PSS e PANi-EB/PANi-DBSA apresenta valores abaixo de 1 mA.

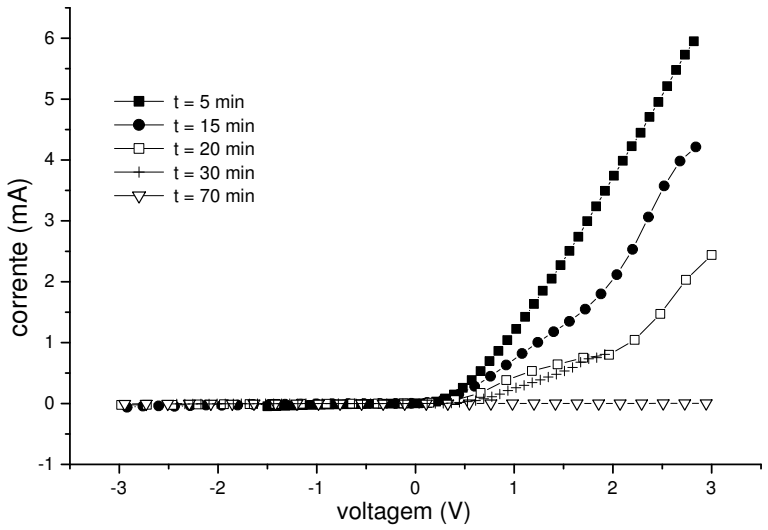
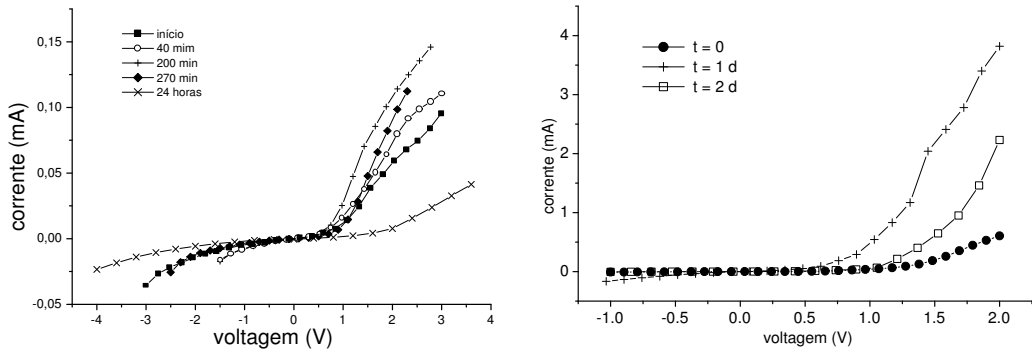


Figura 4.2: Degradação da junção PANi-EB/PANi-HCl

Observa-se também que a corrente direta da PANi-EB/PANi-HCl tem uma relação quase linear com a voltagem aplicada, enquanto a PANi-EB/PANi-PSS apresenta um crescimento aproximadamente exponencial. A PANi-EB/PANi-DBSA mostra um comportamento intermediário. Entretanto como esta última combinação apresentou diversos problemas experimentais como por exemplo dificuldade na preparação da dopagem heterogênea, os resultados não foram reprodutíveis.

A voltagem aplicada nos filmes não foi superior a 2-3 V para evitar o efeito de saturação como observado na curva da PANi-EB/PANi-DBSA. Quando uma corrente nesse regime é aplicada os valores da corrente direta decaiam mais rapidamente do que pelo processo de difusão, porém o dispositivo continua retificador. Isso indica que existe um outro mecanismo de degradação induzido por uma corrente elétrica.

4.1.2 Curvas de corrente versus voltagem em função do tempo para PANi-EB/PANi-dopante indicando a degradação da junção

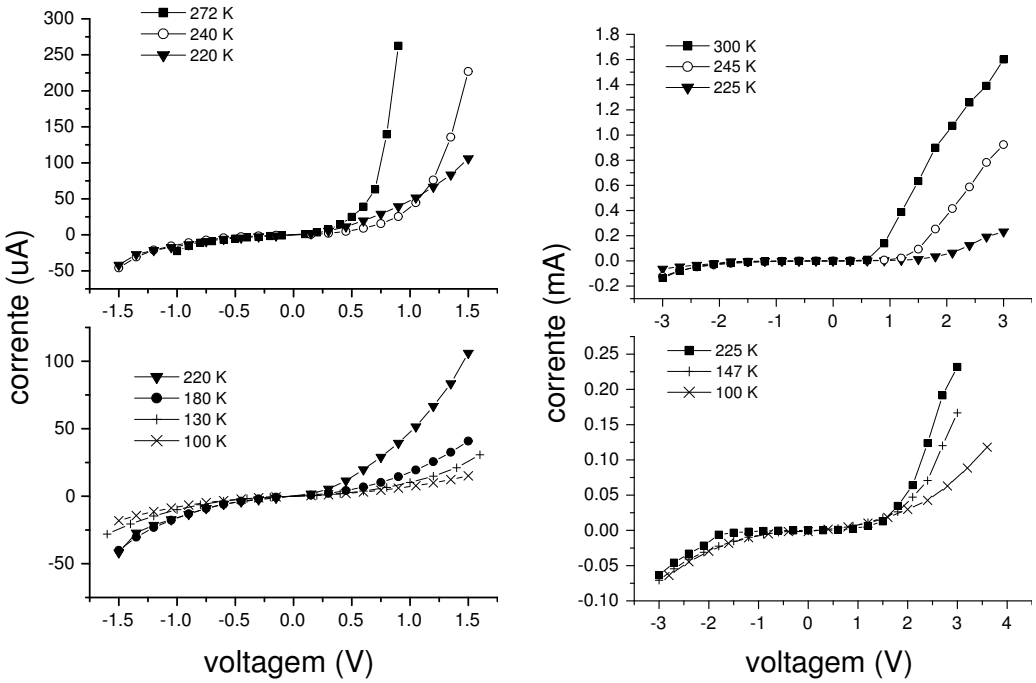


(a) PANi-EB/PANi-DBSA (b) PANi-EB/PANi-PSS

Figura 4.3: Degradação das junções PANi-EB/PANi-DBSA e PANi-EB/PANi-PSS com o tempo

A estabilidade das junções heterogêneas da PANi com os diferentes dopantes, foi testada medindo-se a característica da curva IxV com o tempo. Observa-se que um dos maiores problemas encontrados na fabricação das junções PANi-EB/PANi-HCl foi a rápida degradação, o que pode ser observado pela perda das propriedades retificadoras com o tempo, como mostrado na figura 4.2. Observa-se que após basicamente uma hora, a junção não apresenta mais retificação significativa. Para uma voltagem maior de 2 V as curvas apresentam um comportamento não linear, o que se deve provavelmente ao efeito de acúmulo de cargas (SCL), um efeito de condução elétrica que acontece frequentemente em polímeros intrínsecos de baixa condutividade. Esse efeito foi descrito na seção 2.5.5.

As figuras 4.3(a) e 4.3(b) demonstram que é possível aumentar significativamente o tempo de vida da junção no caso da PANi-EB/PANi-DBSA para algumas horas e da PANi-EB/PANi-PSS para dois dias. A junção PANi-EB/PANi-PSS entretanto, demora perto de um dia para ficar completamente dopada, pois a permeação da molécula dopante é baixa. A junção PANi-EB/PANi-DBSA apresenta, tal como a PANi-EB/PANi-HCl, um comportamento ôhmico para voltagens positivas baixas e a partir de aproximadamente 2 V observa-se o efeito do acúmulo de cargas. A curva da PANi-EB/PANi-PSS mostra que a corrente é limitada pelas cargas acumuladas já a partir de uma voltagem bem mais baixa, o que significa que a mobilidade dos portadores no lado protonado é menor do que nas duas outras junções.



(a) diminuindo T de 300 K para 100 K (b) aumentando T de 100 K para 300 K

Figura 4.4: Propriedade IvX em função da temperatura T de PANi-EB/PANi-HCl

Em todos os três casos a forma da curva ainda não foi suficientemente estável para aplicar modelos quantitativos. Isso provavelmente se deve ao fato de

que foi difícil controlar o processo de dopagem em nosso método de aplicação do ácido, o que fez com que a dopagem na superfície não seja homogênea.

4.1.3 Propriedades da junção em função da temperatura

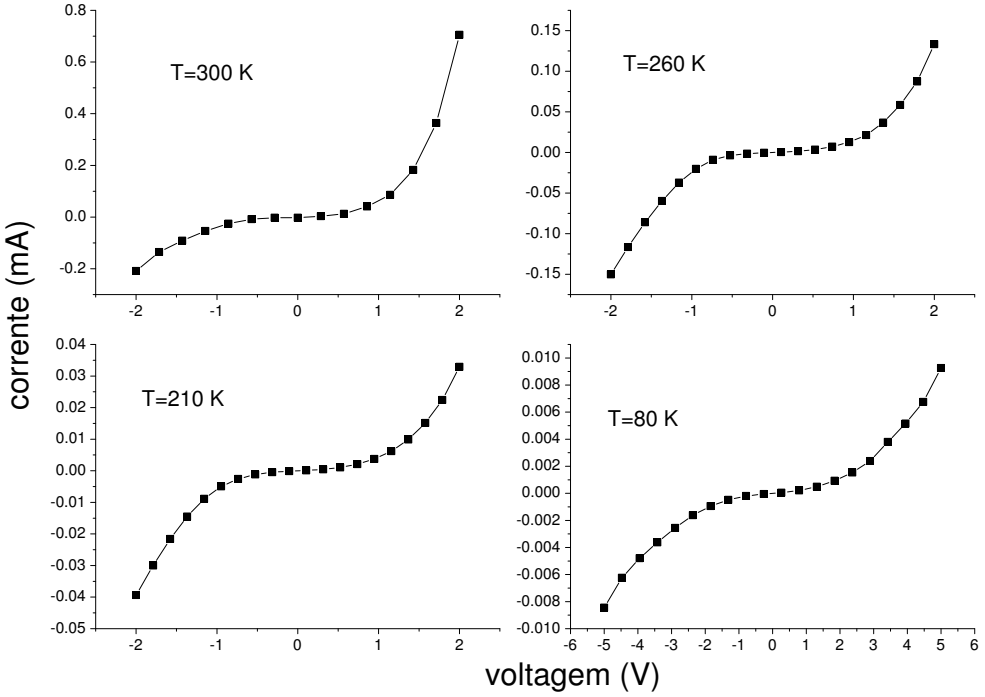


Figura 4.5: Propriedade IvX de PANi-EB/PANi-PSS em função da temperatura: diminuindo T de 300 K para 80 K

Apesar da vida útil muito reduzida, foi possível medir a curva IxV em função da temperatura para PANi-EB/PANi-HCl e PANi-EB/PANi-PSS. Como a difusão é um processo termicamente ativado, há de se esperar que a degradação diminua com a diminuição da temperatura. As figuras 4.4(a) e 4.4(b) mostram o comportamento da mesma junção PANi-EB/PANi-HCl, primeiro diminuindo a temperatura de 300 K a 100 K e depois aumentando de 100 K a 300 K. Depois de ficar mais de duas horas no criostato (o tempo de resfriamento seguido de aquecimento), a junção manteve as propriedades retificadores à temperatura ambiente.

Entre 220 K e 180 K, o comportamento mudou de retificador para uma curva simétrica, porém não ôhmica, o que indica que a corrente é limitada pelo efeito de acumulação de cargas devido à mobilidade mais baixa dos buracos para temperaturas baixas. Um comportamento semelhante pôde ser observado para PANi-EB/PANi-PSS: entre 210 K e 260 K (figura 4.5), o comportamento também mudou de retificador para simétrico. O comportamento foi reversível como demonstra a figura 4.6.

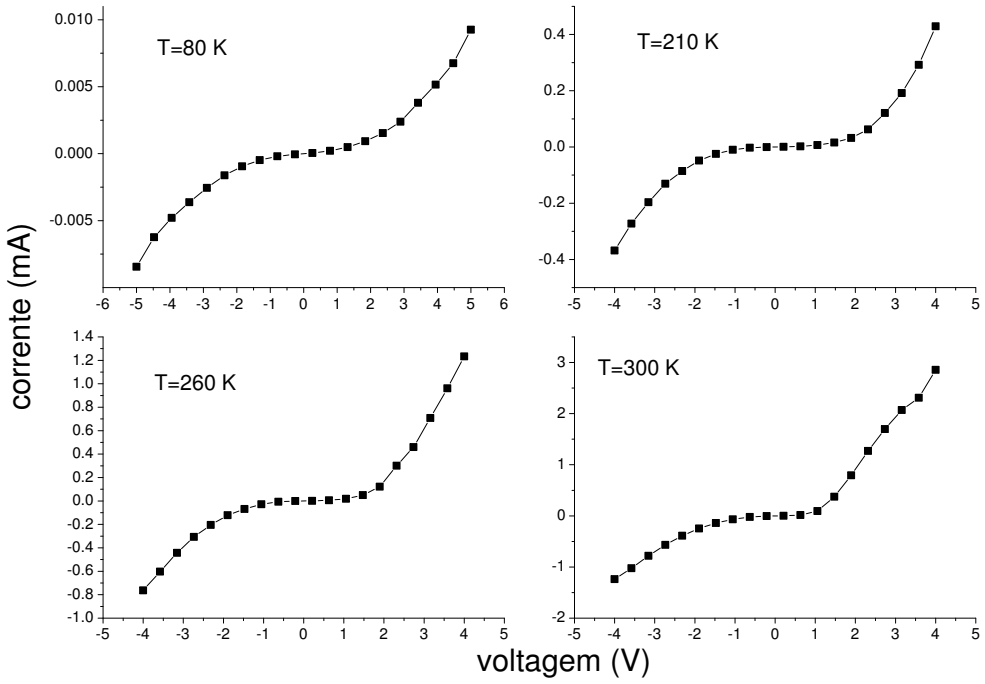


Figura 4.6: Propriedade IvX de PANi-EB/PANi-PSS em função da temperatura: aumentando T de 80 K para 300 K

4.1.4 Processo de dopagem da PANi medida por espectroscopia dielétrica

As medidas da corrente AC foram feitas para avaliar o comportamento de dopagem da PANi por ácidos orgânicos. Para as medidas AC um ácido cânforsulfônico (CSA) foi usado no lugar do DBSA em virtude da solução aquosa do CSA ser menos viscosa do que do DBSA. Isso permitia uma melhor remoção do excesso da solução do dopante depois do processo de dopagem.

Infelizmente junções heterogêneas com CSA não puderam ser preparadas com sucesso. A solução de CSA tinha que ser aplicada durante 12 horas para se ver uma dopagem heterogênea. Porém durante esse tempo a solução poderia ter dopado regiões do filme por inteiro, formando assim canais condutores. Também não foi possível medir a condutividade AC da PANi dopada com HCl, porque a condutividade é mais alta do que o limite de detecção do equipamento.

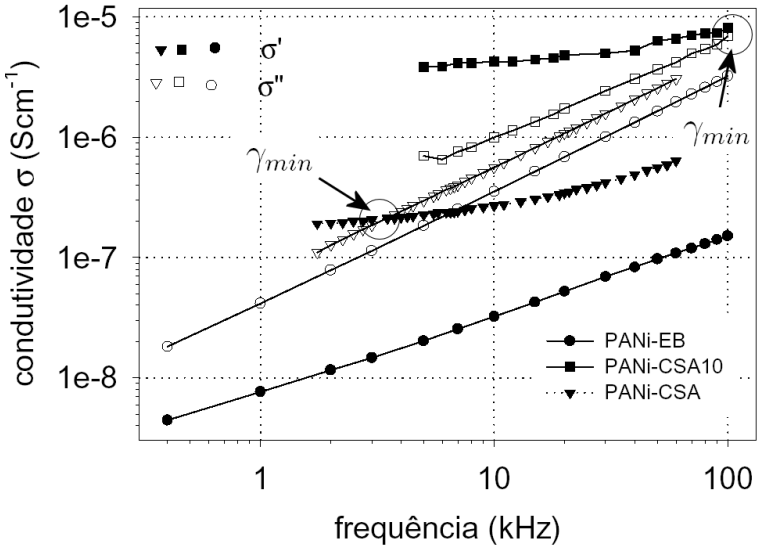


Figura 4.7: Condutividade AC de amostras de PANi-EB e PANi dopada com CSA (PANi-CSA) e do mesmo filme depois de 10 dias (PANi-CSA10)

A figura 4.7 mostra a dependência da condutividade AC da PANi e PANi dopada com CSA com a frequência. A condutividade AC pode ser dividida em um sinal ôhmico σ' e um sinal capacitivo σ''. A condutividade ôhmica σ' aumentou em quatro ordens de grandeza da PANi não dopada para a dopada. A condutividade capacitiva σ'' manteve-se basicamente igual para as amostras dopadas e não dopadas, o que é um comportamento esperado para a dopagem de PANi [88; 160].

A condutividade ôhmica σ' e capacitiva σ'' em função da frequência da figura 4.7 apresentam duas regiões distintas: para frequências inferiores a uma frequência crítica γ_{min}, a condutividade permanece quase constante. Quando a frequência é maior do que γ_{min}, a condutividade começa a crescer.

Esse ponto coincide aproximadamente com a interseção entre σ' e σ'' como mostram as setas na figura 4.7. Essa frequência crítica γ_{min} aumentou de 4 Hz no caso da PANi-EB (curva extrapolada na figura 4.7), passa por 2 kHz na amostra PANi-CSA recentemente dopada, chegando a 100 kHz no caso da amostra PANI-CSA10 depois de 10 dias de armazenagem.

Bianchi, Ferreira et al. [88] identificaram γ_{min} como a frequência mínima do processo de pulo dos elétrons de condução (VRH - "variable range hopping", veja seção 2.4) entre as regiões condutoras, as ilhas metálicas da figura 2.15. Eles explicaram o aumento de γ_{min} pelo aumento do tamanho das ilhas metálicas durante o processo de dopagem.

Depois de 10 dias a PANi apresenta uma condutividade σ' dez vezes maior do que a recentemente dopada, o que pode ser explicado pelo método de dopagem no meio aquoso, onde o CSA precisa difundir para dentro do filme e portanto, precisa de mais tempo do que o HCl para dopar completamente a PANi. Pelo aumento de γ_{min} podemos concluir que a formação das ilhas metálicas também depende do processo de difusão.

4.1.5 Discussão

Esses resultados demonstraram que é possível produzir um contato injetor de buracos através da dopagem heterogênea de um filme de PANi por um ácido protônico como já foi demonstrado por [94].

A degradação rápida do dispositivo produzido com HCl pode ser explicada por um processo de difusão e um processo de condução iônica quando um campo elétrico é aplicado. O valor de degradação de 30 minutos é consistente com os valores de permeação de HCl em PANi obtidos por Huang et al. [71] e da condução iônica obtidos por Bantik et al. [101]. O tempo de degradação pode ser diminuído significativamente de 30 minutos para mais de dois dias utilizando-se um policátion de tamanho maior, como por exemplo o PSS. A difusão mais lenta dos ácidos orgânicos com cátions grandes foi também comprovada por medidas de condutividade AC do processo de dopagem total de um filme de PANi pelo ácido orgânico CSA a partir de uma solução aquosa. O tempo de dopagem total demorou mais de 10 dias.

Devido à degradação relativamente rápida da junção PANi-EB/PANi-HCl e devido ao processo de fabricação que não permite uma dopagem homogênea da superfície foi impossível obter curvas IxV suficientemente estáveis para aplicar em um modelo de uma junção semicondutora.

Uma possível explicação da perda da propriedade retificadora pode ser que a difusão faz com que todo o filme (ou pelo menos algumas regiões) ficam dopados em toda a espessura do filme. Assim não existe mais uma junção heterogênea e a condutividade é dominada por esses canais dopados.

As medidas IxV com a temperatura mostram que a propriedade retificadora desaparece à temperaturas abaixo de 180 K no caso do HCl (figura 4.4(a)) e 260 K no caso do PSS (figura 4.5). Imaginando a PANi como uma estrutura de ilhas metátilcas dentro de uma matriz amorfa com um processo de condução por ativação térmica entre essas ilhas (veja seção 2.4), a condução elétrica do polímero em temperaturas baixas é dominada pela condutividade mais baixa da matriz amorfa, pois a mecanismo de condução pelo processo de VRH diminui exponencialmente com a temperatura.

Suponhando que a estrutura eletrônica da matriz amorfa e do polímero intrínseco sejam muito parecidas, a junção eletrônica entre os dois materiais desaparece. Para baixas temperaturas todo material pode então ser considerado um isolante, e a forma da curva IxV fica simétrica. Devido a baixa mobilidade dos buracos à temperatura baixa a curva não é linear a causa do efeito de corrente SCL. As diferentes temperaturas de transição do regime retificador para o simétrico na PANi dopada com HCl e com PSS podem ser explicados por uma estrutura diferente das "ilhas metálicas" e pela diferença de mobilidade dos buracos.

A facilidade de preparação dessas junções poderia torná-las interessantes para a fabricação de dispositivos por exemplo pelo método de impressão por estampas ou por jato de tinta. A difusão do HCl impede a construção de dispositivos estáveis, mas uma solução, que foi apresentada nesse trabalho, é encontrar um ácido orgânico ou um poliácido que ao mesmo tempo tenha baixa difusão pelo polímero mas tenha solubilidade superficial para efetivamente dopar a superfície da PANi. Um outro método seria de modificar a

PANi para se ter uma estrutura que impeça a difusão, por exemplo usando blendas de PANi com um outro polímero ou reticulando a superfície.

4.2 Filmes automontados de PANi e CMC

A utilização de filmes LBL nas mais diferentes aplicações tem aumentado muito nos últimos anos. A seção 2.2 mostrou que a técnica LBL é adequada para fabricar filmes ultrafinos e que é possível controlar o crescimento dos filmes pelas propriedades da solução dos poliíons. É sabido que a formação do filme tem uma dependência linear com o número de bicamadas e que essa estrutura de bicamadas é preservada durante o crescimento. Porém existe uma interpenetração entre as camadas e existem casos onde os poliíons se misturam completamente [57; 58].

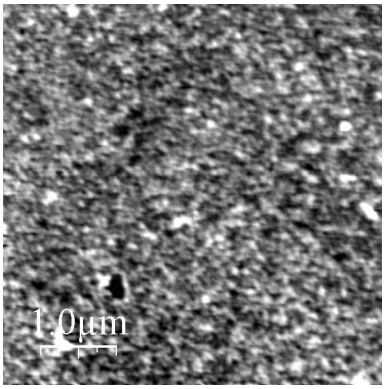
Essas duas características dos filmes LBL, a estrutura de multicamadas finas e a interpenetração entre elas, podem ser utilizados na fabricação de novos dispositivos. Disawal et al. [161], por exemplo, construíram sensores a base de multicamadas de enzimas para detectar biomoléculas e Palumbo et al. [162] sensores químicos, onde a presença de certos íons modificava certas propriedades físicas das multicamadas. Uma oura importante área de aplicação dos polieletrólitos envolve a condução de íons. Em filmes LBL a condução iônica depende tanto do número de contraíons no filme como da morfologia do mesmo. Controlando o crescimento, a interpenetração e as cargas iônicas do filme pode aumentar significativamente a condução iônica [163]. Uma aplicação , onde o conhecimento da estrutura morfológica é importante, são filmes LBL com nanopartículas, cuja incorporação é um método promissor para se obter novos materiais [164].

Geralmente o crescimento é monitorado por métodos espectroscópicos ou microbalança de quartzo e existe pouca caracterização morfológica do processo LBL na escala nanométrica. Para estudar o crescimento das camadas LBL e para visualizar a interpenetração entre os materiais, foi investigado o sistema composto por camadas do policátion PANi e do polianion CMC utilizando o método de AFM no modo NC, que tem duas vantagens sobre o modo de contato:

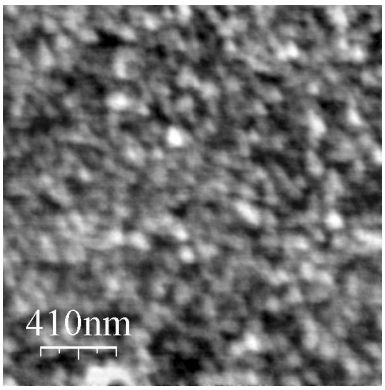
- A ponta não danifica o filme, que no início do crescimento é da ordem de alguns nanômetros.

- O contraste de fase pode permitir a distinção entre os dois polímeros.

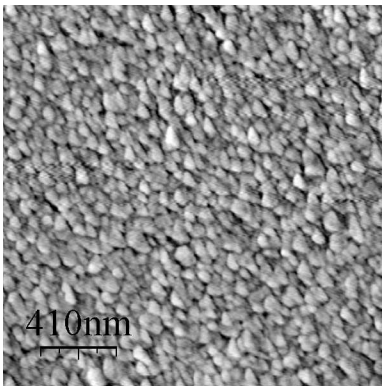
A PANi é interessante na formação de filmes LBL devido à sua alta condutividade elétrica, além de oferecer um processamento relativamente fácil com parâmetros de fabricação conhecidos. Resultados obtidos por Mattoso et al. [165; 166] por medidas espectroscópicas de filmes LBL de derivados de PANi e CMC mostram que o crescimento desses filmes é proporcional ao número de bicamadas e a adsorção dos derivados da PANi é bastante rápida com tempos características de adsorção de 2 a 3 minutos.



(a) topografia, 5,1 μm × 5,1 μm, escala: 0 - 6 nm



(b) topografia, 2,1 μm × 2,1 μm, escala: 0 - 6 nm



(c) imagem de fase, 2,1 μm × 2,1 μm, $\Delta\phi$ = 0,3 V

Figura 4.8: Substrato de vidro utilizado para a fabricação dos filmes automontados

Soluções altamente concentrados de CMC tem uma viscosidade bastante alta

e tem a tendência de formar um gel [167]. Nessas experiências a concentração foi mais baixa e não houve uma formação de gel. Fujimoto e Petri [168] investigaram a adsorção de CMC de uma solução aquosa em superfícies de vidro terminadas por grupos amino. Para baixos valores de pH ou alta concentração iônica da solução aquosa, as cadeias do CMC encontravam-se em uma conformação enovelada. O tempo de adsorção de uma camada no vidro foi aproximadamente 1 hora. Isso é bem mais lento do que a adsorção da PANi com os mesmos parâmetros de crescimento.

4.2.1 Crescimento inicial

O filme automontado foi fabricado pelo método descrito na seção 2.1.2.

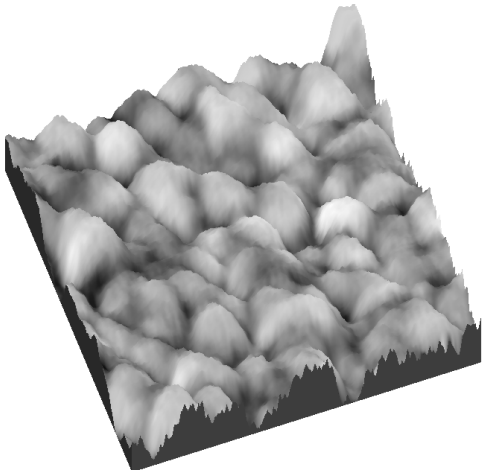
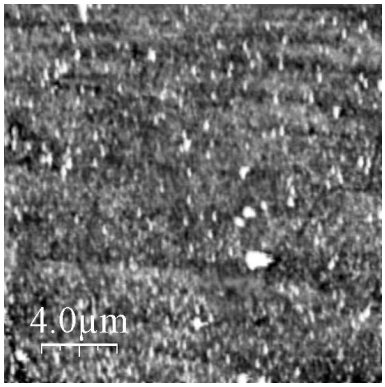


Figura 4.9: Substrato de vidro, topografia, 0,5 μm $\times$ 0,5 μm, escala: 0 - 4 nm, coloração pela variação de fase $\Delta\phi$ = 0,25 V

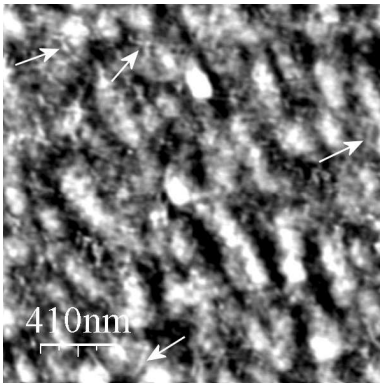
A figura 4.8 mostra a superfície do substrato de vidro que tem uma rugosidade de σ_{rms} = 0,9 nm, o que é bastante baixa em relação, por exemplo, à dos filmes produzidos por spin-coating ($\sigma_{rms} \approx$ 10 nm, tabela 4.1). Observa-se das figuras 4.8(a) e 4.8(b) que a morfologia do vidro é do tipo globular. A rugosidade e a estrutura foram semelhantes aos encontrados na literatura [170; 171].

A fase entre o sinal aplicado e a oscilação da haste na figura 4.8(c) é basicamente constante. Isso significa que o tipo de interação ponta-substrato é

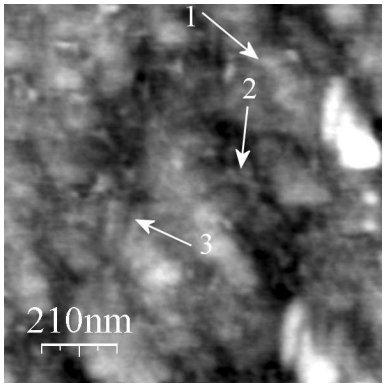
o mesmo na área varrida, o que era esperado visto que a superfície do vidro é uniforme.



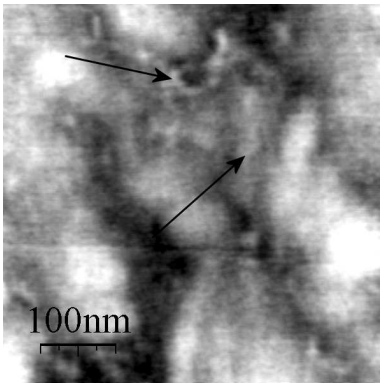
(a) topografia, 20 μm $\times$ 20 μm, escala: 0 - 8 nm



(b) topografia, 2,1 μm $\times$ 2,1 μm, escala: 0 - 4,3 nm



(c) topografia, 1 μm $\times$ 1 μm, escala: 0 - 4,5 nm



(d) topografia, 0,5 μm $\times$ 0,5 μm, escala: 0 - 3,0 nm

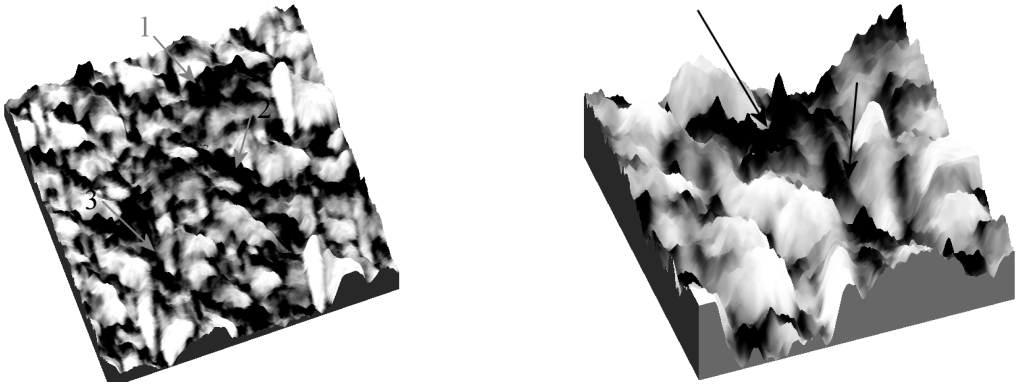
Figura 4.10: topografia da primeira camada de CMC

A imagem 4.9 é uma representação tridimensional da topografia com a coloração da fase e que mostra que a fase somente tem uma ligeira dependência com a topografia em depressões acentuadas. O tempo de reação do circuito de realimentação, que tem que ajustar a distância ponta-amostra, adiciona essa fase. Ela é maior quando as mudaças de topografia são mais acentuadas.

Após a caracterização, o substrato foi então imerso na solução de CMC por 15 minutos, retirado, lavado e novamente levado ao AFM. A figura 4.10 mostra as imagens de topografia e do contraste de fase da primeira camada

de CMC para várias áreas de varredura.
O aumento menor da figura 4.10(a) mostra que recobrimento é bastante uniforme. A rugosidade de 0,9 nm é a mesma do substrato não recoberto. No filme aparecem partículas com um diâmetro de 250-300 nm e uma altura de 2-4,5 nm, que podem ser oriundas de material não dissolvido.

Uma estrutura fibrilar, com uma largura de aproximadamente 20 nm, altura de 0,5 nm e comprimento de 50-100 nm apareceu na superfície (veja setas na figura 4.10(b)), o que uma magnificação maior (figura 4.10(c) e 4.10(d)) confirma. As figuras 4.11 mostram uma representação tridimensional da topografia com a coloração da fase das imagens 4.10(c) e 4.10(d). A comparação da topografia com a fase (figuras 4.11(a) e 4.11(b)) mostra um contraste de fase que antes não aparecia, indicando a presença do CMC.



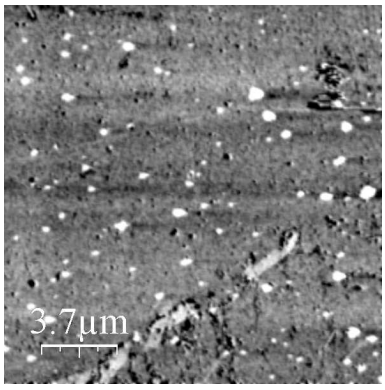
(a) topografia e fase ($\Delta\phi = 0{,}48$ V) da figura 4.10(c)

(b) topografia e fase ($\Delta\phi = 0{,}51$ V) da figura 4.10(d)

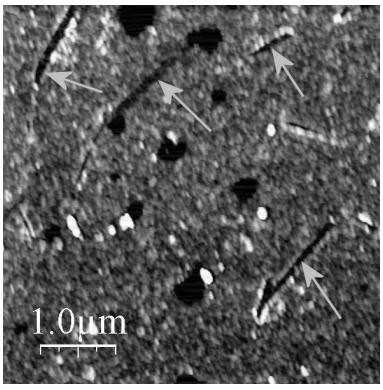
Figura 4.11: A primeira camada de CMC, topografia e fase

Quando o substrato de vidro é primeiramente imerso na solução de PANi, a aparência do filme formado é completamente diferente da do vidro com CMC, como pode ser observado nas figuras 4.12. Uma estrutura globular cobriu todo o substrato (figura 4.12(a)). Os glóbulos têm uma forma oval de aproximadamente 35 nm de largura e 60-80 nm de comprimento (figura 4.12(c)). Esta estrutura é também diferente daquela do substrato puro da figura 4.8(a). A rugosidade aumenta significativamente de $\sigma_{rms} = 0{,}9$ nm para $\sigma_{rms} = 3{,}0$ nm.

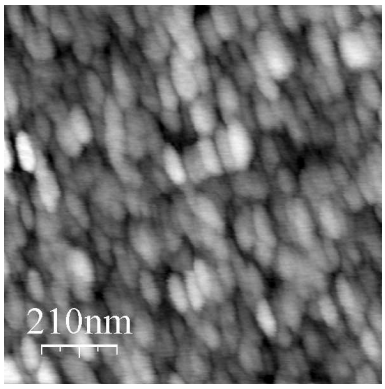
Buracos de uma profundidade de aproximadamente 200 nm e um diâmetro de 400-500 nm apareceram na superfície (figura 4.13), que provavelmente resultaram de um processo mais prolongado de tratamento do substrato com potassa alcoólica do que do substrato utilizado no CMC.



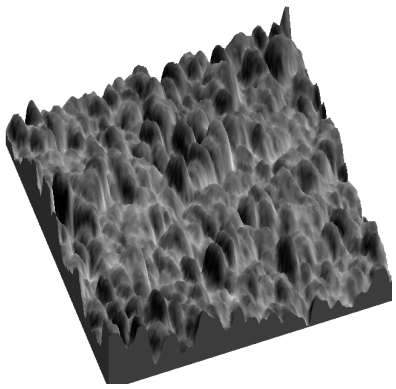
(a) topografia, 18 μm × 18 μm, escala: 0 - 120 nm



(b) topografia, 5 μm × 5 μm, escala: 0 - 18 nm



(c) topografia, 1 μm × 1 μm, escala: 0 - 12 nm



(d) topografia (4.12(c) e fase $\Delta\phi =$ 0,24 V

Figura 4.12: A primeira camada de PANi, topografia (4.12(a) a 4.12(c)), fase 4.12(d)

Também podem ser vistos riscos ou regiões onde o filme não cresceu (veja setas da figura 4.12(b)). A diferença de altura entre essas regiões e o resto do filme foi utilizada para estimar a espessura da camada em aproximadamente 3-4 nm. A imagem de fase não mostra um contraste significativo nas partes recobertas pela PANi (figura 4.12(d)), indicando que o filme era bastante

uniforme e que a camada era suficientemente espessa para cobrir o substrato.

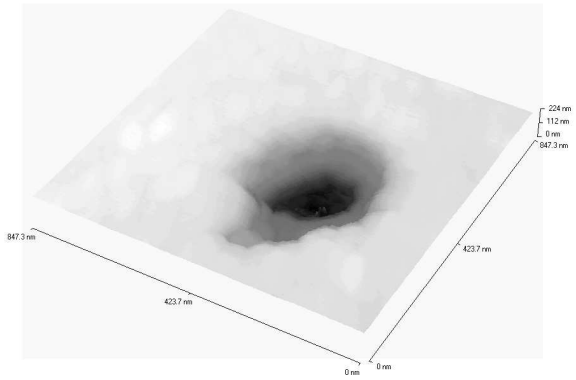
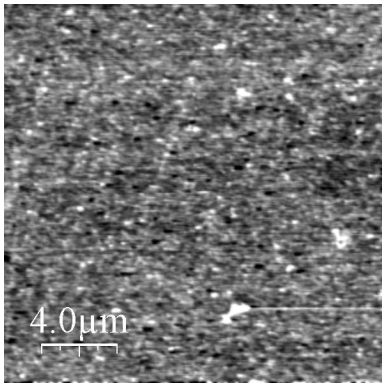


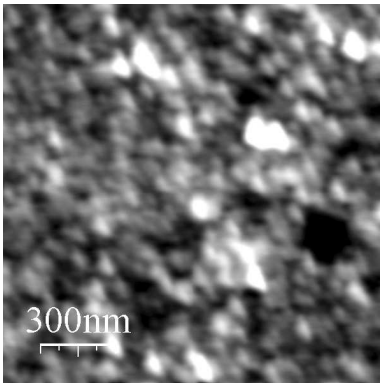
Figura 4.13: Depressões no substrato de vidro

4.2.2 Crescimento das camadas seguintes

Após a primeira camada, foram fabricados filmes com duas camadas (PANi-CMC e CMC-PANi) e três camadas (PANi-CMC-PANi e CMC-PANi-CMC). Foram escolhidas áreas de varredura de 20 μm $\times$ 20 μm e 1,5 μm $\times$ 1,5 μm para melhor comparar os filmes.



(a) topografia, 20 μm $\times$ 20 μm, escala: 0 - 10 nm



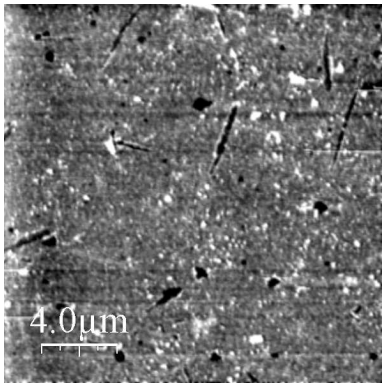
(b) topografia, 1,5 μm $\times$ 1,5 μm, escala: 0 - 11 nm

Figura 4.14: Primeira bicamada PANi-CMC

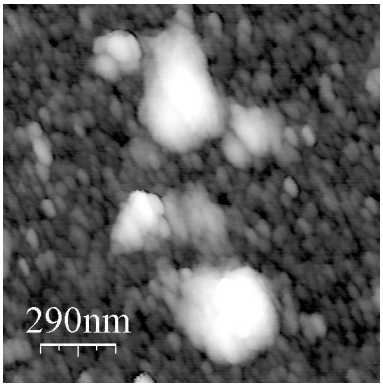
As figuras 4.14 mostram a superfície da bicamada PANi-CMC. Ela tem uma

rugosidade de σ_{rms} = 1,3 nm na figura 4.14(a). O aumento maior da figura 4.14(b) mostra que a superfície é diferente da primeira camada de CMC no substrato de vidro da figura 4.10.

As figuras 4.15 mostram a superfície da bicamada CMC-PANi com uma rugosidade de σ_{rms} = 3,8 nm na figura 4.15(a).

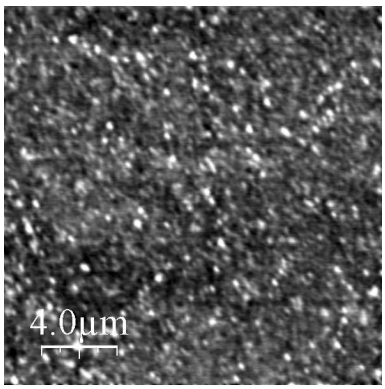


(a) topografia, 20 μm × 20 μm, escala: 0 - 20 nm

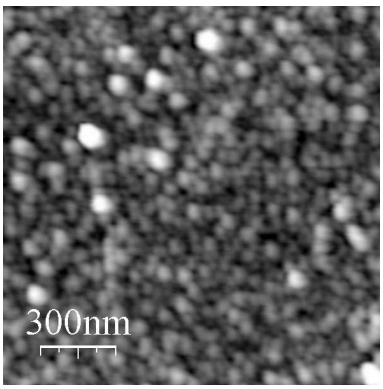


(b) topografia, 1,5 μm × 1,5 μm, escala: 0 - 87 nm

Figura 4.15: Primeira bicamada CMC-PANi



(a) topografia, 20 μm × 20 μm, escala: 0 - 20 nm

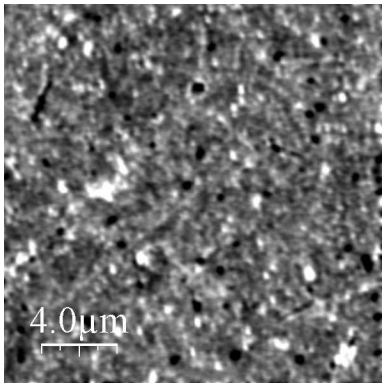


(b) topografia, 1,5 μm × 1,5 μm, escala: 0 - 19 nm

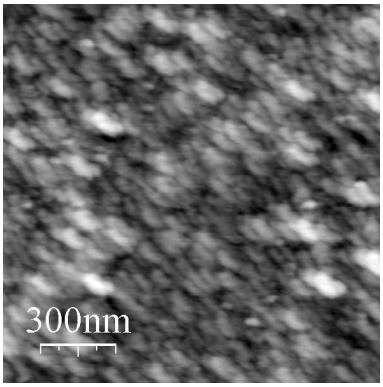
Figura 4.16: A superfície do filme PANi-CMC-PANi

A superfície da figura 4.15(b) tem uma estrutura globular parecida e o mesmo tamanho dos glóbulos de 35 nm × 60 nm da primeira camada de PANi da figura 4.12(c). As partículas grandes tem uma altura de 80 nm e parecem compostos de pequenos glóbulos.

As figuras 4.16 mostram a superfície do filme PANi-CMC-PANi. Ela tem uma rugosidade de σ_{rms} = 3,5 nm na figura 4.16(a). A superfície da figura 4.15(b) também apresenta uma estrutura globular com glóbulos redondos de um diâmetro de 50-60 nm e uma altura de 10-15 nm.

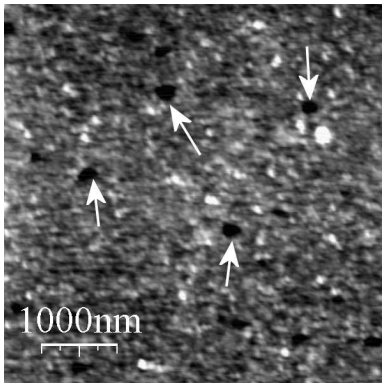


(a) topografia, 20 μm × 20 μm, escala: 0 - 17 nm

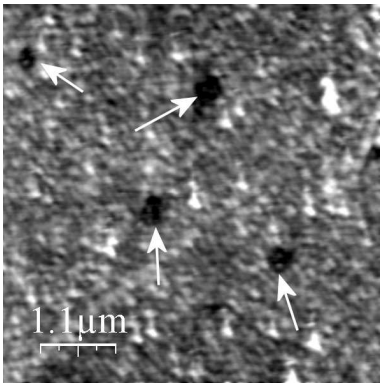


(b) topografia, 1,5 μm × 1,5 μm, escala: 0 - 15 nm

Figura 4.17: A superfície do filme CMC-PANi-CMC



(a) PANi-CMC, topografia, 5 μm × 5 μm, escala: 0 - 11 nm



(b) CMC-PANi-CMC, topografia, 5,3 μm × 5,3 μm, escala: 0 - 18 nm

Figura 4.18: Crescimento do filme nos buracos no substrato

Finalmente, as figuras 4.17 mostram a superfície do filme CMC-PANi-CMC. A rugosidade é σ_{rms} = 2,7 nm na figura 4.17(a). A imagem 4.17(b) não apresenta mais a estrutura globular da figura 4.15(b). A impressão de partículas na superfície da figura 4.15(b) é parcialmente o resultado de uma ligeira contaminação da ponta.

O filme também preencheu os buracos presentes no substrato de vidro. Da camada de PANi da figura 4.13 para a de PANi-CMC da figura 4.18(a) a profundidade das buracos diminuiu de 200 nm para aproximadamente 40 nm e o diâmetro para 200-300 nm. Depois da camada de CMC-PANi-CMC na figura 4.18(b) os buracos ainda tem uma profundidade de aproximadamente 5 nm.

4.2.3 Discussão

Sobre a caracterização do crescimento da camada inicial de filmes LBL por AFM não foi encontrado nenhuma literatura. Esse trabalho mostrou pela primeira vez a estrutura da primeira camada de CMC e de PANi em substratos de vidro.

A técnica de AFM no modo NC permite de medir a topografia da primeira camada de CMC e também de identificar o CMC pelo contraste de fase. O mesmo apresenta um crescimento fibrilar com uma largura de aproximadamente 20 nm, altura de 0,5 nm e comprimento de 50-100 nm que cobre toda a superfície. A posição das fibras não tem uma correlação aparente com a topografia da superfície do vidro.

A primeira camada de PANi é contínua e tem uma estrutura globular. Essas estruturas globulares foram encontrados em outros filmes LBL de PANi [47; 62] e outros polímeros condutores [63], como em filmes de PANi fabricados por eletropolimerização [169]. O tamanho de aproximadamente 50 nm dos glóbulos é da mesma ordem de grandeza de valores encontrados na literatura, por exemplo 100 nm por Ram et al. [47], e a diferença pode ser explicada por uma concentração menor da PANi em solução [62]. A espessura do filme de PANi 3-4 nm coincide com valores encontrados na literatura [44; 45; 46]. O sinal de fase não mostra um contraste significativo, indicando que o filme é contínuo.

Uma possível explicação do diferente processo de crescimento da primeira camada do CMC e da PANi é que a adsorção do poliánion CMC acontece somente por atração eletrostática em áreas onde o vidro apresenta uma carga superficial positiva. A formação do filme pela PANi é mais efetiva do que

pelo CMC, pois além das interações eletrostáticas a PANi é adsorvida pelo mecanismo das pontes de hidrogênio [45].

A formação do filme também depende da conformação dos polímeros na solução. A PANi [20; 45; 46; 54] e o CMC [168] têm uma conformação de cadeia enovelada e altamente carregada quando a solução tem um pH de 3. Se a conformação das cadeias poliméricas de CMC e PANi realmente for parecida, a única explicação para a diferença de crescimento é o tipo de interação entre o substrato e as cadeias poliméricas na solução.

As camadas seguintes podem ser divididas em duas categorias:

- quando a última camada é PANi, a superfície apresenta uma estrutura globular parecida com a primeira camada de PANi de 4.12. Os glóbulos do filme CMC-PANi têm uma forma oval, enquanto os do filme PANi-CMC-PANi são completamente redondos. A superfície tem uma rugosidade de 3,5 nm a 3,8 nm.

- Quando a última camada é CMC, a superfície é menos rugosa e não apresenta uma estrutura globular.

Em todos os quatro filmes, a imagem de fase não mostra nenhum contraste de material. Esses resultados indicam que:

- a estrutura de camadas é preservada

- se ocorre interpenetração ela não atravessa a camada

- acontece uma inversão efetiva de cargas na superfície em cada nova camada de PANi e CMC, pois a camada seguinte é sempre homogênea.

Isso confirma resultados obtidos por outras técnicas de caracterização. As diferenças na estrutura das duas primeiras bicamadas confirma o modelo de Ladam, Schaad et al. [56] de que o substrato interfere na estrutura das primeiras bicamadas.

4.3 Filmes spin-coated de PANi-DBSA

Os filmes spin-coated de polímeros condutores têm uma grande importância na fabricação de dispositivos luminescentes poliméricos e de dispositivos eletrônicos de plástico ("all-plastics electronics"). Filmes finos de PANi dopada são empregados como uma fina camada injetora de buracos em cima de ITO [103; 172] ou até como eletrodos transparentes [99; 102]. Uma outra aplicação na microeletrônica é o uso em capacitores para melhorar o contato entre o eletrodo e o material dielétrico poroso [173].

O polímero condutor mais utilizado nessas aplicações é a polianilina dopada com DBSA ou CSA [174]. Como demonstrado na seção 2.3, esses polímeros apresentam alta condutividade, uma boa solubilidade e uma alta estabilidade.

No início, a PANi-EB foi misturada com DBSA para obter-se polímero dopado [35; 70], o que geralmente resultava em um excesso indesejado de DBSA no polímero e uma parte insolúvel de PANi-EB que não reagia. Hoje existem vários processos de fabricação da PANi-DBSA, que contornam esses problemas, já polimerizando monômeros que incluem o dopante, notadamente o sal de anilina-DBSA [152; 153].

Como o DBSA é um emulsificante, o processo de polimerização em emulsão é frequentemente empregado. O solvente usado é geralmente a água, onde os radicais livres se formam e depois migram para a fase dispersa, onde a reação tem lugar. Esse método tem várias vantagens sobre a polimerização em solução [175]:

- a reação é mais rápida e de alta conversão
- o peso molecular do polímero geralmente é mais alto
- é mais fácil controlar a temperatura e consequentemente a homogêneidade do peso molecular é maior
- existem mais parâmetros de processamento para controlar a reação, como: a velocidade de agitação, o solvente, a adição de outros emulsificantes, de reguladores de tensão superficial, etc.

Nessa seção será apresentada uma caracterização de filmes spin-coated de PANi-DBSA sintetizadas pela polimerização em emulsão em diferentes solventes, sendo a água, o diclorometano, o clorofórmio e o tolueno. Os polímeros são denominados pelo solvente utilizado em cada síntese: PANi$_{H_2O}$ para a água, PANi$_{CH_2Cl_2}$ para o diclorometano, PANi$_{CHCl_3}$ para o clorofórmio e PANi$_{tolueno}$ para o tolueno.

O objetivo é investigar a morfologia de filmes spin-coated por AFM e a condutividade do filme e relacionar os resultados obtidos com a composição química, a distribuição do peso molecular e a condutividade do polímero.

polímero	PANi$_{H_2O}$	PANi$_{CH_2Cl_2}$	PANi$_{CHCl_3}$	PANi$_{tolueno}$
solvente da síntese	água	dicloro-metano	cloro-fórmio	tolueno
condutividade do prensado (Scm^{-1})	3	0,1	0,3	2
condutividade do filme (Scm^{-1})	0,2	0,03	0,02	0,02
espessura do filme (nm)	150	300	300	150
solubilidade do polímero (%)	27	25	35	18

Tabela 4.1: Condutividade elétrica e propriedades da solução e do filme da PANi-DBSA

Para caracterizar os polímeros foram utilizados os seguintes métodos:

- a condutividade do filme polimérico produzido por spin-coating foi determinada pelo método de quatro pontas
- a morfologia do filme foi medida por AFM no modo de não-contato
- a composição química e o grau de dopagem foram investigados por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

- a distribuição do peso molecular foi determinada por cromatografiade permeação de gel (GPC)

4.3.1 Caracterização pela condutividade

A tabela 4.1 mostra a condutividade dos polímeros usados em forma de prensados, que são pastilhas fabricadas aquecendo e prensando o polímero em formas, a condutividade e espessura dos filmes spin-coated e a solubilidade dos polímeros em clorofórmio. Os valores dos prensados foram adicionados para servir de comparação e gentilmente cedidos por Guilherme Mariz de Oliveira Barros.

Observa-se que o valor da condutividade do polímero prensado é maior do que a do filme, o que pode ser explicado pelo processo de aquecimento do polímero para formar o prensado. É sabido que a condutividade de polímeros dopados com DBSA e CSA aumenta depois que o material é aquecido [176; 177]. Além disso, o clorofórmio pode dissolver seletivamente material com condutividade mais baixa.

O polímero em forma de filme spin-coated, que é o objetivo principal dessa seção , pode ser dividido em duas classes quanto à condutividade:

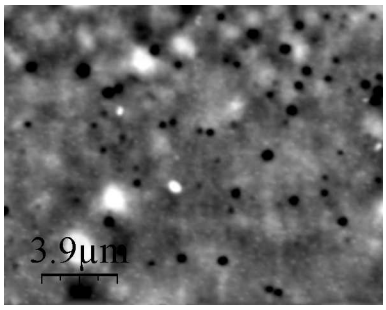
1. A PANi sintetizada na presença de solventes orgânicos, sejam estes polares ou não, apresenta condutividade relativamente baixa, da ordem de 10^{-2} Scm^{-1}.

2. O polímero sintetizado na presença de água apresenta condutividade uma ordem de grandeza maior.

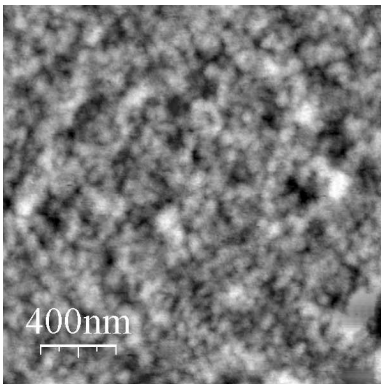
A espessura dos filmes é da mesma ordem de grandeza e as variações podem ser explicados pela diferença de concentração do polímero em clorofórmio.

Essa variação da condutividade não pode ser explicada pela diferença de polaridade dos solventes que decai gradativamente da água (mais polar) até o tolueno (não polar). Além disso, a solubilidade em clorofórmio para a fabricação do filme (o clorofórmio foi também utilizado como solvente na síntese do polímero) foi praticamente igual para todos os polímeros. Isso indica que o processo de síntese não tem influência sobre a solubilidade. Porém, ela

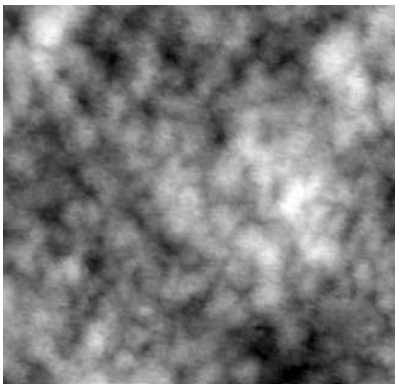
varia muito entre os diferentes lotes de síntese e o tempo de armazenagem. Os valores apresentados na tabela 4.1 foram os maiores obtidos.



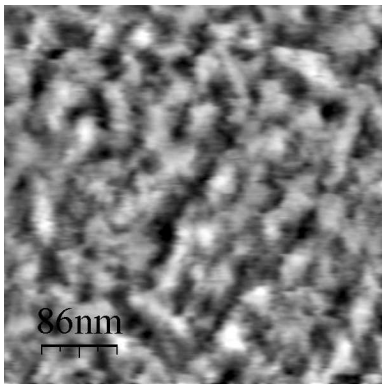
(a) 20 μm $\times$ 15 μm, escala: 0 - 32 nm



(b) 2 μm $\times$ 2 μm, escala: 0 - 8 nm



(c) 1 μm $\times$ 1 μm, escala: 0 - 10 nm



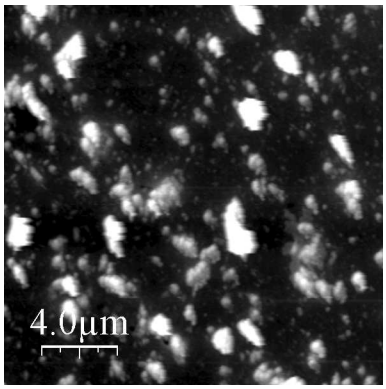
(d) 430 nm $\times$ 430 nm, escala: 0 - 2,4 nm

Figura 4.19: Superfície de PANi$_{H_2O}$

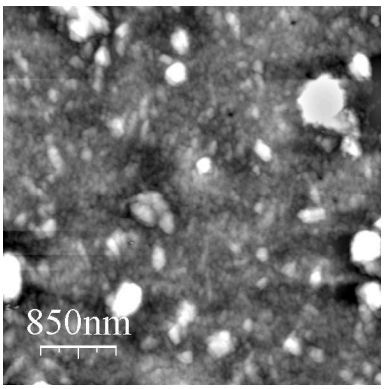
4.3.2 Caracterização morfológica por AFM

A morfologia dos filmes finos das diferentes PANis foi avaliada utilizando-se AFM. A topografia do filme da PANi$_{H_2O}$ com a condutividade maior é apresentada na figura 4.19 com diferentes magnificações. Nas três últimas imagens foi aplicado um filtro de transformada de Fourier (FFT) para melhorar o contraste e facilitar a caracterização. Observa-se que este filme apresenta uma superfície com uma rugosidade muito baixa de $\sigma_{RMS} = 5$ nm,

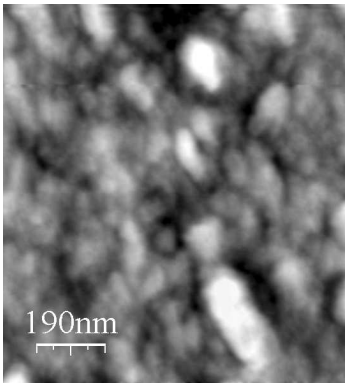
valor calculado pela figura 4.19(a). As depressões que aparecem como pontos pretos nessa figura têm um diâmetro de 500 nm - 700 nm e uma profundidade de aproximadamente 50 nm e podem ser o resultado da evaporação rápida do clorofórmio devido á temperatura elevada. Eles também aparecem nos outros filmes, por exemplo na figura 4.21(a).



(a) 20 μm $\times$ 20 μm, escala: 0 - 200 nm



(b) 4,3 μm $\times$ 4,3 μm, escala: 0 - 35 nm

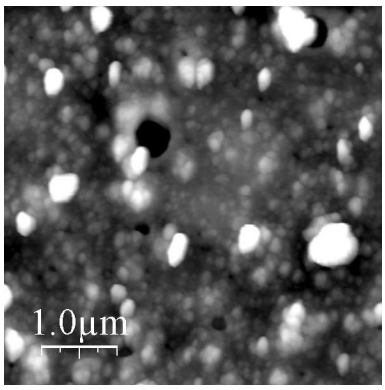


(c) 970 nm $\times$ 1100 nm, escala: 0 - 15 nm

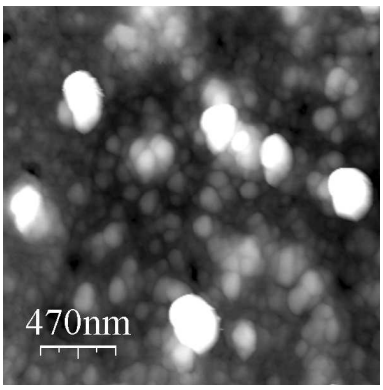
Figura 4.20: Superfície de PANi$_{CH_2Cl_2}$

A figura 4.20 mostra a morfologia do filme fabricado a partir do polímero PANi$_{CH_2Cl_2}$. Na imagem 4.20(a) estão visíveis partículas grandes com um tamanho entre 500 nm e 1500 nm que provavelmente são oriundas de polímero que não se dissolveu. Se analisarmos a imagem topográfica numa região entre essas partículas o filme é bastante uniforme com uma rugosidade de

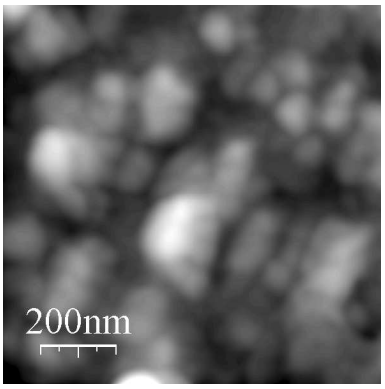
$\sigma_{RMS} = 8$ nm, valor calculado pela figura 4.20(b), o que é da mesma ordem do filme de PANi$_{H_2O}$. Uma magnificação ainda maior dessa região mais uniforme, que é apresentada na figura 4.20(c), mostra uma morfologia bastante semelhante à do filme de PANi$_{H_2O}$ da figura 4.19(c).



(a) 5 μm $\times$ 5 μm, escala: 0 - 145 nm



(b) 2,4 μm $\times$ 2,4 μm, escala: 0 - 94 nm



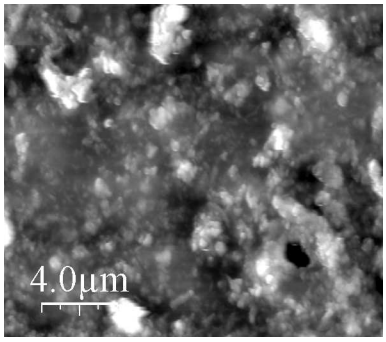
(c) 990 nm $\times$ 990 nm, escala: 0 - 50 nm

Figura 4.21: Superfície de PANi$_{CH_3Cl}$

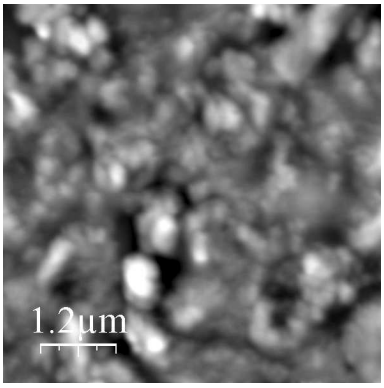
As figuras 4.21 mostram as imagens obtidas para o filme de PANi$_{CH_3Cl}$. Ele é composto de partículas de tamanhos entre 50 nm e 100 nm (figura 4.21(b) e 4.21(c)), cuja forma é mais uniforme do que as do filme PANi$_{CH_2Cl_2}$. A rugosidade, calculada pela figura 4.21(b), de $\sigma_{RMS} = 25$ nm é maior do que dos filmes PANi$_{H_2O}$ e PANi$_{CH_2Cl_2}$, o que provavelmente se deve às partículas.

No filme fabricado com PANi$_{tolueno}$, apresentado na figura 4.22, são visíveis

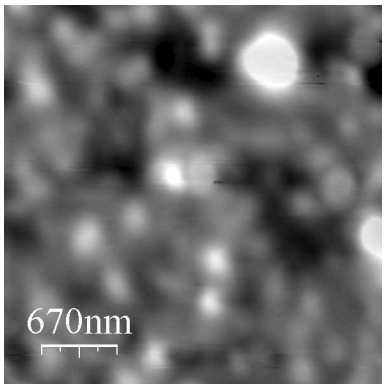
partículas de 1 μm (figuras 4.22(a)), que provavelmente também é devido à presença de polímero não dissolvido. O restante do filme apresenta uma estrutura irregular (figuras 4.22(a) e 4.22(b)) sem regiões planas como no caso dos filmes de PANi$_{CH_2Cl_2}$ ou PANi$_{H_2O}$.



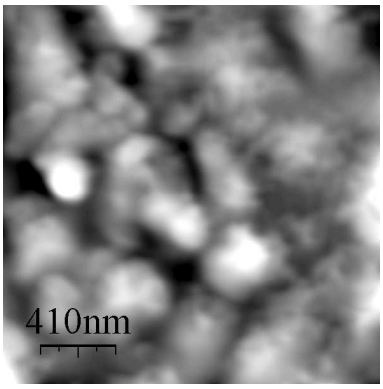
(a) 20 μm × 17,5 μm, escala: 0 - 580 nm



(b) 6,1 μm × 6,1 μm, escala: 0 - 200 nm



(c) 3,4 μm × 3,4 μm, escala: 0 - 85 nm



(d) 2,1 μm × 2,1 μm, escala: 0 - 100 nm

Figura 4.22: Superfície de PANi$_{tolueno}$

Nas figuras 4.22(c) e 4.22(d) estão visíveis partículas de 200 nm a 300 nm. A rugosidade do filme calculada pela figura 4.22(c) é $\sigma_{RMS} = 18$ nm. Julgando pela estrutura composta de partículas grandes é provável que as soluções do PANi$_{tolueno}$ e de PANi$_{CH_3Cl}$ em clorofórmio sejam, na verdade, dispersões.

4.3.3 Investigação da composição química por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A composição química dos filmes de três diferentes PANis foi investigada pela técnica de emissão de fotoelétrons de raio X (XPS). Os espectros XPS foram obtidos por um espectrômetro Perkin-Elmer (PHI-1257) utilizando uma fonte de raios-X com Al como o anodo (E = 1486.6 eV), operando a 12 kV.

O filme de PANi$_{CH_2Cl_2}$ não foi investigado devido à falta do produto. A figura 4.23 mostra um espectro total típico dos fotoelétrons para duas amostras de PANi$_{CHCl_3}$.

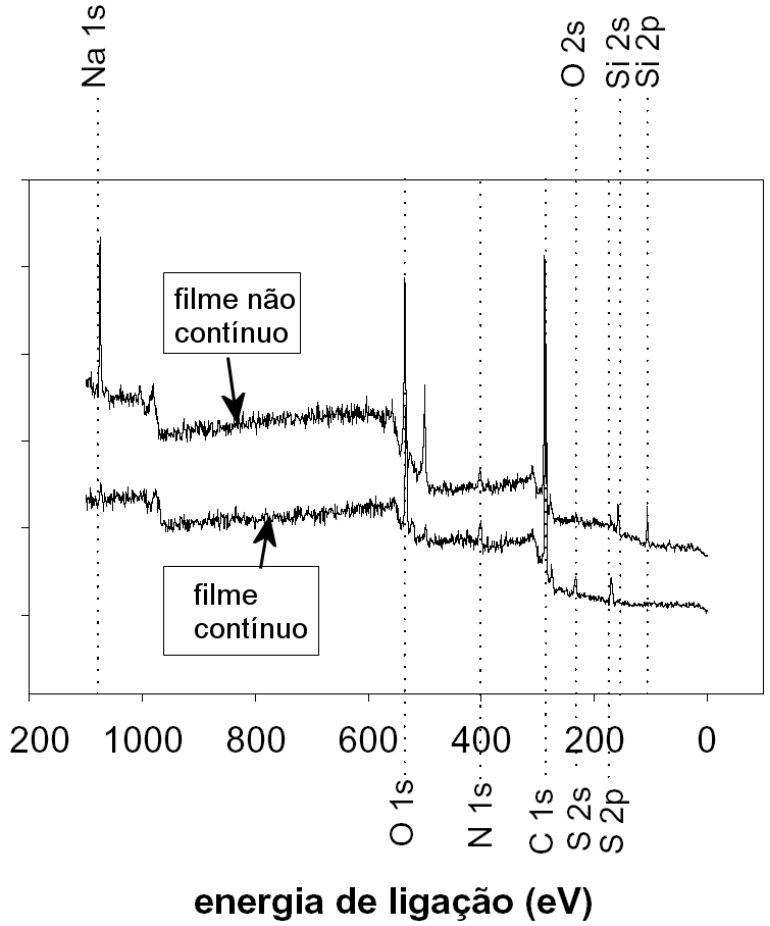


Figura 4.23: Espectros de fotoelétrons de PANi-DBSA, uma amostra com um filme não-contínuo

Observa-se no espectro de cima picos referentes a Si e Na, indicando que

nesse caso o filme não recobriu completamente o substrato, visto que esses elementos são típicos do vidro e não são esperados nos filmes poliméricos. Já no espectro inferior, esses picos desapareceram, indicando um filme contínuo que recobre totalmente o substrato. A causa do recobrimento parcial é provavelmente um substrato não suficientemente limpo. Nestes, os fotoelétrons da tabela 4.2 podiam ser observados.

Elemento	orbital	Energia de ligação (eV)			
		literatura [184]	PANi$_{CH_3Cl}$	PANi$_{H_2O}$	PANi$_{tolueno}$
S	2p3	165	169,6	167,8	167,6
C	1s	287	285,6	283,8	284,1
N	1s	402	401,8	400,5	399,7
O	1s	531	533	531,1	531,2

Tabela 4.2: Energia de ligação dos fotoelétrons da PANi-DBSA

Para avaliar a composição química dos elementos de diferentes regiões referentes a cada energia de ligação mostradas na tabela 4.2 foram reavaliadas utilizando-se maior resolução de energia. A figura 4.24 mostra o resultado para a amostra PANi$_{CHCl_3}$ e o resultado de uma aproximação numérica por curvas gaussianas pelo programa XPSPEAK [185]. O mesmo procedimento foi utilizado para os espectros dos demais filmes.

Amostra	composição elementar (%)				grau de dopagem (S/N)
	C	O	S	N	
PANi$_{CHCl_3}$	74,0	16,8	3,4	5,8	0,58
PANi$_{H_2O}$	74,6	16,6	3,3	5,4	0,61
PANi$_{tolueno}$	79,6	12,5	2,4	5,4	0,44

Tabela 4.3: Composição química e grau de dopagem da PANi

Observa-se que o pico C 1s é, na verdade, resultado de duas contribuições separadas por um deslocamento químico de 2,3 eV e o pico do O 1s também pode ser aproximados por dois picos com uma separação de 2,4 eV. Essa separação é de acordo com valores para a PANi-EB na base de energias XPS do NIST [186]. Os picos S 2p3 e N 1s não apresentam uma estrutura interna.

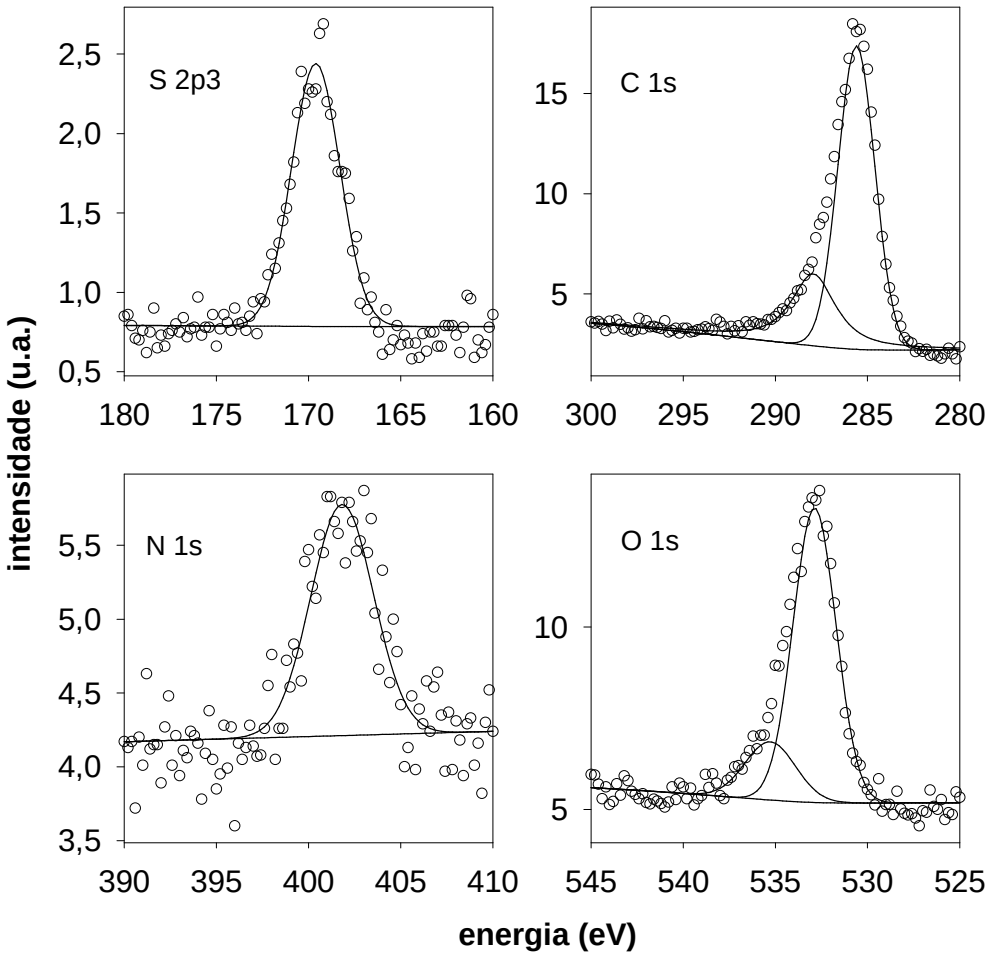


Figura 4.24: Espectros de fotoelétrons de PANi$_{CH_3Cl}$ por elemento

A composição química da superfície foi calculada pela área dos picos e os fatores de sensibilidade [184], que levam em consideração a seção eficaz de ativação do processo e a sensibilidade do detector. Os resultados são apresentados na tabela 4.3. As três amostras de PANi apresentam um elevado

teor de oxigênio o qual não pôde ser reduzido por "sputtering". O oxigênio do DBSA apresenta ao máximo 8 % da composição molar no caso de uma dopagem de 60 %. O polímero não processado apresenta um teor igual de oxigênio, como foi determinado por Barra et al. [178]. O restante do oxigênio não deve ser proveniente do substrato de vidro, pois os picos de Si e Na não são visíveis.

Dessa forma, acredita-se que ocorreu um processo de oxidação não meramente da superfície, mas sim da matriz do polímero, provavelmente causado pelo armazenamento prolongado da PANi dopada ao ar.

Em analogia à PANi-ES, onde a razão Cl/N determina o grau de dopagem, a razão S/N foi utilizada como medida do mesmo. O grau de dopagem da PANi-ES pela fórmula molecular (figura 2.8) é 50 %. No caso da PANi-DBSA, o grau de dopagem fica entre 44 % e 61 %, o que é aproximadamente 10 % menor do que o valor medido para o polímero não processado [178]. Essa diminuição pode ser explicada pela oxidação e por um processo de desdopagem durante a estocagem dos polímeros.

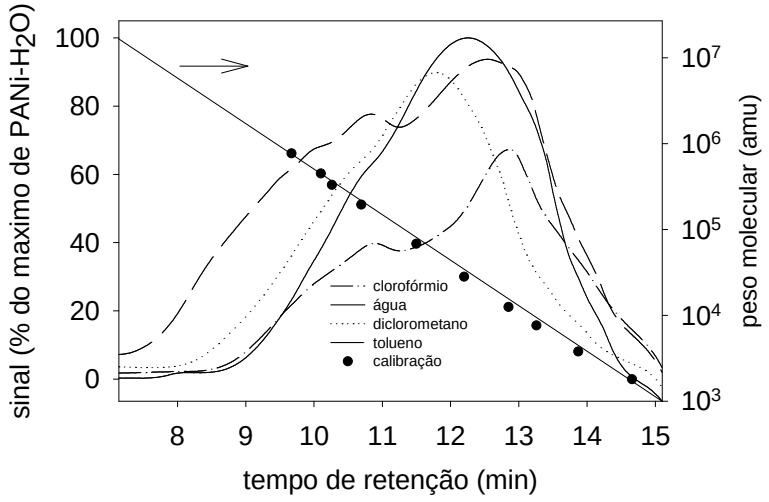


Figura 4.25: Cromatograma das amostras de PANi-DBSA e curva de calibração

Considerando o DBSA o único dopante, isso significa que a cada unidade repetitiva de PANi existe uma molécula de DBSA ou mais. Porém, esse excesso de DBSA não necessariamente são contraíons da dopagem. O DBSA

é também um agente plastificante e é facilmente integrado na malha polimérica. A PANi-EB dopada diretamente com DBSA também apresenta um excesso de DBSA [34; 35; 39].

Uma contaminação da superfície no ar por moléculas contendo enxofre pode ser excluída, pois a amostra foi limpa por sputtering no vácuo antes das medidas e a razão S/N de uma amostra com ou sem tratamento por sputtering não se alterou. O solvente do processo de fabricação do filme, o clorofórmio, também não é mais presente no filme, o que pode ser visto na figura 4.23, que mostra que os fotoelétrons do cloro (Cl 2p3, E = 199 eV [184]) são ausentes.

4.3.4 Peso molecular por cromatografia por permeação de gel (GPC)

A distribuição do peso molecular das quatro amostras de PANi-DBSA foi determinada pelo método GPC. As medidas de GPC foram gentilmente fornecidas pela Dra. Débora Balogh do Instituto de Física de São Carlos - USP. O solvente utilizado foi o NMP.

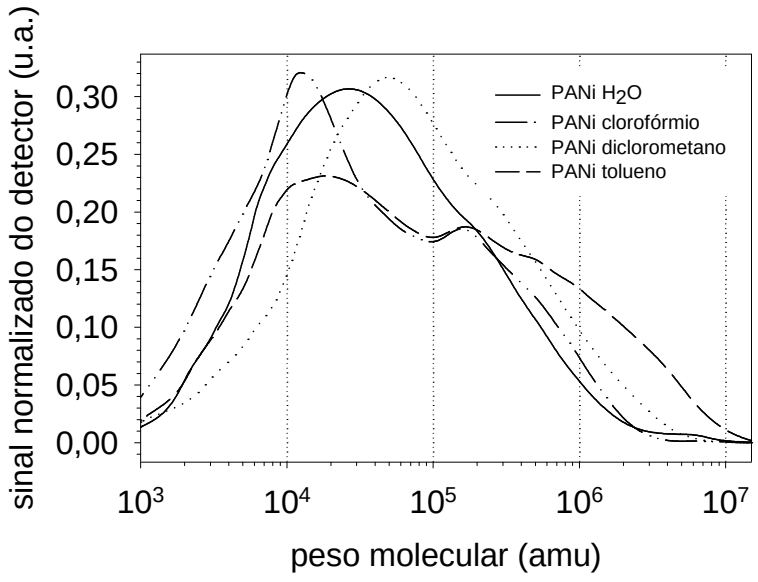


Figura 4.26: Distribuição do peso molecular das amostras de PANi-DBSA

A figura 4.25 mostra o sinal do detector em função do tempo de retenção

na coluna de gel, o cromatograma. Uma calibração de tempo para o peso molecular é feita com padrões de poliestireno de peso molecular conhecido. A figura 4.26 mostra a distribuição depois de uma subtração da linha de base e uma normalização pela área das curvas.

Todas as distribuições são largas e se estendem de 10^3 até 10^7 unidades de massa atômica (amu). Isso era o esperado, pois os polímeros foram fabricados por uma poliadição com iniciação de oxiredução onde é difícil controlar a distribuição do peso molecular [175].

Os polímeros PANi$_{tolueno}$ e PANi$_{CHCl_3}$ apresentam uma distribuição com dois picos em 15.000 e 150.000 amu. A PANi$_{H_2O}$ e PANi$_{CH_2Cl_2}$ têm distribuições com um só máximo entre 10^4 e 10^5 amu. Os polímeros produzidos nos solventes não-polares tolueno e diclorometano tem uma fração de peso molecular de maior valor comparado com aqueles fabricados em solventes polares como clorofórmio ou água.

Os resultados do peso molecular ponderal M_w e numérico M_n médio e a polidispersão são apresentados na tabela 4.4. O peso molecular e o valor

Amostra de PANi	M_w	M_n	Mw/M_n
PANi$_{CHCl_3}$	134.000	12.000	11,2
PANi$_{H_2O}$	141.000	18.000	7,8
PANi$_{tolueno}$	29.000 930.000	12.000 320.000	2,5 2,9
PANi$_{CH_2Cl_2}$	24.000 400.000	9.000 237.000	2,8 1,7

Tabela 4.4: Peso molecular (M_w e M_n) e polidispersão das amostras de PANi-DBSA

de polidispersão são próximos às dos polímeros convencionais. A borracha natural tem um peso molecular próximo a 200.000 amu, PVC industrial perto de 100.000 amu. O valor da polidispersão de polímeros convencionais produzidos por poliadição é geralmente próximo de dois [175].

4.3.5 Discussão

Os resultados da investigação topográfica pelo AFM mostram claramente diferenças estruturais entre os filmes, seja pela rugosidade, tamanho ou forma das partículas. Os filmes dos polímeros PANi-DBSA PANi_{CHCl_3} apresentam uma estrutura com grânulos de 50 nm a 100 nm e o filme de $\text{PANi}_{tolueno}$ de 200 nm a 300 nm. Essa estrutura de grânulos é parecida aos resultados obtidos por Wang et al. [187] e Yuan et al. [114] que obtiveram filmes de PANi via eletropolimerização e o tamanho das partículas é parecida as dos filmes LBL de PANi [47; 62] já discutidos na seção 2.2.

Os filmes $\text{PANi}_{CH_2Cl_2}$ e PANi_{H_2O} se apresentam menos rugosos e não apresentam uma estrutura granular. Este fato pode ser atribuído à presença de partículas não solubilizadas como explicado anteriormente.

A investigação da composição química de PANi_{CHCl_3}, PANi_{H_2O} e $\text{PANi}_{tolueno}$ na seção 4.3.3 mostra que os polímeros são altamente dopados e que a composição elementar deles é bastante parecida.

A composição também não é diferente daquela do polímero não processado. Desta forma, não se espera que a morfologia dos filmes tenha qualquer variação em função desse parâmetro.

A distribuições de peso molecular da seção 4.3.4 dos quatro polímeros têm um pico entre 10.000 e 100.000 amu. Além desse pico, os polímeros $\text{PANi}_{CH_2Cl_2}$ e PANi_{H_2O} apresentam um outro pico de massa molecular mais alta entre 200.000 e 300.000 amu.

Esses resultados indicam que a estrutura morfológica do filme e a distribuição do peso molecular desses polímeros podem ser correlacionadas, mas não foi achado na literatura nenhum dado sobre a influência do peso molecular na formação e morfologia dos filmes granulares de PANi. Existe pesquisa que mostra uma dependência da cristalinidade de filmes de PANi com o peso molecular [2; 33]. Este parâmetro entrentanto, não fez parte do escopo dessa tese e portanto não foi avaliado.

É também difícil relacionar os resultados acima com a condutividade do filme ou do polímero prensado: a condutividade dos filmes de baixa rugosidade e granulares é aproximadamente igual com exceção da PANi_{H_2O} que

apresenta um fator 10 mais alta. Uma possível explicação pode ser que as partículas não dissolvidas presentes nos outros três filmes tenham propriedades elétricas diferentes daquelas do polímero dissolvido e resultariam em uma diminuição da condutividade. Essa hipótese entretanto não pode ser confirmada visto que não é possível caracterizar as partículas separadamente.
Os resultados mostram também que o AFM é um instrumento que pode ajudar na escolha do polímero quando precisa-se obter uma estrutura de superfície desejada, por exemplo mudando os parâmetros da síntese do polímero.

4.4 Investigação de filmes de polímeros condutores por C-AFM

O método C-AFM apresentado na seção 2.7 pode ser utilizado para investigar a condutividade da PANi e derivados na escala nanômetrica. Em primeiro lugar, esse conhecimento é importante para verificar se o modelo das "ilhas metálicas" em uma matriz amorfa, que foi apresentada na seção 2.4, é uma teoria adequada para descrever a condução elétrica da PANi.

Geralmente as propriedades elétricas são determinadas por medidas macroscópicas, por exemplo por curvas IxV da seção 4.1. Mas a espessura dos dispositivos eletrônicos poliméricos pode ficar perto de 100 nm e a essa escala o conhecimento dos processos de condução nanômetrica é importante para melhorar o rendimento.

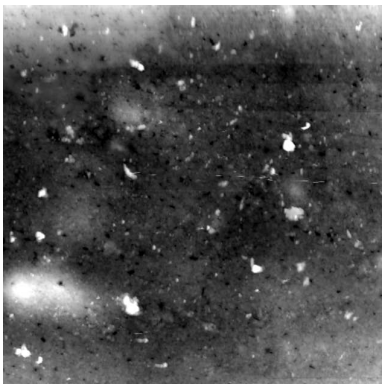
Uma outra informação importante que pode ser deduzida de experiências de varredura de corrente é o tamanho e a distribuição de agregados. Em polímeros luminescentes, por exemplo, a interação entre as cadeias em agregados gera caminhos de decaimento não radiativo para os éxcitons e diminui a eficiência de luminescência [92].

4.4.1 Varredura da corrente em filmes de PANi dopados e em filmes de POMA não dopados

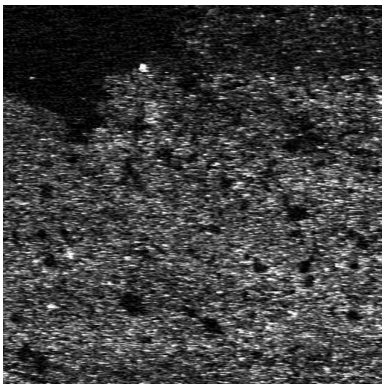
As primeiras medidas foram feitas com filmes de PANi fabricados por casting e dopados com HCl 37 %. Para diminuir o desgaste do recobrimento da ponta a corrente foi mantida a mais baixa possível utilizando-se um amplificador lock-in com um sinal AC. Assim a corrente ainda pode ser detectada para uma voltagem de U = 25 mV a uma frequência de 16 kHz. A ponta utilizada foi do tipo CDT.

As figuras 4.27(a) e 4.27(c) mostram os resultados da topografia do filme e as figuras 4.27(b) e 4.27(d) mostram as imagens da corrente ôhmica. Elas mostram que a condutividade da superfície não é homogênea: é possível distinguir claramente áreas escuras, onde quase não há corrente, e regiões onde a corrente chega a 0,5 nA.

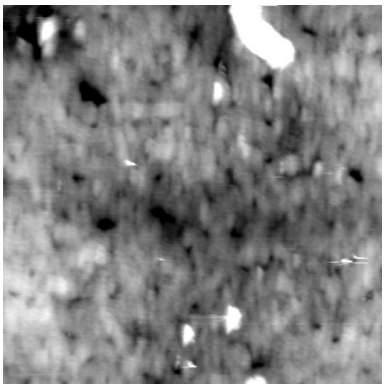
A resistência nelas é aproximadamente 20 MΩ. A topografia do filme de PANi fabricado por casting da figura 4.27(a) apresenta muitas partículas com um diâmetro de aproximadamente 0,5 μm e altura de até 100 nm e que provavelmente eram PANi não dissolvida.



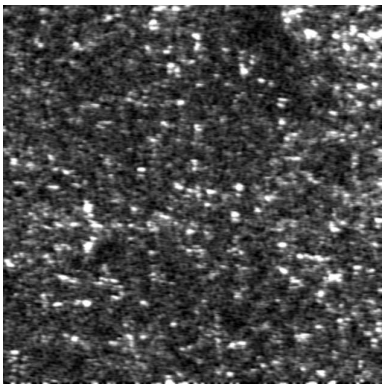
(a) topografia, 10 μm × 10 μm, escala: 0 - 50 nm



(b) corrente ôhmica, escala: 0 - 0,4 nA



(c) topografia, 2 μm × 2 μm, escala: 0 - 20 nm



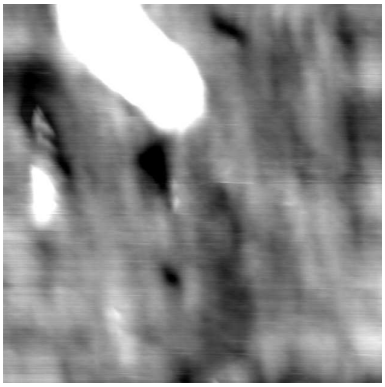
(d) corrente ôhmica, escala: 0 - 0,2 nA

Figura 4.27: Topografia e corrente ôhmica de um filme de PANi dopado com HCl 37 %, U = 25 mV

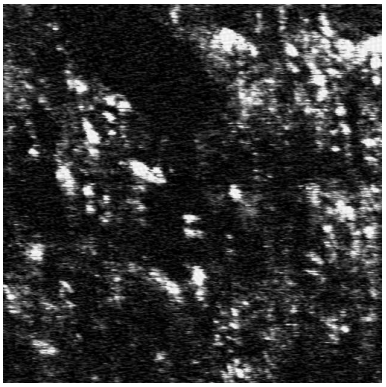
As figuras 4.28(a) e 4.28(b) mostram uma amplificação ainda maior da topografia e da corrente ôhmica do filme de PANi dopado com HCl 37 %. Um corte horizontal no meio da imagem de topografia 4.28(a) é representado na figura 4.28(c) e da imagem de corrente ôhmica 4.28(b) é representado na figura 4.28(d). Nessas imagens é possível ver que as ilhas condutoras apresen-

tam um diâmetro entre 10 nm e 30 nm. A estrutura da imagem de corrente não está correlacionada com a topografia.

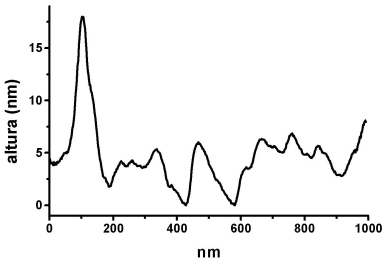
Para se obter superfícies mais homogêneas, foram usados filmes spin-coated de POMA. Optou-se por este material derivado da PANi devido ao fato do mesmo ser facilmente processado via *spin coating*, fato este que não ocorre com a PANi.



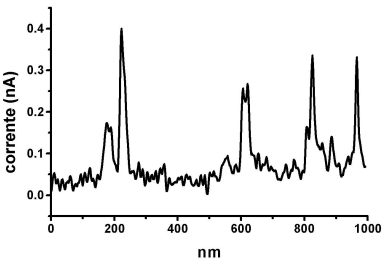
(a) topografia, 1 μm $\times$ 1 μm, escala: 0 - 30 nm



(b) corrente ôhmica, escala: 0 - 0,3 nA



(c) Corte horizontal no meio da figura 4.28(a)



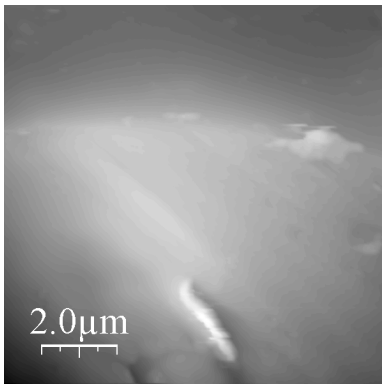
(d) Corte horizontal no meio da figura 4.28(b)

Figura 4.28: Topografia e corrente ôhmica de um filme de PANi dopado com HCl 37 %, U = 25 mV

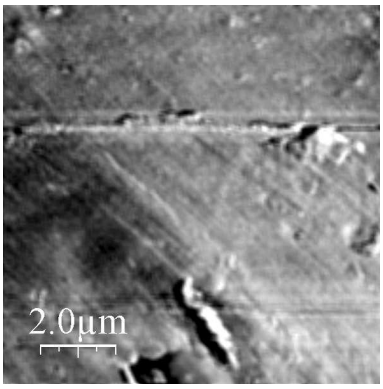
A imagem 4.29 mostra os resultados da POMA não dopada, a topografia na figura 4.29(a), a condutividade AC nas figuras 4.29(c) e 4.29(d) e a força lateral na figura 4.29(b).

Comparando a topografia e a corrente capacitiva fica fácil verificar que a capacitância local é determinada primeiramente pela topografia. O sistema haste-superfície da amostra pode ser imaginado como um capacitor

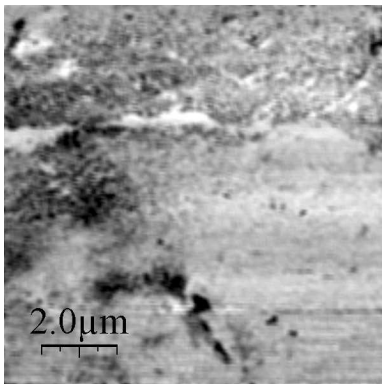
cuja capacitância muda com a distância entre as placas. O sinal capacitivo é composto por uma corrente $I_0 = 73$ nA quase constante e um pequeno contraste de corrente sobreposto de $\Delta I = 0{,}5$ nA, como pode ser visto na figura 4.29(d). Esse contraste é basicamente uma réplica da topografia e por isso a corrente capacitiva é omitida na maioria dos resultados. Esse fato pode ser explicado pelo seguinte: a capacitância de duas placas paralelas é proporcional à distância entre elas, que nesse caso é um valor quase constante, somente há pequenas mudanças da distância entre a haste e a superfície devidas ao movimento do piezo que acompanha a topografia.



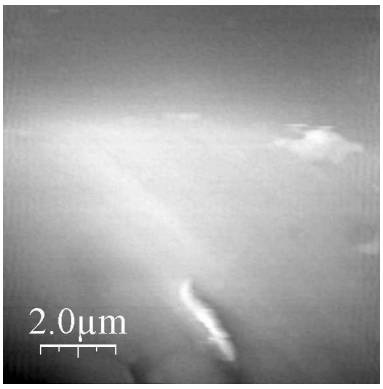
(a) topografia, 10 μm $\times$ 10 μm, escala: 0 - 890 nm



(b) força lateral



(c) corrente ôhmica, I_{min} = 1,1 nA, I_{max} = 2 nA

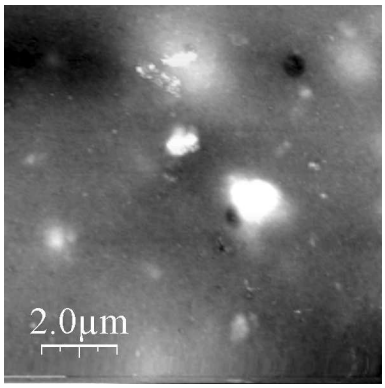


(d) corrente capacitiva, I_0 = 73 nA, ΔI = 0,5 nA

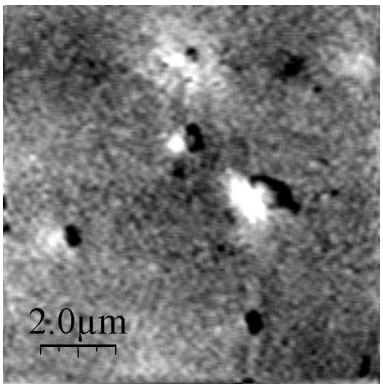
Figura 4.29: Imagem de corrente AC de um filme não dopado de POMA, U = 3 V, f = 86 kHz

A imagem de corrente ôhmica na figura 4.29(c) é mais homogênea do que da

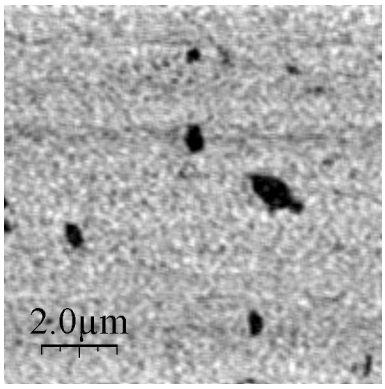
PANi dopada da figura 4.27(b), o que fica ainda mais visível em uma outra parte do filme que é mais plana apresentada na figura 4.30.



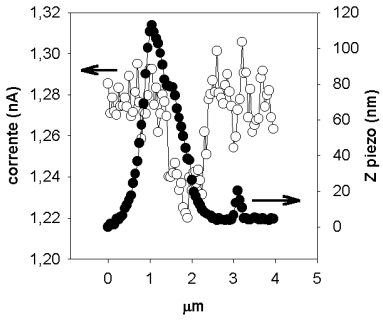
(a) topografia, escala: 0 - 70 nm



(b) corrente capacitiva, I_0 = 73 nA, ΔI = 0,6 nA



(c) corrente ôhmica, I_{min} = 1,1 nA, I_{max} = 1,3 nA



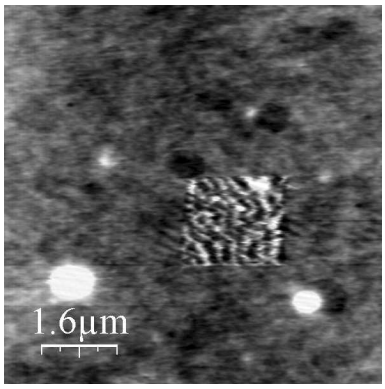
(d) corte de linha de 4.30(a) e de 4.30(c)

Figura 4.30: Artefatos de topografia na imagem de corrente ôhmica, U = 3 V, f = 86 kHz

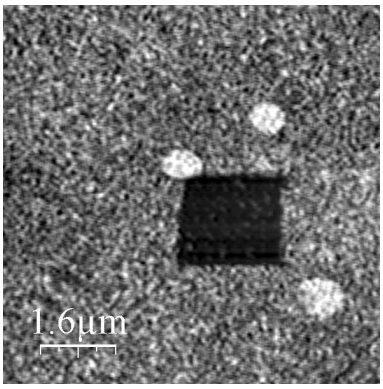
Um outro efeito pode ser constatado na imagem da corrente ôhmica na figura 4.30(c): a corrente é uniforme a menos de algumas regiões com condutividade baixa. A topografia da imagem 4.30(a) mostra que a superfície é bastante plana. Perto das regiões de baixa corrente observa-se partículas de altura entre 20 nm e 50 nm. Trata-se provavelmente de polímero não dissolvido ou poeira. Uma comparação com um perfil de uma partícula (a maior da figura 4.30(a)) mostra que a região de baixa corrente encontra-se sempre no lado

onde a ponta "desce". Nesse caso, a ponta perde o contato mecânico e com isso também o contato elétrico com a amostra.

Para excluir os efeitos de topografia na imagem da corrente ôhmica e capacitiva, é importante escolher amostras planas. Filmes de POMA produzidos por spin-coating e de PANi por casting foram usados no início. Entretanto, o processo de dopagem por HCl seguido de secagem deixam a superfície irregular devido ao inchamento do polímero. Melhores resultados foram obtidos com filmes de spin-coating de PANi dissolvida em ácido fórmico. Neste caso a PANi torna-se solúvel e não requer uma dopagem posterior.



(a) Topografia, 8 μm × 8 μm, escala: 0 - 8 nm



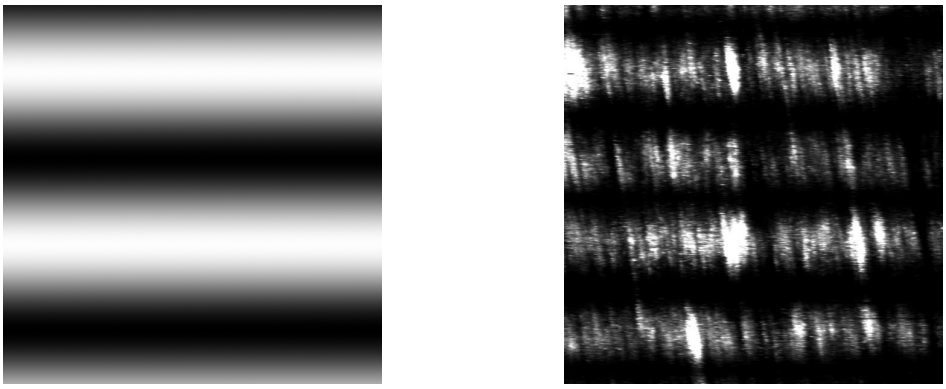
(b) Corrente ôhmica, escala: 0 - 6,5 nA

Figura 4.31: Topografia e corrente ôhmica de um filme de PANi a partir de uma solução de ácido fórmico, U = 1000 mV

As figuras 4.31 mostram uma área de varredura de 8 μm × 8 μm de um filme de PANi dopado spin-coated a partir de uma solução de ácido fórmico. O filme apresenta uma superfície mais homogênea do que os filmes de PANi por casting e POMA por spin-coating, tanto na topografia como na imagem da corrente ôhmica da figura 4.31(b). Nessa figura aparece uma região escura que foi varrida anteriormente e dois círculos com uma corrente mais alta, que poderia ser um efeito de secagem do solvente e dopante, do ácido fórmico. Na imagem de corrente 4.31(b) podem ser vistos ilhas condutoras de um tamanho entre 80 nm e 100 nm, e com número e densidade maior do que no filme de PANi dopado com HCl da figura 4.27.

4.4.2 O contato elétrico entre a ponta e o polímero

Para avaliar a natureza do contato elétrico entre a ponta revestida e o polímero condutor foram feitas curvas de corrente-voltagem (IxV). Para obter-se valores estatisticamente confiáveis o filme de PANi dopada com HCl 37 % da figura 4.27 foi varrido repetidamente na mesma linha (direção x).



(a) Modulação da voltagem entre -25 mV e 25 mV

(b) corrente ôhmica, escala: 0 - 0,5 nA

Figura 4.32: Método de medir uma curva corrente-voltagem em um filme de PANi dopado com HCl 37 %

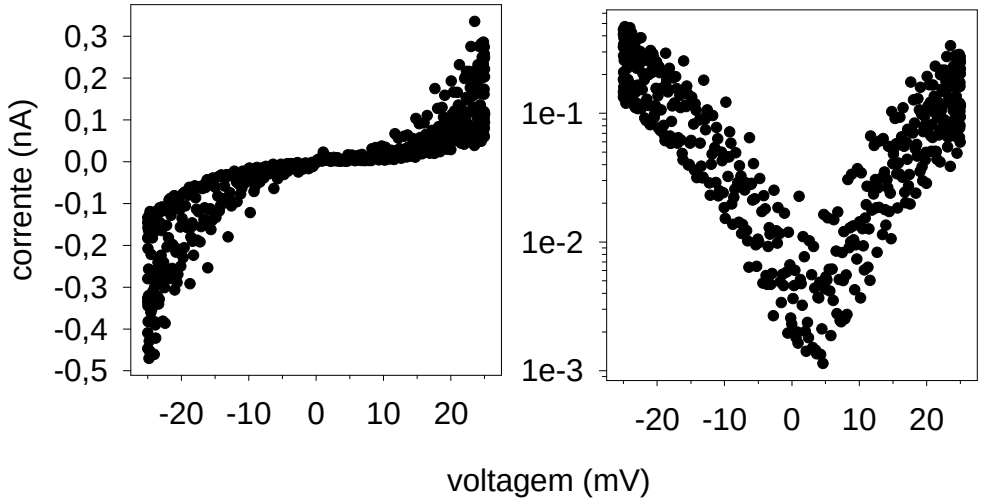


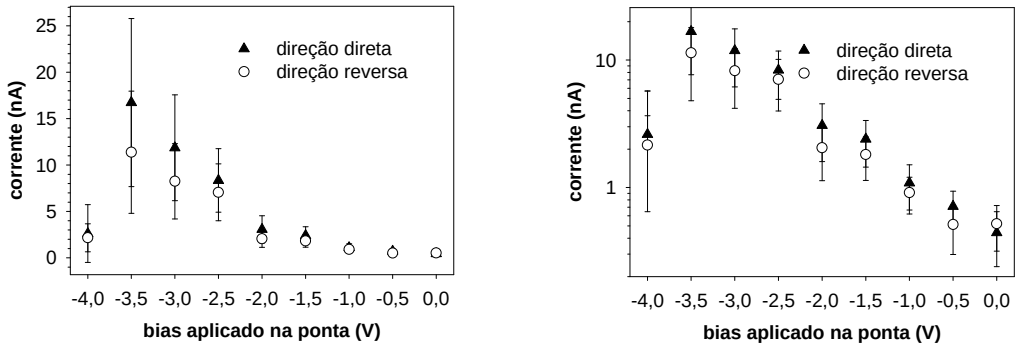
Figura 4.33: Curva corrente-voltagem para o contato ponta revestida com diamante-PANi dopada com HCl 37 %

Durante esse processo de varredura de linha, a voltagem do sinal AC foi mo-

dulada com uma frequência baixa de 0,005 Hz entre -25 mV e 25 mV. As figuras 4.32 mostram o sinal de voltagem e corrente, a direção do eixo y representa o tempo. A força aplicada foi F = 30 nN. A figura 4.32(b)) mostra o sinal de corrente, que foi utilizado para computar a curva corrente-voltagem (figura 4.33).

No caso da ponta revestida com diamante, a curva tem um perfil que pode ser descrito por uma lei de potência com um exponente de 2,3. A resistência na origem (U = 0 V) é aproximadamente $R_{U=0V} \approx 300$ MΩ.

No caso de uma corrente DC, a área de varredura foi trocada para cada valor de U para não alterar demais o polímero pela corrente aplicada. A cada voltagem foi feita uma varredura com uma frequência fixa por uma área de 1 μm × 1 μm e dessa imagem foi extraída a corrente média e o desvio.



(a) escala linear

(b) escala logarítmica

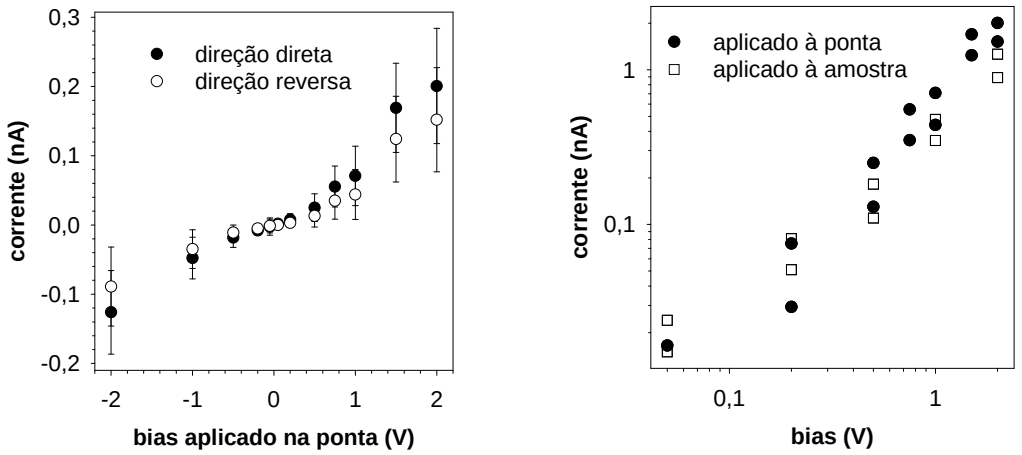
Figura 4.34: Curva IxV entre uma ponta de AFM recoberta com Au de um filme de POMA não dopada

Naturalmente, a variância calculada é uma estimativa, sendo que ela é maior do que o erro de medida, visto que nela estão incluídas variações da corrente pela topografia. Uma superfície mais plana e uma varredura com uma frequência maior poderem reduzir esse efeito.

Para as medidas DC foi utilizada uma haste de contato do tipo LFM recoberta com uma camada condutora de Au. A força aplicada na ponta era F = 5 nN. A figura 4.34 mostra o resultado de corrente versus potencial em escala linear e logarítimica para uma amostra de POMA não dopada. A corrente tem um aumento exponencial e ocorre queda acentuada da corrente

a uma voltagem de -4 V devido provavelmente à degradação do material. Devido à modificação do material pela corrente, a corrente na direção reversa é sempre menor do que na direção direta. A resistência na origem $R_{U=0V} \approx$ 330 kΩ é bem menor do que no caso da ponta de diamante da figura 4.32.

A mesma medição foi feita em um filme de spin-coating de PANi dopado com ácido fórmico. Nesse caso, a ponta foi revestida com Pt e Ir. A força aplicada na ponta era F = 20 nN. Foi possível fazer uma varredura da



(a) escala linear (b) escala logarítmica dupla

Figura 4.35: Curva voltagem-corrente entre uma ponta de AFM recoberta por Pt/Ir e um filme de PANi dopado com ácido fórmico

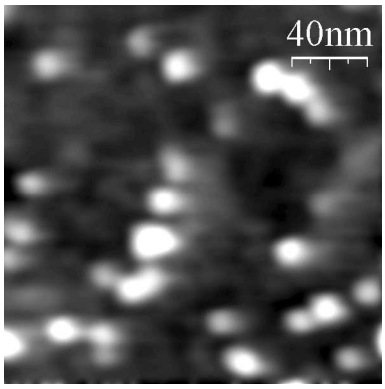
voltagem, do negativo ao positivo (figura 4.35). A curva é simétrica, o contato pode ser considerado ôhmico para baixos valores da voltagem. O valor da resistência na origem é $R_{U=0V} \approx 30$ kΩ. As curvas tem um comportamento de x^n com n ≈ 1,3 para valores mais altos da voltagem, o que pode ser confirmado no gráfico log-log na figura

É importante notar que a corrente depende em larga escala da área de contato e por isso os valores absolutos mudam com a força de contato e o tipo de ponta usada.

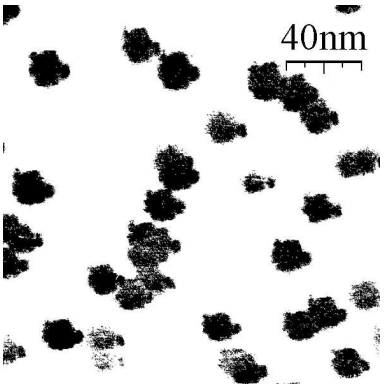
4.4.3 Teste de varredura em uma amostra de diamante

Para testar as pontas condutoras foi utilizado uma amostra de diamante produzida pelo instituto de pesquisa Hahn-Meitner (HMI) em Berlim. O diamante foi irradiado por um feixe de íons de urânio de alta energia, o que criou canais condutores de grafite dentro da matriz isolante do diamante.

A imagem topográfica, figura 4.36(a), mostra o topo desses canais como pequenas elevações com uma altura de 2 nm. A imagem de corrente local, figura 4.36(b), mostra nitidamente que esses canais têm uma condutividade bem maior do que o diamante: No diamante o sinal era abaixo do limite de deteção e nos canais o amplificador ficou na saturação. Esses canais têm um diâmetro de aproximadamente 20 nm e a resolução lateral do contraste medida na borda dos canais condutores da figura 4.36(b) é melhor do que 2 nm.



(a) topografia, escala: 0 - 1,6 nm

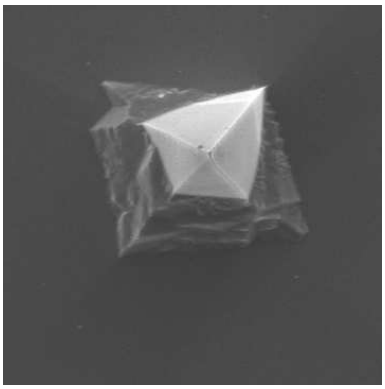


(b) corrente DC, escala invertida: 0 - 20 nA

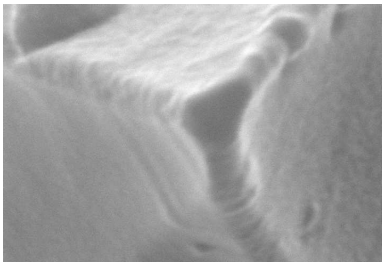
Figura 4.36: Teste de varredura em um filme de diamante com canais de grafite, U = 100 mV

4.4.4 Falha das pontas revestidas

Muitas pontas perderam irreversivelmente o contato elétrico com o substrato. Foram investigadas pontas revestidas com Cr-Au e com o diamante condutor no MEV depois que eles apresentaram a perda de contato elétrico durante a varredura.



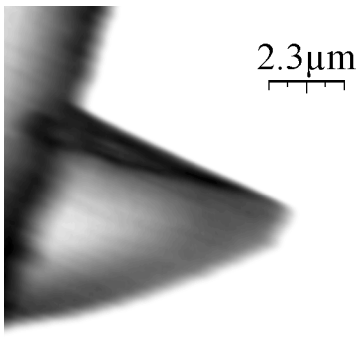
(a) vista da ponta de AFM de cima



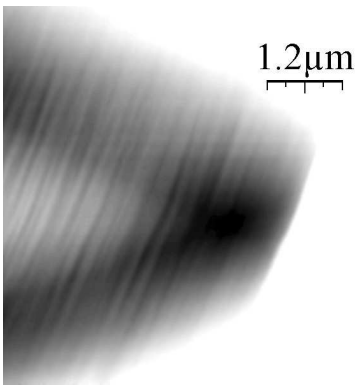
(b) magnificação da região do apex

Figura 4.37: Falha em uma ponta de Si revestida com Cr e Au

As pontas revestidas com camadas de Cr e de Au apresentaram falhas de aderência do metal no apex da ponta como é visível na figura 4.37(a) e 4.37(b). O resultado da falha foi a perda do contato elétrico em superfícies planas. Em estruturas rugosas, em vales profundos ou em mudanças bruscas da inclinaçãoa ponta pode encostar pela parte lateral e assim entrar em contato elétrico com o substrato. As imagens assim obtidos apresentam bordas condutoras nessas regiões, a imagem topográfica topográfica não é afetada.



(a) vista lateral da ponta



(b) o apex da ponta partiu

Figura 4.38: Falha em uma ponta de Si revestida diamante dopado

As pontas revestidas com uma camada de diamante condutor apresentaram um outro tipo de falha. Devido às tensões internas do filme, a ponta se

partia, isso aconteceu principalmente durante o processo de aproximação.

Por isso a imagem topográfica deteriorou, pois a área de contato aumentou significativamente. As figuras 4.38(a) e 4.38(b) mostram uma ponta de AFM que sofreu esse tipo de deterioração.

4.5 Discussão

O AFM é utilizado como uma sonda para medir a condutividade na escala nanômetrica na seção 4.4. O método C-AFM fornece resultados que ajudam a relacionar a condutividade macroscópica mais facilmente com as estruturas nanômetricas.

Filmes de PANi dopados com HCl 37 % apresentam regiões de alta condutividade com um tamanho de 10 nm a 30 nm na figura 4.28 e de PANi dopada com ácido fórmico com um tamanho de 80 nm a 100 nm na figura 4.31. Os valores obtidos dos tamanhos dessas regiões são da mesma ordem de grandeza de valores obtidos por investigações de STM por Yau et al. [110], de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) por Mazerolles et al. [179] e de cálculos por modelos da condutividade AC por Bianchi et al. [88]. O polímero não dopado tem uma condutividade mais homogênea e não apresenta regiões de alta condutividade, o que foi comprovado também Yau et al. [110] por investigações de STM.

Esses resultados suportam a idéia de que o processo de dopagem acontece pelo aparecimento de "ilhas metálicas" dentro de uma matriz amorfa, uma teoria que foi apresentada na seção 2.4.

A capacidade de investigar regiões condutoras é demonstrada por um filme de diamante com canais condutores nanômetricos. A resolução lateral da condutividade nesse caso é melhor do que 2 nm.

Também foram medidas curvas IxV por dois diferentes métdos:

1. alterando a voltagem durante o processo de varredura de uma linha
2. mudando a região de varredura para cada nova voltagem.

O primeiro procedimento tem a vantagem sobre o segundo de poder avaliar sempre a mesma região e excluir variações pela topografia e foi utilizado para medidas AC, onde a corrente é mais baixa do que no modo DC e o perigo de modificar a condutividade pela corrente aplicada é menor. O segundo foi utilizado para as medidas DC, pois os valores da corrente DC são mais altos e modificam a propriedade condutora do material.

Os resultados iniciais mostram uma dependência do valor da corrente e da forma da curva IxV à condutividade do filme e ao material condutor na ponta. A resistência de contato varia de 300 MΩ do sistema de ponta CDT - PANi dopada com HCl 37 %, de 330 kΩ do sistema de ponta recoberta com Au - POMA não dopada para 30 kΩ do sistema ponta Pt/Ir - PANi dopada por ácido fórmico.

Uma causa da variação da corrente é o aumento da área de contato com a força aplicada. Pelo modelo de Hertz [180], a área de contato A é aproximadamente proporcional à ${F_L}^{2/3}$, onde F_L é a força total exercida por uma ponta esférica em uma superfície plana. Isso pode parcialmente explicar a diminuição da resistividade de 330 kΩ com $F_L = 5$ nN para 30 kΩ com $F_L = 30$ nN, pois o aumento da força aumenta a área de contato por um fator de $6^{2/3} \approx 3,3$. Uma outra razão é que a condutividade do filme de PANi processado a partir da solução em ácido fórmico de $\sigma \approx 0{,}25$ Scm^{-1} é bem maior do que da POMA desdopada que é da ordem de grandeza de 10^{-10} Scm^{-1}. A ponta de diamante condutora CDT tem uma resistividade do recobrimento relativamente alta, o que faz com que a resistência de contato é mais alta do que no caso das pontas recobertas com metais.

As variações reltivamente pequenas das correntes no processo de C-AFM de PANi dopado e POMA não dopado mostra que o processo não pode ser descrito por uma condução ôhmica, pois os valores macroscópicos diferem por várias ordens de grandeza. Processos de injeção de cargas por uma barreira isolante ou por ativação térmica descritas na seção 2.5 são mais prováveis.

Para avaliar a origem do contato foram medidas as curvas IxV. Elas são simétricas e por isso a condução perto de U = 0 V pode ser descrita por uma aproximação linear. A curva IxV do sistema ponta Pt/Ir - PANi dopada por ácido fórmico tem um comportamento exponencial, o que pode indicar um

processo de condução de tunelamento por uma barreira isolante, a emissão Fowler-Nordheimer descrita pela equação 2.5.3. A curva IxV do sistema ponta CDT - PANi dopada com HCl 37 % tem um comportamento $x^{1,3}$, o que é similar a um processo de condução limitado pela acumulação de cargas descrito na seção 2.5.5 pela equação 2.7, onde o exponente é 2.

A curva IxV do sistema ponta recoberta com Au - POMA não dopada somente foi medida para valores de voltagem negativos aplicados na ponta, pois para valores positivos não houve uma corrente. Ainda não foi determinado se esse efeito é devido a um contato retificador ou se aconteceu uma degradação da ponta.

O desgaste das pontas CDT foi demonstrado por medidas de SEM e acontece por um processo de ruptura do apex da ponta, provavelmente a causa das altas tensões internas do recobrimento de diamante. As pontas recobertas com Cr e Au apresentam um desgaste do recobrimento metálico no apex da ponta. Uma causa desse efeito pode ser que a aderência do metal na ponta não é suficiente. As pontas recobertas com Pt/Ir apresentam uma melhor estabilidade.

Também são apresentados artifícios originados da topografia que interferem na imagem de corrente como foi mostrado para o modo DC, onde a perda de contato mecânico causa a perda do contato elétrico. Por isso essas regiões aparecem como áreas de baixa condutividade. No modo AC, a corrente capacitiva é dominada pela capacitância do sistema haste - amostra e somente mostra uma réplica da imagem topográfica.

4.6 Alteração da condutividade de filmes em escala nanômetrica

Como foi demonstrado na seção 2.8, métodos de microscopia de varredura estão sendo usados como processos litográficos com a intenção de aumentar a resolução além do limite de difração da litografia ótica. Os métodos mais promissores são o feixe de elétrons, que já é utilizados na escala industrial, e o AFM no modo de contato intermitente.

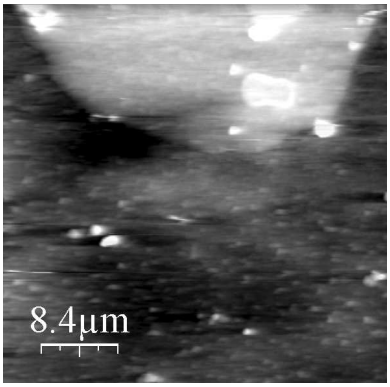
Vários trabalhos [148; 149; 150] demonstraram a possibilidade de modificar a condutividade de PANi dopada e não dopada por raios de elétrons ou íons energéticos. Além disso, também é sabido que feixes provocam reações químicas nos polímeros que podem ter cisão ou reticulação dependendo do tipo de material, do meio, intensidade etc.

Por isso os polímeros condutores são materiais interessantes para serem usados como material litográfico, pois eles oferecem a possibilidade de modificar localmente a condutividade pelos métdos acima descritos.

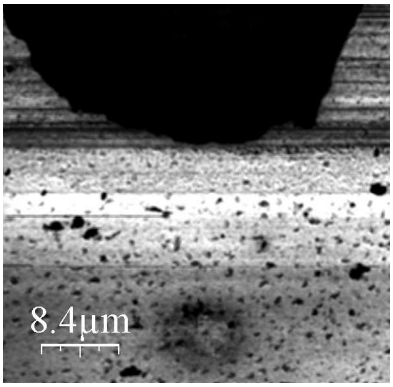
Nesse trabalho, um feixe de elétrons energéticos de um MEV foi utilizado para modificar a condutividade local de filmes spin-coated de POMA. O resultado da ação dos elétrons foi verificado por um AFM que estava dentro do MEV pelos imagens de força lateral e da corrente local. Para todas as medidas, a amostra permaneceu na câmara do MEV sob vácuo ou atmosfera de vapor de H_2O controlada.

Um outro método utilizado especialmente em Si é a aplicação de uma corrente local por uma ponta condutora de AFM. A aplicação da corrente geralmente resulta na formação de estruturas de óxido por um processo de anodizaão eletroquímica [136; 137; 138; 139; 140]. Como o estado de oxidação e a condutividade de PANi podem ser alterado por um processo electroquímico [174; 181], o processo de C-AFM foi utilizado nesse trabalho para modificar localmente a condutividade de PANi. Uma grande vantagem desse processo é que ele tanto serve para escrever as estruturas como para depois investigar o resultado. Além de investigar o resultado do processo pela condutividade local também foram feitas imagens de força lateral para verificar se houve uma modificação do material.

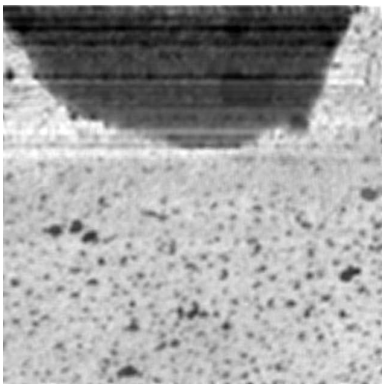
4.6.1 Desdopagem química



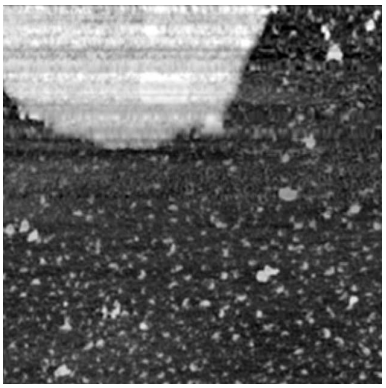
(a) topografia, 65 μm $\times$ 65 μm, escala: 0 - 80 nm



(b) corrente DC, I_{min} = 0,01 nA, I_{max} = 13 nA



(c) sinal lateral direção frente, escala: 0 V - 1,1 V



(d) sinal lateral direção reversa, escala: -1,1 V - 0 V

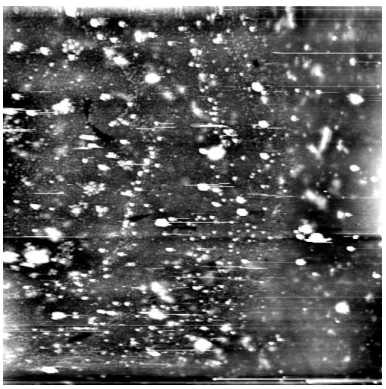
Figura 4.39: Desdopagem local de um filme spin-coated de POMA por 1M NH_4OH

Essa seção descreve um teste inicial que foi feito para avaliar o contraste do C-AFM entre áreas dopadas e não dopadas de PANi e POMA:

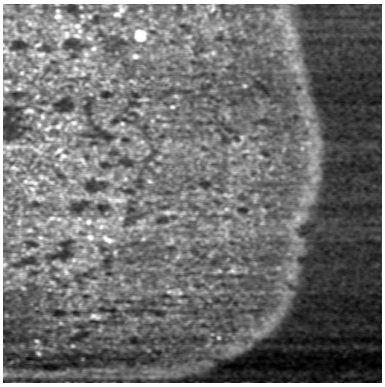
- Um filme spin-coated de POMA dopada por 1M HCl foi localmente desdopado por pequenas gotas de uma solução 1M NH_4OH.
- Um filme de PANi-EB feito por casting foi localmente dopado por pequenas gotas de HCl 37 %. O HCl foi usado na forma concentrada pois

o HCl diluído difundiu rapidamente pelo polímero e não produzia uma região definida de dopagem que podia ser observada pelo AFM.

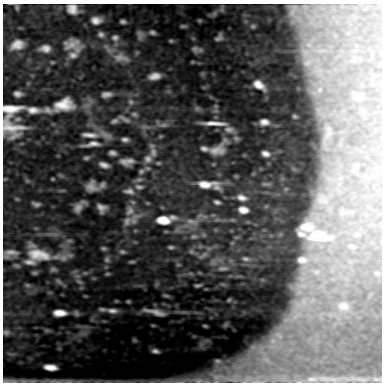
As gotas foram aplicadas em forma de aerosol por um pulverizador e formaram regiões redondas com um diâmetro de vários dezenas de microns, que podiam ser observados por um microscópio ótico. A ponta do AFM foi posicionada com a ajuda do microscópio ótico na borda de uma dessas regiões.



(a) topografia, 42 μm $\times$ 42 μm, escala: 0 - 60 nm



(b) corrente ôhmica, I_{min} = 0,3 nA, I_{max} = 3 nA



(c) corrente capacitiva, ΔI = 0,3 nA

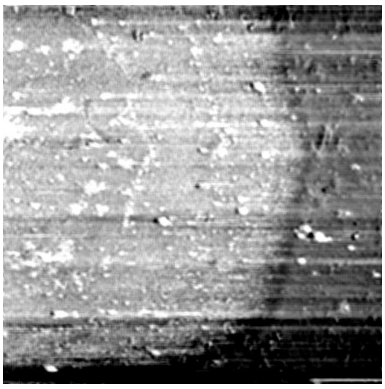
Figura 4.40: Dopagem local de um filme de PANi-EB por HCl 37 %

A figura 4.39(a) mostra a imagem de topografia e 4.39(b) a imagem da corrente ôhmica do filme de POMA dopado que foi localmente desdopado pelo NH_4OH. Observa-se claramente que a topografia segue o contorno da desdopagem onde o formato de uma gota de diâmetro de aproximadamente 10 μm

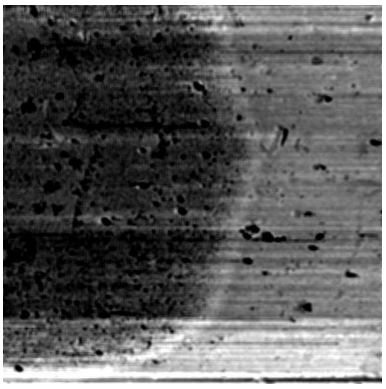
é formado. A região desdopada tem uma condutância de duas ordens de grandeza mais baixa do que o filme dopado. A área desdopada é mais elevada em aproximadamente 120 nm em relação a região dopada. Essas bolhas podem ser observadas mesmo a olho nu em áreas de maior dimensão.

As imagens 4.39(c) e 4.39(d) mostram o sinal de força lateral, que fornece informações sobre a força de atrito entre a ponta e a superfície. Na área desdopada o atrito diminui em relação á dopada, pois tanto na direção direta como reversa o valor absoluto do sinal lateral é menor na região desdopada.

A figura 4.40 mostra o efeito da dopagem local pelo HCl 37 % em um filme de PANi-EB. O efeito na topografia (figura 4.40(a)) é muito menos marcante do que no caso da desdopagem anterior. O HCl até alisa a suerfície, o que poderia ser o resultado de um ataque químico do ácido no filme. A figura 4.40(b) mostra a corrente ôhmica que aumenta em uma ordem de grandeza entre o filme desdopado e a área dopada. A corrente capacitiva (figura 4.40(c)) mostra que a capacitância da PANi não dopada é maior do que da dopada, o que foi também confirmada pelos resultados das medidas dielétricas (figura 4.7) da seção 4.1.



(a) força lateral direção frente, escala: -0,17 V - 0 V



(b) força lateral direção reversa, escala: 0 V - 0,16 V

Figura 4.41: Dopagem local de um filme de PANi-EB por HCl 37 %

Os resultados da força lateral (figuras 4.41(a) e 4.41(b)) mostram que o atrito entre a ponta e o polímero é maior na região desdopada, porque lá o valor

absoluto do sinal lateral é maior na varredura direta e reversa do que na região dopada.

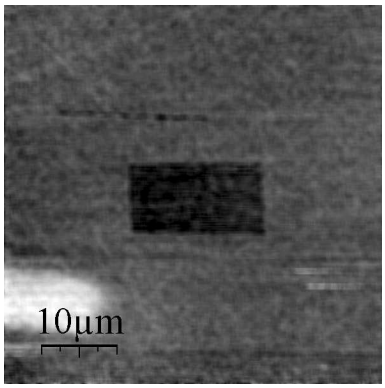
Os resultados mostram que o contraste de corrente entre POMA dopada e não dopada medido por C-AFM é de três ordens de grandeza, o que é menos do que esperado, pois a condutividade de PANi (e POMA) aumenta até dez ordens de grandeza [2] quando o material é dopado. Isso pode ser explicado por um mecanismo diferente de condução elétrica: o campo elétrico perto da ponta é grande suficiente para acontecer injeção de cargas por tunelamento. Geralmente é difícil comparar as propriedades elétricas medidas na escala nanomêtrica com as macroscópicas. O contraste no filme PANi-EB localmente dopado por HCl 37 % é menor, o que pode ser o efeito dos vapores do ácido fumegante que levou a uma dopagem parcial do restante do filme.

O contraste de força lateral mostra que existe uma diferença de atrito entre o material dopado e desdopado: o PANi-EB dopado com HCl 37 % tem um atrito menor do que a PANi-EB e a POMA desdopada com 1M NH_4OH tem um atrito menor do que a POMA dopada com 1M HCl. Essa diferença de atrito mostra que as regiões dopadas com o ácido concentrado e as regiões desdopadas com 1M NH_4OH têm uma estrutura morfológica diferente do restante do filme.

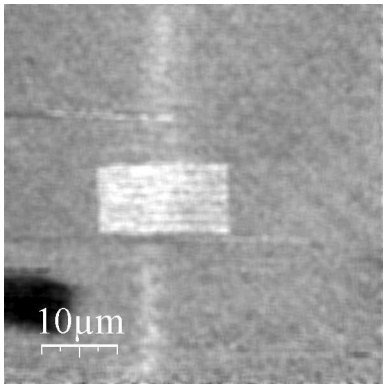
4.6.2 Por meio de um feixe de elétrons energéticos

Essa seção trata da manipulação de filmes finos de POMA dopados com 1M HCl por um feixe de elétrons energéticos dentro de uma câmera de alto vácuo. Os primeiros efeitos do feixe de elétrons foram encontrados na imagem de força lateral da figura 4.42, pois o feixe de altas energias de 20 keV causou uma mudança do material polimérico. A imagem foi feita com uma ponta de LFM. As figura 4.42(a) e 4.42(b) mostram o sinal lateral na direção frente e reversa e mostram que o "atrito" entre a ponta e o polímero aumentou na área irradiada em relação ao filme. Observa-se também que a forma do campo não era bem quadrado pois o filme estava inclinado em relação ao feixe de elétrons.

Depois dessa indicação de que o feixe modificava o polímero, foi investigado o efeito do feixe de elétrons de 20 keV em um filme spin-coated de POMA não dopado. Os filmes dopados com 1M HCl tinham a desvantagem de ficar rapidamente desdopados no vácuo. Além disso, a literatura indicava que feixes de elétrons energéticos poderiam aumentar a condutividade do polímero não dopado. A caracterização foi feita utilizando-se uma ponta condutora de diamante para medir a condutividade local no modo AC.



(a) força lateral, 50 μm × 50 μm, direção direta, escala: 0,1 V



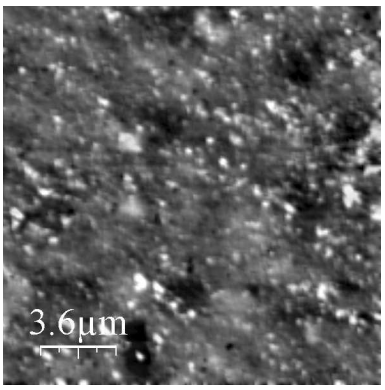
(b) força lateral, 50 μm × 50 μm, direção reversa, escala: 0,1 V

Figura 4.42: Área de POMA dopada varrida por um feixe de elétrons de 20 keV, imagem de força lateral

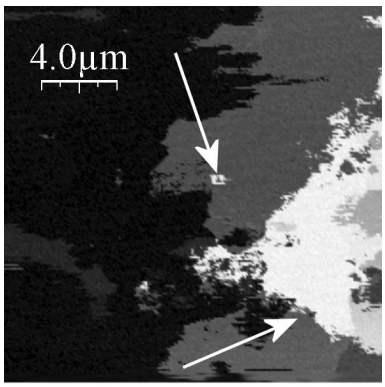
A imagem 4.43(a) mostra a topografia, que não demonstra nenhuma alteração pelos elétrons. Isso exclui a possibilidade da ponta ter rasgada o filme de POMA e varrido o substrato condutor. O sinal da corrente ôhmica (fig. 4.43(b)) e capacitiva (fig. 4.43(c)) mostram duas regiões retangulares com ângulo relativo de 45^o indicados por setas na figura 4.43(b), que são as áreas varridas pelo feixe de elétrons. Eles apresentam uma diferença de condutividade acentuada em relação ao resto do filme. A corrente ôhmica na área irradiada é aproximadamente 1,2 nA. O contraste em forma de degrau na área não irradiada na figura 4.43(b) é provavelmente devido à perda de contato elétrico entre a ponta e a superfície, o que fez com que não houve corrente ôhmica nessa área. A causa do ajuste do LIA não foi possível determinar os valores absolutos exatos da corrente, mas meramente valores

aproximadas da diferença de corrente. A corrente capacitiva não foi modificado significativamente pelo pequeno deslocamento da ponta durante a perda de contato, pois a capacitância ficou inalterada.

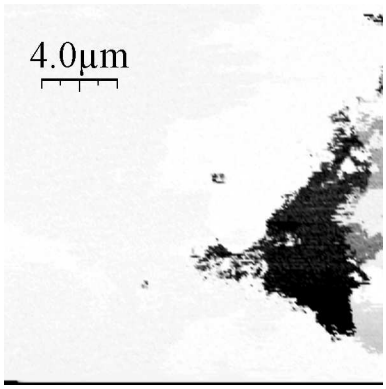
O pequeno retângulo tem uma dimensão de 800 nm × 600 nm, o grande é maior de 10 μm × 10 μm. As bordas não são retas, o aumento de condutividade acontece em uma escala de 100-200 nm. Isso pode ser melhorado, pois o feixe não estava focalizado para poder irradiar uma área mais extensa.



(a) topografia, 16 μm × 16 μm, escala: 0 - 20 nm



(b) corrente ôhmica, escala: 0 - 1,23 nA



(c) corrente capacitiva, escala: 0 - 130 nA

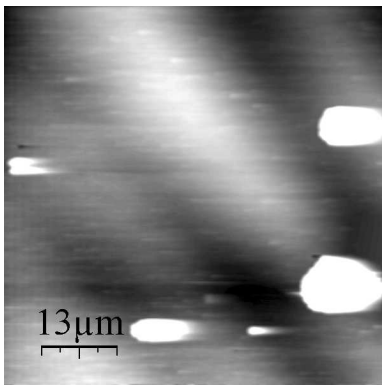
Figura 4.43: Área de POMA varrida por um feixe de elétrons de 20 keV na imagem de corrente AC, U = 100 mV, f = 23 kHz

Não existe um contraste no sinal de atrito, pois a haste com ponta de diamante é menos sensível para medir torsões laterais.

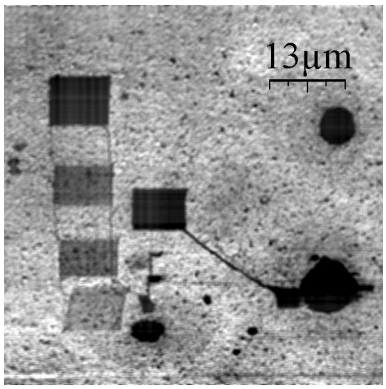
4.6.3 Por meio de uma corrente local aplicada por uma ponta de AFM

Essa seção mostra os resultados obtidos pela manipulação da superície por uma corrente elétrica local aplicada por uma ponta de AFM. Inicialmente, filmes de POMA spin-coated dopado com 1M HCl foram utilizados. No decorrer do trabalho, eles foram trocados por filmes de PANi spin-coated a partir de uma solução em ácido fórmico, pois esses filmes eram mais homogêneos.

Para escrever com uma ponta condutora no polímero, foi usado um microscópio BerMad, que possuía uma ponta revestida com uma camada aderente de Cr e uma camada condutora de Au. Uma voltagem de alguns Volts foi aplicada pela fonte ajustável do próprio microscópio. Para visualizar as áreas modificadas o C-AFM era operado com correntes menores e medida por um amplificador de corrente DC comercial.



(a) topografia, 65 μm $\times$ 65 μm, escala: 0 - 60 nm

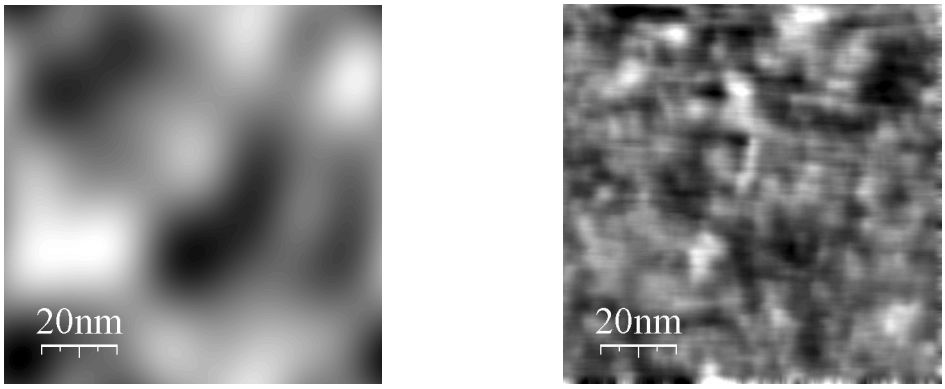


(b) corrente DC, I_{max} = 19 nA

Figura 4.44: Filme de POMA dopada com quadrados escritos por uma ponta condutora de AFM, a velocidade de varredura dos quadrados da esquerda foi aumentada de 3 Hz no de cima para 6 Hz no de baixo, U = 1,7 V

A figura 4.44(b) mostra os primeiros resultados de um polímero com uma nanoestrutura elétrica. No lado esquerdo foram escritos quadrados com diferentes frequências de varredura. O de cima foi escrito com 3 Hz e a frequência foi aumentada até 6 Hz no de baixo. A voltagem aplicada para escrever os

quadrados era U = 3 V. Os campos escuros da esquerda têm uma condutividade mais baixa do que o filme dopado. Observa-se uma diminuição do contraste entre campo e ambiente em função da frequência de varredura, ou seja o tempo de aplicação da corrente. O contraste de corrente entre o quadrado escrito e o resto da área é 10^4 no caso do campo superior e abaixa para 4 no quadrado de baixo. A mudança da forma do campo é devido à não-linearidade da cerâmica piezoelétrica nessa frequência. As linhas que foram feitas pela ponta quando essa passava de um quadrado para o outro têm uma largura de 50 nm à 60 nm. A topografia da imagem 4.44(a) não exibe nenhuma propriedade relacionada com a imagem da corrente.



(a) topografia, scala: 0 - 0,5 nm (b) corrente DC, escala: 0 - 2 nA

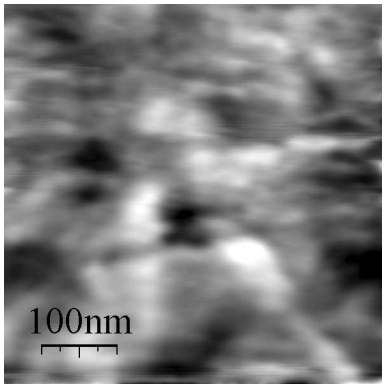
Figura 4.45: Filme de POMA em modo DC, 100 nm × 100 nm

Para estimar a resolução da medição de corrente DC foi feito uma série de varreduras aumentando gradualmente a área varrida. A figura 4.45 mostra uma imagem de topografia e corrente DC de 100 nm × 100 nm. Em comparação à topografia da figura 4.45(a) a imagem da corrente da figura 4.45(b) mostra detalhes numa escala de até 6 nm, como a área clara do canto esquerdo de cima, onde a corrente é aproximadamente 1,8 nA.

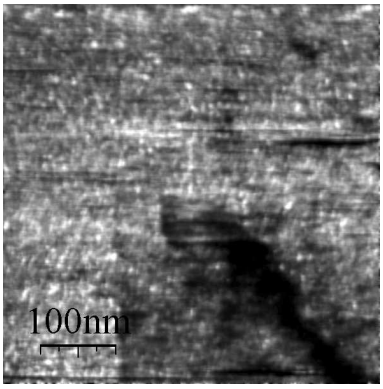
As figuras 4.46 mostram áreas de varredura de 0,5 μm × 0,5 μm (figuras 4.46(a) e 4.46(b)) e de 1,2 μm × 1,2 μm (figuras 4.46(c) e 4.46(d)) respectivamente. É possível perceber uma ligeira modificação da superfície da figura 4.46(c) pela varredura de 4.46(a), o quadrado pode ser percebido na topografia. As modificações do filme pela corrente ficam mais óbvias nas imagens

de corrente (figuras 4.46(b) e 4.46(d)), sendo que na figura 4.46(d) ainda é visível um outro quadrado varrido anteriormente.

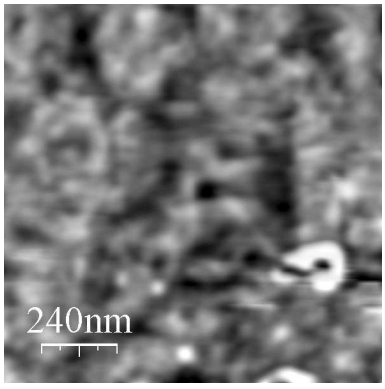
Pode-se afirmar com isso que a corrente local é uma técnica adequada para a alteração da estrutura elétrica do polímero condutor sem que uma alteração significativa da morfologia da superfície ocorra.



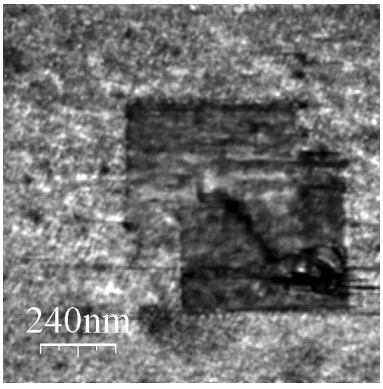
(a) topografia 0,5 μm × 0,5 μm, escala: 0 - 2,5 nm



(b) corrente DC, escala: 0 - 17 nA



(c) topografia 1,2 μm × 1,2 μm, escala: 0 - 2 nm

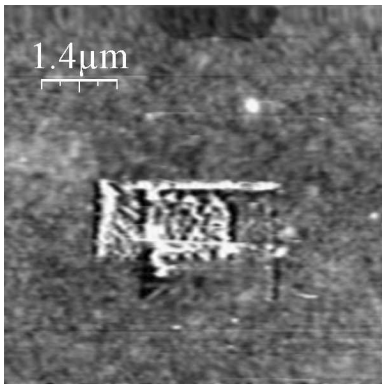


(d) corrente DC, escala: 0 - 6 nA

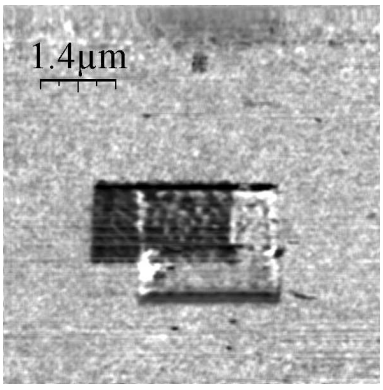
Figura 4.46: Magnificações de uma área de varredura em um filme de POMA com uma agulha coberta de Au, U = 1 V

Após alterar localmente polímeros dopados altamente condutores, foram usados filmes finos do polímero no seu estado intrínseco para verificar se é possível mudar o estado de oxidação localmente. Para isso um filme de PANi feito a partir da solução em ácido fórmico foi armazenado em um dessecador

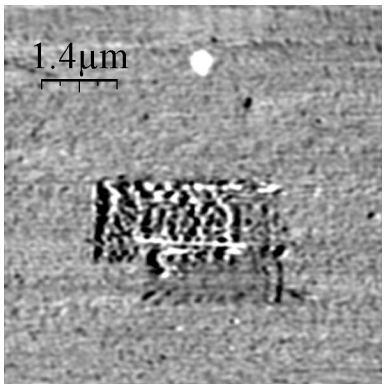
para evaporação do dopante. Depois de seis horas a cor do filme mudou do azul metálico para o violeta escuro caraterístico da base esmeraldina da PANi. Depois de três dias a condutividade do filme diminuiu de 1 Scm^{-1} para um valor inferior a 10^{-5} Scm^{-1}.



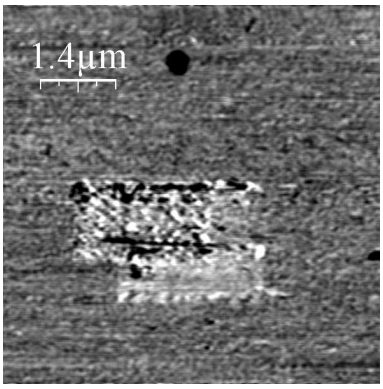
(a) topografia 7 μm $\times$ 7 μm, $\Delta z = 2$ nm



(b) corrente DC, escala 0 - 0,2 nA



(c) força lateral, direção frente



(d) força lateral, direção reversa

Figura 4.47: Modificação local do estado de oxidação do filme não dopado de PANi

Um potencial redutor de 8,5 V foi aplicado no filme e foi feita uma varreduras de 2 μm $\times$ 2 μm. Depois, foi aplicado um potencial oxidante do mesmo valor e de sinal oposto e a área de varredura foi deslocada por 1 μm para esquerda e 1 μm para cima. A figura 4.47(a) mostra a topografia, a figura 4.47(b) a corrente local e as figura 4.47(c) e 4.47(d) a força lateral de uma região com magnificação menor depois de varrer esses dois campos. Pode-se

observar que a superfície da figura 4.47(a) apresenta deformações ondulares parecidas às deformações induzidas por aquecimento, devido ao atrito entre uma ponta de AFM e um polímero [106; 107; 182; 183].

A área oxidada é o quadrado mais claro em baixo à direita e a área reduzida é o quadrado escuro em cima à esquerda. O potencial oxidante aumentou ligeiramente a condutividade do filme, enquanto o potencial redutor diminuiu tanto a condutividade na área oxidada como no polímero não tratado. As imagens 4.47(c) e 4.47(d) mostram a força lateral. O atrito entre a forma oxidada e reduzida da PANi e a ponta é maior do que o do polímero não tratado, entretanto atravs das imagens não se consegue diferenciar entre PANi reduzida e oxidada.

4.6.4 Discussão

Nessa seção foi demonstrado que é possível escrever estruturas nanômetricas na superfície de filmes de PANi ou de POMA pela transformação local da condutividade elétrica. Essa transformação pode ser realizada pelos seguintes métodos:

- por meio químico, seja por uma desdopagem local por NH_3 ou pela dopagem do polímero intríneseco por HCl
- por um feixe de elétrons energéticos, que muda a estrutura eletrônica e morfolôgica local do polímero
- por uma corrente DC local aplicada por uma ponta de AFM que muda o estado de dopagem por um processo eletroquímico

A topografia do polímero nos dois últimos casos não ficou significativamente alterada. Os métodos de AFM foram empregados com sucesso para visualizar as estruturas escritas na superfície do polímero condutor, notadamente o C-AFM e o contraste da força lateral.

Nesse trabalho foi demonstrada pela primeira vez a possibilidade de modificar localmente a condutividade e possívelmente também o estado de oxidação local por uma ponta de AFM condutora. A desdopagem induzida por uma

corrente local aplicada por uma ponta condutora de AFM pode ser explicada por um efeito eletroquímico. Em filmes não dopados de POMA pode-se observar um outro efeito, que foi atribuído a uma oxidação ou redução local, que resultou em uma diminuição ou em um aumento da condutividade local dependendo da voltagem aplicada. Estruturas nanômetricas com contrastes de condutividade de 10^4 entre as áreas desdopadas e a matriz dopada foram fabricadas pela primeira vez e posteriormente investigadas pelo C-AFM.

Um outro resultado constatado era a degradação do filme quando um potencial de 8 V era aplicado a um filme de PANi não dopado (figura 4.47). A estrutura do filme degradado era parecida às estruturas resultantes da degradação de polímeros convencionais por aquecimento induzido pelo processo de varredura no modo de contato [106; 107; 182; 183]. O processo de aquecimento pela corrente local e pelo processo de varredura poderiam então ser considerados como mais dois mecanismos de modificação do polímero, onde o aquecimento na área da ponta induz uma desdopagem local.

Para melhor entender a origem do processo, seria então desejável repetir a experiência utilizando:

1. um potencial AC e um sistema de detecção utilizando um amplificador lock-in para diminuir a corrente e o aquecimento elétrico.

2. o AFM no modo intermitente que permite em reduzir significativamente a energia aplicada pelo processo de varredura, pois a interação entre a ponta e o substrato é reduzida a uma fração de um período da oscilação. A energia elétrica aplicada seria também menor, pois somente flui uma corrente quando a ponta está em contato com o substrato.

3. o AFM no modo de não-contato, utilizando a película de água entre a ponta e o substrato para induzir reações eletroquímcias.

O aumento da condutividade de filmes de POMA não dopados por um feixe de elétrons energéticos já foi demonstrado por outros autores [148; 149; 150] e esse efeito foi utilizado pela primeira vez para modificar a condutividade local de um polímero condutor. O efeito do feixe no filme polimérico foi investigado com sucesso pelo método de C-AFM.

Capítulo 5

Conclusões

Filmes de PANi dopados heterogêneamente foram investigados e os resultados obtidos na seção 4.1 mostram o seguinte:

- É possível produzir um contato injetor de buracos através da dopagem heterogênea de um filme de PANi por um ácido protônico, como já foi demonstrado por [94].

- A degradação rápida do dispositivo produzido com HCl pode ser explicada por um processo de difusão do ácido e um processo de condução iônica quando um campo elétrico é aplicado. O valor de degradação de 30 min é consistente com os valores de permeação de HCl em PANi obtidos por Huang et al. [71] e da condução iônica obtidos por Bantik et al. [101]. Ácidos orgânicos com cátion grande difundem mais lentamente pelo polímero, como foi comprovado por medidas de condutividade AC.

- O tempo de vida do dispositivo aumenta significativamente de 30 minutos para mais de dois dias utilizando-se o policátion PSS de tamanho maior, pois o processo de difusão é mais lento.

- Uma possível explicação da perda da propriedade retificadora das junções pela difusão é que todo o filme (ou pelo menos algumas regiões) ficam dopados pela espessura total do filme, o que faz com que não existe mais uma junção heterogênea e a condutividade é dominada por esses canais dopados.

- A junção heterogênea perde a propriedade retificadora para temperaturas abaixo de aproximadamente 180 K no caso do HCl e 210 K no caso do PSS. Abaixo desses valores as curvas IxV apresentam um comportamento simétrico, porém não linear.

- A perda do comportamento retificador pode ser explicada com a teoria das ilhas metálicas dentro de uma matriz amorfa e assumindo um processo de condução por ativação térmica. O valor da corrente nessas temperaturas é dominado pelo efeito de acumulação de cargas (SCL). As diferentes temperaturas de transição do regime retificador para o simétrico podem ser explicadas por uma estrutura diferente das "ilhas metálicas" e pela diferença de mobilidade dos buracos induzidas pelos dopantes.

A facilidade de preparação dessas junções poderia tornar-las interessantes para a fabricação de dispositivos, por exemplo pelo métodos de impressão por estampas ou de jatos de tinta. A difusão do HCl impede a construção de dispositivos estáveis, mas uma solução, que foi apresentado nesse trabalho, é achar um ácido orgânico ou um poliácido que ao mesmo tempo não difunde pelo polímero mas tenha permeação suficiente para efetivamente dopar a superfície da PANi. Um outro método é de modificar a PANi de tal forma para ter uma estrutura que impede a difusão, por exemplo usando blendas de PANi com um outro polímero.

Na seção 4.2 são apresentados resultados sobre a investigação por AFM de filmes automontado de PANi/CMC em substratos de vidro. Os resultados mostram o seguinte:

- É possível detectar o crescimento inicial do poliánion CMC e do policátion PANi pelo AFM utilizando o contraste de fase.

- A primeira camada de CMC não é contínua e apresenta um crescimento de fibras isoladas com uma largura de aproximadamente 20 nm, uma altura de 0,5 nm e um comprimento de 50-100 nm. A primeira camada de PANi é homogênea e tem uma estrutura globular com um diâmetro de aproximadamente 40 nm.

- As camadas seguintes são contínuas, independentemente da ultima camada ser o CMC ou a PANi. Quando a última camada é a PANi, a estrutura é globular e parecida com a primeira camada de PANi. Quando a última camada é o CMC, os glóbulos desaparecem e a rugosidade da superfície diminui, mas não é mais possível distinguir a estrutura fibrilar da primeira camada.

- Uma possível explicação da diferença de crescimento é o processo de adsorção, que no caso da PANi acontece tanto por atração eletrostática em regiões com carga negativa como por pontes de hidrogênio e para o CMC somente por interação eletrostática com regiões de carga positiva.

Esses resultados demonstram a eficiência do AFM, no modo de não-contato, de analisar o crescimento inicial de filmes automontados. Eles também afirmam modelos de que o crescimento das primeiras camadas dos filmes LBL é dominado pela interação polímero - substrato.

A investigação de filmes spin-coated de PANi-DBSA que foram sintetizados por diferentes métodos, que são apresentados na seção 4.3, leva às seguintes conclusões:

- A investigação topográfica pelo AFM mostra claramente diferenças estruturais entre os filmes, seja pela rugosidade, tamanho ou forma das partículas. A estrutura dos filmes dos polímeros PANi-DBSA PANi_{CHCl_3} apresenta uma estrutura com grânulos de 50 a 100 nm e o filme de $\text{PANi}_{tolueno}$ de 200 a 300 nm. Eles têm uma rugosidade de $\sigma_{RMS} \approx 20$ nm. Os filmes $\text{PANi}_{CH_2Cl_2}$ e PANi_{H_2O} têm uma rugosidade mais baixa ($\sigma_{RMS} \approx 5$ nm) e não apresentam uma estrutura globular.

- A investigação da composição química de PANi_{CHCl_3}, PANi_{H_2O} e $\text{PANi}_{tolueno}$ mostra que os polímeros são altamente dopados. A composição elementar deles é semelhante e a composição elementar dos filmes é parecida à dos polímeros não tratados. Isso mostra que a composição química e o grau de dopagem sozinhos não determinam a estrutura morfológica dos filmes.

- As distribuições de peso molecular dos quatro polímeros têm um pico entre 10.000 e 100.000 amu. Além desse pico, os polímeros PANi$_{CH_2Cl_2}$ e PANi$_{H_2O}$ apresentam um outro pico de massa molecular mais alta entre 200.000 e 300.000 amu. Isso mostra que a estrutura morfológica do filme e a distribuição do peso molecular são correlacionadas, mas não foi possível esclarecer a natureza desse mecanismo.

- É difícil relacionar os resultados acima com a condutividade do filme ou do polímero prensado: a condutividade dos filmes de baixa rugosidade e granulares é aproximadamente igual com exceção da PANi$_{H_2O}$ que é um fator 10 mais alta. Uma possível explicação é que as partículas presentes nos filmes PANi$_{CHCl_3}$, PANi$_{CH_2Cl_2}$ e PANi$_{tolueno}$ têm condutividade menor, o que diminuiria a condutividade macroscópica dos filme.

Depois, o AFM foi utilizado como uma sonda para medir a condutividade na escala nanômetrica na seção 4.4. O C-AFM fornece resultados que ajudam a relacionar a condutividade macroscópica mais facilmente com as estruturas nanômetricas:

- Filmes de PANi dopados com HCl apresentam regiões de alta condutividade com um tamanho de 10 nm a 30 nm, esses valores foram encontrados também na literatura. O filme de PANi dopado por ácido fórmico apresenta ilhas maiores entre 50 nm e 100 nm. Filmes não dopados de POMA apresentam uma condutividade mais homogênea.

- Os resultados da investigação de filmes confirmam a teoria das ilhas metálicas dentro de uma matriz amorfa apresentadas na seção 2.4.

- A resolução lateral da corrente local é melhor do que 2 nm.

- Curvas IxV podem ser medidas dois diferentes métdos:

    1. alterando a voltagem durante o processo de varredura de uma linha

    2. mudando a região de varredura para cada nova voltagem.

O primeiro procedimento tem a vantagem sobre o segundo de poder avaliar sempre a mesma região e excluir variações pela topografia e foi utilizado para medidas AC, onde a corrente é mais baixa do que no modo DC. O segundo foi utilizado para as medidas DC, pois a corrente DC modificava a propriedade condutora do material.

- Existe uma dependência do valor da corrente e da forma da curva IxV ao material condutor que recobre a ponta. A resistência de contato varia de 300 MΩ do sistema de ponta CDT - PANi dopada com HCl 37 %, 330 kΩ do sistema de ponta recoberta com Au - POMA desdopada para 30 kΩ do sistema ponta EFM - PANi dopada por ácido fórmico.

- Essa variação pode ser explicada:

  1. pelo aumento da área de contato por um aumento da força
  2. pelo mecanismo de condução entre a ponta condutora e o substrato que pode ser uma injeção de cargas por tunelamento ou ativação térmica.

  A difereça de condutividade entre os materiais dopados e não dopados não explica esse fenômeno.

Olhando o método C-AFM por um lado técnico, existem várias dificuldades no processo de medição e na interpretação das imagens:

- Onde a ponta perde o contato com a superfície, a corrente fica zero, o que pode aparecer como se o material tivesse regiões de condutividade baixa. Essa perda de contato acontece frequentemente em mudanças da inclinação acentuadas devido ao tempo de resposta do circuíto de realimentação.

- No modo AC o contraste capacitivo geralmente é uma réplica da imagem topográfica.

- O apex das ponta CDT com recobrimento de diamante condutor pode partir facilmente, prejudicando as imagens de corrente e de topografia.

- Pelo processo de varredura o recobrimento metálico pode se desgastar facilmente no apex, o que faz com que não existe mais um contato elétrico, mas a imagem topográfica não fica prejudicada.

Na seção 4.6 foi demonstrado que é possível de se escrever estruturas abaixo de 1 μm na superfície de PANi pela transformação local da condutividade elétrica:

- Aplicando localmente um ácido no polímero desdopado ou um agente básico no polímero dopado cria áreas de condutividade mais alta ou mais baixa. Nessas, o polímero sofre uma modificação da estrutura topográfica. A estrutura do polímero também é modificada, como foi comprovada pela investigação do contraste de atrito.

- Um feixe de elétrons energéticos aumenta a condutividade local de POMA não dopada. A imagem de força lateral mostra que a estrutura do polímero irradiado e não irradiado é diferente, mas os elétrons não causam uma modificação da topografia notável.

- Uma corrente DC local aplicada por uma ponta de AFM em um filme dopado de PANi diminui localmente a condutividade por um fator de 10^4. Com esse método é possível criar estruturas com dimensões de até 50 nm. A explicação desse mecanismo pode ser uma modificação da dopagem por um efeito eletroquímico.

- Em filmes não dopados de POMA a condutividade local pode ser aumentada ou reduzida aplicando uma voltagem negativa ou positiva na ponta. A voltagem é mais alta do que no filme anterior. Esse efeito pode ser atribuído a uma oxidação ou redução local, que resulta em um aumento ou em uma diminuição da condutividade.

Resumindo, esse trabalho mostrou que as propriedades elétricas de filmes finos de polímeros condutores podem ser localmente modificados por efeitos químicos como no caso das junções ou por meios físicos (feixe de elétrons, corrente local). Essas mudanças podem ser aplicadas em escala nanométrica. O AFM foi empregado com sucesso para investigar o crescimento dos filmes

empregados, e no processo de nanolitografia e na caraterização dos mesmos.

Referências Bibliográficas

[1] CHIANG, C.K., FINCHER JR., C.R., PARK, Y.W. et al., "Electrical conductivity in doped polyacetylene",*Physical Review Letters*, v.39, pp. 1098-1101, 1977

[2] KOHLMAN, R. S. JOO, J. MARK, J. E., *Physical Properties of Polymers Handbook*, 1 ed., New York, AIP Press, 1996

[3] FRIEND, R.H., GYMER, R.W., HOLMES, A.B. et al., "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature*, v. 397, pp. 121-128, 1999

[4] SIRRINGHAUS, N.T., FRIEND, R.H., "Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers", *Science*, v. 280, pp. 1741-1744, 1998

[5] HO, P. K. H., THOMAS, D.S., FRIEND, R.H. et al., "All-Polymer Optoelectronic Devices", *Science*, v. 285, pp. 233-236, 1999

[6] STUTZMANN, N., FRIEND, R.H., SIRRINGHAUS, H., "Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect Transistors", *Science*, v. 299, pp. 1881-1884, 2003

[7] MÖLLER, S., PERLOV, C., JACKSON, W. et al., "A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory", *Nature*, v. 426, pp. 166-169, 2003

[8] GIESSEN, H., WEGMANN, G., HERTEL, D. et al., "A tunable blue-green laser from a solid conjugated polymer", *physica status solidi (b)*, v. 206, pp. 437-441, 1998

[9] GUPTA, R., PARK, J.Y., SRDANOV, V.I. et al., "Temperature dependence of amplified spontaneous emission in conjugated polymers", *Synthetic Metals*, v. 132, pp. 105-107, 2002

[10] TURNBULL, G.A., ANDREW, P., BARNES, W.L. et al., "Operating characteristics of a semiconductor polymer laser pumped by a microchip laser", *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 3, pp. 313-315, 2003

[11] STENGER-SMITH, J. D., "Intrisically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications", *Progress in Polymer Science*, v. 23, pp. 57-79, 1998

[12] MACDIARMID, A.G., "The Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers". In SALANECK, W. R., LUNSTRÖM, I., RÅNBY, B., *Conjugated polymers related materials - the interconnection of chemical and electronic structure*, 1. ed., Oxford, Oxford Scientific Publications, 1993

[13] GOSPODINOVA, N., TERLEMEZYAN, L., "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline", *Progress in Polymer Science*, v. 23, pp.1443-1484, 1998

[14] WIESENDANGER, R., *Scanning probe microscopy: analytical methods*,1. ed., Heidelberg, Springer-Verlag, 1998

[15] SARID, D., *Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic and atomic forces*, 2. ed., New York, Oxford University Press, 1994

[16] DINARDO, N.J., *Nanoscale characterization of surfaces and interfaces*, 2. ed., Weinheim, VCH, 1994

[17] JANDT, K.D., "Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials systems", *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 21, n. 5-6, pp. 221-295, 1998

[18] MAGONOV, S., WHANGBO, M.-H., *Surface analysis with STM and AFM: experiemntal and theoretical aspects of image analysis*, 1. ed., Weinheim, VCH, 1996

[19] DECHER, G., HONG, J.D., SCHMITT, J., "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolites on charged surfaces", *Thin Solid Films*, v. 210/211, pp. 831-835, 1992

[20] FERREIRA, M., RUBNER, M. F., "Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions", *Macromolecules*, v. 28, pp. 7107-7114, 1995

[21] PATIL, A.O., HEEGER, A.J., WUDL, F., "Optical properties of conducting polymers", *Chemical Review*, v. 88, pp. 183-200, 1988

[22] MCCALL, R. P., GINDER, J. M., LENG, J. M. et al., "Spectroscopy and defect states in polyaniline", *Physical Review B*, v. 41, n. 8, pp. 5202-5213, 1990

[23] BRÉDAS, J.-L., "The polyanilines: illustration of the interconnection between chemical structure, geometric structure, and electronic structure in conjugated polymers". In: Salaneck, W. R., Lunström, I., Rånby, B. (eds.), *Conjugated polymers related materials - the interconnection of chemical and electronic structure*, 1. ed., Oxford, GB, Scientific Publications, 1993

[24] CHOU, S.Y., KRAUSS, P.R., RENSTROM, J., "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution", *Science*, v. 272, pp. 85-87, 1996

[25] HONG, S., ZHU, J., MIRKIN, C.A., "Multiple Ink Nanolithography", *Science*, v. 286, pp. 523-525, 1999

[26] SIRRINGHAUS, H., KAWASE, T., FRIEND, R.H. et al.,"High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits", *Science*, v. 290, pp. 2123-2126, 2000

[27] HOLMES, A., "Electronics: Polymers light the way", *Nature*, v. 421, pp. 800-801, 2003

[28] MÄKELÄ, T., HAATAINEN, T., AHOPELTO, J. et al.,"Imprinted electrically conductive patterns from a polyaniline blend", *Journal of Vacuum Science and Tecnology B*, v. 19, n. 2, pp. 487-489, 2001

[29] LI, H., HUCK, W.T.S., "Polymers in nanotecnology", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, pp. 3-8, 2002

[30] AUSTIN, M.D., CHOU, S.Y., "Fabrication of 70 nm channel length polymer organic thin-film transistors using nanoimprint lithography", *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 23, pp. 4431-4433, 2002

[31] TORRES, C.M.S., ZANKOVYCH, S., SEEKAMP, J. et al., "Nanoimprint lithography: an alternative nanofabrication approach", *Materials Science and Engineering C*, v. 23, pp. 23-31, 2003

[32] MICHEL, B., BERNHARD, A., BIETSCH, A. et al., "Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning", *IBM Journal of Research and Development*, v. 45, pp. 697-719, 2001

[33] ANGELOPOULOS, M., ASTURIAS, G. E., ERMER, S. P. et al., "Polyaniline: solutions, films and oxidation state", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 160, pp. 151-163, 1988

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

[35] CAO, Y., SMITH, P., HEEGER, A. J., "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline", *Synthetic Metals*, v. 55-57, pp. 3514-3519, 1993

[36] CHAN, H. S. O., NG, S. C., HO, P. K. H., "Polyanilines doped with phosphonic acids: their preparation and characterization", *Macromolecules*, v. 27, pp. 2159-2164, 1994

[37] KUO, C.-T, CHEN, C.-H., "Characterization of polyaniline doped with diphenyl phosphhate", *Synthetic Metals*, v. 99, pp. 163-167, 1999

[38] ADAMS, P. N., DEVASAGAYAM, P., POMFRET, S. J. et al., "A new acid-processing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, pp. 8293-8303, 1998

[39] DAVIES, S. J., RYAN, T. G., WILDE, C. J. et al., "Processable forms of conductive polyaniline", *Synthetic Metals*, v. 69, pp. 209-210, 1995

[40] IKKALA, O. T., LAAKSOB, J.,VÄKIPARTA, K. et al., "Counter-ion induced processibility of polyaniline: Conducting melt processible polymer blends", *Synthetic Metals*, v. 69, pp. 97-100, 1995

[41] LVOV, Y., HAAS, H., DECHER, G. et al., "Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass ", *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, pp. 12835-12841, 1993

[42] LVOV, Y., DECHER, G., MÖHWALD, H., "Assembly, structural characterization, and thermal behaviour of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine)", *Langmuir*, v. 9, pp. 481-485, 1993

[43] PARK, S.Y., RUBNER, M.F., MAYES, A.M., "Free Energy Model for Layer-by-Layer Processing of Polyelectrolyte Multilayer Films", *Langmuir*, v. 18, pp. 9600-9604, 2002

[44] RAPOSO, M., 1999, "Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidências de pontes de hidrogênio além da interação iônica", Tese de D.Sc., Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil

[45] STOCKTON, W. B., RUBNER, M. F., "Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via

hydrogen-bonding interactions", *Macromolecules*, v. 30, pp. 2717-2725, 1997

[46] CHEUNG, J. H., STOCKTON, W. B., RUBNER, M. F., "Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions", *Macromolecules*, v. 30, pp. 2712-2716, 1997

[47] RAM, M.K., SALERNO, M., ADAMI, M. et al., "Physical Porperties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique", *Langmuir*, v. 15, pp. 1252-1259, 1999

[48] LEHR, B., SEUFERT, M., WENZ, G. et al., "Fabrication of poly(p-phenylene vinylene) (PPV) nanoheterocomposite films via layer-by-layer adsorption", *Supramolecular Science*, v. 2, n. 3-4, pp. 199-207, 1995

[49] DURSTOCK, M.F., TAYLOR, B., SPRY, R.J. et al., "Electrostatic self-assembly as a means to create organic photovoltaic devices", *Synthetic Metals*, v. 116, pp. 373-377, 2001

[50] MENDELSOHN, J.D, BARRETT, C.J., CHAN, V.V. et al., "Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers", *Langmuir*, v. 16, pp. 5017-5023, 2000

[51] KIM, H.S., SOHN, B.H., LEE, W. et al., "Multifunctional layer-by-layer self-assembly of conducting polymers and magnetic particles", *Thin Solid Films*, v. 419, pp. 173-177, 2002

[52] TEDESCHI, C., MÖHWALD, H., KIRSTEIN, S., "Polarity of Layer-by-Layer Deposited Polyelectrolyte Films As Determined by Pyrene Fluorescence", *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, pp. 954-960, 2001

[53] LVOV, Y., ARIGA, K., ICHINOSE, I. et al., "Molecular film assembly via layer-by-layer adsorption of oppositely charged macromolecules (linear polymer, protein and clay) and concanavalin A and glycogen", *Thin Solid Films*, v. 284-285, pp. 797-801, 1996

[54] FOU, A. C., RUBNER, M. F., "Molecular-level processing of conjugated polymers. 2. Layer-by-layer manipulation of in-situ polymerized p-type doped conducting polymers", *Macromolecules*, v. 28, pp. 7115-7120, 1995

[55] SHIRATORI, S.S., RUBNER, M.F., "pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules*, v. 33, pp. 4213-4219, 2000

[56] LADAM, G., SCHAAD, P., VOEGEL, J.C. et al., "In Situ Determination of the Structural Properties of Inicially Deposited Polyelectrolyte Multilayers", *Langmuir*, v. 16, pp. 1249-1255, 2000

[57] RAMSDEN, J.J., LVOV, Y.M., DECHER, G., "Determination of optical constants of molecular films assembled via alternate polyion adsorption", *Thin Solid Films*, v. 254, pp. 246-251, 1995

[58] BAUR, J.W., RUBNER, M.F., REYNOLDS, J.R. et al., "Föster Energy Transfer Studies of Polyelectrolyte Heterostructures Containing Conjugated Polymers: Means to Estimate Layer Interpenetration", *Langmuir*, v. 15, pp. 6460-6469, 1999

[59] DURSTOCK, M.F., RUBNER, M.F., "Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers", *Langmuir*, v. 17, pp. 7865-7872, 2001

[60] NABOK, A.V., HASSAN, A.K., RAY, A.K. et al., "Electrical study of polyelectrolyte self-assembled films using mercury probe", *Materials Science and Engineering C*, v. 22, pp. 387-391, 2002

[61] HO, P.K.H., FRIEND, R.H., "Self-Assembled Polyelectrolyte Thin Films: Film Morphology and Ionic Strength", *Synthetic Metals*, v. 102, p. 1021, 1999

[62] DE SOUZA, N.C., SILVA, J.R., RODRIGUES, C.A. et al., "Adsorption processes in layer-by-layer films of poly(*o*-methoxyaniline): the role of aggregation", *Thin Solid Films*, v. 428, pp. 232-236, 2003

[63] LOWMAN, G.M., BURATTO, S.K., "Nanoscale morphology of polyelectrolyte self-assembled films probed by scanning-force and near-field scanning optical microscopy", *Thin Solid Films*, v. 405, pp. 135-140, 2002

[64] LI, W., HOOKS, D.E., CHIARELLI, P. et al., "Fabrication and Characterization of Optically Active Multilayer Thin Films Based on Polyaniline Colloids", *Langmuir*, v. 19, pp. 4639-4644, 2003

[65] H. KIESS, *Conjugated conducting polymers*. 1 ed., New York, Springer Verlag, 1992

[66] STAFSTRÖM, S., BRÉDAS, J. L., EPSTEIN, A. J. et al., "Polaron lattice in highly conducting polyaniline: theoretical and optical studies", *Physical Review Letters*, v. 59, n. 13, pp. 1464-1467, 1987

[67] MCCALL, R. P., GINDER, J. M., ROE, M. G. et al., "Massive polarons in large-energy gap polymers", *Physical Review B*, v. 39, n. 14, pp. 10174-10178, 1989

[68] MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., "Polyanilines: a novel class of conducting polymers", *Royal Chemical Society: Faraday Discussions*, v. 108, pp. 317-332, 1989

[69] GINDER, J. M., RICHTER, A. F., MACDIARMID, A. J. et al., "Insulator-to-metal transition in polyaniline", *Solid State Communications*, v. 63, pp. 97-101, 1987

[70] REGHU, M., CAO, Y., MOSES, D. et al., "Counterion-induced processibility of polyaniline: transport at the metal-insulator boundary", *Physical Review B*, v. 47, pp. 1758-1764, 1993

[71] HUANG, S.-C., HUANG, S.-M., NG, H. et al., "Polyaniline capacitors", *Synthetic Metals*, v. 55-57, pp. 4047-4052, 1993

[72] LIU, F. T., NEOH, K. G., KANG, E. T. et al.,"Effects of crosslinking on polyaniline films' doping behaviour and degradation under weathering", *Synthetic Metals*, v. 40, pp. 5285-5296, 1999

[73] JOO, J., OH, E. H., MIN, G. et al., "Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes", *Synthetic Metals*, v. 69, pp. 251-254, 1995

[74] GENG, Y.-H., WANG, X.-H., WANG, L.-X. et al., "Macromolecular complex of polyaniline with sulfonated polystyrene", *Synthetic Metals*, v. 69, pp. 163-164, 1995

[75] TSUTSUMI, H., "Synthesis of post-polymerizable polyaniline-*p*-styrenesulfonic acid composite and application to Schottky diode", *Synthetic Metals*, v. 69, pp. 143-144, 1995

[76] SICHEL, E. K., GITTLEMAN, J. I., PING SHENG, "Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride)", *Physical Review B*, v. 18, pp. 5712-5716, 1978

[77] PING SHENG, "Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials", *Physical Review B*, v. 21, pp. 2180-2195, 1980

[78] JOO, J., LONG, S. M., POUGET, J. P. et al., "Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines", *Physical Review B*, v. 57, n. 16, pp. 9567-9580, 1998

[79] MOTT, N. F., DAVIES, E. A., *Electronic processes in non-crystalline materials*. 3 ed. Oxford, Clarendon Press, 1971

[80] WANG, Z. H., JAVADI, H. H. S., RAY, A. et al., "Electron localization in polyaniline derivatives", *Physical Review B*, v. 42, pp. 5411-5414, 1990

[81] WANG, Z. H., LI, C., SCHERR, E. M. et al., "Three dimensionality of "metallic" states in conducting polymers: polyaniline", *Physical Review Letters*, v. 66, pp. 1745-1748, 1991

[82] GRANHOLM, P., PALOHEIMO, J., STUBB, H., "Charge transport in thin films of polyaniline: variable-range hopping in a parabolic quasi-gap", *physica status solidi (b)*, v. 205, pp. 315-318, 1998

[83] JOO, J., SONG, H. G., JEONG, C. K. et al., "The study of electrical and magnetic properties of $LiPF_6$ doped polyaniline", *Synthetic Metals*, v. 98, pp. 215-220, 1999

[84] HEEGER, A. J., "Polyaniline with surfactant counterions: conducting polymer materials which are processable in the conducting form", *Synthetic Metals*, v. 55-57, pp. 3471-3482, 1993

[85] AHLSKOG, M., MENON, R., "Charge transport in conducting polymers near the critical and insulating regimes", *physica status solidi (b)*, v. 205, pp. 305-310, 1998

[86] LEVY, O., STROUD, D., "Macroscopic disorder and the metal-insulator transition in conducting polymers", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 9, pp. L599-L605, 1997

[87] ZUO, F., ANGELOPOULOS, M., MACDIARMID, A. G. et al., "AC conductivity of esmeraldine polymer", *Physical Review B*, v. 39, pp.3570-3578, 1989

[88] BIANCHI, R. F., LEAL FERREIRA, G. F., LEPIENSKI, C. M. et al., "Alternating electrical conductivity of polyaniline", *Journal of Chemical Physics*, v. 110, pp. 4602-4607, 1999

[89] KOHLMAN, R. S., JOO, J., MIN, Y. G. et al., "Crossover in electrical frequency response through an insulator-metal transition", *Physical Review Letters*, v. 77, pp. 2766-2769, 1996

[90] BARTA, P., KUGLER, T., SALANECK, W. R. et al., "Electronic structure of emeraldine and pernigraniline base: a joint theoretical and experimental study", *Synthetic Metals*, v. 93, pp. 83-87, 1998

[91] NEUDECK, G. W., *Modular Series on Solid State Devices Vol.II: The PN Junction Diode.* 1 ed. Reading, Addison-Wesley Publishing Company, 1989

[92] GREENHAM, N.C., FRIEND, R.H., "Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers". In: *Solid State Physics, Vol. 49*, San Diego, USA, Academic Press, 1996

[93] BOLOGNESI, A., DI CARLO, A., LUGLI, P., "Influence of carrier mobility and contact barrier height on the electrical characteristics of organic transistors", *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 24, pp. 4646-4648, 2002

[94] MERGULHÃO, S., FARIA, R. M., LEAL FERREIRA, G. F. et al., "Transport of holes in uniformly and non-uniformly protonated poly(*o*-methoxyaniline)", *Chemical Physics Letters*, v. 269, pp. 489-493, 1997

[95] FAHLMAN, M., SALANECK, W.R., "Surface and interfaces in polymer-based electronics", *Surface Science*, v. 500, pp. 904-922, 2002

[96] SALANECK, W.R., FRIEND, R.H., BRÉDAS, J.L., "Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling", *Physics Reports*, v. 319, pp. 231-251, 1999

[97] VASCHETTO, M. E., MONKMAN, A. P., SPRINGBORG, M., "First-principles studies of some conducting polymers: PPP, PPy, PPV, PPyV, and PANi", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v. 468, pp. 181-191, 1999

[98] MISRA, S. C. K., RAM, M. K., PANDEY, S. S. et al., "Vacuum-deposited metal/polyaniline Schottky device", *Applied Physics Letters*, v. 61, pp. 1219-1221, 1992

[99] YANG, Y., HEEGER, A. J., "Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: lower operating voltage and higher efficiency", *Applied Physics Letters*, v. 64, pp. 1245-1247, 1994

[100] SAKAMOTO, H., ITOW, M., KACHI, N. et al., "Electronic states of conducting polymers studied by UPS", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 92, pp. 159-164, 1998

[101] BANTIKASSEGN, W., INGANÄS, O., "The electrical properties of junctions between aluminium and doped polypyrrol", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 29, pp. 2971-2975, 1996

[102] CAO, Y., TREACY, M., SMITH, P. et al., "Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes", *Applied Physics Letters*, v. 60, n. 22, pp. 2711-2713, 1992

[103] KUGLER, T., SALANECK, W.R., ROST, H. et al.,"Polymer band alignment at the interface with indium tin oxide: consequences for light emitting devices", *Chemical Physics Letters*, v. 310, pp. 391-396, 1999

[104] MÜLLER, U., SCHITTENHELM, M., SCHMITTGENS, R. et al., "Demonstration of 3D Resolved Element Analysis of Material Surfaces by Laser Post-ionization of Sputtered Neutrals", *Surface and Interface Analysis*, v. 27, pp. 904-910, 1999

[105] TOPOMETRIX, "Technical Notes", Topometrix Corporation, Santa Clara, USA, 1996

[106] HAUGSTAD, G., GLADFELTER, W.L., JONES, R.R., "Nanotribology on a polymer network film", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 14, n. 3, pp. 1864-1869, 1996

[107] BEAKE, B.D., LEGGETT, G.J., SHIPWAY, P.H., "Nanotribology of biaxially oriented poly(ethylene terephthalate) film", *Polymer*, v. 42, pp. 7025-7031, 2001

[108] STURM, H. , SCHULZ, E., MUNZ, M., "Scanning Force Microscopy probing Micro-Mechanical Properties on Polymer Surfaces using Harmonically Modulated Friction Techniques (II): Investigation of Heterogeneous Systems", *Macromolecular Symposia*, v. 147, pp. 259-267, 1999

[109] VELA, M. E., ZUBIMENDI, J. L., OCÓN, P. et al., "Structural configurations of thin dried polyaniline films on gold(111) from scanning tunneling microscopy", *Electrochimica Acta*, v. 41, pp. 1891-1903, 1996

[110] YAU, S.-T., BARISCI, J. N., SPINKS, G. M., "Tunneling spectroscopy and spectroscopic imaging of granular metallicity of polyaniline", *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 5, pp. 667-669, 1999

[111] KUGLER, T., RASMUSSON, J. R., ÖSTERHOLM, J.-E. et al., "Atomic force microscopy of morphologies in ultrathin polyaniline films", *Synthetic Metals*, v. 76, pp. 181-185, 1996

[112] HO, P. K., ZHANG, P.-C., ZHOU, L. et al., "Scanning tunneling microscopy and evidence for chain-fold lamellae with anomalous deformability", *Physical Review B*, v. 56, pp. 15919-15925, 1997

[113] ZHU, C., WANG, C., YANG, L. et al., "Dopant dimension influence on polyaniline film structure", *Applied Physics A*, v. 68, pp. 435-438, 1999

[114] YUAN, W.-L., O'REAR, E.A., GYOUJIN, C. et al., "Thin polypyrrole films formed on mica and alumina with and without surfactant present: characterization by scanning probe and optical microscopy", *Thin Solid Films*, v. 385, pp. 96-108, 2001

[115] BOXLEY, C.J., WHITE, H.S., GARDNER, C.E. et al., "Nanoscale Imaging of the Electronic Conductivity of the Native Oxide Film on Titanium Using Conducting Atomic Force Microscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, pp. 9677-9680, 2003

[116] LIAU, Y.-H., SCHERER, N.F., RHODES, K., "Nanoscale Electrical Conductivity and Surface Spectroscopic Studies of Indium-Tin Oxide", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, pp. 3282-3288, 2001

[117] STURM, H., SCHULZ, E., "Local AC current contrast on carbon fiber surfaces imaged by scanning force microscopy", *Acta Polymerica*, v. 46, pp. 379-384, 1995

[118] STURM, H., STARK, W., BOVTOUN, V. et al., "Methods for simultaneous measurements of topography and local electrical properties using scanning force microscopy". In: *Conference Proceedings of the 9th International Symposium on Electrets (ISE9)*, pp. 223-225, Shanghai, September 1996

[119] PLANÈS, J., HOUZÉ, F., CHRÉTIEN, P., et al., "Conducting probe atomic force microscopy applied to organic conduction blends", *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 18, pp. 2993-2995, 2001

[120] LIN, H.-N., LIN, H.-L., WANG, S.-S. et al, "Nanoscale charge transport in electroluminescent polymer investigated by conducting atomic force microscopy", *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 14, pp. 2572-2574, 2002

[121] PARK, J.G., LEE, S.H., KIM, B. et al., "Electrical resistivity of polypyrrole nanotube measured by conductive scanning probe microscope: The role of contact force", *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 24, pp. 4625-4627, 2002

[122] DIMITRAKOPOULOS, C.D., MASCARO, D.J., "Organic thin-film transistors: A review of recent advances", *IBM Journal of Research and Development*, v. 45, pp. 11-27, 2001

[123] SEMATECH (SEMICONDUCTOR MANUFACTURING TECHNOLOGY), *International Technology Roadmap for Semiconductors: 2001 Edition Lithography*, SEMATECH Inc., Austin, USA, 2001

[124] SEMATECH (SEMICONDUCTOR MANUFACTURING TECHNOLOGY), *The International Technology Roadmap for Semiconductors: 2002 Update*, SEMATECH Inc., Austin, USA, 2002

[125] MARRIAN, C.R.K., TENNANT, D.M., "Nanofabrication", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 21, n. 5, pp. S207-S215, 2003

[126] DAGATA, J.A., SCHNEIR, J., HARARY, H.H. et al., "Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air", *Journal of Applied Physics*, v. 56, n. 20, pp. 2001-2003, 1990

[127] NAGAHARA, L.A., THUNDAT, T., LINDSAY, S.M., "Nanolithography on semiconductor surfaces under an etching solution", *Applied Physics Letters*, n. 57, n. 3, pp. 270-272, 1990

[128] EHRICHS, E.E., YOON, S., DE LOZANNE, A.L., "Direct writing of 10 nm features with the scanning tunneling microscope", *Applied Physics Letters*, v. 53, n. 23, pp. 2287-2289, 1988

[129] SUMOMOGI, T., ENDO, T., KUWAHARA, K. et al., "Micromachining of metal surfaces by scanning probe microscope", *Journal of Vacuum Science and Tecnology B*, v. 12, n. 3, pp. 1876-1880, 1994

[130] FANG, T.-H., WENG, C.-I, CHANG, J.-G., "Machining characterization of the nano-lithography process using atomic force microscopy", *Nanotechnology*, v. 11, pp. 181-187, 2000

[131] HEYDE, M., RADEMANN, K., CAPPELLA, B. et al., "Dynamic plowing nanolithography on polymethylmethacrylate using a atomic force microscope", *Review of Scientific Instruments*, v. 72, n. 1, pp. 136-141, 2001

[132] CAPPELLA, B., STURM, H., WEIDNER, S.M., "Breaking polymer chains by dynamic plowing lithography", *Polymer*, n. 43, pp. 4461-4466, 2002

[133] MAMIN, H.J., RUGAR, D., "Thermomecanical writing with an atomic force microscope tip", *Applied Physics Letters*, v. 61, n. 8, pp. 1003-1005, 1992

[134] RIEHN, R., CHARAS, A., MORGADO, J. et al., "Mear-field optical lithography of a conjugated polymer", *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 4, pp. 526-528, 2003

[135] DEARO, J.A., GUPTA, R., HEEGER, A.J. et al., "Nanoscale Oxidative Patterning and Manipulation of Conjugated Polymer Thin Films", *Synthetic Metals*, v. 102, pp. 865-868, 1999

[136] DUBOIS, E., BUBBENDORFF, J.-L., "Nanometer scale lithography on silicon, titanium and PMMA resist using scanning probe microscopy", *Solid-State Electronics*, v. 43, pp. 1085-1089, 1999

[137] AVOURIS, PH., MARTEL, R., HERTEL, T. et al., "AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals", *Applied Physics A*, v. 66, pp. S659-S667, 1998

[138] TELLO, M., GARCÍA, F., GARCÍA, R., "Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces", *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 7, pp. 4075-4079, 2002

[139] TELLO, M., GARCÍA, R., "Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods", *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 3, pp. 424-426, 2001

[140] RAMSIER, R.D., RALICH, R.M., LYUKSYUTOV, S.F., "Nanolithography of silicon: An approach for investigating tip-surface interactions during writing", *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 17, pp. 2820-2822, 2001

[141] SUGIMURA, H., NAKAGIRI, N., "AFM lithography in constant current mode", *Nanotechnology*, v. 8, pp. A15-A18, 1997

[142] LEE, W., KIM, E.R., LEE, H., "Chemical Approach to High-Resolution Patterning on Self-Assembled Monolayers Using Atomic Force Microscope Lithography", *Langmuir*, v. 18, pp. 8375-8380, 2002

[143] AHN, S.J., JANG, Y.K., LEE, H. et al., "Mechanism of atomic force microscopy anodization lithography on a mixed Langmuir-Blodgette resist of palmitic acid and hexadecylamine on silicon", *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 14, pp. 2592-2594, 2002

[144] ZHAO, J., UOSAKI, K., "A Novel Nanolithography Technique for Self-Assembled Monolayers Using a Current Sensing Atomic Force Microscope", *Langmuir*, v. 17, pp. 7784-7788, 2001

[145] ZHAO, J., UOSAKI, K., "Formation of Nanopatterns of a Self-Assembled Monolayer (SAM) within a SAM of Different Molecules Using a Current Sensing Atomic Force Microscope", *Nanoletters*, v. 2, n. 2, pp. 137-140, 2002

[146] PIGNATARO, B., LICCIARDELLO, A., CATALDO, S., MARLETTA, G., "SPM and TOF-SIMS investigation of the physical and chemical modification induced by tip writing of self-assembled monolayers", *Materials Science and Engineering C*, v. 23, pp. 7-12, 2003

[147] DÍAZ, D.J., HUDSON, J.E., STORRIER, G.D. et al., "Lithographic Applications of Redox Probe Microscopy", *Langmuir*, v. 17, pp. 5932-5938, 2001

[148] XU, H.-S., CHENG, Z.-Y., ZHANG, Q.M. et al., "Influence of high-energy electron irradiation on the conductivity behaviour of doped polyaniline films in the high current density regime", *Synthetic Metals*, v. 108, pp. 133-137, 2000

[149] DENIER VAN DER GON, A.W., BIRGERSON, J., FAHLMAN, M. et al., "Modification of PEDOT-PSS by low-energy electrons", *Organic Electronics*, v. 3, pp. 111-118, 2002

[150] ALESHIN, A.N., MIRONKOV, N.B., SUVOROV, A.V. et al., "Conductivity and magnetoconductivity of polyaniline films implanted with Ar^+ and Ga^+ ions near the critical regime of the metal-insulator transition", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, pp. 4867-4875, 1998

[151] MARIZ DE OLIVEIRA BARRA, G., 2001, "Preparação e caracterização de polianilina e sua mistura com copolímeros de etileno-acetato de vinila", Tese de D.Sc., IMA, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil

[152] ÖSTERHOLM, J.-E., CAO, Y., KLAVETTER, F. et al., "Emulsion polymerization of aniline", *Polymer*, v. 35, n. 13, pp. 2691-2912, 1994

[153] GOSPODINOVA, N., MOKREVA, P., TSANOV, T. et al., "A new route to polyaniline composites", *Polymer*, v. 38, n. 3, pp. 497-749, 1997

[154] OHRING, M., "The Materials Science of Thin Films", San Diego, USA, Academic Press, 1997

[155] SCHMITTGENS, R., FARIA, R.M., LOSCH, W. et al., "Electrical Properties of Non-uniformly Protonated Polyaniline (PANi)", *2nd German Brazilian Workshop on Applied Surface Science*, Templin, Germany, 21-25 September 1998

[156] SCHMITTGENS, R., FERREIRA, M., FARIA, R.M., "Junction Characterization of Doped/Non-Doped Polyaniline Films", *XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, p. 443, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil, 9-13 Mai 2000

[157] SCHMITTGENS, R., SIMÃO, R.A., FERREIRA, M. et al., "Interconnection between morphology and conductivity of doped polyaniline films", *Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials*, p. 124, Recife, Pernambuco, Brazil, 4-9 Mai 2001

[158] SCHMITTGENS, R., SIMÃO, R.A., FERREIRA, M. et al., "AFM and Conductivity Measurements of Doped Polyaniline Films Produced by Different Synthetic Routes", *XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, p. 478, São Lourenço, Minas Gerais, Brazil, 15-19 Mai 2001

[159] STURM, H., SCHMITTGENS, R., "Scanning Force Microscopy inside of an Environmental Scanning Electron Microscope: A study of the Electric Properties of Polyaniline", *Polydays 2002*, Berlin, Germany, 30 September - 2 October 2002

[160] NOGUEIRA, J.S., MATTOSO, L.H.C., LEPIENSKI, C.M. et al., "AC conduction of poly(o-metoxyaniline)", *Synthetic Metals*, v. 69, pp. 259-260, 1995

[161] DISAWAL, S., QIU, J., ELMORE, B.B. et al., "Two-step sequential reaction catalyzed by layer-by-layer assembled urease and arginase multilayers", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 32, pp. 145-156, 2003

[162] PALUMBO, M., PEARSON, C., NAGEL, J. et al., "Surface plasmon resonance sensing of liquids using polyelectrolyte thin films", *Sensors and Actuators B*, v. 91, pp. 291-297, 2003

[163] DELONGCHAMP, D.M., HAMMOND, P.T., "Fast Ion Conduction in Layer-By-Layer Polymer Films", *Chemistry of Materials*, v. 15, pp. 1165-1173, 2003

[164] FERREIRA, M., ZUCOLOTTO, V., FERREIRA, M. et al., "Layer-by-Layer and Langmuir-Blodgett Films from Nanoparticles and Complexes". In: Nalwa, H.S. (ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotecnology, Volume X*, American Scientific Publishers, 2004

[165] MATTOSO, L.H.C., ZUCOLOTTO, V., PATTERNO, L.G. et al., "Self-assembly films of polyacids and doped poly(o-alkoxyanilines)", *Synthetic Metals*, v. 71, pp. 2037-2038, 1995

[166] MATTOSO, L.H.C., PATERNO, L.G., CAMPANA, S.P. et al.,"Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly(o-ethoxyaniline)", *Synthetic Metals*, v. 84, pp. 123-124, 1997

[167] KULICKE, W.-M., KULL, A.H., KULL, W. et al.,"Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour", *Polymer*, v. 37, pp. 2723-2731, 1996

[168] FUJIMOTO, J., PETRI, D.F.S., "Adsorption Behaviour of Carboxymethylcellulose on Amino-Terminated Surfaces", *Langmuir*, v. 17, pp. 56-60, 2001

[169] CHOI, S.-J., PARK, S.-M., "Effects of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology", *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, pp. E26-E34, 2002

[170] OYOSHI, K., HISHITA, S., WADA, K. et al., "Roughness study of ion-irradiated silica glass surface", *Applied Surface Science*, v. 100/101, pp. 374-377, 1996

[171] GUPTA, P.K., INNISS, D., KURKJIAN, C.R. et al., "Nanoscale roughness of oxide glass surfaces", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 262, pp. 200-206, 2000

[172] WERNER, B., POSDORFER, J., WESSLING, B. et al., "PAni as Hole Injection Layer for OLEDs and PLEDs", *Proceedings of SPIE*, v. 4800, pp. 115-122, 2003

[173] ANGELOPOULOS, M., "Conducting polymers in microelectronics", *IBM Journal of Research and Development*, v. 45, pp. 57-75, 2001

[174] PRON, A., RANNOU, P., "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors", *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 135-190, 2002

[175] MANO, E. B., *Introdução a Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher, 1985

[176] PAUL, R.K., PILLAI, C.K.S., "Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blends", *Synthetic Metals*, v. 114, pp. 27-35, 2000

[177] DALAS, E., SAKKOPOULOS, S., VITORATOS, E., "Thermal degradation of the electrical conductivity in polyaniline and polypyrrole composites", *Synthetic Metals*, v. 114, pp. 365-368, 2000

[178] BARRA, G.M.O., LEYVA, M.E., GORELOVA, M.M. et al., "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Conductivity of Polyaniline Doped with Dodecylbenzenesulfonic Acid as a Function of the Synthetic Method", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, pp. 556-565, 2001

[179] MAZEROLLES, L., FOLCH, S., COLOMBAN, P., "Study of Polyanilines by High-Resolution Electron Microscopy", *Macromolecules*, v. 32, pp. 8504-8508, 1999

[180] ISRAELACHVILI, J.N., *Intermolecular and surface forces*, 2 ed., London, Academic Press, 2000

[181] KANG, E. T., NEOHA, K. G., TAN, K. L., "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states", *Progress in Polymer Science*, v. 23, pp. 277-324. 1998

[182] HAMMERSCHMIDT, J.A., MOASSER, B., GLADFELTER, W.L. et al., "Polymer Viscoelastic Properties Measured by Friction Force Microscopy", *Macromolecules*, v. 29, pp. 8996-8998, 1996

[183] SCHMIDT, R.H., HAUGSTAD, G., GLADFELTER, W.L., "Correlation of Nanowear Patterns to Viscoelastic Response in a Thin Polystyrene Melt", *Langmuir*, v. 15, pp. 317-321, 1999

[184] PHYSICAL ELECTRONICS USA, *PHI XPS Manual*, Physical Electronics USA, Chanhassen, USA

[185] KWOK, R.W.M., *XPS Peak Fitting Program XPSPEAK 4.1*, Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong , Hong Kong, China, 1998

[186] WAGNER, C.D., *NIST XPS Database*, NIST, Washington D.C., 1989

[187] WANG, P.-C., HUANG, Z., MACDIARMID, A.G., "Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface", *Synthetic Metals*, v. 101, pp. 852-853, 1999