

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ESTUDO DA MISTURA KDP/PEDOT:PSS PARA O
DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE PRESSÃO
FLEXÍVEL**

FELIPE AZEVEDO RIOS SILVA

**ORIENTADORA: ARTEMIS MARTI CESCHIN
CO-ORIENTADORA: MARIA JOSÉ ARAÚJO SALES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

PUBLICAÇÃO: PPGENE 368A/09

BRASÍLIA/DF: FEVEREIRO – 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, FELIPE AZEVEDO RIOS

Estudo da Mistura KDP/PEDOT:PSS para o Desenvolvimento de Sensor de Pressão Flexível [Distrito Federal] 2009.

xvii, 79p., 210 x 297 mm (ENE/FT/UnB, Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1.Sensor de Pressão Piezoelétrico

2.Sensor Flexível

3.Polímeros Condutores

4.Eletrônica Orgânica

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, F. A. R. (2009). Estudo da Mistura KDP/PEDOT:PSS para o Desenvolvimento de Sensor de Pressão Flexível. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, Publicação PPGENE.DM-368A/09, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 79p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Felipe Azevedo Rios Silva.

TÍTULO: Estudo da Mistura KDP/PEDOT:PSS para o Desenvolvimento de Sensor de Pressão Flexível.

GRAU: Mestre

ANO: 2009

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Felipe Azevedo Rios Silva
SQS 311 Bloco D apartamento 104.
70.364-040 Brasília – DF – Brasil.

Dedicado aos meus pais por terem sempre priorizado a minha educação, por sempre cobrarem meu esforço, porém nunca deixando de lado o carinho e respeito às minhas limitações. É de vocês que eu tiro a força necessária para seguir com meus projetos.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Artemis Marti Ceschin, minha orientadora. Agradeço por me acolher como aluno mesmo não sendo engenheiro e não tendo o conhecimento necessário em algumas situações no início do mestrado. Obrigado pela paciência em tirar dúvidas e por ser sempre muito solícita quando precisei. Muito Obrigado por acreditar na pesquisa e nas idéias surgidas com ela.

À Professora Doutora Maria José Araújo Sales, minha co-orientadora do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Primeiramente por me acolher como amigo e como aluno no Laboratório de Polímeros (LabPol) da UnB ainda durante a graduação e depois no mestrado, também por sempre acreditar no meu potencial como estudante e pessoa. Mazé, muito obrigado por sua dedicação e companheirismo durante todos esses anos.

- *Ao prof. Dr. Sanclayton Moreira do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará (UFPA) por, gentilmente, fornecer o KDP e também estar sempre disposto a discutir os resultados obtidos;*
- *Ao prof. Dr. Rômulo S. Angélica do Instituto de Geologia da UFPA por, gentilmente, executar os ensaios de difração de raios X;*
- *À professora Elaine Rose Maia, por ter cedido os computadores de seu laboratório para os estudos de modelagem molecular e pelo auxílio na interpretação dos resultados;*
- *Ao prof. Dr. Carlos E. Viana no Laboratório de Sistemas Integrados da Universidade de São Paulo, pelo auxílio prestado nos ensaios de reação a pressão;*
- *Ao Dr. Luciano Paulino da Silva, pelo auxílio na obtenção das Imagens topográficas de AFM;*
- *Ao prof. Dr. Humber Furlan pelo auxílio imprescindível no desenvolvimento da metodologia para os ensaios de pressão e por sempre estar disponível para tirar dúvidas e debater idéias. Também agradeço por ter aceitado ao convite para integrar minha banca examinadora;*
- *Aos professores Dr. Alexandre R. S. Romariz e Janaina Gonçalves Guimarães e por integrar minha banca examinadora;*
- *Ao amigo Marcelo pela revisão, incentivo e ajuda durante esse mestrado, pelo apoio e (muita) paciência em todos esses anos de amizade;*
- *A todos os amigos da graduação: Felipe, Lucas, Carlos, Dênio, Bácoli e Daniela pelo incentivo neste trabalho;*
- *Aos amigos Heitor, Gabriel, Thiago, Francisco, Daniel, João Paulo (valeu pela revisão cara), Diogo, Danuza, Mariane, Vitória, entre tantos outros, por também me incentivarem nesse trabalho;*
- *Aos amigos do LabPol: Jussara, Adriana, Marina, Nizamara, Roseany, Taís (que ajudaram bastante nos meus primeiros passos como pesquisador) e a todos os outros que, como toda grande família sempre apoiou o desenvolvimento dessa pesquisa;*
- *À minha irmã, tios, primos e minhas avós por sempre estarem ao meu lado e me apoiarem em tudo que eu fiz.*
- *Aos colegas de trabalho do Ceftru – UnB que sempre demonstraram a importância do mestrado;*
- *Ao CNPQ pelo apoio financeiro.*

RESUMO

ESTUDO DA MISTURA KDP/PEDOT:PSS PARA O DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE PRESSÃO FLEXÍVEL

Autor: Felipe Azevedo Rios Silva

Orientadora: Artemis Marti Ceschin;

Co-orientadora: Maria José Araújo Sales

Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica

Brasília, 18 de Fevereiro (2009)

Cristais piezoelétricos são capazes de deslocar cargas quando submetidos a uma perturbação mecânica em sua estrutura. A quantidade de carga deslocada é proporcional à pressão aplicada. O Dihidrogenofosfato de Potássio (KDP), um sal solúvel em água, é um desses cristais. Ao KDP foi misturado o sistema polimérico poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), um condutor polimérico extremamente eficiente, com o objetivo de obter uma mistura que pudesse ser utilizada na fabricação de sensores de pressão.

Primeiramente foi feito um estudo computacional da mistura a fim de compreender a maneira como seus componentes interagem em meio aquoso. Os resultados demonstraram que seus componentes não sofrem reação química.

Para a deposição da mistura, inicialmente de maneira manual e depois por meio de um *spincoater*, foi usado um substrato de poliéster. Após a deposição, foi realizada uma análise por difração de raios X das amostras contendo a mistura. Essa análise confirmou as suposições feitas pelas simulações computacionais, ou seja, não houve reação química entre o PEDOT:PSS e o KDP.

As amostras depositadas manualmente foram submetidas a ensaios de reação a pressão distintos: o método indireto e direto. Já as amostras depositadas por meio do *spincoater* foram submetidas a um ensaio de reação à pressão impulsiva baseado no método direto. Algumas dessas amostras mostraram variação de suas propriedades elétricas com a pressão aplicada.

As propriedades observadas por esses resultados levam a crer que a mistura tem boas chances de servir como base para sensores de pressão flexíveis feitos de materiais de baixo custo, acessíveis e simples de manusear.

ABSTRACT

STUDY OF THE MIXTURE KDP/PEDOT:PSS IN THE DEVELOPMENT OF A PRESSURE SENSING DEVICE

Autor: Felipe Azevedo Rios Silva

Supervisor: Artemis Marti Ceschin;

Co-supervisor: Maria José Araújo Sales

Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica

Brasília, February 18th (2009)

Piezoelectric crystals are capable of dislocate charge once mechanical stress is applied to its structure. The amount of dislocated charge is proportional to the pressure applied. The Potassium Dihydrogenphosphate (KDP), a water-soluble salt, is one of them. A system poly (3, 4-etilenodioxítiofeno): poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), an extremely efficient polymer conductor, was mixed to the KDP in order to obtain a material that could be used to fabricate sensors of pressure.

Firstly was made a computational study of the mixture in order to understand how its components interact in aqueous medium. Those results were showed that they do not go through chemical reaction.

The mixture was deposited in the polyester substrate first in a manual way and then via spincoater. After the deposition, an X-ray diffraction analysis was made with the samples containing the mixture. This analysis confirmed that no chemical reaction occurred between the PEDOT:PSS and the KDP following the previous computer simulations.

The samples manually deposited were tested on two distinct methods of reaction to pressure: indirect and direct. Furthermore, those deposited by the spincoater went through an impulsive pressure reaction based on the direct method. Some of these samples revealed variation in their electrical properties with the pressure applied.

The properties examined in these results suggests that the mixture has good chances to be used as basis for flexible sensors of pressure made of cheap, accessible and simple to handle materials.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – JUSTIFICATIVA.....	2
1.2 – OBJETIVOS.....	3
1.2 – ESTRUTURA DO TRABALHO.	3
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 – ELETRÔNICA ORGÂNICA.....	5
2.2 – SENSORES.....	6
2.2.1 – CARACTERÍSTICAS DOS SENSORES.....	7
2.2.2 – SENSORES DE PRESSÃO.....	7
2.3 – DIHIDROGENOFOSFATO DE POTÁSSIO (KDP)	11
2.4 – POLÍMEROS CONDUTORES	13
2.4.1 – POLI(3,4-ETILENODIOXITIOFENO):POLI(ESTIRENO SULFONATO) (PEDOT:PSS).....	16
2.5 – MODELAGEM MOLECULAR.....	18
3 – METODOLOGIA	20
3.1 – MATERIAIS	20
3.2 – MODELAGEM MOLECULAR.....	20
3.3 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS – FILMES DE PEDOT:PSS + KDP	21
3.4 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS.....	23
3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	24
3.6 – ENSAIOS DE PRESSÃO	25
4 – RESULTADOS	30

4.1 – MODELAGEM MOLECULAR DA MISTURA EM MEIO AQUOSO.....	30
4.1.1 – MECÂNICA MOLECULAR.....	30
4.1.2 – DINÂMICA MOLECULAR	31
4.2 – ESPESSURA DAS AMOSTRAS	34
4.2.1 – AMOSTRAS PRODUZIDAS MANUALMENTE.....	34
4.2.2 – AMOSTRAS PRODUZIDAS COM UM <i>SPINCOATER</i>	34
4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	35
4.3.1 – DRX DO KDP PURO.	36
4.3.2 – DRX DO PEDOT:PSS EM SUBSTRATO DE POLIÉSTER.....	36
4.3.3 – DRX DOS FILMES DE PEDOT:PSS + KDP EM SUBSTRATO DE POLIÉSTER.	37
4.4 – CARACTERIZAÇÃO I X V.....	41
4.4.1 – MEDIDAS DIRETAS.	41
4.5 – ENSAIO DE REAÇÃO À PRESSÃO	44
4.5.1 – ENSAIO COM AS PRIMEIRAS AMOSTRAS PREPARADAS.....	44
4.5.2 – ENSAIO COM AS AMOSTRAS PREPARADAS NO <i>SPINCOATER</i>	46
4.5.3 – CÁLCULO DO DESLOCAMENTO DE CARGAS.	47
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
APÊNDICE 1	55
APÊNDICE 2	57
APÊNDICE 3	61
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	64

LISTA DE ABREVIATURAS

°C - Grau Celsius

Å - Angstrom

AFM - Microscopia de Força Atômica

AM1 - Austin Model 1

BC - Banda de Condução

BV - Banda de Valencia

CPK – Modelo de representação espacial de átomos e moléculas

DRX - Difração de Raios X

FATEC - Faculdade de Tecnologia

HOMO - Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia

K - Kelvin

KDP - Di-hidrogeno Fosfato de Potássio

LDCI - Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados

LSI - Laboratório de Sistemas Integrados

LUMO - Orbital Molecular Ocupado de Mais Baixa Energia

MISFET - Transistor de Efeito de Campo Metal Isolante Semicondutor

OLED - Diodos Orgânicos Emissores de Luz

OTFT - Transistor Orgânico de Filme Fino

PBC - Periodic Boundary Conditions

PCFF - Polymer Consistent Force Field

PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):

PM3 - Parameterized Model number 3

PSS - Poli(estireno sulfonato)

UFPA - Universidade Federal do Pará

UnB - Universidade de Brasília

USP - Universidade de São Paulo

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 VARIAÇÃO DA CONSTANTE D_{36} COM A TEMPERATURA. ADAPTADA DE MASON.	13
TABELA 4.1 ESPESSURAS MÉDIAS ENCONTRADAS PARA CADA FILME DE PEDOT:PSS + KDP	35
TABELA. 4.2. VALORES MÁXIMOS DE CORRENTE ATÉ 10V APLICADOS OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA ENSAIADA.....	44
TABELA 4.3 TEMPO DE RELAXAÇÃO, EM MICROSSEGUNDOS, COM RELAÇÃO À PRESSÃO APLICADA CALCULADOS PARA AS AMOSTRAS QUE APRESENTARAM RESULTADOS REPRODUTÍVEIS NOS ENSAIOS DE RESPOSTA À PRESSÃO.....	48
TABELA 4.4 TENSÃO MÉDIA, EM mV, PARA AS AMOSTRAS QUE APRESENTARAM RESULTADOS REPRODUTÍVEIS NOS ENSAIOS DE RESPOSTA À PRESSÃO.....	49
TABELA 4.5 DESLOCAMENTO DE CARGA, EM pC, PARA AS AMOSTRAS QUE APRESENTARAM RESULTADOS REPRODUTÍVEIS NOS ENSAIOS DE RESPOSTA À PRESSÃO.	50

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 ESQUEMA BÁSICO DO DISPOSITIVO PROPOSTO POR <i>MANUZA ET AL</i> , O FILME ISOLANTE É COMPOSTO POR UM SUBSTRATO FLEXÍVEL.....	2
FIGURA 2.1 MATERIAIS CONDUTORES ORGÂNICOS EM ORDEM DE COMPLEXIDADE.....	5
FIGURA 2.2 DISPLAY DE OLED FABRICADO PELA EMPRESA JAPONESA <i>SONY</i> ..	6
FIGURA 2.3 DIAGRAMA BÁSICO DO FUNCIONAMENTO DE UM SENSOR	7
FIGURA 2.4 EXEMPLO DE SENSOR DE PRESSÃO PIEZORESISTIVO. SECÇÃO TRANSVERSAL DE UM SENSOR DO TIPO PRESSÃO ABSOLUTA COM CÂMARA DE REFERÊNCIA SELADA HERMETICAMENTE.....	9
FIGURA 2.5 EXEMPLO DE SENSOR DE PRESSÃO PIEZOELÉTRICO QUE FUNCIONA COMO DESCRITO NO TEXTO..	11
FIGURA 2.6 (A) SIMETRIA DO CRISTAL DE KDP; (B) FACE 010 DO CRISTAL DE KDP, MOSTRANDO A CONFORMAÇÃO DO SAL CENTRO DA CÉLULA..	12
FIGURA 2.7 ESCALA DE CONDUTIVIDADE DOS POLÍMEROS CONJUGADOS.....	14
FIGURA 2.8 REPRESENTAÇÃO DOS TIPOS DE PÓLARONS OCUPANDO OS ESTADOS DEGENERADOS ENTRE AS BANDAS DE VALÊNCIA (BV) E AS BANDAS DE CONDUÇÃO (BC).	16
FIGURA 2.9 CADEIA PRINCIPAL DO PEDOT	17
FIGURA 2.10 INTERAÇÕES ENTRE PEDOT (POLÍMERO DE BAIXO) E PSS (POLÍMERO DE CIMA)	18
FIGURA 3.1 <i>SPINCOATER LAURELL</i> MODELO WS-400B-6NPP/LITE, (A) VISÃO FRONTAL DO APARELHO E PAINEL DE CONTROLE; (B) VISÃO SUPERIOR DO COMPARTIMENTO PORTA AMOSTRAS.....	22
FIGURA 3.2 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES KEITHLEY 2400.	23
FIGURA 3.3 VISTA SUPERIOR DO <i>NIPPLE</i> COM A AMOSTRA COLADA, E OS CONTATOS PROTEGIDOS COM FITA <i>SCOTCH</i> (A). <i>NIPPLE</i> DE CONEXÃO AO PROCESSO. ALÉM DO	

TRANSMISSOR DIGITAL, PODEM SER MEDIDOS ATÉ TRÊS DISPOSITIVOS SIMULTANEAMENTE	
(B).	25
FIGURA 3.4 PISTÃO HIDRÁULICO UTILIZADO PARA A APLICAÇÃO DE PRESSÃO AOS <i>NIPPLES</i> . PODE SER OBSERVADO AMBOS OS MÉTODOS DE APLICAÇÃO DE PRESSÃO: INDIRETO (A) E DIRETO (B).	26
FIGURA 3.5 ESQUEMA DA MONTAGEM DO SISTEMA UTILIZADO.	27
FIGURA 3.6 SISTEMA DE MEDIÇÃO DE PRESSÃO MONTADO PARA ESTE TRABALHO.....	28
FIGURA 4.1 EXEMPLO DE SEÇÃO DE CELA CONTENDO A CADEIA OLIGOMÉRICA PEDOT, EM ÁGUA, APÓS OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA POR MECÂNICA MOLECULAR. O CRITÉRIO DE CORES INDICA OS ÁTOMOS DE CARBONO EM CINZA, OS DE OXIGÊNIO EM VERMELHO, OS DE HIDROGÊNIO EM AZUL CLARO E OS DE ENXOFRE EM AMARELO.	30
FIGURA 4.2 PEDOT:PSS + H ₂ O EM UMA DINÂMICA DE 1 NANNOSEGUNDO, A 300K. O SISTEMA TENTA FORMAR UMA ESTRUTURA DOBRADA, REDUZINDO O CARÁTER HIDROFÓBICO DO PEDOT PURO. AS MOLÉCULAS DE ÁGUA PENETRARAM NO SISTEMA, ESTABILIZANDO-SE ENTRE O PEDOT E O PSS E NO INTERIOR DA DOBRA DO PSS.	31
FIGURA 4.3 REPRESENTAÇÃO DA MISTURA PEDOT:PSS + KDP EM MEIO AQUOSO ANTES DOS CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR.	32
FIGURA 4.4 REPRESENTAÇÃO DA MISTURA PEDOT:PSS + KDP EM MEIO AQUOSO APÓS OS CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR.	33
FIGURA 4.5 AMOSTRA OBTIDA PELO <i>SPINCOATER</i> NAS CONDIÇÕES DE 10 SEGUNDOS A 500 RPM E 25 SEGUNDOS A 1000 RPM.	34
FIGURA 4.6 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA O KDP.....	36
FIGURA 4.7 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA O PEDOT:PSS EM SUBSTRATO DE POLIÉSTER.	37

FIGURA 4.8 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA OS FILMES CONTENDO (A) 10 MG; (B) 20 MG; (C) 30 MG E (D) 40MG DE KDP.....	39
FIGURA 4.9 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDO PARA O FILME CONTENDO 50MG DE KDP	40
FIGURA 4.10 MEDIDAS I vs V OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DE: (A) PEDOT:PSS PURO; (B) PEDOT:PSS + 10 MG DE KDP; (C) PEDOT:PSS + 20 MG DE KDP.	42
FIGURA 4.11 MEDIDAS I vs V OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS DE: (A) PEDOT:PSS + 60 MG DE KDP; (B) PEDOT:PSS + 100 MG DE KDP.	43
FIGURA 4.12 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA vs PRESSÃO OBTIDAS PELO MÉTODO DIRETO. ..	45
FIGURA 4.13 MEDIDAS DE DENSIDADE DE CORRENTE DC vs PRESSÃO OBTIDAS PELO MÉTODO DIRETO.	45
FIGURA 4.14 MEDIDAS TENSÃO vs PRESSÃO APLICADA OBTIDAS PARA A AMOSTRA DE PEDOT:PSS + 60 MG DE KDP.....	46
FIGURA 4.15 MEDIDAS TENSÃO vs PRESSÃO APLICADA OBTIDAS PARA A AMOSTRA DE PEDOT:PSS + 100 MG DE KDP.....	47
FIGURA 4.16 VARIAÇÃO DA RESPOSTA ELÉTRICA SOB PRESSÃO IMPULSIVA. (1) SAL DE <i>ROCHELLE</i> , (2) TURMALINA, (3) GERMANATO DE BISMUTO, (4) NIOBATO DE LÍCIO, (5) A.D.P., (6) QUARTZO, (7) P.Z.T.-B E (8) P.Z.T.-C.....	48

1. – INTRODUÇÃO

Semicondutores orgânicos baseados em moléculas orgânicas e polímeros conjugados oferecem uma grande oportunidade de se produzir dispositivos com grandes áreas e baixo custo em substratos de plástico flexíveis [1],[2],[3].

Transistores orgânicos de filme fino (OTFT) têm mostrado excelente potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e dispositivos para sensoriamento. Esses transistores vêm demonstrando diversas vantagens em relação a outros na construção de sensores. Eles podem ser produzidos em substratos plásticos à temperatura ambiente, o que os torna flexíveis e de baixo custo. Os sensores produzidos a partir desses transistores são dispositivos ativos: vários parâmetros eletrônicos diferentes podem ser obtidos da sua caracterização elétrica. Eles também combinam as funções de chaveamento e sensoriamento, permitindo a obtenção de uma matriz de sensores de tamanho reduzido.

Muitas aplicações para esses sensores são apresentadas na literatura, incluindo sensores biológicos, químicos e sensores de umidade [4], [5], [6]. Porém são poucos os exemplos de sensores mecânicos conhecidos [7]. Entretanto, nos últimos anos, esse panorama tem mudado bastante.

Circuitos baseados em semicondutores orgânicos podem ser fabricados em substratos flexíveis, já que sua temperatura de processamento é menor do que a temperatura necessária para o silício amorfo. Recentemente os pesquisadores *Someya* e *Sakurai* [8], apresentaram uma matriz de sensores flexíveis, onde matrizes ativas de transistores orgânicos eram utilizadas para ler dados de elementos piezoresistivos, criando uma espécie de pele artificial baseada em OTFT's com certa sensibilidade a pressão. Assim uma matriz flexível barata e de grande área torna possível o advento de robôs com sensibilidade tátil.

Manuza et al [9] propôs um sensor flexível de pressão baseado em um OTFT composto de pentaceno (semicondutor orgânico), *Mylar*TM (substrato flexível e isolante da porta) e contatos de PEDOT:PSS no dreno e na fonte como mostrado na figura 1.1.

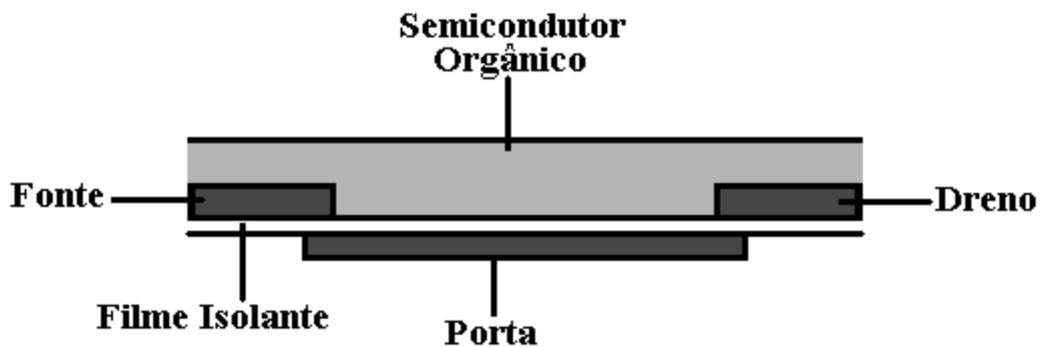


Figura 1.1 Esquema básico do dispositivo proposto por *Manuza et al* [9], o filme isolante é composto por um substrato flexível.

1.1 – JUSTIFICATIVA

Sabendo da necessidade da fabricação de sensores de pressão flexíveis, a proposta deste trabalho é a utilização de materiais de baixo custo e bem conhecidos por suas propriedades individuais. Com esses materiais foi desenvolvida uma mistura que pode ser utilizada na fabricação de sensores de pressão flexíveis baseados em transistores orgânicos de filme fino.

Como condutor orgânico foi utilizado o sistema poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), que é um sistema polimérico formado pelo polímero insolúvel em água PEDOT e o polímero solúvel em água PSS, gerando um sistema solúvel em água com alta condutividade, de baixo custo e de fácil manuseio. Essas propriedades do PEDOT:PSS o fazem um sistema condutor orgânico com diversas utilizações.

Foi utilizado o KDP (dihidrogenofosfato de potássio), um sal que possui diversas propriedades nas mais variadas áreas, sendo que para este trabalho sua propriedade piezoelétrica é a de interesse. A piezeletricidade do KDP já foi extensivamente estudada por diversos pesquisadores desde o início do século vinte. Outra propriedade que tornou o KDP interessante para este trabalho foi a sua grande solubilidade em água, pois o sistema PEDOT:PSS se encontra em meio aquoso.

Esses dois compostos foram misturados com um intuito de se obter uma mistura que pudesse ser utilizada em sensores de pressão baseados em compostos orgânicos, com a vantagem de poder ser aplicada diretamente sobre o substrato.

Com o auxílio das técnicas computacionais de mecânica molecular e dinâmica molecular foi possível estudar um pouco do comportamento dos componentes dessa

mistura em meio aquoso. Então foi observado que provavelmente o PEDOT:PSS e o KDP não sofreriam reação química.

Para a deposição da mistura, primeiramente de maneira manual e depois por meio de um *spincoater*, foi utilizado um substrato de poliéster. Após a deposição, foi realizada uma análise por difração de raios X das amostras contendo a mistura. Essa análise confirmou as suposições feitas pelas simulações computacionais, ou seja, não houve reação química entre o PEDOT:PSS e o KDP.

Dois métodos de reação a pressão distintos: o método indireto e o direto foram utilizados para testar as amostras depositadas manualmente. Nesses ensaios as variações de corrente e resistência foram medidas com base na pressão aplicada.

Já as amostras depositadas por meio do *spincoater* foram submetidas a um ensaio de reação à pressão do tipo impulsivo baseado no método direto com a metodologia desenvolvida em conjunto com o professor Humber Furlan da Faculdade de Tecnologia da Universidade de São Paulo (FATEC - USP).

1.2 – OBJETIVOS

A proposta desse estudo é centrada na investigação das propriedades da mistura PEDOT:PSS + KDP para servir de matriz na construção de dispositivos sensores de pressão.

Para isso foi feito o uso de técnicas de caracterização elétrica, monitoramento da resposta à pressão e uma simulação computacional do comportamento dos componentes dessa mistura em meio aquoso.

1.2 – ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é constituído deste capítulo introdutório, fundamentação teórica, metodologia, resultados experimentais, conclusões, uma seção com as referências bibliográficas citadas no trabalho e os apêndices com gráficos não apresentados no capítulo de resultados experimentais.

No capítulo de fundamentação teórica onde, com base em uma revisão bibliográfica direcionada, são apresentados os seguintes tópicos: uma introdução do que é eletrônica orgânica; uma apresentação do que são sensores e suas principais características,

compostas por sub-tópicos que demonstram o que são sensores de pressão, sensores piezoresistivos e piezoelétricos; as características principais do KDP; uma revisão sobre polímeros condutores seguida das principais características do PEDOT:PSS; finalizando com as principais noções do método computacional utilizado para a simulação do comportamento da mistura em meio aquoso.

Em seguida é apresentado um capítulo que aborda detalhadamente a metodologia utilizada nos trabalhos experimentais desta dissertação, que englobam a preparação das amostras, os ensaios realizados e a descrição dos materiais e instrumentos utilizados.

O capítulo destinado à apresentação dos resultados obtidos engloba ainda a discussão e análise dos mesmos. Ele está separado por tópicos referentes a cada técnica utilizada na caracterização das amostras.

O último capítulo apresenta as conclusões do trabalho recomendando ações para estudos futuros. Os apêndices trazem gráficos e figuras relevantes deste trabalho que não se adequaram ao corpo do texto.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – ELETRÔNICA ORGÂNICA

Compostos orgânicos diferem dos compostos inorgânicos covalentes, como o óxido silício, na medida em que são constituídos por moléculas mais ou menos complexas formadas em grande parte por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, interagindo entre si por forças fracas do tipo *van der Waals*.

O que primeiramente se espera de um material orgânico é que seja um isolante. Porém, após o avanço nos estudos sobre a natureza dos materiais inorgânicos condutores, foi possível aplicar as teorias desenvolvidas na proposição de materiais orgânicos com essas propriedades condutoras aliadas às interessantes propriedades inerentes de algumas moléculas orgânicas. Atualmente uma grande quantidade de materiais orgânicos condutores é conhecida; a maioria deles é constituída por moléculas orgânicas que sofrem ionização ou outro tipo de relação de balanceamento de carga, com outros íons. O mecanismo de condução de moléculas orgânicas, em especial dos polímeros condutores, será discutido mais a frente neste capítulo. A figura 2.1 representa alguns materiais orgânicos condutores conhecidos

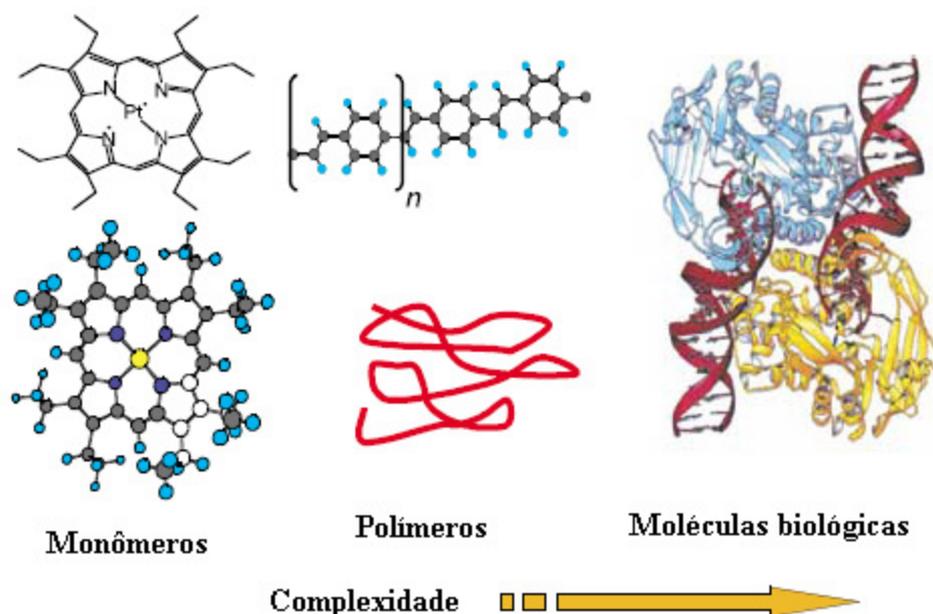


Figura 2.1 Materiais condutores orgânicos em ordem de complexidade adaptada de *Forrest* [10].

O grande interesse dos materiais orgânicos na fabricação de dispositivos eletrônicos é nas aplicações bidimensionais (filmes) e unidimensionais (cadeias individuais). Alguns polímeros condutores podem ser tratados de forma a produzirem filmes finos, que podem ser utilizados como camada ativa na fabricação de diversos componentes eletrônicos como diodos de barreira *Schottky* e transistores de efeito de campo do tipo MISFET (transistor de efeito de campo metal isolante semiconductor) [11].

Vários dispositivos baseados em eletrônica orgânica já estão disponíveis no mercado. Os dispositivos mais avançados de eletrônica orgânica já em produção comercial são *displays* coloridos de alta eficiência baseados em diodos orgânicos emissores de luz (OLED's) [12] utilizados em celulares e monitores (figura 2.2)



Figura 2.2 *Display* de OLED fabricado pela empresa japonesa *Sony*. Adaptado de *Forrest* [10].

2.2 – SENSORES

A indústria eletrônica vem desenvolvendo dispositivos com enormes capacidades de processamento de informações (microprocessadores) que em conjunto com o custo decrescente e tamanho reduzido de muitos destes, tornam possíveis dispositivos de baixo custo para controle de variáveis externas como poluição, dispositivos de ajuste e otimização de desempenho. Esses microprocessadores necessitam de sinais elétricos para receber instruções e informações. Atualmente os sensores realizam este papel, o que os tornam essenciais em uma grande variedade de produtos.

2.2.1 – Características dos Sensores.

Genericamente, um sensor é um dispositivo que sente um fenômeno físico e com o auxílio de outro dispositivo o converte em um sinal elétrico, sendo então, uma parte da interface entre o meio físico e os dispositivos eletrônicos (figura 2.3). O caminho inverso é feito pelos atuadores, que transformam um sinal elétrico em uma perturbação física, por exemplo, “músculos artificiais” [13].

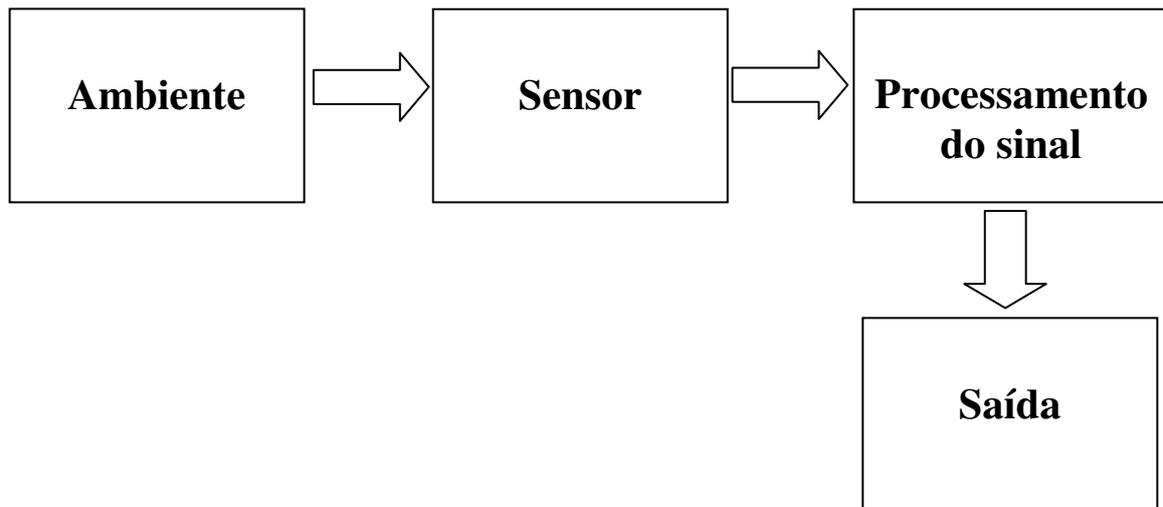


Figura 2.3 Diagrama básico do funcionamento de um sensor

Como a saída de um sensor é um sinal elétrico eles podem ser caracterizados da mesma maneira que um dispositivo eletrônico.

2.2.2 – Sensores de Pressão

Sensores de pressão sentem uma tensão mecânica que depois pode ser convertida, por meio de outros dispositivos, em um sinal elétrico. Eles podem ser utilizados para medir pressão, força e fluxo de ar. Essas medidas são usadas para controlar diversos tipos de parâmetros como, por exemplo, fluxo e emissão de gases em escapamentos e monitoramento de pressão arterial e intracraniana. Os sensores de pressão atuais conferem um alto grau de reprodutibilidade, baixa histerese e alta estabilidade. Os sensores de pressão mais utilizados são o piezoresistivo e o piezoelétrico, sendo que desses, os mais comumente encontrados são os sensores piezoresistivos [13].

2.2.1.1 – Sensores piezoresistivos

A piezoresistividade é uma propriedade dos materiais que caracteriza a dependência da resistividade elétrica com a deformação mecânica. Esta propriedade tem como causas, entre outras, a variação da mobilidade na rede cristalina deformada [13] e da densidade de cargas livres nos materiais, sendo esta última devida, em particular, à dependência da amplitude da banda proibida com o esforço mecânico. Apesar da piezoresistividade ser uma propriedade comum a todos os materiais, ela é mais acentuada nos semicondutores como o silício e o germânio, em cujo caso o coeficiente de variação da resistência elétrica é negativo [14]. As piezoresistências são utilizadas na construção de microfones, acelerômetros, sensores de força e de pressão, como é o caso dos *airbags* dos automóveis e dos sensores de fluxo em condutores de líquidos ou gases.

Sensores de pressão piezoresistivos são compostos por um *chip* de silício, um fino diafragma que pode ser retangular ou circular e quatro piezoresistores, que podem estar no corpo do diafragma ou, e em alguns casos, fixados na superfície do silício. Um exemplo de sensor piezoresistivo retangular de silício é apresentado na figura 2.4. [13]

A piezoresistência de um semicondutor é dada pela mudança da resistência causada pela deformação resultante da aplicação de uma tensão mecânica no diafragma. Essa pressão faz com que o diafragma seja flexionado e o trabalho realizado induz nele e nos piezoresistores uma perturbação. [13]

Devido à compatibilidade tecnológica com a eletrônica do silício, esses sensores de pressão são passíveis de integração conjunta com os circuitos eletrônicos de revelação e processamento de sinal, permitindo, assim, realizar numa única pastilha sistemas complexos que incluem as funções de sensoriamento, revelação e de processamento.

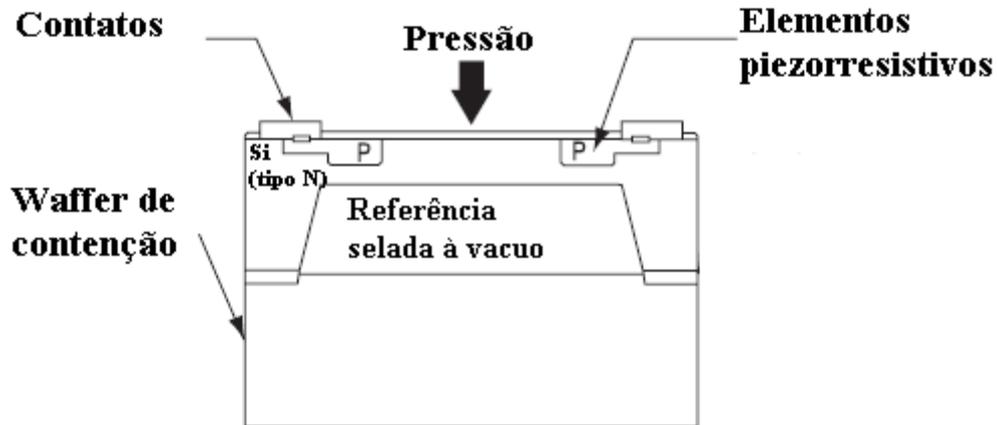


Figura 2.4 Exemplo de sensor de pressão piezoresistivo retangular. Secção transversal de um sensor do tipo pressão absoluta com câmara de referência selada hermeticamente [13].

2.2.1.2 – Sensores piezoelétricos

O Efeito Piezoelétrico foi descoberto pelos irmãos *Jacques e Pierre Currie* em 1880, onde observaram que alguns materiais cristalinos apresentavam polarização elétrica ao serem submetidos a cargas elétricas em algumas direções cristalinas. Os primeiros sensores piezoelétricos foram apresentados na década de 1920, porém apenas na década de 1950 os sensores desse tipo foram disponibilizados comercialmente [15]. Ao longo do tempo foram observados dois tipos de efeitos piezoelétricos, o efeito piezoelétrico direto, que é a conversão de energia mecânica em energia elétrica e o efeito piezoelétrico inverso, que se dá na conversão de energia elétrica em energia mecânica.

Microscopicamente, a piezeletricidade resulta de uma distribuição não uniforme de cargas nas células unitárias de um cristal, que ao sofrer deformação mecânica, as cargas positivas e negativas se espalham de maneira desigual. Assim o cristal permanece eletricamente neutro, porém polarizado, devido ao espalhamento desigual das cargas [15].

Ao desconsiderar a simetria do material, o efeito piezoelétrico pode ser descrito pelas seguintes equações (2.1 para o efeito piezoelétrico direto e 2.2 para o efeito piezoelétrico inverso):

$$D = \epsilon E + dT \quad (2.1)$$

$$S = sT + d E \quad (2.2)$$

em que D é o vetor deslocamento elétrico, T a tensão mecânica aplicada, E o campo elétrico, S a deformação, ε a permissividade dielétrica do meio, s o coeficiente elástico do material e d seu coeficiente piezoelétrico.

É importante notar que o efeito piezoelétrico representa uma dependência linear da deformação com o campo elétrico aplicado. Portanto, se o sentido do campo elétrico é invertido, o sentido da deformação também o será.

Alguns parâmetros importantes dos materiais piezoelétricos são: a orientação do corte (para cristais), as constantes dielétricas, o fator de acoplamento eletromecânico k , a constante piezoelétrica d , a constante de frequência N , a velocidade do som no meio piezoelétrico v , o fator de qualidade mecânico Q_m (para o modo de vibração que será utilizado), a densidade ρ , a impedância acústica $Z (= \rho v)$ e o coeficiente de temperatura CT (que caracteriza a variação de uma dessas propriedades com a temperatura).

Buscando intensificar algumas dessas propriedades, para aperfeiçoar o desempenho do material piezoelétrico numa determinada aplicação, tem-se buscado ainda preparar materiais piezoelétricos na forma de filmes finos (para aplicações com ondas de superfície ou microatuadores) ou na forma de compósitos (em aplicações em que se busca casar impedância acústica a outro meio ou amplificar a deformação gerada pelo elemento piezoelétrico, por exemplo).

Sensores piezoelétricos são sistemas ativos, com alta impedância de saída, e que para aquisição de dados e análise dos sinais a saída deve ser convertida para tensão por um eletrômetro ou um amplificador de carga. Hoje sensores de pressão piezoelétricos são preferidos em algumas aplicações por possuírem algumas vantagens, tais como: alta faixa de medição, alta frequência natural, alta linearidade entre o sinal de saída e a carga aplicada, alta reprodutibilidade e estabilidade quando utilizado monocristais e temperatura de operação independente de campos elétricos ou magnéticos [15].

Um exemplo simples de sensor piezoelétrico está apresentado na figura 2.5 onde um diafragma faz contato com o material piezoelétrico. Quando uma pressão é aplicada, o material piezoelétrico se deforma, gerando uma tensão elétrica que se manifesta na sua saída, e essa tensão é proporcional à pressão feita sobre o material.

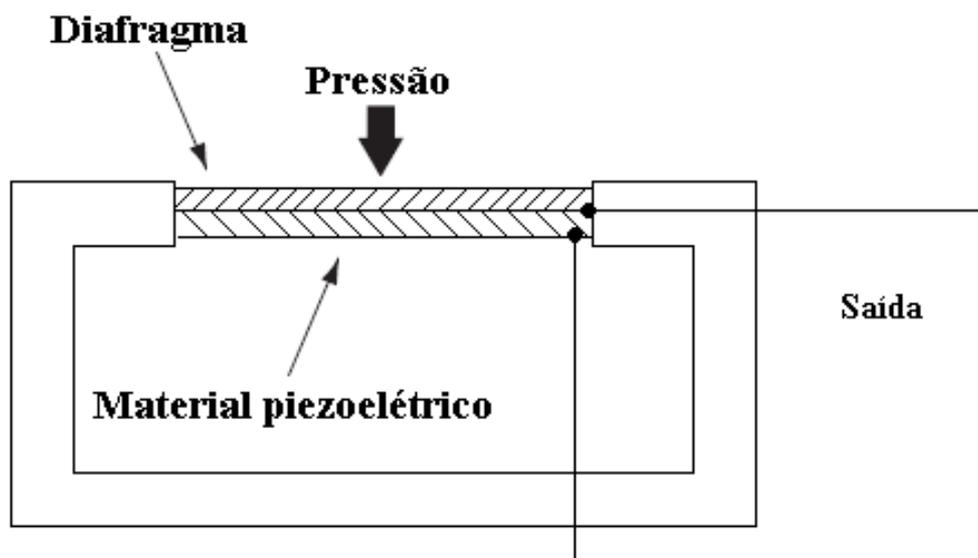


Figura 2.5 Exemplo de sensor de pressão piezoelétrico que funciona como descrito no texto [16].

2.3 – DIHIDROGENOFOSFATO DE POTÁSSIO (KDP)

O dihidrogenofosfato de potássio (KDP), um sal de fórmula mínima KH_2PO_4 , de coeficiente de solubilidade igual a 22g/100g de H_2O [17] é utilizado como fungicida, aditivo alimentar em isotônicos, fonte alimentar de fósforo e potássio, agente tamponante em misturas fertilizantes [18], além de aplicações nas áreas de eletrônica e física por conta de suas interessantes propriedades ópticas e piezoelétricas.

Cristais de KDP são componentes-chave em eletrônica quântica, amplamente utilizados no controle e modulação da frequência de radiação laser em dispositivos optoeletrônicos [19]. O KDP, abaixo de seu ponto de *Curie* -151°C (122K) [20] é um exemplo de cristal ferroelétrico com ligações de hidrogênio, uma família de cristais ferroelétricos que foi extensamente estudada no passado [21]. Os grupos fosfato (PO_4^{3-}) são ligados entre si por ligações de hidrogênio e, aparentemente, a ferroeletricidade aparece conectada ao comportamento dos prótons nessas ligações como determinado por Bacon [22].

Abaixo do seu ponto de *Curie*, o cristal de KDP apresenta simetria ortorrômbica. As dimensões de sua célula unitária são $a=10,53 \text{ \AA}$ $b=10,44 \text{ \AA}$ e $c=6,90 \text{ \AA}$ [23]. Acima de 122K, este cristal se encontra na fase paraelétrica tendo simetria tetragonal. As dimensões

de sua célula unitária a 299K são $a=b=7,434 \text{ \AA}$ e $c=6,945 \text{ \AA}$ [24].

O KDP, em temperatura ambiente, cristaliza na forma tetragonal escalenoedro mostrado na figura 2.6. O eixo Z, de simetria tetra-degenerada toma a direção mais longa do cristal, os eixos X e Y, de simetria bi-degenerada estão em direções perpendiculares às faces do prisma. Como as propriedades do cristal cortam perpendicularmente essas duas superfícies, é apenas uma questão de convenção definir os eixos X e Y. Os eixos diagonais P_1 e P_2 podem ser identificados por testes piezoelétricos, sendo que P_1 foi definido como o eixo que responde com cargas positivas a uma tensão mecânica ao longo da parte positiva do eixo Z [25].

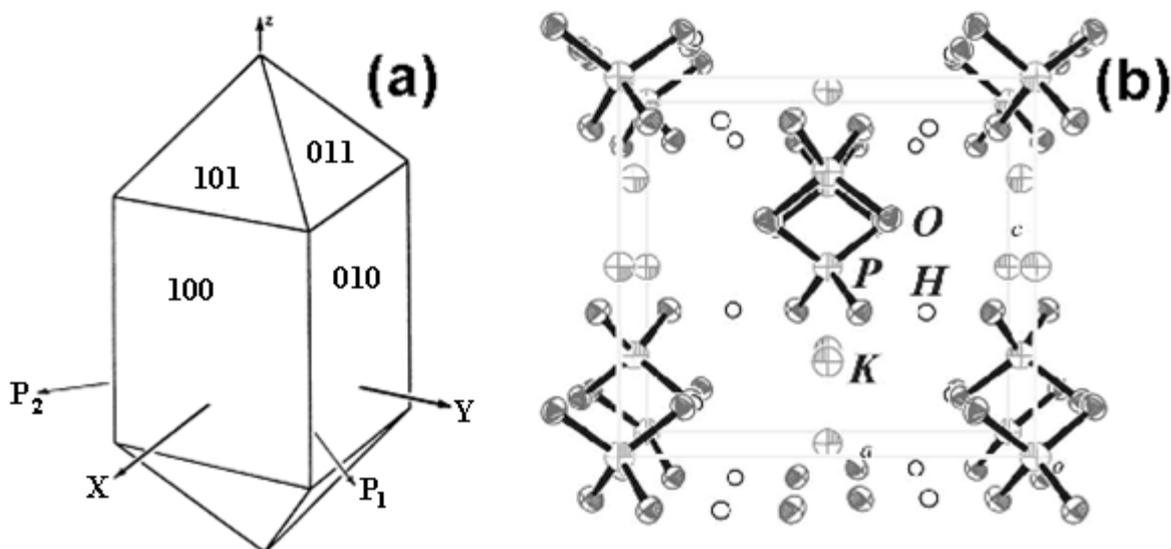


Figura 2.6 (a) Simetria do cristal de KDP; (b) face 010 do cristal de KDP, mostrando a conformação do sal centro da célula^[26].

Para um cristal com esta simetria foi determinado por *Voigt* [27] que existem duas constantes piezoelétricas, $d_{14} = d_{25}$ e d_{36} , sendo que a mais representativa delas é a d_{36} , e duas constantes dielétricas $K_x = K_y$ e K_z . As constantes piezoelétricas do KDP foram medidas por *W. L. Bond* em 1937 [25]. Ele utilizou um experimento estático no qual comparou a constante do quartzo com a do KDP, porém os resultados obtidos foram um pouco abaixo dos valores obtidos por *Mason* [25] utilizando experimentos dinâmicos. Abaixo estão representados alguns valores da constante piezoelétrica d_{36} para o KDP em diferentes temperaturas (tabela 2.1).

Tabela 2.1 Variação da constante d_{36} com a temperatura. Adaptada de *Mason* [25].

Temperatura em °C	Constante $d_{36} \times 10^8$
100	50,4
80	54
60	59
40	63,2
20	69,6
0	76,2
-20	85,9
-40	98,6
-60	119,0
-80	153,0
-100	202
-120	334
-140	875

Percebe-se que com a aproximação da temperatura de medição ao ponto de *Curie* a constante piezoelétrica aumenta fortemente. Neste trabalho a faixa de temperatura utilizada é na faixa de aproximadamente 20°C, pois o objetivo é observar o comportamento do sistema estudado em condições normais de operação.

2.4 – POLÍMEROS CONDUTORES

O termo polímero é usado para designar macromoléculas formadas pela repetição de unidades chamadas de monômeros, alguns polímeros ocorrem naturalmente, outros são sintetizadas. Os polímeros sintéticos tiveram seu grande desenvolvimento no início do século 20, cuja grande maioria eram materiais isolantes. Porém, na década de 50 surgiram os primeiros polímeros condutores extrínsecos, que eram polímeros isolantes incorporados com materiais portadores de carga elétrica. Na década de 70 a equipe de *Hideki Shirakawa* [28] do Instituto de Tecnologia de Tóquio produziu um filme de poliacetileno ($[CH]_n$) de coloração prateada e que conduzia corrente. Oito anos mais tarde, com o auxílio de outros pesquisadores, *Shirakawa* produziu outro filme condutor de poliacetileno de coloração dourada e maior condutividade a partir da dopagem com iodo [28]. Após essas primeiras descobertas, vários polímeros condutores foram desenvolvidos.

Os polímeros condutores também são chamados de metais sintéticos por possuírem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes aos metais e semicondutores (figura 2.7). Eles possuem, em suas cadeias, ligações duplas conjugadas. Os elétrons dessas insaturações são os chamados elétrons do tipo π e podem ser mais facilmente retirados da estrutura da cadeia. Essa retirada produz radicais que podem facilmente se movimentar pela estrutura por conta da conjugação das ligações. A introdução de doadores ou receptores de carga no sistema polimérico é o bastante para iniciar uma reação de oxidação ou redução na cadeia formando radicais e assim transformando um sistema inicialmente isolante em um sistema condutor ou semicondutor.

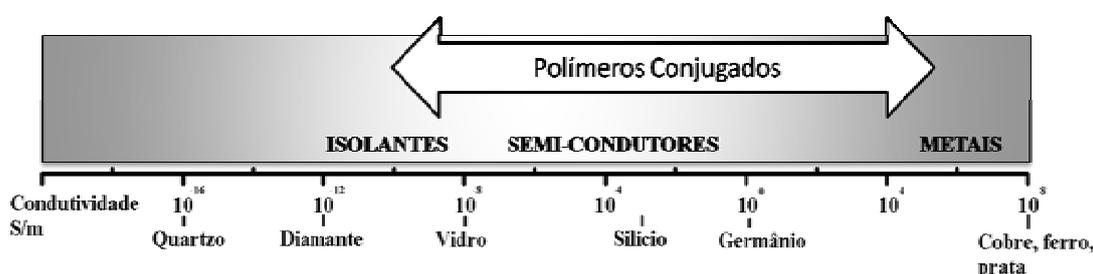


Figura 2.7 Escala de condutividade dos polímeros conjugados.

Um sólido polimérico é composto por conjuntos de cadeias moleculares longas caracterizadas por ligações intramoleculares fortes e ligações intermoleculares mais fracas. Assim, um polímero pode ser considerado uma montagem de cadeias individuais. Cada cadeia pode conter um número muito grande, cerca de 10^5 ou mais, de sub unidades ligadas entre si, denominadas monômeros e cada uma dessas pode ser vista como uma molécula separada. Assim seus estados eletrônicos podem ser representados por seus orbitais moleculares. Ao se descrever os estados eletrônicos dos polímeros, os orbitais moleculares degenerados que se sobrepõem de uma maneira periódica aumentam sua degenerescência pela formação de bandas de estados eletrônicos estendidos. Então, orbitais moleculares ligantes e antiligantes levam a bandas de valência e bandas de condução, respectivamente. Nesse sentido os polímeros podem ser vistos como semicondutores orgânicos e os conceitos de banda de energia podem ser usados para caracterizar seus estados eletrônicos.

Em um polímero, assim como em cristais, a interação inter-monômeros leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia (HOMO) constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa

energia (LUMO) constituem a banda de condução (BC). A banda de valência e a banda de condução estão separadas por uma faixa de energia proibida chamada de *bandgap*. A largura dessa faixa determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. No caso dos polímeros condutores a adição ou remoção de elétrons forma, analogamente aos metais, bandas semi-preenchidas. A condutividade está associada aos portadores de carga de *spin* igual a zero, e não a elétrons deslocalizados.

O processo de ionização resulta na criação de uma lacuna no topo da banda de valência. Porém, nesse processo, nenhuma relaxação geométrica (distorção do retículo) ocorre na cadeia polimérica. A carga positiva gerada permanece deslocalizada sobre toda ela, a presença do nível desocupado no topo da banda de valência confere um caráter metálico ao processo. Tomando os polímeros condutores como sólidos *quasi*-unidimensionais, é possível levar em conta o teorema de *Peierls* [29], e considerar que é energeticamente favorável manter a carga localizada sobre a cadeia e criar um defeito local do retículo, ou seja, uma relaxação, e com ela aparecem estados eletrônicos dentro do *bandgap* [30].

A formação de um radical de carga positiva, um *polaron* positivo, pode ser interpretada como uma redistribuição dos elétrons π . Essa redistribuição polariza localmente a cadeia e produz uma modificação localizada na distribuição espacial dos átomos. Em termos químicos, um *polaron* consiste em um íon radical com carga unitária e $spin = 1/2$, associado a uma distorção do retículo e à presença e estados localizados no *bandgap* [31].

Na formação do *polaron*, o nível eletrônico parcialmente ocupado está localizado no *bandgap*, assim nem a BV e a BC se alteram, não havendo o aparecimento do caráter metálico.

Quando ocorre a remoção de um segundo elétron do sistema, pode acontecer de este elétron ser removido de uma área qualquer da cadeia formando um novo *polaron*, ou então dele ser removido do estado *polaron* já existente. Nesse caso ocorrerá a formação de um *bipolaron*, ou seja, um par de cargas iguais representado por um dicátion com $spin$ igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo. Como o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulombiana entre as cargas de mesmo sinal, a formação desse *bipolaron* é favorecida. Analogamente, o mesmo pode acontecer com a adição de um elétron nesses estados formando *polarons* e *bipolarons* negativos, onde ao invés de retirados, os elétrons são

adicionados ao sistema. A figura 2.8 é uma representação esquemática dos *polarons* [32].

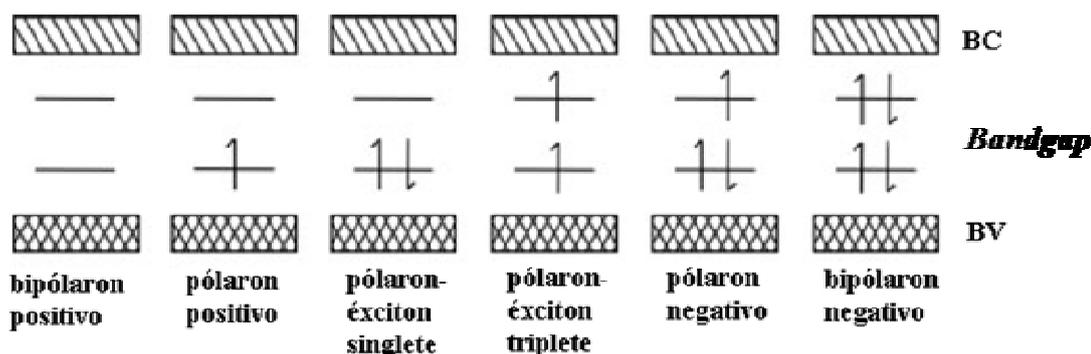


Figura 2.8 Representação dos tipos de *polarons* ocupando os estados degenerados entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC) [32].

Assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser adicionados de portadores de carga para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou lacunas localizados no interior de bandas e sim defeitos carregados, os *polarons* e *bipolarons*, localizados ao longo da cadeia polimérica. Essa particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte no interior da cadeia do polímero. Na maioria dos polímeros condutores, como o politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia em que os elétrons são retirados durante a oxidação e há inserção de contra-íons (dopantes) para balancear a carga.

2.4.1 – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS)

Desde a descoberta de *Shirakawa*, o campo dos polímeros condutores tem atraído o interesse de cientistas e grandes empresas. Com isso a obtenção desse tipo de material tem se tornado mais acessível.

Os polímeros condutores baseados em politiofenos, polipirróis, polianilinas, entre outros, têm atraído muita atenção da comunidade científica [33]. Os politiofenos e os polipirróis têm se mostrado as alternativas mais ecologicamente corretas, porém com o inconveniente de serem insolúveis em água. A fim de contornar este problema, a produção de derivados a partir da inserção de grupos substituintes tensoativos nas cadeias principais vem possibilitando que o produto final seja solúvel em água.

Na segunda metade da década de 1980, cientistas da *Bayern AG* [34] (Alemanha),

desenvolveram um novo derivado de politiofeno, com características muito interessantes. O polímero sintetizado foi o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), cuja cadeia principal está apresentada na figura 2.9.

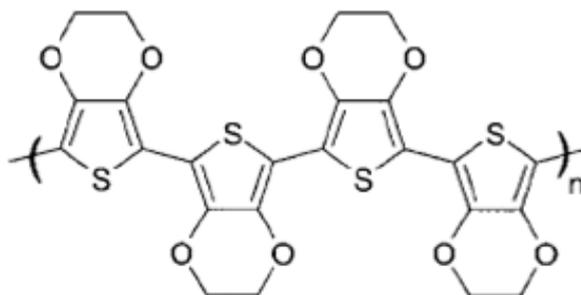


Figura 2.9 Cadeia principal do PEDOT [35].

Este polímero mostrou uma gama de propriedades interessantes como alta condutividade (300 S/cm) [34], produção de filmes finos de baixa turbidez em sua forma oxidada (que também se mostrou extremamente estável). Contudo ele não era solúvel em meio aquoso.

Esta questão foi resolvida com a adição de um polieletrólito solúvel em água, o poli(estireno sulfonato) (PSS), como um dopante balanceador de cargas durante a polimerização. Esta combinação de PEDOT:PSS (figura 2.10) resultou em um sistema polieletrólítico solúvel, com boas propriedades para a formação de filmes, alta condutividade de 10 S/cm [36], grande estabilidade e outras propriedades. Batizado de *Baytron P*, esse sistema polimérico trouxe vários grupos de pesquisadores para a área de pesquisa do PEDOT, resultando em diversas patentes, publicações e novas utilidades para o sistema.

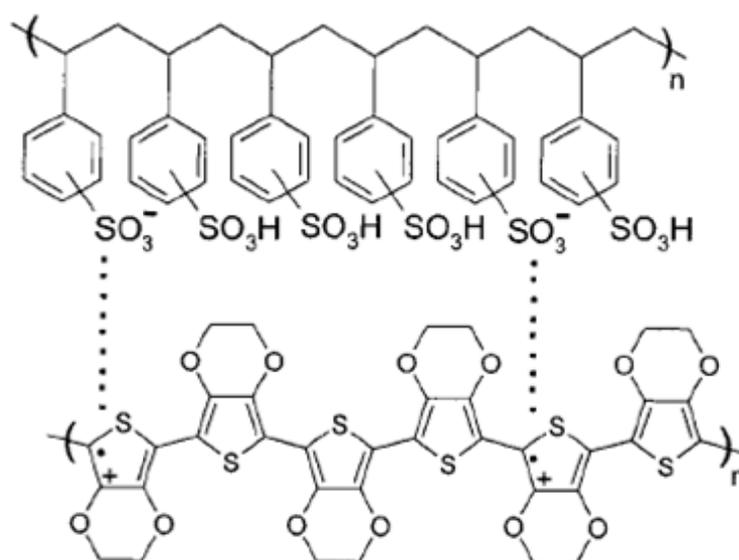


Figura 2.10 Interações entre PEDOT (polímero de baixo) e PSS (polímero de cima) [37].

2.5 – MODELAGEM MOLECULAR

O uso de métodos computacionais para a solução de problemas estruturais referentes aos materiais biológicos, medicamentos e materiais de engenharia, teve grande impulso nos últimos anos com o aperfeiçoamento de campos de força mecânico moleculares. Estes representam uma interface entre os conhecimentos científicos desenvolvidos pela matemática, física, química e biologia, constituindo uma área em grande expansão na Ciência [38].

O estudo de sistemas moleculares objetiva a previsão e descrição da estrutura e estabilidade de sistemas, seus diferentes estados energéticos e seus processos reativos internos. O primeiro ponto envolve a previsão do estado do sistema em seu nível de mais baixa energia; o segundo a previsão da energia livre relativa de diferentes estados e o terceiro à previsão do processo dinâmico de diferentes estados [39].

Dois problemas básicos apresentados durante a simulação de sistemas moleculares são o tamanho do espaço configuracional, que é definido pela quantidade de graus de liberdade que esse sistema possui e a precisão do campo de força mecânico molecular utilizado nessa modelagem.

O tamanho do espaço influencia, pois um sistema muito grande possui muitos graus de liberdade disponíveis, o que torna o cálculo demorado e muitas vezes além da

capacidade computacional disponível. Então o ideal é calcular somente os graus de liberdade dos quais dependem a propriedade desejada. Assim é recomendado que se mantenha o sistema no menor tamanho possível, mas não sacrifique a amostragem dos graus de liberdade necessários para uma análise bem feita.

O campo de força mecânico molecular escolhido influencia diretamente na precisão dos resultados obtidos nas simulações. Cada campo de força possui limitações oriundas das aproximações físicas dos quais foram baseados. Assim para se escolher um campo de força deve-se levar em conta o tipo de sistema que se deseja simular, suas propriedades e a precisão desejada.

Os campos de força mecânico-moleculares são expressões baseadas na mecânica clássica onde a energia potencial de um sistema é calculada pelo somatório de diversas energias (equação 2.3):

$$E_{\text{pot}} = \Sigma (E_b + E_{\theta} + E_{\phi} + E_{nb}) \quad (2.3)$$

em que ΣE_b , é a energia total de deformação de ligação, ΣE_{θ} é a energia total de deformação do ângulo de valência, ΣE_{ϕ} a energia total de deformação do diedro e ΣE_{nb} a energia total das interações não ligadas (forças eletrostáticas e de *van der Waals*). Para cada tipo de campo de força, diversas aproximações são utilizadas para os cálculos desses termos de energia, como valores empíricos e valores calculados por cálculos quânticos do tipo *ab-initio*. Essas aproximações facilitam a adaptação dos campos de força para diversos tipos de materiais diferentes [40].

Uma vez que o modelo e o campo de forças foram determinados, define-se um método de busca no hiper espaço de energia potencial para configurações de baixa energia. Neste trabalho o método utilizado foi o de simulação por dinâmica molecular.

A dinâmica molecular segue a relação newtoniana de força e é usada para o estudo de grandes sistemas moleculares, de modo a obter a liberação de sua estrutura e mesmo, a flexibilização (alta temperatura), ou então, reduzir sua flexibilidade (baixa temperatura). A dinâmica permite não só ultrapassar barreiras de energia potencial assim como observar o comportamento de uma molécula em relação à outra, de uma macromolécula em relação a outras moléculas e ainda, verificar o sistema na presença de solventes. Nela é gerada uma trajetória que é definida por configurações observadas em um determinado espaço de tempo. Ela requer cálculos do gradiente da energia potencial (encontrada por mecânica molecular) e das coordenadas atômicas da molécula em pequenos intervalos de tempo.

3 - METODOLOGIA

3.1 – MATERIAIS

Nesta pesquisa foram utilizados substratos flexíveis, que consistiam em folhas de poliéster leitoso adquiridas no comércio local.

Os reagentes utilizados nesta pesquisa não precisaram de preparação anterior. O polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) foi adquirido junto à *Bayer-AG*, com o nome de *Baytron™ P*. O PEDOT:PSS é apresentado na forma de uma solução aquosa macroscopicamente homogênea, de coloração azul escura e baixa periculosidade/toxicidade e fácil manipulação.

O dihidrogenofosfato de potássio (KDP) foi utilizado na forma de pó, sem a presença de impurezas macroscópicas. O tamanho e regularidade dos cristais não foram levados em conta uma vez que o KDP seria diluído na solução aquosa de PEDOT:PSS.

Como já citado no capítulo introdutório, a escolha do substrato flexível de poliéster se deu pela facilidade de manipulação e baixo custo, os outros materiais foram escolhidos por possuírem características como alta solubilidade em água, e alta condutividade facilitando o manuseio e a fabricação dos dispositivos. O uso de compostos solúveis em água também é interessante, pois evita o uso de solventes perigosos e de custos elevados.

3.2 – MODELAGEM MOLECULAR

Os modelos iniciais das cadeias poliméricas de PEDOT e PSS foram construídos, utilizando como base em fragmentos estruturais apresentadas na base de dados do programa *Materials Studio™* [41], rodando em um sistema operacional do *Windows XP Professional*. Cada cadeia foi construída com 20 monômeros de modo a manter o sistema molecular relativamente pequeno, mas com um tamanho suficiente para que fosse possível observar sua evolução conformacional e as múltiplas fases que conduziram à sua progressiva estabilização. O comportamento de monômeros e oligômeros foi estudado individualmente antes de se constituir o sistema de cadeias e/ou moléculas múltiplas, de forma que se pudesse a dar parâmetro aos comprimentos das cadeias oligoméricas e as condições necessárias para se efetuar as trajetórias dinâmicas dos sistemas desejados.

Todos os sistemas foram estudados a vácuo e em seguida colocados separadamente

e em conjunto em meio aquoso, a fim de observar a interação de cada uma das moléculas principais com a água. Para cada uma destas etapas procedeu-se o cálculo da otimização de energia do sistema, de modo a se trabalhar com estruturas inicialmente em equilíbrio. Os processos de minimização de energia foram conduzidos por mecânica molecular utilizando o campo de força *Polymer Consistent Force Field* (PCFF) [42] e os algoritmos matemáticos *Steepest Descent* e *Conjugate Gradient*.

Após a estabilização de cada sistema e análise, estes foram submetidos à dinâmica molecular, durante um tempo de 1ns e temperatura de 300K. Os sistemas moleculares encontravam-se confinados em uma cela e os estudos foram conduzidos em PBC (*Periodic Boundary Conditions*). As flutuações foram conservadas em arquivo à parte, em intervalos periódicos de 50ps, para que as trajetórias pudessem ser analisadas.

Tendo a compreensão do comportamento e efeitos obtidos pela junção dos dois oligômeros (PEDOT e PSS), sob vácuo e em meio aquoso, o estudo foi reiniciado através da inclusão do KDP ao sistema molecular, completando os componentes da mistura de nosso interesse. O KDP incluído já se encontrava otimizado por mecânica molecular e por cálculos quânticos semi-empíricos, através do programa AM1, implementado no programa VAMP, por precisarmos comparar a distribuição parcial de cargas para esta molécula através dos dois métodos. As cargas utilizadas foram obtidas por AM1 enquanto que, para as cadeias oligoméricas, foram mantidas as cargas do campo de forças PCFF. Com o sistema molecular completo foram observadas as interações dos componentes da mistura entre si e com o meio (água).

3.3 – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS – FILMES DE PEDOT:PSS + KDP

Para preparar as amostras, foi escolhido um gradiente de pesos de KDP com uma variação pequena, a fim de observar a influência da quantidade deste sal na resposta à pressão do dispositivo pretendido. Assim o KDP foi pesado em porções entre 10 e 150mg com uma variação de 10mg entre cada uma delas e cada porção do sal foi dissolvida em exatamente 5ml de PEDOT:PSS. Cada mistura foi colocada para agitar durante 30 minutos com o intuito de obter-se uma melhor dissolução do KDP na solução de PEDOT:PSS.

Inicialmente as amostras foram produzidas manualmente. Foram preparadas amostras com massas de KDP variando entre 10 e 50mg. Para haver um controle da espessura média dessas amostras, quantidades diferentes das misturas de PEDOT:PSS +

KDP foram pintadas em pedaços de poliéster com área determinada em 1cm². As quantidades escolhidas foram 0,5; 1,0 e 1,5ml, em triplicata. Assim foram obtidas amostras com espessuras médias diferentes para cada uma delas. Essas amostras passaram por ensaios elétricos mais simples, utilizando um multímetro para verificar se havia mudança de características com aplicação de pressão, ensaios de corrente *versus* tensão e um ensaio de pressão feito no Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) em São Paulo.

Após a confirmação de que as amostras reagem à pressão mecânica aplicada, outras amostras foram preparadas na forma de filme fino utilizando um *spincoater* (*Laurel* modelo *WS-400B-6NPP/LITE*) do Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados da UnB (LDCI) (figura 3.1). A fabricação dos filmes foi feita em condições ambientes de temperatura, umidade e pressão.



Figura 3.1 *Spincoater Laurel* modelo *WS-400B-6NPP/LITE*, (a) visão frontal do aparelho e painel de controle; (b) visão superior do compartimento porta amostras.

Meio mililitro de cada solução PEDOT:PSS + KDP já homogeneizada foi retirado com o auxílio de uma micropipeta e depositado no substrato de poliéster. Em seguida, este sistema foi submetido a um programa de rotação de 10 segundos a 500rpm e 25 segundos a 1000rpm. Estas condições foram escolhidas após vários testes e observações, pois com elas

observou-se a melhor uniformidade e espalhamento, além do menor desperdício de material. Utilizando esses padrões foram preparadas três amostras para cada mistura de PEDOT:PSS + KDP.

Os filmes obtidos foram secados à temperatura ambiente e suas espessuras medidas utilizando a sonda não-metálica de um medidor de espessura da marca *Instrutherm* modelo *240 ME layer meter*. Para isso, foram feitas médias de 5 medições obtidas em locais diferentes de cada amostra, tomando o cuidado de sempre fazer as medidas em locais análogos em todas as amostras.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS

A caracterização elétrica dos filmes de PEDOT:PSS + KDP foi efetuada com base nas suas curvas características corrente *versus* tensão ($I \times V$), adquiridas em um Sistema Programável de Caracterização de Semicondutores *Keithley 2400* (figura 3.2) pertencente ao LDCI. Os experimentos foram realizados em uma sala iluminada, sob temperatura e pressão atmosférica ambientes. A tensão utilizada variou entre 0 e 10 Volts.

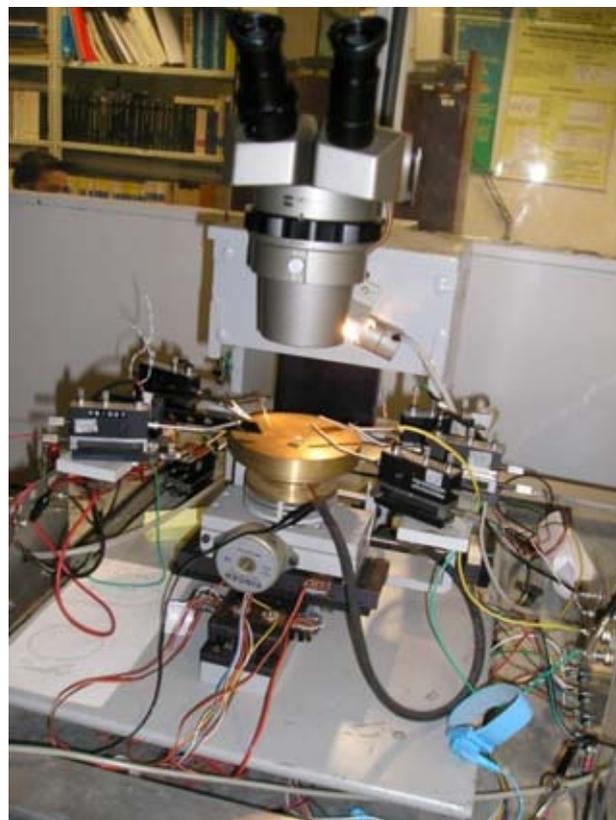


Figura 3.2 Sistema de Caracterização de Semicondutores Keithley 2400.

3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Generalizando, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino advêm da sua estrutura cristalina. A técnica mais comum para a determinação destas estruturas é a difração de raios X. Esta é fundamental no estudo da matéria condensada por permitir a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais, etc.). O fenômeno de difração de raios X resulta da organização espacial periódica dos cristais, onde as distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda da radiação X.

A relação entre o ângulo de difração, o comprimento de onda da radiação X (λ) e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} são dadas pela lei de *Bragg*:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

em que n é a ordem da interferência. As distâncias interplanares, calculadas pela expressão anterior, e a intensidade relativa dos picos de difração são comparados aos valores de referência^[43]. Essa comparação permite a indexação dos picos característicos, associados às famílias de planos reticulares (hkl) da estrutura cristalina

As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Raios X do Instituto de Geologia da Universidade Federal do Pará (UFPA). As condições experimentais foram: ângulo 2θ variando entre 3 e 75° [44] a um passo de 0,02° em Difratômetro de raios X modelo *X'PERT PRO MPD* (PW 3040/60), da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (*Theta/Theta*) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1}$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kV. Foi utilizado filtro K_{β} de Ni. O detector utilizado é do tipo RTMS, *X'Celerator*. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da *PANalytical*. Foram obtidos difratogramas do KDP, do substrato de poliéster, do PEDOT:PSS aplicado ao substrato de poliéster e de filmes contendo 10, 20, 30, 40 e 50mg de KDP misturados com PEDOT:PSS.

O PEDOT:PSS aplicado ao poliéster e os filmes contendo as misturas de PEDOT:PSS + KDP foram colocados diretamente sobre uma lâmina de vidro, nivelada com o suporte do porta-amostras, de modo a não elevar a superfície do mesmo e assim evitar possíveis deslocamentos dos picos.

3.6 – ENSAIOS DE PRESSÃO

3.6.1 – Ensaio de reação à pressão das primeiras amostras.

Após as medidas elétricas, as amostras produzidas manualmente foram analisadas no LSI - USP, para a investigação de seu comportamento elétrico sob pressão. Dois métodos de medidas foram utilizados: indireto e direto.

No método indireto, a amostra foi inicialmente colada de forma centralizada sobre um *nipple* de aço inox soldado a uma célula de carga de diâmetro externo de 16 μ m e diâmetro interno de 5 μ m. Após a etapa de colagem, aplicou-se tinta prata para a formação dos contatos. Posteriormente, a estrutura de teste foi instalada em um sistema para aplicação e distribuição de pressão, como pode ser observado a partir da figura 3.3.

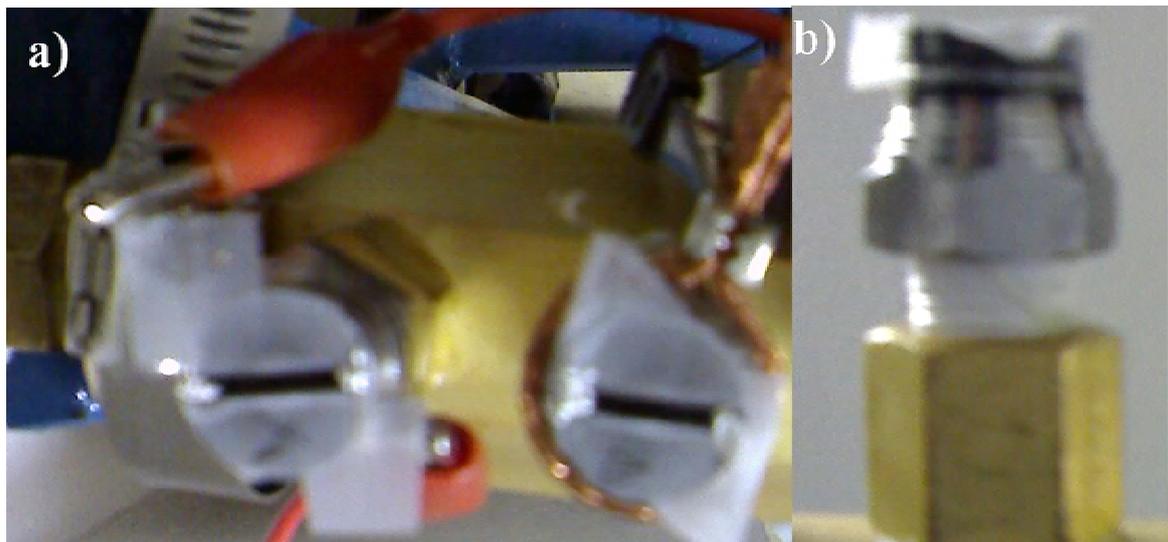


Figura 3.3 (a) Vista superior do *nipple* com a amostra colada, e os contatos protegidos com fita *scotch*. *Nipple* de conexão ao processo. **(b)** Além do transmissor digital, podem ser medidos até três dispositivos simultaneamente.

O sistema de medição de pressão pelo método indireto se encontra na figura 3.4(a). Já na medida direta, conforme indicado na figura 3.4(b), a amostra é comprimida sobre uma superfície metálica de forma controlada, exceto as regiões dos contatos.

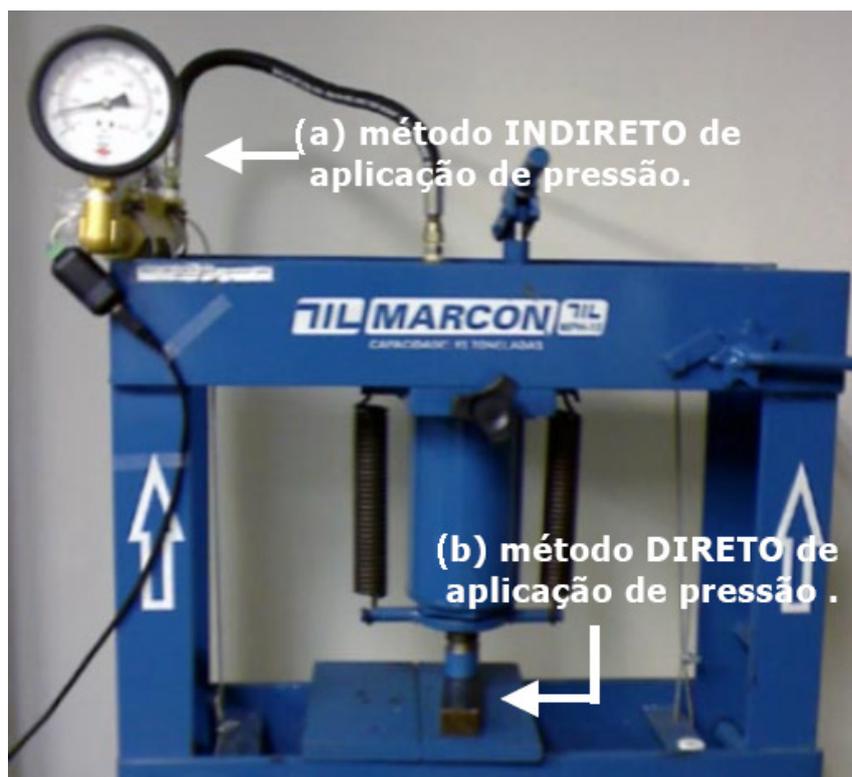


Figura 3.4 Pistão hidráulico utilizado para a aplicação de pressão aos *nipples*. Pode ser observado ambos os métodos de aplicação de pressão: **(a)** indireto e **(b)** direto.

Foram realizados dois tipos de medidas elétricas em função da pressão aplicada: resistência e corrente elétricas, independentemente do método de aplicação de pressão. Para as medidas de corrente elétrica foram arbitrariamente aplicados 5V à amostra e daí foi medida a corrente, logo após essa polarização foi feita a variação de pressão sob o dispositivo.

3.6.2 – Ensaio de reação à pressão das amostras produzidas no *spincoater*

Foi adaptada uma metodologia de ensaio de pressão baseada no método direto. As amostras foram submetidas a um experimento de pressão do tipo impulsivo em que a pressão é aplicada diretamente sobre o corpo de prova e depois liberada. Elas foram preparadas de acordo com o procedimento indicado no item 3.3 e tiveram dois contatos de PEDOT:PSS pintados sobre suas extremidades. A figura 3.5 exemplifica a montagem do sistema utilizado.

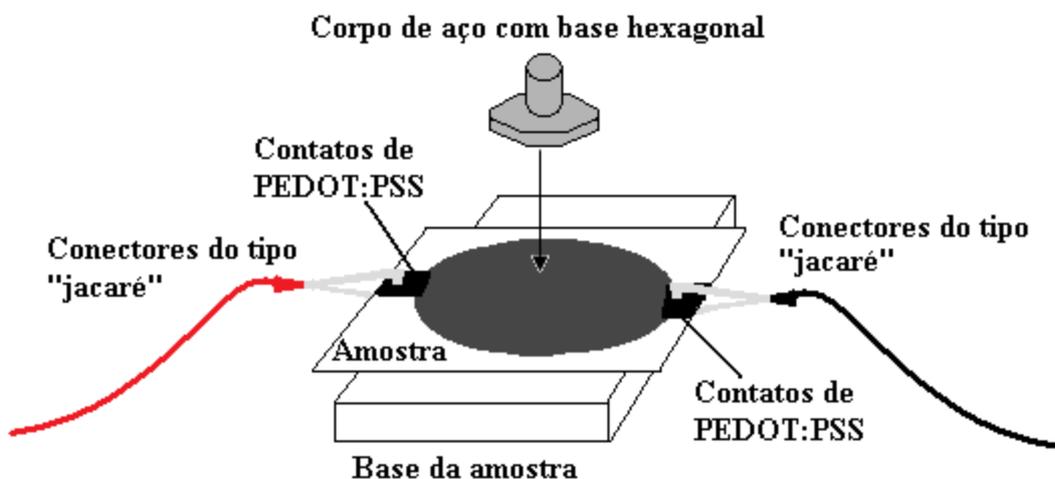


Figura 3.5 Esquema da montagem do sistema utilizado.

Foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de exercer até 30 toneladas de pressão direta. Na base da prensa foi colocada uma pequena barra metálica isolada para servir de base à amostra que foi conectada pelos contatos de PEDOT:PSS a um multímetro de precisão (*HP 34401A*) por meio de uma par de conectores do tipo “jacaré”. Acima da área onde foi depositada a mistura de PEDOT:PSS + KDP foi posicionado um corpo de aço inoxidável, também isolado, de base hexagonal com área 1.37cm^2 , que foi o responsável de transferir a pressão da prensa para a amostra.

As pressões utilizadas neste trabalho foram de 1.0, 2.0, 3.1, 4.1 e 5.1 Kpsi (correspondendo a 1, 2, 3, 4 e 5 toneladas medidas no manômetro da prensa). Neste método a amostra foi pressionada durante trinta segundos e liberadas após esse período. Logo após a liberação da pressão era possível ler a variação de tensão em milivolts indicada no multímetro. A figura 3.6 traz uma imagem da prensa utilizada no sistema medidor de pressão em operação. Todas as amostras foram pressionadas e para cada valor de pressão o procedimento foi repetido três vezes. Vale salientar que algumas amostras foram deformadas após este ensaio devido ao alto valor de pressão exercido nelas.



Figura 3.6 Prensa utilizada no sistema de medição de pressão montado para este trabalho.

3.6.3 – Cálculo da quantidade de cargas gerada

A quantidade de cargas gerada por este experimento foi calculada pelos seguintes passos: primeiramente, as resistências entre os contatos foram medidas com o uso de um multímetro; depois, o valor da corrente deslocada para cada amostra em diferentes pressões foi calculado a partir da primeira lei de *Ohm*:

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.2)$$

em que I é a corrente em *Ampère*, V é a tensão medida no experimento expressa em milivolts e R é a resistência obtida entre os contatos da amostra expressa em megaohms.

Em seguida o tempo de relaxação para cada amostra foi calculado levando em conta as seguintes equações apresentadas por *Ghosh* [45]:

$$V = (v_0/\beta)e^{-\beta t} \quad (3.3)$$

em que V é a tensão medida, v_0 e β são valores encontrados a partir das constantes físicas do material e t o tempo de relaxação após a liberação da pressão, em microssegundos.

$$v_0 = c/[\rho(1 - ef/\epsilon)] \quad (3.4)$$

em que c é a constante elástica do material, ρ a densidade do material, e o seu módulo piezoelétrico, f sua frequência vibracional e ε sua constante dielétrica.

Para o cálculo do tempo de relaxação foram usados os valores de ν_0 e β indicados por *Ghosh* [45] para o ADP, um outro cristal piezoelétrico.

A partir dos valores de correntes obtidas e dos tempos de relaxação encontrados, foi possível calcular as cargas deslocadas:

$$q = I \times t \quad (3.5)$$

em que q são as cargas deslocadas em picocoulombs, I é a corrente em *Ampère* e t o tempo de relaxamento após a liberação da pressão, em microssegundos.

4 - RESULTADOS

4.1 – MODELAGEM MOLECULAR DA MISTURA EM MEIO AQUOSO

Os principais materiais dessa dissertação foram estudados por meio de modelagem molecular com o intuito de compreender como eles se comportam individualmente e em conjunto no meio aquoso (fase em que ocorre a mistura).

4.1.1 – Mecânica Molecular

A mecânica molecular foi utilizada, nas condições descritas no capítulo anterior, para promover a otimização da geometria das moléculas analisadas. Isto é, encontrar os estados estruturais de menor energia para, em seguida, observar os modos de interação dos componentes da mistura entre si e sua evolução segundo o tempo de observação.

A figura 4.1 mostra uma cadeia de 20 monômeros de PEDOT após estabilização do sistema em água, através do campo de força PCFF.

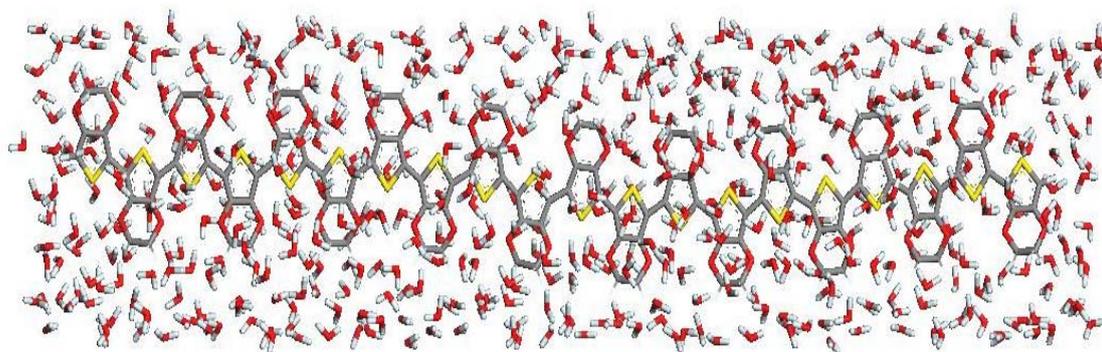


Figura 4.1 Exemplo de seção de cela contendo a cadeia oligomérica PEDOT, em água, após otimização do sistema por Mecânica Molecular. O critério de cores indica os átomos de carbono em cinza, os de oxigênio em vermelho, os de hidrogênio em azul claro e os de enxofre em amarelo.

Observa-se que a estrutura do oligômero PEDOT estabiliza-se em uma forma alongada, *quasi* linear. As moléculas de água distribuem-se uniformemente em torno desta cadeia. Observa-se que este é um exemplo de minimização de energia. Houve estabilização e as moléculas de água não são imediatamente rejeitadas mas ao contrário, o PEDOT fica imerso no solvente e, aparentemente, estável. A rejeição será vista através da dinâmica molecular, quando as moléculas de água começam, com o tempo, a se distanciarem da

cadeia central até saírem da caixa.

Os efeitos de fronteira foram minimizados graças aos estudos criteriosos e progressivos efetuados, os quais conduziram à parametrização que permitiu definir o tamanho da cela a ser usada nos sistemas moleculares sob análise.

4.1.2 – Dinâmica molecular

Após a etapa de otimização de energia, foram iniciadas as simulações por dinâmica molecular, com um tempo de observação de 1ns, a uma temperatura de 300K. No exemplo mostrado abaixo se observa o sistema constituído pelos dois oligômeros PEDOT e PSS, em meio solvente. O oligômero PSS encontra-se sob o PEDOT, envolvido por ele. As moléculas de água que anteriormente envolviam completamente o PEDOT mudaram de comportamento. Ocorreu movimentação dessas moléculas e elas passaram a envolver o PSS, distribuindo-se acima e abaixo da cadeia. Esta deixou a posição alongada na qual se encontrava inicialmente e se torceu, formando um semi-arco. As moléculas de água penetraram o sistema, não se encontrando mais na face superior ao PEDOT (figura 4.2).

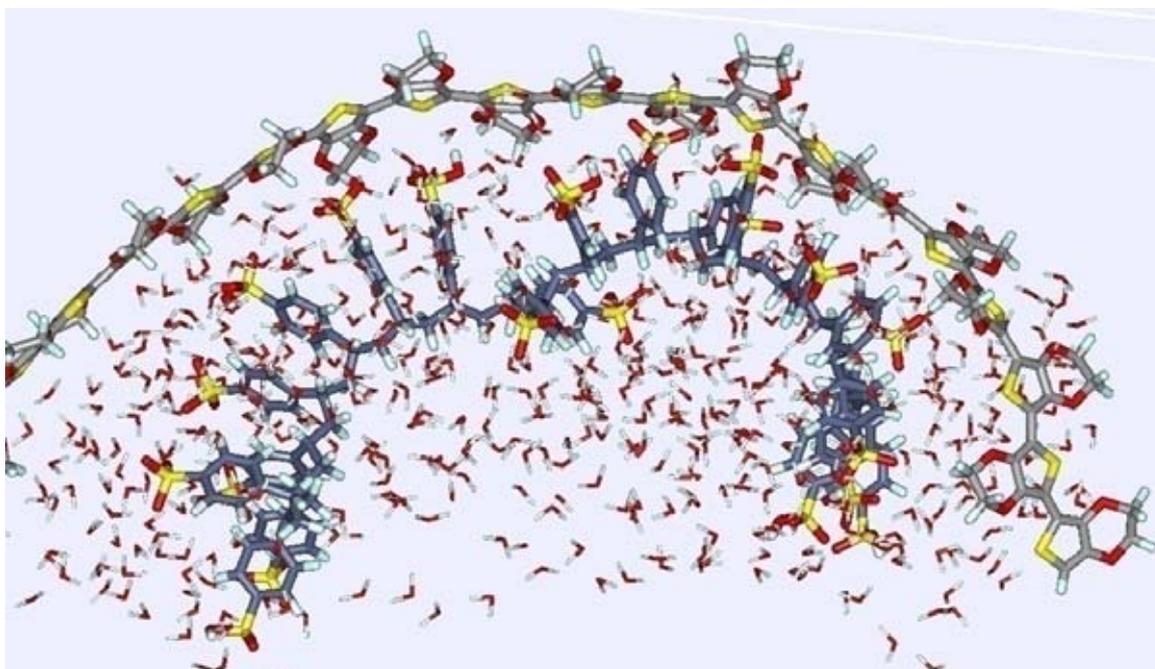


Figura 4.2 PEDOT:PSS + H₂O em uma dinâmica de 1ns, a 300K. O sistema tenta formar uma estrutura dobrada, reduzindo o caráter hidrofóbico do PEDOT puro. As moléculas de água penetraram no sistema, estabilizando-se entre o PEDOT e o PSS e no interior da dobra do PSS.

O PEDOT parece formar uma camada de proteção ao conjunto PSS + água. As moléculas de água não são mais repelidas, mas contribuem para a estabilização do sistema, graças à introdução do PSS.

Foi possível observar algumas das tendências dos materiais poliméricos no PEDOT:PSS, como a característica de “dobrar” comprovada por meio da captura do frame de simulação dinâmica molecular representada figura 4.2. Essa característica pode ser explicada pela hidrofobicidade do PEDOT aliada às interações intermoleculares com o PSS.

A figura 4.3 apresenta a mistura PEDOT:PSS + KDP após cálculos de dinâmica molecular. A estrutura superior é o PEDOT, seguido do PSS (estrutura curvada) *.

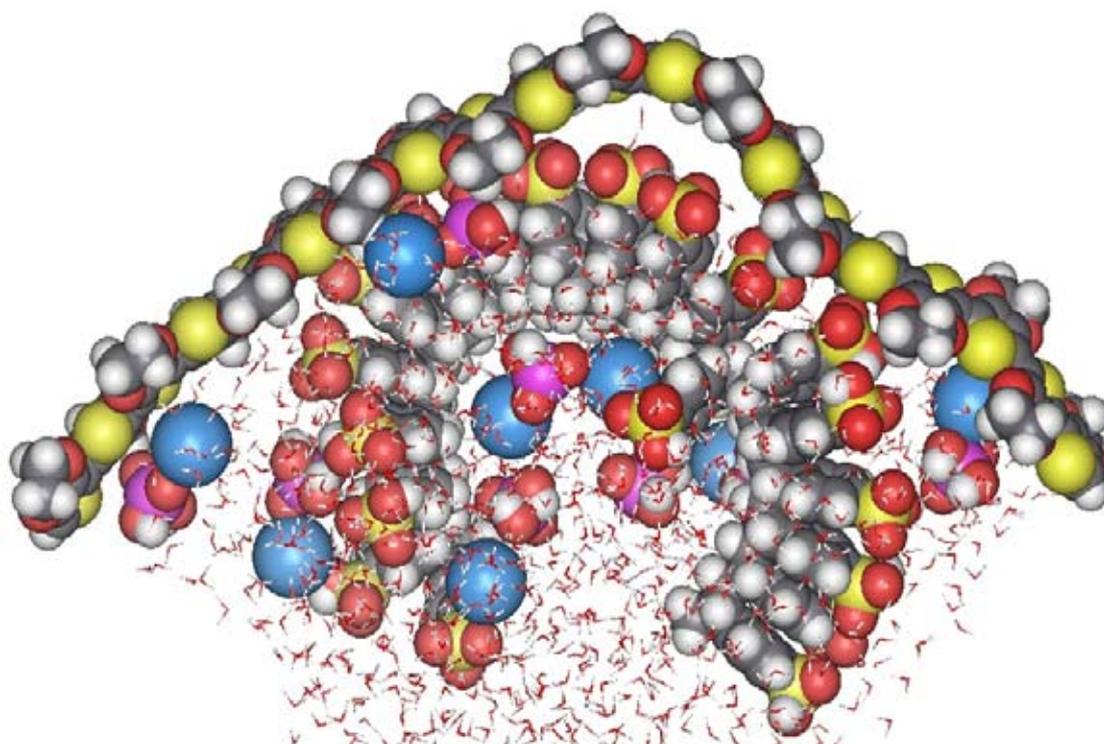


Figura 4.3 Representação da mistura PEDOT:PSS + KDP em meio aquoso após cálculos de dinâmica molecular e a introdução inicial dos íons KDP.

Oito moléculas de KDP foram introduzidas em posições aleatórias e estabilizaram-se no interior do sistema, como havia ocorrido com as moléculas de água. Os átomos estão representados em seus raios de *van der Waals*, em representações conhecidas por CPK. Os átomos de enxofre estão coloridos em amarelo. Em vermelho, os de oxigênio, em branco, os de hidrogênio, em cinza, os de carbono, em azul, os de potássio e em rosa, os átomos de

* No Apêndice 1 outras figuras que caracterizam as simulações moleculares estudadas e gráficos de dinâmica molecular aplicada aos componentes, que permitem melhor compreensão e análise dos resultados obtidos.

fósforo.

O sistema inicial foi devidamente estabilizado, ou seja, conduzido a um mínimo de energia. Ao interagir, os oligômeros PEDOT e PSS assumiram uma forma curvada e pôde-se observar que as partes polares do sistema estão envolvidas pela água.

Após o período de cálculo (1ns para cada trajetória, a 300K) chega-se à estruturação apresentada na figura 4.4, onde se percebe uma linearização do PEDOT e do PSS. A água passa a interagir mais com o KDP, provavelmente, por sua maior afinidade com a água do que com o sistema composto somente por PEDOT:PSS. A maior linearização das cadeias de PEDOT:PSS implica numa facilitação na condução de corrente elétrica do que se ela estivesse empacotada de outra forma.

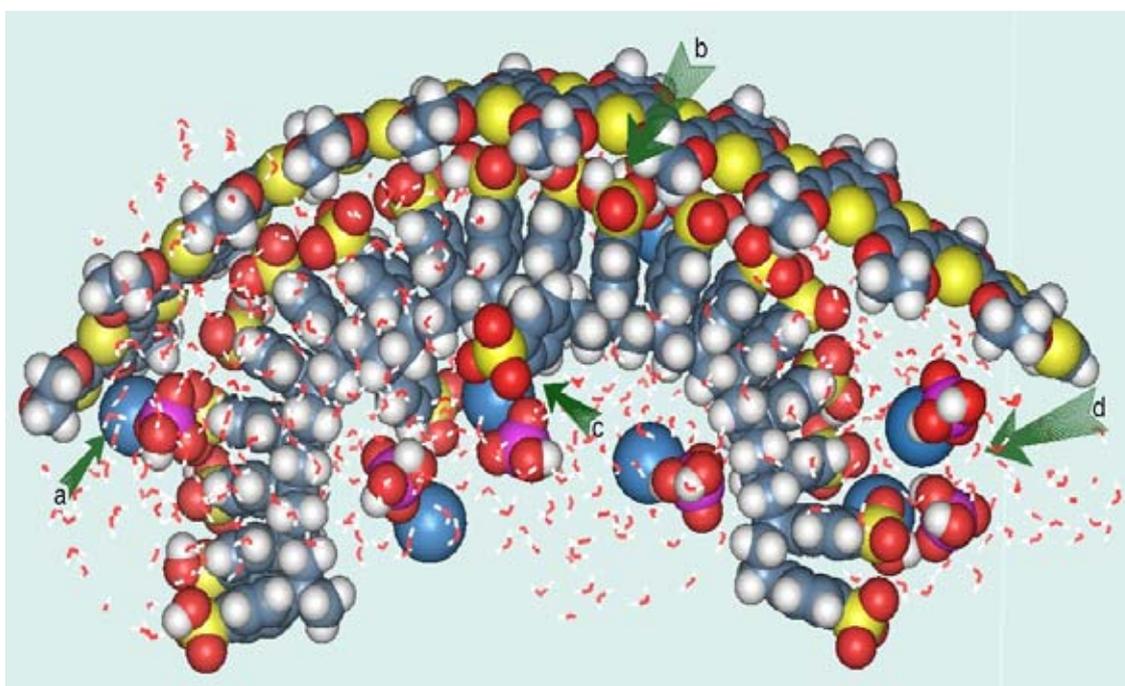


Figura 4.4 Representação da mistura PEDOT:PSS + KDP em meio aquoso após estabilização do sistema molecular.

Nesta figura as letras a, b, c e d indicam, respectivamente, as posições que nos permitiram deduzir que há uma maior afinidade da água pelo KDP (maior quantidade de moléculas de H₂O nele envoltas); o início da linearização das cadeias de PEDOT:PSS; uma modificação na estrutura do PSS talvez causada pela modificação da geometria do sistema induzida pela linearização; e o afastamento entre as cadeias de PEDOT e PSS que pode ser causado pelo KDP.

4.2 – ESPESSURA DAS AMOSTRAS

4.2.1 – Amostras produzidas manualmente

Inicialmente algumas amostras foram produzidas manualmente. Para haver um controle da espessura média dessas amostras, quantidades diferentes de PEDOT:PSS + KDP foram pintadas em pedaços de poliéster com área determinada em 1cm². As quantidades escolhidas foram 0,5; 1,0 e 1,5ml. Assim foram obtidas amostras com espessuras diferentes para cada uma delas. Essas amostras passaram por ensaios elétricos mais simples utilizando um multímetro para verificar se havia mudança de características com aplicação de pressão, ensaios de corrente *versus* tensão e um ensaio de pressão feito no LSI - USP.

4.2.2 – Amostras produzidas com um *spincoater*

Após agitação, observou-se a dissolução total do KDP na solução de PEDOT:PSS em água. Os filmes obtidos por meio do *spincoater* foram secados e tiveram suas espessuras medidas. Uma fotografia de um dos filmes preparados se encontra na figura 4.5. Os resultados acompanhados do desvio padrão para cada amostra se encontram na tabela 4.1.



Figura 4.5 Amostra obtida pelo *spincoater* nas condições de 10 segundos a 500 rpm e 25 segundos a 1000 rpm.

Tabela 4.1 Espessuras médias encontradas para cada filme de PEDOT:PSS + KDP .

KDP (mg)	Espessura média (μm)	Desvio Padrão
10	113,80	0,98
20	114,00	1,23
30	113,60	0,87
40	114,50	0,51
50	115,40	0,55
60	114,20	0,84
70	114,80	2,49
80	113,60	0,55
90	116,00	1,00
100	118,20	1,79
110	116,60	0,55
120	115,60	0,55
130	117,20	0,84
140	118,20	0,84
150	119,00	1,34

Pode-se notar que as espessuras não foram próximas para todas as amostras utilizadas, aumentando com a quantidade de KDP adicionado ao sistema. Uma possível razão para esse comportamento é o aumento da viscosidade da solução, observada com a adição de KDP à solução de PEDOT:PSS, que pode ter modificado a maneira com que o espalhamento da mistura pelo *spincoater* foi feito. Foi observado que as soluções contendo KDP eram aparentemente mais viscosas do que o PEDOT:PSS puro, talvez pelo fato de o KDP ter uma maior solubilidade em água do que o PEDOT:PSS.

O possível crescimento de cristais de KDP no filme pronto também pode ter influenciado nessa diferença e nos valores de desvio padrão, já que pode ter ocorrido crescimento irregular dos cristais de KDP e naturalmente uma maior quantidade de cristais em amostras com maiores quantidades desse sal.

4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Como era desejado observar se havia formação dos cristais de KDP nas amostras produzidas, foram realizados ensaios por DRX. Foram analisadas as seguintes amostras: KDP, substrato de poliéster, PEDOT:PSS depositados no substrato de poliéster e amostras de 10, 20, 30 40 e 50mg de KDP misturados em PEDOT:PSS e aplicados no substrato de poliéster.

4.3.1 – DRX do KDP puro.

A amostra de KDP analisada (figura 4.6) mostrou picos muito próximos aos picos padrões do KDP retirados da ficha ICCD-PDF 35-0807, com um pico correspondente à distância (101) em 2θ igual a 17° , outro muito acentuado em 2θ igual a 24° correspondente à distância (200), um pico em 2θ igual a 31° correspondente à distância (112).

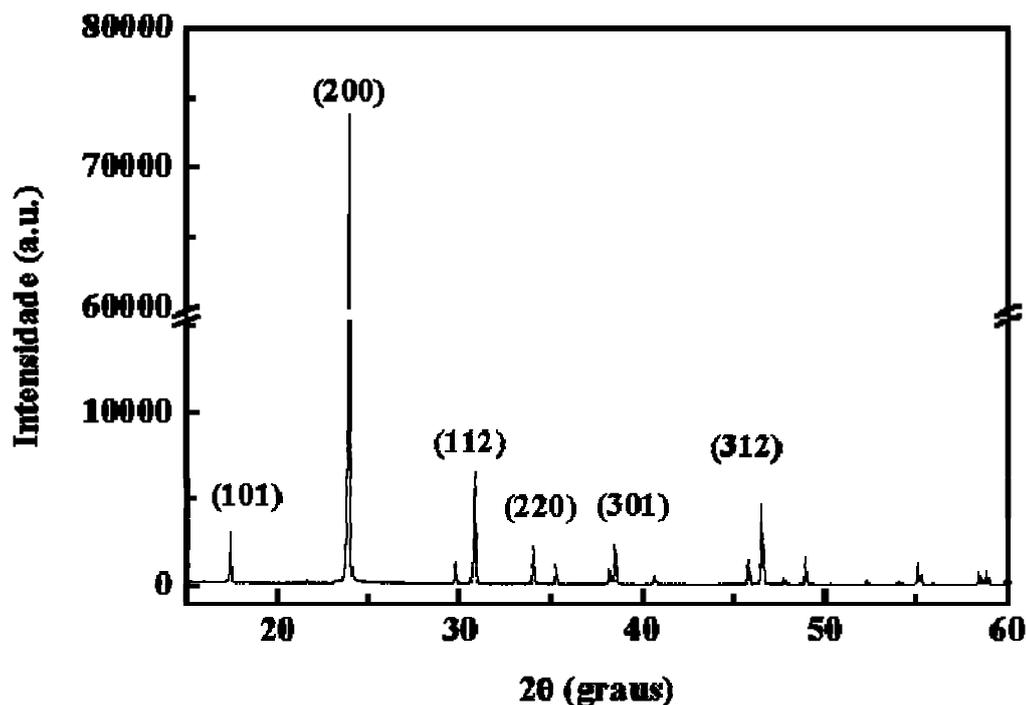


Figura 4.6 Difratograma de raios X obtido para o KDP.

4.3.2 – DRX do PEDOT:PSS em substrato de poliéster.

O PEDOT:PSS apresentou uma estrutura de baixa cristalinidade, com uma banda larga e de baixa intensidade (7950 u.a) entre θ igual a 20° e 30° , como pode ser observado na figura 4.7.

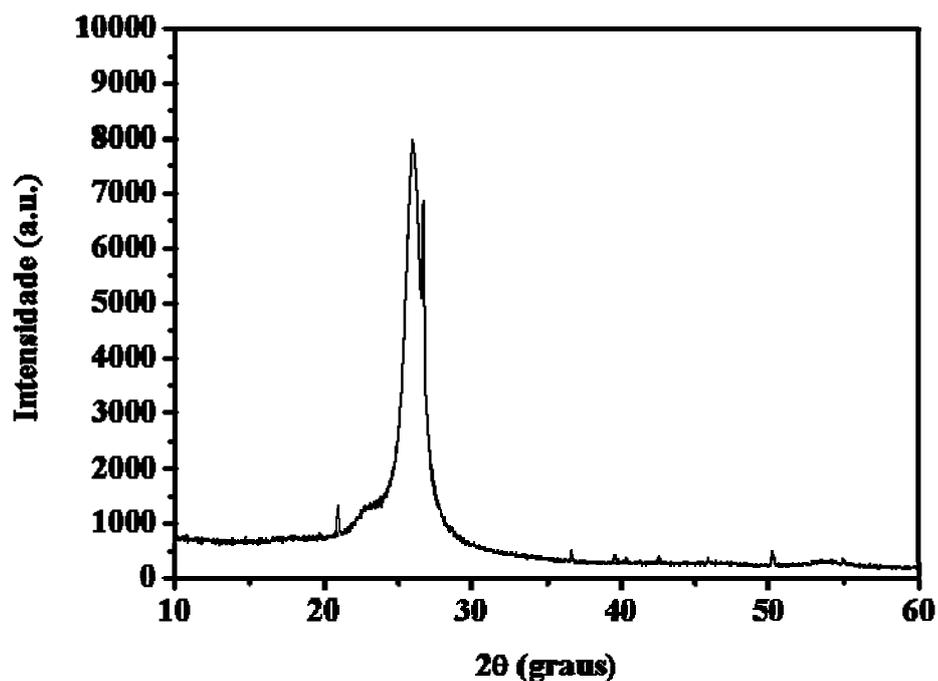
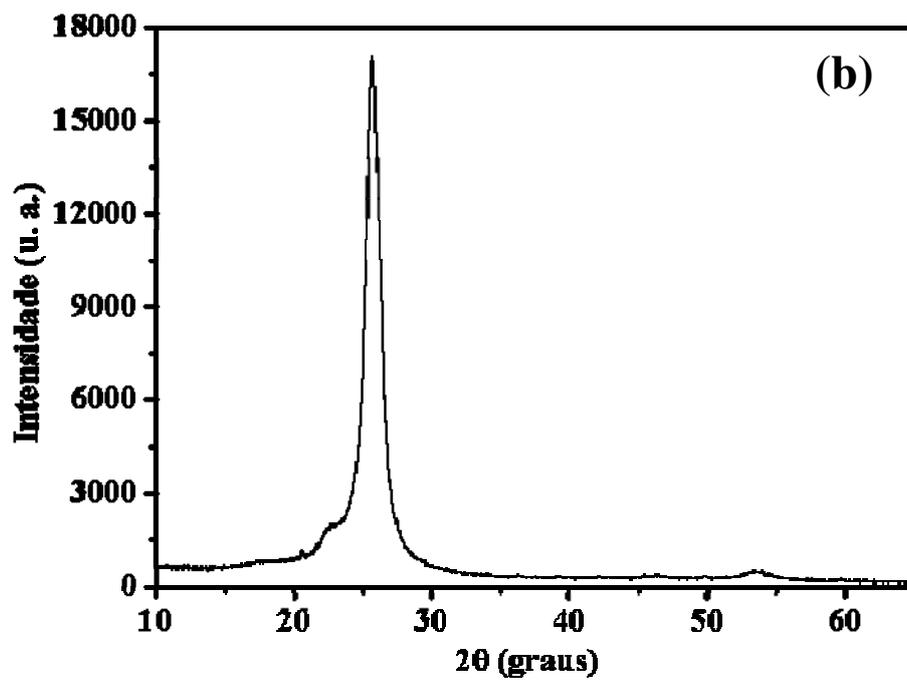
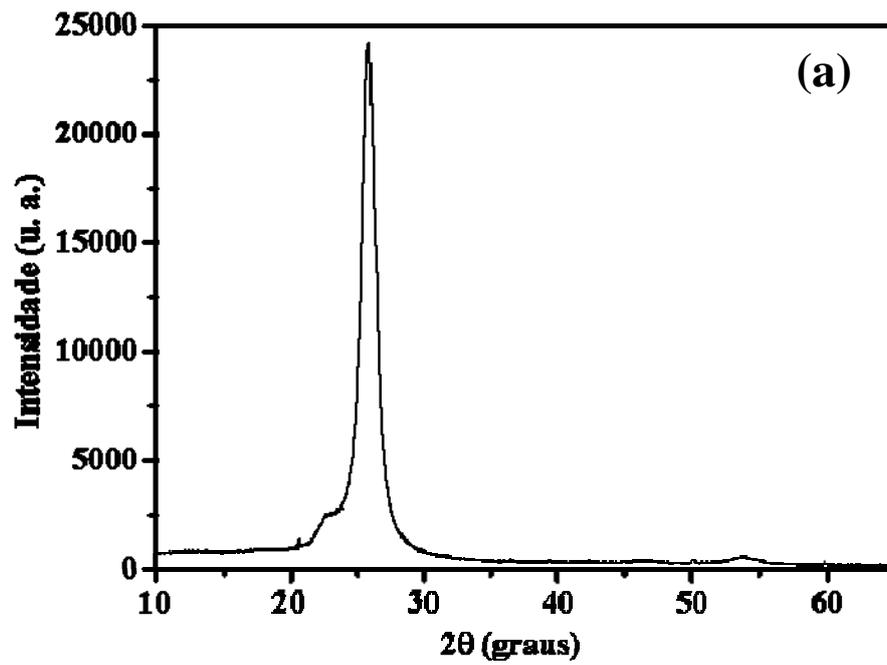


Figura 4.7 Difratoograma de raios X obtido para o PEDOT:PSS em substrato de poliéster.

4.3.3 – DRX dos filmes de PEDOT:PSS + KDP em substrato de poliéster.

Os filmes da mistura PEDOT:PSS + KDP foram ensaiados pelo mesmo método que o filme de PEDOT:PSS em poliéster.

As figuras 4.8 (a), (b), (c), (d) e 4.9 demonstram o comportamento dos filmes de PEDOT:PSS + KDP com a quantidade de KDP variando entre 10, 20, 30 40 e 50mg respectivamente.



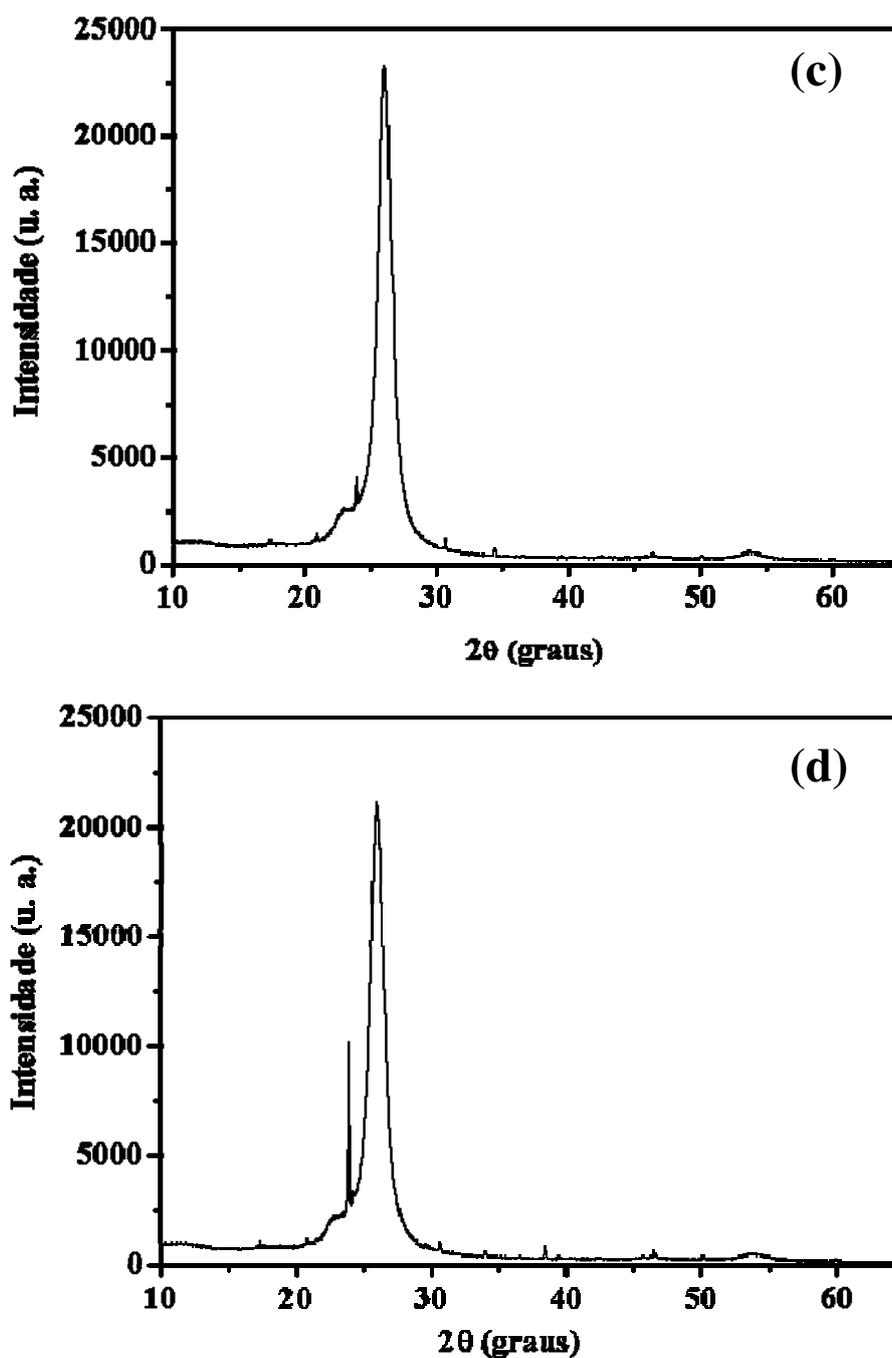


Figura 4.8 Difratoograma de raios X obtido para os filmes contendo (a) 10 mg; (b) 20 mg; (c) 30 mg e (d) 40mg de KDP.

Foi observado que para os filmes com maiores concentrações de KDP na mistura com o PEDOT:PSS, ocorre a formação de cristais com picos um pouco deslocados e com intensidades variando de acordo com a quantidade do sal presente na mistura, sobrepostos com a estrutura semicristalina do PEDOT:PSS. Pode-se inferir que quanto maior a quantidade de KDP na mistura ela passa a se comportar como um *bulk* cristalino ao invés de um filme fino.

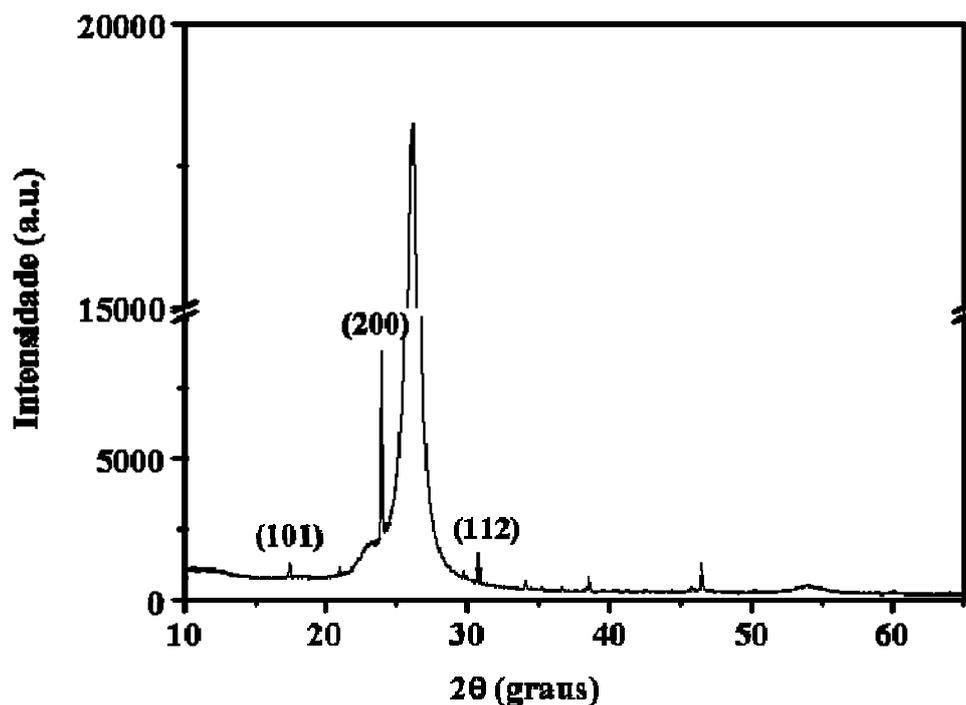


Figura 4.9 Difratoograma de raios X obtido para o filme contendo 50mg de KDP

Com base nos resultados afirmar-se que cristais de KDP foram formados no filme, sendo perceptível que não ocorreu reação química entre o KDP e o PEDOT:PSS, já que o difratograma final, invariavelmente, é o mesmo do PEDOT:PSS, com a superposição dos picos do KDP.

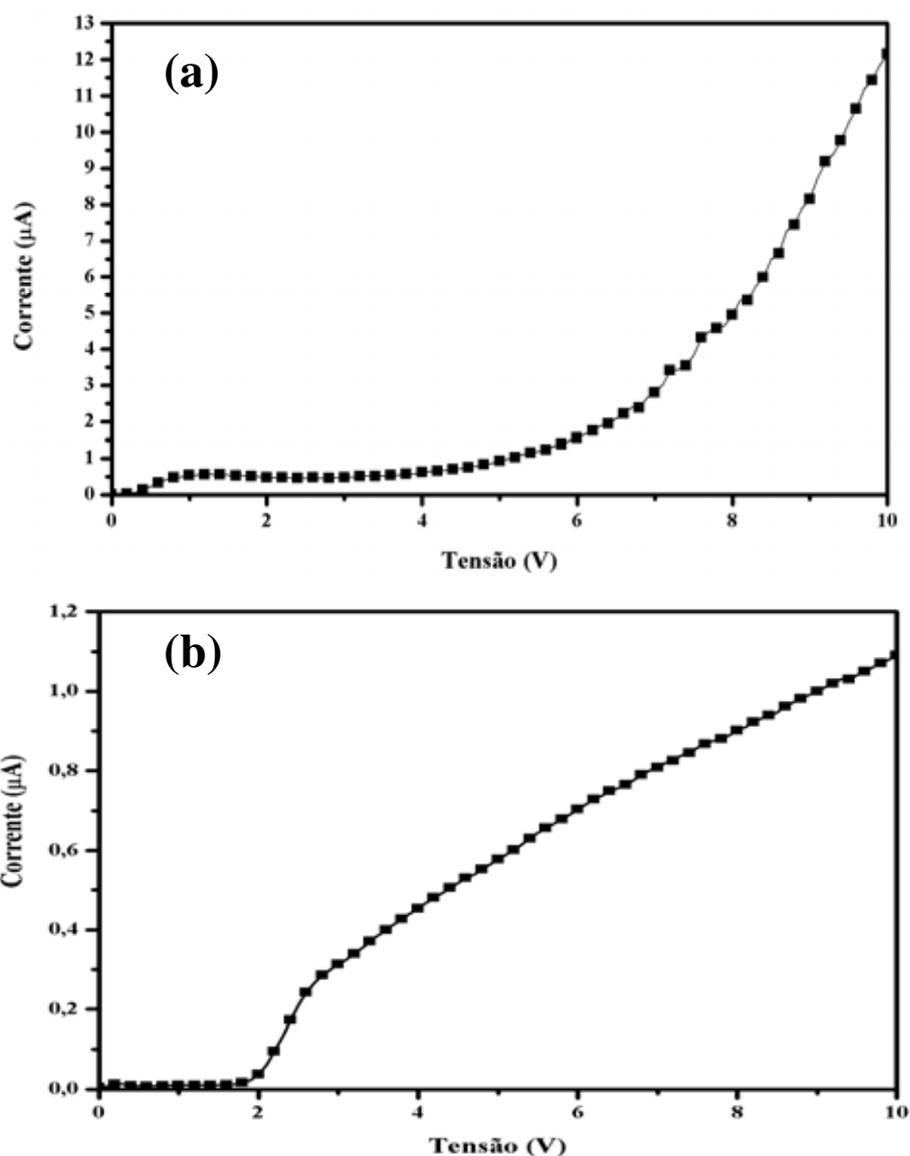
Partindo desse princípio, pode-se explicar a mudança de intensidade dos picos da mistura pelo fato de que à medida que se adiciona a fase cristalina (picos intensos e bem definidos) em uma matriz de baixa cristalinidade ou amorfa (representada apenas pelo background elevado ou uma banda larga elevada), a tendência é a intensidade dos picos aumentarem com a quantidade de fase cristalina adicionada. Torna-se interessante investigar a orientação do crescimento desses cristais uma vez que a direção de aplicação pressão influencia no resultado obtido, pois o KDP tem sua melhor resposta piezoelétrica na direção Z.

4.4 – CARACTERIZAÇÃO *I versus V*

O comportamento elétrico da mistura PEDOT:PSS + KDP foi investigado por meio das suas curvas características *I versus V*. Os filmes são identificados pela quantidade de KDP presente na mistura e os resultados obtidos são apresentados de acordo com o aumento da quantidade de sal adicionado.

4.4.1 – Medidas Diretas.

Os gráficos de corrente *I vs V* para as amostras de PEDOT:PSS puro, PEDOT:PSS + 10, 20 mg de KDP estão apresentados nas figuras 4.10(a), (b) e (c), respectivamente.



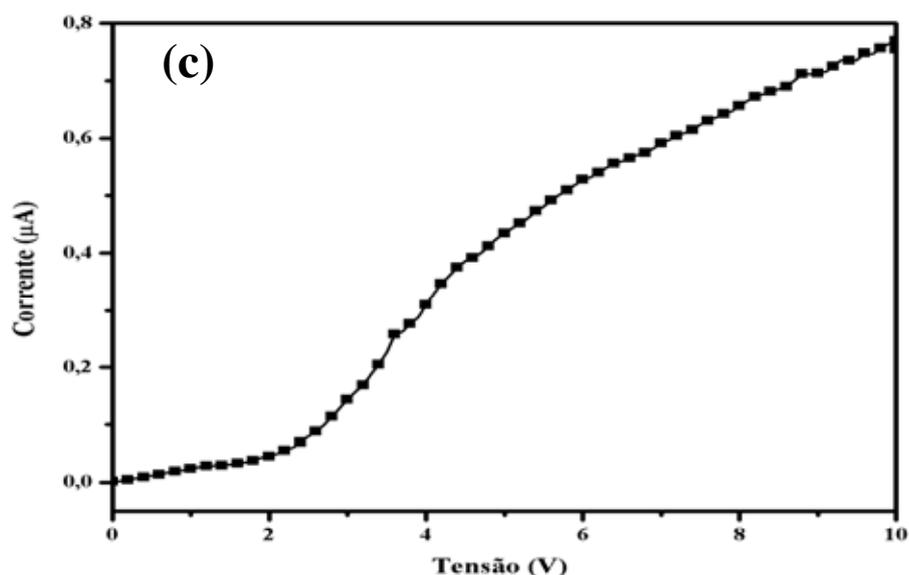
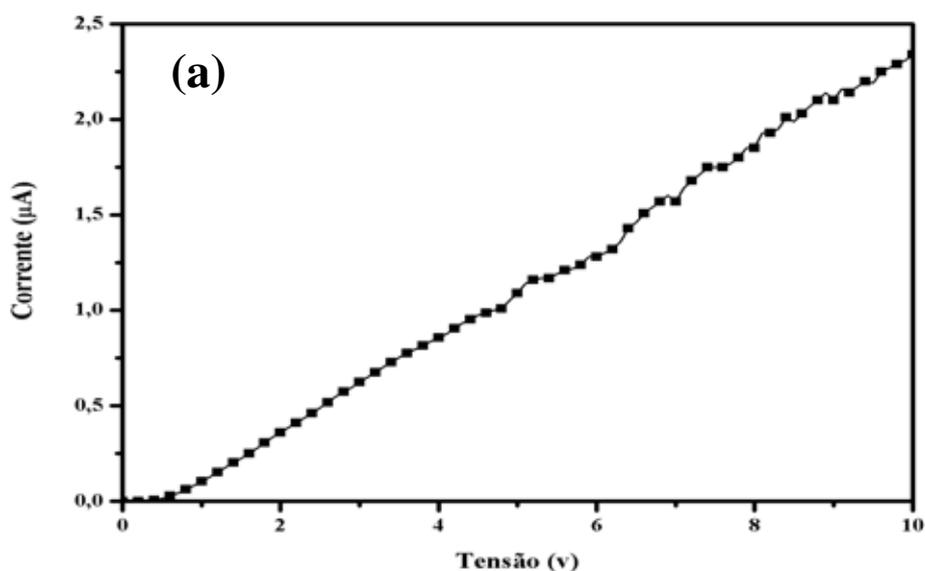


Figura 4.10 Medidas I *vs* V obtidas para as amostras de: (a) PEDOT:PSS puro; (b) PEDOT:PSS + 10 mg de KDP; (c) PEDOT:PSS + 20 mg de KDP.

A amostra de PEDOT:PSS puro e as amostras com 10, 20mg de KDP misturados ao PEDOT:PSS acusaram um comportamento resistivo. Para as amostras com concentrações maiores de KDP esse resultado se repetiu.

Os gráficos de corrente I *versus* V para as amostras de PEDOT:PSS + 60 e 100mg de KDP são apresentados na figura 4.11 (a) e (b) respectivamente. Essas amostras foram escolhidas pois foram as mais representativas nos ensaios de pressão feitos após os ensaios de corrente *versus* tensão[†].



[†] No Apêndice 2 se encontram as curvas obtidas para as amostras listadas na tabela 4.1.

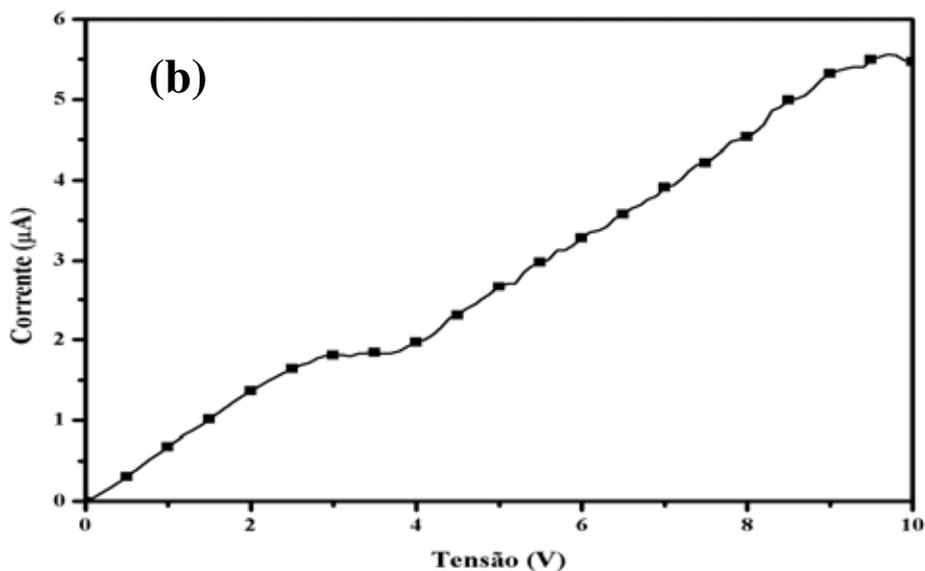


Figura 4.11 Medidas I vs V obtidas para as amostras de: **(a)** PEDOT:PSS + 60 mg de KDP; **(b)** PEDOT:PSS + 100 mg de KDP.

As amostras não demonstraram um padrão para os valores de corrente medidos. Entre 70 e 100mg de KDP, apresentaram valores de entre 1 e 5 μA . Já as que foram adicionadas quantidades entre 10 e 60mg e 110 e 150mg de KDP apresentaram valores abaixo de 2 μA de corrente para a mesma faixa de tensão.

Algumas amostras apresentaram um comportamento resistivo não linear, porém elas apresentaram uma tendência linear a partir de uma certa tensão aplicada. Portanto afirma-se que as curvas corrente vs tensão para todas amostras apresentou uma tendência de comportamento que pode ser considerado ôhmico a partir de certa tensão aplicada e de uma certa quantidade de KDP acrescentada ao sistema

A tabela 4.2 apresenta os valores máximos de corrente atingidos para cada amostra. As curvas das amostras restantes estão apresentadas no apêndice 2.

Tabela. 4.2. Valores máximos de corrente até 10V aplicados obtidos para cada amostra ensaiada.

KDP (mg)	Corrente máxima (μA)
10	1,4
20	0,7
30	0,01
40	0,8
50	0,56
60	2,34
70	1,37
80	2,8
90	4,58
100	5,47
110	0,36
120	0,05
130	0,4
140	0,3
150	0,1

Isso provavelmente acontece por conta da presença dos cristais de KDP que cresceram na amostra e dependendo da maneira que esses cristais crescem eles podem acabar dificultando a passagem de corrente em relação ao filme de PEDOT:PSS puro, onde este fenômeno não ocorre. Ali a corrente detectada para tensões menores do que 5V foi muito pequena.

Entre 60 e 100mg de KDP adicionados foi possível observar os valores máximos de corrente obtidos para até 10V aplicados. Com isso pode-se propor que talvez essas sejam as concentrações ótimas para a mistura, ou seja, as concentrações em que os melhores resultados seriam observados, principalmente entre 90 e 100mg, onde a corrente alcança valores máximos.

Os resultados obtidos por dinâmica molecular mostraram que a presença de KDP muda fisicamente o sistema (sem causar reações) e, de certa forma, isso pode modificar o transporte de corrente no sistema, o que explicaria essa diferença nas correntes detectadas.

4.5 – ENSAIO DE REAÇÃO À PRESSÃO

4.5.1 – Ensaio com as primeiras amostras preparadas.

Inicialmente, nas primeiras amostras testadas (produzidas de maneira manual como indicado na seção 4.2.1), foram feitos ensaios de pressão do tipo direto e indireto no LSI – USP. Os testes não apresentaram resultados para os ensaios de pressão do tipo indireto.

Porém, para o método direto, a amostra de 50mg apresentou resultados interessantes indicando que esse material poderia responder à aplicação de pressão.

Nesta seção estão apresentados os resultados dos ensaios de pressão do tipo direto para a amostra de 50mg. Através do gráfico da figura 4.12, observa-se que ao ser submetida à pressão direta, ela apresentou uma variação de resistência de $77,6\text{M}\Omega$, ou seja partiu de $9,2\text{M}\Omega$ e chegou em $86,8\text{M}\Omega$. Já a corrente (figura 4.13) diminuiu com a pressão de $269,7$ para $49,6\mu\text{A}$ [46].

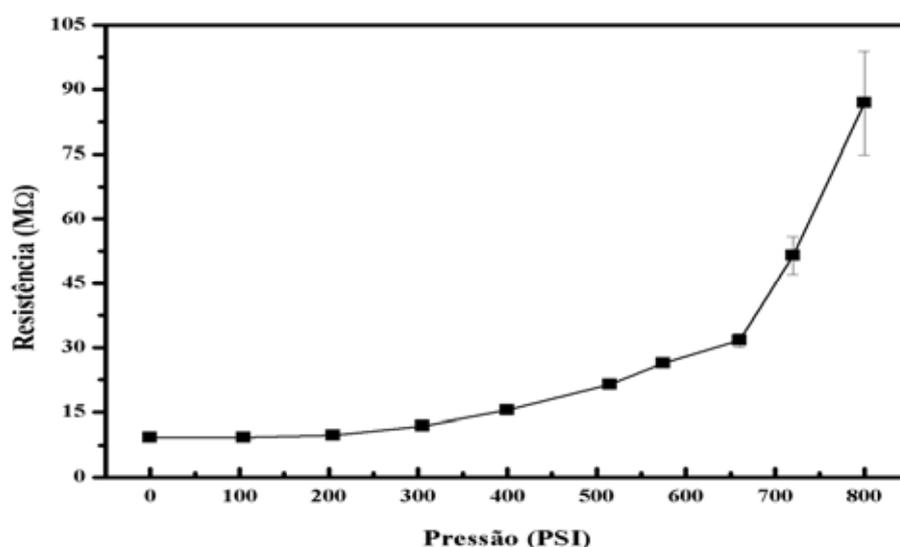


Figura 4.12 Medidas de Resistência *versus* Pressão obtidas pelo método direto [46].

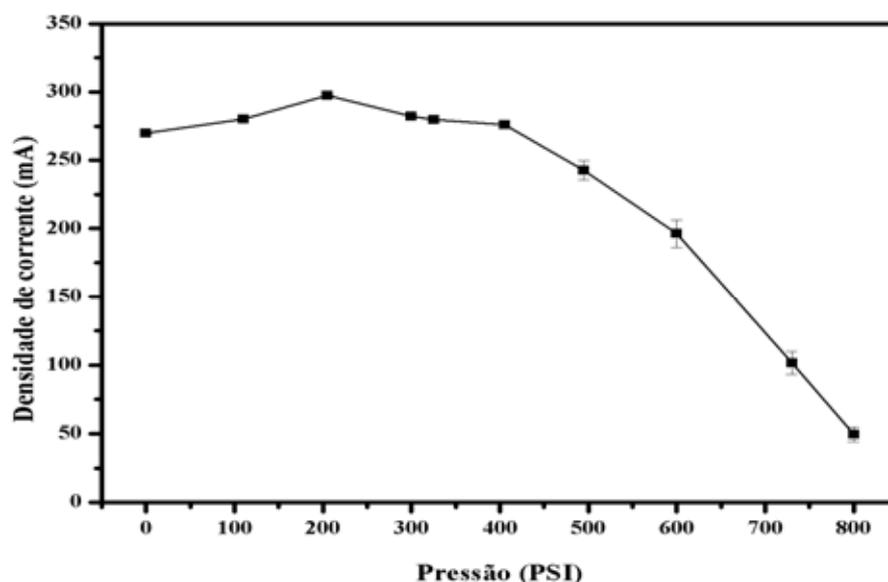


Figura 4.13 Medidas de Densidade de Corrente DC *versus* Pressão obtidas pelo método direto [46].

Esses resultados incentivaram a investigação dessa mistura em filmes finos produzidos de maneira mais criteriosa por meio do *spincoater* para várias massas de KDP em PEDOT:PSS.

4.5.2 – Ensaio com as amostras preparadas no *spincoater*.

Após a confirmação da propriedade de reação à pressão da mistura, foram preparados os filmes utilizando-se um *spincoater*, como indicado na seção 4.1.2. Os experimentos foram conduzidos como indicado na seção 3.6.2, nas dependências do CME–UnB. Essa metodologia experimental se mostrou mais confiável devido a reprodutibilidade dos resultados e por isso foi escolhida para execução dos experimentos.

As amostras que continham mais de 50mg de KDP na mistura mostraram variação de tensão ao serem submetidas a uma pressão mecânica aplicada manualmente. A amostra de PEDOT:PSS puro, como já esperado, não apresentou este comportamento.

No experimento de pressão impulsiva foi observado que as amostras não polarizadas responderam apenas à pressão quando a fonte causadora desta era liberada, decaindo rapidamente. Das 15 amostras testadas, as amostras abaixo de 50mg de KDP na mistura não apresentaram reação à pressão aplicada no experimento. As que apresentaram resultados significativos foram as amostras com 50, 60, 100, 110, 120 e 150mg de KDP na mistura. Portanto estas serão utilizadas para a discussão dos resultados experimentais apresentados nesta seção. As demais amostras não apresentaram reprodutíveis.

A figura 4.14 apresenta uma curva de Pressão *versus* Tensão obtida para a amostra de 60 mg de KDP em 5ml de PEDOT:PSS.

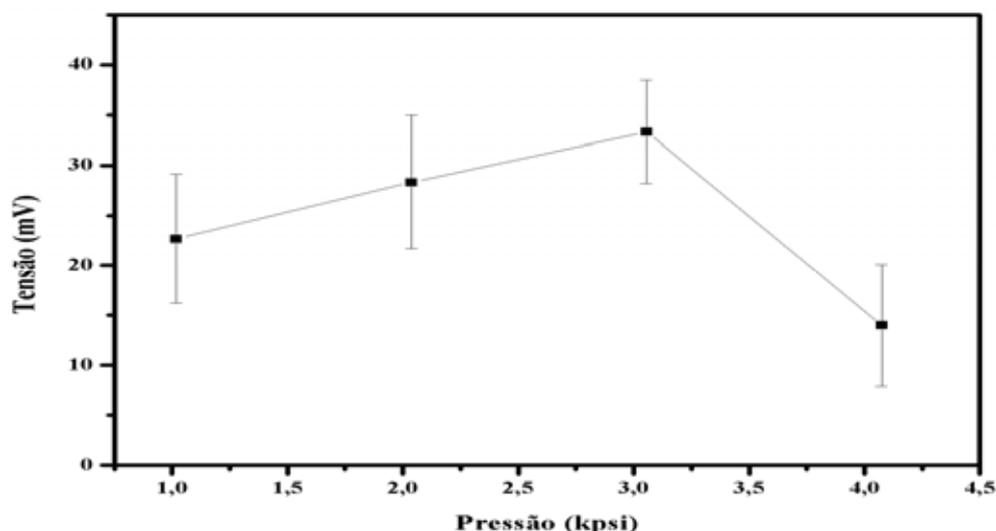


Figura 4.14 Medidas Tensão *vs* Pressão aplicada obtidas para a amostra de PEDOT:PSS + 60 mg de KDP.

Foi observado que para uma pressão de até 3,1Kpsi, a variação média de tensão aumenta, decrescendo rapidamente quando aplicada uma pressão superior, podendo ter alcançado o ponto de saturação da amostra. Nesse ponto o valor de tensão média ficou abaixo de outros valores e a amostra ficou visualmente deformada. Portanto não foi possível fazer o experimento para valores de pressão maiores do que 4,1Kpsi.

Para 100mg de KDP (figura 4.15), observou-se inicialmente que a variação de tensão medida é baixa no princípio do experimento e aumenta com o incremento da pressão, não apresentando possíveis sinais de saturação em pressões maiores, sendo possível observar essa variação para pressões de até 4,1 kpsi.

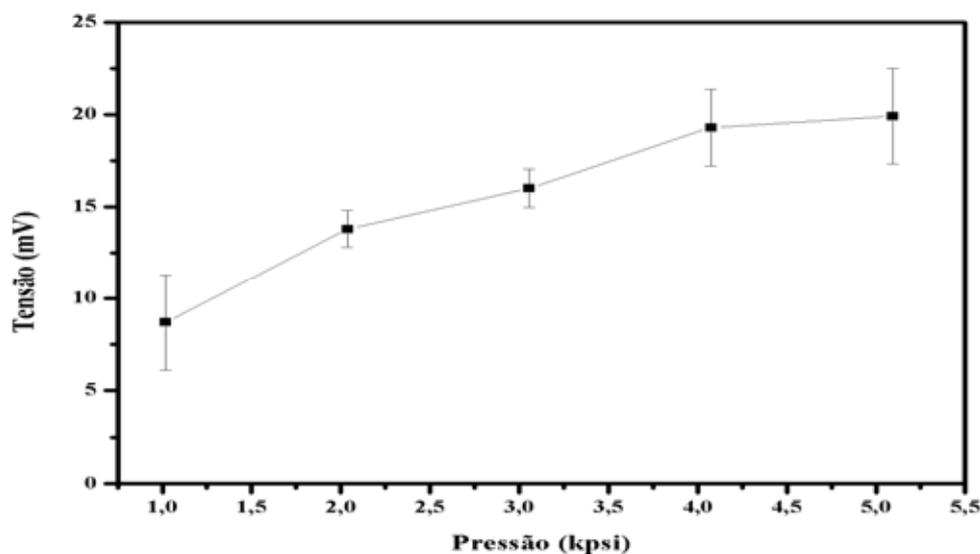


Figura 4.15 Medidas Tensão *vs* Pressão aplicada obtidas para a amostra de PEDOT:PSS + 100 mg de KDP.

Este comportamento indica a habilidade do material em reagir à pressão por meio de suas propriedades elétricas. Um estudo mais detalhado sobre a direção em que os cristais de KDP são formados e sua disposição no filme, já que a direção em que a pressão é aplicada influencia na magnitude da resposta obtida pelos ensaios, pode explicar as diferenças observadas entre os resultados obtidos para as amostras.

4.5.3 – Cálculo do deslocamento de cargas.

O tempo de relaxação das amostras que passaram pelo experimento de pressão impulsiva foi calculado de acordo com o indicado na seção 3.6.3. A variação desse tempo é representada na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Tempo de relaxação, em microssegundos, com relação à pressão aplicada calculados para as amostras que apresentaram resultados reprodutíveis nos ensaios de resposta à pressão.

Pressão (KPSI)	Tempo de relaxação (μ s)					
	50mg	60mg	100mg	110mg	120mg	150mg
1	5,39	5,49	5,82	5,41	5,80	5,68
2	5,33	5,42	5,66	5,36	5,84	5,66
3	5,34	5,36	5,61	5,39	5,68	5,61
4	5,24	5,66	5,55	5,32	5,71	5,68
5	-	-	5,54	5,40	5,67	5,60

Os tempos de relaxação encontrados tiveram a mesma ordem de grandeza (microssegundos) dos resultados teóricos obtidos por *Ghosh* [45] para outros materiais piezoelétricos sob pressão impulsiva (figura 4.16). Porém com um maior valor em módulo e apresentando pequenas variações entre si com a aplicação de pressão e a variação da concentração de KDP na amostra.

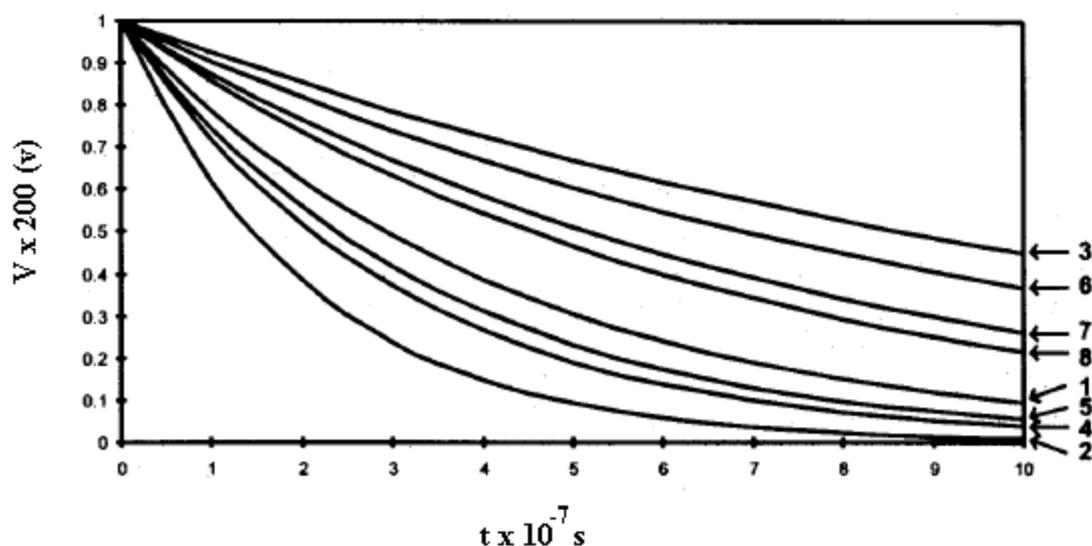


Figura 4.16 Variação da resposta elétrica sob pressão impulsiva. (1) Sal de *Rochelle*, (2) turmalina, (3) germanato de bismuto, (4) niobato de lítio, (5) A.D.P., (6) quartzo, (7) P.Z.T.-B e (8) P.Z.T.-C. [45].

Os resultados de *Ghosh* [45] foram obtidos pela aplicação de pressão diretamente em cristais puros enquanto que os resultados obtidos neste trabalho são referentes à aplicação de pressão em uma mistura entre cristais de KDP e uma matriz de PEDOT:PSS em substrato de poliéster.

No experimento de pressão impulsiva foi observado que as amostras não polarizadas responderam apenas à pressão quando a fonte causadora desta era liberada. A variação média da tensão de acordo com a pressão aplicada se dá de acordo com a tabela 4.4.

Tabela 4.4 Tensão média, em mV, para as amostras que apresentaram resultados reprodutíveis nos ensaios de resposta à pressão.

Pressão (KPSI)	Tensão média obtida (mV)					
	50mg	60mg	100mg	110mg	120mg	150mg
1	30,33	22,67	8,7	28,80	9,33	13,00
2	36,67	28,33	13,8	33,33	8,33	14,00
3	35,00	33,33	16,00	30,67	13,00	16,00
4	47,33	14,00	19,3	37	12,00	13,33
5	-	-	19,9	29,33	13,67	16,67

Na tabela é observado que existe uma tendência de aumento das cargas deslocadas com a pressão aplicada, já com o aumento da concentração não é observada uma relação de aumento ou queda com a tensão obtida.

A tabela 4.5 apresenta os resultados dos cálculos de deslocamentos de carga obtidos para as misturas a partir dos resultados dos ensaios de reação à pressão impulsiva utilizando os tempos de relaxação encontrados e considerando as amostras como resistores ôhmicos (entre as amostras que apresentaram resultados expressivos).

Tabela 4.5 Deslocamento de carga, em pC, para as amostras que apresentaram resultados reprodutíveis nos ensaios de resposta à pressão.

Pressão (KPSI)	Cargas deslocadas (pC) para cada amostra					
	50mg	60mg	100mg	110mg	120mg	150mg
1	45,44	41,50	23,02	91,66	31,83	41,05
2	54,26	51,15	35,52	105,10	28,61	44,01
3	51,95	59,56	40,82	97,21	43,47	49,89
4	68,89	26,41	48,67	115,89	40,32	42,04
5	-	-	50,09	93,25	45,56	51,84

Nas amostras analisadas, as cargas deslocadas têm um sinal positivo, e ordem de grandeza em picocoulomb, variando, assim como a tensão, de acordo com a quantidade de KDP adicionado à mistura.

A amostra contendo 110 mg de KDP apresentou os maiores valores de carga deslocada para as pressões e tempos de relaxação calculados, possivelmente pela ocorrência de uma modificação da estrutura do sistema pela presença do KDP, influenciando na maneira como as cargas se movimentam na estrutura formada. Esse fenômeno não é observado para concentrações maiores, onde o grau de modificação do sistema pode passar a influenciar negativamente no deslocamento das cargas. Essa hipótese leva a acreditar que existe uma faixa de concentração ótima para a presença de KDP no sistema.

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os experimentos realizados nesse trabalho e os dados obtidos por meio deles indicam que a mistura proposta pode servir de matéria prima para a construção de sensores de pressão flexíveis.

O estudo da simulação computacional, apontou que os componentes da mistura (PEDOT:PSS e KDP) não reagem entre si, o que foi comprovado pela análise dos difratogramas de raios X.

Outra observação interessante a partir dos estudos por DRX é que o KDP na amostra pode ter se estruturado de maneira a formar um *bulk* cristalino, pois foi observado que são formados cristais de KDP nas amostras. Esse resultado demonstra que a quantidade de material utilizada nas misturas é bem importante em relação ao resultado final desejado, já que suas propriedades piezoelétricas e elétricas dependerão desses componentes. O processo de produção das amostras é relevante para de que haja homogeneidade em toda a extensão da mesma.

No experimento de pressão impulsiva foi observado que as amostras não polarizadas responderam apenas à pressão quando a fonte causadora desta era liberada. Foi observado que existe uma tendência de aumento das cargas deslocadas com a pressão aplicada, já com o aumento da concentração não é observada uma relação de aumento ou queda com a tensão obtida.

Os tempos de relaxação calculados para essas amostras tiveram a mesma ordem de grandeza (microsegundos) dos resultados teóricos apresentados na literatura para outros materiais piezoelétricos sob pressão impulsiva. As cargas deslocadas calculadas apresentaram um sinal positivo, e ordem de grandeza em picocoulomb, variando, assim como a tensão, de acordo com a quantidade de KDP adicionado à mistura.

Um estudo sobre como os cristais de KDP estão dispostos na amostra se faz necessário, pois a resposta ao estímulo mecânico depende da orientação e disposição desses cristais, que podem ser observado por microscopia de força atômica (AFM). Algumas imagens obtidas pela técnica de AFM se encontram no apêndice 3, porém são apenas imagens que necessitam de um estudo mais aprofundado. Outro estudo mais profundo deve ser feito sobre a piezeletricidade alcançada no filme e a influência do PEDOT:PSS nesse comportamento.

É sugerida a montagem do sensor por um transistor de filme fino utilizando a mistura de PEDOT:PSS + KDP como porta e o poliéster como camada isolante e substrato

flexível. Para isso se faz necessário a escolha de um semicondutor orgânico eficiente e eletrodos compatíveis com a proposta de simplicidade e custo sugerida pela pesquisa. Também é sugerido um estudo sobre a melhor maneira de deposição da mistura junto ao substrato, visto que a direção em que os cristais de KDP se formam é de grande importância para o comportamento piezoelétrico da amostra. A definição sobre a melhor maneira de encapsulamento dessa mistura também é de grande importância para o sucesso da construção do sensor, já que os materiais utilizados são sensíveis a água, sendo suscetíveis à mudanças de umidade e temperatura muito bruscas.

Para o sensor montado, um refinamento na técnica de ensaio de reação à pressão também se faz necessário, com a aquisição de uma prensa mais precisa e de menor capacidade para os ensaios, visto que a maioria dos materiais apresentou resultados para pressões inferiores a 4Kpsi.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hung, L.S.; Cheng, C.H.; *Mater. Sci. Eng. R* 39, **2002**, p. 143.
2. Santato, C.; Manunza, I.; Bonfiglio, A.; Cicoira, F.; Cossedu, P.; Zamboni, R.; Muccini, M.; *Appl. Phys. Lett.* 86, **2005**, p. 141106.
3. Sakanoue, T.; Fujiwara, E.; Yamada, R.; Tada, H.; *Appl. Phys. Lett.* 84, **2004**, p. 3037.
4. Crone, B.; *Nature.* 403, **2000**, p. 521.
5. Bartic, C.; Campitelli, A.; Borghs, S. *Appl.; Phys. Lett.* 82, **2003**, p. 475.
6. Loi, A.; Manunza, I.; Bonfiglio, A.; *Appl. Phys. Lett.* 86, **2005**, p. 103512.
7. Someya, T.; Sekitani, T.; Kato, Y.; Iba, S.; Kawaguchi, H.; Sakurai, T.; *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101, **2004**, p. 9966.
8. Kawaguchi, H.; Someya, T.; Sekitani, T.; Sakurai, T.; *IEEE J. Solid-State Circuits.* **2005**, p. 177.
9. Manunza, I.; Sulis, A.; Bonfiglio, A.; *Appl. Phys. Lett.* 89, **2006**, p. 143502.
10. Forrest, S. R.; *Nature.* 428, **2004**, p. 911.
11. Alcacer, L.; *Electrónica Molecular*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1992.
12. Vaeth, K. M.; *Inform. Disp.* 19, **2003**, p. 12.
13. Harman, G.; *Piezoresistive Pressure Sensing. - Sensor Technology Handbook.* New York: Elsevier, 2005.
14. Smith, S. H.; *Physical Review.* **1954**, Vol. 94, p. 42.
15. Sommer, R.; *Piezoelectric Pressure Sensors - Sensor Technology Handbook.* New York: Elsevier, 2005.
16. <http://www.mecatronicaatual.com.br/secoes/leitura/49>; acessado em Dezembro de 2008.
17. International Programme on Chemical Safety;. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1608.htm>; acessado em julho de 2007
18. U.S. Environmental Protection Agency - EPA. http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/ingredients/factsheets/factsheet_076413.htm; acessado em julho de 2007
19. Koval, S; Kohanoff, J.; Lasave, J; Colizzi, G.; Migoni, R. L.; *Physical Review B* 71, **2005**, p. 184102.
20. Frazer, B. C.; Pepinsky, R. *Acta Cryst.* 6, **1953**, p. 273.
21. Blinc, R; Zeks, B; *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics.* Amsterdam: E. P. Wohlfarth, 1974.

22. Bacon, G. E.; Pearse, R. S.; *Proc. of Royal Society Ser-A* 230, **1953**, p. 359.
23. Tom, Z.; Nelmes, R. J.; Kuhs, W. F.; Stansfield, R.F.D.; *J. Phys* C21, **1988**, p. 245.
24. Remédios, C. M. R.; *Tese de Doutorado*. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2004.
25. Mason, W.P.; *Phys. Rev*, 69, **1946**, p. 173.
26. Kaminskya, W.; Haussühl, E.; Bastina, L. D.; Subramony, J. A.; Kahr, B; *Journal of Crystal Growth*. 234, **2002**, p. 523.
27. Voigt, W.; *Lehrbuch der Kristall Physik*. Leipzig: B. G. Teubner, **1910**.
28. Faez, R.; Reis, C.; Freitas, P. S.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M. A.; *Química Nova na Escola* 11, **2000**, p. 13.
29. Electrons in One Dimension: the Peierls Transition. <http://galileo.phys.virginia.edu/classes/752.mf1i.spring03/PeierlsTrans.htm>; acessado em Outubro de 2008.
30. Streetman, B. G.; Sanjay, B.; *Solid State electronic Devices* (5th edition ed.). New Jersey: Prentice Hall, 2000.
31. Lu, Y. *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*; New Jersey: World Scientific, 1988.
32. Roth, S.; Carroll; D.; *One-Dimensional Metals*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
33. Fichou, D.; *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
34. Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reibold, J. R.; *Adv. Mater.* 12, **2000**, p. 481.
35. Bayer AG; 339 340 Eur. Patent, 1988.
36. H. C. Starck. Baytron P Datasheet. **2000**.
37. Bayer AG; 440 957 Eur. Patent , **1991**.
38. Prado, M. A. S. *Dissertação de mestrado*. Universidade de Brasília, Brasil, 1999.
39. Comba, P.; Hambley, T. W.; *Molecular Modeling*, VCH, New York: 1995.
40. Schlick, T.; *Molecular Modeling and Simulation*, New York: Springer – Verlag, 2002.
- 41.. Accelrys Inc., . Materials Studio TM. 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752, USA
42. Polymer 4.0.0; *Molecular Simulation*, **1996**.
43. KDP DRX Data, PDF n° 35-0887.
44. Poder, J.; Ramalingom, S; Kalkura, S. N.; *Cryst. Res. Technol.* 36, **2001**, p 549.
45. Ghosh, A.K; Munshi, T.K.; Chakravorty, H.S.; *J. Appl. Phys.* 86, **1999**, p. 5753.
46. Silva, F. A. R.; Ceschin, A. M.; Sales, M. J. A.; Silva, L. M.; Viana, C. E.; *App. Surf. Sci.* 255, **2008**, p. 734.

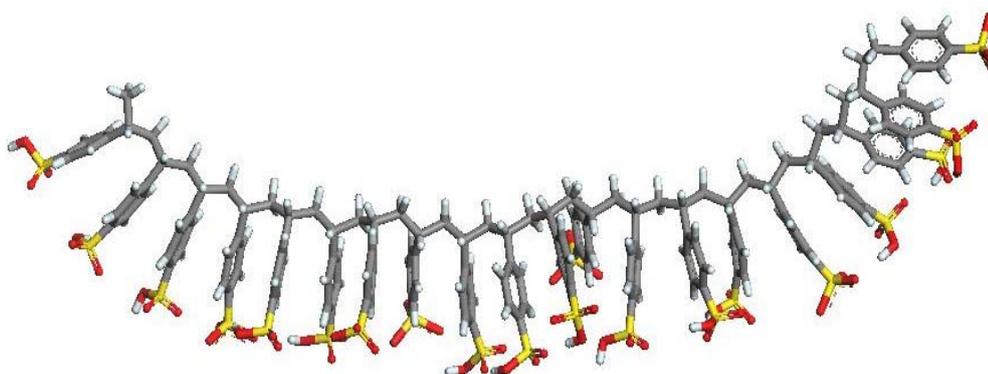
APÊNDICE 1

Imagens de mecânica e dinâmica molecular produzidas para os componentes do sistema. Todas as imagens foram adquiridas de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.2.

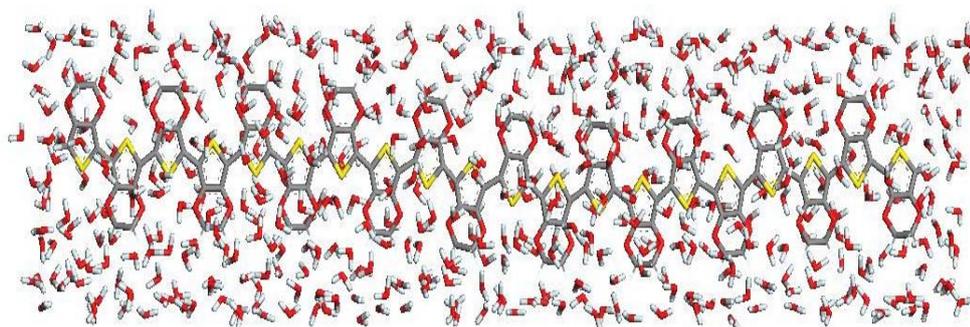
1) PEDOT – vácuo – otimizado



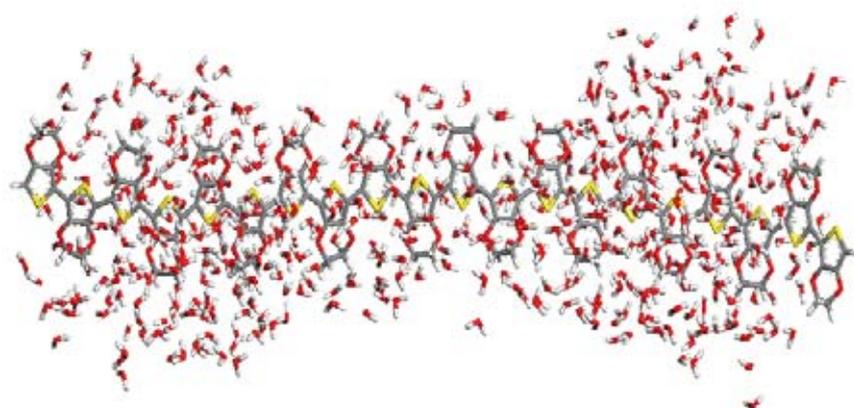
2) PSS – vácuo – otimizado



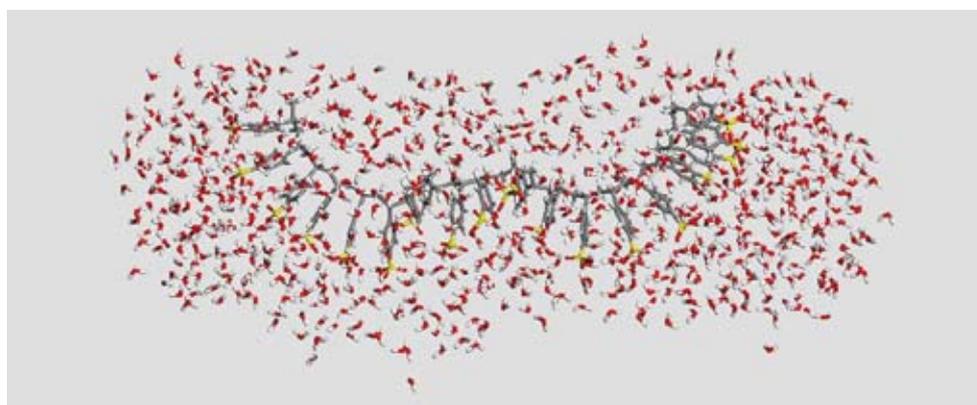
3) PEDOT + H₂O – 3a) Otimizada



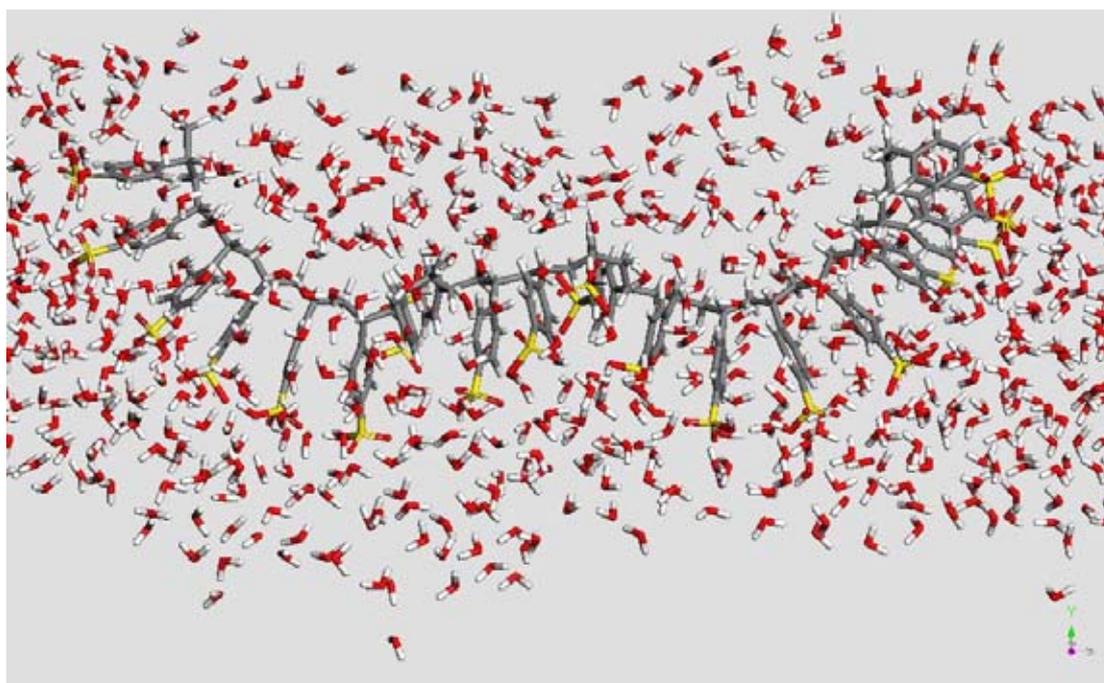
3b) dinâmica 50 ps, 300K frame 200



7) PSS dinâmica do sistema, 50 ps, 300K, PSS + H₂O,
7a) imagem 36 ps.



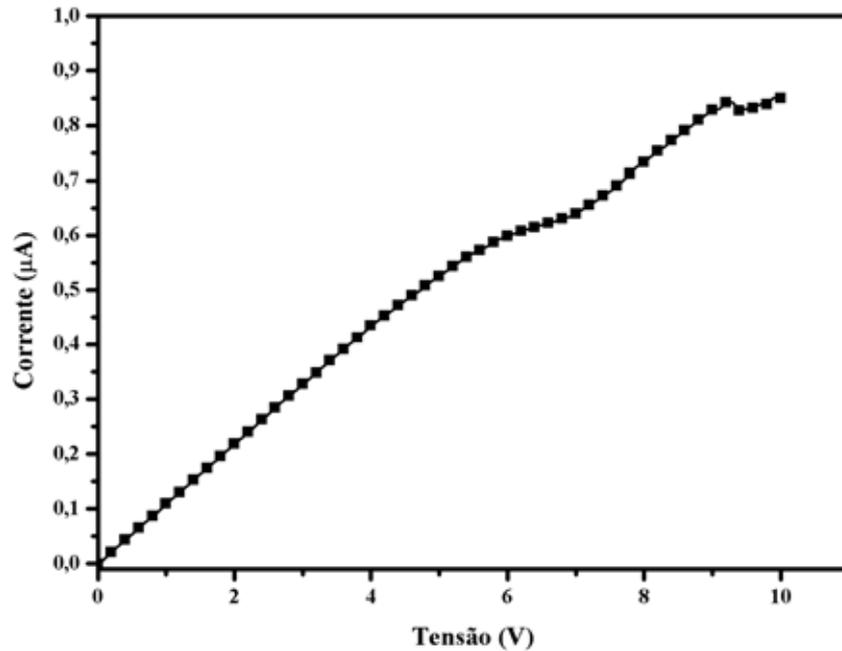
7b) Ampliação da imagem anterior



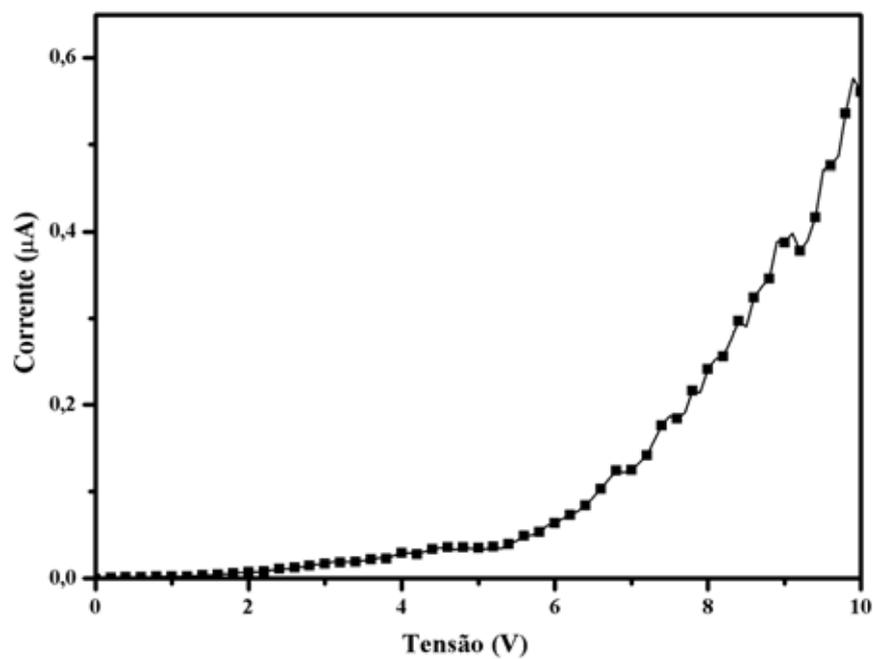
APÊNDICE 2

Comportamento elétrico da mistura PEDOT:PSS + KDP pelas curvas *I versus V*. Os filmes são identificados pela quantidade de KDP presente na mistura e os resultados obtidos são apresentados de acordo com o aumento da quantidade de KDP adicionado.

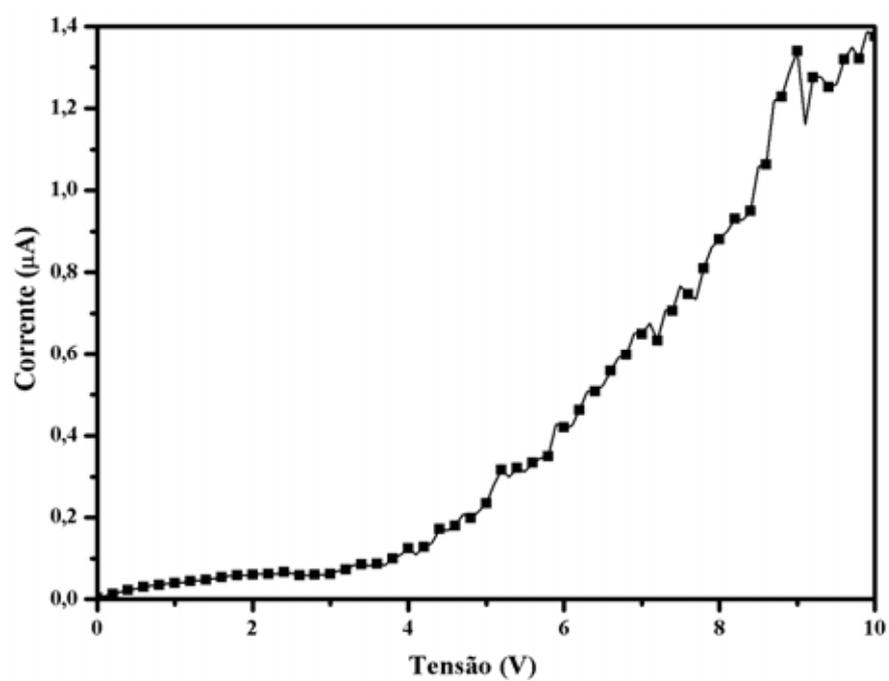
1) PEDOT:PSS + 40mg de KDP



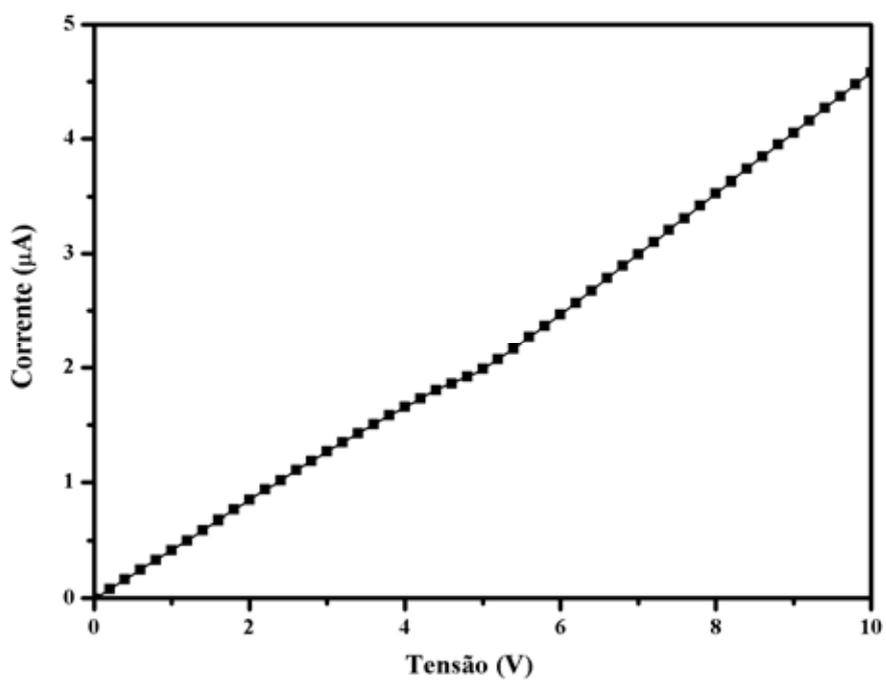
2) PEDOT:PSS + 50mg de KDP



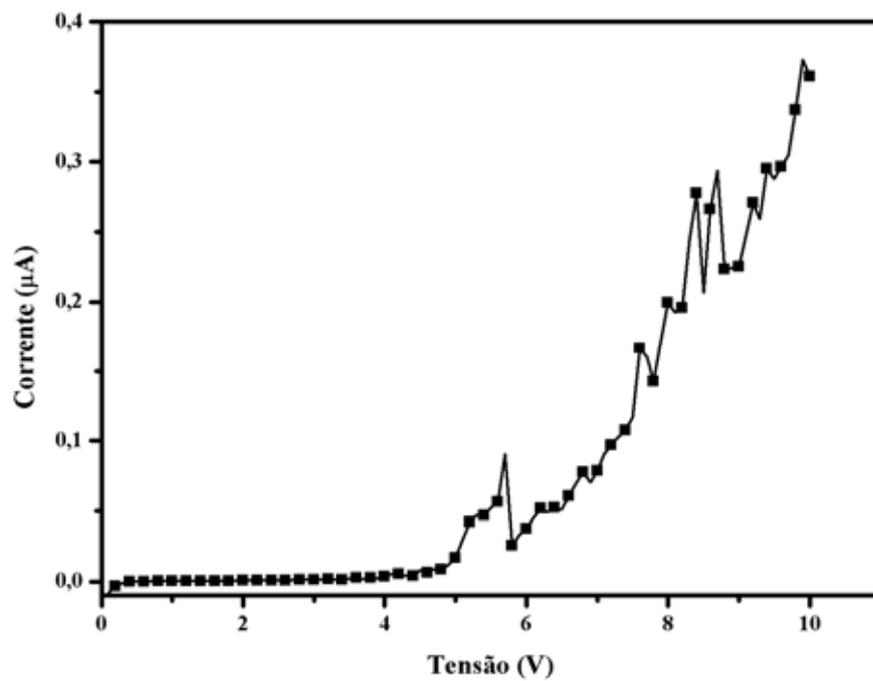
3) PEDOT:PSS + 70mg de KDP



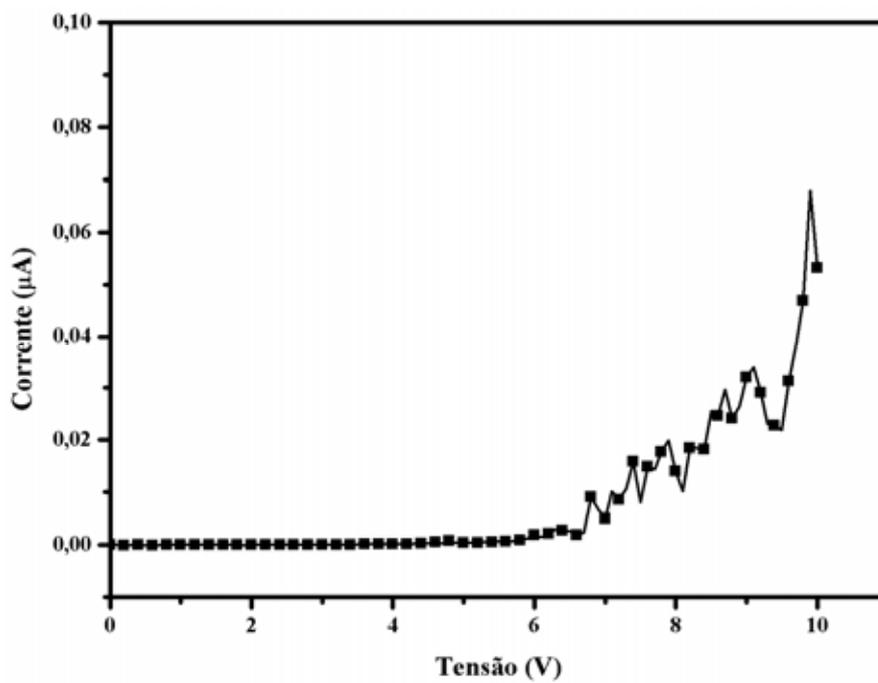
4) PEDOT:PSS + 90mg de KDP



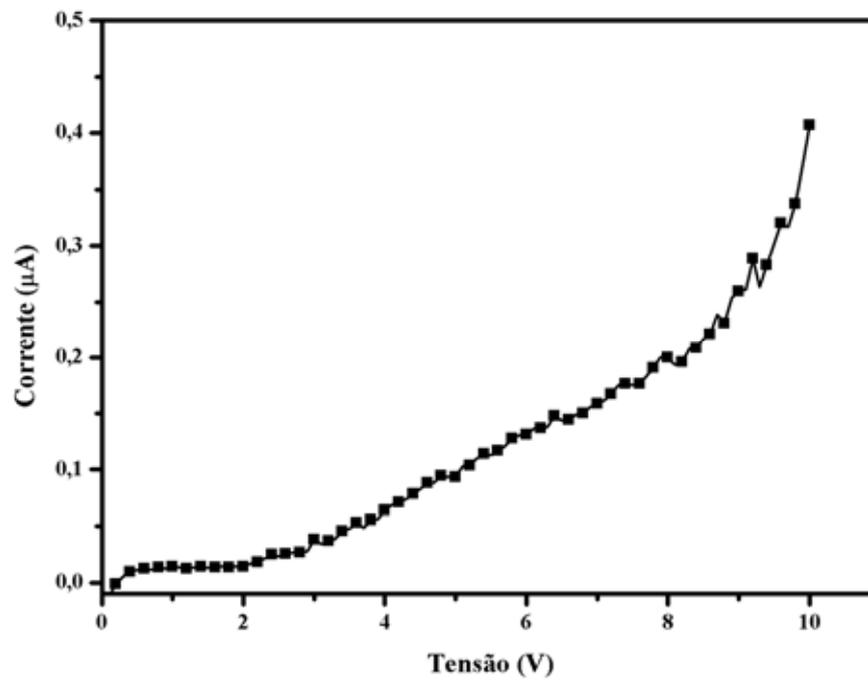
5) PEDOT:PSS + 110mg de KDP



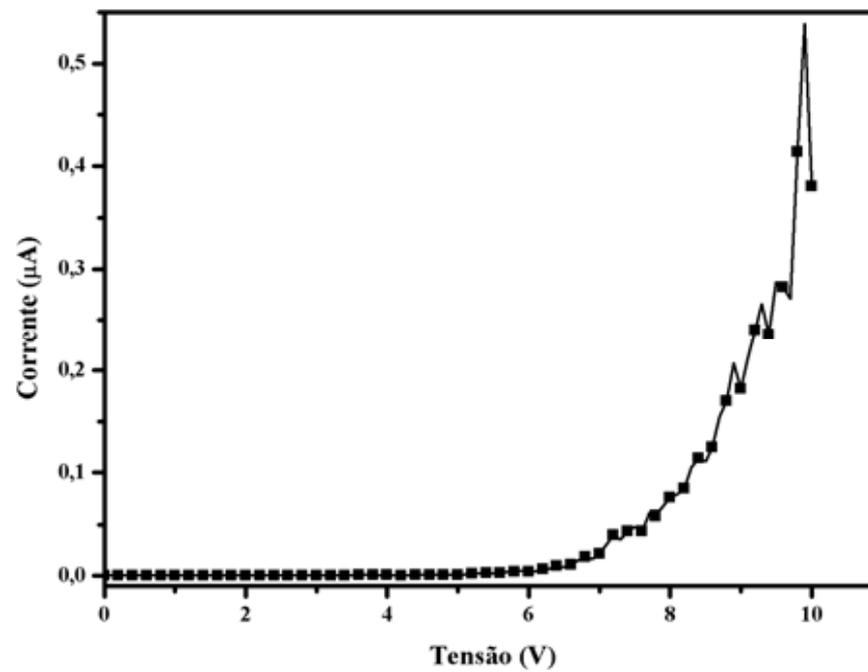
6) PEDOT:PSS + 120mg de KDP



7) PEDOT:PSS + 130mg de KDP



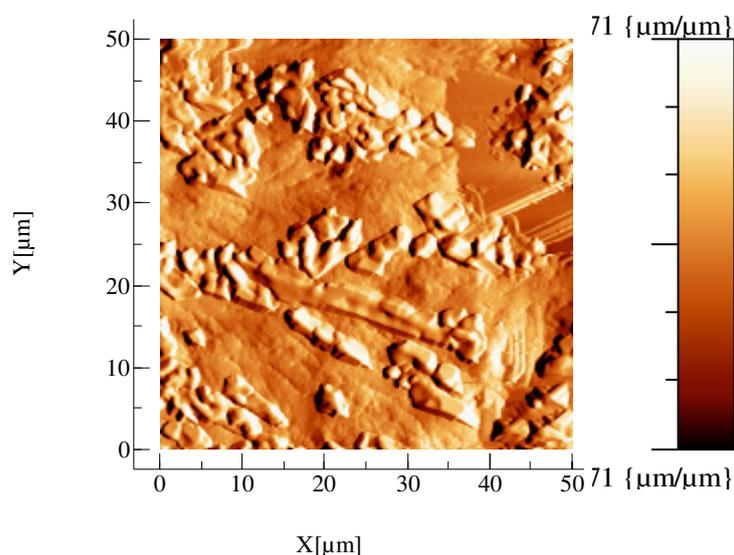
8) PEDOT:PSS + 140mg de KDP

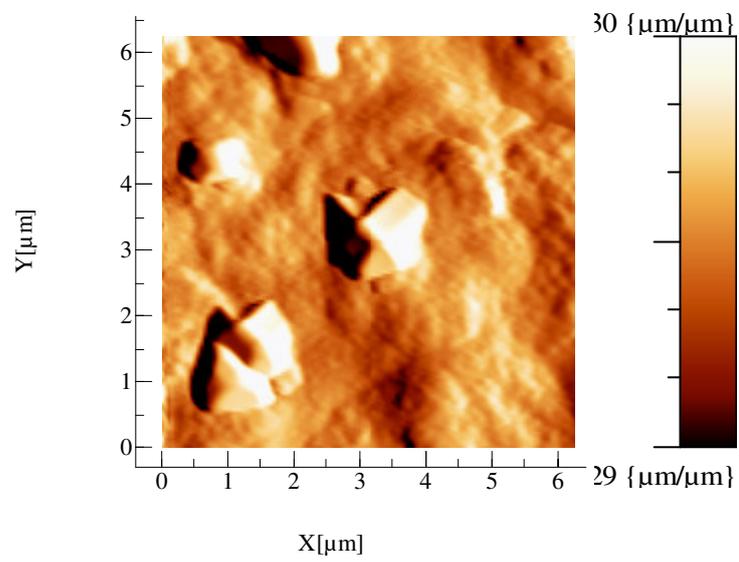
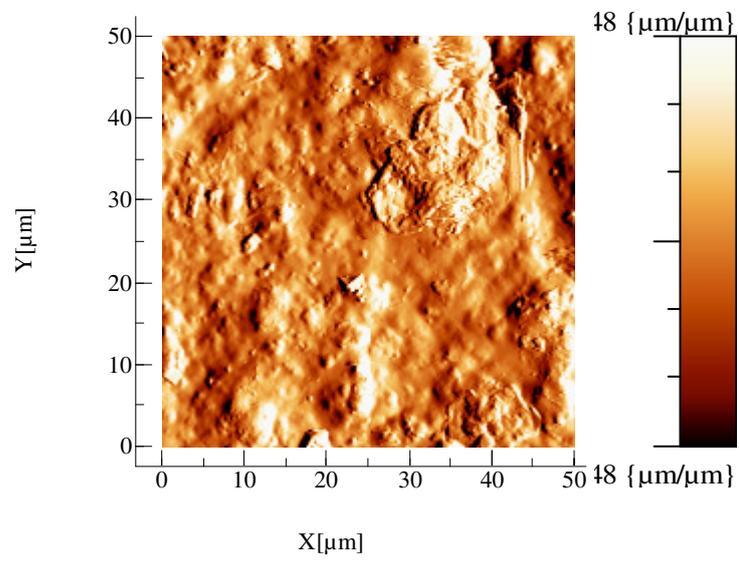
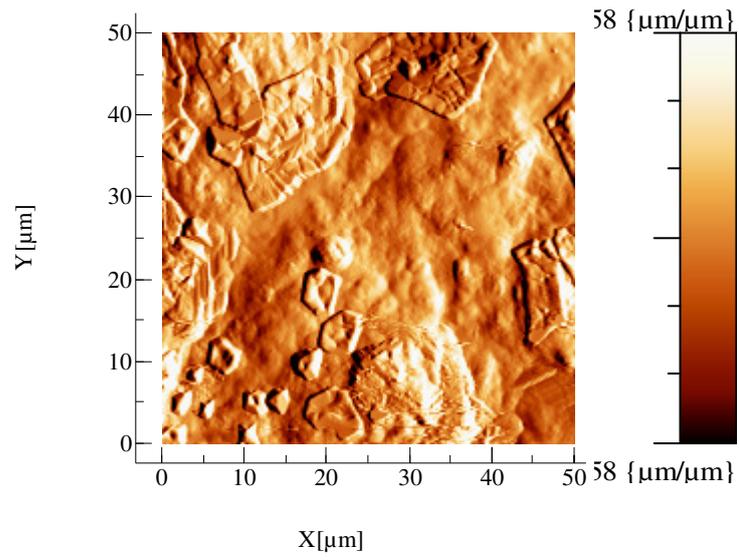


APÊNDICE 3

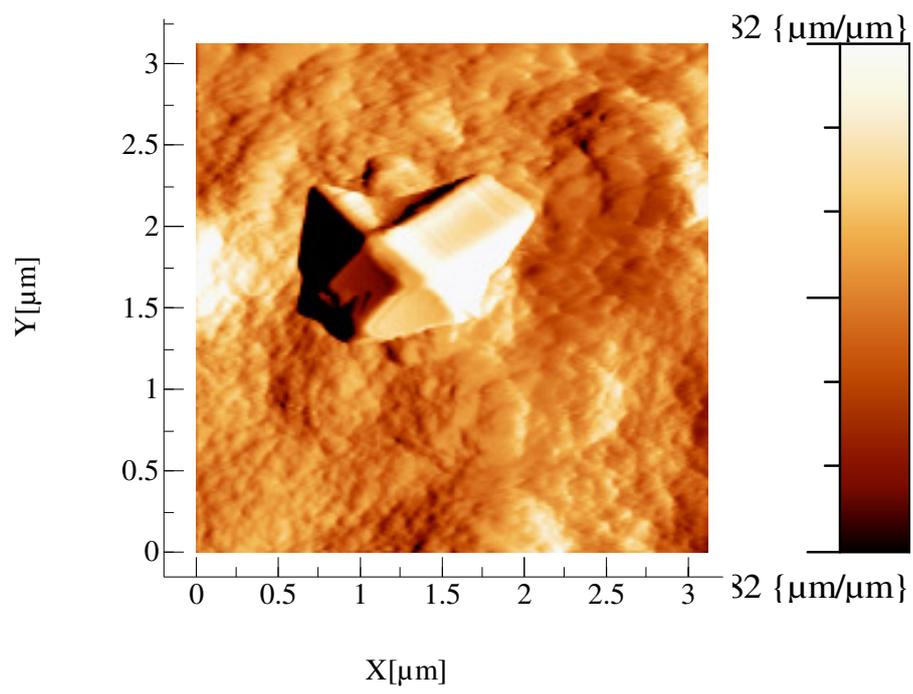
Imagens topográficas de AFM das misturas PEDOT:PSS + 60mg de KDP depositado por *spincoating* em substrato de poliéster obtidas no Laboratório de Espectrometria de Massa, Núcleo Temático de Biotecnologia, Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. As análises foram realizadas ao ar, sob temperatura de aproximadamente 25°C utilizando um microscópio de força atômica *Shimadzu* modelo SPM-9600, equipado com um *scanner* com área máxima de varredura de 125 μm x 125 μm . O modo contato sob força constante foi realizado utilizando *cantilever* em forma de "V" e com 200- μm de comprimento integrado com uma ponteira piramidal de nitreto de silício, com raio de curvatura de < 20 nm, constante de mola de 0,15 N/m e frequência de ressonância de aproximadamente 24 kHz. Durante a aquisição das imagens a frequência de varredura foi de 1 Hz.

Foram avaliadas áreas iniciais de 10 μm^2 seguidas de sucessivas ampliações de 2x em áreas de interesse de diversas amostras. As imagens foram adquiridas com resolução de 512 x 512 linhas. Todas as imagens adquiridas foram processadas para a correção de plano de varredura com o módulo off-line do software que acompanha o instrumento. Abaixo estão algumas imagens adquiridas para alguns pontos em uma amostra com 60mg de KDP.





Zoom da imagem anterior



PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigo Publicado

- Silva, F. A. R.; Ceschin, A. M.; Sales, M. J. A.; Silva, L. M.; Viana, C. E.; *KDP/PEDOT:PSS mixture as a new alternative in the fabrication of pressure sensing devices*, Applied Surface Science, p. 734, 2008.

Trabalhos em Congressos

- Silva, F. A. R.; Ceschin, A. M.; Sales, M. J. A.; Angélica, R. S.; Furlan, H.; *PEDOT:PSS + KDP mixture characterization by X-Ray Diffraction*. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais - SBPMAT, 2008, Guarujá, SP. Anais VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais - SBPMAT, 10/2008.

- Silva, F. A. R.; Ceschin, A. M.; Sales, M. J. A.; Silva, L. M.; Furlan, H.; *KDP/PEDOT:PSS mixture on a flexible substrates: use in pressure sensing devices*. In: 12th International Meeting on Chemical Sensors, 2008, Columbus - OHIO, USA. Anais do 12th IIMCS, 06/2008.

- Silva, F. A. R.; Ceschin, A. M.; Silva, L. M.; Sales, M. J. A.; Moreira, S. G. C.; Viana, C. E.; *Study of KDP/PEDOT:PSS mixture and its use in the fabrication of sensing devices*. In: VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), 2007, Natal - RN. Anais do Evento, 2007, 10/2007.

- Silva, F. A. R.; Ceschin, A. M.; Sales, M. J. A.; Silva, L. M.; *KDP/PEDOT:PSS Mixture as a new alternative in the fabrication of pressure sensing devices..* In: 11th ICFSI - 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, 2007, Manaus. Proceedings do Evento - 11th ICFSI - 11th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, 08/2007.