

Eletroquímica de polímeros condutores. XXX. Medições em nanoescala de distribuição de dopagem e características de corrente-voltagem de filmes de polipirrol depositados eletroquimicamente

Vitor Eiji Justus Sakaguti

vitor@cecm.usp.br

Curso de Ciências Moleculares, Universidade de São Paulo

Química III

Prof. Koiti Araki

15 de Dezembro de 2005

Resumo

Variações espaciais em estruturas eletrônicas e evoluções de estruturas de bandas de polipirrol (PPy) foram estudadas usando-se um microscópio de força atômica com ponteira condutora, o chamado microscópio de força atômica sensível a correntes (CS-AFM). Filmes de PPy foram depositados eletroquimicamente em eletrodos ouro-sobre-silício, e seus níveis de dopagem foram controlados por reduções eletroquímicas sucessivas. As imagens topográficas e de correntes de superfícies de PPy foram obtidas simultaneamente com resolução espacial de escala nanométrica usando o CS-AFM. Filmes de PPy preparados galvanostaticamente mostraram imagens de correntes quase uniformes mesmo quando a voltagem fixa era reduzida a valores baixos como 3 mV. Regiões de alto fluxo de corrente desapareceram gradualmente começando pelo topo dos glóbulos enquanto o filme era progres-

sivamente reduzido, indicando que o topo dos glóbulos é preferencialmente reduzido. Os eletrólitos de suporte e os solventes usados durante a preparação eletroquímica dos filmes de PPy também afetaram a distribuição de dopagem; a dopagem pode ser tanto quase uniforme como ilhada. As características corrente-voltagem (I-V) de ponto de contato dos sistemas ponteira condutora - polímero - substrato de ouro foram investigados como função do grau de dopagem, e várias curvas I-V representando estados metálicos, semicondutores e isolantes foram obtidos dependendo do nível de dopagem do filme.

1 Introdução

Recentemente, dispositivos eletrônicos de escala nanométrica usando materiais orgânicos tais como moléculas únicas, supramoléculas, nanotubos de carbono, monocamadas auto-montadas e polímeros condutores têm atraído muita atenção pela construção de dispositivos rápidos, baratos e dimensionalmente avançados. Com base nesses materiais, muitos tipos de dispositivos eletrônicos moleculares foram construídos e suas propriedades elétricas medidas e avaliadas por vários métodos. Como se encontra na literatura, é muito difícil, porém importante, medir e avaliar reprodutível e precisamente as propriedades elétricas dos materiais candidatos a dispositivos eletrônicos moleculares. Até agora, microscopia de tunelamento de varredura (scanning tunneling microscopy -STM) foi largamente utilizada para medir as características elétricas de moléculas singulares e suas montagens que são de interesse para a eletrônica molecular. Entretanto, o uso da técnica STM para esse propósito é limitado a materiais condutores ou materiais nanocondutores muito finos, devido às distâncias típicas de tunelamento (1-10 nm). Os resultados de STM também incluem o *gap* de vácuo entre a ponteira e as moléculas testadas, o que pode causar complexidade e ambigüidade na interpretação de propriedades intrínsecas das moléculas.

1.1 A microscopia de tunelamento

O mecanismo básico que permite o funcionamento do microscópio de tunelamento é bastante simples: tomemos uma ponta metálica, polarizada positiva ou negativamente (tensões da ordem de 1 Volt) em relação a um substrato metálico que se pretende investigar. Uma pequena corrente de tunelamento, em geral da ordem de alguns nanoamperes, começa a circular para distâncias suficientemente pequenas entre a amostra e a ponta, em geral da ordem de 10 Å. Esta ponta pode ser movimentada sobre a superfície através de voltagens

aplicadas em um cristal piezoelétrico nas direções x , y e z , cujos deslocamentos são previamente calibrados por meio de padrões. A figura 1 apresenta de forma esquemática um microscópio de tunelamento. (1) representa o tubo piezoelétrico para varredura da ponta (2) sobre a superfície da amostra a ser investigada (3). Em se mantendo a corrente constante através dos deslocamentos do elemento piezoelétrico Z , durante a varredura em X e Y através de potenciais aplicados nesses eletrodos (4), gera-se uma imagem (5). Uma unidade de controle (6) permite que o mecanismo de retroalimentação seja implementado através de corrente constante.

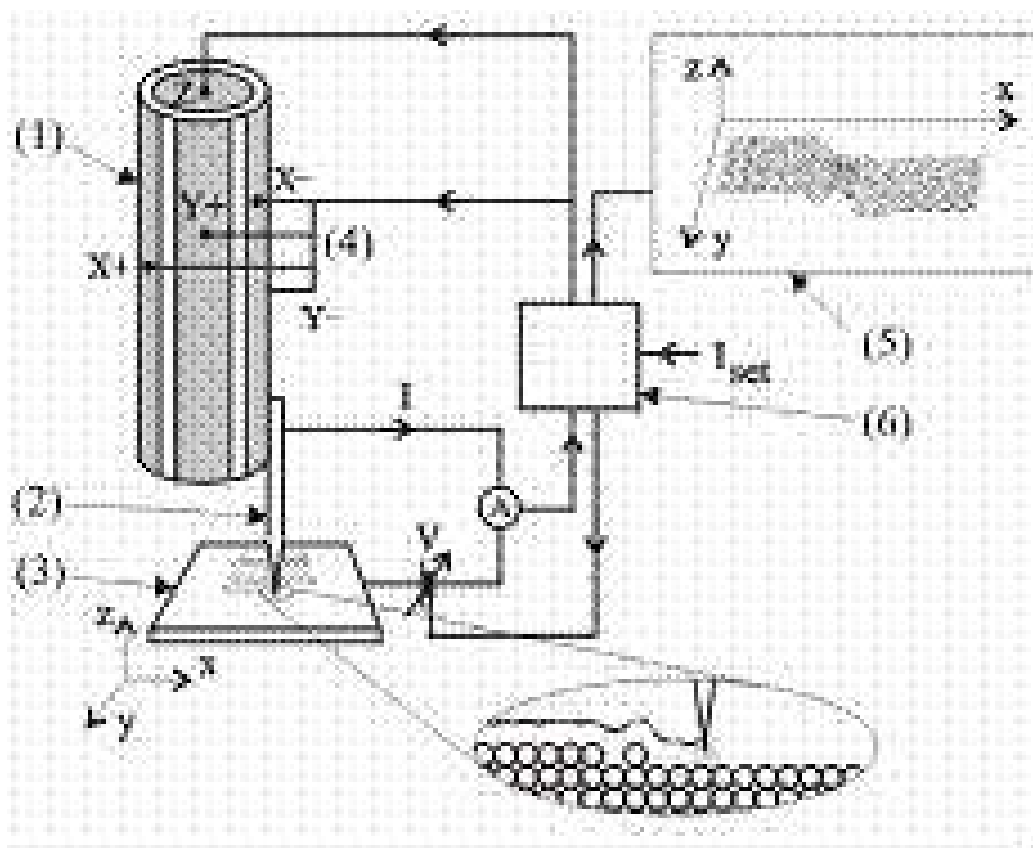


Figura 1: Principais elementos de um microscópio de tunelamento: (1) elemento piezoelétrico para varredura, (2) ponta afilada por ataque eletroquímico, (3) superfície a ser investigada, (4) eletrodos metálicos depositados no material piezoelétrico, (5) imagem gerada em computador, e (6) unidade de controle.

Dada a baixa energia dos elétrons (1 eV) e seu correspondente comprimento de onda relativamente grande (λ 12 Å), quando comparada ao espaçamento entre átomos em cristais (3 Å), pode-se perguntar o limite de resolução desta técnica. No entanto, por se tratar de um regime de campo próximo (distância entre a ponteira λ 12), a resolução espacial não é mais

limitada por difração e sim pela geometria da ponta. Para que o limite de um átomo seja alcançado é, portanto, necessária a utilização de condições de extrema limpeza, ou seja, ultra-alto vácuo. A ponta em si pode ser facilmente preparada através de ataque eletroquímico, geralmente utilizando-se fios de W ou Ir.

1.2 Microscópio de força atômica

O AFM, ou microscópio de força atômica, ou ainda, SFM (Scanning Force Microscope), pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 mm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (que chamaremos ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando à criação de sua imagem. Há um contínuo de modos possíveis de fazer imagens, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, assim como ao esquema de detecção utilizado. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer.

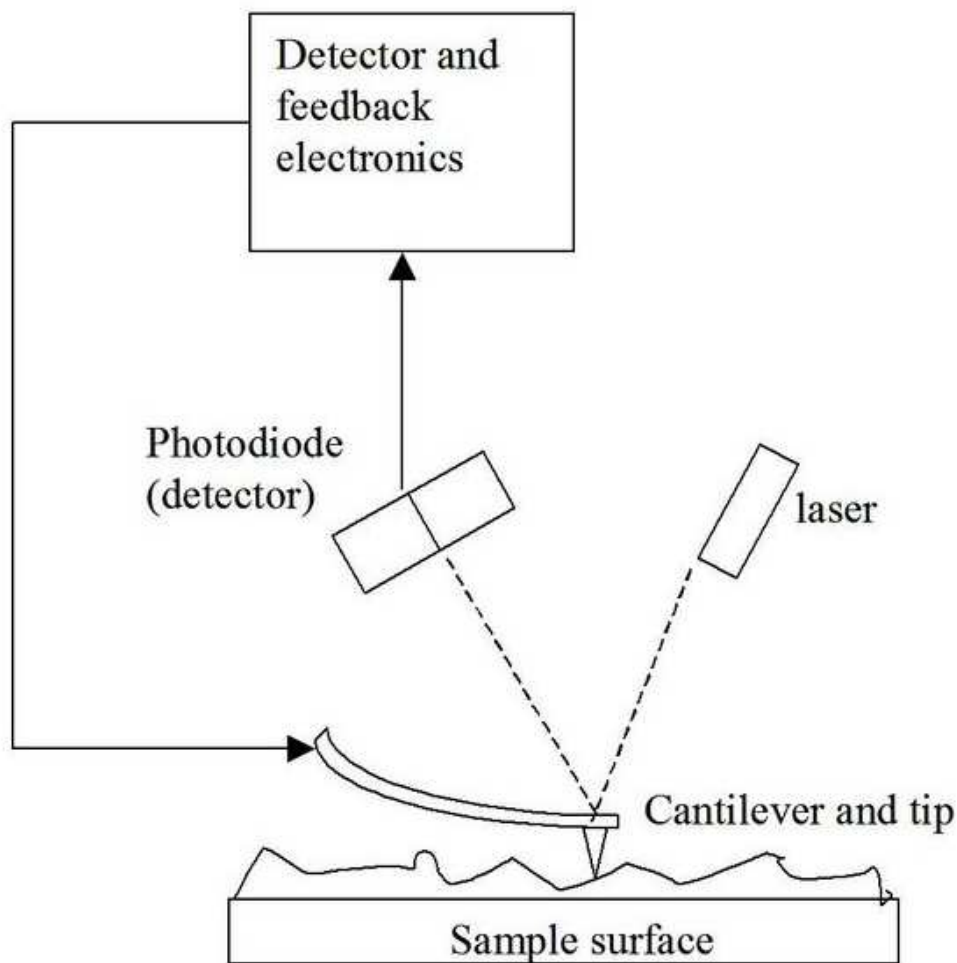


Figura 2: Microscópio de força atômica.

O AFM opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química).

Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponta e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

A grande vantagem do AFM sobre o STM é que permite estudar não apenas materiais condutores, mas também todo tipo de material isolante, já que o método não utiliza corrente de tunelamento para produção de imagens.

A microscopia de força atômica com ponta condutora (atomic force microscopy with a conducting tip - CS-AFM) encontrou suas aplicações em muitas áreas na década passada porque permite fácil contato com várias substâncias, incluindo materiais orgânicos. Imagens da topografia e da corrente puderam ser obtidas simultaneamente para vários sistemas, o que provê informação a respeito da distribuição de ilhas condutoras cercadas por áreas isolantes e de relações entre aspectos estruturais e propriedades elétricas na escala nanométrica; informações que não poderiam ser obtidas de outro modo. Pela medição de traços corrente-voltagem (I-V), transportes eletrônicos através de moléculas singulares, monocamadas auto-montadas, nanotubos de carbono, pontos quânticos e outros foram largamente investigados. Os novos resultados reprodutíveis obtidos por essa técnica descrevem as vantagens desse método.

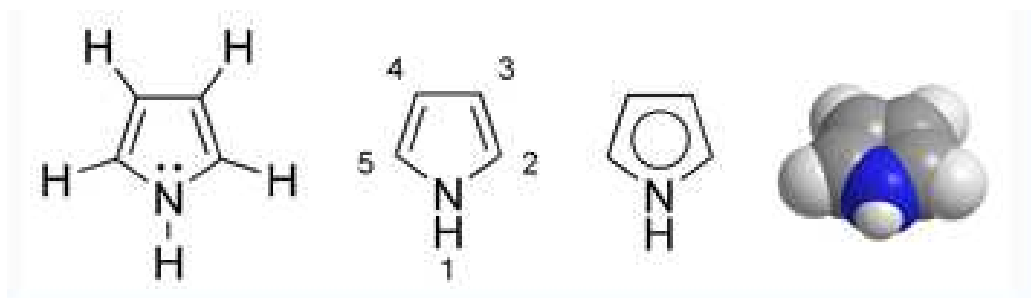


Figura 3: A molécula de pirrol.

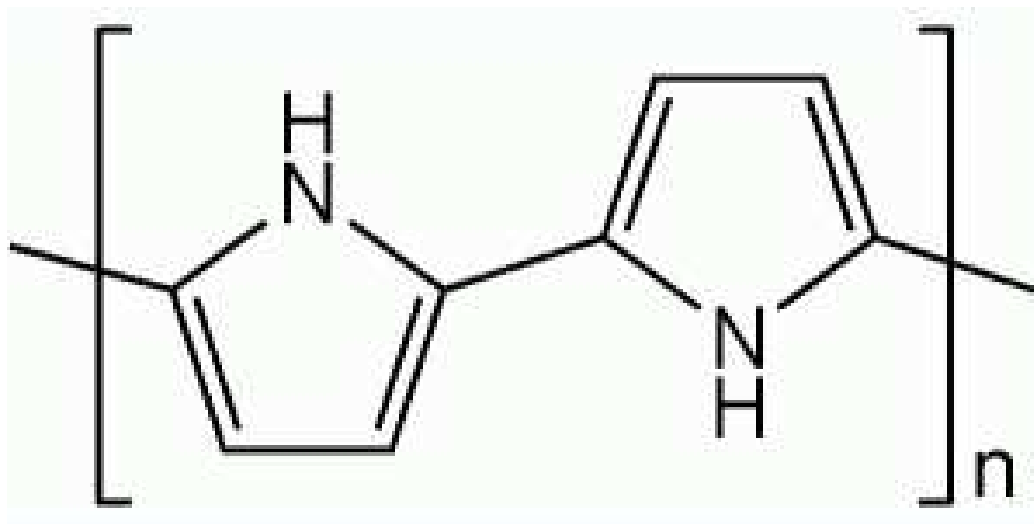


Figura 4: O polímero polipirrol.

1.3 Polímeros condutores

Polímeros condutores são diretamente preparados por métodos químicos ou eletroquímicos, e seus estados eletrônicos podem ser reversivelmente mudados entre estados isolantes e condutores por reações redox eletroquímicas. Os polímeros têm sido usados em uma variedade de sistemas tais como sensores químicos, dispositivos de conversão de energia, camadas de proteção contra corrosão, dispositivos eletroquímicos e circuitos eletrônicos. Em todas essas aplicações, suas propriedades elétricas *bulk* ou interfaciais são usadas e algumas vezes essas propriedades não precisam ser controladas para propósitos específicos. Portanto, a distribuição de íon dopante na matriz dos polímeros condutores e transferência de elétrons através da interface são fatores chave na determinação de performance de dispositivos feitos de polímeros condutores. Até agora, no entanto, apenas características macroscópicas ou médias tais como condutividades, *gaps* de bandas e potenciais redox foram medidos. Além disso, seria de grande importância ter um bom entendimento de seus estados eletrônicos interfaciais, suas propriedades de transporte de elétrons e quão homogêneos são eles se se quiser tirar vantagem de suas propriedades elétricas em dispositivos de nanoescala.

Têm havido uns poucos relatos sobre os estados eletrônicos de filmes de polímeros condutores estudados com o uso de STM e métodos de sonda de Kelvin (Kelvin probe methods). A técnica STM é comumente limitada a filmes muito finos ou estados condutores, e o método de sonda de Kelvin pode ser usado apenas para mapear o potencial da superfície, não para estudos

quantitativos diretos. Uma vantagem evidente da técnica AFM é que o contato pode ser feito entre a ponteira condutora e o substrato com uma certa confiança pela manutenção de uma força de carga pré-determinada. Nesse trabalho, foi demonstrado que AFM sensível a corrente pôde ser aplicada para revelar tanto a distribuição espacial de dopagem pelo mapeamento de imagens de corrente quanto o *gap* de bandas pela medição das curvas I-V como uma função do nível de dopagem dos filmes de polipirrol.

2 Método Experimental

Acetonitrila (ACN, Aldrich, 99.8%, anidro) foi usada como foi recebida. Perclorato de lítio (LiClO_4 , Aldrich, 99.99%), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4 , Aldrich, 98%) e tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEABF_4 , Aldrich, 99%) foram usados depois de secos em um forno a vácuo a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas. Pirrol (Aldrich, 98%) depois de destilação sobre pólvora de zinco e estocado no escuro sob atmosfera de nitrogênio. Uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos foi usada para experimentos eletroquímicos. Silício sobre ouro (com camadas adesivas de Cr, filmes LGA) foi fixado por chama de hidrogênio e usado como eletrodo de trabalho (diâmetro 5.7 mm). Uma tela de platina e um fio de prata mergulhado em uma solução 0,10 M de AgNO_3 em ACN em um compartimento separado foram usados como contador e eletrodos de referência, respectivamente. Em meios aquosos, no entanto, um eletrodo Ag/AgCl (em KCl saturado) foi usado como eletrodo de referência. Filmes de polipirrol foram crescidos galvanostaticamente aplicando-se 1,0 mA (=3,92 mA/cm²) por 10 s depois de purificados com N_2 por 1 h através de uma solução de acetonitrila contendo 2% de água, 0,10 M de pirrol e 0,10 M de LiClO_4 (LiBF_4 ou TEABF_4) usando um potenciostato-galvanostato 273 modelo EG&G. Os filmes de PPy, como formados, estavam em estado oxidado e foram reduzidos sucessivamente saltando-se o potencial para -0,50 V por um dado intervalo de tempo em uma solução de eletrólitos livre de monômeros. Depois da síntese eletroquímica, os filmes foram enxaguados com ACN pura e secos sob vácuo a temperatura ambiente. A espessura do filme foi determinada em cerca de 110 nm por um perfilador de superfícies Veeco Instruments Dektak3, o que concorda bem com um valor relatado assumindo que 379 mC correspondem aproximadamente a 1,0 μm .

O AFM em modo de contato com um módulo sensível a corrente, chamado AFM sensível a corrente (PicoSPM, Molecular Imaging Inc.), foi usado para obter simultaneamente imagens topográficas e de corrente. Essa modificação não deteriorou a resolução do AFM significativamente, esta mostrou-se ser de cerca de 2 nm no experimento quando uma região mais fina foi varrida (não

mostrado); resultados similares foram relatados na literatura para medições de AFM com ponteira condutora. Os cantilevers de Si_3N_4 revestidos de ouro (constante de mola 0,12 N/m) foram comprados da Olympus Co. A força de carga foi mantida a 3-5 nN para evitar danos à ponteira e à amostra. Uma voltagem fixa entre o substrato (Au) e o cantilever condutor (aterrado) era 50 mV durante todos os experimentos de imagens. Antes da formação das imagens das superfícies de PPy, a superfície foi purificada com gas N_2 de alta pureza para minimizar os efeitos de umidade, e todos os experimentos de AFM foram realizados sob este ambiente controlado. As imagens topográficas e de corrente gravadas antes, durante e depois das medições de I-V de ponto de contato foram idênticas enquanto a força de carga era mantida entre 3 e 5 nN, indicando que as ponteiras não foram danificadas durante as medições. Os dados foram descartados sempre que as imagens eram diferentes antes, durante ou depois de uma série de medições elétricas.

3 Resultados e Discussões

A figura 5 mostra imagens de topografia típica (a), fricção (b) e corrente (c) obtidas simultaneamente para uma parte idêntica da superfície de um filme de PPy crescido galvanostaticamente em acetonitrila contendo 0,10 M de LiClO_4 . A estrutura de forma globular na imagem topográfica é típica para espessuras inferiores a 1 μm , por mais que o tamanho e a forma sejam levemente diferentes dependendo das condições de crescimento. A imagem de fricção dá uma idéia melhor das estruturas globulares, que a imagem topográfica não dá devido ao seu menor contraste, mas isso reflete apenas a morfologia, não a distribuição de corrente no filme. O mapa de correntes mostra que a corrente flui de forma razoavelmente uniforme, sobre toda a área da superfície do filme de PPy, do substrato à ponteira, exceto em algumas pequenas áreas, com a sensibilidade de corrente usada nas medições, ou seja, 100 nA, o qual é o máximo valor com o qual o aplicador podia lidar. Correntes mais intensas que 100 nA foram relatadas em quase toda a superfície do filme, exceto por alguns pontos. As correntes maiores do que 100 nA foram medidas nos filmes de PPy totalmente dopados (oxidados) preparados pelo método galvanostático mesmo a um potencial fixo baixo como 3 mV.

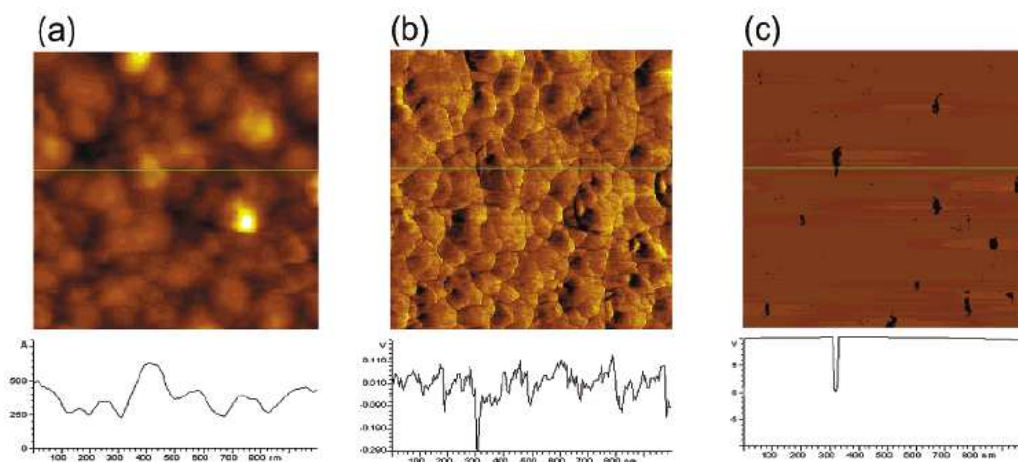


Figura 5: Imagens obtidas simultaneamente com AFM de topografia típica (a), fricção (b) e corrente (c) para um filme de PPy crescido em uma solução de acetonitrila a 0,10M de LiClO_4 contendo 2,0% de água e suas análises de corte transversal. A área da varredura foi de $1 \times 1 \mu\text{m}$. Na imagem de corrente (c), a corrente de escala total foi 100 nA; o fator de conversão de corrente foi 10 nA/V.

Uma vez que a corrente ultrapassou o nível de saturação, não foi possível distinguir os graus de níveis de dopagem entre vários pontos na superfície, como pode ser visto na figura 5. O filme de PPy foi, então, reduzido para se ver as diferenças dos estados de dopagem em vários locais na superfície. Primeiramente, o potencial foi colocado em -0,50 V e o filme reduzido por 30 s em acetonitrila contendo apenas o eletrólito de suporte. Então, o filme de PPy foi seco e examinado sob as mesmas condições experimentais que foram usadas anteriormente. A imagem da topografia mostrada na figura 6a é praticamente idêntica àquela da figura 5 depois do processo de desdopagem, mas a imagem de correntes mostrada na figura 6b foi mudada um tanto drasticamente, de forma que há regiões onde quase não há fluxo de corrente com o mesmo potencial fixo (50 mV), o que pode ser comparado com a imagem mostrada na figura 5c. Como pode ser visto, as regiões dopada (alto fluxo de corrente) e desdopada (sem fluxo de corrente) são claramente distintas, com a desdopagem não ocorrendo homogeneamente por toda a área. É fácil ver, pela comparação entre as figuras 6a e 6b, que a região superior dos glóbulos é preferencialmente reduzida, onde não se vê fluxo de corrente. Isso pode ser devido ao fato de a região do topo ser mais oxidada e, portanto, mais condutora, o que está em acordo geral com os resultados obtidos pelo método de sonda de Kelvin. Quando um ponto está mais oxidado, ele pode aceitar elétrons mais facilmente do que outros lugares devido a uma maior condutividade no ponto. Quando o mesmo filme foi submetido a redução eletroquímica por mais 3 min (figura 6c), as regiões sem fluxo de corrente se difundiram pela superfície e as magnitudes das correntes foram bastante

diminuídas. A maior parte das regiões de fronteira foi reduzida nesse estágio de desdopagem. Quando o filme foi reduzido por mais 5 min, quase nenhuma corrente fluiu em toda a área, exceto por uns poucos pontos (figura 6d) onde a corrente é muito pequena, como se pode ver na análise de corte transversal, mostrada abaixo da imagem de corrente.

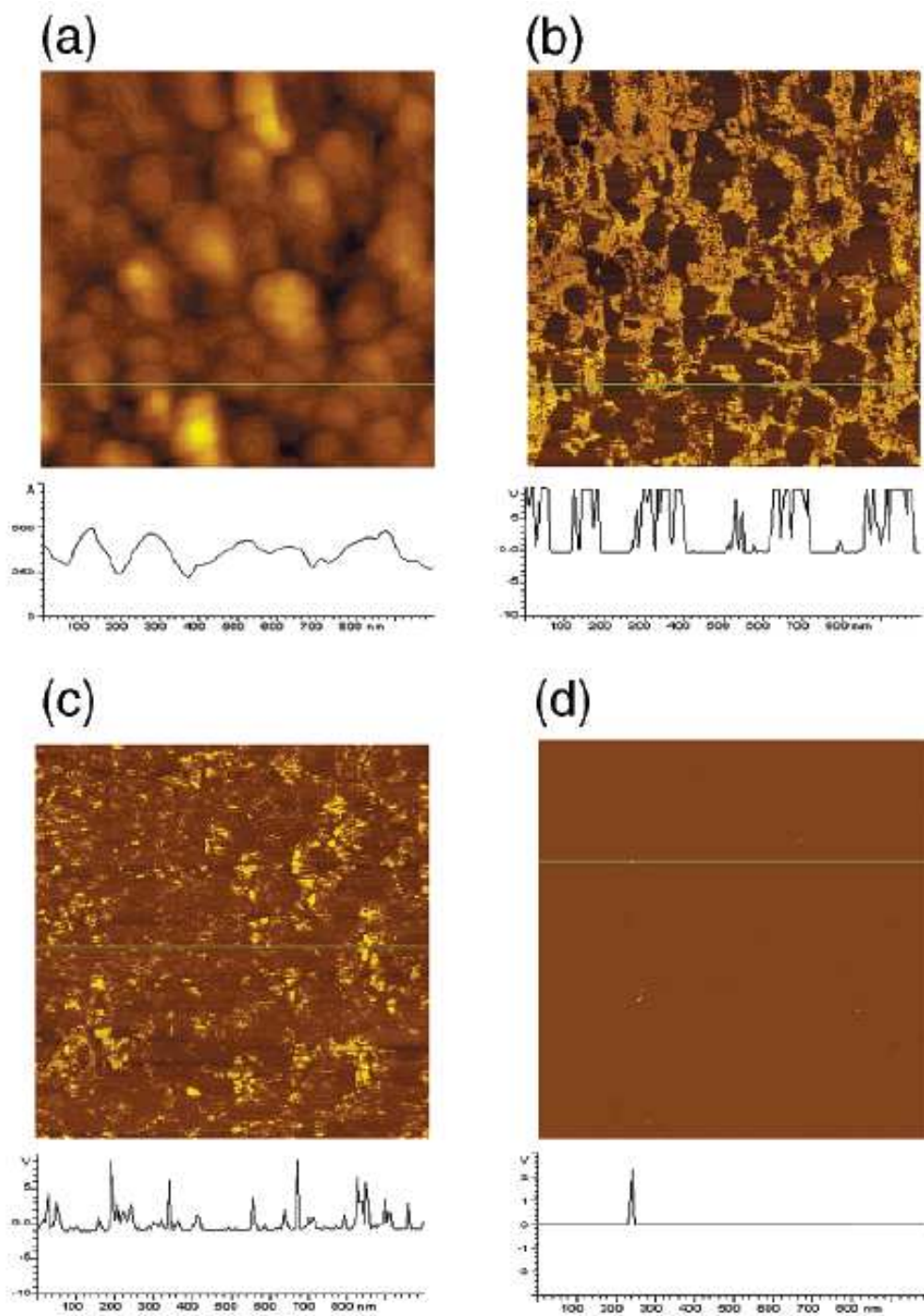


Figura 6: Imagens topográficas (a) e de corrente gravadas simultaneamente para a mesma superfície de filme de PPy, como usado na figura 5 depois de reduzi-la a $-0,50$ V sucessivamente por 30 s (b), mais 3 min (c) e mais 5 min (d) em uma solução de ACN 0,1 M de LiClO_4 sem água ne monômeros de pirrol.

Os resultados aqui descritos indicam que os filmes totalmente dopados e totalmente desdopados mostram características elétricas razoavelmente homogêneas, dentro da sensibilidade do instrumento disponível para as medições no momento, enquanto que filmes parcialmente dopados são bastante inhomogêneos. Quando um instrumento de maior escala de corrente está disponível, no entanto, o filme totalmente dopado pode mostra-se inhomogêneo.

Uma vez examinados os efeitos da redução eletroquímica do filme de PPy preparado em acetonitrila, foram estudados os efeitos dos eletrólitos e do solvente na condutividade do filme de PPy. Quando o eletrólito de suporte foi mudado de ClO_4^- para BF_4^- e o filme preparado sob condições idênticas às anteriores, as imagens de corrente foram dramaticamente diferentes daquelas mostradas nas figuras 5c e 6, por mais que as imagens topográficas (não mostradas) tenham sido muito parecidas com aquelas mostradas nas figuras 5a e 6a. A figura 7a mostra que a mudança nos ânions do eletrólito de suporte levaram a uma imagem de corrente inhomogênea ao invés do padrão uniforme mostrado na figura 5c. Pode-se ver, da figura 7a, que as ilhas, onde há alto fluxo de corrente, estão isoladas por grandes regiões isolantes. Além disso, as ilhas condutoras não necessariamente corresponderam ao topo dos glóbulos (não mostrados). Efeitos do cátion do eletrólito de suporte para o mesmo ânion BF_4^- , ou seja, Li^+ vs TEA^+ (íon tertaetilamônio), foram também muito similares, exceto pelo fato de que os tamanhos das ilhas são maiores no caso do TEA^+ na figura 7b. Quando o solvente foi mudado para um meio aquoso, a imagem de corrente foi significativamente diferente daquelas obtidas em meios não-aquosos como pode ser visto na figura 7c, mas a imagem topográfica foi similar àquela do filme preparado em acetonitrila, apesar de os detalhes dos glóbulos não terem sido os mesmos. As regiões de alto fluxo de corrente são dispersas bastante homogêneas e as correntes são significativamente menores que o valor limitante, o que deveria ser comparado àqueles encontrados no filme preparado em acetonitrila. Essas observações são atribuídas à natureza hidrofílica do grupo =N-H das moléculas de pirrol e aos produtos de reação produzidos pela superoxidação de PPy durante a polimerização eletroquímica de pirrol, o que introduz na superfície óxidos responsáveis por áreas de baixa ou nenhuma condutividade relativamente homogêneas dispersas por todo o filme. Os diferentes padrões de corrente e magnitude aqui mostrados dependentes de condições experimentais explicariam diferentes condutividades e propriedades elétricas relatadas para filmes de polímeros condutores em macro-escala preparados sob diferentes condições experimentais; é bem sabido que condutividades de filmes de polipirrol dependem fortemente da natureza dos ânions e solventes usados no processo de polimerização. A observação está em bom acordo com as condutividades *bulk* de filmes de PPy preparados em diferentes meios com

diferentes eletrólitos de suporte. Mostra que os filmes preparados em acetonitrila contendo 2% de água com LiClO_4 usado como eletrólito de suporte mostram a melhor performance com homogeneidade e maior condutividade.

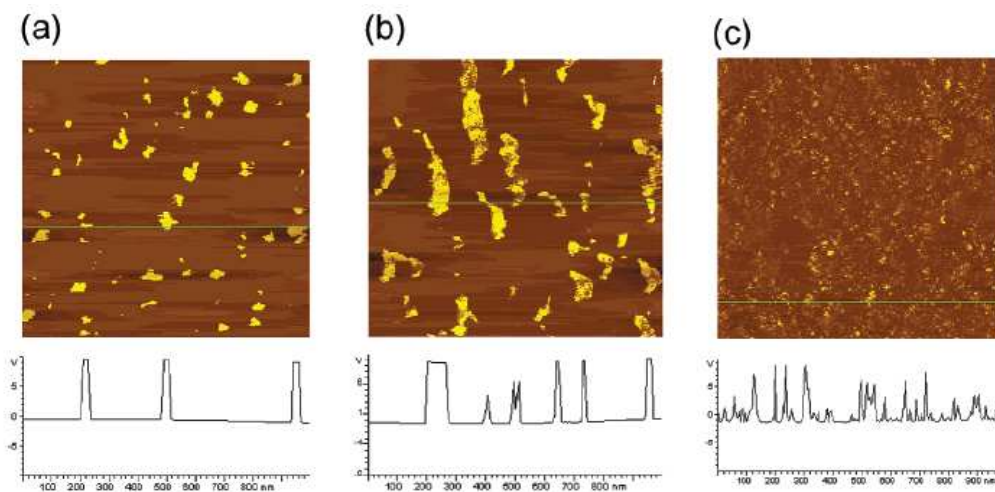


Figura 7: Imagens de correntes $1 \times 1 \mu\text{m}$ típicas e suas análises de cortes transversais. Os filmes de PPy varridos foram preparados em ACN contendo 2% de H_2O bem como 0,10 M de LiBF_4 (a) e TEABF_4 (b), respectivamente. (c) O filme foi preparado em meio aquoso contendo 0,10 M de TEABF_4 sob condições idênticas.

Na tentativa de calcular as condutividades desses filmes mais quantitativamente dependendo dos níveis de dopagem, foram obtidas curvas de corrente-voltagem (I-V) em alguns pontos selecionados. Os resultados são mostrados na figura 8a. Aqui, a linha mostrada como figura 8A(a), que muito se parece com uma linha vertical, apresenta a curva I-V do filme similarmente preparado em 10 mC (figura 5c). A linha *b* foi tirada de um ponto mais condutor do filme reduzido a -0,50 V por 30 s por cerca de $700 \mu\text{C}$ (figura 6b). Os traços *c* e *d* foram obtidos de pontos menos condutores (áreas mais escuras) da mesma área escaneada. A curva *e* foi tirada de uma área menos condutora do filme mostrada na figura 6c, que tinha sido reduzida por mais 3 min a -0,50 V em $1180 \mu\text{C}$. A linha *f* foi obtida de um ponto não condutor na área escura do filme mostrada na figura 6d, que foi reduzida por mais 5 min a -0,50 V usando $1630 \mu\text{C}$, e pode-se ver que o filme é quase perfeitamente isolante, com a linha quase horizontal. Os resultados mostram que várias curvas I-V podem ser obtidas quando as medidas de ponto de contato são feitas sobre superfícies parcialmente reduzidas tais como aquelas mostradas nas figuras 6b e 6c. Curvas I-V ôhmicas idênticas àquelas mostradas como traço *a* foram obtidas reprodutivelmente por toda a grande superfície dopada (figura 5c). Os traços I-V movem-se de características ôhmicas a semicondutoras tais como os traços *b* até *e* dependendo de de quais pontos

os dados foram tirados no mesmo filme, como mostrado na figura 8a. Essas curvas representam os traços I-V típicos freqüente e reprodutivelmente obtidos dependendo dos estados de dopagem dos filmes. É possível que todas as curvas I-V mostrem crescimentos exponenciais até saturarem à mais alta corrente de escala completa de 100 nA. Parece que os traços *a* e *b* mostram simplesmente as partes lineares iniciais dos crescimentos, o que os faz parecer ôhmicos. Se são ou não as curvas *a* a *d* simplesmente partes iniciais de uma curva como o traço *e* com a parte saturada não mostrada é preciso estudar mais adiante. Isso é, seria interessante ver como os traços cresceriam com crescimentos na voltagem aplicada se a corrente de escala completa do instrumento fosse muito maior do que a daquele usado no estudo, ou seja, 100 nA. É preciso usar um instrumento com maior capacidade de corrente, por exemplo, escala de 1 mA.

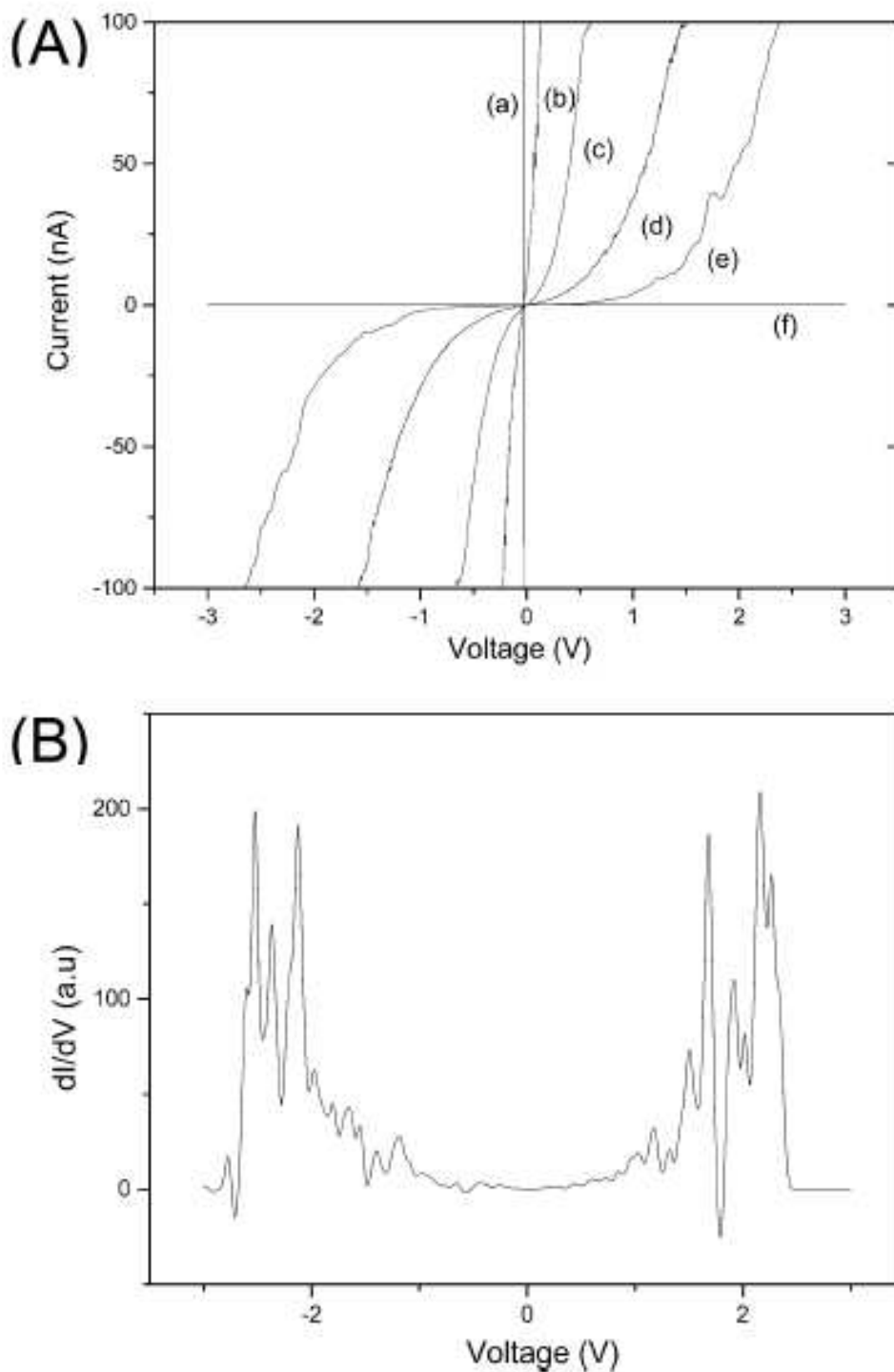


Figura 8: (A) Curvas de corrente-voltagem obtidas de (a) um ponto escolhido aleatoriamente no filme mostrado na figura 5c, (b) a (d) pontos escolhidos aleatoriamente do filme mostrado na figura 6b, (e) um ponto do filme mostrado na figura 6c e (f) um ponto na figura 6d. Cada curva mostra uma média sobre 10 sinais. (B) O sinal dI/dV da curva e em (A).

Para obter o *gap* de bandas de um filme semicondutor de PPy, o sinal dI/dV foi tirado da curva I-V mostrada no traço *e* porque ela tem um alcance de potencial relativamente grande antes de chegar ao ponto de saturação, E o resultado é mostrado na figura 8b. Medições similares foram relatadas para polímeros condutores e nanotubos de carbono. As curvas I-V mostradas na figura 8a, assim como o sinal dI/dV na figura 8b, são bastante simétricas com relação ao potencial 0 V, indicando que os sinais não são os mesmos que aqueles observados em junções semicondutor-metal típicas. Uma junção semicondutor-metal típica mostra diferentes respostas de corrente para fixações diretas e reversas, o que não é o caso aqui. Portanto, o filme de PPy aqui examinado não mostra características I-V típicas de um verdadeiro semicondutor. Ao invés disso, o filme de PPy mostra o comportamento de um semicondutor pesadamente dopado com muitos estados presentes no interior do *gap* de bandas.

Como pode ser visto, o *gap* de bandas pode ser estimado entre cerca de 2,3 e 3,8 eV, dependendo de que sinais de pico são tomados para a estimativa do *gap* de bandas para vários limites de bandas mostrados como picos nos sinais de derivadas (figura 8b). Os *gaps* de bandas são estimados a partir das distâncias entre os picos de dI/dV . Há um bom número de limites de bandas, provavelmente porque vários estados gerados durante o processo de dopagem estão localizados dentro do *gap* de bandas devido à introdução de *polarons* e *bipolarons*, que também aumentam o *gap* de bandas. O aumento do *gap* de bandas é bem conhecido para polímeros condutores sob dopagem eletroquímica. O *gap* de bandas do PPy é estimado em 3,2 eV da transição de *gap* de bandas de 387 nm quando está totalmente dopado, onde nenhum outro estado estaria presente dentro do *gap* de bandas. As propriedades de semicondutor derivadas dos polímeros condutores poderiam ser diferentes daquelas dos verdadeiros semicondutores. Polímeros condutores tornam-se condutores parecidos com metais quando pesadamente dopados porque bandas de interestados vindas de *bipolarons* fazem com que o *gap* de bandas seja pequeno o suficiente para fazer os buracos se moverem com bastante liberdade sob aplicação de voltagem fixa. Dependendo do nível de dopagem, não apenas os *gaps* de bandas mas também a população de dopantes seria diferente, levando a condutividades diferentes. É por essa razão que várias curvas I/V podem dar vários *gaps* de bandas, como pode ser visto das curvas I-V mostradas na figura 8a.

4 Conclusão

Em suma, foi demonstrado que o CS-AFM é uma excelente ferramenta para monitorar as mudanças da distribuição espacial de dopagem e características corrente-voltagem como função do nível de dopagem de polímeros condutores pela medição do fluxo de corrente através de ponteiras revestidas de ouro / polímero / substratos de ouro. O filme de PPy foi estudado como um exemplo, que pode ser descrito como um tanto uniforme em termos de suas propriedades elétricas dentro das capacidades do nosso instrumento em lidar com correntes quanto está completamente dopado, em contraste com relatos anteriores, nos quais filmes de polímeros condutores eram inhomogêneos quanto a suas propriedades elétricas. As regiões altamente dopadas (alto fluxo de corrente) do filme de PPy desapareceram gradativamente a partir da redução eletroquímica pela desdopagem primeiro no topo dos glóbulos, seguido por sucessivas dopagens na região de fronteira e levando, finalmente, ao estado completamente desdopado. Os traços I-V também se deslocaram de um a comportamento ôhmico, através de várias características semicondutoras, e conseqüentemente a um estado isolante enquanto o processo de desdopagem progredia.

Foi concluído que a técnica é útil no estudo de relações entre propriedades elétricas e condições de preparação dos polímeros condutores e também para encontrar condições ótimas para propósitos específicos. Além disso, o comportamento elétrico da junção PPy-ouro mostrou-se diferente daquele de uma junção semicondutor-metal típica.

Referências

- [1] Hyo Joong Lee and Su-Moon Park, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 1590-1595
- [2] Alexandra Lindner e Ronaldo Aloise Pilli, *Polímeros Condutores*, monografia, 2001.
- [3] <http://www.wikipedia.org/>