

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA - INFIS

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

SILÉSIA DE FÁTIMA CURCINO DA SILVA

Monografia de conclusão de curso apresentada à coordenação do curso de Física, da Universidade Federal de Uberlândia.

ORIENTADOR: PROF. DR. ALEXANDRE MARLLETA

UBERLÂNDIA

2010

SILÉSIA DE FÁTIMA CURCINO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

BANCA EXAMINADORA	
Prof. Dr. Alexandre Marlleta – Orientador	_
	_
Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte	_
Prof. Dr. Diologia Mossica	_
Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias	
Prof. Dr. Ademir Cavalheiro	_

UBERLÂNDIA JULHO DE 2010

Coordenador do Curso de Licenciatura em Física da UFU.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA - INFIS

Reitor:	
Prof. Dr. Alfredo Júlio Fernandes Net	0
Vice-Reitor:	
Prof. Dr. Darizon Alves de Andrade	
Pró-Reitora de Graduação:	
Prof. Dr. Waldenor Barros Moraes Fil	lho
Diretor do Instituto de Física:	
Prof. Dr. Omar de Oliveira Diniz Neto	
Coordenador de Curso de Física:	
Prof. Dr. Ademir Cavalheiro	
1101. DI. Auchini Cavanicho	
	A citação de qualquer trecho desta monografia
	é permitida, desde que seja feita de conformidade
	com as normas da ética científica

DEDICATÓRIA

Ao marido Wellington pela compreensão, amor e o incentivo durante todo esse trabalho.

Aos meus pais, Nelci e Gerson pelo carinho e força que sempre me deram para estudar.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo amor e perseverança que me deu ao longo da minha caminhada, sem Ele não conseguiria nada, pois és a minha força.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Marlleta pelo apoio e a confiança necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Newton Martins Barbosa Neto e Raigna Augusta da Silva Zadra Armond do GEM pela colaboração nesse trabalho.

Aos amigos e colegas do grupo GEM, em especial: Marcia, Sandra, Paulo, Therézio, Gustavo, Hugo, Mauricio pelo bom convívio e contribuições para meu trabalho.

Aos amigos e colegas de graduação: Maryzaura, Roberto Shigueru, Rodolfo, Antonio Siqueira, Antonio Pereira, Fernando, Alessandra, Yuri, Karina, João e Andre pelo bom convívio e cumplicidade durante toda graduação.

Pelo apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CnPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Fundação coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

SUMÁRIO

I. LISTA DE FIGURAS E TABELAS	7
II. LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	9
III. RESUMO	10
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	11
1.1 Introdução a Polímeros	12
1.2 Polímeros Conjugados	16
1.3 Polieletrólitos	20
CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.1. Polieletrólitos utilizados	22
2.2. Preparação dos eletrodos	29
2.3. Processo de lavagem dos substratos	31
2.4. Preparação dos filmes	31
2.5. Aparato experimental	32
CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
3.1. Estabilidade elétrica	33
3.2. Corrente versus Tensão	35
CAPÍTULO 4. CONCLUSÕES	38
CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFIA	39

I. LISTA DE FIGURA E TABELAS

Figura 1: (a) Cadeia linear; (b) cadeia ramificada e (c) cadeia reticulada	13
Figura 2: Classificação dos polímeros quanto ao numero de meros na cadeia	14
Figura 3: Classificação dos polímeros quanto a sua origem	15
Figure 4: Estruturas de alguns polímeros conjugados: poli(p-fenileno vinileno)s (PPV,	MEHPPV
e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PDODT) e polipiridina	as (PPY e
HPPY). ^[5]	16
Figura 5: Alternância de ligações duplas e simples em uma cadeia polimérica	17
Figura 6: Abrangência da condutividade elétrica dos polímeros conjugados. [2]	18
Figura 7: Cientistas que ganharam o Prêmio Nobel em química do ano 2000. Da esque	rda para a
direita, Alan G. Macdiarmid, Alan J. Heeger e Hideke Shirakawa ^[2]	18
Figura 8: Nomes, fórmulas estruturais e gaps de alguns polímeros conjugados.[8]	20
Figura 9: Da aesquerda para a direita temos os seguintes dispositivos: supercapacito	r, baterias
com anodo de lítio e detector de íons	21
Figura 10: Forma Estrutural do PSS-Na	22
Figura 11: Forma Estrutural do PSS-H.	23
Figura 12: Forma Estrutural do MPS-PPV	23
Figura 13: Forma Estrutural do PTHT	24
Figura 14: Forma Estrutural do PANI	25
Figura 15: Forma Estrutural do POMA	25
Figura 16: Forma Estrutural do PAH	26
Figura 17: Forma Estrutural do PVA	27
Figura 18: Forma Estrutural do PMMA	27
Figura 19: Forma Estrutural do PEG	28
Figura 20: Forma Estrutural do PE-b-PEO	28
Figura 21. (a) Layout do dispositivo; (b) Esquema de um JFET	29
Figura 22. Esquema de transferência do protótipo do dispositivo para o FTO	30
Figura 23. Foto do dispositivo com o layout e contatos elétricos prontos	31
Figura 24. Esquema da técnica Casting	31
Figura 25. Foto da montagem experimental para as medidas elétricas	32

Figura 26. Esquema da montagem experimental.	32
Figura 27: Medidas de Corrente versus tempo das amostras de: (a) PSS-H, ((b) PSS-Na, (c)
PTHT, (d) PVA, (e) MPS-PPV, (f) PAH, (g) POMA, (h) PANI, (i) PE-b-POE	E, (j) PEG e (l)
PMMA	33,34 e 35
Figura 28: Medidas de Corrente versus Tensão das amostras de: (a) PSS-H, (PTHT, (d) PVA, (e) MPS-PPV, (f) PAH, (g) POMA, (h) PANI, (i) PE-b-POE PMMA	E, (j) PEG e (l)

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

-O, -S, -N, -P: oxigênio, enxofre, nitrogênio, fósforo.

PVA: Poli Vinil Álcool

PSS-H: Poliestireno sulfônico na forma ácida

PSS-Na: Poliestireno sulfônico na forma sódica

PTHT: Poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno)

MPS-PPV: Poli [5-metoxi-2-(3-sulfopropoxy) -1,4-fenileno vinileno] solução de sal de potássio)

PANI: Polianilina

PAH: Poli(cloreto de alilamina)

PEG: Polietilenoglicol

PE-b-POE: Polietileno-bloco-poli(etileno glicol)

POMA: Poli(o-metoxianilina)

PMMA: Poli(metacrilato de metila)

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor

Gap: Banda de energia proibida

PPV: Poli(*p*-fenileno vinileno)

MEH-PPV: Poli(2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)

σ: "sigma", ligação química forte.

 π : "pi", ligação química fraca.

 μ m, μ L e °C : 10^{-6} metros, 10^{-6} litros e graus Celsius.

JFET: Transistor de efeito de campo de junção

PS: Poliestireno sulfônico

NaOH: Hidróxido de sódio

HCl: Ácido clorídrico

TO: óxido de estanho

 Ω : ohm

Zn: zinco

H₂O: água

H₂O₂: Peróxido de Hidrogênio

NH₄OH: Hidróxido de amônia

II. RESUMO

Polieletrólitos são macromoléculas que possuem cargas ligadas ao longo de sua cadeia polimérica, podendo ser poliânions (cargas negativas) ou policátions (cargas positivas). Na sua grande maioria são solúveis em água e constituem uma classe de materiais onde são dissolvidos sais em matrizes poliméricas, geralmente contendo heteroátomos (-O, -S, -N, -P), sendo que os íons no interior da matriz apresentam mobilidade sob a ação de um campo elétrico externo. Os polieletrólitos, também conhecidos como polímeros condutores iônicos, apresentam interesse especial por causa de suas aplicações eletroquímicas. São propícios para aplicações em dispositivos, tais como: baterias com anodo de lítio; células eletrocrômica; supercapacitores e sensores (de íons e de gases).

Este trabalho tem como objetivo a investigação de diferentes polieletrólitos visando a possível aplicação em dispositivos de memória não volátil. Os materiais estudados neste trabalho são: PVA (Poli Vinil Álcool), PSS-H (poliestireno sulfônico na forma ácida), PSS-Na (poliestireno sulfônico na forma sódica), PTHT (poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno)), MPSPPV (Poli [5-metoxi-2-(3-sulfopropoxy) -1,4-fenileno vinileno] solução de sal de potássio), PANI (polianilina), PAH (poli(cloreto de alilamina)), PEG (polietilenoglicol), PE-b-POE (polietileno-bloco-poli(etileno glicol)), POMA (poli(o-metoxianilina)) e PMMA (poli(metacrilato de metila)).

Os materiais foram processados na forma de filmes finos pela técnica de casting sobre substratos de FTO (Óxido de estanho dopado com flúor). A caracterização elétrica dos materiais estudados foi feita através de medidas de corrente versus tempo e corrente versus tensão no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Os polieletrólitos PSS-H, PSS-Na, MPS-PPV, PTHT e PVA apresentam uma histerese característica de materiais ferroelétricos. Enquanto que os outros polímeros e polieletrólitos PEG, PMMA, PANI, PAH, PE-b-POE e POMA não mostram resultados significantes. Estes resultados demonstram que o tipo de polieletrólito e seu empacotamento são cruciais para a observação de um efeito do tipo ferroeletricidade em polieletrólitos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Em contraposição a isômero, Berzelius criou a expressão 'polímero' em 1832 para designar composto de peso molecular múltiplos, ou de mesmo peso molecular, respectivamente. No entanto, não se usa este conceito. É considerado polímero as macromoléculas de peso molecular da ordem de 10^3 a 10^6 , e em cujas estruturas se encontram repetidas unidades químicas simplesmente conhecidas como mero ('unidades de repetição' ou 'resíduo de monômero') ao longo de sua cadeia ^[1]. Polímero expressa a idéia de molécula grande, mas qualquer molécula com alguma 'parte' (mero) é considerada um polímero.

Na segunda metade década de 70, o físico Alan J. Heeger (Univ. da Califórnia em Santa Bárbara, EUA) e os químicos Alan G. MacDiarmid (Univ. da Pensilvânia, em Filadélfia, EUA) e Hideki Shirakawa (Univ. de Tsukuba, Japão) ganharam o Prêmio Nobel de Química de 2000 pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores. Shirakawa trabalhava junto com Heeger no laboratório de MacDiarmid, na Univ. da Pensilvânia, e produziram o primeiro "metal orgânico" ao descobrirem que a condutividade elétrica do poliacetileno poderia ser aumentada de cerca de 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo; este processo, por analogia com a dopagem de semicondutores extrínsecos, foi chamado de "dopagem". [2]

Os polímeros conjugados formaram uma nova classe de materiais propícios para aplicações na área da eletrônica, devido as suas propriedades físicas e químicas particulares. Ao decorrer das últimas décadas as macromoléculas sintéticas vêm complementando e até mesmo substituindo outros materiais, principalmente em dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos, devido a sua fácil processabilidade (produção na forma de filmes finos e ultrafinos), disponibilidade global de matéria prima e custo extremamente baixo. Devido às estas vantagens que estes materiais se tornem especialmente atrativos em variais áreas.

1.1. INTRODUÇÃO A POLÍMEROS

Moléculas com pesos moleculares da ordem de 10³ a 10⁶ Daltons são chamadas macromoléculas, onde o número de átomos encadeados é superior a uma centena podendo atingir valor ilimitado. Elas possuem características próprias, gerais, muito mais dominantes que as que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos agrupamentos funcionais presentes ao longo de sua cadeia.^[1]

Os polímeros possuem longas cadeias lineares, onde o grau de polimerização e o peso molecular são uma das suas características mais importantes, pois como suas cadeias são formadas por segmentos conjugados (com diferentes graus de conjugação) e não conjugados, a energia de gap (diferença de energia entre a banda de valencia e a banda de condução) dos segmentos conjugados possui uma dependência linear com o inverso do grau de conjugação, ou seja, quanto maior o tamanho do segmento menor a energia de gap. [3] O grau de polimerização indica o número de unidades monoméricas que estão ligadas para formar a cadeia polimérica. Uma molécula que possui um grupo funcional que pode dar origem a uma ligação covalente é chamado de monofuncional; para dois, três ou mais grupo é chamado de bi-, tri-, ou oligofuncional, respectivamente. Moléculas adequadas para a formação de macromoléculas devem ser pelo menos bifuncionais. A reação química para a formação dos polímeros é chamada de polimerização, sendo que existem dois processos de preparação de polímeros: poliadição e policondensação. Na poliadição apresentam-se três etapas distintamente não havendo subproduto: iniciação, propagação e terminação. Na policondensação não há distinção de etapas e o crescimento é vagaroso e havendo subprodutos, pois o crescimento depende da eliminação de moléculas pequenas. O peso molecular dos produtos de poliadição é mais elevado que dos policondensação.

Polímero com elevado peso molecular é conhecido por alto polímero (*high polymer*) e com baixo peso molecular é conhecido como oligômeros, os quais podem ser lineares ou cíclicos. Os oligômeros são freqüentemente encontrados como subprodutos de sínteses de polímeros, por exemplo, em polimerizações catiônicas ou em policondensações. Em geral, devido à sua elevada massa molar (acima de 10^3 g/mol) as macromoléculas mostram propriedades particulares não observadas para qualquer outra classe de materiais, por exemplo, o entrelaçamento mútuo das moléculas de cadeia proporciona excelentes propriedades mecânicas,

quando aplicados em filmes ou fibras.^[4]. Existem polímeros lineares (sem ramificação) e reticulado (polímeros com ligação cruzada ou tridimensional- com ramificação), conforme mostra a Figura 1. As ramificações proporcionam propriedades diferentes nos produtos como, especialmente, a fusibilidade e solubilidade, onde os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias diminuindo as interações moleculares, prejudicando as propriedades mecânicas, podendo dizer que o resultado é a 'plastificação' do polímero. As ligações 'amarram' as cadeias, impedindo o deslizamento tornando o polímero infusível e insolúvel. Devido à diferença de regularidade estrutural e de peso molecular produzido pelo processo de preparação adotado, algumas substâncias mudam de características físicas e, mesmo químicas, passando de material flexível e macio a rígido e resistente.

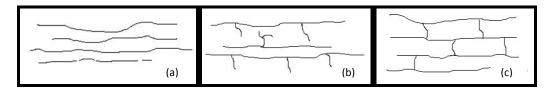


Figura 1: (a) Cadeia linear; (b) cadeia ramificada e (c) cadeia reticulada.

Além disso, os polímeros podem ser classificados de três formas: quanto à estrutura química (conforme os grupos funcionais presentes — poliamidas, poliésters, poliéteres); quanto ao método de preparação (adição e condensação) e quanto à característica de fusibilidade que impõem diferentes processos tecnológicos (polímeros termoplásticos e termorrígidos). Em termos de comportamento mecânico, existem três grupos: borracha; plásticos e fibra (resina). Quando existe mais de um tipo de mero na composição do polímero (comonômero), ele é designado copolímero, quando existe um único mero é um homopolímero e com três meros, designado de terpolímero. A distinção também é feita através da forma com que os monômeros são dispostos na cadeia do copolímero: alternado; estatístico; em bloco e enxertado ou graftizado. A Figura 2 apresenta uma classificação geral dos polímeros quanto ao número de mero presente em sua cadeia.

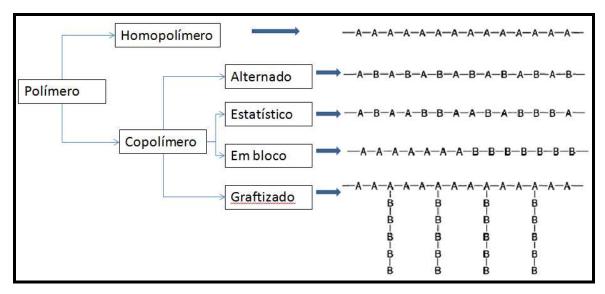


Figura 2: Classificação dos polímeros quanto ao numero de meros na cadeia (A e B representam tipos de meros diferentes).

Outro critério para classificar os polímeros é saber se o material é natural ou de origem sintética. Celulose, lignina, amido, seda, lã, quitina, látex, polipeptídeos (proteínas), poliésteres e ácidos nucléicos (DNA e RNA) são exemplos de polímeros naturais, enquanto que polietileno, poliestireno, poliuretanos e poliamidas são exemplos de polímeros sintéticos. Os polímeros naturais são muito mais homogêneos do que os sintéticos, e quando os naturais são modificados por conversões químicas, os produtos são chamados de polímeros naturais modificados. Se na composição química da macromolécula contêm em sua cadeia principal: carbono (na maior parte), hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, halogênio e fósforo, eles são chamados de orgânicos. No entanto, se não contêm átomos de carbono em sua cadeia principal, este é chamado de polímero inorgânico (exemplo: silicone), e se em sua estrutura contiver átomos de metal ou conter um carbono livre da cadeia principal, eles são chamados de hibrido. Quanto à origem do polímero, a Figura 3 apresenta uma classificação geral.

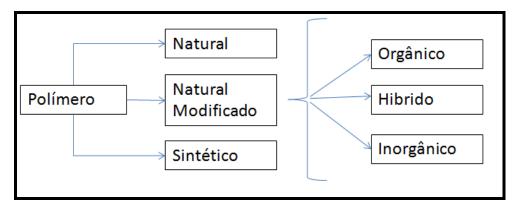


Figura 3: Classificação dos polímeros quanto a sua origem.

Também é útil classificar os materiais de acordo como eles são utilizados, onde uma subdivisão comum é em polímeros estruturais e funcionais. Os polímeros estruturais possuem boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, por isso eles são utilizados principalmente como materiais de construção, ou em lugar de metais, cerâmicas ou madeiras. Ao contrario, os polímeros funcionais possuem boas propriedades elétricas, ópticas ou biológicas, podendo ser aplicado em dispositivos de microeletrônicas e aplicações biomédicas. A intensa busca por novos materiais para novas aplicações é a grande justificativa para o grande crescimento de pesquisas na área dos polímeros. Hoje em dia, umas de suas aplicações são os revestimentos, adesivos, engenharia, embalagens e vestuário. Há um grande interesse no desenvolvimento de polímeros com propriedades ópticas e/ou elétricas para possíveis aplicações em dispositivos eletroluminescentes, eletrodos, super capacitores, sensores, etc.

Uma das versatilidades destes materiais é a possibilidade de projetar dispositivos optoeletrônicos (lasers, monitores de vídeo coloridos, etc) com propriedades de grandes moléculas orgânicas dependendo de como sua cadeia é estruturada. Por exemplo, moléculas aromáticas rígidas podem ser usadas para fazer fibras de alta resistência, bem como também materiais poliméricos podem ser usados como eletrólito em baterias compactas. Uma característica particular de polímeros é a possibilidade de associar cadeias separadas para formar redes, se o grau de ligação cruzada é elevado, a rede resultante torna-se bastante rígida e intratável. [5]

A solubilidade é um dos fatores importantes para síntese de novos polímeros. Relaciona-se com a possibilidade de, quando o polímero é solúvel, este pode ser depositado através de processos relativamente simples, tais como spin-coating, casting e outros, possibilitando o

desenvolvimento de dispositivos eletrônicos em substratos flexíveis, tais como papel ou folhas de plástico. ^[6]

1.2. POLÍMEROS CONJUGADOS

O principal interesse de aplicação dos polímeros é na área de dispositivos ópticos e eletrônicos. Os semicondutores orgânicos possuem propriedades ópticas e eletrônicas similares às dos semicondutores inorgânicos, e por isso tem chamado bastante atenção de pesquisadores. Uma característica fundamental destes materiais orgânicos do ponto de vista físico e químico é sua habilidade de transferir energia absorvida de um sítio específico para outro induzindo processos de transporte de portadores, luminescência, reações fotoquímicas e outros. [7] A Figura 4 apresenta algumas estruturas de polímeros conjugados.

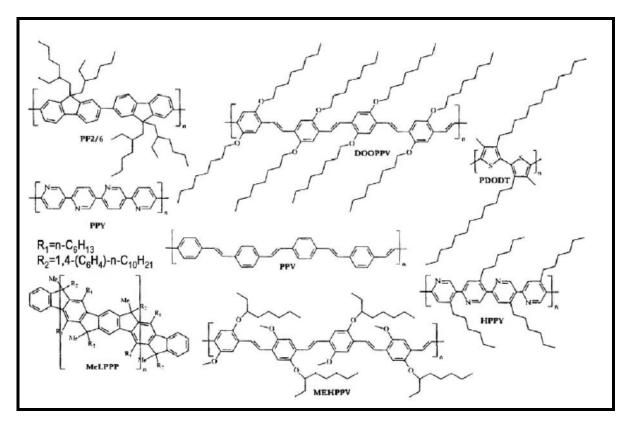


Figura 4: Estruturas de alguns polímeros conjugados: poli(p-fenileno vinileno)s (PPV, MEHPPV e DOOPPV), polifluorenos (PF2/6 e MeLPPP), politiofenos (PDODT) e polipiridinas (PPY e HPPY). [6]

Denominamos polímeros conjugados aqueles que em cujas estruturas estão presentes ligações duplas e simples entre carbonos, ou seja, o polímero é caracterizado por uma alternância destas ligações entre os carbonos adjacentes da cadeia principal (Figura 5), e mesmo se a estrutura do polímero estiver com a conjugação interrompida por um nitrogênio, por exemplo, ele ainda se comporta como um sistema conjugado.

Figura 5: Alternância de ligações duplas e simples em uma cadeia polimérica.

Uma ligação simples também pode ser denominada ligação "sigma" (σ), que é uma ligação química forte. Já a ligação dupla pode ser denominada ligação "pi" (π) que é uma ligação fraca. No entanto, somente as ligações não bastam para que os polímeros sejam condutores, é necessário que eles sejam 'dopados'. Este é um processo no qual os elétrons são removidos (oxidação) ou adicionados (redução) ao fazer a junção do polímero com outro material. No caso da oxidação, têm-se a dopagem do tipo p (excesso de carga positiva), e no caso de redução, têmse a dopagem do tipo n (excesso de carga negativa). A condutividade elétrica pode ser controlada pela quantidade de dopante. [6] Em um polímero condutor que foi dopado por oxidação, o elétron pode pular para um buraco deixado vazio por outro elétron, o que cria um movimento de elétrons ao longo da molécula, ou seja, uma corrente elétrica. [2] Exemplos de polímeros condutores são: o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol, o politiofeno, o poli(p-fenileno) e o poli(p-fenileno vinileno). Os polímeros conjugados que tenham sofrido dopagem apresentam condutividades elétricas elevadas desde a típica de materiais isolantes até a de metais (Figura 6), passando pela de semicondutores, o que os leva a ser úteis para aplicações em dispositivos eletrônicos, enquanto os polímeros conjugados não dopados são semicondutores ou isoladores. Estudos mostram que já estão sendo usados para fabricação de células fotovoltaicas, onde como o nome indica, converte fótons em cargas elétricas. [8]

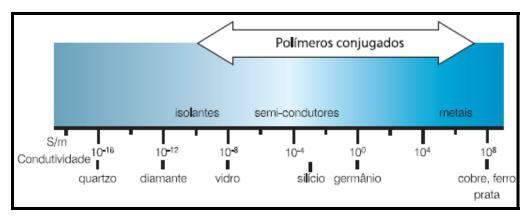


Figura 6: Abrangência da condutividade elétrica dos polímeros conjugados. [2]

A descoberta dos polímeros condutores foi realizada no ano de 1977 pelo físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G.MacDiarmid e Hideki Shirakawa (Figura 7). Eles descobriram que a condutividade elétrica do poliacetileno pode ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de tratamento (dopagem- oxidação) deste polímero com iodo molecular, cloro ou bromo. [2] Esta descoberta garantiu a eles o prêmio Nobel de Química de 2000.

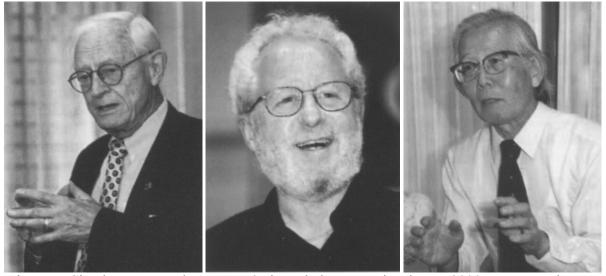


Figura 7: Cientistas que ganharam o Prêmio Nobel em química do ano 2000. Da esquerda para a direita, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideke Shirakawa. [2]

Um dos principais interesses no uso desses polímeros está na manufatura de baixo custo através do processamento de soluções de polímeros formadores de filmes. Mostradores de luz e

circuitos integrados, por exemplo, são aplicações utilizando estes materiais. Tem-se abaixo uma lista de possíveis aplicações de polímeros conjugados:

- ➤ A polianilina pode ser usada como blindagem eletromagnética de circuitos eletrônicos, bem como também inibidora de corrosão.
- ➤ Derivados do poli(p-fenileno vinileno) são fortes candidatos para a camada ativa na produção de mostradores eletroluminescentes (mostradores de telefones celulares, por exemplo).
- ➤ Alguns derivados do politiofeno são promissores para transistores de efeito de campo, os quais possivelmente venham a ser usados em caixas de supermercados.
- ➤ O polipirrol, por sua vez, tem sido usado em camadas delgadas ativas de sensores analíticos.
- ➤ Derivados de poli(dialquilfluoreno) têm sido usados na camada emissora de monitores de vídeo matriciais coloridos.
- ➤ Outras aplicações possíveis de polímeros condutores incluem a produção de capacitores eletrolíticos e de supercapacitores.^[2]

Os primeiros transistores poliméricos foram desenvolvidos no inicio dos anos 90. Uma das primeiras aplicações para os transistores orgânicos foram para produção de cartões de crédito inteligentes e telas flexíveis para monitores de computadores, no entanto, atualmente as pesquisas estão focadas na produção do chamado "papel eletrônico", que é na realidade, um mostrador eletrônico plástico que, se bem sucedido, poderá ser atualizado via computadores, telefones sem fio ou mesmo conexões via internet. Seus usos potenciais são em mostradores leves ultra-finos para telefones celulares, assistentes eletrônicos pessoais e livros eletrônicos. [2] A Figura 8 apresenta os nomes, fórmulas estruturais e gaps (lacunas de energia) de alguns polímeros conjugados.

trans-poliacetileno politiofeno politiofeno (2,0 eV)
$$poli[2-met \acute{o}xi,5-(2'etil-hexiloxi)-p-poli(p-fenilenovinileno)]$$
 $poli(p-fenilenovinileno)$ $poli(p-fenilenovinileno)$ $poli(p-fenilenovinileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $poli(p-fenileno)$ $polianilina$ $poli(p-fenileno)$ $polianilina$ $polianilina$

Figura 8: Nomes, fórmulas estruturais e gaps de alguns polímeros conjugados. [9]

1.3. Polieletrólitos

Os polímeros que são funcionalizados com grupos ionizáveis ao longo de sua cadeia macromolecular são chamados de polímeros iônicos, os quais se dividem em duas classes de acordo com o número de grupos ionizáveis: os ionômeros (quantidade pequena de grupos ionizáveis e estruturar apolar), e os polieletrólitos (molécula, agregado ou partícula que possui uma elevada quantidade de carga).

Compostos que se dividem em íons positivos e negativos quando dissolvidos em solventes polares como a água são chamados de eletrólitos. Como exemplo tem o cloreto de sódio, que se divide em íons positivos de sódio e íons de carga oposta de cloreto, quando dissolvido em água. Os polieletrólitos são polímeros que fazem o mesmo: eles se quebram em íons positivos ou negativos, isso faz com que as ramificações da cadeia polimérica se repelem, o que acarreta uma expansão do polieletrólito. Estes têm comportamentos diferentes em relação aos polímeros convencionais, como exemplo, as taxas de poliíons são elevadas porque em uma única molécula de polieletrólito pode ter milhares de grupos ionizáveis. Além disso, os íons da cadeia só se separam até certa medida, devido à ligação uns com os outros através da cadeia de polímero. [4]

Os polieletrólitos podem ser classificados como naturais, tais como proteínas, ou sintéticos, tais como o poli(ácido acrílico) e a polietilenoimina. Quando o polieletrólito se dissocia e fica com carga negativa, é denominado de poliácido, já quando se dissocia e fica com carga positiva, é denominado de polibase. Quando em solução, os polieletrólitos têm íons de

sinais opostos denominados de contraions, o que garante a neutralidade de carga elétrica do sistema.

Os polieletrólitos fazem parte de uma classe de materiais onde sais são dissolvidos na matriz do polímero, geralmente contendo heteroátomos (-O, -S, -N, -P), e os íons no interior da matriz apresentam mobilidade sob a ação de um campo elétrico externo. Os polieletrólitos possuem muitas aplicações em dispositivos, cujo "design" e performance são substancialmente aperfeiçoados pela utilização de eletrólitos em forma de filmes finos (20µm) e flexíveis, com grande estabilidade química e eletroquímica. São propícios para aplicações em dispositivos, tais como: baterias com anodo de lítio; células eletrocrômica; supercapacitores e sensores (de íons e de gases) (Figura 9).



Figura 9: Da esquerda para a direita temos os seguintes dispositivos: supercapacitores, baterias com anodo de lítio e detector de íons.

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades elétricas de alguns polímeros conjugados, sendo alguns deles polieletrólitos, com o intuito de possíveis aplicações em dispositivos de memória não volátil como o JFET (Transistor de efeito de campo de junção). Os materiais foram processados na forma de filmes finos pela técnica de casting sobre substratos de FTO (Óxido de estanho dopado com flúor). A caracterização elétrica dos materiais estudados foi feita através de medidas de corrente versus tempo e corrente versus tensão.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais Utilizados

Neste trabalho utilizamos alguns polieletrólitos, tais como : PSS-NA; PSS-H; MPS-PPV; PTHT; PANI; POMA e PAH, bem como também outros tipos de polímeros que não são polieletrólitos, tais como: PVA; PMMA; PEG e PE-b-POE. A seguir apresenta-se as especificações de cada polímero.

a) PSS-Na → Poliestireno Sulfonato de Sódio

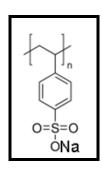


Figura 10: Forma Estrutural do PSS-Na.

Uma das formas de obter o poliestireno sulfonato de sódio pode ser a partir da sulfonação de copos plásticos descartáveis de poliestireno, ou seja, o PSS-Na (Figura 10) é obtido pela sulfonação do PS. O poliestireno é um dos polímeros de maior participação na produção de materiais descartáveis tais como copos plásticos, bandejas de alimentos, sacolas plásticas, etc. O PSS-Na é um polieletrólito que pode ser facilmente sulfonado devido à sua capacidade de sofrer substituições eletrofilicas nos anéis benzênicos ligados à cadeia polimérica. [12,13]. Neste trabalho utilizamos uma solução contendo 0,309g de PSS-Na (da Aldrich) em 10ml de água ultra-pura.

b) PSS-H → Poliestireno Sulfonato Ácido

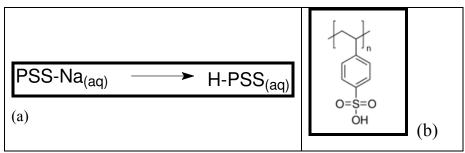


Figura 11: Forma Estrutural do PSS-H.

O poliestireno sulfonado é o mais estudado e utilizado dentre os polieletrólitos. É obtido pela homopolimerização do ácido estireno sulfônico ou de seus sais, ou ainda como no PSS-Na, pela sulfonação do poliestireno, sendo a rota comercial mais importante para a geração desse polieletrólito^[14]. Utilizamos o poliestireno sulfonato de sódio (PSS-Na) adquirido da Aldrich, o qual foi convertido para forma ácida (PSS-H) através de uma resina de troca iônica, a Amberlite IR-120, também adquirido da Aldrich. A figura 12.a apresenta o esquema da reação química de troca iônica do PSS e a figura 12.b mostra a forma estrutural do PSS-H. Neste trabalho utilizamos uma solução de PSS-H com a concentração igual ao do PSS-Na.

 c) MPS PPV → (Poli [5-metoxi-2-(3-sulfopropoxy) -1,4-fenileno vinileno] solução de sal de potássio).

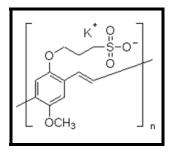


Figura 12: Forma Estrutural do MPS-PPV.

O MPS-PPV (Figura 12) é um polieletrólito de carga negativa solúvel em água. Este poliânion é um dos derivados do poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e tem sido objeto de grande interesse devido a suas propriedades de fluorescência e seu potencial para o uso em dispositivos eletrônicos, tais como: sensores eletroquímicos, diodos emissores de luz e circuitos integrados. Estudos mostram que o uso do polímero aniônico fluorescente leva a uma ampliação maior do

que milhões de vezes da sensibilidade à supressão de fluorescência, em relação ao da correspondente pequenas moléculas conjugadas com estrutura similar. Neste trabalho utilizamos a solução de MPS-PPV (da Aldrich), com a concentração de 0,25% em água.

d) PTHT → Poli (Cloreto de Tetrahidrotiofeno de Xililideno)

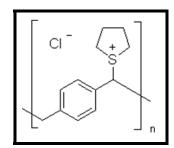


Figura 13: Forma Estrutural do PTHT.

O Poli(p-fenileno vinileno) (PPV) não é solúvel em solventes polares ou apolares,então utiliza-se uma rota química, denominada rota do precursor solúvel. Neste caso, obtém-se primeiramente o polímero precursor, o poli (cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT), que é solúvel até mesmo em água. A síntese do PTHT (Figura 13) inicia-se a partir do monômero p-xileno-bis (tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0°C. A polimerização ocorre então pela adição da base (NaOH) e o processo é finalizado com a adição do ácido (HCl), eliminando os resíduos químicos pelo processo de diálise. A obtenção do polímero conjugado PPV é realizada através de uma conversão térmica, na qual o filme de PTHT é submetido a uma etapa de eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno. Neste trabalho utilizamos a solução de PTHT (da Aldrich), com a concentração de 0,25% em água.

e) PANI → Polianilina (Sal de Esmeraldina)

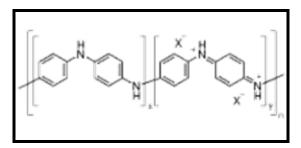


Figura 14: Forma Estrutural do PANI.

A polianilina (Figura 14) se destaca entre os polímeros chamados condutivos, por apresentar uma grande variação em sua condutividade elétrica quando dopados quimicamente, e também, pela sua estabilidade química tanto no estado não dopado quanto no dopado. Alem disso, é um polímero de polimerização relativamente simples e de fácil processamento na formação de filmes. A polianilina e seus derivados têm mostrado potencialidade para inúmeras aplicações tecnológicas: em cobertura anti-corrosiva, coberturas anti-estáticas e como elemento ativo em dispositivos eletrônicos orgânicos. Sua estrutura química simplificada, apesar de ter sua conjugação interrompida pela presença de nitrogênios amina, também se comporta como um sistema conjugado. Neste trabalho utilizamos uma solução de 0,546g de PANI (da Aldrich) para 10ml de água ultra-pura.

f) POMA → Poli (o-methoxianilina)

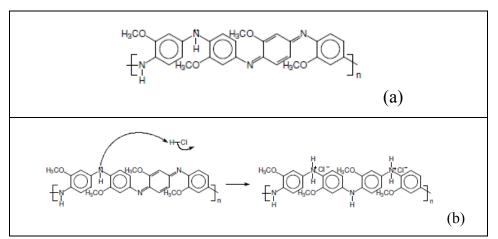


Figura 15: Forma Estrutural da POMA: (a) na forma de base esmeraldina desprotonada e (b) na forma sal esmeraldina (protonada) e o processo de reação para protonação.

A poli (o-metoxianilina) (Poma) é um polímero que em um dos seus estados de semioxidação, base esmeraldina(desprotonada), pode ser protonado quando colocado num meio ácido. Sua condutividade pode aumentar em até 11 ordens de grandeza, tornando-a um condutor elétrico e tem sua carga elétrica dependente do pH^[10]. Para pHs mais ácidos sua condutividade é maior e para pHs mais básicos sua condutividade diminui. A figura 15 mostra as duas formas estruturais da POMA.

A solução de POMA foi preparada utilizando 0,015g de POMA (sintetizada no Grupo de Espectroscopia de Materiais da UFU) e diluída em acetronitrila(0,5mL) e água ultrapura(MILI-Q)(24,5 mL), numa proporção de 20mL:980mL. Esta solução permaneceu sobre agitação magnética por 4 h, a fim de deixar a solução bem homogênea diluindo assim toda a POMA. A solução obtida teve a concentração de 0,6g/L e pH 3.

g) PAH → Poli (Alilamina Hidrocloreto)

Figura 16: Forma Estrutural do PAH.

O Poli (Alilamina Hidrocloreto) é um polieletrólito catiônico obtido pela polimerização de alilamina e possui muitas aplicações biomédicas. O uso mais importante deste polieletrólito está no campo de encapsulamento de células para fins como a entrega de droga. O método de camada por camada entre o PAH (Figura 16) e um polieletrólito aniônico, tal como o PSS-NA é utilizado na alternância de camadas carregadas positivas e negativamente para construir uma barreira entre a célula e o meio externo. Neste trabalho utilizamos uma solução de 0,14g de PAH (da Aldrich) para 10ml de água ultra-pura.

h) PVA → Poli (Vinil Álcool)

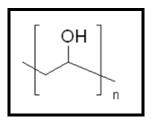


Figura 17: Forma Estrutural do PVA.

Poli (vinil álcool) (Figura 17) é um polímero sintético hidrossolúvel que age como plastificante. É inodor e não tóxico, seu ponto de fusão é a 230°C, tem resistência e flexibilidade e é totalmente biodegradável. Neste trabalho, utilizamos uma solução onde contém 0,066g de PVA em 10ml de água ultra-pura.

i) PMMA → Poli (Metacrilato de Metila)

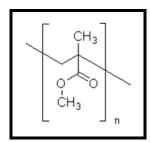


Figura 18: Forma Estrutural do PMMA.

O PMMA (Figura 18) é um polímero sintético rotineiramente produzido por polimerização em massa, polimerização em emulsão e polimerização em solução, mas polimerização aniônica também pode ser realizada. Pode substituir materiais como vidro, madeira e alguns metais leves como latão. Possui média resistência mecânica; alta resistência a impactos; transparência; resistência a ácidos, algumas bases, solventes como hidrocarbonetos alifáticos e óleos; não resiste a solventes polares como ésteres, cetonas e clorados; absorve pouca umidade e é muito mais resistente que o vidro normal. Dilata-se facilmente com alterações de temperatura e apesar de ser muito rígido, é fácil de ser polido. É isolante elétrico, mas pode acumular cargas eletrostáticas e acumular poeira. O PMMA é um material versátil e tem sido utilizado em uma ampla gama de áreas e aplicações, tais como eletrônicos (peças de computador, capas de aparelhos, feixes luminosos), automobilístico (triângulos de segurança, faróis), construção civil (instalações sanitárias, capas de conservação, chapas, folhas) e outros (

banners luminosos, aquários, luminárias, equipamentos odontológicos, incubadoras, equipamentos de vídeo, móveis, variados tipos de lentes, películas e tecidos artificiais). Neste trabalho, utilizamos uma solução onde contém 0,132g de PMMA em 10ml de tolueno.

j) PEG → Poli (Etileno Glicol)

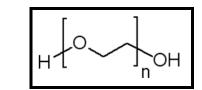


Figura 19: Forma Estrutural do PEG.

O Polietilenoglicol (Figura 19) é um poliéster composto com muitas aplicações em medicamentos e é conhecido como óxido de polietileno (PEO) ou polioxietileno (POE), dependendo de seu peso molecular. É produzido pela interação de óxido de etileno com água, etileno glicol, ou oligômeros de etileno glicol. A reação é catalisada por catalisadores ácidos ou básicos. O PEG tem uma baixa toxicidade e é usado em uma variedade de produtos, tais como laxantes, cremes para a pele, cremes dentais e lubrificantes sexuais. Pesquisas mostram que a injeção de PEG na corrente sanguínea de cobaias após a lesão medular leva a uma recuperação rápida através da reparação molecular das membranas nervosas, no entanto, a eficácia deste tratamento para prevenir a paraplegia em humanos após um acidente não é ainda conhecida. [19] Neste trabalho, utilizamos uma solução onde contém 0,083g de PEG (da Aldrich) em 10ml de água ultra-pura.

k) PE-b-POE → Polietileno-bloco-poli (óxido etileno)

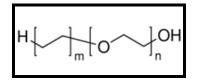


Figura 20: Forma Estrutural do PE-b-POE.

O Polietileno-bloco-poli(óxido etileno) é um copolímero em bloco, embora não seja polieletrólito, ele é muito usado como matriz para eletrólitos. Há muitos estudos sobre o PE-b-POE (Figura 20), tais como compósitos híbridos orgânicos e inorgânicos a partir do PE-b-POE, tratamento para modificação da superfície cultivada a vapor de fibra de carbono^[20], entre outros. Neste trabalho, utilizamos uma solução onde contém 0,177g de PE-b-POE (da Aldrich) em 10ml de água ultra-pura.

2.2. Preparação dos Eletrodos

O processo de preparação do dispositivo iniciou-se desenhando o layout dos eletrodos através de um programa de desenho vetorial (Adobe Illustrator CS3) e transferido para o substrato de FTO. A figura 21.a apresenta o modelo do layout utilizado neste trabalho, onde os eletrodos produzidos serão utilizados como fonte S e dreno D. Este modelo de layout tem o intuito de reproduzir o esquema de um JFET (transistor de efeito de campo-junção), como mostra a figuras 21-b. Uma vez preparados os eletrodos, os filmes poliméricos são depositados sobre os dispositivos pela técnica casting.

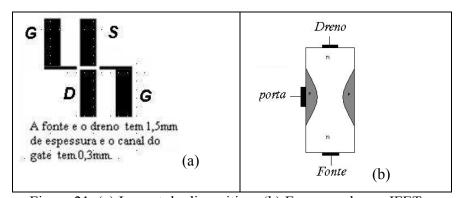


Figura 21. (a) Layout do dispositivo; (b) Esquema de um JFET.

O eletrodo de óxido de estanho (TO) tem como principal vantagem a sua estabilidade química, baixa rugosidade, alta condutividade elétrica e transparência para a faixa do espectro visível. Este material, deste modo, se torna de grande interesse para empresas e laboratórios de pesquisa na área dos variados dispositivos optoeletrônicos. Atualmente o filme de óxido de estanho é depositado sobre substratos de vidro do tipo BK7. Os eletrodos transparentes condutores (TO) podem ser fabricados com óxido de estanho puro ou dopado com Flúor (FTO),

conferindo uma maior condutividade ao material ^[11]. Por isso foi escolhido, para o dispositivo, o substrato de FTO devido a sua maior condutividade, produzido pela empresa Flexitec, com dimensão de 18 x 18 x 1 mm e resistência entre 10-20 Ω/cm^2 e espessura da camada condutora de 450 nm.

O processo de transferência do layout para o substrato de FTO foi feito da seguinte forma: inicialmente o desenho é impresso em alta resolução em um papel transfer, este é colocado sobre o substrato de FTO (figura 22) previamente lavado e secado, a lavagem foi feita somente com detergente e água destilada. A transferência é processada com o auxilio de uma prensa HT3020 da Ferragini Design, previamente aquecida a 180°, onde o FTO e transfer ficam voltados para cima. A prensa deve descer paralela a base para evitar que o transfer se desloque da base. Assim após um tempo de impressão da ordem de 2min, com cuidado, o substrato deve ser retirado imediatamente. É importante observar que a pressão é ajustada manualmente. Em seguida, sobre o substrato foi passado uma pasta de zinco que servira como catalisador do acido que irá corroer o FTO que não está protegido pela tinta. Utilizou-se 0,4580g do zinco para 0,5 ml de água para fazer a pasta. Logo após, mergulhou-se o substrato com a pasta de zinco no ácido clorídrico de concentração 1 mol/L. Não se deve deixar a amostra por mais de 30s na solução para evitar que o HCl+Zn venha corroer o FTO protegido. Após este procedimento, o substrato foi enxaguado e limpo com acetona para retirar o restante de tinta. Se o canal após corrosão não ficar bom o tempo e a pressão devem ser reajustadas.

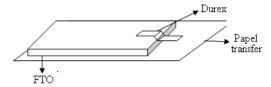


Figura 22. Esquema de transferência do protótipo do dispositivo para o FTO.

Após a transferência do layout para o FTO, o substrato foi lavado e hidrofilizado. Logo após, os contatos elétricos foram feitos utilizando fios de cobre e cola de prata. Na figura 23 mostra o dispositivo pronto.

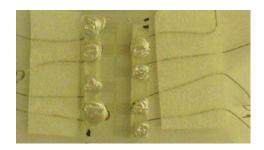


Figura 23. Foto do dispositivo com o layout e contatos elétricos prontos.

2.3. Processo de Lavagem dos Substratos

Após a transferência do layout para o FTO, o substrato foi lavado e hidrofilizado da seguinte forma: os substratos foram lavados com detergente e água destilada e colocados em um suporte, próprio para substrato, dentro de um béquer, onde foi adicionado uma solução de água deionizada, peróxido de Hidrogênio 30% e hidróxido de amônia (H₂O:H₂O₂:NH₄OH) na proporção 5:1:1, respectivamente, durante 1 hora em banho térmico a 80° C. Em seguida, os substratos foram colocados para descanso em água ultra-pura.

2.4. Preparação dos Filmes

Os filmes de polieletrólito foram obtidos utilizando a técnica *Casting* que consiste no gotejamento da solução polimérica (volume de aproximadamente 450µL), sobre o substrato que é evaporado formando o filme, conforme a figura 24. Essa técnica tem a vantagem de ser possível processar filmes com grandes espessuras (>1µm) para estudos do material numa configuração típica de volume (ou *bulk*). Entretanto, estes filmes não são muito homogêneos e apresentam alto grau de desordem estrutural com grande interação entre moléculas.

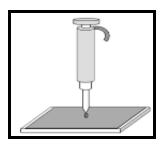


Figura 24. Esquema da técnica Casting.

2.5. Aparato Experimental

Conforme mostra a foto da figura 25, o aparato experimental para as medidas elétricas é composto pelo aparelho KEITHLEY 2400 e um computador com sistema de aquisição de dados.



Figura 25. Foto da montagem experimental para as medidas elétricas.

Na figura abaixo, representamos o esquema da montagem experimental da foto exibida na figura 25.

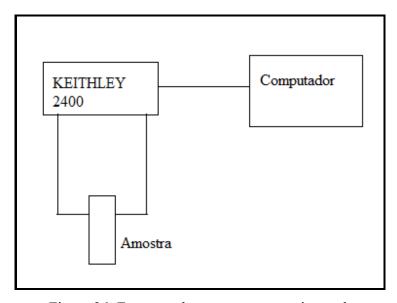


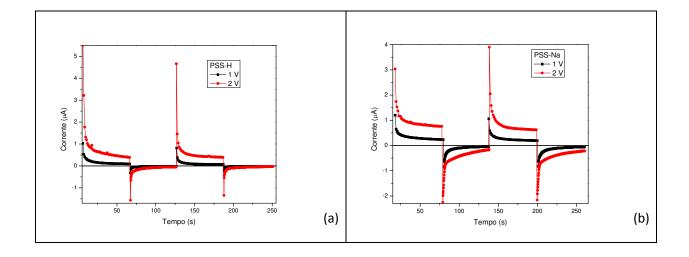
Figura 26. Esquema da montagem experimental.

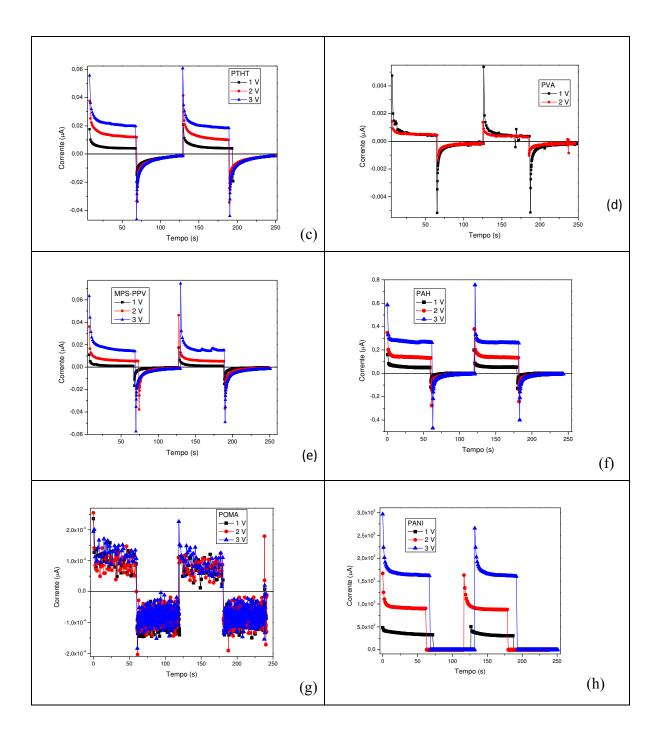
CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Estabilidade Elétrica

Observa-se que para tensões maiores de 5V, alguns materiais, tais como o PSS-Na e PSS-H, apresentam uma coloração escura, o que pode ser associado a degradação do eletrodo de FTO. Portanto, foi utilizado um intervalo entre 0 a 3 volts para as medidas de corrente versus tempo. A figura 27 apresenta as curvas de corrente versus tempo das amostras de: PSS-H, PSS-Na, PTHT, PVA, MPS-PPV, PAH, POMA, PANI, PE-b-POE, PEG e PMMA, as quais demonstram que o tempo de relaxação da corrente é menor que 60s. O valor de corrente maior que zero é devido à aplicação da tensão (ligado-carga) e para a corrente menor que zero é devido a não aplicação da tensão (desligado-descarga). Pode-se observar que para tensões maiores aumenta a estabilidade da corrente, no entanto para alguns materiais, tais como POMA, PE-b-POE, PEG e PMMA, foi observado muito ruído.





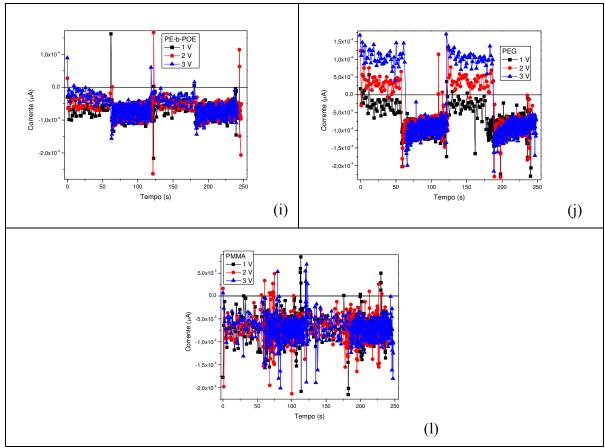
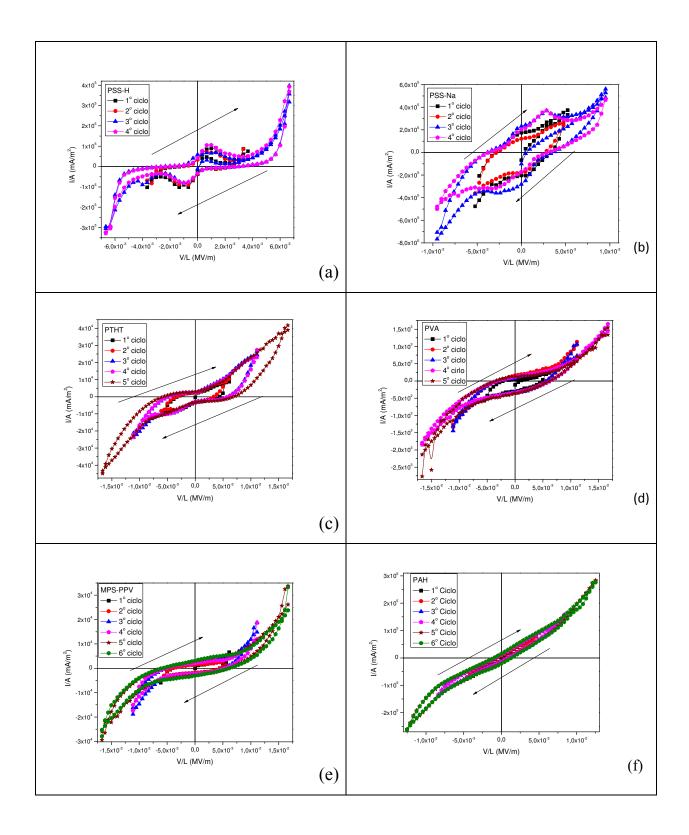


Figura 27: Medidas de Corrente versus tempo das amostras de: (a) PSS-H, (b) PSS-Na, (c) PTHT, (d) PVA, (e) MPS-PPV, (f) PAH, (g) POMA, (h) PANI, (i) PE-b-POE, (j) PEG e (l) PMMA.

3.2. Corrente versus Tensão

A figura 28 apresenta as curvas de corrente versus tensão das amostras de: PSS-H, PSS-Na, PTHT, PVA, MPS-PPV, PAH, POMA, PANI, PE-b-POE, PEG e PMMA. Nos gráficos da figura 28.a a 28.f os dispositivos apresentaram uma forma similar de histerese, que é similar à propriedade ferroelétrica. Já nos gráficos da figura 28.g a 28.l os dispositivos apresentaram uns uma boa condutividade elétrica (PSS-Na, PSS-H, PTHT, PVA, MPS-PPV, PAH e PANI) e outros uma péssima condução com grande instabilidade na corrente (POMA, PE-b-POE, PEG e PMMA).



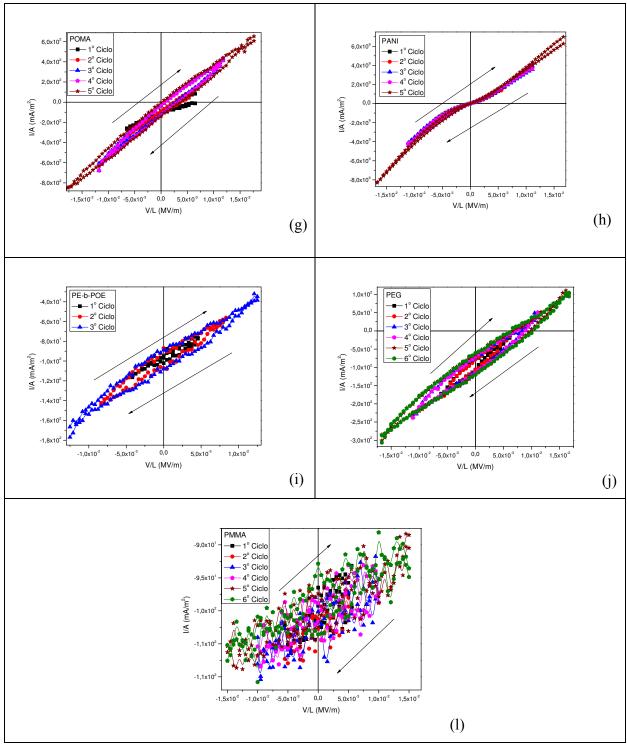


Figura 28: Medidas de Corrente versus tensão das amostras de: (a) PSS-H, (b) PSS-Na, (c) PTHT, (d) PVA, (e) MPS-PPV, (f) PAH, (g) POMA, (h) PANI, (i) PE-b-POE, (j) PEG e (l) PMMA.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Os polímeros constituem uma das classes de novos materiais que mais cresceram nas ultimas décadas. São materiais amplamente utilizados em todas as áreas da ciência, tendo aplicações na área da medicina, biologia, farmácia, engenharia, química, entre outras. Desde a descoberta dos polímeros semicondutores (década de 70), uma vasta gama de novos materiais com propriedades eletrônicas e mecânicas tem surgido. A grande versatilidade de aplicações que estes materiais podem apresentar esta relacionada com a variedade de estruturas químicas que podem ser conseguidas através de síntese química. A tecnologia dos dispositivos de memórias não-voláteis orgânicas é baseada nos transistores de efeito de campo (FET) com uma porta (gate) isolada por um dielétrico e o canal composto com polímero ferroelétrico. Este dispositivo tem sido muito estudado devido às seguintes vantagens: tempos curtos de programação, longos tempos de retenção dos dados, processamento a baixas temperaturas e baixos custos.

O objetivo deste trabalho foi o de estudar as propriedades elétricas de alguns polímeros conjugados, sendo em sua maioria polieletrólitos, com o intuito de possíveis aplicações em dispositivos de memória não volátil como o JFET (Transistor de efeito de campo de junção). Baseado nestes fatos foi desenvolvido neste trabalho um layout coerente com um circuito de um JFET (figura 21) utilizando substrato de FTO. A preparação dos filmes foi utilizando a técnica *casting*.

Através das curvas de I vs. t, pode-se observar que o dispositivo tem uma boa estabilidade elétrica (tempo de razoável de relaxamento da corrente elétrica) principalmente quando aumenta a tensão aplicada, no entanto para alguns materiais, tais como POMA, PE-b-POE, PEG e PMMA, foi observado muito ruído. Constatamos ainda que através das curvas de I vs. V, alguns materiais apresentaram uma baixa histerese, como exemplo temos o PTHT, já outros apresentaram muita instabilidade e quase nada de condutividade como mostra o PMMA, no entanto os dispositivos de PSS-H e PSS-Na apresentaram uma boa histerese. Assim, os materiais citados por último são propícios para a aplicação em dispositivo de memória não-volátil ou em chaveamentos de dispositivos.

CAPÍTULO 5

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mano, Eloísa B., *Introdução a polímeros*, EditoraEdgard Blucher, São Paulo, Brasil (1994)
- [2] Apostila Atualidades em química. Disponível em:
- http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a03.pdf. Acesso em Junho de 2010.
- [3]Marletta, A. et al. *Controlling the absorption and emission properties of polyparaphenylenevinylene films*. Journal of non-Crystalline Solids/Elsevier, v.354, p4856, 14 september 2008.
- [4] Braun, D., Cherdron, H., Rehahn, M., Ritter, H., Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments*, 4° Edição, Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [5] Fred J. Davis, *Polymer_Chemistry, A Practical Approach*. The School of Chemistry, The University Of Reading, UK. OXFORD University press, 2004
- [6] Licínia de Lurdes Gomes Justino, *Estudo de Ologómeros e Polímeros Conjugados: Aplicação da Espectroscopia de RMN e de Cálculos de DFT*, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2006.
- [7] Wolf, H. C. *Electronic Excitation and Interaction Processes*. Organic Molecular Aggregates, Ed. P. Reineker, H. Haken and H.C. Wolf, Spring Series in Solid-State Sciences **49**, 2, Spring-Verlag Berlin Heidelberg, Munich, Germany (1983).
- [8] MORGADO, Jorge. Boletim da sociedade Portuguesa Quimica. Actualidades Cientificas: *Utilização dos fulerenos em células solares*. N⁰ 106, jul/set2007.
- [9] GREENHAM N.C., FRIEND R.H., Semiconductor device physics of conjugated polymers, sol. Stat. phys. 49, 1 (1995).
- [10] M. Gauthier, A. Bélanger, B. Kapfer, G. Vassort e M. Armand, "*Polymer Electrolyte Reviews-2*", Eds. J. R. Mac Callum e C. A. Vincent, Elsevier, London, 285 (1989).
- [11] Silva, M.D.R, *Caracterização elétrica de dispositivo polimérico interdigitado*, Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia-MG, 2006.
- [12] Holboke, A. E. & Pinnell, R. P. J. Chem. Education, 66(7), p.613, (1989).

- [13] Kucera, F. & Jancar, J. Polymer Engineering and Science, 38(5), p.783 (1998).
- [14] Silva, M.C. *Propriedades ópticas do poliestireno sulfonado dopado com íons de neodímio*, dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia-MG, 2004.
- [15] Artigo "Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer. Disponível em:
- < http://www.pnas.org/content/96/22/12287.full>.Acesso em Junho de 2010.
- [16] Silva, M. A. P. Análise de Superficie de Filmes Finos de Polianilina Depositados em Diferentes Substratos por Microscopia de Força Atômica, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo-SP, 2001.
- [17] Nikolaidis, M. G.; Sejdic, J. T. G; Bowmaker, A.; Cooney, R. P.; Thompson, C.; Kilmartin, P. A.. *Current Applied Physics* **4** (2004) 347.
- [18] Dados disponíveis em: < http://www.etccompany.com.br>. Acesso em Junho de 2010.
- [19] Dados disponíveis em: < http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol >. Acesso em Junho de 2010
- [20] Artigo "Grafting of poly(ethylene-block-ethylene oxide) onto a vapor grown carbon fiber surface by y-ray radiation grafting". Disponível em:
- < linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003238610300274X>. Acesso em Junho de 2010.