

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FISICA "GLEB WATAGHIN"

SÍNTESE E ESTUDO DE FILMES FINOS DE
ACETILENO POLIMERIZADOS POR DESCARGA LUMINESCENTE.

*Este exemplar constitui
de a redação final da
tese defendida por
Rogério Pinto Mota e aprovada
pela Comissão Julgadora.
Campinas, 21 de fevereiro de 1986*

M. Bica de Moraes

Por: Rogério Pinto Mota

Orientador:

Prof. Dr. Mario Antônio Bica de Moraes

Trabalho apresentado ao Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

A meus pais

Mário e Nicolina

A meus irmãos

José Mota e Maria (em memória)

A Natália Boboshko

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Mario Antônio Bica de Moraes, pelo apoio, confiança, paciência e eficiência na orientação deste trabalho.
- A Prof. Dra. Maristella Decker, pelas proveitosas discussões e sugestões.
- Ao Prof. Dr. Bernardo Laks, pelo clarear de idéias.
- Ao Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, pela ajuda na caracterização infravermelho.
- A Prof. Dra. Heidi e à Rita, pelos trabalhos de microscopia eletrônica.
- A Prof. Dra. Iris, Lucila, Márcia e Cristina, pela caracterização por raios-X.
- Ao Prof. Dr. Omar Teschke, pelo uso do laboratório.
- Ao Angel Vilche, pelo acompanhamento, sugestões, discussões, incentivo e mão na massa.
- A Rosecléa, pela amizade, ajuda e pelo "vamos lá que dá".
- Ao pessoal do LED, pelo uso do microscópio interferométrico.
- Ao Lalá, pelos desenhos
- Ao Júlio, Zé, Luiz e Carlão, pela força nos trabalhos prestados.
- Aos colegas de grupo Angel, Maurício e Rosane.
- Ao Angelo e Francisco, pelas contribuições na caracterização elétrica.
- Ao pessoal das secretarias da Física Aplicada e do Grupo de Energia, pela boa vontade.
- Ao pessoal da Biblioteca/IPGW, pela tolerância e amizade.
- Ao Prof. DR. José Galvão, pelo trabalho junto à Pós-Graduação.
- A APGF e APQ-UNICAMP em prol da luta dos Pós-Graduandos.

Aos amigos Paulinho, Rose, Tadeu, Nane, Socrates, Gino e Deborah, por propiciarem um agradável habitat.

Aos vizinhos Arlindo, Sandra, Martinha e Bebel, por estarem por perto.

Ao Reinaldo, Rogério, Zanza, Geovana e Nélia pela força dada.

Aos colegas de sala, pela paciência.

A turma do futebol de todos os sábados.

Aos integrantes do GLM Tuiuti, pelos momentos de descontração, alegria e relax.

Ao CNPq, CAPES, FINEP e CESP pelo suporte financeiro.

ABSTRACT

A glow discharge apparatus for the synthesis of thin polymer films has been developed and tested. By means of simultaneous sputtering, metals can be incorporated into the films. This system has been used to obtain polymerized acetylene-copper films. The structural properties of the films were studied by infrared, X-ray spectroscopy and electron microscopy. The pure polymer films were amorphous and essentially pinhole free. Measurements of the electrical conductivity σ as a function of temperature T showed a linear behavior among $\ln \sigma$ and T^{-1} . For copper-containing polymers $\ln \sigma$ was found to be linear $T^{-1/2}$. It was observed a strong dependence of σ with the copper content in the film. The temperature dependence of the conductivity in the copper containing polymers was the same observed in thin films of ceramic materials co-deposited with metals (CERMETS).

RESUMO

Foi desenvolvido um sistema que permitiu a obtenção de filmes finos de acetileno polimerizado com e sem incorporação de cobre por um processo combinado de polimerização por descarga luminescente e "sputtering". As propriedades estruturais dos filmes foram estudadas por espectroscopia infravermelha, microscopia eletrônica de varredura e transmissão bem como difração de raios-x. Foi observado que os filmes de polímeros (sem cobre) são essencialmente livres de "pinholes" e amorfos, e que o cobre incorporado ao polímero apresenta-se como uma suspensão de partículas (ou ilhas) na matriz deste. Medições de condutividade elétrica em função da temperatura apresentaram um comportamento linear para $\ln \sigma$ com $1/T$ no polímero sem incorporação de cobre, e uma linearidade entre $\ln \sigma$ e $(1/T)^{1/2}$ para o polímero com cobre incorporado. A condutividade elétrica apresentou variação acentuada com a composição de cobre no filme. A dependência entre σ e T no polímero com cobre é a mesma observada em alguns filmes finos de materiais cerâmicos depositados em vácuo simultaneamente com metais ("CERMETS").

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
------------------	---

CAPÍTULO I

1.0 Deposição dos filmes de polímero e filmes formados por uma mistura isolante-metal.....	3
1.1 Formação do polímero por descarga luminescente.....	3
1.2 Filmes formados por uma mistura isolante-metal.....	7

CAPÍTULO II

2.0 Método experimental.....	10
2.1 Sistema para a deposição dos filmes finos de acetileno polimerizado com ou sem incorporação de cobre.....	10
2.2 Técnica empregada para a síntese dos polímeros com ou sem incorporação de cobre.....	12
2.3 Preparação dos substratos.....	15
2.4 Parâmetros da deposição.....	16
2.5 Adesão do filme ao substrato.....	17
2.6 Formação de carbono durante a polimerização.....	18

CAPÍTULO III

3.0 Caracterização de estrutura molecular e microestrutura...19	19
3.1 Caracterização infravermelho.....	19
3.1.1 Resultados obtidos.....	21
3.1.2 Comparação do espectro IV do acetileno polimerizado por descarga luminescente obtido neste trabalho, com espectros IV de outros polímeros	24
3.2 Determinação da microestrutura.....	29

3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	29
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	29
3.2.3	Difração de raios-X.....	31
CAPÍTULO IV		
4.0	Caracterização elétrica.....	32
4.1	Condutividade elétrica em polímeros e em "CERMETS".....	32
4.2	Parte experimental.....	37
4.3	Resultados obtidos.....	40
4.3.1	Polímeros sem incorporação de cobre.....	40
4.3.2	Polímeros com incorporação de cobre.....	41
4.4	Verificação do comportamento da condutividade elétrica com o teor de cobre incorporado ao acetileno polimeri- zado.....	43
CONCLUSÕES.....		49
TRABALHO FUTURO.....		51
REFERÊNCIAS.....		52

INTRODUÇÃO

Há presentemente um grande interesse na síntese e no estudo das propriedades dos polímeros orgânicos. A partir da segunda guerra mundial deu-se grande desenvolvimento na indústria dos plásticos, especialmente por apresentarem baixo custo, baixa densidade e serem bons isolantes elétricos (1). Ainda hoje, quando da necessidade de um condutor, lança-se mão de um metal, contudo, pesquisas mais recentes indicaram que polímeros orgânicos obtidos por técnicas de deposição química (2), poderão ser aplicados em futuro próximo como condutores. Por outro lado, polímeros orgânicos podem apresentar características semicondutoras, quando puros ou adequadamente dopados com impurezas aceitadoras ou doadoras, provocando aumento na condutividade elétrica, inicialmente com valores de $10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (polímero sem dopagem) e chegando próximo de $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ para o mesmo material, uma vez dopado com cloro, bromo, iôdo, etc. (3,4)

Além dos processos químicos, os filmes podem ser sintetizados por técnicas de descarga elétrica em vácuo (5), que propicia tanto polímeros dielétricos, de baixa condutividade elétrica (empregados na tecnologia de isolamento e encapsulação elétrica), quanto polímeros incorporados com metal, com promissoras aplicações como resistores e dispositivos termo-sensíveis. Esta última aplicação é decorrente do acréscimo na condutividade elétrica destes materiais com a incorporação do metal. Isso tem levado a crescentes investigações no tocante aos mecanismos de condução (6,7), bem como ao estudo de sua estrutura molecular e microestrutura (8), gerando assim um campo inteiramente aberto à pesquisa científica, na busca de novos materiais.

Levando-se em consideração o crescente interesse na obtenção e no estudo dos polímeros orgânicos, este trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- Desenvolver um sistema experimental que permita a síntese de polímeros dielétricos e condutores (polímero com metal incorporado), depositados na forma de filmes finos, sobre substratos sólidos, utilizando uma técnica simultânea de polimerização do acetileno e incorporação de cobre ao polímero via um processo de "sputtering". Foi escolhido o cobre pelo fato de ser um material de alto rendimento para "sputtering" além de ser fácil de usinar e de baixo custo.

- Caracterizar os filmes finos, a nível de estrutura molecular, microestrutura e propriedades elétricas.

CAPÍTULO I

1.0 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE POLÍMERO, E FILMES FORMADOS POR UMA MISTURA ISOLANTE - METAL.

1.1 FORMAÇÃO DO POLÍMERO POR DESCARGA LUMINESCENTE.

Um processo de polimerização bastante conhecido é aquele em que há formação de polímero através de uma descarga elétrica no vapor de um monômero (5,9) este método é chamado de Polimerização por Descarga Luminescente (PDL).

A polimerização por deposição química é aquela em que as unidades moleculares (monômeros) são unidas, onde o polímero resultante recebe a denominação poli seguida do nome do monômero, assim, o polímero formado a partir do acetileno é denominado poliacetileno (10). Contudo, a formação do polímero por descarga luminescente, é diferente da deposição química, pois a PDL leva à síntese do polímero através de um processo atômico, isto é, um processo de polimerização em que não há conservação da estrutura molecular do monômero (10), logo a polimerização do acetileno por DL não apresenta o poliacetileno como resultado final, mas um outro tipo de material.

Ao iniciar a descarga, espécies excitadas, espécies ionizadas e uma gama de fragmentos moleculares, incluindo radicais livres, combinam-se resultando na deposição do polímero. A formação do polímero por DL é também chamada de "polimerização a plasma", e não há dúvida que íons orgânicos estão envolvidos em algum estágio da polime-

rização, conforme observado nas experiências seguintes:

- Westwood (11), mostrou que a taxa de deposição do polímero é dependente do potencial elétrico da superfície coletora deste, e numa descarga de corrente contínua, a deposição é maior no catodo.
- Numa descarga de corrente alternada, com os eletrodos trocando de polaridade a uma frequência de 60 Hz e influenciada por um potencial de corrente contínua, observou-se maior taxa de deposição do filme fino de polímero na superfície do eletrodo polarizado negativamente(12).
- Foi observada em uma descarga de corrente alternada a uma frequência de 3,14 MHz, que uma grelha quando influenciada por um potencial negativo apresentou maior taxa de polimerização que quando sujeita a um potencial positivo.(13)

Essas observações indicam o envolvimento de íons orgânicos positivamente carregados no processo de polimerização por descarga luminescente. Como estes íons estão envolvidos na descarga não é muito claro, parece que existem num estágio intermediário de formação de moléculas excitadas, que subsequentemente formam radicais livres, dando origem ao polímero.(10).

Experiências realizadas por Brown e Bell (14) mostram que a concentração de radicais livres num plasma está entre cinco e seis ordens de grandeza superior à de íons. Logo parece razoável admitir que os radicais livres sejam o suporte do mecanismo de polimerização por descarga luminescente.

A descarga luminescente constitui-se de dois mecanismos de polimerização(10):

- Polimerização induzida por plasma, que é a polimerização molecular,

ou seja, a formação do polímero a partir da união das unidades moleculares.

- Polimerização a plasma, que corresponde ao principal mecanismo de polimerização por descarga luminescente, onde íons, moléculas excitadas, radicais livres coexistem num estágio intermediário, e que após sucessivas reações oriundas da descarga, se recombina, dando origem ao polímero.

Uma diferença significativa entre "polimerização induzida por plasma" e "polimerização a plasma", provém desta última liberar sub-produtos na fase gasosa, os quais podem não ser incorporados ao polímero, (10). Em particular, a PDL de hidrocarbonetos libera hidrogênio como sub-produto principal.

Ocorre ainda na PDL um processo chamado de "ablação", que é aproximadamente um efeito de corrosão do polímero, por parte do gás sub-produto, contudo, isto não é substancial na polimerização de materiais constituídos por hidrogênio e carbono (hidrocarbonetos)(10).

A figura 1 (10), corresponde à formação do polímero por descarga luminescente, onde estão evidenciados os processos de polimerização induzida por plasma, polimerização a plasma como mecanismo principal e os efeitos de ablação.

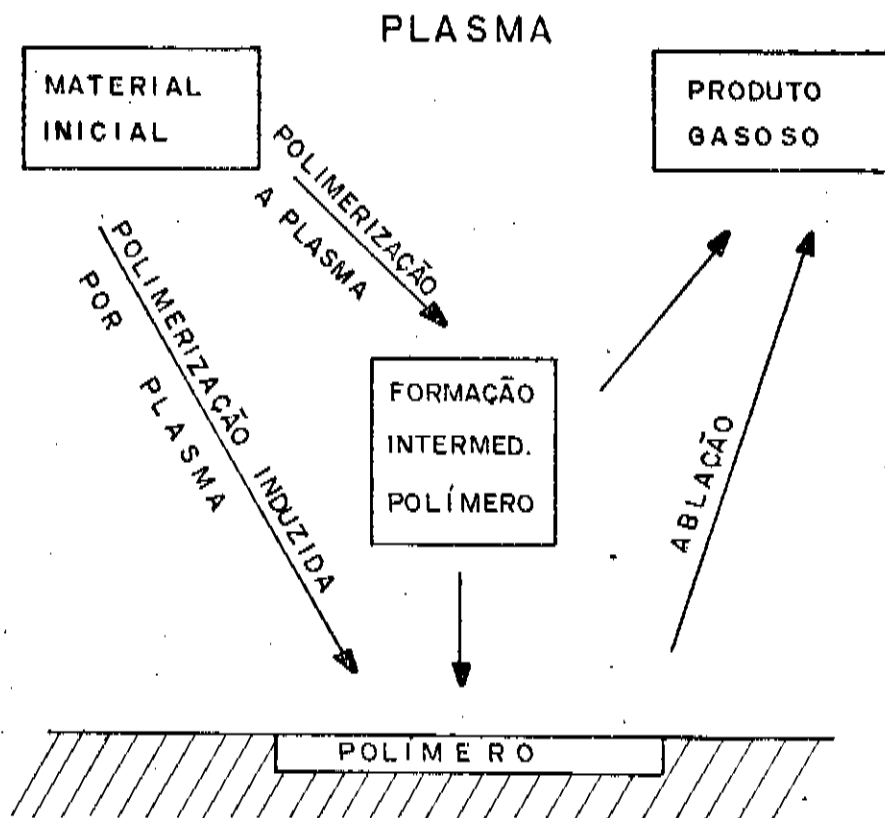


Fig. 1- Formação do polímero por descarga luminescente.

1.2 FILMES FORMADOS POR UMA MISTURA ISOLANTE - METAL

Materiais compostos por uma mistura de metal e isolante são conhecidos pelo termo "CERMET" (15,16). Exemplos típicos destes materiais são filmes finos de Ni-SiO₂, Pt-SiO₂, Au-Al₂O₃ (17,18), onde o metal está disperso na forma de partículas micrométricas ou sub-micrométricas na matriz dielétrica. Uma estrutura semelhante é também observada quando se deposita, numa câmara de "sputtering", polímeros a partir de CF₄ e outros compostos orgânicos halogenados, juntamente com metais como ouro e prata. (18)

Os filmes finos obtidos da mistura de metal e isolante apresentam três regimes característicos, que são:

1 - Regime dielétrico - partículas metálicas dispersas no isolante (o isolante é a matriz principal), em que a concentração de metal é menor que 50% do conteúdo metal-isolante.

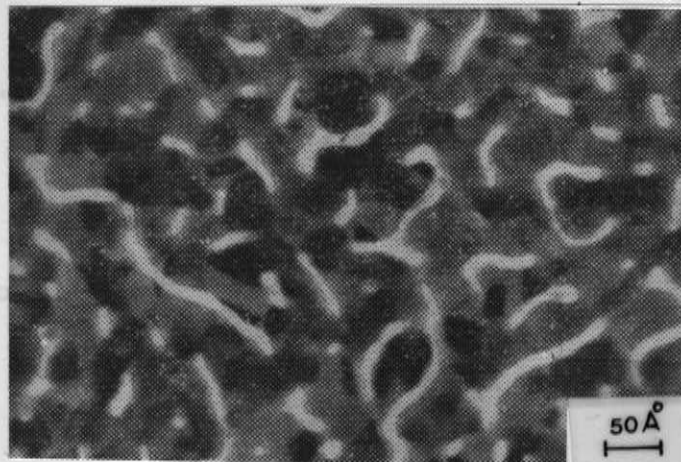
2 - Regime metálico - partículas isolantes dispersas no metal (o metal é a matriz principal), onde a concentração de isolante é menor que 50% do conteúdo metal-isolante.

3 - Regime de transição - é o regime no qual ocorre a inversão entre os regimes metálico e dielétrico.

A figura 2 (17), mostra a estrutura típica do composto metal-isolante, correspondendo a um filme fino de Au-SiO₂. Em 2a a concentração de ouro perfaz 73% da mistura e em 2b, a concentração de

ro é de 18%.

a)



b)

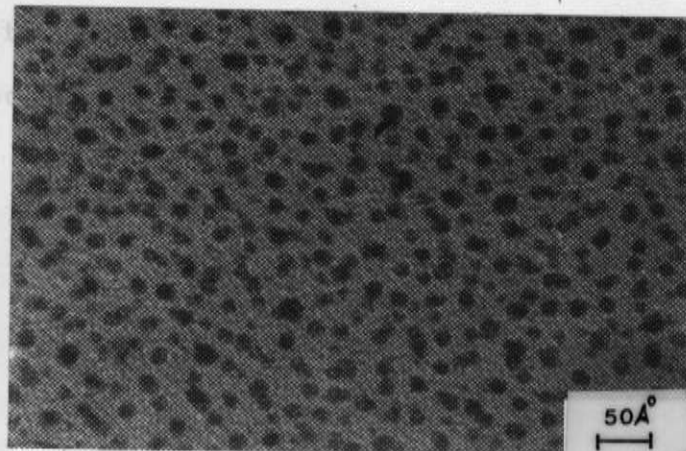


Fig. 2- Micrografia eletrônica de filmes de Au-SiO_2 ,
a) concentração de 73% de ouro na mistura - regime metálico;
b) concentração de 18% de ouro na mistura - regime dielétrico.

Os filmes mistos de isolante e metal são usualmente preparados pelos seguintes métodos:

- evaporação ou "sputtering" de um metal oxidável na presença de oxigênio (19).
- co-evaporação ou "co-sputtering" do metal e do material isolante (20).
- implantação iônica de metais em isolantes (21).
- processo simultâneo de polimerização e "sputtering" de vapor orgânico e metal respectivamente (22,23).

CAPÍTULO I

2.0 MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 SISTEMA PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE ACETILENO POLIMERIZADO, COM OU SEM INCORPORAÇÃO DE COBRE.

Para a obtenção dos filmes de acetileno polimerizado, com ou sem incorporação de cobre, foi projetado e implementado um equipamento no Laboratório de Eletrolise Avançada do Departamento de Física Aplicada - IFGW / UNICAMP.

Os filmes foram sintetizados numa câmara de vácuo de Pyrex C, medindo 20 cm de diâmetro e 25 cm de altura, protegida por uma gaiola metálica e assentada sobre uma base de aço inox B. O bombeamento é feito por uma bomba rotativa de 8 m³/h. A pressão foi medida por um medidor tipo Pirani P.

Os gases empregados foram : acetileno comercial (White Martins) com 94,14 de pureza, apresentando O₂ = 0,62 %, N₂ = 1,97 %, H₂O = 0,9 % e acetona com 2,37 % de impurezas usado no processo de polimerização, e argônio ultra-puro (Oxigênio do Brasil) utilizado junto com o acetileno na deposição do filme de polímero com cobre incorporado. A linha de distribuição dos gases é de cobre e o fluxo destes para a câmara é controlado por duas válvulas agulhas (VA-1 e VA-2, Edwards, tipo LV-5) e medido por dois fluxômetros de alta sensibilidade (F1 e F2). Na saída da bomba, os gases residuais são expelidos para fora do laboratório através de uma tubulação de PVC

A figura 3 mostra um esquema do sistema experimental.

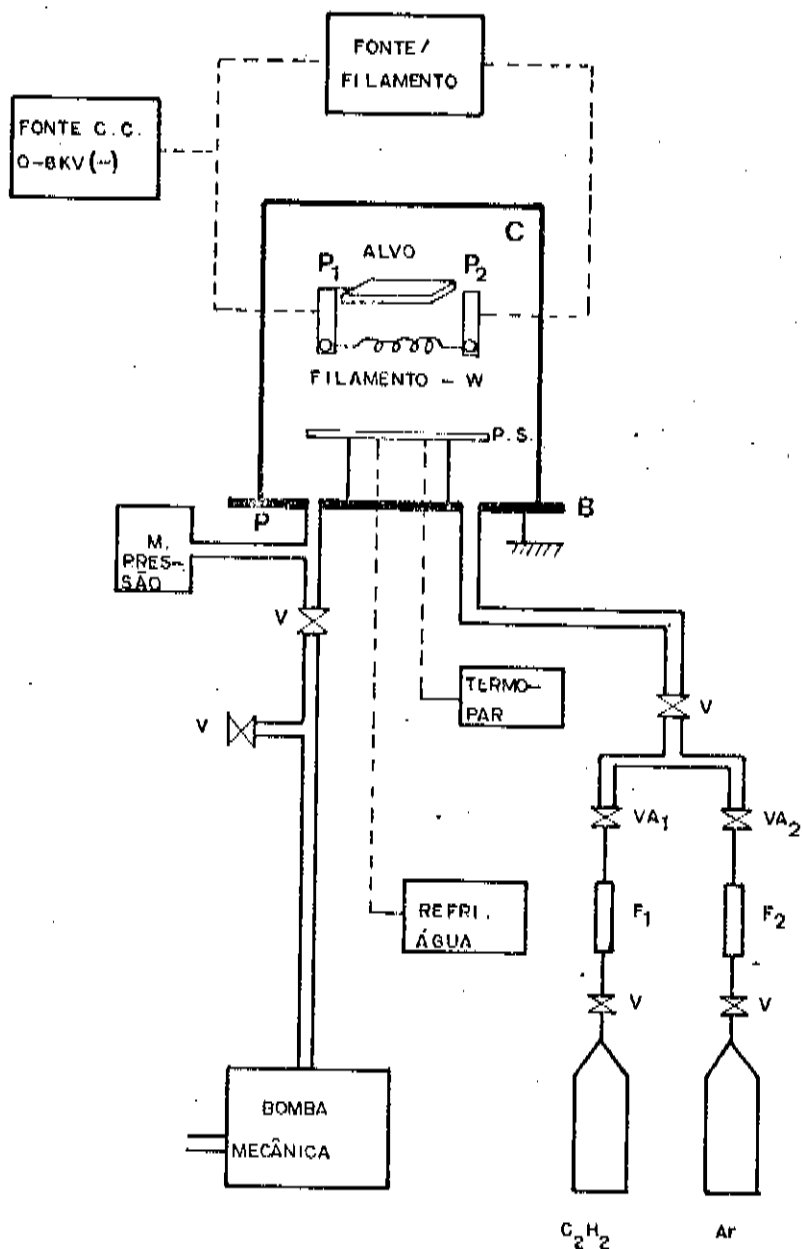


Fig. 3- Sistema para deposição de filme de polímero com ou sem incorporação de cobre.

Para obtenção dos polímeros, um filamento de tungstênio W (medindo 350 μm de diâmetro enrolado em forma de espiral com comprimento de 3 cm) alimentado através de dois passadores de corrente (P1 e P2) é posicionado sobre um porta substrato PS distando 4 cm do mesmo. O porta substrato é refrigerado a água e sua temperatura pode ser lida por um termopar. Ainda sobre o filamento e conectada eletricamente a um de seus terminais uma placa de cobre (ou alvo) A, medindo 2 cm x 5 cm x 0.1 cm. A distância placa-filamento é de dois centímetros.

2.2 TÉCNICA EMPREGADA PARA A SÍNTESE DOS POLÍMEROS COM OU SEM INCORPORAÇÃO DE COBRE.

Inicialmente evacua-se a câmara a uma pressão da ordem de 10^{-3} torr, e a seguir insere-se gás ao sistema a fluxos pré-estabelecidos (vistos na tab.2.1).

O sistema é então alimentado pela fonte de alta tensão contínua negativa, a qual estabelece uma diferença de potencial entre o porta substrato aterrado e o filamento e/ou alvo, gerando a descarga luminescente.

Aquece-se o filamento de tungstênio através da fonte de corrente de filamento e este uma vez aquecido torna-se uma fonte emissora de elétrons, que produz um acréscimo no grau de ionização do plasma e conseqüentemente aumenta a taxa de deposição do filme. A fonte de corrente de filamento é polarizada pela fonte negativa. Ao se iniciar a descarga, espécies excitadas, ionizadas, fragmentos moleculares incluindo radicais livres, se combinam resultando na formação do

polímero (visto na seção 1 do capítulo 1). A incorporação de metal ao polímero provém do "sputtering" do alvo de cobre A, em que átomos ou conjunto de átomos de cobre são arrancados deste material por meio de uma transferência de momentum entre íons de argônio e o alvo bombardeado por estes íons, com o cobre atingindo o substrato e depositando-se simultaneamente com o polímero.

Para a obtenção do filme de polímero sem incorporação de cobre, basta retirar o alvo.

A figura 4 mostra a taxa de deposição do acetileno polimerizado (sem cobre), em função da potência aplicada durante a polimerização. Foi aplicada uma tensão contínua, $V_{cc} = -1500$ Volts.

A potência aplicada é o produto da alta tensão V_{cc} pela soma das correntes i_i (corrente de ionização dos gases) e i_f (corrente de emissão do filamento de tungstênio). A corrente total é medida por um amperímetro em série com a fonte negativa.

A região entre 21 e 24 Watts é a mais apropriada para deposição, embora esta não seja a região de maior crescimento dos filmes, pois tanto as regiões compreendidas entre 24 e 27 Watts e 27 e 30 Watts causam sobre-aquecimento da câmara. Além disto a faixa 27 e 30 Watts é marcada por uma queda na taxa de deposição, provavelmente devido a efeitos de super aquecimento do substrato o que pode causar a decomposição e evaporação do polímero.

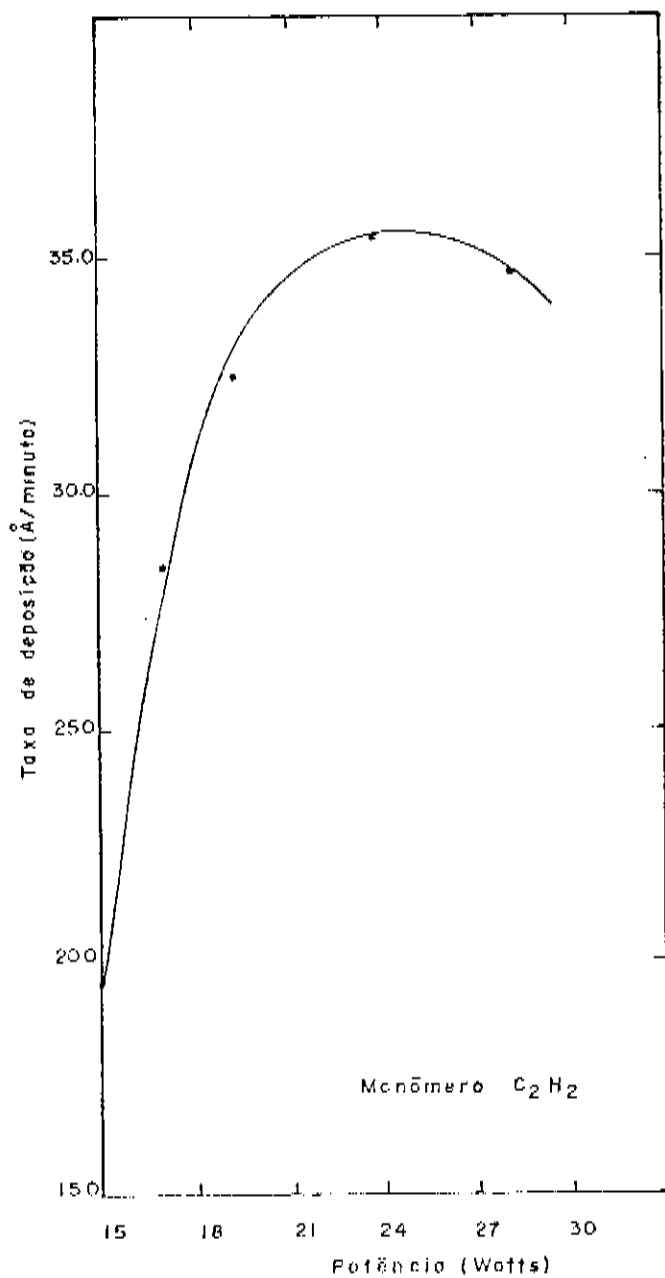


Fig. 4- Taxa de deposição do filme de acetileno polimerizado por descarga luminescente (sem cobre) em função da potência aplicada.

2.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Foram empregados diversos tipos de substratos: lâminas de microscópio (vidro comum), vidro 7059 e quartzo, ambos com 24 x 24 x 1 mm. estes substratos foram usados nas medidas de condutividade elétrica. Como quartzo e vidro 7059 são bons isolantes, estes substratos foram úteis nas medidas dos filmes de baixa condutividade. Os filmes de mais alta condutividade (acetileno polimerizado com incorporação de cobre) foram depositados sobre lâminas de microscópio. Os substratos acima foram limpos em ultra-som, durante cinco minutos em cada uma das etapas seguintes:

- Limpeza com tricloroetileno PA
- Limpeza com acetona PA
- Limpeza com etanol PA
- Limpeza com água destilada.

A seguir, foram levados à estufa, para secagem à temperatura de aproximadamente 100°C, e submetidos a um jato de nitrogênio para remover eventuais partículas de poeira.

Monocristais de KBr e NaCl foram empregados na caracterização infravermelho dos filmes.

Para a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, os filmes foram depositados sobre películas de colódio previamente assentadas sobre telas-suporte empregadas em microscopia eletrônica.

2.4 PARÂMETROS DA DEPOSIÇÃO

Para a deposição de filmes de acetileno polimerizado por DL, com e sem incorporação de cobre, foram empregados os parâmetros mostrados na tabela 2.1

TABELA 2.1

	Polímeros sem Cobre	Polímeros com* Cobre
Potência	24 W	15 - 30 W
Corrente ($i_i + i_f$)	16 mA	10 - 20 mA
Tensão	1500 V	1500 V
Fluxo C_2H_2	1.0 c.c./min	0.1 a 1.0 c.c./min
Fluxo Ar	—	0.2 a 3.0 c.c./min
Pressão	100 mTorr	60 a 100 mTorr
Taxa de Deposição	35 Å/min	30 Å/min

*Os intervalos correspondem a amostras com distintas concentrações de cobre.

2.5 ADESÃO DO FILME AO SUBSTRATO

Testes de adesão dos filmes ao substrato foram realizados pelo método clássico da "scotch tape" (24, 25), que consiste da aplicação de uma fita adesiva ao filme depositado sobre o substrato. A adesão é considerada boa, se ao se puxar a fita, o filme permanece fixo ao substrato, e será má caso ele venha sair do substrato.

Observou-se que os filmes finos de polímero sem incorporação de cobre, apresentaram baixa adesão ao substrato. Contudo, com a inclusão de argônio ao acetileno na obtenção de filmes de polímero com incorporação de cobre, verificou-se que a adesão destes filmes ao substrato foi boa.

A adição de argônio ao acetileno aumenta o grau de decomposição e o número de radicais livres do monômero, observando-se uma maior adesão do filme. A adição de argônio produz um aumento no "cross-linking" (embaraçamento e entrelaçamento) do polímero (26, 27), que pode levar a um provável acréscimo no número de pontos de contato entre o filme e a superfície onde este se deposita. Por outro lado um efeito paralelo do plasma de argônio consiste em melhorar a limpeza da câmara, bem como a do substrato (28), o que também contribui para uma melhor adesão.

2.6 FORMAÇÃO DE CARBONO DURANTE A POLIMERIZAÇÃO

Um problema concernente à polimerização é a formação de carbono em forma de filme e/ou pó em algumas regiões da câmara de vácuo. O aparecimento deste material é frequentemente observado em sistemas de polimerização de hidrocarbonetos por descarga luminescente (29, 30, 31).

Uma interpretação qualitativa a respeito da formação de carbono é dada, (32) uma vez que o mecanismo envolvido na deposição do polímero é bastante complexo. Ions orgânicos positivamente carregados, são acelerados em direção ao alvo negativo, onde átomos de carbono podem se acumular, seguindo de uma liberação de hidrogênio via um provável processo de "sputtering". A probabilidade de "sputtering" de átomos de hidrogênio das espécies de hidrocarbonetos, é maior que a de átomos de carbono, uma vez que a energia de ligação C-C (144 kcal/mol) é superior à da ligação C-H (81 kcal/mol), podendo propiciar a formação de carbono na forma de filme e/ou pó.

CAPÍTULO III

3.0 CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURA MOLECULAR E MICROESTRUTURA

3.1 CARACTERIZAÇÃO INFRAVERMELHO

Na espectroscopia infravermelho (IV) é estudada a região fundamental que está compreendida entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$). Neste trabalho esta região é do nosso interesse e será denotada simplesmente região infravermelho.

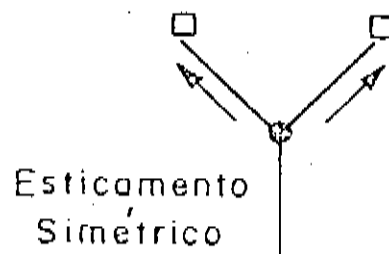
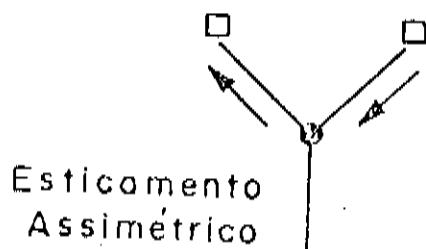
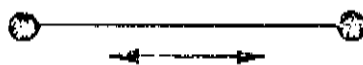
Todas as moléculas são formadas por átomos unidos por enlaces químicos, e estes átomos encontram-se em movimento vibratório contínuo. Cada molécula tem o seu próprio conjunto de frequências vibracionais e diferentes conjuntos de frequências estarão vinculadas a diferentes moléculas (33,34).

Cada vibração pode ser relacionada com uma banda de absorção que terá como característica a sua frequência (energia) e sua intensidade.

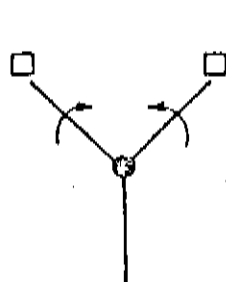
As vibrações moleculares podem ser classificadas em duas classes : vibrações de esticamento e vibrações de deformação (34), conforme mostra a figura 5.

VIBRAÇÕES MOLECULARES

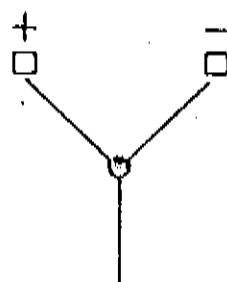
a) Esticamento :



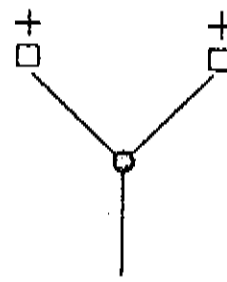
b) Flexão ou Deformação :



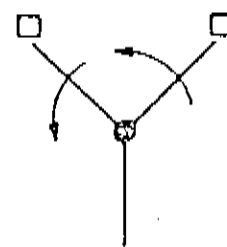
Tesoura



Torção



Leque



Balanço, giro

Fig. 5- Vibrações moleculares, em:

a) vibrações de esticamento,

b) vibrações de deformação.

Sendo o espectro de absorção de uma molécula equivalente à sua impressão digital, ou seja a sua marca característica, a identificação de uma substância poderá ser feita tirando o espectro de absorção e comparando-o com espectros de substâncias conhecidas, até encontrar aquele que corresponda ao da substância em questão. Assim, a espectroscopia IV é uma metodologia poderosa para o estudo quantitativo e qualitativo de estruturas moleculares, além de apresentar a vantagem de ser uma técnica não destrutiva.

Os filmes finos de polímeros obtidos por PDL, apresentam um mecanismo complexo de formação, o que dificulta uma interpretação precisa destes ao serem analisados por espectroscopia IV (35). Contudo, algumas informações importantes podem ser tiradas sobre a natureza estrutural de tais polímeros. De uma forma geral os polímeros resultantes de PDL de hidrocarbonetos têm uma estrutura composta de cadeias curtas, ramificadas e entrelaçadas (35).

3.1.1 RESULTADOS OBTIDOS

O espectro da figura 6 corresponde a um filme de acetileno polimerizado por descarga luminescente com aproximadamente 800 Å de espessura e depositado sobre um monocristal de NaCl. A caracterização IV foi feita em um espectrofotômetro JASCO A202, na faixa $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, contudo não se determinou a sua fórmula química.

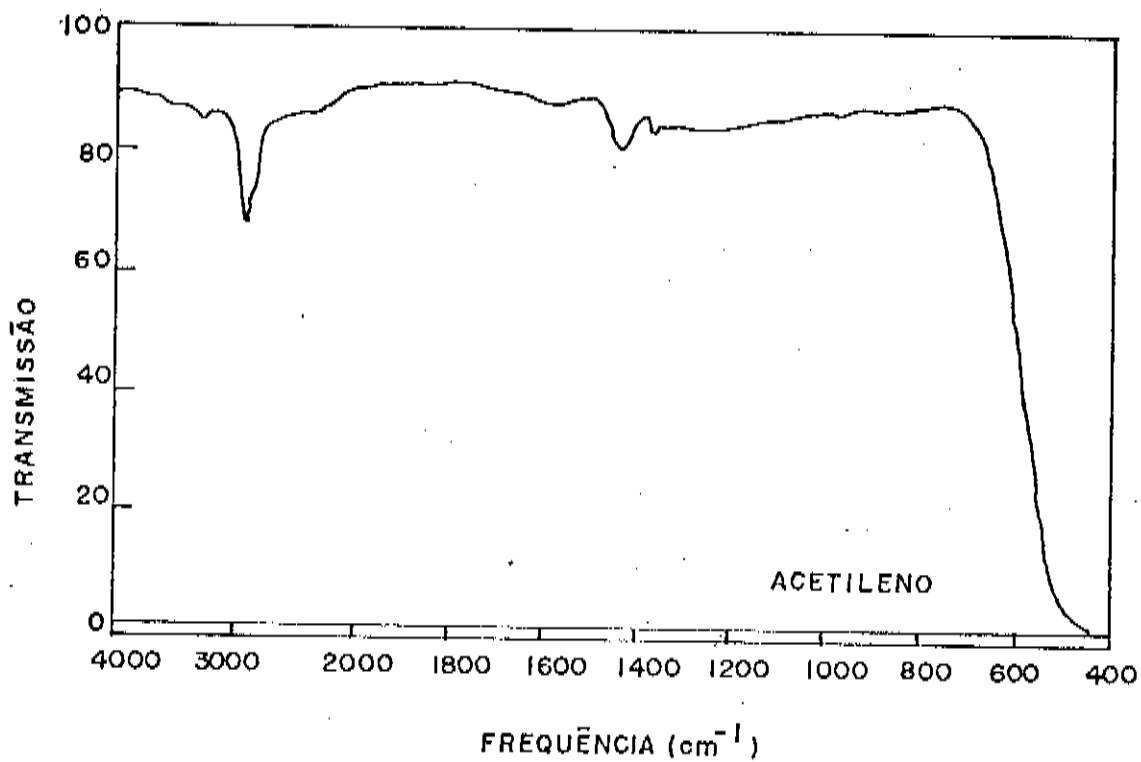


Fig. 6- Espectro IV correspondente ao acetileno polimerizado por descarga luminescente.

As absorções mostradas na figura 6 correspondem a:

Vibrações C-H₂

A banda de absorção forte na região 2950 - 2900 cm⁻¹ corresponde a um esticamento na ligação C-H, devido a vibrações C-H₂

Vibrações C-H₃

Aparecem duas contribuições no espectro IV, a primeira surge em 1440 cm⁻¹ corresponde a uma deformação anti-simétrica e a segunda em 1380 cm⁻¹ está associada a uma deformação simétrica, oriundas das as vibrações C-H₃.

Vibrações C=O

Uma banda de absorção é notada na região 1700-1600 cm⁻¹ e esta é devido a um esticamento na ligação C=O, formando grupos de carbonila no polímero.

Vibrações O-H

A banda de absorção na região 3600-3200 cm⁻¹, um pouco fraca, surge devido ao esticamento O-H, caracterizando a formação de hidroxila no polímero.

3.1.2 COMPARAÇÃO DO ESPECTRO IV DO ACETILENO POLIMERIZADO POR DESCARGA LUMINESCENTE OBTIDO NESTE TRABALHO, COM ESPECTROS IV DE OUTROS POLÍMEROS

1 - Espectro do poliacetileno reportado na literatura (36), mostrado na figura 7.

O poliacetileno é um polímero obtido por método catalí-

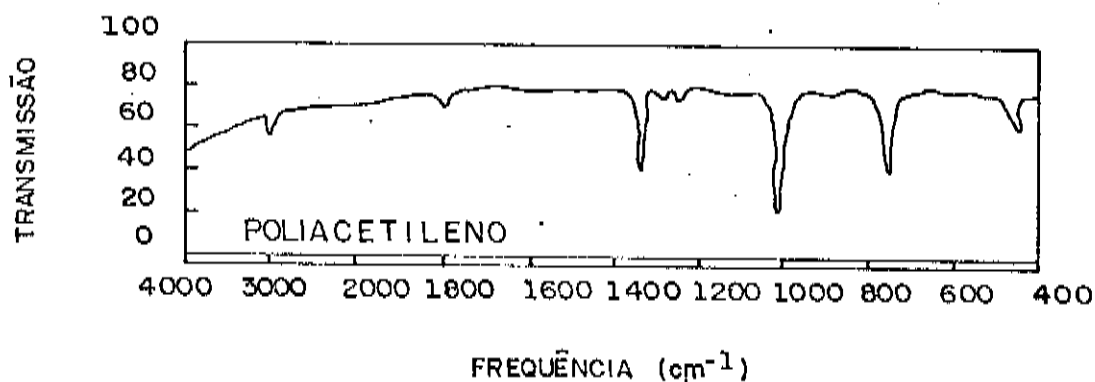


Fig. 7- Espectro IV para o poliacetileno, obtido por método catalítico (36).

lítico (36) e constituído principalmente por uma estrutura de cadeias longas, caracterizadas por absorção forte na faixa $800-700\text{ cm}^{-1}$. Ao comparar o espectro infravermelho do poliacetileno (figura 7) com o espectro do acetileno polimerizado por descarga luminescente por nós obtido (figura 6), observa-se que:

- A estrutura molecular destes dois materiais é diferente, uma vez que os dois espectros apresentam algumas absorções distintas o que corresponde a diferentes enlaces químicos.
- Além das estruturas moleculares serem distintas, a ausência de absorção forte em $800-700\text{ cm}^{-1}$ evidencia que o acetileno polimerizado por DL é de cadeia curta.

- 11 - Espectro do acetileno polimerizado por DL, reportado em outro trabalho (35) mostrado na figura 8, cuja fórmula química é $C_2H_0.3$

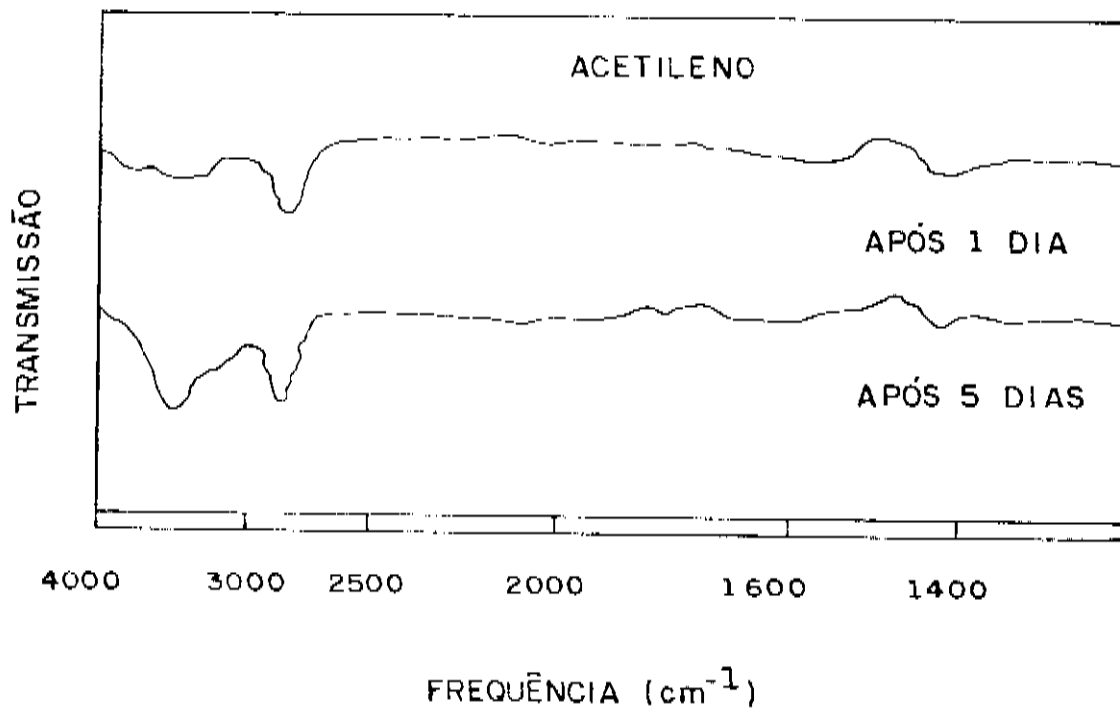


Fig. 8- Espectro IV correspondente ao acetileno polimerizado por descarga luminescente, reportado na literatura (35).

Comparando os espectros IV da figura 8 (acetileno polimerizado por DL, reportado na literatura) com o da figura 6 (acetileno polimerizado por DL, obtido neste trabalho), observa-se que estes espectros são equivalentes, uma vez que as mesmas absorções aparecem em ambos, sendo que o esticamento C-H ligado a vibrações C-H₂ em 2950-2900 cm⁻¹ apresenta a mesma intensidade nestes espectros, ao passo que as demais absorções são mais fracas no espectro do polímero reportado na literatura, exceto a absorção em 3600-3200 cm⁻¹, ligada à aparição de grupos O-H neste polímero, e esta aumenta de intensidade conforme este polímero é caracterizado ao passar do tempo.

A aparição de O-H e C=O nesta classe de polímeros, pode advir durante a polimerização ou quando o polímero é exposto ao ar. A ocorrência de tais grupos, provém da captura de oxigênio molecular e/ou vapor d'água por parte dos radicais livres existentes nestes polímeros. (35)

III - Espectros IV do etano e propano polimerizados por DL, obtidos neste trabalho, mostrado na figura 9.

Ao comparar os espectros IV das figuras 6 e 9 (acetileno, etano e propano polimerizados por DL, neste trabalho), nota-se que as regiões de absorção nos três espectros são extremamente semelhantes, exceto uma maior ou menor intensidade entre elas, isto mostra que as estruturas moleculares destes polímeros são também bastante semelhantes. Assim, a caracterização IV não esclarece com precisão qual o material (monômero) associado a uma determinada estrutura molecular, tipo estas. O etano e propano foram polimerizados sobre monocris-

tal de NaCl, com os filmes tendo espessura próxima de 500 Å.

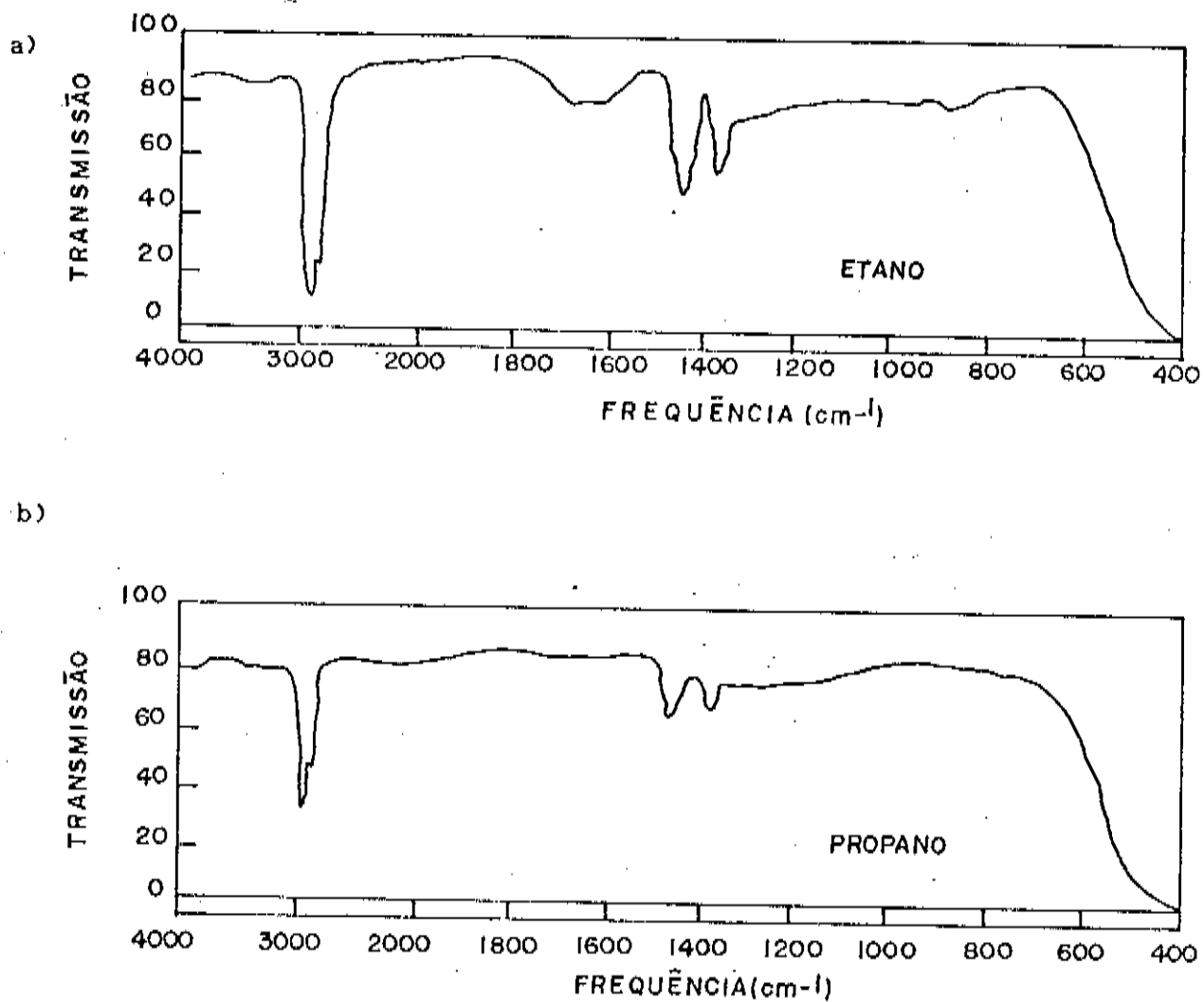


Fig. 9- Espectros IV correspondente à polimerização por DL de a) etano, b) propano.

3.2 DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA

A determinação da microestrutura dos filmes de acetileno polimerizados com ou sem incorporação de cobre, foi feita por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, bem como difração de raios-X.

3.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foi observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que os filmes de acetileno polimerizados por DL não apresentam "pinholes" (buracos minúsculos) e isto é uma característica geral dos polímeros polimerizados a plasma (9). O motivo pelo qual não há "pinholes" nos filmes, decorre do próprio mecanismo de formação dos polímeros, em que o campo elétrico é intenso num buraco ou em alguma mancha no filme dielétrico, de modo que a taxa de deposição aumenta nestes locais, recobrando possíveis buracos(9).

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), de filmes de polímero com incorporação de cobre, revelaram uma distribuição de ilhas (ou grãos) de cobre dentro da matriz dielétrica (polímero), e isto é mostrado na micrografia eletrônica correspondente à figura 10, onde a parte escura corresponde ao cobre incorporado. O tamanho dos grãos de cobre não é uniforme, estando distribuídos entre 100 e 350 Å.

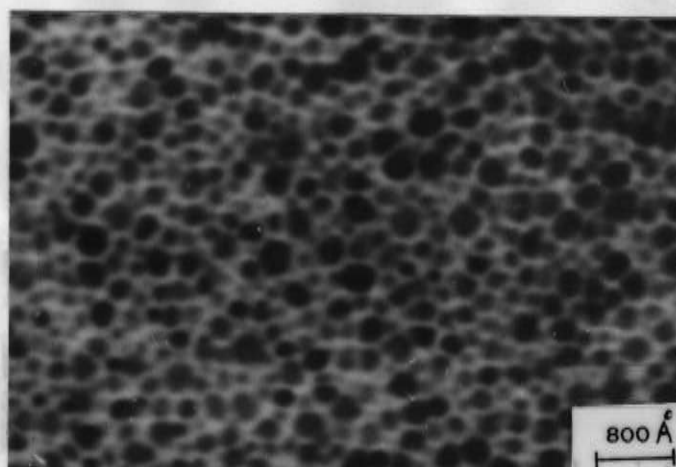


Fig. 10- Micrografia eletrônica mostrando a estrutura de ilhas de cobre, parte escura, na matriz de polímero (acetileno polimerizado por DL).

de ilhas de ouro, parte escura, incorporadas na matriz de CF_4 polimerizado (8).

As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico de transmissão, modelo ZEISS MS9, com as amostras tendo espessura entre 300 a 500 Å. Conforme aumentou-se a porção de cobre na mistura polímero-cobre, as ilhas diminuíram em quantidade e aumentaram em tamanho.

Estruturas similares à da figura 10 são encontradas na literatura (8). A figura 11 é uma micrografia de MET mostrando partículas de ouro incorporadas numa matriz de CF_4 polimerizado, cujo filme foi obtido por deposição simultânea do polímero e do metal numa unidade de "sputtering" de rádio-frequência.

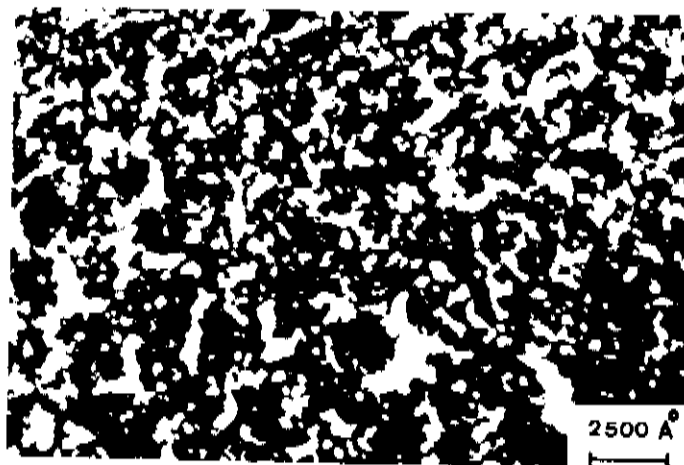


Fig. 11- Micrografia eletrônica mostrando a estrutura de ilhas de ouro, parte escura, incorporadas na matriz de CF₄ polimerizado (B).

3.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Estudos de difração de raios-x foram feitos em filmes de acetileno polimerizado, com e sem incorporação de cobre.

Os resultados indicaram uma completa amorficidade para o filme de polímero sem incorporação de cobre. Não foram obtidos resultados satisfatórios na identificação da microestrutura do filme de polímero com incorporação de cobre.

CAPÍTULO IV

4.0 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Anteriormente à apresentação dos resultados sobre a caracterização elétrica, serão tratados aspectos teóricos dos comportamentos da condutividade em polímeros e em CERMETS.

4.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM POLÍMEROS E EM "CERMETS"

O mecanismo de condução nos polímeros não é bem conhecido e faz com que este campo seja largamente aberto à pesquisa científica. Os polímeros obtidos por métodos catalíticos (36) são hoje extensivamente investigados e modelos concernentes a possíveis mecanismos de condução têm sido propostos, tais como : modelo do "soliton" , modelo do "soliton hopping" (37,38,39), etc. Contudo, estes modelos se restringem a alguns polímeros (poliacetileno - trans) e ainda mais, a estados destes polímeros (37), o que deixa em aberto o estudo da condução.

Quanto aos polímeros obtidos por descarga luminescente com incorporação de ilhas metálicas como foi visto, tem uma estrutura semelhante ao "cermets" e por esta razão é de se esperar semelhanças no mecanismo da condutividade. Esses mecanismos serão discutidos a seguir.

O mecanismo de condução elétrica nos "cermets" tem sido objeto de crescentes investigações experimentais e teóricas (7, 17, 41), essencialmente pelo fato de condutividade elétrica apresentar

distintos comportamentos em função da temperatura, mostrados nas retas obtidas nos gráficos $\ln \sigma \times (1/T)^{1/n}$, com n assumindo valores inteiros (17, 42, 43, 44), contudo a maioria dos trabalhos apresenta um comportamento linear em $\ln \sigma \times (1/T)^{1/2}$, em que a condutividade elétrica comporta-se de acordo com o modelo proposto por Abeles et al.

4.1.1 MODELO PROPOSTO POR ABELES ET AL

Segundo foi proposto por Abeles et al (17), a condução elétrica num "CERMET" em que a matriz é isolante, resulta do transporte de elétrons e buracos através de tunelamento de uma ilha isolada à próxima.

A geração de um portador de carga, consiste em se remover um elétron de uma ilha neutra, e colocá-lo em outra ilha gerando pares de ilhas positiva e negativamente carregadas.

A energia necessária para que ocorra tunelamento é

$$E_c = (e^2/d) F(s/d) \quad (4.1)$$

onde d é o tamanho da ilha, s é a separação entre ilhas e F é uma função dependente da configuração das ilhas e da interação entre os pares de cargas.

Os efeitos de E_c são manifestados na dependência da condutividade com a temperatura, com as medições de condutividade sendo feitas no regime de baixo campo, que pressupõe uma diferença de voltagem ΔV entre uma ilha e outra, muito menor que kT/e , com k sendo a constante de Boltzmann, T a temperatura e e a carga eletrônica.

Assumen-se as seguintes premissas para o cálculo da condutividade elétrica:

- as ilhas têm aproximadamente a mesma forma.
- todos os portadores de carga carregam energia $E_c^{0'}$ necessária para que ocorra o tunelamento.
- a razão s/d é uma constante para uma mesma concentração de material condutor na matriz dielétrica, como na figura 12

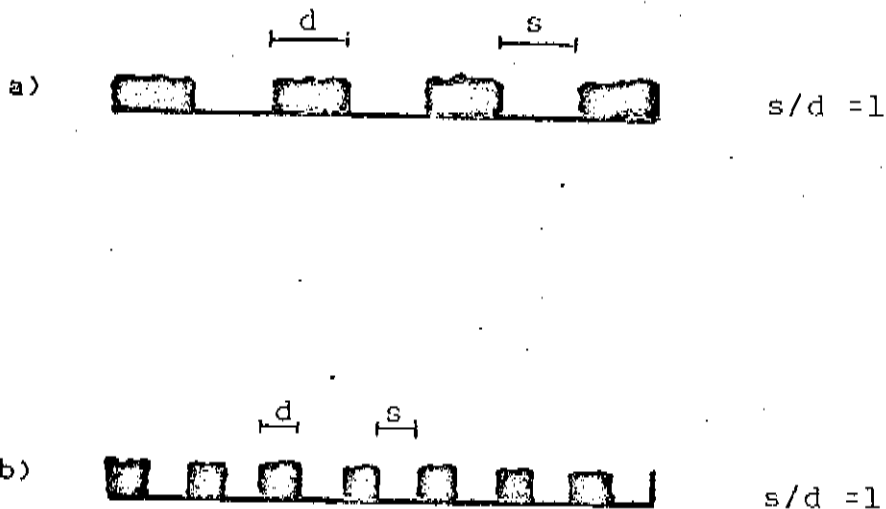


Fig. 12- A razão s/d é constante para uma mesma concentração de metal no "CERMET", a) número menor de ilhas e mais espaçadas, b) número maior de ilhas e mais próximas.

- o produto sE_c^0 é constante.

A carga tunelará para ilhas com $E_c^0 \leq E_c^0$, a densidade do número de portadores será proporcional ao fator de Boltzmann $\exp(-E_c^0/2kT)$ e a mobilidade proporcional à probabilidade de tunelamento $\exp(-2\chi s)$ (45), onde $s = \text{constante}/E_c$ e $\chi = \sqrt{2m\phi/\hbar^2}$, com m sendo a massa eletrônica e ϕ a altura da barreira.

A condutividade será a soma dos produtos da mobilidade, da carga e do número de portadores de carga por todos os caminhos possíveis.

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp(-2\chi s) \exp(-E_c^0/2kT) ds \quad (4.2)$$

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\{-2\chi s - (E_c^0/2kT)\} ds$$

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\{-2\chi s - C/2\chi s kT\} ds \quad (4.3)$$

$$\text{com } C \equiv \chi s E_c^0 = \text{Constante}$$

e $\beta(s)$ é a densidade de caminhos de percolação associados com o valor de s .

fazendo

$$f(s) = -2\chi s - \frac{C}{2\chi s kT} \quad (4.4)$$

substituindo eq.(4.4) em eq.(4.3),

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp\{f(s)\} ds \quad (4.5)$$

Calculamos o valor máximo de $f(s)$ a partir de eq.(4.4)

$$S_m = \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{C}{kT}} \quad (4.6)$$

expandindo $f(s)$ em torno de S_m ,

$$f(s) = 2\sqrt{C/kT} - \sqrt{kT/C} (2\chi s - 2\chi S_m)^2 + \dots \quad (4.7)$$

logo

$$\exp \{f(s)\} \approx \exp \{-2 \sqrt{C/kT}\} \exp \{-4\chi^2 \sqrt{kT/C} (s - \frac{1}{2\chi} \sqrt{C/kT})^2\} \quad (4.8)$$

A primeira exponencial do lado direito da eq.(4.8) não depende de s , e a segunda exponencial é uma Gaussiana.

Fazendo um exame do termo $\beta(s) \exp \{f(s)\}$ e se $\beta(s)$ é uma função larga de s , a condutividade σ será aproximada por:

$$\sigma \propto \int_0^{\infty} \beta(s) \exp(-2 \sqrt{C/kT}) \exp \{-4\chi^2 \sqrt{kT/C} (s - \frac{1}{2\chi} \sqrt{C/kT})^2\} ds \quad (4.9)$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{\pi}}{2\chi} (C/kT)^{1/4} \beta(\frac{1}{2\chi} \sqrt{C/kT}) \exp(-2 \sqrt{C/kT}) \quad (4.10)$$

A integral da Gaussiana foi calculada a partir da suposição $C/kT \gg 1$.

Para que $\exp(-2 \sqrt{C/kT})$ seja o termo dominante em (4.10), $\beta(s)$ deve apresentar uma variação suave, comparada à $\exp(-2 \sqrt{C/kT})$. Assim, o termo pré-exponencial em (4.10) pode ser negligenciado com respeito a variação com a temperatura, comparado com o termo exponencial. Logo, a condutividade elétrica pode ser escrita como,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-2 \sqrt{C/kT}) \quad (4.11)$$

onde σ_0 é uma constante independente da temperatura.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

Para as medidas de condutividade elétrica foram depositadas a vácuo sobre os filmes, dois contatos elétricos de alumínio em forma de meia-lua conforme a figura 13.

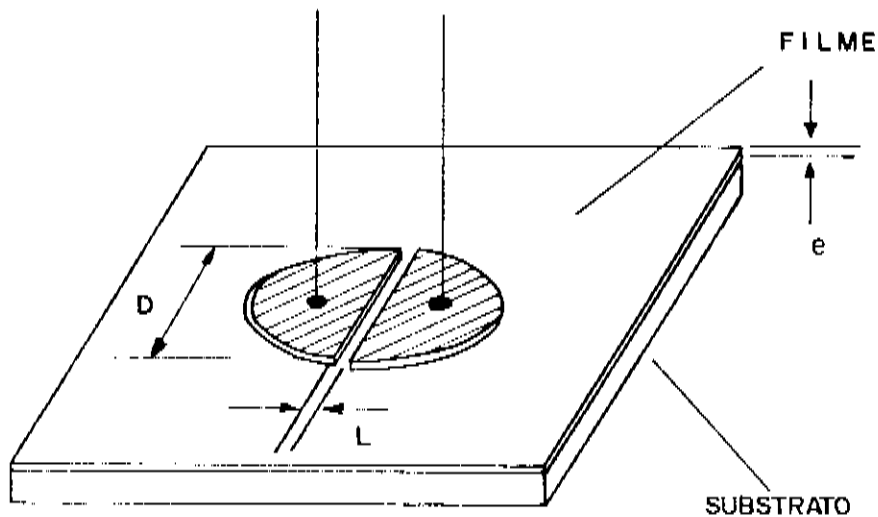


Fig. 13- Contatos de alumínio evaporados sobre o filme. D (comprimento do canal=0.8cm), L (largura do canal= 2×10^{-2} cm), e (espessura do filme).

Quando se aplica uma voltagem V entre os contatos, a condutividade é dada por

$$\sigma = \frac{L}{VDe} i \quad 4.12$$

onde:

σ = condutividade elétrica

D = largura do canal

l = comprimento do canal

e = espessura do filme

V = tensão aplicada

i = corrente escoando pela amostra

Conforme mostra o esquema da figura 14, a voltagem V foi aplicada por um conjunto de baterias, sendo lida pelo voltímetro digital. A corrente i foi medida pelo eletrômetro E.

Para medida de σ' em função de T , as amostras foram introduzidas no forno F, aquecida resistivamente por meio de um auto-transformador variável (VARIAC). Ao VARIAC está acoplado um controlador de temperatura sendo que a medida da mesma é feita por um termopar cuja leitura se faz através de um voltímetro digital.

Durante o processo de medição, introduziu-se um fluxo de N_2 no forno afim de evitar prováveis efeitos de oxidação da amostra. Os valores de tensão estiveram entre 0 e 10 V para amostras mais condutoras (polímero com cobre incorporado) e 0 e 45 V para amostras de polímero sem incorporação de cobre.

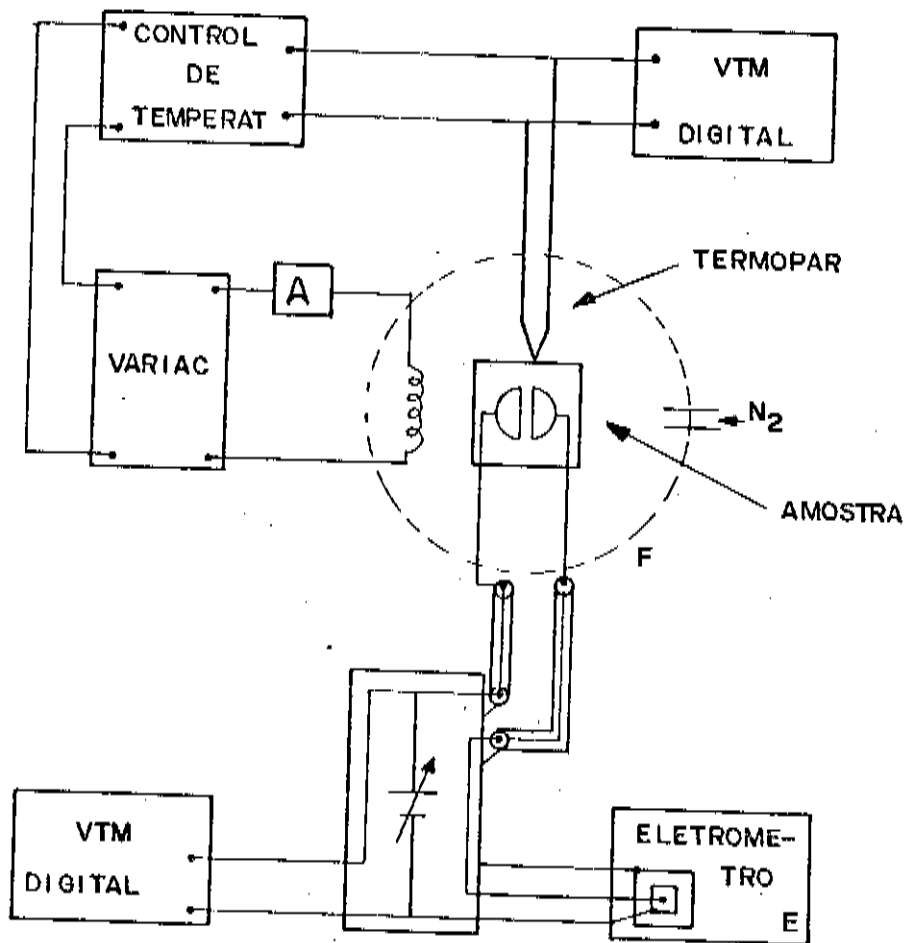


Fig. 14- Esquema do sistema utilizado para a caracterização elétrica.

4.3 RESULTADOS OBTIDOS

4.3.1 POLÍMEROS SEM INCORPORAÇÃO DE COBRE

A figura 15 mostra o comportamento da condutividade em função da temperatura para acetileno polimerizado por DL, sem cobre.

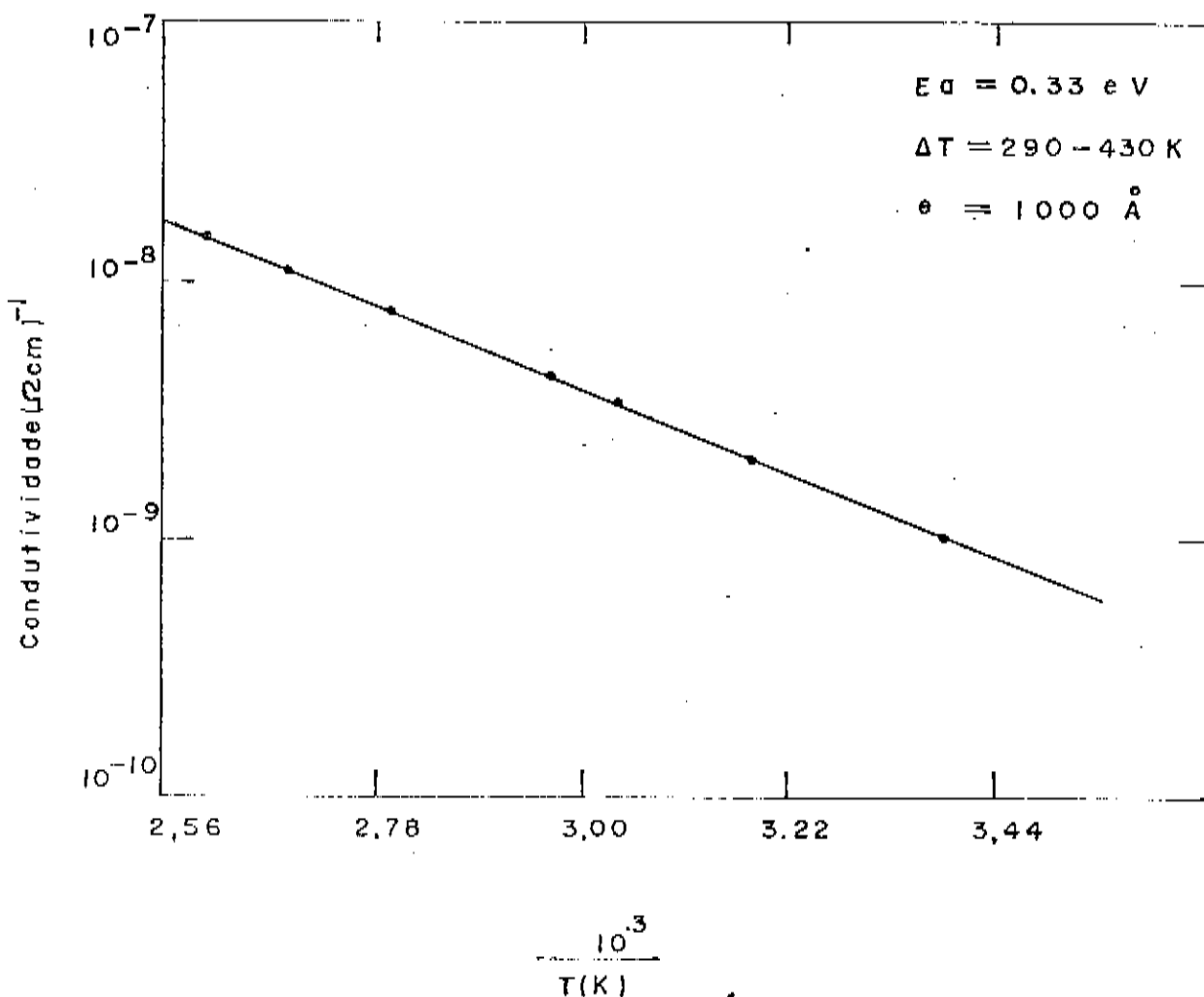


Fig. 15- Comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura, para o acetileno polimerizado (sem cobre) por DL.

Verificado um comportamento linear entre $\ln \sigma \times 1/T$, foi calculado a energia de ativação térmica, $E_a = 0.33 \text{ eV}$, por meio da inclinação da reta que une os pontos experimentais.

Este tipo de comportamento é concordante com o comportamento observado em polímeros (estireno, benzeno, trimetil-metano polimerizado por descarga elétrica de R.F.), reportados da literatura (6, 40), em que a condutividade elétrica é governada por

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (4.13)$$

4.3.2 POLÍMEROS COM INCORPORAÇÃO DE COBRE

O gráfico apresentado na figura 16 descreve um comportamento típico para filme de acetileno polimerizado com incorporação de cobre, no regime dielétrico.

O mesmo tipo de comportamento apresentado na figura 16, é encontrado em "CERMETS" tais como: Ni-SiO₂, Pt-SiO₂, Au-Al₂O₃, reportados da literatura (17,18). Desta forma, pode-se empregar o mecanismo que define o comportamento da condutividade elétrica em "CERMET", proposto por Abeles et al (17), aos polímeros com incorporação de cobre, obtidos neste trabalho.

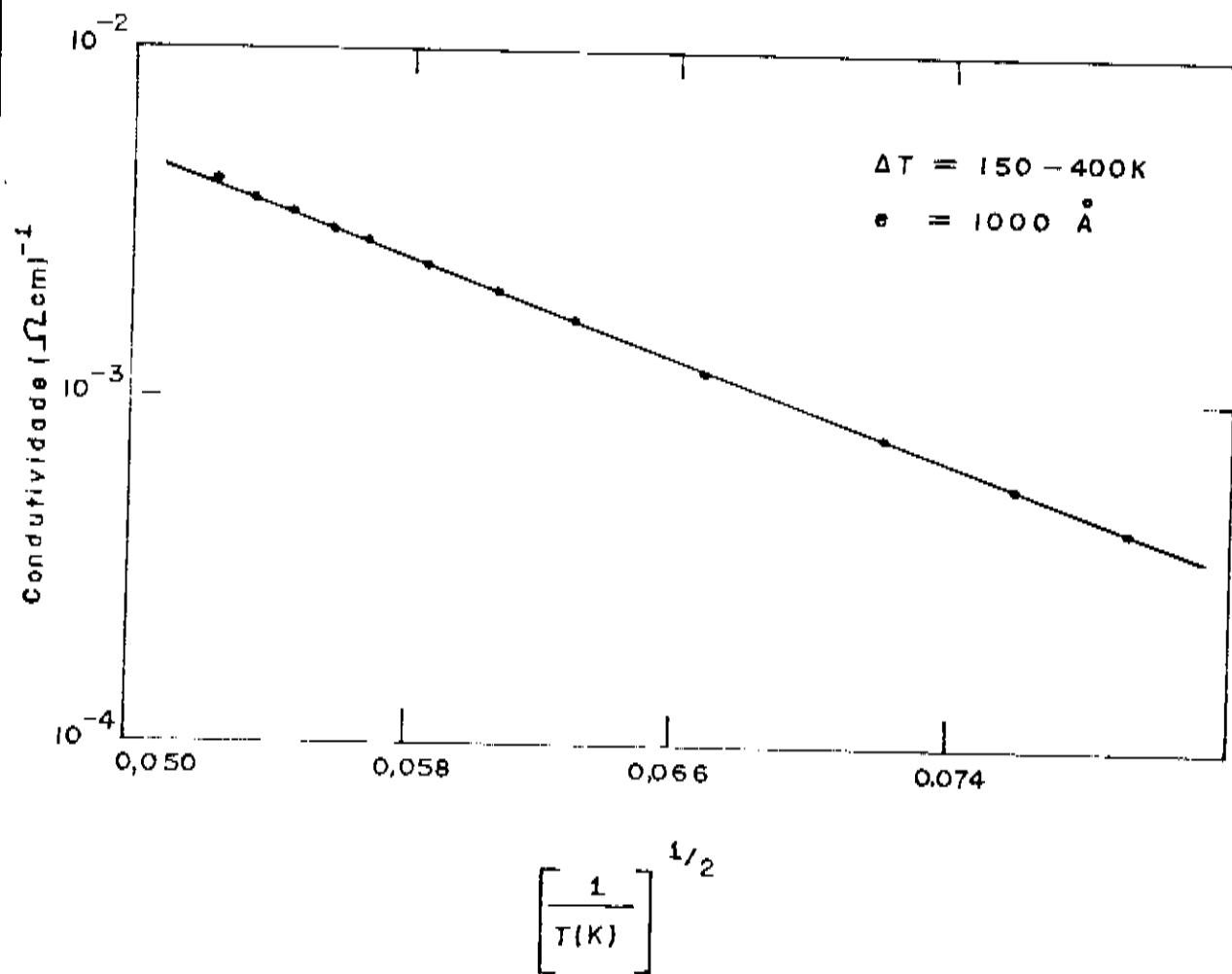


Fig. 16- Comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura, para o acetileno polimerizado por DL (com incorporação de cobre).

4.4 VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA COM O TEOR DE COBRE INCORPORADO AO ACETILENO POLIMERIZADO.

Uma análise elemental que determinasse o percentual de cobre na matriz de acetileno polimerizado não foi efetuada. Contudo, verificou-se uma variação acentuada nos valores da condutividade elétrica medida na temperatura ambiente, para amostras produzidas a diferentes razões entre os fluxos de argônio e de acetileno.

O acréscimo na condutividade elétrica deve-se ao aumento da concentração de cobre no polímero, provocada pelo fato de mais íons de argônio bombardearem o alvo de cobre, e em consequência propiciarem maior incremento de cobre no filme resultante da mistura polímero e cobre. A figura 17 mostra a variação da condutividade elétrica em função da razão dos fluxos.

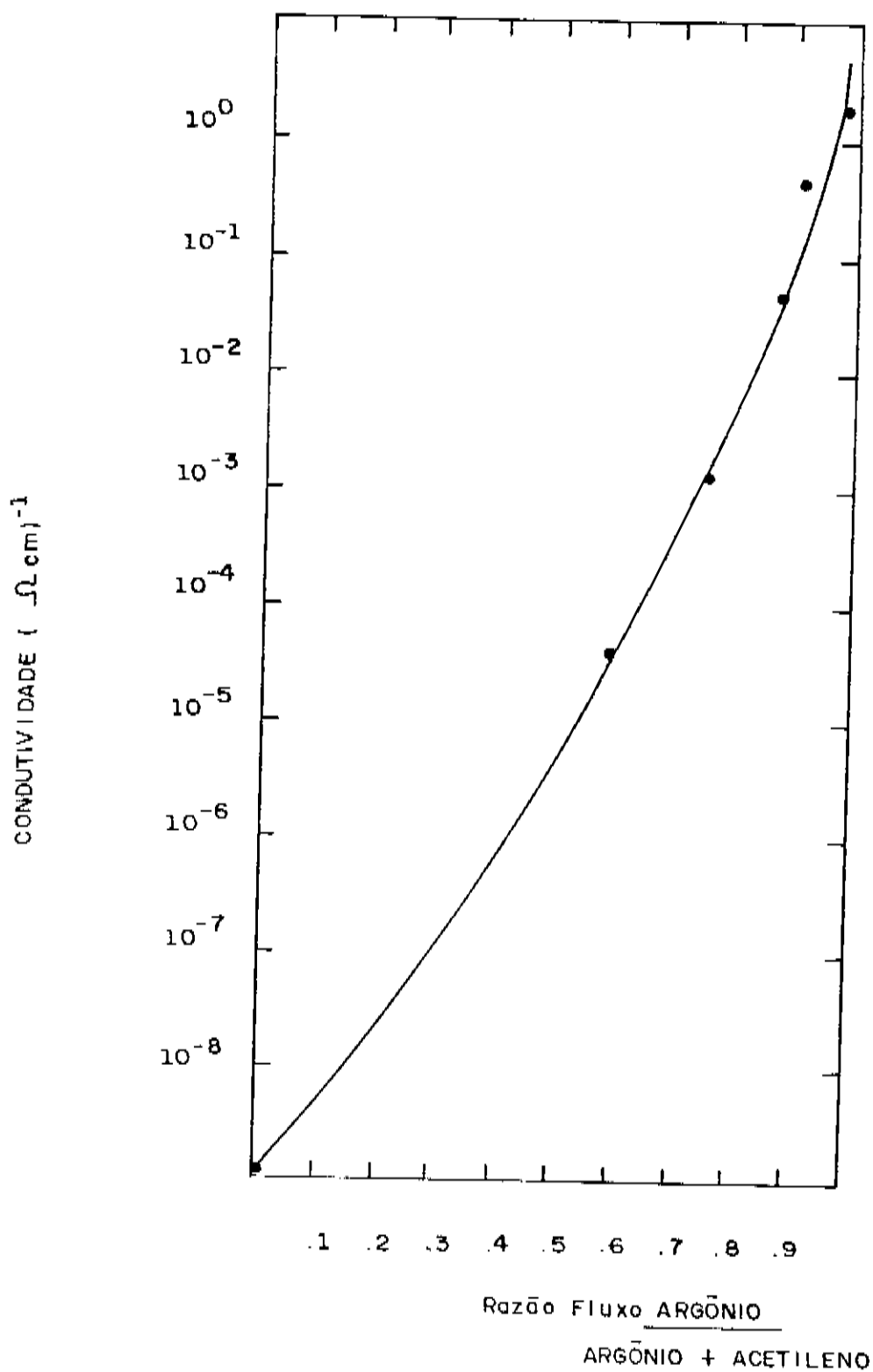
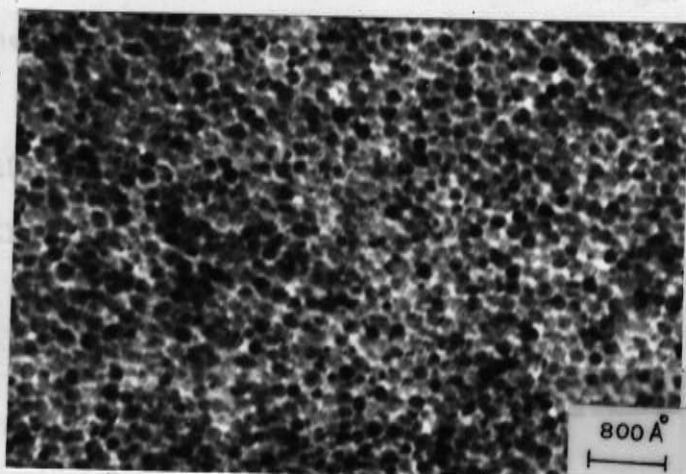


Fig. 17 - Variação da condutividade elétrica em função da razão dos fluxos de argônio e acetileno para polímeros obtidos por DL e com incorporação de cobre.

Observou-se nas micrografias eletrônicas mostradas na figura 18, diferentes concentrações de cobre (parte escura) na matriz correspondente ao acetileno polimerizado.

a)



b)

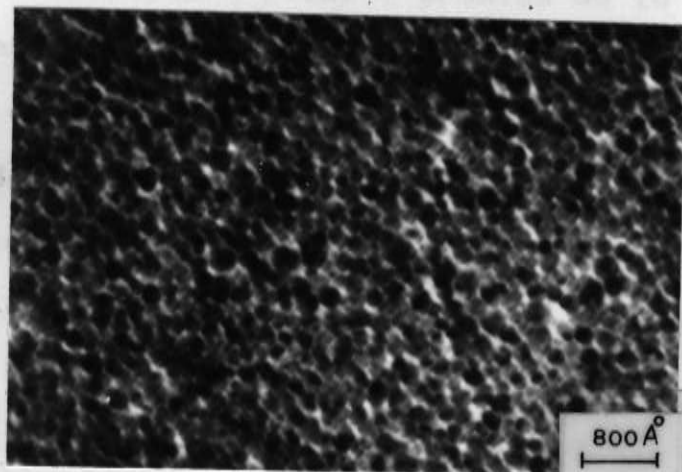


Fig. 18- Micrografia eletrônica correspondente à mistura polímero-cobre, a) $\sigma \sim 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, b) $\sigma \sim 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

A alteração na concentração de cobre no polímero provocou variação na condutividade elétrica do mesmo, de modo que na figura 18a o filme apresentou uma condutividade elétrica de $\sim 10^{-4}$ (Ωcm) para uma razão de fluxo de 0.7 e 10^{-1} (Ωcm) (figura 18b) para uma razão de aproximadamente 0.8.

4.5 - DEGRADAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA COM O TEMPO, NA TEMPERATURA AMBIENTE.

A figura 19 mostra o comportamento da condutividade elétrica em função do tempo, para filmes de polímero com e sem cobre, caracterizados na temperatura ambiente. A figura 19a corresponde à caracterização em vácuo (pressão próxima de 10^{-1} torr) da condutividade elétrica para uma amostra de polímero sem cobre. Esta amostra esteve em contato com o ar durante 15 minutos (tempo total antes e após a deposição de contatos metálicos, até ser levada para vácuo). A condutividade elétrica foi medida de 40 em 40 minutos, totalizando 24 horas, e neste intervalo notou-se uma queda em torno de 25% do seu valor inicial.

Em 19b, a amostra também de polímero sem cobre e similar à anterior, exposta ao ar, foi medida da mesma forma que em 19a, porém a queda na condutividade durante as 24 horas, foi de 35% do seu valor inicial.

Em 19c, a amostra corresponde a um polímero com cobre, exposto ao ar e caracterizado como em 19b, contudo apresentou uma queda maior ainda na condutividade após as 24 horas que compreenderam a

medição, notando um decréscimo em 60% de sua condutividade inicial.

As causas responsáveis pela queda da condutividade não são bem conhecidas, porém podem estar associadas a prováveis efeitos de oxidação tanto do polímero quando do cobre, e a possíveis recombinações químicas que ocorrem lentamente, uma vez que é observado um grande número de radicais livres com tempo de vida longo, em polímeros obtidos por DL (35). De qualquer forma, o efeito de oxidação deve estar presente, pois se observa uma maior deterioração de σ quando a amostra é exposta ao ar.

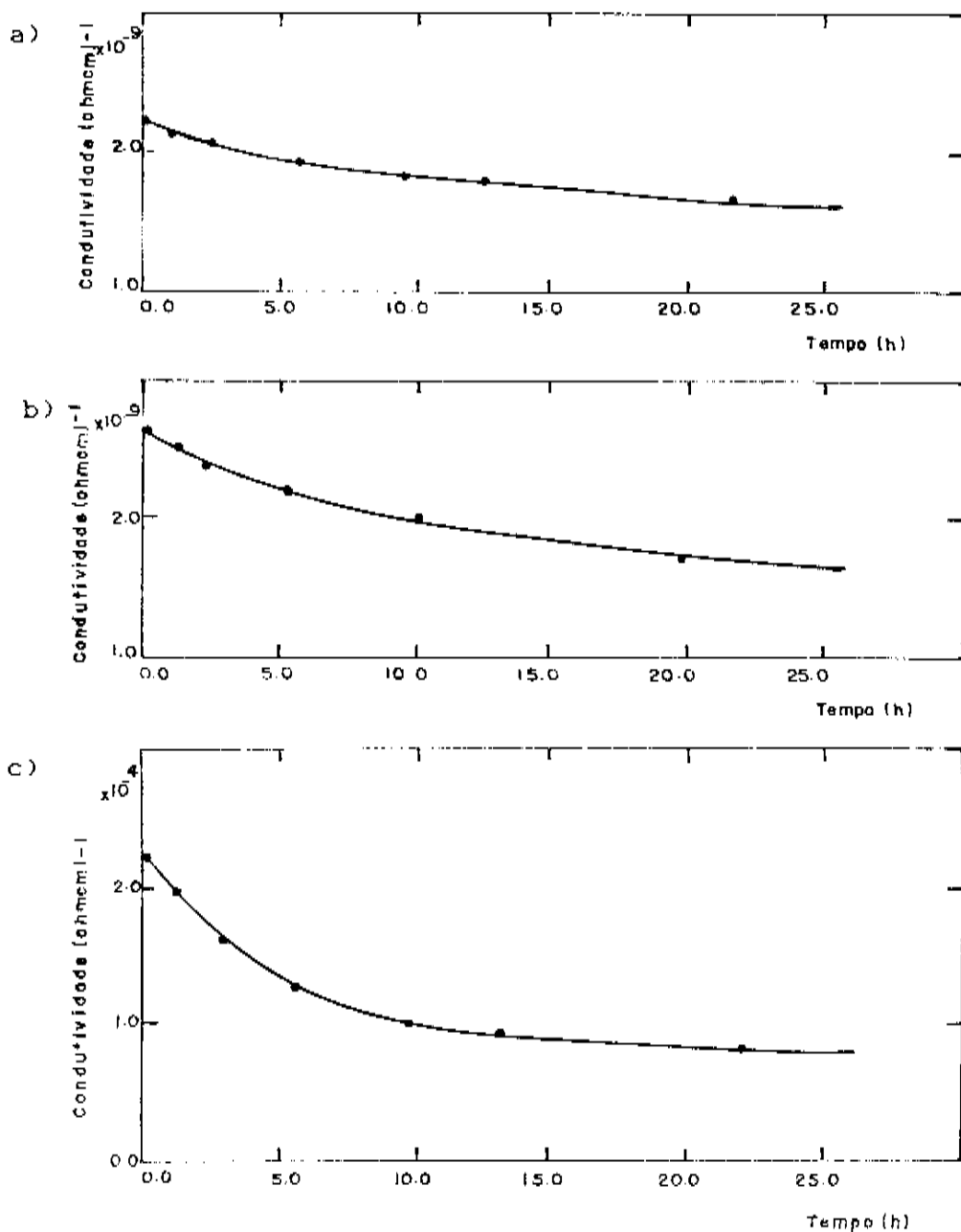


Fig. 19- Comportamento da condutividade elétrica em função (a) filme de acetileno polimerizado por DL (sem cobre) e caracterizado em vácuo, b) filme de acetileno polimerizado por DL (sem cobre) caracterizado na pressão atmosférica - exposto ao ar, c) filme de acetileno polimerizado por DL, com cobre incorporado, caracterizado na pressão atmosférica - exposto ao ar.

V CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho passou por um ciclo de etapas, que visaram o projeto e construção de um sistema para a obtenção de filmes finos de polímeros orgânicos com e sem incorporação de metal, seguida da caracterização estrutural e elétrica destes. O método utilizado na síntese destes filmes difere dos processos convencionais tais como: deposição química por catalisador Ziegler, deposição por descarga elétrica de corrente contínua no vapor do monômero. O método do presente trabalho segue a linha deste último processo, contudo, foi implementado ao mesmo um filamento emissor de elétrons que produz um aumento no grau de ionização do plasma, propiciando assim a obtenção de filmes com mais altas taxas de deposição à potências relativamente baixas. A mais alta taxa de deposição observada foi de 35 Å/minuto, entretanto, o calor gerado pelo filamento foi um fator limitador de obtenção de filmes com taxas maiores que esse valor.

Observações por infravermelho mostraram que os polímeros obtidos neste trabalho apresentam estrutura molecular bem diferente do poliacetileno convencional, principalmente por eles serem compostos por cadeias curtas, porém, observou-se um mesmo tipo de estrutura entre estes polímeros (acetileno sintetizado por PDL) e o acetileno polimerizado por descarga elétrica de radio-frequência, reportado na literatura.

Foi evidenciado por MET que a incorporação de cobre à matriz do acetileno obtido por PDL, apresenta um tipo de estrutura equivalente à dos CERMETS, em que ilhas de metal são incorporadas à matriz dielétrica.

Verificou-se através de medições de condutividade elétrica em função da temperatura, que os polímeros com cobre, sintetizados por PDL apresentam o mesmo comportamento que os "CERMETS", no regime dielétrico, de forma que a teoria aplicada ao mecanismo de condução em tais "CERMETS" pode ser aplicada aos polímeros deste trabalho.

Observou-se que o aumento na condutividade elétrica do acetileno polimerizado por DL, é função do teor de cobre incorporado ao mesmo e que este polímero apresenta instabilidade, notando-se queda na condutividade elétrica, mas várias horas que sucedem a obtenção quando esta é caracterizada em função do tempo.

Tanto o polímero puro quanto o polímero com cobre sofrem degradação de suas condutividades durante as raras horas que seguiram-se à preparação da amostra. Este efeito foi atribuído a um efeito de oxidação bem como recombinação de radicais livres.

VI TRABALHO FUTURO

O equipamento desenvolvido neste trabalho pode ser útil na síntese de um grande número de polímeros com a incorporação de diversos metais e suas propriedades poderão ser estudadas. Os problemas de aquecimento não atacados, poderão ser sanados com refrigeração.

Alguns problemas atinentes ao estudo dos filmes finos obtidos neste trabalho ainda não foram completamente estudados, tais como: determinação do gap de energia, mecanismo de condução e degradação com o tempo, etc. Estes assuntos nos parecem constituir uma interessante proposta de trabalho futuro.

REFERÊNCIAS

- (1) M.A.De Paoli, R. K. Menescal
Comunicação privada PIRELLI/BRASIL 1985
- (2) T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda
J. of Polym. Sci. Polym. Chem., 12, 11 (1974)
- (3) G.B. Street, T.C.Clarke
IBM J. Res. Develop., 25, N^o 1, 51 (1981)
- (4) A.J. Heeger and H.C. MacDiarmid
Conducting Polymers: New Materials for
Technology. The Physics and Chemistry of
Low Dimensional Solids, Luis Alencar (Reidel,
Dordrecht, 1980), p. 353
- (5) L.V. Gregor
IBM Journal - march 1968
- (6) A. Bradley and J.P. Hammes
J. Electrochem. Soc., 110, N^o 1, 15 (1963)
- (7) R. M. Hill and T.J. Coutts
Thin Solid Films, 42, 201 (1977)

- (8) H. Biederman
Vacuum, 34, № 3-4, p. 405 (1984)
- (9) Jerome Goodman
Journal of Polymer Science 44, 551 (1960)
- (10) H. Yasuda
Journal of Polymer Science Macromolecular
Reviews, 16, 199 (1981)
- (11) A.R. Westwood
Eur. Polym.J., Z, 363 (1971)
- (12) J.H.Coleman
Comunicação privada
- (13) A.R.Westwood
Eur. Polym. J. Z, 377 (1971)
- (14) L.C.Brown and A.T. Bell
Comunicação privada
- (15) B. Abeles and J. I. Gittleman
Appl. Optics., 15, № 10 (1976)
- (16) J.I.Gittleman
Appl. Phys. Lett., 28, 370 (1976)

- (17) B. Abels, P. Sheng, M.D. Coutts and Y. Arie
Adv. Phys., 24, 407 (1975)
- (18) Quan-DeWu and Xi-Oing-Liu
J. Vac. Sci. Technol. Apr-June (1983)
- (19) L.G. Feinstein and A.D. Huttermann
Thin Solid Films, 20, 103 (1974)
- (20) N. Fuschillo and A.D. McMaster
J. Appl. Phys., 42, 5897 (1971).
- (21) J.G. Perkins
J. Non-Crystalline Solids 3, 349 (1972)
- (22) E. Kay and A. Dilks
J. Vac. Sci. Technol., 18, 1 (1981)
- (23) M. Hecq, P. Zieman and E. Kay
J. Vac. Sci. Technol Apr-June, 345 (1983)
- (24) J. Strong
Rev. Sci. Inst., 6, 97 (1935)
- (25) S. Bateson
Vacuum, 2, 365 (1952)

- (26) A.T.Lowe and R.J.Fries
Surface Science, 76, 242 (1978)
- (27) B.V. Tkachuk, V.V.Bushin, W.M.Kolotyarkin
and N.P.Smetonkina
Vysokomolekul Suedin A9 2018 (1967)
- (28) Ashok K. Sharma and H. Yasuda
J. Vac. Sci. Technol., 21 (4), 994 (1982)
- (29) L. Holland and S.M.Ojha
Thin Solid Films, 38, L.17 (1976)
- (30) D.S.Whitmell and R.Willianson
Thin Solid Films, 35, 255 (1976)
- (31) S.M.Ojha and L.Holland
Thin Solid Films, 40, L.31 (1977)
- (32) T. Mori and Y. Namba
J. Vac. Sci. Technol., A11, 23 (1983)
- (33) R.W.Hannah and J.S.Swinshart
(Experiments in Techniques of Infrared
Spectroscopy). Perkin-Elmer Corporation
Infrared Applications Laboratory - Rev
sept. (1984)

- (34) Isac Hernández Calderón
Tese, IFGW/UNICAMP (1981)
- (35) H. Yasuda, M.O. Bunngardner, H.C. Marsh
and N. Morosoff
Journal of Polymer Science, 14, 195, (1976)
- (36) H. Shirakawa and S. Ikeda
Polymer Journal, 2, N^o2, 231 (1971)
- (37) M.P. Su, J.P. Schrieffer and A.J. Heeger
Phys. Rev. Lett., 42, 1068 (1979)
- (38) M.P. Su, J.P. Schrieffer and A.J. Heeger
Phys. Rev. B, 22, 2099 (1980)
- (39) S. Kivelson
Physical Review B, 25, 3798 (1982)
- (40) C.G.B. Garret
"Organic Semiconductors", chap.15 in "Semiconductors",
M.B. Hannoy. Edit. Reinhold Publishing Co. New York (1959)
- (41) S. Norman and T. Andersson
Thin solid Films, 89, 65 (1982)

- (42) C.A. Neugebauer and M.V. Weber
J. app. Phys., 33, 74 (1962)
- (43) S. Herman and T.N. Rhodin
J. App. Phys., 37, 1594 (1966)
- (44) W. Romanowski and L. Kepinski
Thin Solid Films, 65, 141 (1980)
- (45) L.I. Schiff
"Quantum Mechanics", third edition
(McGraw-Hill Book Co., New York) 278 (1968)