

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS
NANO E MICRO-ESTRUTURADOS:
MEMÓRIA VOLÁTIL, SENSORES E FOTOCÉLULAS**

MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS

DS ____ / ____

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS
NANO E MICRO-ESTRUTURADOS:
MEMÓRIA VOLÁTIL, SENSORES E FOTOCÉLULAS**

DS ____/____

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS
NANO E MICRO-ESTRUTURADOS:
MEMÓRIA VOLÁTIL, SENSORES E FOTOCÉLULAS**

Tese submetida à Banca Examinadora
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica da UFPA como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Engenharia Elétrica

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS ORGÂNICOS
NANO E MICRO-ESTRUTURADOS:
MEMÓRIA VOLÁTIL, SENSORES E FOTOCÉLULAS**

AUTOR: MARCOS ALLAN LEITE DOS REIS

TESE SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ E JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JORDAN DEL NERO
(ORIENTADOR – PPGEE/UFPA)

Prof. Dr. EVALDO GONÇALVES PELAES
(MEMBRO – PPGEE/UFPA)

Prof. Dr. CARLOS LEÔNIDAS DA SILVA SOUZA SOBRINHO
(MEMBRO – ENGCOMP/UFPA)

Prof^ª. Dr^ª. ELIZABETH MARIA SOARES RODRIGUES
(MEMBRO – ICEN/UFPA)

Prof. Dr. EMANUEL NEGRÃO MACÉDO
(MEMBRO – PPGEQ/UFPA)

VISTO:

Prof. Dr. MARCUS VINICIUS ALVES NUNES
(COORDENADOR DO PPGEE/CT/UFPA)
UFPA / ITEC / PPGEE

Agradeço a Deus; a minha esposa; a Universidade Federal do Pará; ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica; a Universidade Federal do Paraná; ao Laboratório de Dispositivos Nano-estruturados (DiNE) pelo gratificante estágio; a Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono; ao CNPq pelo apoio financeiro e ao programa Euro Brazilian Windows pelo doutorado sanduíche.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I: ELETRÔNICA ORGÂNICA.....	3
1.1. Introdução.....	3
1.1.1. Propriedades eletrônicas de polímeros.....	3
1.1.2. Propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono.....	5
1.2. Aplicações na eletrônica orgânica.....	8
1.2.1. Células de Memória volátil.....	9
1.2.2. Sensores.....	11
1.2.3. Fotocélulas.....	15
CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1. Materiais.....	18
2.1.1. Corante: Vermelho de metila.....	19
2.1.2. Polímeros.....	20
2.1.2.1. PEDOT-PSS.....	20
2.1.2.2. P3HT.....	22
2.1.3. Fulereo C ₆₀	23
2.1.4. Nanotubos de carbono.....	24
2.2. Metodologias.....	25
2.2.1. Caracterização da memória volátil.....	26
2.2.1.1. Morfologia.....	27
2.2.1.2. Mecanismo de armazenamento de dados.....	28
2.2.2. Caracterização dos sensores.....	31
2.2.2.1. Sensor de vapor combustível.....	31
2.2.2.1.1. Morfologia.....	33
2.2.2.1.2. Preparação do vapor combustível.....	37
2.2.2.1.3. Mecanismo de transdução.....	37
2.2.2.2. Sensor termo-piezo-resistivo.....	42
2.2.2.2.1. Morfologia.....	43
2.2.3. Caracterização das fotocélulas.....	47
CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
3.1. Memória volátil.....	52
3.2. Sensores.....	56
3.2.1. Sensor de vapor combustível.....	56
3.2.2. Sensor termo-piezo-resistivo.....	60
3.3. Fotocélulas.....	64
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	69
REFERÊNCIAS.....	71
APÊNDICE A: Publicações originadas da tese.....	79
APÊNDICE B: Pedidos de patentes originados da tese.....	106

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO I: ELETRÔNICA ORGÂNICA	Pg.
Figura 1.1. Alguns monômeros com seus respectivos <i>gaps</i> utilizados pela indústria eletrônica [6].	3
Figura 1.2. Em (a) temos a representação da ligação σ e em (b) a sobreposição dos elétrons - π delocalizados	4
Figura 1.3. Representação das bandas rígidas de um semiconductor típico para o polímero Poli(p-fenileno) formado pela sobreposição dos orbitais moleculares (considerando n grande). O <i>gap</i> entre os níveis HOMO e LUMO para este tipo de macromolécula conjugada é de 2,5 eV [7].	5
Figura 1.4. Tipos de NTCPS: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zigzag</i> , e (c) <i>chiral</i> com terminações esféricas [11].	6
Figura 1.5. (a) Os NTCPS são formados quando os pontos A e A' são interligados. (b) Propriedades eletrônicas em função do vetor quiral [12].	7
Figura 1.6. Esquema simplificado de algumas aplicações de polímeros e moléculas conjugadas.	8
Figura 1.7. (a) Micrografia obtida o arranjo de eletrodos da memória volátil. (b) Diagrama esquemático do dispositivo montado sobre um substrato de SiO ₂ [22].	9
Figura 1.8. (a) Curvas características da memória volátil baseada em NTCPM e polímero. (b) Micrografia da mistura orgânica, onde a seta branca indica a presença de NC envolvidos pela matriz polimérica [26].	10
Figura 1.9. (a) Curvas de histerese obtidas para cada tensão V _g aplicada. (b) Curvas I x V características para cada V _g de -20 até 25 V [27].	11
Figura 1.10. (a) Medidas de corrente dreno-fonte (I_{DS}) em relação ao percentual de HR. (b) Resposta do sensor ao aumento de HR de 30% (a) para 80% (b) e após 50 s é aplicado 0 V (c) no eletrodo porta (G1, G2). Em (c) temos acima uma representação esquemática e abaixo uma imagem do sensor sob flexão [32].	12
Figura 1.11. Resposta não reversível de um fusível químico baseado em PEDOT-PSS [33].	13
Figura 1.12. Micrografias obtidas de (a) Fe-NC e (b) Co-NC. Respostas para (c) NH ₃ e (d) NO ₂ [34].	14
Figura 1.13. (a) Resposta do sensor à variação de temperatura. (b) Imagem dos sensores em papel [35].	14
Figura 1.14. Resistência vs pressão para diferentes concentrações de NCPM [38].	15
Figura 1.15. Fotocélula disposta camada por camada (<i>esquerda para direita</i>): eletrodo / camada portadora de lacunas / camada sensibilizadora (corante) / camada ativa / contra-eletrodo.	16
Figura 1.16. Curvas de Fotocorrente vs Tempo para (a) intensidades abaixo de 25 mW/cm ² e (b) acima de 64 mW/cm ² [43].	17
 CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS	
Figura 2.1. Estrutura molecular da molécula azo (N=N). Como indicador, é vermelho em pH ácido abaixo de 4,4 e torna-se amarelo em pH acima de 6,0.	19
Figura 2.2. Estrutura molecular da blenda polimérica PEDOT-PSS [49].	20

- Figura 2.3.** Estrutura molecular do polímero P3HT. A presença do radical C_6H_{13} provoca forte interação entre os orbitais- π delocalizados e, conseqüentemente, facilita a separação de carga elétrica. 22
- Figura 2.4.** Tipos de *fulerenos* utilizados como material metálico da heterojunção. Estas moléculas apresentam (*esquerda para direita*) diâmetros de 1,2 nm, 0,8 nm, 0,6 nm e 0,4 nm, respectivamente. 23
- Figura 2.5.** Representação da estrutura cristalina cúbica de fulerenos intercalados por átomos metálicos. 24
- Figura 2.6.** NCPS à esquerda e NCPM à direita utilizados nos sensores orgânicos. 24
- Figura 2.7.** Microscopia ótica do canal e eletrodos coplanares, onde o filme-fino de VM foi espalhado, escala 50 μ m. 26
- Figura 2.8.** Arranjo da memória orgânica produzida, onde 50 μ l de uma camada molecular de corante são espalhadas entre eletrodos de níquel. 27
- Figura 2.9.** Morfologia do filme-fino constituído unicamente de moléculas VM espalhadas por centrifugação sobre um substrato de vidro. 28
- Figura 2.10.** Formação da barreira Schottky. (a) Materiais separados. (b) Formação da barreira pela difusão de cargas. (c) Barreira Schottky formada quando $d_3 \ll d_2 < d_1$. 29
- Figura 2.11.** Medição IxV realizada em blindagem eletrostática mostram características elétricas da memória sob atmosfera ambiente e vácuo. 30
- Figura 2.12.** Medição IxT feita sob tensão elétrica constante de 2,40 V. 30
- Figura 2.13.** (a) Design final do sensor com seu respectivo corte longitudinal. (b) Imagem de microscopia ótica do canal coplanar (450 μ m) entre eletrodos de níquel. 31
- Figura 2.14.** Imagem do sensor em escala real (1:1). 32
- Figura 2.15.** Característica elétrica resistiva do sensor obtida a 20 mV/s. 33
- Figura 2.16.** Morfologia anisotrópica do filme-fino PEDOT-PSS:VM (2:1), apresenta estruturas granulares nanométricas. 34
- Figura 2.17.** (a) Granulometria típica de um filme-fino a 1.000 rpm utilizado nos sensores produzidos neste trabalho. (b) As setas indicam o aumento de defeitos à 2.500 rpm. (c) Percebe-se a diminuição considerável da quantidade de grânulos. 35
- Figura 2.18.** Região intergranular indica estruturas poliméricas sob as moléculas, formando uma rede de condução ligando dreno e fonte do dispositivo. 35
- Figura 2.19.** Secções transversais de A-B até G-H do filme-fino produzido a 1.000 rpm mostram uma espessura média total em torno de 203 nm do substrato ao topo do filme-fino. 36
- Figura 2.20.** Influência da umidade no sensor construído com blenda (2:1). Medição realizada sob um potencial constante de 2,5 V e umidade relativa do ar em 46%. 38
- Figura 2.21.** Representação do Potencial de Leonnard-Jones (linha contínua) com a correspondente força de interação (linha tracejada). Este modelo é aplicado com sucesso na modelagem de processos de fisi-adsorção de moléculas orgânicas em superfícies. 41

Figura 2.22. Imagem do sensor baseado em nanocompósito Al/NC.	42
Figura 2.23. Micrografias de MEV: (a) Transversal da fratura e (b) da superfície do filme sobre fibra de papel.	44
Figura 2.24. (a) Aglomerados de NC intercalados por partículas metálicas. (b) Composição química obtida via EDS.	44
Figura 2.25. Micrografias de TEM dos (a) NC e (b) nanocébolos poligonais (setas indicam as arestas), em (c) temos NCPM de 5 paredes (seta branca indica a base metálica) e (d) as distâncias interplanares do NC e Al_4C_3 .	45
Figura 2.26. Estrutura hexagonal do cristal de carbeto de alumínio e sua direção de crescimento [81].	46
Figura 2.27. Distribuição do tamanho dos aglomerados em função do volume (%).	46
Figura 2.28. Curva TGA obtida do nanocompósito Al/NC.	47
Figura 2.29. Espectro de absorção UV/Vis experimental do filme de VM.	48
Figura 2.30. Espectros de absorção UV/Vis dos filmes-finos obtidos a 1.000 rpm.	48
Figura 2.31. Esquema do aparato montado para caracterizar as fotocélulas produzidas.	49
Figura 2.32. Esquema do arranjo camada por camada dos fotodetectores manufacturados.	49
Figura 2.33. Espectro completo ($I_0 \times \lambda$) fornecido pelo monocromador.	50
Figura 2.34. Curvas $J \times V$ típicas de células fotovoltaicas orgânicas.	51

CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figura 3.1. Característica elétrica da memória volátil produzida apresenta picos simétricos de corrente quando medido de 0 à -5,0 V e de 0 à 5,0 V com passo de 50 mV/s.	52
Figura 3.2. Estados <i>ON</i> e <i>OFF</i> de condutividade elétrica medida em temperatura ambiente para operação regular do dispositivo em ~ 1,0 minuto.	53
Figura 3.3. Seqüência de programação do dispositivo RAM orgânico.	54
Figura 3.4. Tempo de retenção do bit medido após a aplicação de 2,50 V.	55
Figura 3.5. Curvas características $I \times V$ dos sensores produzidos, onde em (a) temos a blenda (2:1) e em (b) a blenda (3:1), em ambos os casos temos corrente limitada por carga espacial com injeção de cargas por tunelamento de elétrons sob tensão aplicada entre 1,0 V e 3,0 V.	56
Figura 3.6. Medições $I \times V$ e $I \times T$ sob variação de temperatura, onde em (a) o sensor mantém sua característica de resistor químico e em (b) sob tensão constante de 3,0 V apresentou uma redução máxima de corrente de 0,3 mA à 50 °C durante 8,0 minutos.	57
Figura 3.7. Respostas elétricas do sensor feito de blenda (2:1) para (a) etanol e para (b) gasolina.	58

Figura 3.8. Respostas elétricas do sensor feito de blenda (3:1) para (a) etanol e para (b) gasolina.	59
Figura 3.9. Respostas elétricas do sensor de blenda (3:1) em vermelho e (2:1) em preto sob vapor de etanol.	60
Figura 3.10. (a) Comportamento elétrico sob variação da temperatura e sua (b) equação polinomial de ajuste $R(T)$.	61
Figura 3.11. Sensor conectado diretamente ao aparelho (acima) e comparado ao termopar do tipo K quanto ao erro relativo da temperatura ambiente (abaixo).	62
Figura 3.12. Característica piezoresistiva do sensor obtida pelo arranjo experimental similar a uma microbalança (acima), onde se obteve respostas elétricas para diferentes massas de prova de 13 até 105 gramas (abaixo).	63
Figura 3.13. Resposta espectral dos dispositivos montados com diferentes materiais.	64
Figura 3.14. Curva IxV para o dispositivo com heterojunção e corante orgânico.	65
Figura 3.15. Curvas IxV para a célula sem corante VM, $\eta = 1,66\%$ e $J_{\text{máx}}(\text{ilum.}) = 0,33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.	66
Figura 3.16. Curvas IxV para a célula com corante VM, $\eta = 1,0\%$ e $J_{\text{máx}}(\text{ilum.}) = 2,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.	66
Figura 3.17. Curvas IxV para a célula com blenda (2:1), $\eta = 2,0\%$ e $J_{\text{máx}}(\text{ilum.}) = 0,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.	67
Figura 3.18. O tempo de fotodeteção para o dispositivo com blenda (2:1) iluminado por ~ 30 s.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Materiais utilizados na manufatura dos dispositivos desenvolvidos.	18
Tabela 2.2: Principais características elétricas dos materiais utilizados.	25
Tabela 2.3: Resumo das metodologias e aparatos utilizados.	25
Tabela 2.4: Efeito da rotação nas características morfológicas dos filmes.	34
Tabela 2.5: Espessuras do filme-fino da blenda (2:1).	36
Tabela 3.1: Principais características elétricas dos materiais utilizados.	54
Tabela 3.2: Características elétricas dos sensores em função do analito.	57
Tabela 3.3: Características elétricas do sensor em função do meio reacional.	59
Tabela 3.4: Parâmetros do desempenho das fotocélulas à base de P3HT sem ou com VM.	67

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SÍMBOLOS

°C
 I_{sc}
 K
 mol
 Pa
 s
 V_{oc}
 V_g
 W/mK
 W/m^2
 $\mu A / cm^2$

GRANDEZA

Temperatura (Graus Celsius)
 Corrente de curto-circuito
 Temperatura (Kelvin)
 Quantidade de matéria molar
 Pascal
 Segundo
 Tensão de circuito aberto
 Tensão de porta
 Condutividade térmica
 Intensidade de iluminação
 Densidade de fotocorrente

PREFIXOS

M mega (10^6)
 k quilo (10^3)
 m mili (10^{-3})
 μ micro (10^{-6})
 n nano (10^{-9})

UNIDADES ELÉTRICAS

S Condutância (Siemens)
 S/m Condutividade (Siemens por metro)
 e Carga (Elétrons)
 A Ampère
 V Tensão (Volt)
 eV Elétron-volt

ABREVIATURAS

AFM *Atom force microscopy*
 (Microscópio de força atômica)
 BC Banda de condução
 BV Banda de valência
 CVD *Chemical vapor deposition*
 (Deposição química de vapor)
 EDS *Electron Dispersive Spectrometry*
 (Espectroscopia de dispersão de elétrons)
 E_g Energia de gap (*band gap*)
 FET *Field Effect Transistor*
 (Transistor de efeito campo)
 FF *Fill factor*
 (Fator de preenchimento)
 FTO *Fluor Tin Oxide*
 (Óxido de estanho dopado com flúor)
 HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*
 (Orbital molecular de mais alta energia ocupado)
 IPCE% Eficiência Quântica Externa
 I x T Corrente versus Tempo

I x V	Corrente versus Tensão
LED	Light Emitting Diode (Diodo emissor de luz)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular de mais baixa energia desocupado)
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NC	Nanotubos de carbono
NCPS	Nanotubos de carbono de paredes simples
NCPD	Nanotubos de carbono de paredes dupla
NCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NDR	<i>Negative Differential Resistance</i> (Resistência diferencial negativa)
OFF	Desligado
ON	Ligado
PEDOT	Poli (3, 4-etileno dioxitiofeno)
ppm	Partes por milhão
PSS	Poli (estireno sulfonato)
pH	Potencial de hidrogênio iônico
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno)
RAM	<i>Random-Access Memory</i> (Memória de acesso randômico)
rpm	Rotações por minuto
R x Pressão	Resistência versus Pressão
R x T	Resistência versus Tempo
Temp x T	Temperatura versus Tempo
TGA	<i>Thermo-gravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
u.a.	Unidade atômica de energia
VM	Vermelho de Metila
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i> (Organização Mundial de Propriedade Intelectual)

RESUMO

Nesse trabalho foram desenvolvidos vários dispositivos orgânicos nano e micro-estruturados baseados em moléculas de 4-dimetil amino azobenzeno-2-carboxílico (Vermelho de Metila – VM), Fulereo C₆₀, nanocompósitos de Alumínio/Nanotubos de Carbono (Al/NC) e os polímeros: Poli(3, 4-etileno dioxitiofeno)-poly(stireno sulfonato) – PEDOT-PSS e Poli (3-hexiltiofeno) – P3HT. Estes dispositivos são: Memória volátil, sensores de vapor de combustível, sensor termo-piezo-resistivo e fotocélulas, que foram manufaturados por meio de centrifugação, gotejamento e deposição química de vapor, onde resultaram em dispositivos com geometria planar ou camada por camada. Foram realizadas caracterizações morfológicas, óticas, elétricas e térmicas nos dispositivos, que resultaram em: (a) memória volátil com um tempo de retenção do bit de 4,5 s, curvas características de corrente vs tensão com razões de pico-vale de 8:1 sob tensão elétrica positiva e 10:1 sob tensão elétrica negativa com condutividades de 10⁻⁴ S/m (estado *OFF*) para 10⁻³ S/m (estado *ON*) à temperatura ambiente; (b) sensores de vapor combustível com características de resistores químicos com sensibilidade para etanol e gasolina comercial sob concentrações de 26,25 ppm; (c) sensor termo-piezo-resistivo com relação polinomial entre temperatura e resistência elétrica, relação linear entre pressão e resistência elétrica com precisão maior do que um termopar do tipo K quando comparados a um termômetro de mercúrio à temperatura ambiente; (d) fotocélulas com melhor desempenho quando dopadas por Vermelho de Metila com eficiências quânticas acima de 0,04%, potência real de 0,27 e eficiência na conversão de potência de 2,0%. Esses resultados indicam que os dispositivos eletrônicos desenvolvidos apresentaram um bom desempenho quando alguns dos seus parâmetros foram comparados aos similares orgânicos.

PALAVRAS-CHAVE: Dispositivos orgânicos; Nanotubos de Carbono; Memória volátil; Sensores; Fotocélulas.

ABSTRACT

In this work, several nano and microstructured organic devices were developed based on molecules of 4-dimethyl amino azobenzene-2-carboxylic acid (Methyl Red – VM), C₆₀ Fullerene, nanocomposite of Aluminum/Carbon Nanotubes (Al/NC) and polymers: Poly(3, 4-dioxithiophene ethylene)-poly(sulfonate styrene) – PEDOT-PSS and poly(3-hexylthiophene) – P3HT. These devices are volatile memory, fuel sensors, thermal-piezoresistive sensor and photocells, which were manufactured by spin-coating, drop casting and chemical vapor deposition, resulting in devices with planar or layer by layer geometry. Morphological, optical, electrical and thermal characterizations were performed on devices, resulting: (a) volatile memory with a bit retention time of 4.5 s, the characteristic curves of current vs. voltage with peak-valley ratios of 8: under a 10:1 voltage positive and negative electrical energized with electrical conductivity of 10⁻⁴ S / m (OFF state) to 3.10 S / m (ON) at room temperature, (b) fuel sensors like chemiresistor sensors characteristics with sensitivity to ethanol and gasohol in concentrations of 26.25 ppm, (c) thermal-piezoresistive sensor with polynomial relationship between temperature and electrical resistance, linear relationship between pressure and electrical resistance, more accurate than a K type thermocouple when compared to a mercury thermometer at room temperature, (d) photocells with better performance when doped by Methyl Red showed quantum efficiencies up to 0.04%, real power at 0.27 and power conversion efficiency of 2.0%. These results indicate that electronic devices developed showed a better performance in comparison to similar organics.

KEYWORDS: Organic devices; Carbon Nanotubes; Volatile memory; Sensors; Photocells.

INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos orgânicos vêm atraindo crescente atenção científica e industrial sejam pelas limitações apresentadas por esta tecnologia baseada em silício, como por exemplo, a fabricação de formatos mais diversificados que atendam as necessidades do mercado, ou ainda a limitação dimensional imposta pela Lei de Moore [1]. Estes aspectos e o desenvolvimento da nanotecnologia impulsionam as pesquisas de novos materiais e processos para a fronteira do pós-silício, a saber, materiais orgânicos nano e micro-estruturados.

A tecnologia do pós-silício fundamentada na utilização de materiais moleculares eletroativos [2, 3], ou seja, materiais de natureza orgânica (polímeros, fulerenos, nanotubos de carbono, etc) são constituídos de ligações químicas de Carbono (C) capazes de responder aos estímulos óticos e elétricos de forma igual, ou melhor, aos semicondutores inorgânicos.

Este trabalho tem como objetivo geral apresentar as contribuições técnicas e científicas advindas da pesquisa e do desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais orgânicos, tais como: memória volátil, sensores e fotocélulas, que foram manufacturados durante estágio realizado no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados – DiNE da Universidade Federal do Paraná e durante “doutorado sanduíche” realizado na Faculdade de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade do Porto – Portugal.

Os objetivos específicos foram discriminados de acordo com os dispositivos desenvolvidos, a saber:

- (i) Memória Volátil:
 - Caracterizar o dispositivo quanto seu tempo de acesso de bit e velocidade de acesso;
 - Avaliar parâmetros de desempenho como tempo de retenção de bit;
 - Obter a potência máxima consumida pela célula de memória.

(ii) Sensores:

- Medir parâmetros como sensibilidade e tempo de resposta;
- Compreender seus mecanismos de funcionamento em função da morfologia.

(iii) Fotocélulas.

- Obter parâmetros fotovoltaicos como tensão de circuito aberto, corrente de curto-circuito e fator de preenchimento;
- Comprovar se o corante aumenta os desempenhos da fotocélula.

No **Capítulo I** serão discutidos os fundamentos da eletrônica orgânica, evidenciando as propriedades eletrônicas de polímeros e nanotubos de carbono, que correspondem aos materiais de “fronteira tecnológica” mais usados em dispositivos. Adicionalmente, é mostrada uma revisão bibliográfica focando o tema desta tese.

No **Capítulo II** serão apresentados os materiais utilizados neste trabalho para produzir os dispositivos, nomeadamente, as macromoléculas PEDOT–PSS, P3HT, o indicador de pH, Vermelho de Metila – VM, Fulereo C₆₀ e Nanotubos de carbono. Estas moléculas orgânicas constituem os nanocompósitos utilizados na maioria dos dispositivos produzidos. Doravante, também são mostrados nesta seção os métodos de manufatura dos dispositivos, bem como as técnicas empregadas na caracterização dos dispositivos desenvolvidos.

O **Capítulo III** apresentará os resultados obtidos para cada tipo de dispositivo, discussões e comparações com o “estado da arte” de dispositivos orgânicos ou com alguns parâmetros elétricos de dispositivos inorgânicos.

Em **Conclusões e Perspectivas** serão mostrados os objetivos alcançados por este trabalho, bem como, os passos seguintes sugeridos para o estudo e aperfeiçoamento dos dispositivos desenvolvidos.

Por fim, nos **Apêndices** serão apresentados os artigos publicados em periódicos de circulação internacional com corpo editorial (Qualis A) e pedidos de patentes nacionais publicados nas Revistas da Propriedade Industrial – RPI do Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI e pedido de patente internacional publicado na *World Intellectual Property Organization* – WIPO, que contribuíram para a área de dispositivos eletrônicos orgânicos.

CAPÍTULO I

ELETRÔNICA ORGÂNICA

1.1. Introdução

Em 1977 Heeger, MacDiarmid e Shirakawa descobriram que o polímero trans-poliacetileno tornava-se condutor quando dopado com 1% de halogênio e que dependendo da concentração de dopante a sua condutividade pode variar mais de onze ordens de magnitude [4]. Esta descoberta deu origem ao emprego de materiais orgânicos na eletrônica dando início ao desenvolvimento de diversos processos de manufatura de dispositivos com o objetivo de melhorar as propriedades eletrônicas e aumentar a sua aplicabilidade, permitindo seu processamento em diferentes ambientes [5].

1.1.1. Propriedades eletrônicas de polímeros

Polímeros conjugados são macromoléculas que constituem uma classe de materiais caracterizados pelo sistema elétrons- π estendidos e delocalizados ao longo de todo polímero quando ele tipicamente contém alternância de ligações químicas de carbono duplas e simples. Se a delocalização de elétrons cobrir vários monômeros suas bandas de valência e de condução devem possuir uma pequena diferença entre seus níveis de energia (*band gap*) da ordem de 2,0 a 4,0 eV [6]. Alguns monômeros de polímeros conjugados são descritos na Figura 1.1.

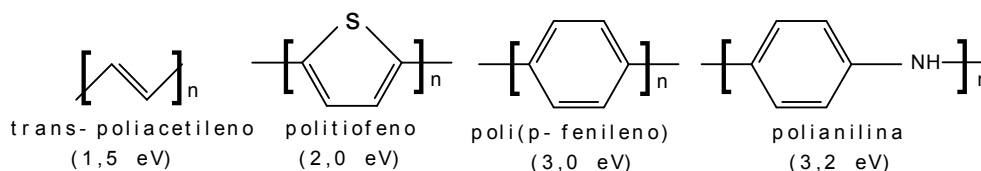


Figura 1.1. Alguns monômeros com seus respectivos *gaps* utilizados pela indústria eletrônica [6].

Os orbitais sp^2 e p_z formam a cadeia polimérica conjugada constituída de ligações covalentes carbono-carbono e carbono-hidrogênio. Os orbitais sp^2 resultam da hibridização

entre um orbital s e dois p (p_x e p_y) que formam uma configuração mais estável para o carbono. Esta configuração é dada por três orbitais sp^2 co-planares (plano xy), formando um ângulo de 120° entre si, e um orbital p_z perpendicular ao plano. As ligações carbono-carbono ocorrem da sobreposição entre os orbitais sp^2 (ligações σ) e pela sobreposição entre orbitais p_z (ligações π) [7], como mostra a figura abaixo.

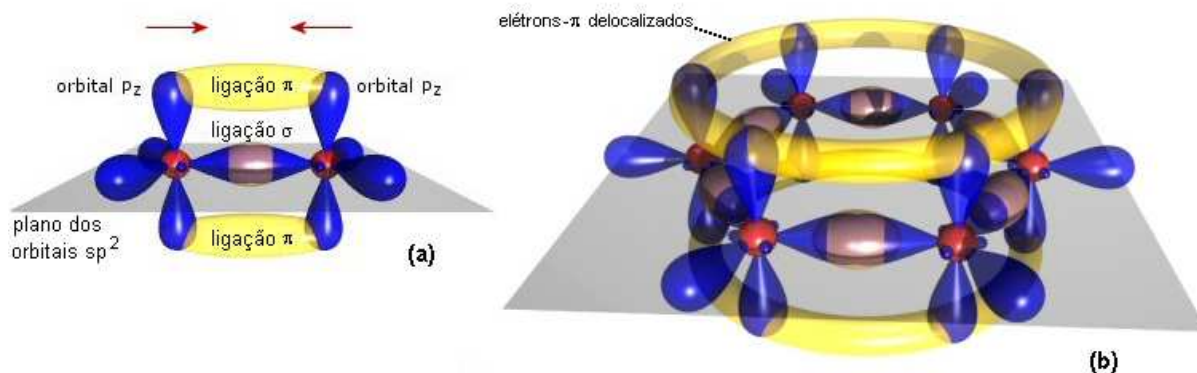


Figura 1.2. Em (a) temos a representação da ligação σ e em (b) a sobreposição dos elétrons π delocalizados.

A distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos moleculares obedece ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, dois elétrons não podem ter todos os seus números quânticos idênticos. Cada orbital pode ser preenchido por um único elétron, conseqüentemente, um par de orbitais sobrepostos pode acomodar dois elétrons, um de spin para cima e o outro de spin para baixo. Portanto, vários estados quânticos distintos com a mesma energia chamam-se de degeneração, onde são responsáveis pela formação de dois orbitais ligantes (σ e π) e dois orbitais anti-ligantes (σ^* e π^*).

A diferença de energia entre os orbitais ligante (π) e anti-ligante (π^*) é a faixa mais favorável à absorção ótica na região visível do espectro eletromagnético. Esta diferença energética, também, é denominada de *gap* ou E_g , onde os níveis de energia formados em moléculas conjugadas são similares àquelas encontrada em semicondutores inorgânicos.

A Figura 1.3. mostra a banda π correspondente à banda de valência (BV) e a banda π^* à banda de condução (BC). Logo, E_g é formada entre o nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes π (*highest occupied molecular orbital* - HOMO) e o nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais anti-ligantes π^* (*lowest unoccupied molecular orbital* - LUMO).

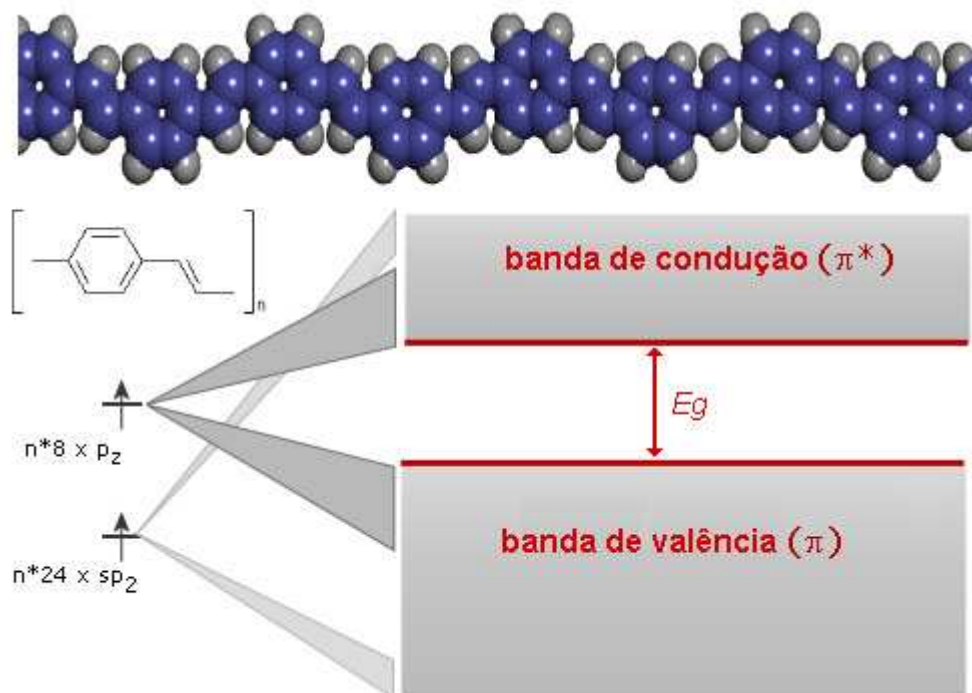


Figura 1.3. Representação das bandas rígidas de um semicondutor típico para o polímero Poli(p-fenilenovinileno) formado pela sobreposição dos orbitais moleculares (considerando n grande). O *gap* entre os níveis HOMO e LUMO para este tipo de macromolécula conjugada é de 2,5 eV [7].

A energia de ligação dos elétrons- π delocalizados é muito menor se comparada aos elétrons dos orbitais σ . Esta característica propicia o deslocamento destes elétrons quando excitados por um campo elétrico externo ou pela incidência de fóton, desta forma criam-se canais de condução eletrônicos. Este mecanismo de condução unidimensional com propriedades elétricas condutoras e semicondutoras é amplamente utilizado em várias aplicações na eletrônica orgânica.

Além dos polímeros, outro material baseado em carbono que vem sendo pesquisado e utilizado largamente na eletrônica são os nanotubos de carbono (NC). Portanto, suas propriedades eletrônicas são de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos.

1.1.2. Propriedades eletrônicas de Nanotubos de Carbono

Desde 1991, Iijima e colaboradores mostraram que ao sublimar barras cilíndricas de carbono por arco-voltaico produzia NC [8]. Estes materiais são descritos como folhas de grafeno enroladas formando uma estrutura unidimensional cilíndrica e possuem potencial aplicação na eletrônica (circuitos impressos, transistores, sensores e células fotovoltaicas),

mecânica (ligas metálicas, pastilhas de freios, blindagem, lubrificante e carga em compósitos) e medicina (transporte de fármacos, contraste em patologias celulares e emissor de raios x), em virtude da sua elevada condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência mecânica [9]. Eles são chamados de nanotubos de carbono de parede simples (NCPS), de parede dupla (NCPD) e de parede múltipla (NCPM) [10].

A estrutura do NCPS é determinada por um vetor no qual corresponde a seção perpendicular do nanotubo (seção equatorial do nanotubo) em relação ao eixo longitudinal cilíndrico. A Figura 1.4 mostra três tipos de NCPS em função do seu vetor quiral.

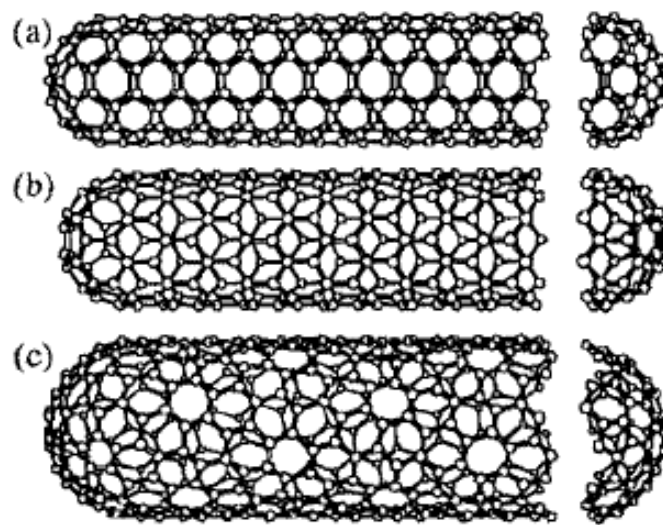


Figura 1.4. Tipos de NTCPS: (a) *armchair*, (b) *zigzag*, e (c) *chiral* com terminações esféricas [11].

As propriedades eletrônicas dos NC são fortemente dependentes do tipo e da quiralidade das folhas de grafeno que a compõem. Isto é, a quiralidade “*armchair*” de NCPS resulta em condução metálica devido suas banda de valência e condução se cruzarem no nível de Fermi. Entretanto, nanotubos de quiralidade “*zigzag*” e “*chiral*” apresentam densidades de estado unidimensionais com presença de *gap* entre os níveis de energia, caracterizando-os como materiais semicondutores.

A quiralidade e o diâmetro dos NC são determinados pelo vetor quiral (C_h), onde a_1 e a_2 são os vetores unitários da folha de grafeno, n e m são números inteiros e A , A' são os pontos cristalográficos do grafeno interligados pelo vetor quiral, como é mostrado na Figura 1.5(a). Estas coordenadas podem ser representadas por:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \tag{1.1}$$

Figura 1.5(b) mostra a dependência entre as propriedades eletrônicas do material e o vetor quiral, quando $n = m$ têm-se nanotubos “*armchair*” metálicos e para $m = 0$ com n múltiplo de três obtêm-se nanotubos “*zigzag*” metálicos, nos demais casos os NC serão sempre semicondutores.

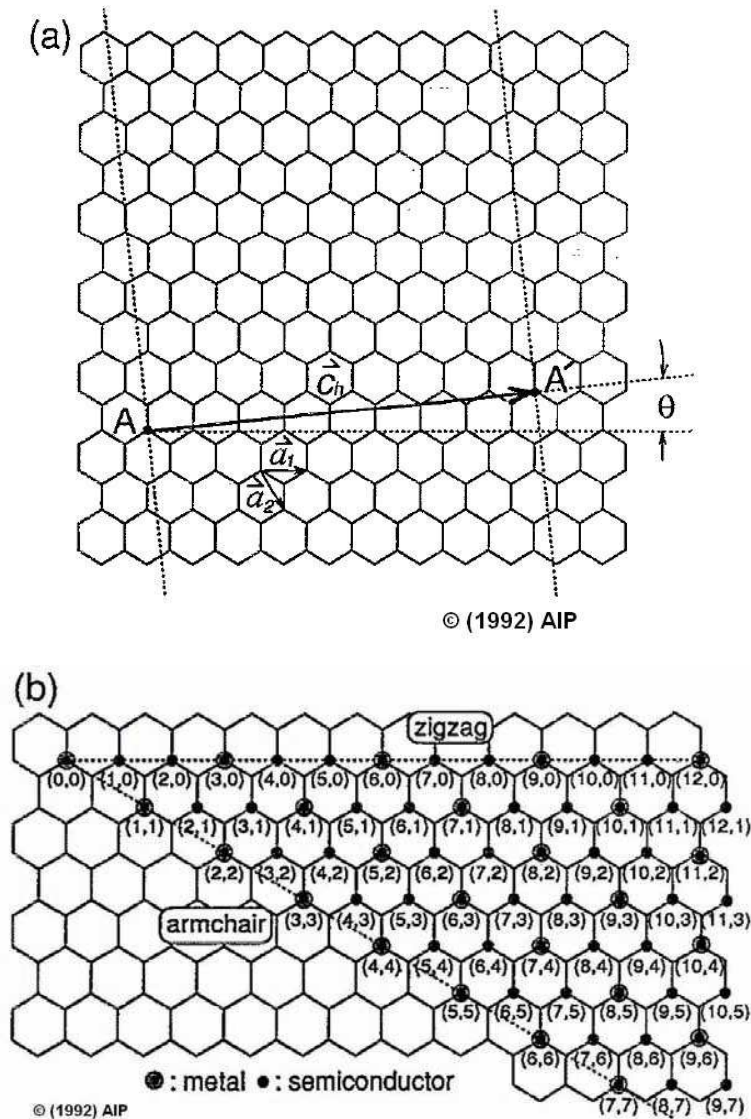


Figura 1.5. (a) Os NTCPS são formados quando os pontos A e A' são interligados. (b) Propriedades eletrônicas em função do vetor quiral [12].

Os NCPD e NCPM são eletronicamente metálicos devido a superposição de suas folhas concêntricas de grafeno, e isto causa uma sobreposição das densidades de estados

resultando na ausência de “*gap*” entre os níveis energéticos. Esta propriedade elétrica unidimensional o torna 1000 vezes mais condutor que o cobre [13, 14].

1.2. Aplicações na eletrônica orgânica

As propriedades semicondutoras e condutoras de macromoléculas orgânicas são evidenciadas pelo crescente aumento de pesquisas e aplicações na eletrônica orgânica e dispositivos opto-eletrônicos, como por exemplo, transistores orgânicos [15, 16] e células fotovoltaicas [17–19], como mostra resumidamente a Figura 1.6. Atualmente, maior parte das atividades de pesquisa foca-se na melhoria da mobilidade de carga destes dispositivos em temperatura ambiente.

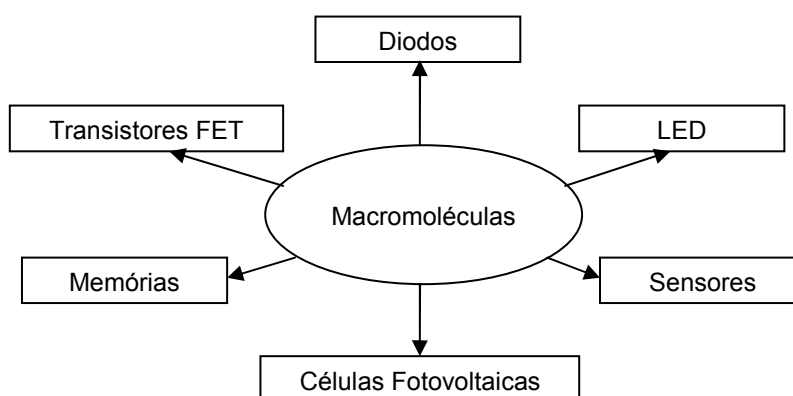


Figura 1.6. Esquema simplificado de algumas aplicações de polímeros e moléculas conjugadas.

O aprimoramento das rotas de síntese química e das técnicas de deposição de filmes-finos resultou numa diversidade elevada de dispositivos baseados em materiais orgânicos [20, 21], como por exemplo, o diodo Schottky. Esse dispositivo de barreira Schottky produzido a partir de materiais conjugados são constituídos de uma fina camada ($\leq 1,0$ nm) de polímero orgânico colocado entre dois eletrodos metálicos, quando é aplicada uma tensão elétrica nos terminais do eletrodo apresentando uma curva característica $I \times V$ similar aos diodos retificadores inorgânicos.

O comportamento Schottky de polímeros orgânicos se deve em grande parte pela relação entre a função trabalho dos eletrodos metálicos e os níveis de energia HOMO e LUMO da camada ativa do dispositivo. No mais, a mobilidade de carga elétrica ($< 1,0$

cm^2/Vs) nestes dispositivos orgânicos são limitados pela desordem estrutural das cadeias poliméricas e pela alta densidade de armadilhas de portadores de carga desses materiais, impossibilitando sua aplicação em telecomunicações.

A seguir serão mostrados alguns dispositivos eletrônicos baseados no “estado da arte” da eletrônica orgânica produzidos com os materiais poliméricos, nanotubos de carbono ou nanocompósitos baseados em ambos.

1.2.1. Células de memória volátil

Um importante efeito observado em dispositivos orgânicos é a possibilidade de criar muitos canais de condução. Esta propriedade pode ser utilizada na produção de Memórias de Acesso Rápido (RAM) ou memórias voláteis. Estes dispositivos são caracterizados por armazenar 01 bit de memória (0 ou 1) enquanto estiverem sob aplicação de uma diferença de potencial. Atualmente, vários dispositivos orgânicos têm mostrado a possibilidade de armazenamento de informação em arranjos com células de memória unimoleculares, como por exemplo, no trabalho de Li e colaboradores [22].

A Figura 1.7, onde obteve tempo de retenção do bit 1 superior a 60 s e razão ON/OFF em torno de 370 para memórias orgânicas de Piridina com grupos NO_2 entre eletrodos de paládio e ouro.

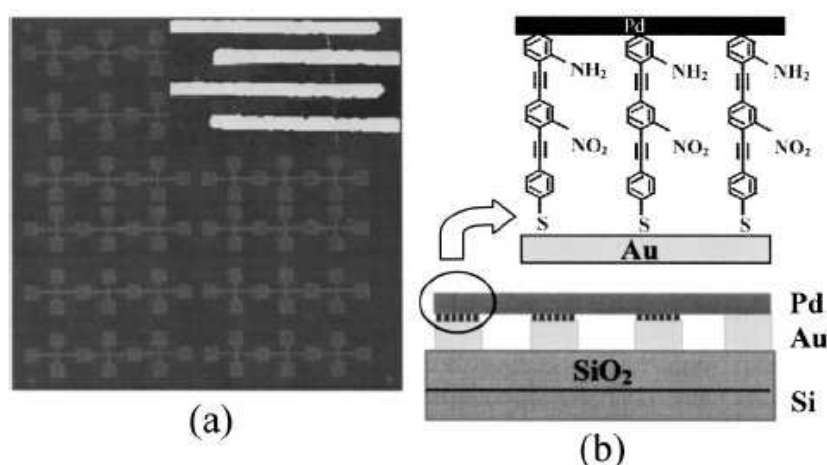


Figura 1.7. (a) Micrografia obtida o arranjo de eletrodos da memória volátil. (b) Diagrama esquemático do dispositivo montado sobre um substrato de SiO_2 [22].

A produção deste tipo de memória unimolecular tem sido um desafio, especialmente, devido a dificuldade de conectá-las aos eletrodos sem modificar suas estruturas ou propriedades de transporte [23, 24]. Neste sentido, arranjo planar, ou seja, filmes-finos orgânicos entre eletrodos coplanares surgem como uma das soluções mais viáveis para resolver este problema [25]. Outra possibilidade para aumentar a densidade de informação é dopar polímeros com nanotubos de carbono para estocar mais informação em uma única célula de memória [26].

Geralmente a informação é armazenada por meio da reação eletroquímica entre gás e a molécula do dispositivo, aplicando uma específica tensão elétrica, as moléculas do gás adsorvido no filme orgânico da memória volátil melhoram o nível de condutividade e aumentam a corrente elétrica. Isto foi obtido por Cava e colaboradores [26], como mostra a Figura 1.8, quando adicionou NCPM preenchidos com óxido de ferro em matriz polimérica semicondutora, porém conseguiu um baixo tempo de retenção de bit em 2,5 s.

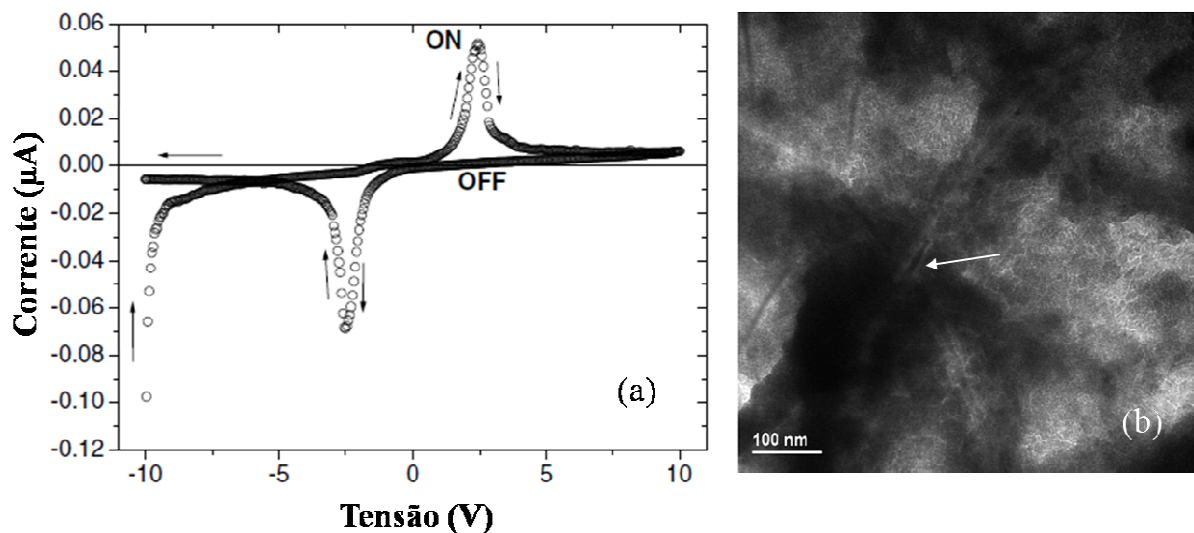


Figura 1.8. (a) Curvas características da memória volátil baseada em NTCPM e polímero. (b) Micrografia da mistura orgânica, onde a seta branca indica a presença de NC envolvidos pela matriz polimérica [26].

A elevação ou diminuição da tensão elétrica aplicada, alguns dispositivos apresentam diferentes níveis de corrente, podendo a informação (bit 0 ou 1) ser apagada com a aplicação de tensão elétrica negativa [27]. A Figura 1.9 mostra a curva I x V característica de uma memória multinível em função da tensão de porta (V_g) aplicada, onde para este dispositivo baseado em cristais moleculares foi obtido um tempo de retenção de 600 h e razão ON/OFF em 10^4 .

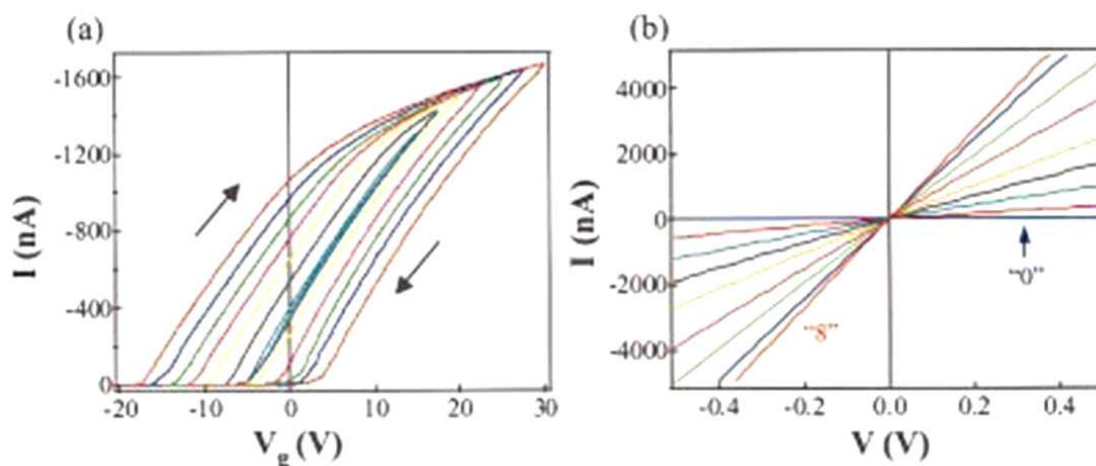


Figura 1.9. (a) Curvas de histerese obtidas para cada tensão V_g aplicada. (b) Curvas $I \times V$ características para cada V_g de -20 até 25 V [27].

1.2.2. Sensores

Sensores baseados em polímeros condutores são utilizados como camada ativa para a transdução da energia química em elétrica desde a década de 80. Em comparação com os sensores disponíveis comercialmente, baseados em óxido metálicos, sensores orgânicos apresentam algumas vantagens como: baixo custo de produção; operam em temperatura ambiente; exibem curto tempo de resposta; têm elevada sensibilidade e seletividade química [28, 29]. No entanto, sua principal desvantagem ainda é a rápida degradação do filme-fino polimérico em condições insalubres.

Atualmente, podem-se manufacturar vários tipos de sensores baseados em polímeros, nanotubos de carbono ou a mistura de ambos (compósito) objetivando detectar o analito em gás ou solução, para este fim, utilizam-se sensores químicos como os resistores químicos, que variam a resistência elétrica em função da concentração do analito detectado. Por outro lado, também existem os sensores físicos que indicam uma variação de temperatura, pressão e luminosidade.

A adsorção física de moléculas do analito na superfície de filme-fino orgânico polimérico em resistores químicos foi investigada por Krivan e colaboradores [30] que observaram uma diminuição da resistência elétrica do sensor quando exposto a vapores de ácido fraco como H_2S e CH_3COOH , indicando uma transferência de prótons do vapor ácido

para o polímero polipirrol [31]. Esta adsorção molecular em filmes poliméricos pode ser descrita pelo modelo de adsorção isotérmica de Langmuir [29], que é:



onde i e v são as reações de ida e de volta do analito A no sítio de ligação na superfície do filme-fino.

Além de resistores químicos, sensores baseados em transistores químicos orgânicos podem ser desenvolvidos por meio de polímeros condutores. Nilsson e colaboradores [32] apresentaram um sensor para detectar umidade relativa do ar (%HR) baseado em blendas (misturas) de PEDOT, PSS e Nafion (polímero protonado), como mostra a Figura 1.10.

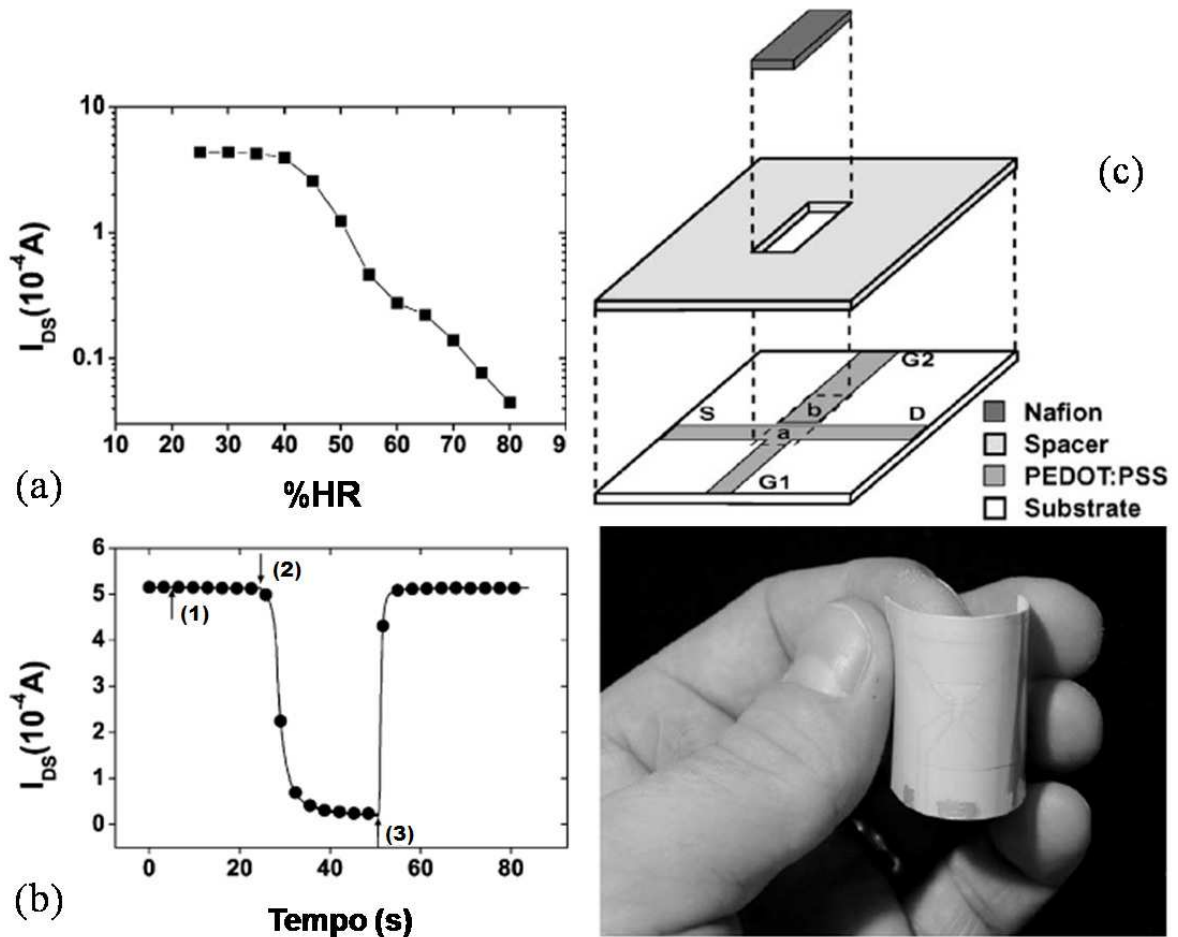


Figura 1.10. (a) Medidas de corrente dreno-fonte (I_{DS}) em relação ao percentual de HR. (b) Resposta do sensor ao aumento de HR de 30% (1) para 80% (2) e após 50 s é aplicado 0 V (3) no eletrodo porta (G1, G2). Em (c) temos acima uma representação esquemática e abaixo uma imagem do sensor sob flexão [32].

Outra interessante aplicação da blenda condutora PEDOT-PSS como dispositivo eletrônico orgânico foi apresentada por Mabrook e colaboradores [33], onde o filme-fino foi impresso sobre um substrato de poliéster e utilizado como fusível químico, ou seja, a corrente elétrica diminuía abruptamente quando o filme interagia com um solvente orgânico. A Figura 1.11 mostra a resposta de uma única camada de PEDOT-PSS exposta a 5000 ppm de metanol.

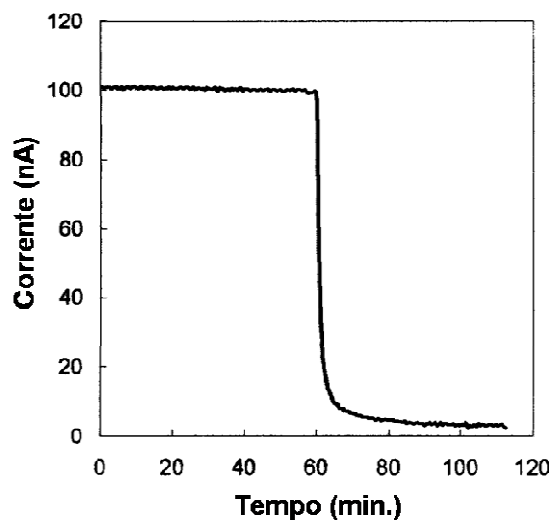


Figura 1.11. Resposta não reversível de um fusível químico baseado em PEDOT-PSS [33].

Similarmente aos polímeros, NC também podem ser empregados como resistores químicos, porém seu processo de transferência de carga é fortemente influenciado pelo mecanismo de síntese. Isto é, os catalisadores metálicos utilizados no crescimento dos NC determinam seus diâmetros e densidades de material. Estes aspectos afetam a área superficial do sensor e conseqüentemente as propriedades de adsorção molecular. Baseado nisso, Penza e colaboradores [34], desenvolveram resistores químicos de NC com catalisadores de ferro (Fe) e cobalto (Co) para detecção de NH_3 e NO_2 . Os resultados mostrados na Figura 1.12 indicam uma sensibilidade maior para sensores de Co-NC do que para Fe-NC em decorrência da correlação entre morfologia e área superficial.

Outra aplicação de NC como dispositivo eletrônico é sua utilização em sensores de temperatura [35], uma vez que eles possuem uma elevada condutividade térmica de 6600 W/mK para NCPS [36] e 3000 W/mK para NCPM [37], por exemplo, se comparado à prata (Ag) com 426 W/mK. Esta característica térmica foi explorada por D. Wang e colaboradores [35], no qual desenvolveram sensores de temperatura com NCPM alinhados sobre um substrato de papel, como mostra a Figura 1.13. Estes sensores apresentaram um comportamento térmico linear entre resistência e temperatura.

Compósitos poliméricos com NC podem ser utilizados como sensores piezoresistivos, ou seja, ocorre a mudança da resistência do filme quando se varia a pressão sobre o mesmo. Este comportamento foi estudado por Gau e colaboradores [38], em sensores baseados em NCPM e matriz polimérica de Poliimidas. Os resultados mostrados indicaram que a resistência varia linearmente com a pressão aplicada. Além disso, foi observado que o aumento na concentração de NCPM na matriz diminuía a sensibilidade do sensor (Figura 1.14).

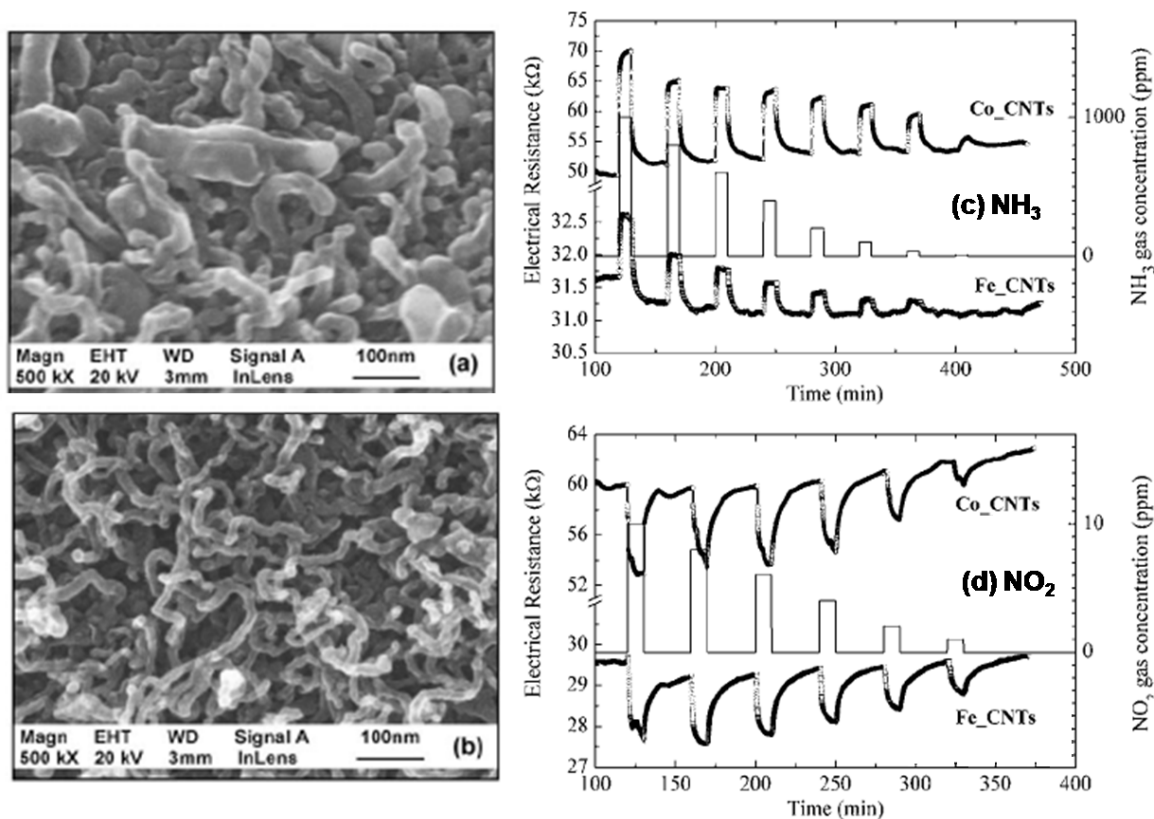


Figura 1.12. Micrografias MEV obtidas de (a) Fe-NC e (b) Co-NC. Respostas para (c) NH₃ e (d) NO₂ [34].

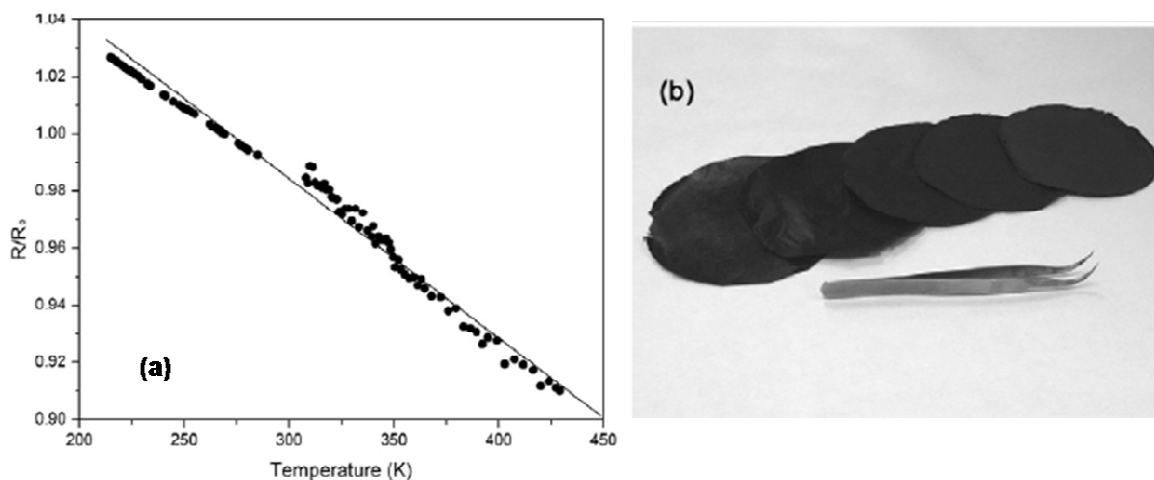


Figura 1.13. (a) Resposta do sensor à variação de temperatura. (b) Imagem dos sensores em papel [35].

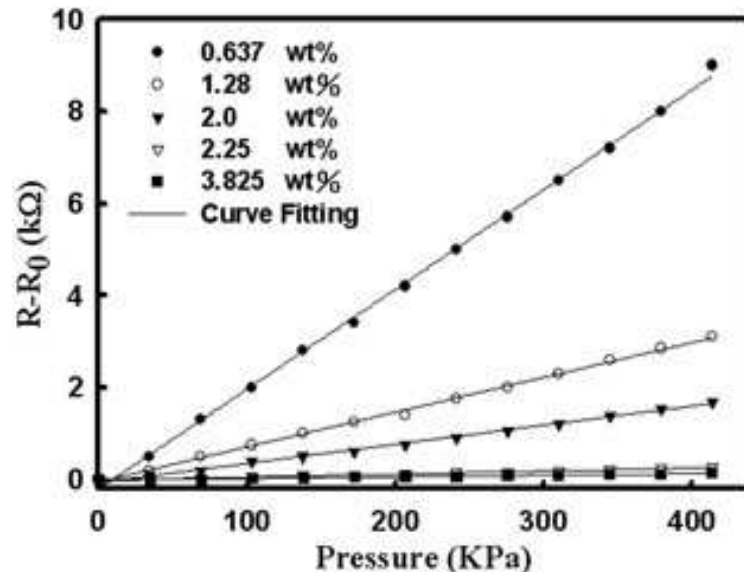


Figura 1.14. Resistência vs pressão para diferentes concentrações de NCPM [38].

1.2.3. Fotocélulas

Estes dispositivos são baseados na de separação de cargas elétricas na interface de dois materiais de diferentes mecanismos de condução, quando neles incide fótons. Atualmente, neste campo de atuação (conversão de luz em energia elétrica), tem sido dominado por células fotovoltaicas de junção p-n feitas de silício, produzidas e comercializadas largamente pela indústria de semicondutores. Entretanto, seus limites de operação e os custos de produção são desafios a serem superados pela nova geração de células baseadas em filme-fino polimérico que já apresentam algumas vantagens como, por exemplo, flexibilidade e facilidade em moldar a célula em qualquer formato. Isto se deve, em grande parte, aos novos materiais orgânicos semicondutores que compõem a camada ativa dessas fotocélulas [18, 39].

Fotocélulas são constituídas basicamente de um substrato semitransparente condutor para permitir que a luz incidente no dispositivo seja transmitida à camada ativa polimérica. A Figura 1.15 mostra a visão expandida de uma das células montadas, onde as camadas internas devem ser suficientemente finas para evitar que os elétrons (e^-) e lacunas (h^+) após serem dissociados pelo campo elétrico externo não se percam por recombinação ou armadilhamento de carga e conseqüentemente não contribuam para a criação da fotocorrente [40].

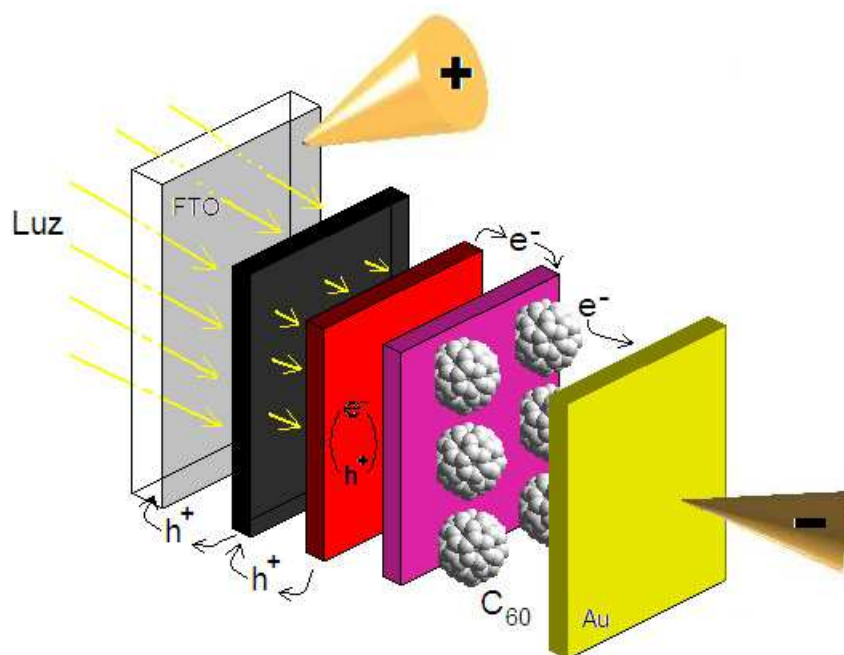


Figura 1.15. Fotocélula disposta camada por camada (*esquerda para direita*): eletrodo / camada portadora de lacunas / camada sensibilizadora (corante) / camada ativa / contra-eletrodo.

Ao incidir luz sobre a camada ativa da célula, ocorre a transferência de elétrons do nível energético HOMO para o nível LUMO do material orgânico, formando o par elétron-lacuna, também conhecido como éxciton [41]. No entanto, para que exista fotocorrente é necessário que o éxciton seja dissociado, e seus portadores sejam coletados eficientemente pelos eletrodos, isto é, o intenso campo elétrico presente na interface entre o metal e o polímero ou no interior da camada ativa, provoca a separação do par elétron-lacuna. Porém, a eficiência de uma célula fotovoltaica está diretamente relacionada com sua espessura, uma vez que a resistência do material à movimentação das cargas negativas até o contra-eletrodo metálico aumenta consideravelmente [42]. Atualmente, existem quatro formas de se contornar o problema do decréscimo da fotocorrente em função da espessura:

- (i) Diminuir a espessura dos filmes orgânicos para dezenas de nanômetros;
- (ii) Diminuir os defeitos configuracionais e ordenar as cadeias poliméricas;
- (iii) Dopar o a camada ativa da fotocélula;
- (iv) Formar heterojunções na camada ativa do material, ou seja, misturar materiais de diferentes LUMO's e HOMO's para mimetizar regiões ativas próximas à interface metal/polímero.

Mais recentemente, Haldar e colaboradores [43], utilizaram moléculas corantes de Vermelho de Metila na dopagem de fotocélulas de estado sólido e obtiveram tensão de circuito aberto de 368 mV, corrente de curto-circuito de 410 nA, fator de preenchimento em 0,349 e eficiência de conversão de potência à 1,24%. Neste tipo de fotocélula a incidência de luz promove o aparecimento de um par elétron-buraco (éxciton) por meio da absorção de fótons pelas moléculas corantes, em seguida, este éxciton é dissociado por um campo elétrico gerado pelos eletrodos do dispositivo e resulta no aparecimento da fotocorrente. A Figura 1.16 mostra vários valores de fotocorrente obtidos para diferentes intensidades de iluminação incidente [43].

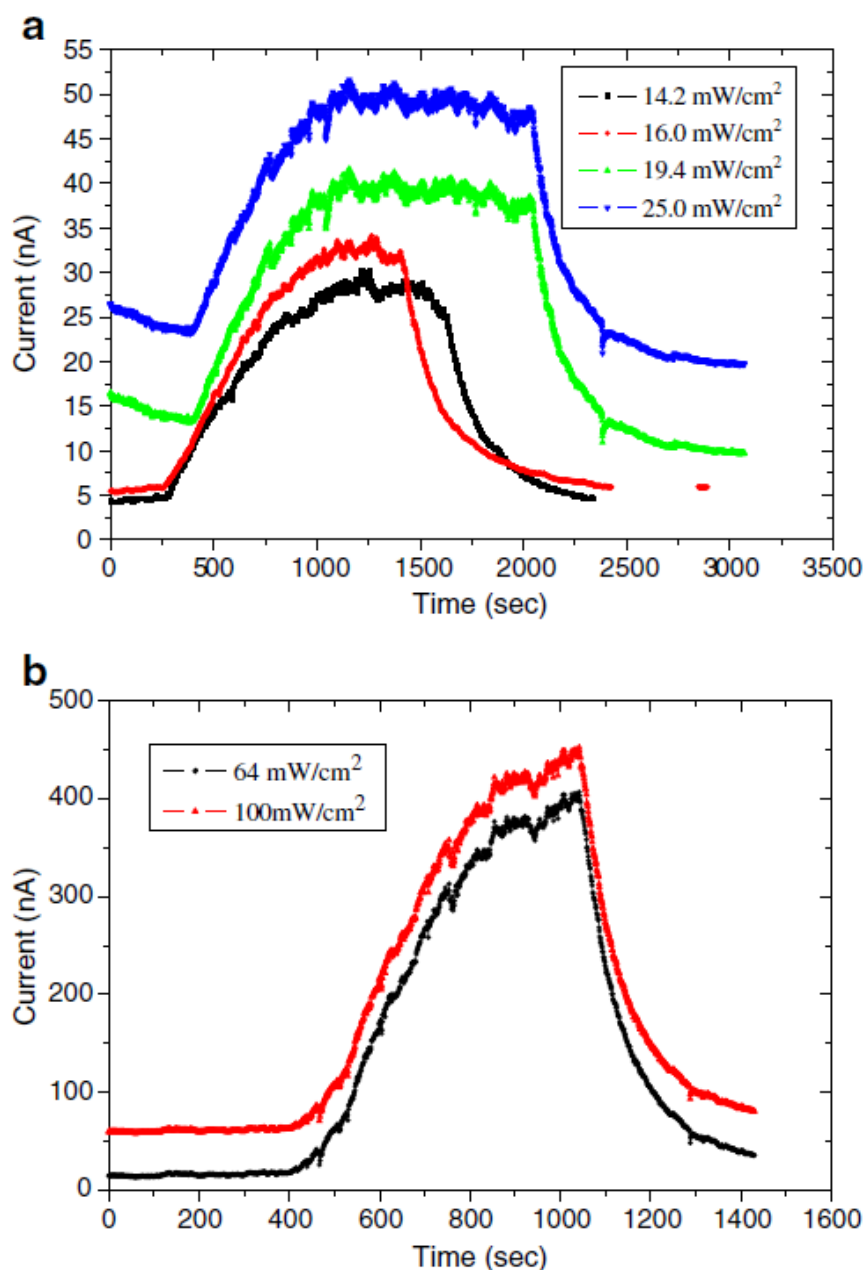


Figura 1.16. Curvas de Fotocorrente vs Tempo para (a) intensidades abaixo de 25 mW/cm² e (b) acima de 64 mW/cm² [43].

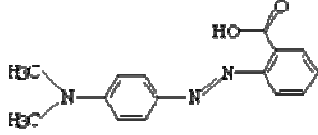
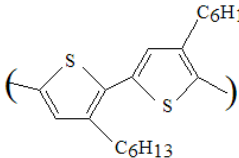
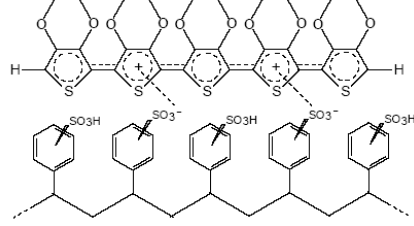
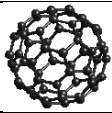

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas macromoléculas PEDOT-PSS, corante orgânico de Vermelho de Metila, P3HT, Fulereo C₆₀ e Nanotubos de Carbono (NCPS e NCPM). A Tabela 2.1 mostra resumidamente a estrutura química e a finalidade de cada material orgânico.

Tabela 2.1: Materiais utilizados na manufatura dos dispositivos desenvolvidos.

Nome	Estrutura química	Descrição	Finalidade
4-dimetil amino azobenzeno-2'-carboxílico (Vermelho de metila) VM		Corante ácido	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Memória: camada ativa ➤ Sensor: seletividade ➤ Fotocélula: sensibilizador
Poli(3-hexiltiofeno) P3HT		Polímero semicondutor	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fotocélula: camada ativa
Poli(3, 4-etilenodioxitiofeno)-poli(stireno sulfonato) PEDOT-PSS		Polímero condutor	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Sensor: blenda ➤ Fotocélula: transporte de carga
Fulereo C ₆₀		Nanopartícula	Fotocélula: heterojunção
Nanotubos de carbono		Nanopartícula	Sensor: Nanocompósito

2.1.1. Corante: Vermelho de metila

Unidades moleculares simples, com orbitais- π conjugados e eficiente separação de carga através da absorção de fótons, fotocromismo, ou pela excitação de um campo elétrico externo, eletrocromismo, vêm sendo aplicadas em células fotovoltaicas com eletrólitos [44], cristal líquidos [45, 46] ou em filmes-finos de dispositivos eletrônicos [47]. Algumas destas moléculas, como por exemplo, Alaranjado de Metila, Fenolftaleína, Vermelho de Fenol e o Vermelho de Metila, são fortemente influenciadas pelo meio reacional no qual são inseridas. Além da absorção ótica no espectro ultra-violeta e visível [45], estas moléculas apresentam mudança de cor quando interagem com outras moléculas de pH ácido ou básico, como mostra a Figura 2.1.

A mudança de cor é resultante do processo de protonação/desprotonação presente em azo compostos. Isto é, quando o meio está ácido ($\text{pH} < 7,0$) a molécula VM ácida ($\text{pH} \leq 6,8$) é forçada a manter seus hidrogênios devido a repulsão de seus íons em comum. No entanto, quando o meio está básico ($\text{pH} > 7,0$) os hidrogênios da molécula VM são fortemente atraídos pelas hidroxilas para formarem ligações químicas ou interação dipolo-dipolo.

O corante azóico Vermelho de Metila, mostrado na Figura 2.1, possui aparência de um pó cristalino de cor vermelho escuro e foi adquirido junto a Sigma-Aldrich[®] (solúvel em álcool, peso molecular de 269,30, condutividade elétrica de $2,66 \times 10^{-3}$ S/m e *band gap* de 2,0 eV). VM é bem conhecido como um corante fotosensibilizador que sob luz UV sofre isomerização trans-cis, porém este efeito de reorientação foto-induzida pode ser reduzido quando esta molécula é agregada em filmes-finos [48], melhorando o seu transporte de carga. Quando inserida em compósitos de matriz polimérica, ela modifica o comportamento eletro-ótico do material, potencializando sua eficiência.

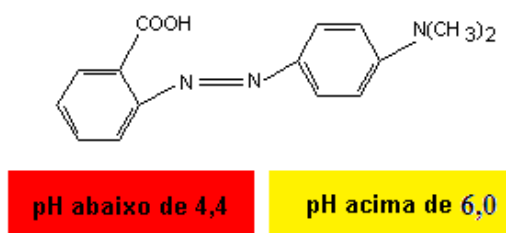


Figura 2.1. Estrutura molecular da molécula azo ($\text{N}=\text{N}$). Como indicador, é vermelho em pH abaixo de 4,4 e torna-se amarelo em pH acima de 6,0.

2.1.2. Polímeros

Foram utilizados dois tipos de polímeros quanto as suas propriedades elétricas, tais como: blenda polimérica condutora, PEDOT-PSS e o polímero semiconductor, P3HT, discriminados a seguir.

2.1.2.1. PEDOT-PSS

A mistura de PEDOT com seu dopante PSS em água destilada como solvente resulta na blenda condutora PEDOT-PSS, como mostra a Figura 2.2. Este polímero é fornecido pela Bayer[®] com o nome comercial de BAYTRON P[®] e utilizado nesta tese devido sua elevada condutividade elétrica em torno de 100 S/m (300 K), alta transmitância da luz visível e boa estabilidade na atmosfera e temperatura ambientes [49].

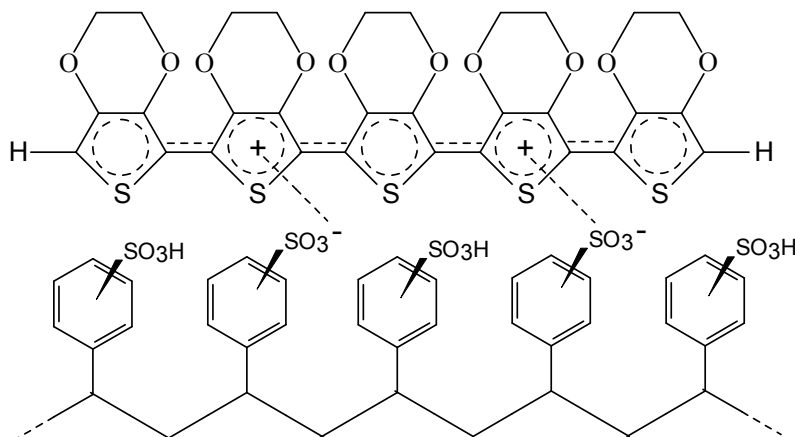


Figura 2.2. Estrutura molecular da blenda polimérica PEDOT-PSS [49].

A condutividade de filmes de PEDOT-PSS pode ser melhorada algumas ordens de grandeza quando adicionamos compostos com dois ou mais grupos polares, como o etileno glicol em solução aquosa de PEDOT-PSS. Esta adição induz uma mudança conformacional na cadeia polimérica do PEDOT nos filmes de PEDOT-PSS.

Os filmes não tratados de PEDOT-PSS podem apresentar estruturas conformacionais com cadeias emaranhadas ou expandidas, porém estruturas lineares e expandidas contribuem mais eficazmente para a elevada condutividade dos filmes de PEDOT-PSS. Em decorrência desta propriedade a solução aquosa de PEDOT-PSS é filtrada objetivando obter cadeias menores e lineares para compor as camadas dos dispositivos. Esta mudança

conformacional resulta no aumento da mobilidade de carga elétrica de intra e intercadeias, então, a condutividade total do filme é melhorada [49, 50].

Polímeros condutores têm sido raramente produzidos em quantidade suficientes na forma ordenada de cadeias para exibir um pequeno coeficiente de resistividade em temperaturas ambientes. Este comportamento puramente metálico não é observado em polímeros condutores como o polipirrol, politiofeno, ou polianilina onde o coeficiente de resistividade é geralmente atribuído ao processo de salto de elétrons de um sítio dopado ao outro à baixas temperaturas.

A condutividade dos filmes-finos de PEDOT-PSS, descrita na equação abaixo, representado por $\sigma(T)$ depende diretamente da variação da temperatura.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha\right] \quad (2.1)$$

onde σ_0 é a condutividade inicial, T_0 é a temperatura característica dependente do pH, e α é um expoente que caracteriza o processo de transporte de carga elétrica. Esta dependência da temperatura é característica de sistemas poliméricos que compõem blendas. A variação do logaritmo da condutividade com a temperatura ($\log[\sigma(T)]$), é obtida em função do expoente α , $T^{-\alpha}$, e o seu valor apropriado fornecem informações sobre o mecanismo de condução. Por exemplo, valores de 0,25 e 0,50 são atribuídos a saltos de elétrons e presença de um gap de Coulomb, respectivamente. O mesmo acontece em sistemas homogêneos com localizada interação eletrônica ou em sistemas granulares orgânicos que armazenam cargas elétricas de forma similar a estruturas metálicas.

O mecanismo de transporte de carga no caso do PEDOT-PSS pode ser geralmente explicado pelo modelo de tunelamento limitado por carga espacial, originalmente proposto para polímeros altamente desordenados. Neste modelo, a condução é originada do tunelamento de elétrons entre pequenos grânulos condutores separados por barreiras isolantes. Este modelo é uma extensão do modelo de Sheng para grânulos metálicos; ele foca a desordem presente no polímero e a distribuição dos pólarons em alguns polímeros condutores. De acordo com este modelo, os grânulos condutores dopados são “ilhas

polarônicas” geradas por heterogeneidades na distribuição do dopante. Os dopantes agem como pontes que interligam os grânulos formando intercanais de condução e melhorando o transporte de carga. [51, 52]

2.1.2.2. P3HT

Além do PEDOT-PSS, outra macromolécula utilizada neste trabalho chama-se P3HT, vide Figura 2.3. Este polímero regioregular adquirido da Sigma-Aldrich® foi solubilizado em clorofórmio com concentração de 5,0 mg/mL e apresentou características elétricas semicondutoras com condutividade elétrica de $6,78 \times 10^{-7}$ S/m (300 K) e *band gap* em 2,0 eV [53]. A facilidade de mobilidade de carga elétrica e separação de carga foto-induzida que este material apresenta, resulta no seu vasto emprego na micro-eletrônica como transistores de efeito campo e camada ativa em células fotovoltaicas.

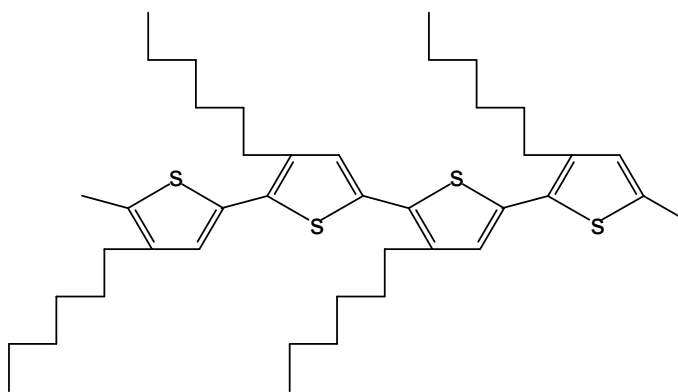


Figura 2.3. Estrutura molecular do polímero P3HT. A presença do radical C_6H_{13} provoca forte interação entre os orbitais- π delocalizados e, conseqüentemente, facilita a separação de carga elétrica.

Em semicondutores orgânicos como o P3HT, sob elevado campo elétrico, modificam a distribuição da densidade de carga elétrica e provoca a diminuição da barreira de potencial criado pelas cargas armadilhadas no material, o qual é definido como condutividade limitada por “*bulk*” ou efeito Poole-Frankel (PF). Por conseguinte, quando o campo elétrico influencia na geração ou injeção de carga, o processo de condução torna-se eletrodelimitado, conhecido como o efeito Richardson-Schottky (RS) [54]. Ambos os efeitos resultam numa condutividade dependente do campo elétrico aplicado, onde o transporte de carga regido por PF é maior que o RS. Estes mecanismos são diferentes do que tipicamente são observados

em alguns sólidos orgânicos, onde o transporte de carga é regido pela distribuição interfacial de cargas armadilhadas ou transporte de carga limitada por carga espacial [55, 56].

2.1.3. Fulerenos C_{60}

Descoberto em 1985 por Kroto e colaboradores [54] esta molécula com 60 átomos de carbono (C_{60}), também chamada de “*Buckminsterfullerene*” ou “*Buckyball*” em homenagem ao americano Buckminster Fuller, arquiteto que inventou os domos geodésicos constituídos por polígonos. Atualmente é denominado de Fulerenos (do inglês *Fullerene*) para toda a “família” de formas alotrópicas de carbono que possuem esta estrutura. A Figura 2.4 apresenta algumas moléculas da “família” dos fulerenos. Essas moléculas podem transferir até 06 elétrons para o contra-eletródo num tempo de fentosegundos e são largamente utilizados para melhorar a conversão fotoelétrica nestes dispositivos [58–60].

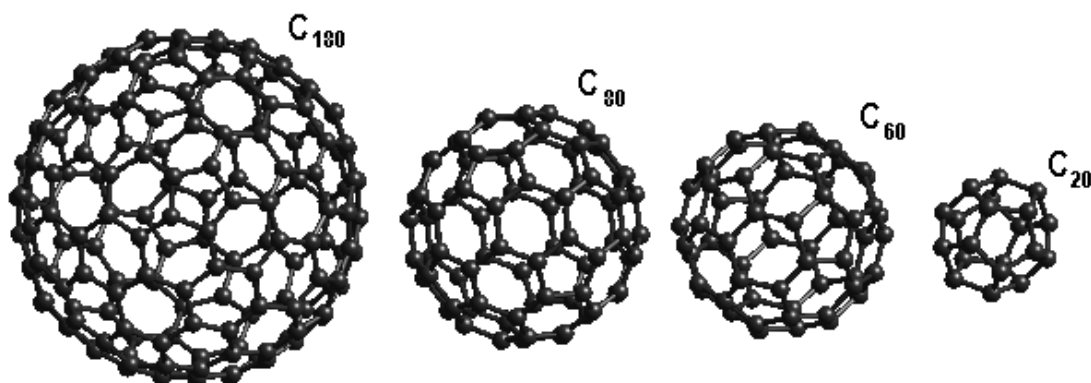


Figura 2.4. Tipos de *fulerenos* utilizados como material metálico da heterojunção. Estas moléculas apresentam (*esquerda para direita*) diâmetros de 1,2 nm, 0,8 nm, 0,6 nm e 0,4 nm, respectivamente.

O Fulerenos C_{60} foi fornecido pela SES Research[©] com concentração de 0,5 mg/mL em clorofórmio e pureza de 99,90%. Esta molécula foi utilizada nos fotodetectores para formar heterojunções na camada ativa de P3HT, nas blendas de PEDOT-PSS dopado com VM ou somente na camada corante VM. No estado sólido o fulerenos possui densidade de massa de $1,73 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, condutividade elétrica de $1,70 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ (300 K) e *band gap* de 1,7 eV [61].

Arranjos compactos do tipo cúbico de faces centradas são obtidos pelo empacotamento de fulerenos C_{60} quase esféricos (Figura 2.5). Esse arranjo tem lacunas octaédricas entre as moléculas, nas quais átomos metálicos podem se intercalar e quando

submetidos à temperaturas críticas inferiores a ~ 145 K, o metal- C_{60} adquire propriedades semicondutoras [62].

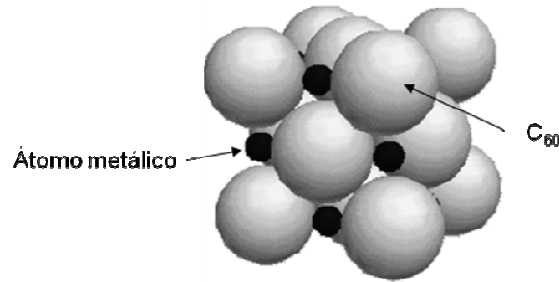


Figura 2.5. Representação da estrutura cristalina cúbica de fulerenos intercalados por átomos metálicos.

2.1.4. Nanotubos de Carbono

Os NC utilizados neste trabalho, a saber, NCPS e NCPM (Figura 2.6), foram sintetizados por duas técnicas distintas desenvolvidas no grupo de pesquisa, nomeadamente, produção de material carbonoso por corrente elétrica de curto-circuito [63] e arco voltaico DC assistido por decomposição pirolítica de vapor orgânico [64], mostrados especificamente nos anexos. Porém, somente a segunda técnica produziu material com qualidade e quantidades necessárias para o desenvolvimento de dispositivos como sensores de temperatura e piezoresistivos.

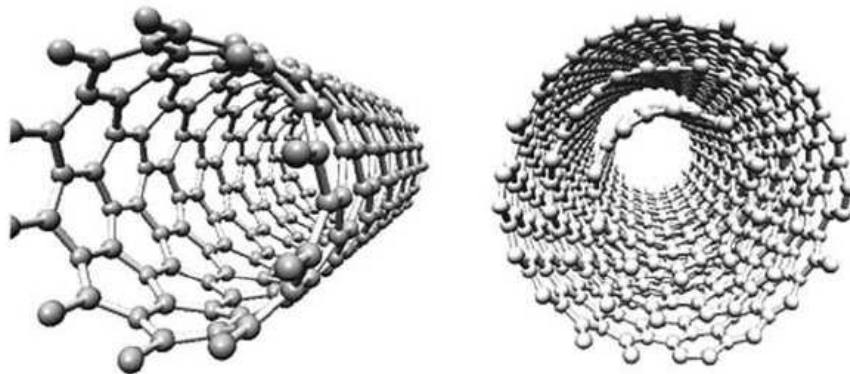


Figura 2.6. NCPS à esquerda e NCPM à direita utilizados nos sensores orgânicos.

Os NC foram sintetizados diretamente da matriz metálica de alumínio (percentual de massa em 62% para NC e 33% para Al) formando um nanocompósito de estrutura aglomerada e intercalados por partículas metálicas com característica macroscópica na forma de pó, no qual os tamanhos das partículas variaram de 4,85 até 10,71 μm .

As propriedades elétricas dos NC foram relatadas no capítulo anterior, porém como este material é constituído por nanocompósito metálico reforçado por aglomerado de NC e

apresentou variação de resistência elétrica em função da pressão aplicada, foi obtida uma condutividade elétrica média em torno de $\sim 2,5$ S/m.

Em geral, os materiais utilizados no desenvolvimento dos dispositivos podem ser sumarizados na Tabela 2.2 quanto suas propriedades elétricas, onde foram incluídos o alumínio puro (Al) e NCPM para efeito de comparação.

Tabela 2.2: Principais características elétricas dos materiais utilizados.

Material	Característica	Condutividade S/m	Band gap eV
VM	Semicondutor	$2,66 \times 10^{-3}$	2,0
P3HT	Semicondutor	$6,78 \times 10^{-7}$	2,0
PEDOT-PSS	Condutor	100	-
C ₆₀	Semicondutor	$1,70 \times 10^{-5}$	1,7
NCPM	Condutor	20×10^7	-
Al	Condutor	$3,52 \times 10^7$	-
Nanocompósito (NC/Al)	Condutor	$\sim 2,5$	-

2.2. Metodologias

Em virtude da diversidade de dispositivos desenvolvidos neste trabalho foram aplicadas várias metodologias na preparação e caracterização dos mesmos. A Tabela 2.3 sumariza os métodos quanto a preparação, aparato experimental utilizado e caracterizações realizadas nos mesmos. Nos tópicos seguintes esses métodos serão mostrados detalhadamente.

Tabela 2.3: Resumo das metodologias e aparatos utilizados.

Dispositivo	Preparação	Aparato experimental	Caracterizações
Memória volátil com geometria planar	<ul style="list-style-type: none"> • Centrifugação; • Deposição química de vapor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga; • Evaporadora; • Microscópio ótico; • Microscópio de força atômica; • Pico-amperímetro. 	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologia; • I x V; • I x T; • Programação ON/OFF.
Sensor de vapor combustível com geometria planar	<ul style="list-style-type: none"> • Centrifugação; • Deposição química de vapor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga; • Evaporadora; • Microscópio ótico; • Microscópio de força atômica; • Pico-amperímetro. 	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologia; • I x V; • I x T (com variação de temperatura); • I x T (com analito).

Sensor termopiezoresistivo com geometria planar	<ul style="list-style-type: none"> • Moldagem por gotejamento; 	<ul style="list-style-type: none"> • Ultrassom; • Multiteste; • Termômetro; • Microscópio eletrônico de varredura; • Microscópio eletrônico de transmissão; • Difração de Raios-X; • Difração a Laser; • Termogravimetria. 	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologia; • R x T; • R x T (com variação de temperatura); • Temp. x T • R x Pressão.
Fotocélulas com geometria camada por camada	<ul style="list-style-type: none"> • Centrifugação; • Deposição química de vapor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga; • Evaporadora; • Espectrofotômetro; • Monocromador; • Pico-amperímetro. 	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologia; • I x V; • I x T; • Absorção ótica; • $I \times \lambda$ (fotocorrente); • Eficiência quântica externa.

2.2.1. Caracterização da memória volátil

A molécula VM foi solubilizada em álcool etílico numa concentração de $8,66 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, no qual 50 μL desta solução foi espalhada por centrifugação (*spin coating*), com rotação angular de 300 até 1000 rpm (rotações por minuto), entre um canal micrométrico de 41,62 μm . Este canal foi produzido por meio da técnica de deposição química de vapor (do inglês “*Chemical Vapor Deposition*” – CVD) sob um vácuo de 10^{-3} Pa , ou seja, evaporação de níquel (Ni) sobre um substrato de vidro, que formaram os eletrodos metálicos com espessura de 60 nm. A Figura 2.7 mostra uma imagem obtida por microscopia ótica do canal micrométrico.

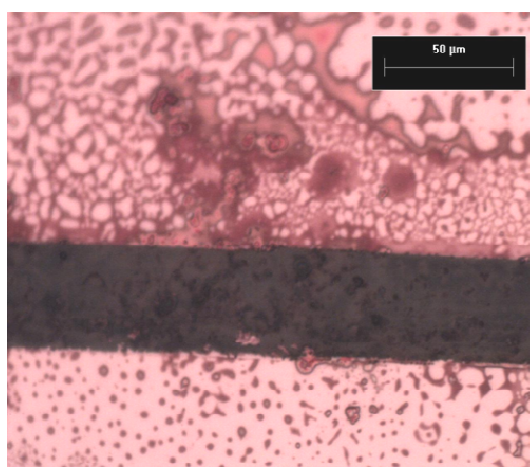


Figura 2.7. Microscopia ótica do canal e eletrodos coplanares, onde o filme-fino de VM foi espalhado, escala 50 μm .

As caracterizações elétricas foram realizadas na memória orgânica (Níquel / VM / Níquel), como mostra a Figura 2.8, utilizando um pico-amperímetro Keithley 6487 em atmosfera ambiente ou blindado sob vácuo à temperatura de 300 K. Estas medições IxV (Corrente *versus* tensão) e IxT (Corrente *versus* Tempo) foram realizadas a um passo de 50 mV/s sob tensões de -5,0 V a 5,0V.

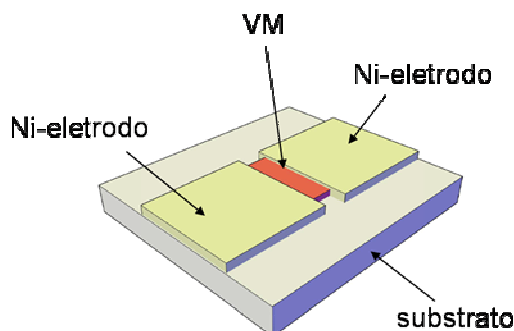


Figura 2.8. Arranjo da memória orgânica produzida, onde 50 μl de uma camada molecular de corante são espalhadas entre eletrodos de níquel.

2.2.1.1. Morfologia

As imagens do filme-fino foram obtidas por meio do Microscópio de Força Atômica (do inglês “*Atom Force Microscopy*” – AFM), utilizou-se o modelo Shimadzu 9500J3. Este equipamento pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações.

Os modos de varredura ou de operação referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra no momento da varredura e a movimentação da ponteira sobre a superfície a ser estudada. A detecção da superfície realiza-se visando a criação de sua imagem. Existem várias técnicas para obtê-las, devido às diferentes interações em função da distância entre a ponteira e a amostra, ou seja, o modo de operação utilizado.

A escolha do modo apropriado depende do tipo de material que se deseja analisar. Neste caso, como se tratava de um material orgânico foi adotado o modo dinâmico, ou seja,

a ponteira do AFM oscila varrendo uma área de 20 μm x 20 μm do filme-fino com escala de referência de 10 μm . A Figura 2.9 mostra o filme-fino de VM sobre substrato de vidro, obtida por centrifugação a 300 rpm e apresentando estruturas granulares com alturas máximas de 43,16 nm.

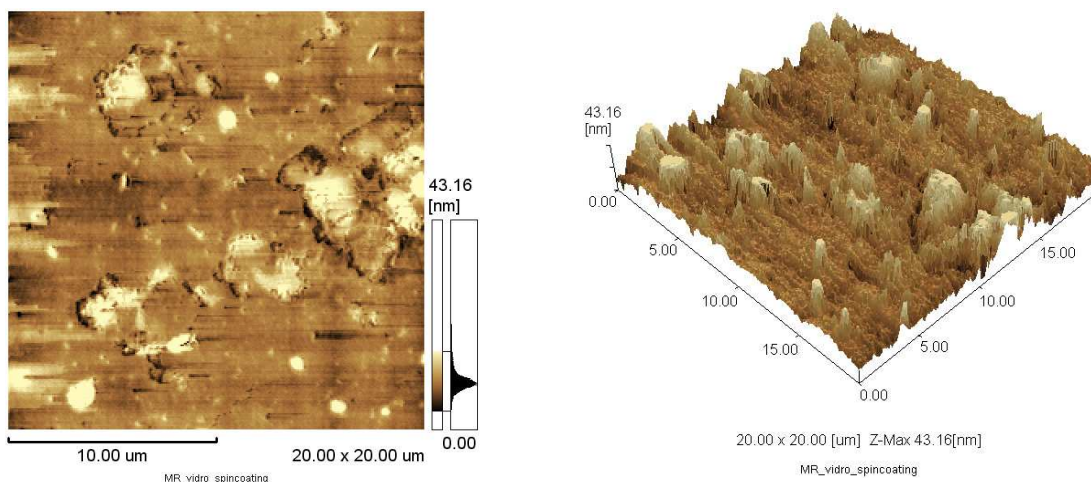


Figura 2.9. Morfologia do filme-fino constituído unicamente de moléculas VM espalhadas por centrifugação sobre um substrato de vidro.

2.2.1.2. Mecanismo de armazenamento de dados

O grupo funcional azo da molécula VM, $N(\beta) = N(\alpha)$, mostrado na Figura 2.8, é responsável pelo mecanismo de protonação, desprotonação e recombinação de carga elétrica [65]. Este grupo azo combinado anéis aromáticos são responsáveis pela delocalização dos orbitais π^* provocando o efeito de memória quando utilizados em camada ativa de células de memória [66]. Recentemente, esta molécula tem sido usada como diodo Schottky [67], porém seu uso como elemento ativo em dispositivos de memória não é bem conhecido.

Dispositivos com barreira Schottky são formados na junção do metal com semicondutor. Neste caso, foi obtida a formação desta barreira na junção entre o níquel e o filme-fino orgânico semicondutor. Nesta junção metal-semicondutor com função trabalho diferente é criado um potencial de contato devido à transferência de elétrons entre os materiais. Devido o ordenamento das cargas, os níveis LUMO e HOMO no semicondutor próximos a interface da junção, são distorcidas pela criação de uma região de cargas espaciais. A Figura 2.10 mostra um esquema da formação da junção metal-semicondutor

(tipo n), considerando a energia de Fermi do metal ($E_{f_m} = e\Phi_m$) maior do que a energia de Fermi do semiconductor ($E_{f_{sc}} = e\Phi_{sc}$).

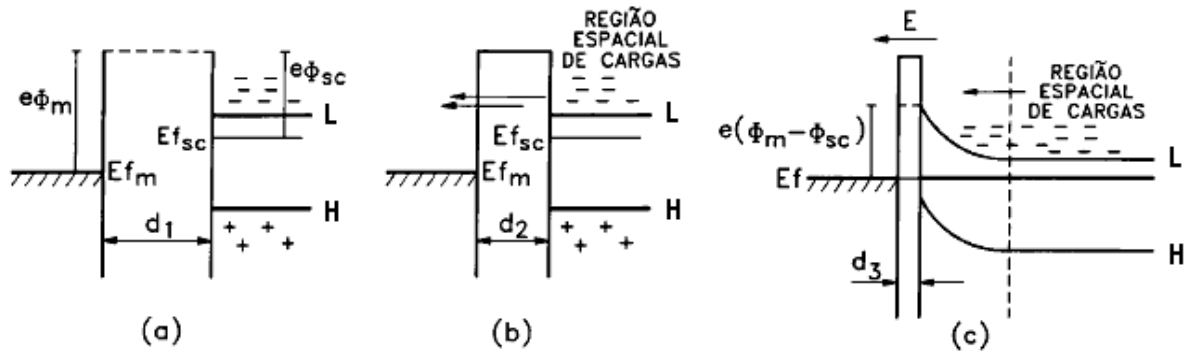


Figura 2.10. Formação da barreira Schottky. (a) Materiais separados. (b) Formação da barreira pela difusão de cargas. (c) Barreira Schottky formada quando $d_3 \ll d_2 < d_1$.

A altura da barreira de potencial (V_{ms}) é calculada através da equação abaixo, onde e é a carga elementar, Φ_m e E_g , é a função trabalho do metal e a energia de *gap* do semiconductor, respectivamente. O valor de Φ_m para o níquel é de $4,87 \text{ eV}$ e a energia de *gap* da molécula utilizada na camada ativa é de $2,0 \text{ eV}$. Conseqüentemente, obtemos uma altura de $2,87 \text{ eV}$.

$$V_{ms} = e(\Phi_m - E_g) \tag{2.2}$$

Além da característica Schottky da junção metal-semiconductor, este tipo de memória apresenta forte influência da atmosfera ambiente na condução elétrica do dispositivo. Ele apresentou o efeito de Resistência Diferencial Negativa (“*Negative Differential Resistance*” - NDR), ou seja, diminuição da corrente elétrica com o aumento da tensão aplicada.

A Figura 2.11 mostra a influência do meio reacional no efeito de memória, onde se observa o efeito de memória sob polarização direta e reversa em atmosfera ambiente. Este comportamento também é observado em outros dispositivos orgânicos com diferentes processos de adsorção [26].

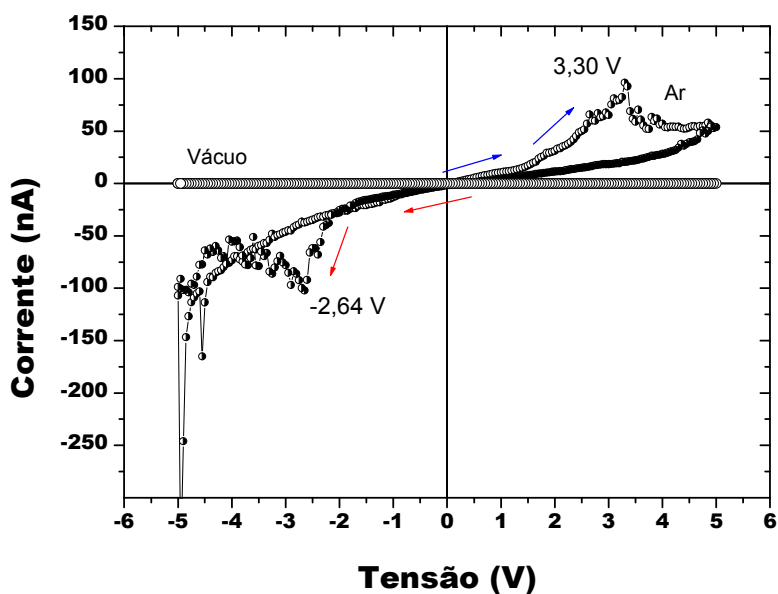


Figura 2.11. Medição IxV realizada em blindagem eletrostática mostram características elétricas da memória sob atmosfera ambiente e vácuo.

A aplicação de gás azoto (N_2) sobre a superfície ativa de 10^{-4} cm^2 do dispositivo, também é utilizada para constatar a influência da atmosfera neste tipo de memória orgânica, como é mostrada na Figura 2.12. Este gás inerte evita que outras moléculas iônicas presentes na atmosfera ambiente, como o vapor de água, sejam adsorvidas na superfície do filme-fino aumentando o nível de corrente elétrica do mesmo.

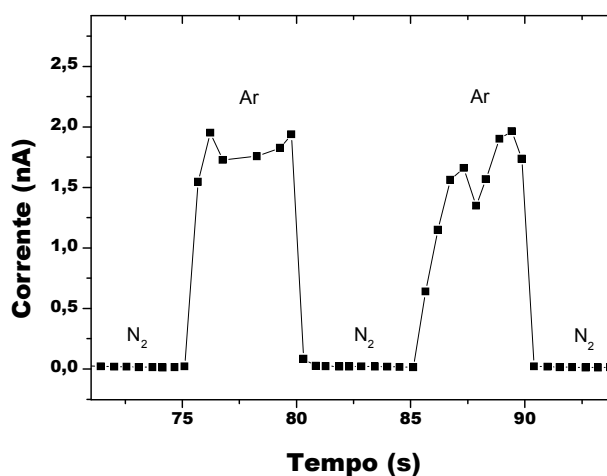


Figura 2.12. Medição IxT feita sob tensão elétrica constante de 2,40 V.

2.2.2. Caracterização dos sensores

Foram preparados e caracterizados dois tipos de sensores quanto aos seus materiais utilizados como elementos sensores, a saber: sensor de vapor combustível baseado em misturas de polímeros com corante (PEDOT-PSS e VM) e sensor termo piezo-resistivo baseado em nanocompósito de alumínio/ nanotubos de carbono (Al/NC).

2.2.2.1. Sensor de vapor combustível

A blenda PEDOT-PSS:VM nas proporções de 2:1 e 3:1 foi agitada em solvente de álcool etílico com 20% de água destilada. A escolha deste solvente se deve a sua influência no mecanismo de protonação da molécula VM [68, 69]. Após a preparação desta solução, a mesma foi espalhada por centrifugação com rotações de 500 rpm a 1000 rpm formando filmes com espessuras de 100 nm até 212 nm entre e/ou sobre canais que separam os eletrodos ouro ou níquel feitos por CVD (espessura de 60 nm) dispostos sobre um substrato de vidro. Estes canais variam sua largura de 12,50 μm até 450 μm e foram obtidos através de um corte realizado por bisturi cirúrgico. Por conseguinte, após a secagem do filme-fino à 50 °C por 30 min para a formação da cura, foram realizadas as caracterizações elétricas $I \times V$ e $I \times T$ com o pico-amperímetro Keithley 6487. O formato dos eletrodos e o canal do sensor são mostrados na Figura 2.13 e 2.14.

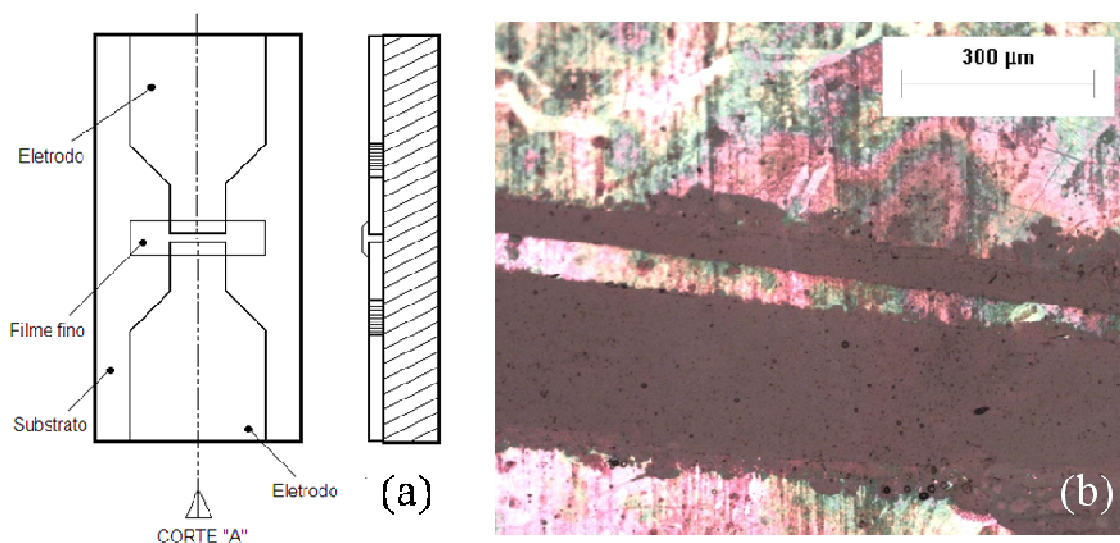


Figura 2.13. (a) Design final do sensor com seu respectivo corte longitudinal. (b) Imagem de microscopia ótica do canal coplanar (450 μm) entre eletrodos de níquel.

A Figura 2.13(b) indica uma separação de fase entre PEDOT-PSS e VM após a cura do filme-fino. Isto se deve em decorrência da solubilidade da blenda polimérica diferir da molécula corante VM ocasionando regiões do filme com predominância de reflexo da luz verde (PEDOT-PSS) e reflexo da luz vermelha (VM) no microscópio ótico.

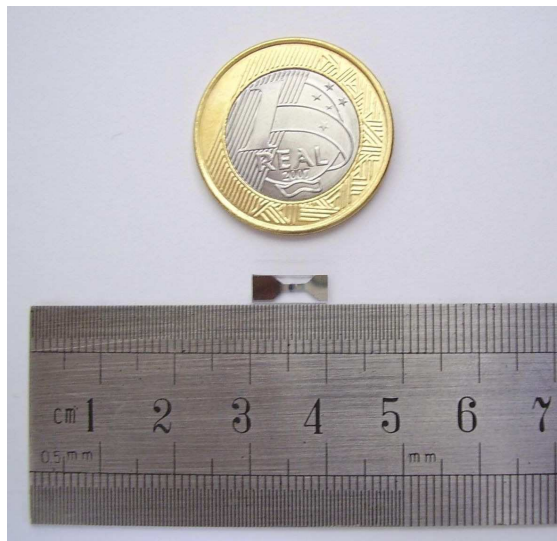


Figura 2.14. Imagem do sensor em escala real (1:1).

Os polímeros e moléculas que constituem o filme-fino são comercialmente sintetizadas, porém a utilização desta blenda orgânica como parte ativa de um sensor para vapor combustível é inédita [70]. A blenda polimérica condutora PEDOT-PSS foi utilizada como elemento sensor de resistores químicos para gás, como por exemplo: dióxido de nitrogênio (NO_2) e dióxido de carbono (CO_2), enquanto que o corante molecular VM é utilizado como indicador ácido/base em meios reacionais que possuem pH de 4,4 a 6,0. A mistura PEDOT-PSS:VM nas proporções 2:1 e 3:1 resultam em um novo elemento sensor com área ativa de $1,0 \text{ mm}^2$ e sensibilidade para vapores provenientes de soluções ácidas de pH $6,64 \pm 0,3$ [71], como por exemplo o álcool etílico combustível (anidro).

Quando o filme-fino foi sensibilizado pelo vapor de etanol, resultou em mudanças na condutividade do filme-fino e conseqüentemente, alteração da condutância do dispositivo, onde a condutância G é dada por:

$$G = \sigma \frac{w}{l} \quad (2.3)$$

onde w e l são, respectivamente, a largura e o comprimento do canal entre os eletrodos e σ é a condutividade geral do filme-fino. A condutividade consiste de três componentes:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_c} + \frac{1}{\sigma_h} + \frac{1}{\sigma_i} \quad (2.4)$$

onde σ é a condutividade geral, σ_c é a condutividade intermolecular, σ_h é a condutividade intramolecular e σ_i é condutividade iônica. Os três componentes da condutividade influenciam diretamente na resistência total medida nos terminais do sensor. A curva característica I x V exibida por este sensor são típicas de resistores químicos, como mostra a Figura 2.15.

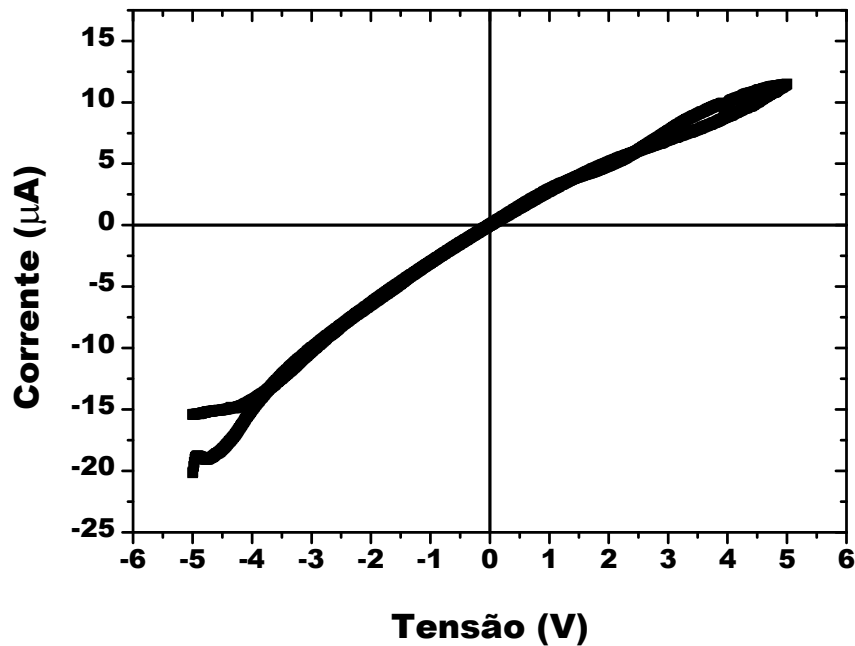


Figura 2.15. Característica elétrica resistiva do sensor obtida a 20 mV/s.

2.2.2.1.1. Morfologia

As imagens do filme-fino foram obtidas por AFM, em modo dinâmico, varrendo uma área de 20 µm x 20 µm do filme-fino com escala de referência de 10 µm. O filme-fino PEDOT-PSS:VM na proporção 2:1, obtido por centrifugação a 1.000 rpm e espalhado sobre

substrato de vidro, como é mostrado na Figura 2.16, apresenta uma morfologia rugosa propícia para a adsorção física e com predominância de grânulos com 98,51 nm de altura.

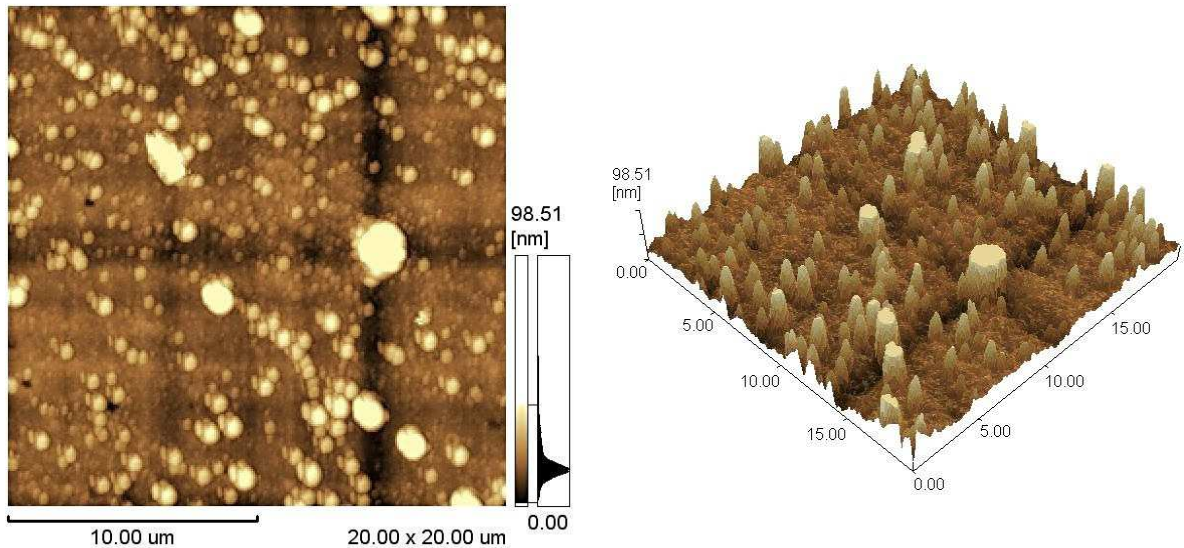


Figura 2.16. Morfologia anisotrópica do filme-fino PEDOT-PSS:VM (2:1), apresenta estruturas granulares nanométricas.

Esta estrutura granulométrica de dimensões nanométricas, para sensores, é extremamente importante devido o aumento considerável da área superficial e conseqüente aumento da adsorção física e química de moléculas do vapor combustível na superfície do filme-fino, resultado numa maior condutividade iônica do sensor. Isto foi obtido quando controlamos a rotação do substrato no momento da deposição da solução para formação do filme-fino orgânico, como mostra a Figura 2.17.

O aumento da rotação de 1.000 rpm para 2.500 rpm e depois para 3.000 rpm provoca na blenda 2:1 o aparecimento de defeitos (vazios), diminuição da altura e maior espaçamento dos grânulos. A altura dos grânulos reduz em ~30% quando aumentamos de 1.000 rpm para 3.000 rpm, ou seja, de 98,51 nm para 32,26 nm (vide Tabela 2.4). Isto é, pode-se aumentar a área superficial de um sensor somente com o controle da rotação durante o espalhamento do filme sobre o substrato.

Tabela 2.4: Efeito da rotação nas características morfológicas dos filmes.

Rotação (rpm)	Nº de grânulos/ 25 μm^2	Área superficial (μm^2)	Altura granular (nm)
1.000	8 à 25	400,09	98,51
2.500	0 à 3	~400	45,88
3.000	0 à 1	~400	32,26

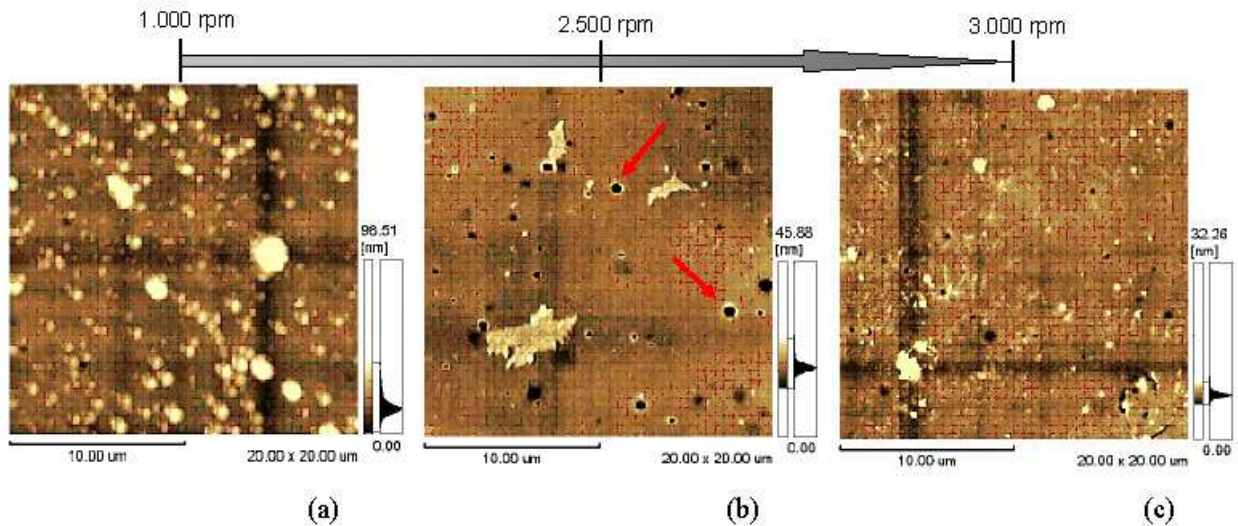


Figura 2.17. (a) Granulometria típica de um filme-fino a 1.000 rpm utilizado nos sensores produzidos neste trabalho. (b) As setas indicam o aumento de defeitos à 2.500 rpm. (c) Percebe-se a diminuição considerável da quantidade de grânulos.

A Figura 2.18 mostra uma imagem de AFM da região intergranular do filme-fino da mistura 2:1 feito a 1.000 rpm, equivalente a $1,09 \mu\text{m} \times 1,09 \mu\text{m}$ com escala de referência de 500 nm. Nesta ampliação percebe-se uma separação de fase entre o polímero (PEDOT-PSS) e a molécula (VM).

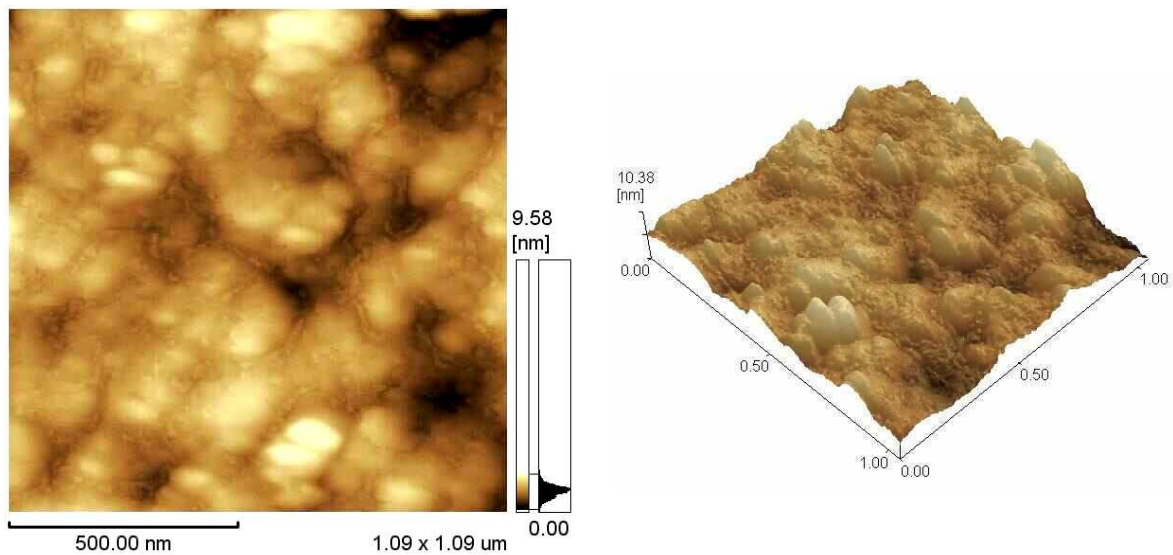


Figura 2.18. Região intergranular indica estruturas poliméricas sob as moléculas, formando uma rede de condução ligando dreno e fonte do dispositivo.

A espessura do filme-fino da mistura 2:1 foi obtida através da média das secções A-B à G-H, como são mostrados na Figura 2.19 e sumarizados na Tabela 2.5. A secção A-B

apresentou uma altura mínima de 186,96 nm, enquanto que a máxima foi de 199,59 nm; a secção C-D apresentou alturas mínima e máxima de 180,79 nm e 202,10 nm, respectivamente; a secção seguinte, E-F, exibiu uma altura mínima de 181,84 nm e máxima de 249,97 nm e; por fim, a secção G-H mostrou altura mínima e máxima de 162,93 nm e 263,42 nm, respectivamente.

A média mínima foi de 178,13 nm e a máxima de 228,77 nm, onde esta variação é atribuída a elevada distribuição granular do filme-fino a 1.000 rpm. Em todos os pontos de medição foram desconsideradas as imperfeições criadas pelo bisturi no momento em que o filme-fino é cortado.

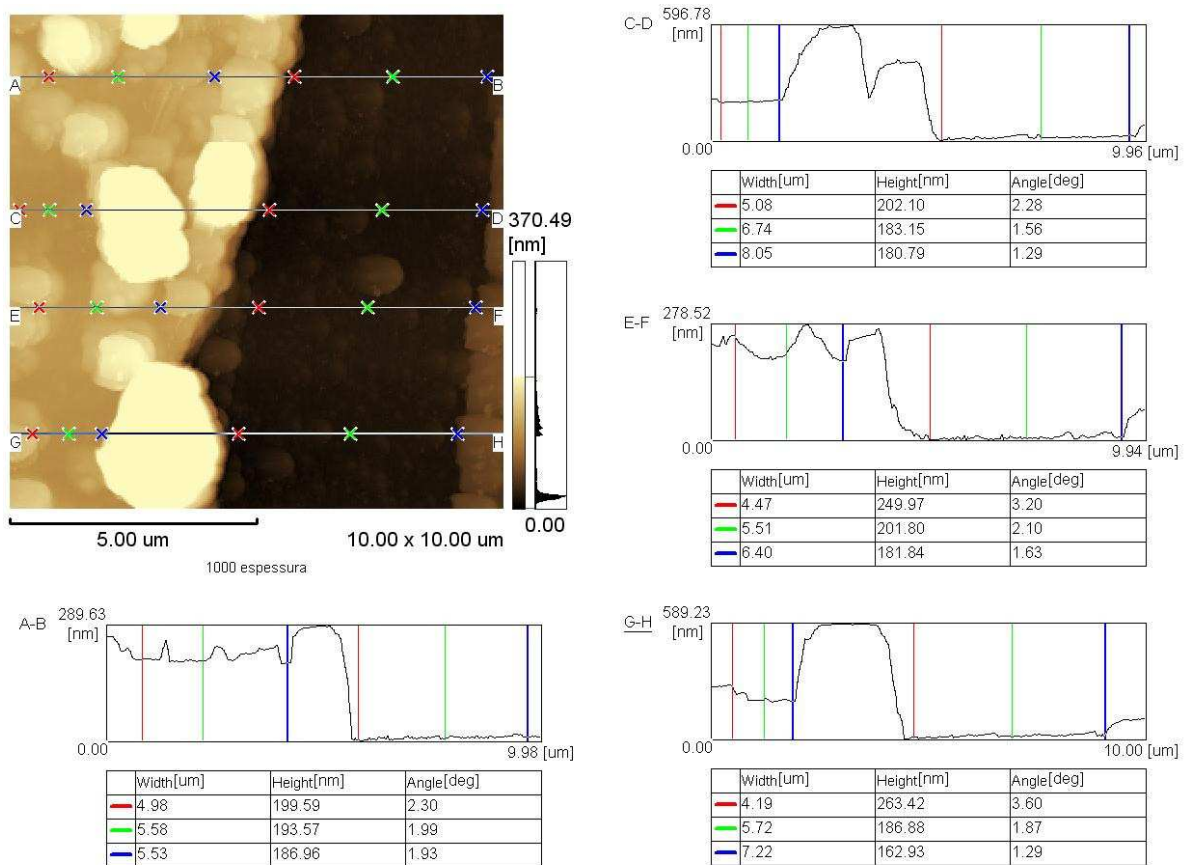


Figura 2.19. Secções transversais de A-B até G-H do filme-fino produzido a 1.000 rpm mostram uma espessura média total em torno de 203 nm do substrato ao topo do filme-fino.

Tabela 2.5: Espessuras do filme-fino da blenda (2:1).

Secções	Altura mínima (nm)	Altura máxima (nm)	Média (nm)
A-B	186,96	199,59	193,27
C-D	180,79	202,10	191,44
E-F	181,84	249,97	215,90
G-H	162,93	263,93	213,43

A característica morfológica do filme-fino da mistura PEDOT-PSS:VM (2:1) à 1.000 rpm foi a mais propícia para sua utilização como elemento sensor devido a relação simbiótica que compõem suas partes. Isto se deve em decorrência da captura de íons pela molécula VM mono-protonada, que em maior densidade na superfície do filme facilitou a adsorção e injeção de elétrons ao transporte de cargas realizado pelas cadeias poliméricas de PEDOT-PSS que interligam os eletrodos.

2.2.2.1.2. Preparação do vapor combustível

Foi utilizado vapor de etanol absoluto (96%-Merck, pH 7,0) e gasolina comercial (23% de etanol) a 25 °C. O vapor de etanol foi coletado no espaço acima da fase aquosa de concentração conhecida, onde a solubilidade do gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido (Lei de Henry) [72]:

$$P_g = k_H^0 C_a \quad (2.5)$$

onde k_H^0 , C_a e p_g são, respectivamente, a constante de Henry sob condições normais de pressão (M/atm), a concentração na fase aquosa (M) e a pressão na fase gasosa (atm), considerou-se para o etanol a constante de Henry de $1,9 \times 10^2$ M/atm [73], onde a concentração na fase aquosa para este combustível era de 5,0 mM. Admitindo que o vapor de etanol sobre sua fase aquosa esteja em equilíbrio a 25 °C de acordo com as constantes de Snider e colaboradores [74], e aplicada na equação (2.5), então, foi estimada uma concentração aproximada de etanol de 26,25 ppm.

2.2.2.1.3. Mecanismo de transdução

A mudança das propriedades elétricas do filme-fino resulta da adsorção de moléculas de gases sobre a superfície do material, destacando-se vapor de água em decorrência da umidade relativa presente na atmosfera. O estudo da influência da umidade no mecanismo de transdução de um sensor é importante para compreender sua interferência no mecanismo de detecção de vapores de etanol. Em geral, as moléculas de água ocupam alguns sítios ativos que deveriam ser ocupados pelas moléculas do gás a ser analisado, resultando no decréscimo da corrente com o aumento da umidade relativa do ar [75–77].

A Figura 2.20, mostra que ao aplicarmos gás azoto (N_2) sobre o sensor em atmosfera ambiente ocorre uma elevação da corrente elétrica de $15,44 \mu A$ em 9,30 s. Isto é, as moléculas H_2O adsorvidas na superfície do filme-fino são retiradas dos sítios ativo pelo N_2 não reativo, liberando os elétrons armadilhados na superfície da camada ativa do sensor. Para o sensor utilizado neste teste, Ni / PEDOT-PSS:VM (2:1) / Ni, foram desarmadilhados uma média de $3,17 \times 10^{13}$ elétrons/ mm^2 .

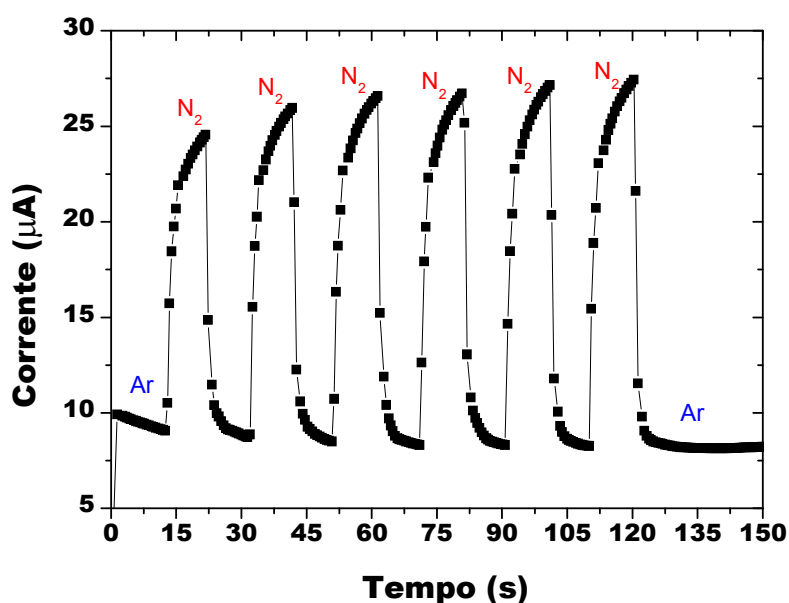


Figura 2.20. Influência da umidade no sensor construído com blenda (2:1). Medição realizada sob um potencial constante de 2,5 V e umidade relativa do ar em 46%.

As moléculas provenientes do vapor de etanol são adsorvidas na superfície do filme-fino através de forte interação com os átomos de nitrogênio das mono-protonadas moléculas VM, ocorrendo troca de íons entre a VM e a molécula de etanol. Estudos realizados sobre a adsorção de alcoóis por matriz polimérica de Polianilina (PAni), uma azo molécula com mecanismo de protonação similar ao VM, mostraram que moléculas de metanol e etanol modificam a cristalinidade dos filmes finos e reduzem sua resistência elétrica [78]. Isto é observado quando aumentamos a concentração de VM em função da matriz polimérica PEDOT-PSS, como as moléculas de VM interagem fortemente com o vapor combustível, são responsáveis pelo aumento da sensibilidade deste sensor do tipo resistores químicos.

Observa-se que o mecanismo de adsorção física e química das moléculas de gás, citado anteriormente, governa o processo de transdução do dispositivo. Doravante, serão discutidos os conceitos de adsorção e os tipos de interações que ocorrem entre a molécula de gás e as moléculas que constituem a superfície do filme-fino.

Adsorção física ou fisi-adsorção é caracterizada por uma fraca interação entre as moléculas da atmosfera ambiente e a superfície do filme-fino. O ganho de entalpia na fisi-adsorção é na ordem de 20 kJ/mol [79], o qual é insuficiente para provocar uma quebra na interação molecular. Assim as moléculas de gás preservam sua estrutura química, mas sofrem algumas forças de interação na superfície do filme-fino.

As cargas elétricas das moléculas do filme-fino e da molécula do gás são perturbadas, considerando a distância média entre a distribuição de cargas de sinais opostos menor que as cargas de mesmo sinal, ocasionando uma força de atração intermolecular diretamente proporcional ao momento de dipolo das moléculas envolvidas. Contudo, quando as moléculas se aproximam tanto que suas cargas externas começam a se superpor, a força intermolecular torna-se repulsiva. Em geral, as duas principais contribuições para as forças de interação em fisi-adsorção são: (a) forças de van der Waals; e (b) forças repulsivas.

(a) As forças de van der Waals são originadas por interações entre as cargas elétricas das moléculas polares ou polarizáveis na superfície do filme-fino. Estas interações são descritas como: (i) Dipolo-dipolo; (ii) Dipolo-dipolo induzido; e (iii) Dipolo induzido-dipolo induzido.

(i) Interação Dipolo-dipolo:

A energia potencial V entre dois dipolos permanentes μ_1 e μ_2 separados pela distância r , é dado como:

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos \Phi - 2 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2) \quad (2.6)$$

onde $\Theta_{1,2}$ são os ângulos entre os eixos do dipolo e a linha que conecta seus centros e Φ é o ângulo azimutal entre os dipolos. A média da energia potencial para moléculas de momento

dipolo permanente em temperatura ambiente T . Admitindo que a interação em diferentes orientações tem diferentes probabilidades adotadas, de acordo com a distribuição de Boltzmann, obtemos [79]:

$$V = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad (2.7)$$

onde k é a constante e T é a temperatura de Boltzmann.

(ii) Interação dipolo-dipolo induzido:

Um momento de dipolo permanente (μ) pode induzir um momento de dipolo (μ_0) em moléculas polarizáveis. Estes dipolos interagem de acordo com a equação (2.8). Entretanto, o dipolo induzido depende do campo elétrico E do dipolo indutor através da relação $\mu_0 = \alpha E$, onde α é a polarizabilidade da molécula induzida. Então o dipolo induzido orienta-se ao dipolo indutor quando a distância intermolecular torna-se suficientemente pequena. A energia potencial para este caso resulta em [79]:

$$V = -\frac{4\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.8)$$

(iii) Interação dipolo induzido-dipolo induzido:

Moléculas apolares atraem-se fracamente apesar de não possuírem momento de dipolo permanente. Este tipo de interação também é conhecido como interação de London. Neste caso, os dipolos transientes são gerados pela flutuação das posições instantâneas dos elétrons. Desta forma eles podem se auto-induzir na vizinhança molecular. O resultado para a energia potencial é descrito pela fórmula de London:

$$V = -\frac{2\alpha_1\alpha_2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.9)$$

onde $\alpha_{1,2}$ são as polarizabilidades das moléculas envolvidas e $I_{1,2}$ são suas energias de ionização [79].

(b) As forças repulsivas ocorrem em pequenas distâncias intermoleculares quando os orbitais moleculares iniciam uma superposição de suas nuvens eletrônicas, aumentando a

repulsão de Coulomb. Estas forças repulsivas podem também ser modeladas pela relação exponencial $V \propto 1/r^n$ quando $n > 9$.

É comum relacionarmos energias de potencial de atração discutidas em (a) pelas forças de van der Waals com potenciais repulsivos definidas por forças de interação de curto alcance. Esta relação é chamada de Potencial de Lennard-Jones, escrita por:

$$V = -4V_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.10)$$

onde V_0 é a energia potencial mínima e σ um diâmetro molecular efetivo. Um esboço qualitativo deste potencial, bem como as suas forças de repulsão e atração correspondentes, são descritos na Figura 2.21.

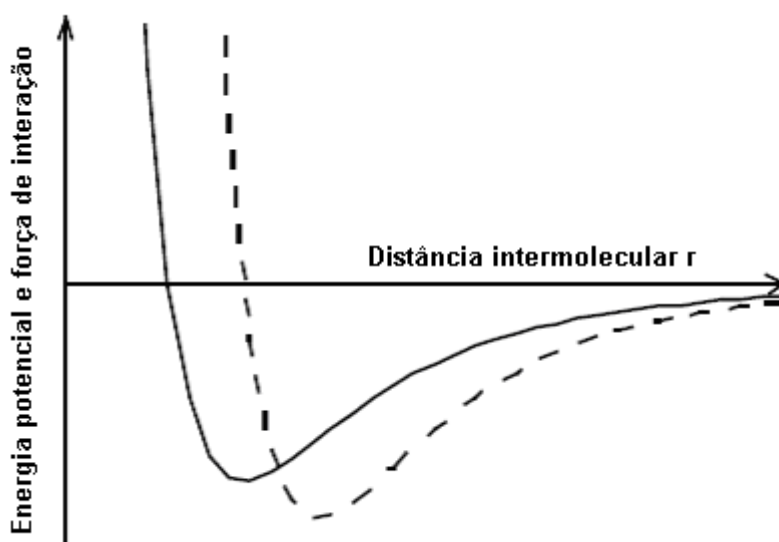


Figura 2.21. Representação do Potencial de Lennard-Jones (linha contínua) com a correspondente força de interação (linha tracejada). Este modelo é aplicado com sucesso na modelagem de processos de fisi-adsorção de moléculas orgânicas em superfícies.

Adsorção química ou quimi-adsorção, é caracterizada pela formação de uma ligação química, comumente covalente, entre a molécula adsorvida e a superfície. O ganho de Entalpia nestes processos é da ordem de 200 kJ/mol [79], sendo amplamente maior do que na fisi-adsorção. Adsorção química é amplamente usada em monocamadas auto-montadas no qual uma ligação covalente de um filme molecular orgânico com o substrato é desejada.

Por exemplo, típicas quimi-adsorções são obtidas de organosilicone em superfícies de SiO_2 e Al_2O_3 , assim como ácido carboxílico em superfícies de prata [80].

2.2.2.2. Sensor termo-piezoresistivo

Este sensor de temperatura e pressão foi desenvolvido baseado em filme de nanocompósito de Al/NC (percentual de massa de 33% para Al e 62% para NC) sobre substrato de papel comercial (XEROX[®]), como mostra a Figura 2.22. O nanocompósito foi adicionado à água destilada formando uma solução de 5,0 mg/mL, a qual foi dispersa em 15 minutos por ultrassom formando uma tinta. Esta solução foi espalhada sobre papel, onde foi aquecido à 50 °C por 30 minutos. Por fim, após a secagem e corte do papel, os eletrodos de cobre foram conectados por tinta-prata e formaram um dispositivo com área ativa de 50 mm².

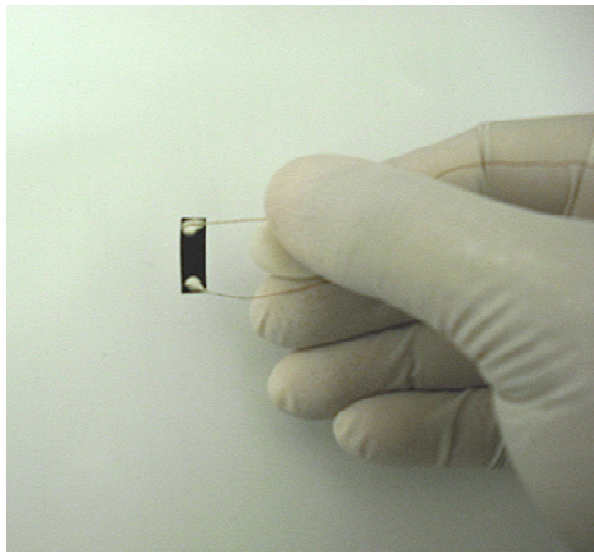


Figura 2.22. Imagem do sensor baseado em nanocompósito Al/NC.

O dispositivo foi caracterizado eletricamente e termicamente por medições de duas extremidades usando multiteste MY-64 ($\pm 0,8\%$ de erro) e o termômetro microprocessado MT-525 ($\pm 0,1\%$ de erro) com o termopar universal do tipo K (chromel (Ni-Cr)-alumel (Ni-Al), escala de medida de -50 °C até 200 °C e $\pm 0,75\%$ de erro). As medições realizadas neste tipo de sensor foram de R x T (Resistência *versus* Tempo), R x Temp. (Resistência *versus* Temperatura), Temp. x T (Temperatura *versus* Tempo) e R x Pressão (Resistência *versus* Pressão).

2.2.2.2.1 Morfologia

As caracterizações morfológicas foram feitas por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (FEI Quanta 400 FEG, 15 kV) acoplado a microsonda para Espectroscopia de Energia de Raios-X característicos (do inglês “*Electron Dispersive Spectrometry*” - EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET (JEM-2200FS, 200 kV). Estas análises visam obter informações quanto às características químicas e estruturais nano e micrométricas do sensor.

Um MEV consiste de um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem. Nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários. Ocorre também a emissão de Raios-X (EDS) que fornece a composição química de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação qualitativa de praticamente qualquer elemento presente na região.

Um MET consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada (10^{-3} Pa). O feixe de elétrons incide na amostra atravessando-a e saindo pela parte inferior da mesma com uma distribuição de intensidade e direção controladas pela difração entre o feixe e a amostra. Por conseguinte, uma imagem proveniente da difração é formada por um conjunto de lentes objetivas que projetam esta imagem numa tela ou chapa fotográfica.

A Figura 2.23 mostra micrografias MEV em baixo vácuo (50 Pa) obtidas do filme de nanocompósito sobre substrato de fibra de papel. A espessura (8,59–18,79 μm) do filme de nanocompósito foi obtida por meio de fratura sob azoto líquido (Figura 2.23(a)), na qual indicou um filme de espessura irregular aderido sobre as fibras de papel. Esta forte interação entre o filme e fibra de papel também é mostrada na Figura 2.23 (b) em virtude da porosidade hierárquica inerente das fibras presentes neste tipo de substrato.

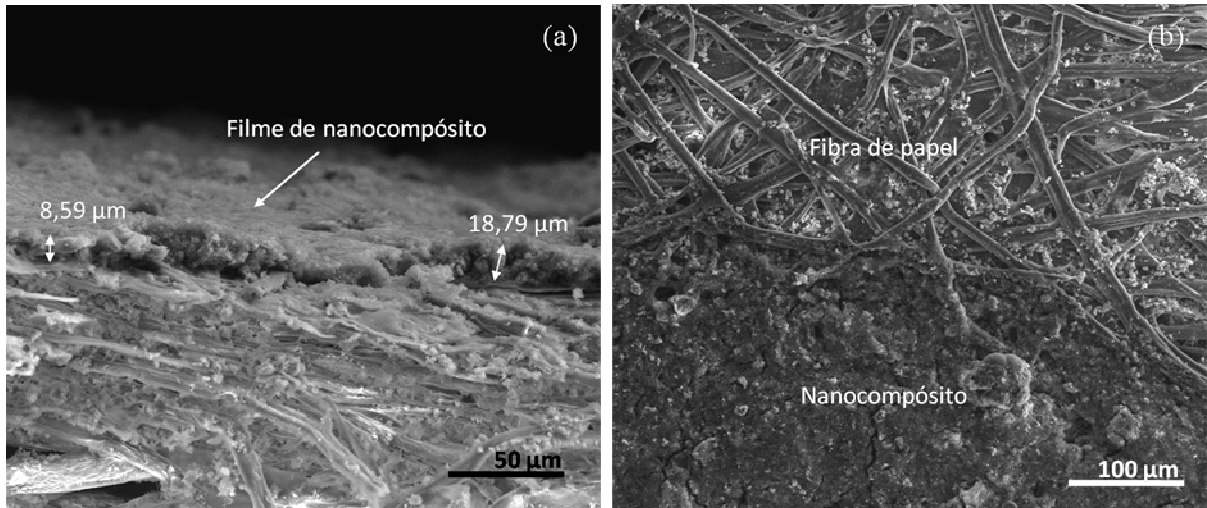


Figura 2.23. Micrografias de MEV: (a) Transversal da fratura e (b) da superfície do filme sobre fibra de papel.

A Figura 2.24(a) mostra uma micrografia MEV em alto vácuo (10^{-3} Pa) dos constituintes existentes no pó do nanocompósito, onde os NC apresentaram uma morfologia aglomerada e intercalada por partículas metálicas. Além disso, a composição química do pó foi analisada qualitativamente por EDS e indicou a presença de carbono (C), oxigênio (O), alumínio (Al) e silício (Si), como mostra a Figura 2.24(b). Esta morfologia deve-se ao processo de síntese adotado para o crescimento dos NC em matriz metálica [64].

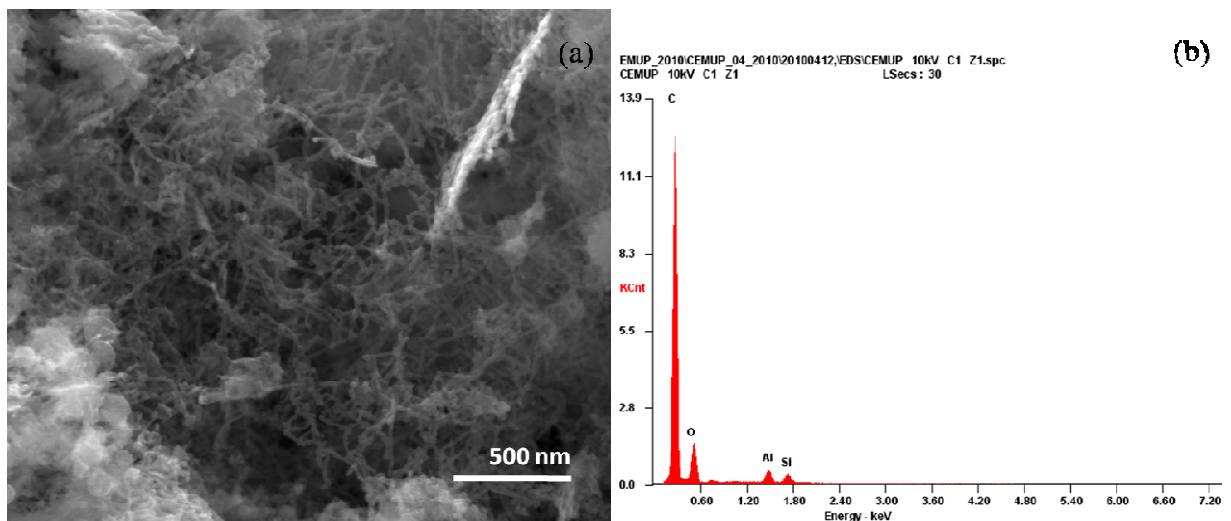


Figura 2.24. (a) Aglomerados de NC intercalados por partículas metálicas. (b) Composição química obtida via EDS.

As micrografias obtidas por MET mostram NCPM com diâmetros de 10 até 30 nm (correspondendo ao número de 5–10 paredes) preenchidos por carbeto de alumínio (Al_4C_3) e ligados à matriz metálica do nanocompósito. A Figura 2.25(a) mostra NC de diferentes diâmetros, com extremidades abertas e fechadas e preenchidos por carbeto. Além disso,

foram observadas “nanocebolas” poligonais, que são folhas concêntricas de carbono decorrentes da síntese por arco-voltaico, como mostra a Figura 2.25(b). Esta morfologia se deve ao baixo ponto de fusão do alumínio (660 °C), ou seja, nesta temperatura o Al encontra-se na fase líquida, enquanto que os NC e nanocebolas já estão formados, desta forma ocorre capilaridade por parte dos nanotubos e deformação em função da estrutura cúbica de face centrada da fase sólida do Al no interior das “nanocebolas”.

A Figura 2.25(c) indica extrusão do NCPM por meio da matriz metálica, onde o preenchimento foi investigado por difração de elétrons (Figura 2.25(d)). Os padrões observados das distâncias interplanares obtidas por difração são de 3,44 Å e 2,90 Å, NC e Al₄C₃, respectivamente. O padrão de difração dos NCPM corresponde à distância entre suas folhas de grafeno, enquanto que o padrão do carbeto de alumínio corresponde à distância das arestas do cristal na direção do plano basal $\{1\bar{1}00\}$.

O crescimento de fitas de carbeto nesta direção foi estudado por Zhang e colaboradores [81], onde obtiveram a forma hexagonal ortorrômbica para o cristal de Al₄C₃ na direção do plano basal, como mostra a Figura 2.26.

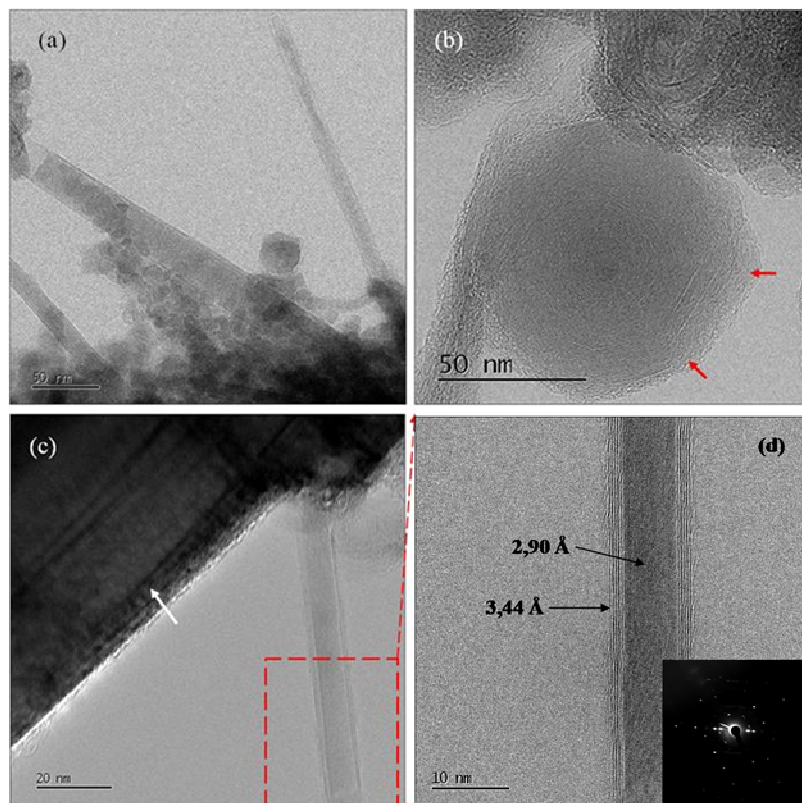


Figura 2.25. Micrografias de TEM dos (a) NC e (b) nanocebolas poligonais (setas indicam as arestas), em (c) temos NCPM de 5 paredes (seta branca indica a base metálica) e (d) as distâncias interplanares do NC e Al₄C₃.

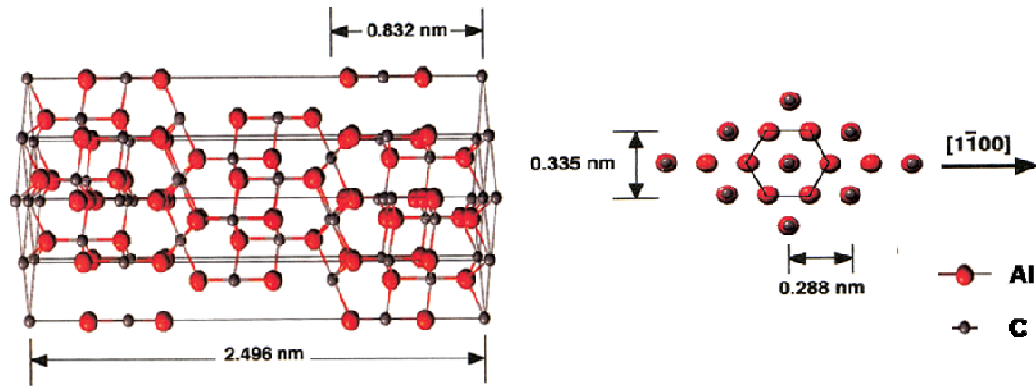


Figura 2.26. Estrutura hexagonal do cristal de carbeto de alumínio e sua direção de crescimento [81].

A distribuição dos aglomerados foi obtida por Difração a Laser usando o equipamento Malvern Mastersizer 2000. Este sistema é capaz de medir partículas de 0,02 à 2.000 μm ($\pm 2,74\%$ de erro) utilizando uma fonte de luz no espectro azul. A Figura 2.27 mostra a distribuição do tamanho dos aglomerados para o pó de nanocompósito utilizado na manufatura dos sensores termo-piezoresistivos, onde foi obtida para o maior percentual de volume do material ($\sim 19\%$) uma distribuição gaussiana centrada em 7,37 μm $\pm 2,74\%$. Este tamanho é até 142 vezes menor do que os aglomerados de NCPM produzidos pela Bayer[®] com o nome comercial de Baytubes[®] C 150P [82].

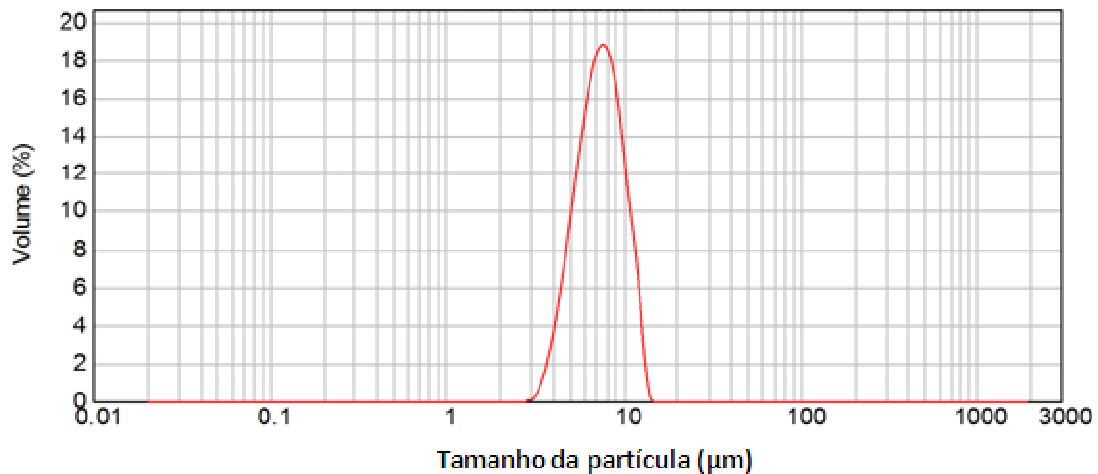


Figura 2.27. Distribuição do tamanho dos aglomerados em função do volume (%).

Além da distribuição do tamanho das partículas, outra caracterização importante do material utilizado, foi a análise termogravimétrica (do inglês “*Thermo-gravimetric Analysis*” – TGA), que consiste na determinação do percentual de massa que compõe a amostra em função da temperatura de combustão de cada constituinte do material analisado. Nesta

análise foi utilizado 10 mg de pó de nanocompósito que aquecido até 900 °C a uma taxa de 5 °C/min em ar sintético (1 a 5% de oxigênio em azoto (N₂)).

A Figura 2.28 mostra a curva TGA obtida para o pó de nanocompósito após purificação por oxidação térmica à 575 °C/ 60 min em ar, onde as temperaturas de combustão foram 345, 434 e 637 °C para o carbono amorfo, NCPS e NCPM, respectivamente. Estas temperaturas estão de acordo com a literatura [83–85] e indicam que o nanocompósito metálico baseado em Al/NC teve um percentual de impureza (carbono amorfo) inferior a 5%.

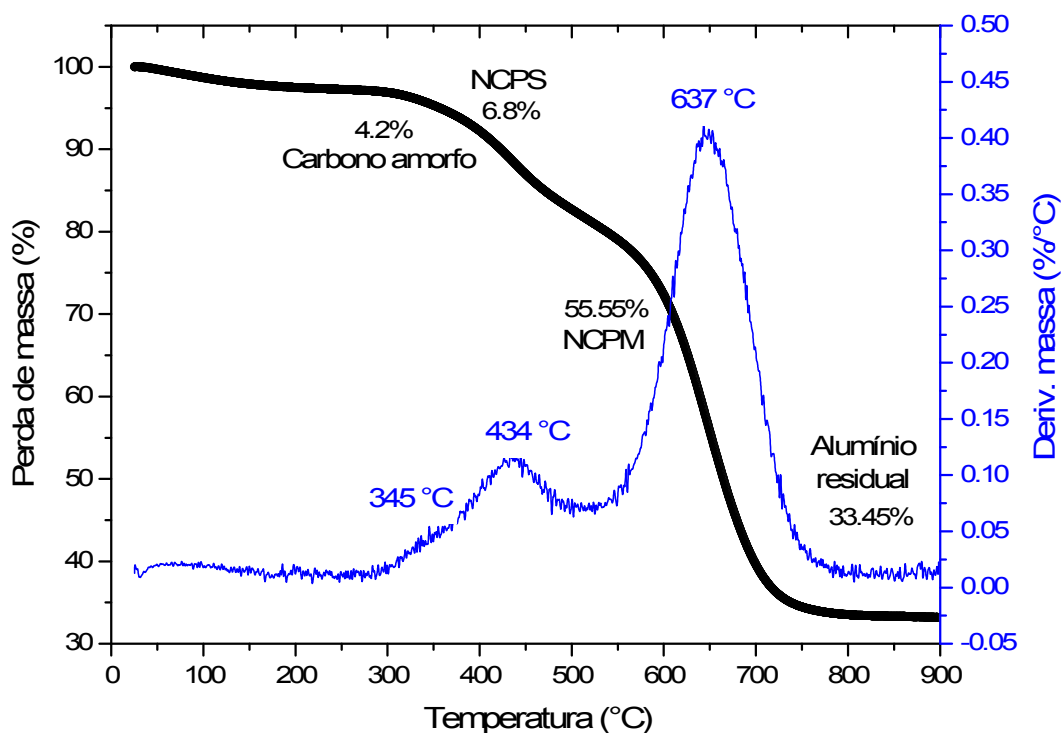


Figura 2.28. Curva TGA obtida do nanocompósito Al/NC.

2.2.3. Caracterização das fotocélulas

Foram preparados 07 tipos diferentes de fotocélulas com área ativa de 0,06 cm², a saber: 1 – FTO/ PEDOT/ VM/ P3HT/ Al; 2 - FTO/ PEDOT/ VM:C₆₀/ P3HT/ Al; 3 - FTO/ PEDOT/ BLEND(2:1)/ P3HT/ Al; 4 - FTO/ PEDOT/ BLEND(3:1)/ P3HT/ Al; 5 - FTO/ PEDOT/ P3HT/ Al; 6 - FTO/ PEDOT/ BLEND(2:1)/ P3HT:C₆₀/ Al e 7 - FTO/ PEDOT/ P3HT:C₆₀/ Al. Esta diversidade deve-se aos diferentes tipos de materiais utilizados na camada fotosensibilizadora (blendas (2:1) e (3:1), VM e VM:C₆₀ de concentração 4:1 v/v), onde foram feitas as caracterizações descritas a seguir:

Os espectros de absorção no ultra-violeta/visível (UV/Vis) dos filmes de VM e PEDOT-PSS:VM sobre lâminas de quartzo foram obtidas usando o Espectrofotômetro Shimadzu UV 2401PC (fonte: lâmpada de xenônio, comprimento de onda de 200 nm até 800 nm). A Figura 2.29 mostra um espectro UV/Vis do filme de VM, cujo pico em 490 nm corresponde a espécies monoprotionadas (zwitteriônicas) que possuem um próton ligado ao nitrogênio- β . Estas espécies de VM mostram um pico em torno de 494 nm [69, 86].

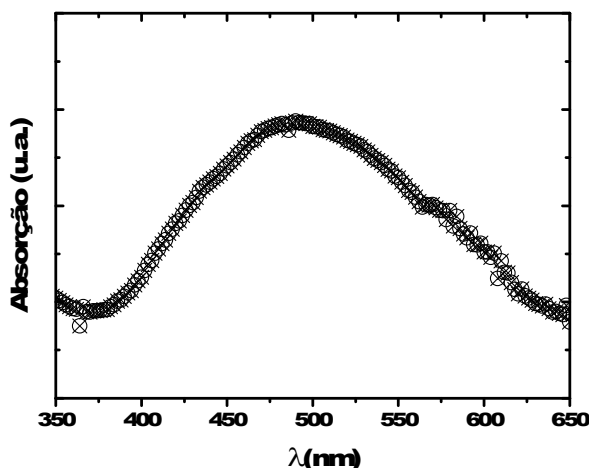


Figura 2.29. Espectro de absorção UV/Vis experimental do filme de VM.

À medida que adicionamos PEDOT-PSS à mistura, observamos um deslocamento do pico de absorção óptica do espectro visível do verde para o amarelo, ou seja, um deslocamento do comprimento de onda de 535 nm da blenda (2:1), para 543 nm da blenda (3:1), como mostra a Figura 2.30. Desta forma, ocorre uma diminuição da intensidade de luz absorvida pela blenda, mas o *gap* mantém-se em 2,0 eV para ambas as misturas que constituem o filme-fino dos dispositivos.

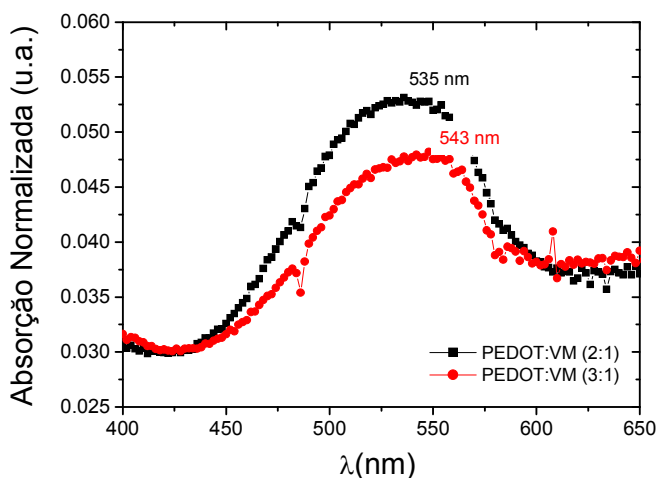


Figura 2.30. Espectros de absorção UV/Vis dos filmes-finos obtidos a 1.000 rpm.

A caracterização elétrica foi realizada utilizando-se o pico-amperímetro Keithley 6487 em conjunto com o monocromador *Spectra-Physics* (MS 257), que filtra a luz policromática em luz monocromática (Figura 2.31). Este aparato objetivou determinar a razão entre a fotocorrente medida e a intensidade de luz monocromática incidente em cada fotocélula.

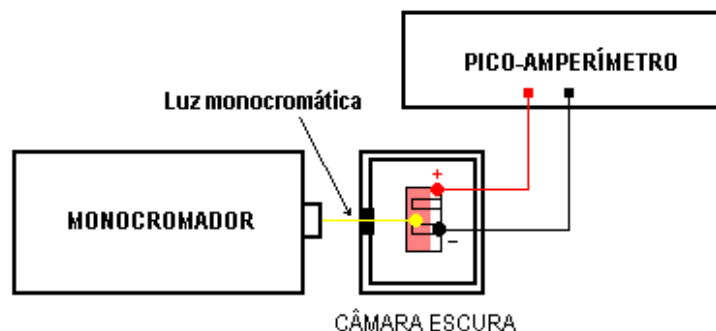


Figura 2.31. Esquema do aparato montado para caracterizar as fotocélulas produzidas.

As fotocélulas foram montadas no arranjo tipo “sanduíche” ou camada por camada sobre substrato de vidro com óxido de estanho dopado com flúor (do inglês “*Fluor Tin Oxide*” – FTO) para torná-lo condutor sem comprometer sua transparência, em seguida foi espalhada por centrifugação o polímero condutor PEDOT-PSS e a camada ativa composta de blendas (2:1), (3:1) ou P3HT sensibilizada por corante formando uma área ativa de 0,06 cm² e, por último, é evaporado alumínio (Al) ou ouro (Au) como contra-eletrodo, como mostra a Figura 2.32. As centrifugações (rotações) finais aplicadas durante o processo de formação dos filmes de PEDOT-PSS, blendas e P3HT, foram 3.000 rpm, 2.000 rpm e 1.000 rpm, respectivamente.

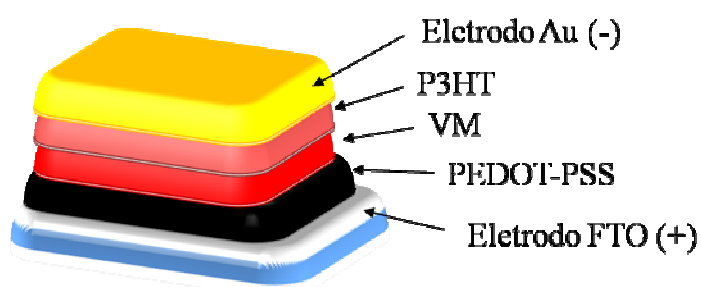


Figura 2.32. Esquema do arranjo camada por camada dos fotodetectores manufacturados.

Os parâmetros de caracterização de células fotovoltaicas orgânicas são obtidos através da resposta espectral e das curvas características da densidade de carga (J) versus tensão elétrica aplicada (V). A resposta espectral nos informa a Eficiência Quântica Externa

(*Incident Photon Converted to Electron efficiency* - IPCE%), isto é, a quantidade de fotocorrente medida em função dos vários espectros de luz monocromáticos que incidem na amostra, sem aplicação de tensão elétrica. Já as curvas $J \times V$, sob iluminação e no escuro nos informam a tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto-circuito (I_{sc}), fator de preenchimento (do inglês “*Fill Factor*” - FF), e eficiência de conversão de potência (η).

A Eficiência Quântica Externa (IPCE%) é dada pela equação abaixo:

$$IPCE\% = 1240 \frac{J_{sc}}{I_0 \lambda}, \quad (2.10)$$

onde J_{sc} é a densidade de fotocorrente dada em $\mu A / cm^2$, λ é o comprimento de onda em nm, 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda e I_0 a intensidade da luz incidente em W/m^2 fornecida pelo monocromador (Figura 2.33).

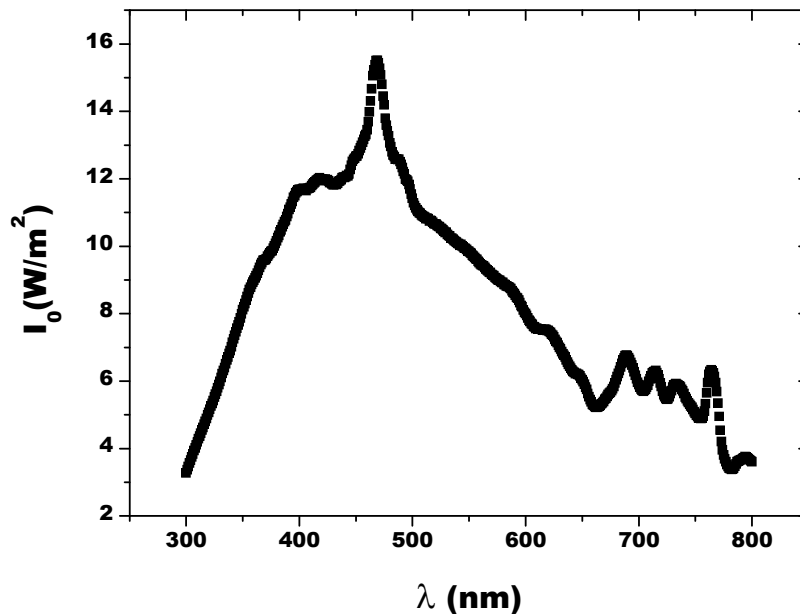


Figura 2.33. Espectro completo ($I_0 \times \lambda$) fornecido pelo monocromador.

As curvas características $J \times V$ são obtidas aplicando-se tensão elétrica nos eletrodos FTO e Al, polaridade positiva e negativa, respectivamente. As medições são efetuadas no dispositivo sob iluminação (claro) e no escuro. Nestas curvas podemos determinar o V_{oc} e o

J_{sc} , onde o fator de preenchimento (FF) é a razão entre as áreas delimitadas das curvas, como mostra a Figura 2.34.

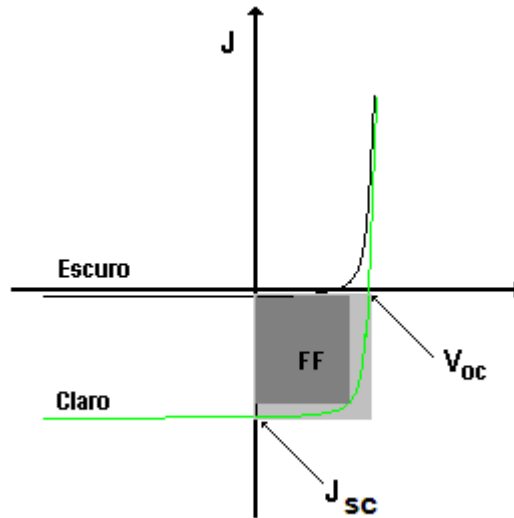


Figura 2.34. Curvas J x V típicas de células fotovoltaicas orgânicas.

O fator de preenchimento (FF) é o parâmetro que indica a potência real fornecida pela célula, é dado por:

$$FF = \frac{(JV)_{m\acute{a}x}}{J_{sc} V_{oc}}, \quad (2.11)$$

No qual $JV_{m\acute{a}x}$ e $J_{sc}V_{oc}$ representam a potência máxima e a potência nominal fornecidas pela célula, respectivamente. Por conseguinte, a eficiência de conversão de potência (η) é determinada pela razão potência elétrica gerada pela célula em razão da potência luminosa incidente, como a potência máxima gerada é igual ao produto entre FF e $J_{sc}V_{oc}$, obtemos:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0}, \quad (2.12)$$

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Memória volátil

Os resultados mostraram uma corrente de chaveamento e o efeito de NDR sob tensão elétrica reversa e direta, ou seja, ocorreu um pico de corrente em $-2,70$ V e $2,70$ V com densidades de corrente de 10^{-3} A/cm², como mostra a Figura 3.7. O efeito de NDR é encontrado em diodos túnel orgânico, filmes-finos orgânicos e retificadores moleculares [87–89]. Neste caso, ocorreu o efeito NDR em decorrência do acúmulo de carga na junção Schottky devido o excesso de carga injetada nessa região.

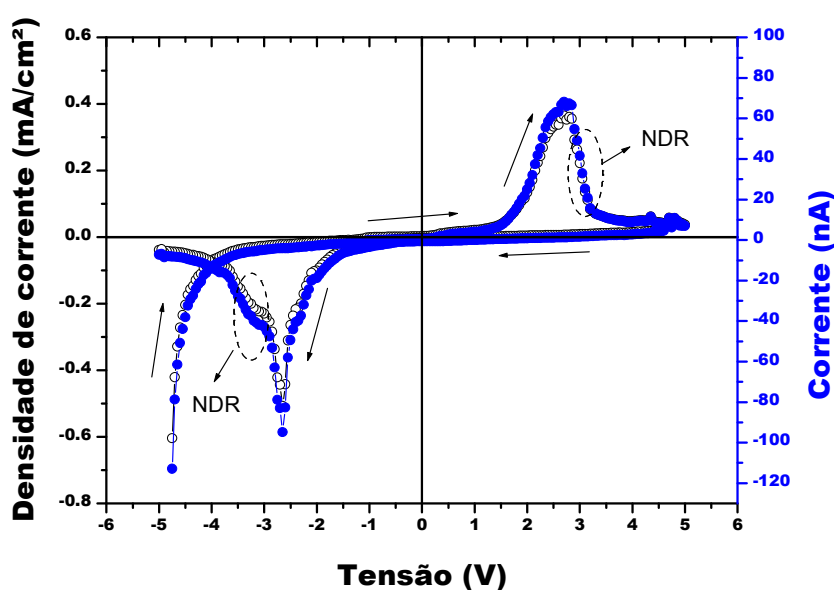


Figura 3.1. Característica elétrica da memória volátil produzida apresenta picos simétricos de corrente quando medido de 0 à $-5,0$ V e de 0 à $5,0$ V com passo de 50 mV/s.

Quando o dispositivo de memória encontrou-se sob vácuo, não ocorreu adsorção de moléculas provenientes da atmosfera ambiente, conseqüentemente, o filme-fino adquiriu características elétricas isolantes. Entretanto, na presença de ar atmosférico foram observadas

características elétricas semicondutoras do material orgânico, propiciando a transferência de carga elétrica quando o campo elétrico foi criado na junção pela tensão elétrica externa aplicada igual a altura da barreira de potencial.

Baseado nas características acima, o medidor foi programado para efetuar leituras dos dados armazenados pelo dispositivo eletrônico produzido sob os seguintes níveis de tensão: (i) *escreve* [-5.0 V]; (ii) ligado (*ON*) (read) [+3.0 V]; (iii) *apaga* [+5.0 V]; e (iv) desligado (*OFF*) [+3.0 V]. A diferença entre os estados *ON* / *OFF* é de 145 nA correspondendo a uma condutividade elétrica de 10^{-3} S/m, como mostra a Figura 3.2.

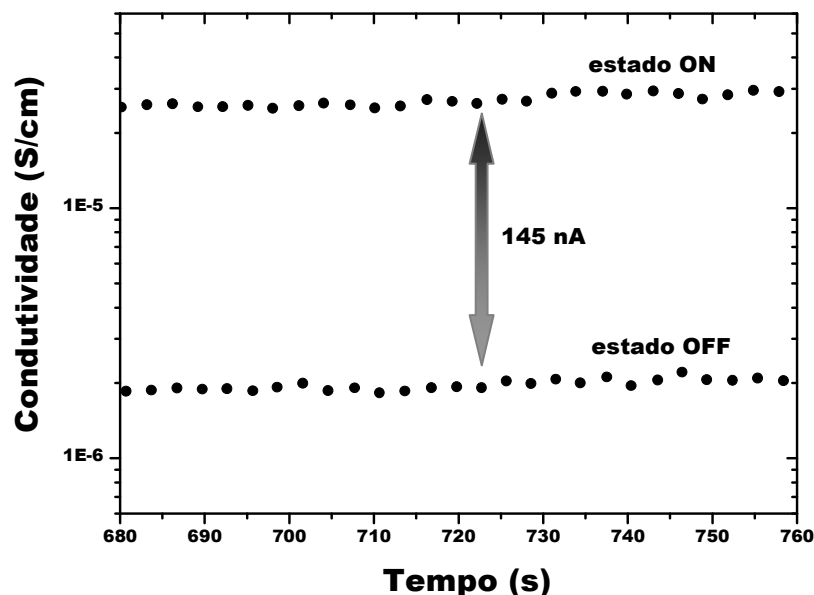


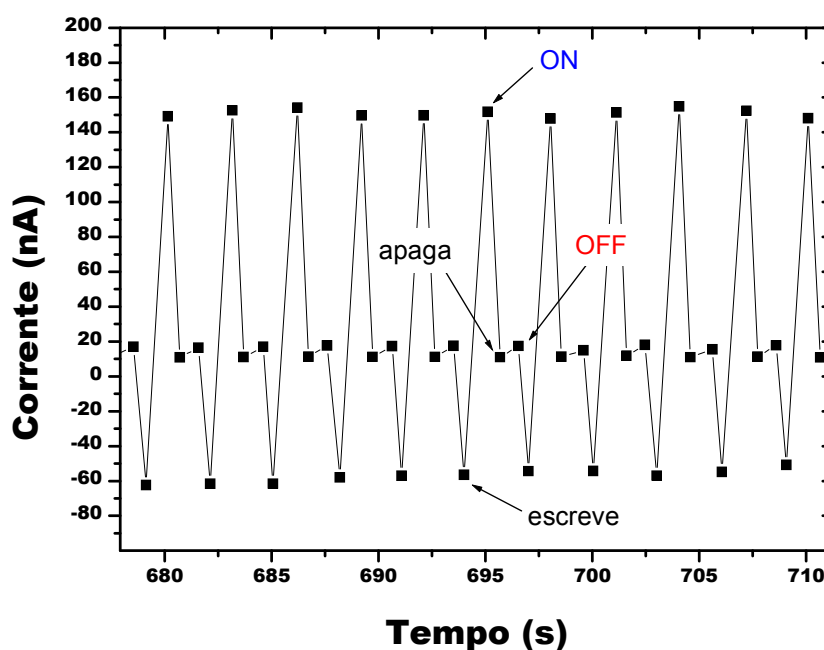
Figura 3.2. Estados *ON* e *OFF* de condutividade elétrica medida em temperatura ambiente para operação regular do dispositivo em ~ 1,0 minuto.

A Figura 3.3 apresenta o ciclo de trabalho da memória orgânica: escreve-ligado(*ON*)-apaga-desligado(*OFF*) durante seu período mais regular de funcionamento. O dispositivo foi mantido no regime de **escrever/apagar** em 10^3 ciclos de operação (~1,70 min.). Estes ciclos apresentam os seguintes aspectos: (a) Inicialmente, a memória volátil (RAM) **escreve** o bit em 0,72 s a -5,0 V e lê o estado ligado (*ON*) em 3,0 V num tempo de 0,96 s; (b) **Apaga** o bit em 0,64 s a 5,0 V; (c) O estado desligado (*OFF*) é lido sob uma tensão elétrica de 3,0 V em 0,83 s. A Tabela 3.1 sumariza a programação aplicada à memória com seus respectivos tempos de acesso e tensões.

Tabela 3.1: Principais características elétricas dos materiais utilizados.

Programação	Tensão (V)	Tempo de acesso (s)
Escreve	-5,0	0,72
Ligado (ON)	+3,0	0,96
Apaga	+5,0	0,64
Desligado (OFF)	+3,0	0,83

Esta memória acessou o bit após 1,68 s e seu ciclo completo foi de 3,15 s. Portanto, como a velocidade de uma memória é medida em função do número de ciclos por segundos que é capaz de realizar a programação, obtivemos uma velocidade de 0,31 Hz para uma única célula de memória orgânica. Estes valores são extremamente grandes comparados aos atuais dispositivos de memória voláteis RAM, por exemplo, a memória inorgânica do tipo DIMM (“*Double In Line Memory Module*”) possui um tempo de acesso do bit em 4,0 ns.

**Figura 3.3.** Seqüência de programação do dispositivo RAM orgânico.

Embora o tempo de acesso do bit seja desvantajoso, o tempo de retenção do bit (tempo de permanência do bit no estado **ON**) para o dispositivo desenvolvido foi de 4,50 s, ajustado pela Equação 3.1, como mostra a Figura 3.4. Este tempo foi 10^3 vezes maior do que RAM inorgânicos [90, 91] e o dobro se comparado a memória orgânica desenvolvida por Cava e

colaboradores [26]. Isto significa que o bit permanece mais tempo para ser lido sem a necessidade de tensão aplicada.

$$A(t) = A_0 e^{-(t/\tau)} \quad (3.1)$$

onde A_0 é a corrente medida em função do tempo t e o tempo de retenção será a constante τ .

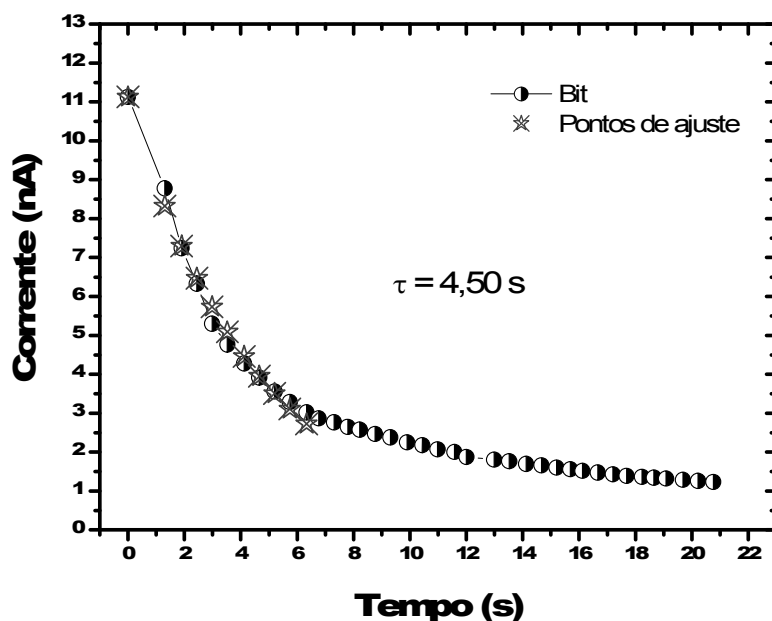


Figura 3.4. Tempo de retenção do bit medido após a aplicação de 2,50 V.

Evidentemente, este dispositivo depende do mecanismo de protonação para apresentar níveis de condutividade programáveis, ou seja, é necessário que o grupo azo composto da molécula VM presente no filme adsorva por interação dipolo-dipolo moléculas iônicas presentes no meio reacional, que neste caso é o ar. Em decorrência deste processo eletroquímico a memória mostrou um elevado tempo de acesso que o deixa impraticável para aplicações de memórias usuais.

O mesmo processo que prejudicou o tempo de acesso do bit propiciou um elevado tempo de retenção do bit. Esta vantagem o torna aplicável em sensores inteligentes que podem distinguir as moléculas presentes num meio reacional em função do bit armazenado pela memória.

3.2. Sensores

3.2.1. Sensor de vapor combustível

As resistências elétricas dos filmes-finos (blendas (2:1) e (3:1)) medidas por quatro pontas foram de $0,56 \text{ M}\Omega$ para a blenda (2:1) e $0,23 \text{ M}\Omega$ para a blenda (3:1). A diminuição da resistência para a segunda blenda se deve ao aumento dos canais de condução em decorrência do acréscimo de PEDOT-PSS na mesma. Por conseguinte, as curvas características I x V dos sensores produzidos com as blendas (2:1) e (3:1), Figura 3.5, mostram um modelo de injeção de carga característico de corrente limitada por carga espacial, porém a diferença entre ambos está na intensidade de corrente elétrica: blenda (3:1) é 10x maior que a blenda (2:1) em virtude da maior concentração de polímero condutor na composição do filme-fino.

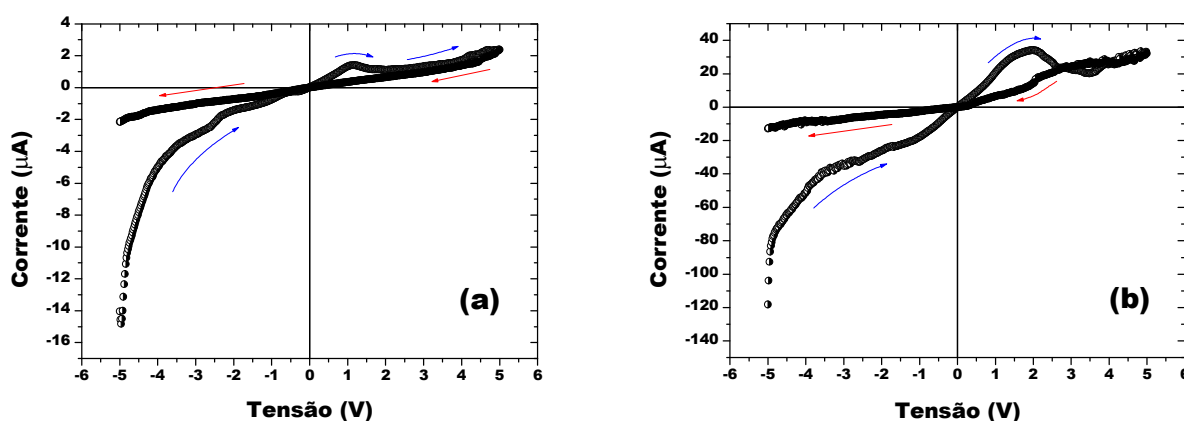


Figura 3.5. Curvas características I x V dos sensores produzidos, onde em (a) temos a blenda (2:1) e em (b) a blenda (3:1), em ambos os casos temos corrente limitada por carga espacial com injeção de cargas por tunelamento de elétrons sob tensão aplicada entre 1,0 V e 3,0 V.

As medições de I x V e I x T com variação de temperatura, têm como objetivo observar a injeção de portadores de carga por injeção termiônica, ou seja, baseado na teoria de Richardson-Schottky a densidade de carga injetada é proporcional a KT , onde K é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para sensores produzidos com blenda (2:1) sob variações de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, como podemos ver na Figura 3.6, foi obtido um contínuo aumento da intensidade da corrente elétrica, a resistência elétrica do filme foi reduzindo a medida em que foram gerados portadores de carga (injeção termiônica) e não ocorreu

degradação do filme-fino para este sensor. Entretanto, para o sensor feito com blenda (3:1) sob a mesma variação de temperatura foi observada a degradação do filme-fino em 50 °C.

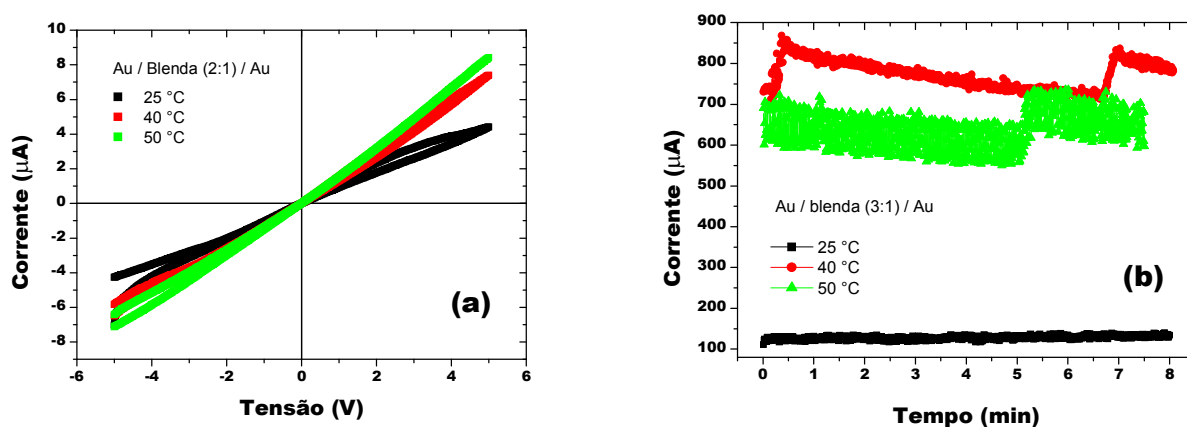


Figura 3.6. Medições I x V e I x T sob variação de temperatura, onde em (a) o sensor mantém sua característica de resistor químico e em (b) sob tensão constante de 3,0 V apresentou uma redução máxima de corrente de 0,3 mA à 50 °C durante 8,0 minutos.

As medições realizadas sob vapor de etanol (26,25 ppm) ou gasolina (< 26,25 ppm) com temperatura e pressão ambientes, umidade relativa do ar em 46% e tensão elétrica constante de 2,50 V, resultaram em gráficos I x T mostrados nas Figuras 3.7 e 3.8. Ambos os sensores com blendas (2:1) e (3:1) apresentam elevada sensibilidade ao etanol e a gasolina comercial. O sensor com blenda (2:1) foi mais sensíveis ao vapor de etanol do que gasolina, para o etanol este sensor apresentou um aumento mínimo de corrente de 1,53 μA num tempo de resposta de 0,6 s e para a gasolina foi de 0,09 μA em 1,06 s. Por conseguinte, para os sensores com blenda (3:1) a sensibilidade para a gasolina foi maior com aumento de corrente de 0,63 μA em 0,54 s em comparação a sua resposta ao etanol que foi de 0,50 μA em 1,0 s. Esses resultados estão sumarizados na Tabela 3.2:

Tabela 3.2: Características elétricas dos sensores em função do analito.

Analito	Sensor			
	Blenda (2:1)		Blenda (3:1)	
	Corrente (μA)	Resposta (s)	Corrente (μA)	Resposta (s)
Etanol	1,53	0,60	0,50	1,00
Gasolina	0,09	1,06	0,63	0,54

A Figura 3.7(a) mostra as respostas do sensor com blenda (2:1) sob atmosfera ambiente, onde o sensor apresentou resistência elétrica de 312,50 k Ω e em vapor de etanol a resistência diminuiu para 256,41 k Ω . Por conseguinte, na Figura 3.7(b), em atmosfera ambiente o dispositivo exibiu uma elevada resistência elétrica de 1,04 M Ω , reduzindo-se para 980 k Ω na presença de vapor de gasolina comercial. Os gráficos mostram o período de funcionamento mais regular do sensor ($\sim 2,0$ min).

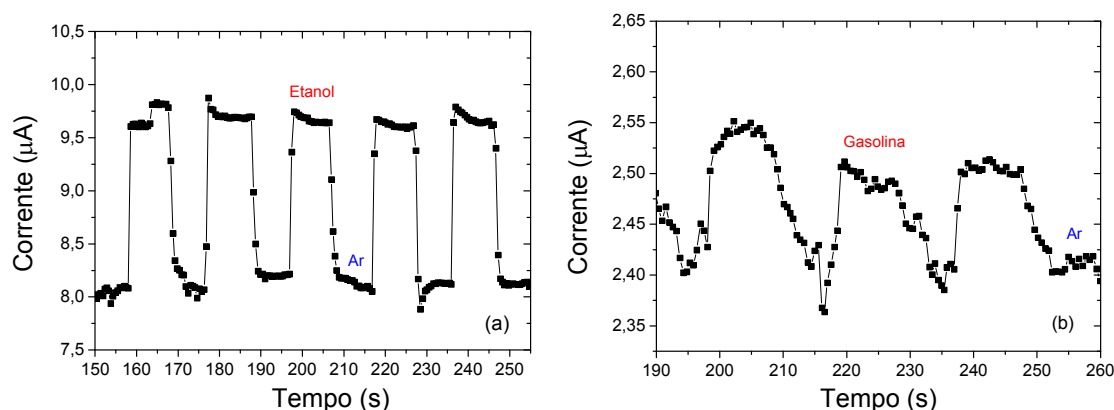


Figura 3.7. Respostas elétricas do sensor feito de blenda (2:1) para (a) etanol e para (b) gasolina.

A Figura 3.8(a) mostra as respostas do sensor com blenda (3:1) sob atmosfera ambiente, onde o sensor apresentou resistência elétrica de 119,04 k Ω e sob vapor de etanol a resistência diminuiu para 92,59 k Ω . Além disso, foram medidas as respostas do sensor ao vapor de gasolina, como mostra a Figura 3.8(b). O sensor sob ar atmosférico o sensor exibe uma resistência elétrica de 297,62 k Ω , reduzindo-se para 277,77 k Ω na presença de vapor de gasolina comercial. Os gráficos mostram o período de funcionamento mais regular do sensor ($\sim 1,5$ min).

Os dispositivos manufacturados com as blendas (2:1) apresentaram variação de resistência elétrica maior do que os sensores de blenda (3:1). Isto aconteceu em decorrência da concentração de moléculas VM no filme-fino, responsáveis pela captura dos íons do vapor adsorvido. Outra característica importante foi a diminuição da corrente elétrica medida em ambos os sensores quando submetidos ao vapor de gasolina comercial, isto aconteceu em decorrência da diminuição da concentração de etanol no analito (23% v/v).

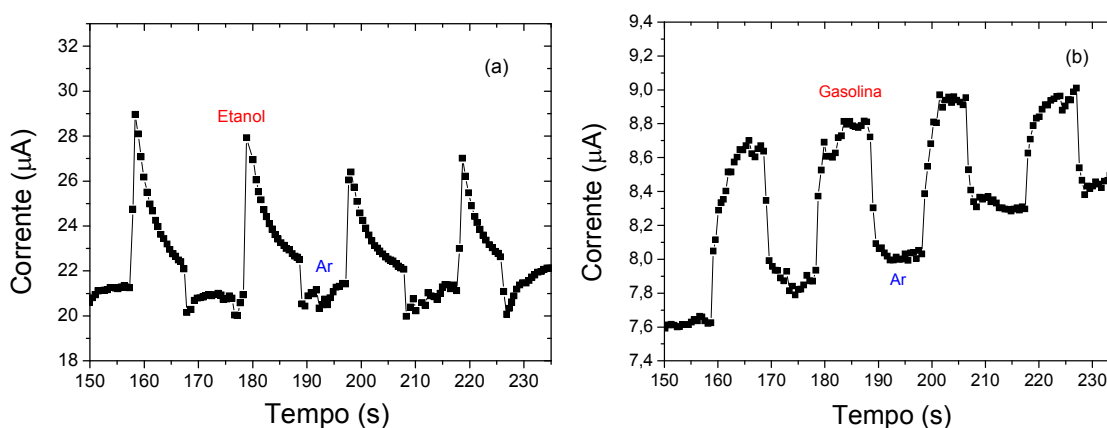


Figura 3.8. Respostas elétricas do sensor feito de blenda (3:1) para (a) etanol e para (b) gasolina.

As condutividades dos sensores com blendas (2:1) e (3:1), foram calculadas utilizando-se a Equação (2.3), onde a largura e o comprimento do canal do dispositivo são 450 μm e 1,0 mm, respectivamente. Os valores calculados para os sensores de blenda (2:1) e (3:1) estão sumarizados na Tabela 3.3 e indicam que os dispositivos foram mais sensíveis ao etanol para ambas as blendas que constituíram a camada ativa do sensor.

Tabela 3.3: Características elétricas do sensor em função do meio reacional.

Meio reacional	Sensor			
	Blenda (2:1)		Blenda (3:1)	
	Condutância (μS)	Condutividade ($\mu\text{S/m}$)	Condutância (μS)	Condutividade ($\mu\text{S/m}$)
Ar	3,20	7,11	8,40	18,66
Etanol	3,90	8,66	10,40	23,11
Ar	0,96	2,13	3,36	7,46
Gasolina	1,02	2,26	3,60	8,00

Quando o tempo de exposição ao vapor de etanol (26,25 ppm) foi aumentado em $\sim 2,0$ minutos, como mostra a Figura 3.9. O sensor de blenda (3:1) apresentou uma característica elétrica de descarga capacitiva. Esta tendência já havia sido observada para intervalos de tempo menores (vide Fig. 3.8(a)) e inicialmente pensava-se que este efeito era devido a rápida degradação ou saturação do filme-fino. Entretanto, quando o tempo de exposição ao analito é aumentado observou-se que o sensor descarrega e acumula cargas mesmo mantendo-o sob o vapor de etanol. Esse efeito não foi encontrado para o sensor feito com blenda (2:1) ou em

outros sensores orgânicos de vapor de etanol descritos na literatura, porém isso pode ser atribuído ao acúmulo de carga espacial proveniente das moléculas de etanol adsorvidas às moléculas de VM presentes na blenda.

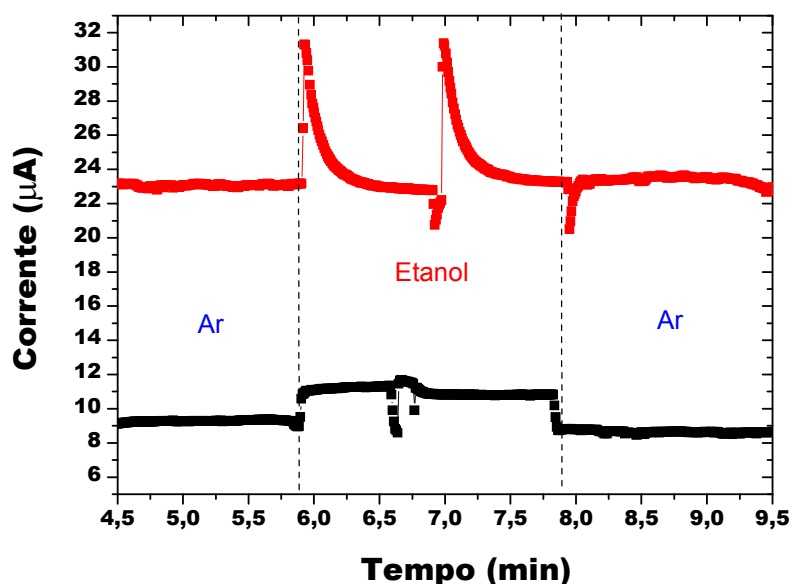


Figura 3.9. Respostas elétricas do sensor de blenda (3:1) em vermelho e (2:1) em preto sob vapor de etanol.

A sensibilidade do dispositivo foi calculada pela razão entre R_a/R_v , ou seja, a resistência do sensor sob o meio reacional ambiente dividido pela resistência sob o vapor de etanol. Os melhores sensores desenvolvidos apresentaram sensibilidade de $1,15 \pm 0,08$ em temperatura ambiente e sob umidade relativa do ar em 46%. Esses resultados são melhores quando comparados aos resistores químicos desenvolvidos por Chou e colaboradores [92], que relataram sensibilidade de 1,25 para 400 ppm de vapor de etanol à 120 °C.

Em suma, obtém-se seletividade na detecção de vapor combustível apenas variando a quantidade de PEDOT-PSS na blenda que constituiu os filmes-finos, mas todos os sensores manufaturados apresentaram sensibilidade quando expostos aos vapores de etanol ou gasolina comercial.

3.2.2. Sensor termo-piezo-resistivo

O sensor baseado em nanocompósito Al/NC apresentou uma dependência não linear entre temperatura e resistência devido a diferença de condutividade térmica entre Al e NC,

como mostra a Figura 3.10. Esse comportamento térmico é comprovado quando a fonte de calor utilizada no teste é retirada após 564 s, onde o sensor arrefece num tempo maior do que levou para aquecer, ou seja, essa histerese ocorreu em função das partículas metálicas constituírem núcleos de calor nos aglomerados de NC. Porém sensores feitos somente de NC apresentaram uma relação linear entre resistência e temperatura devido a interação elétron-fônon [35].

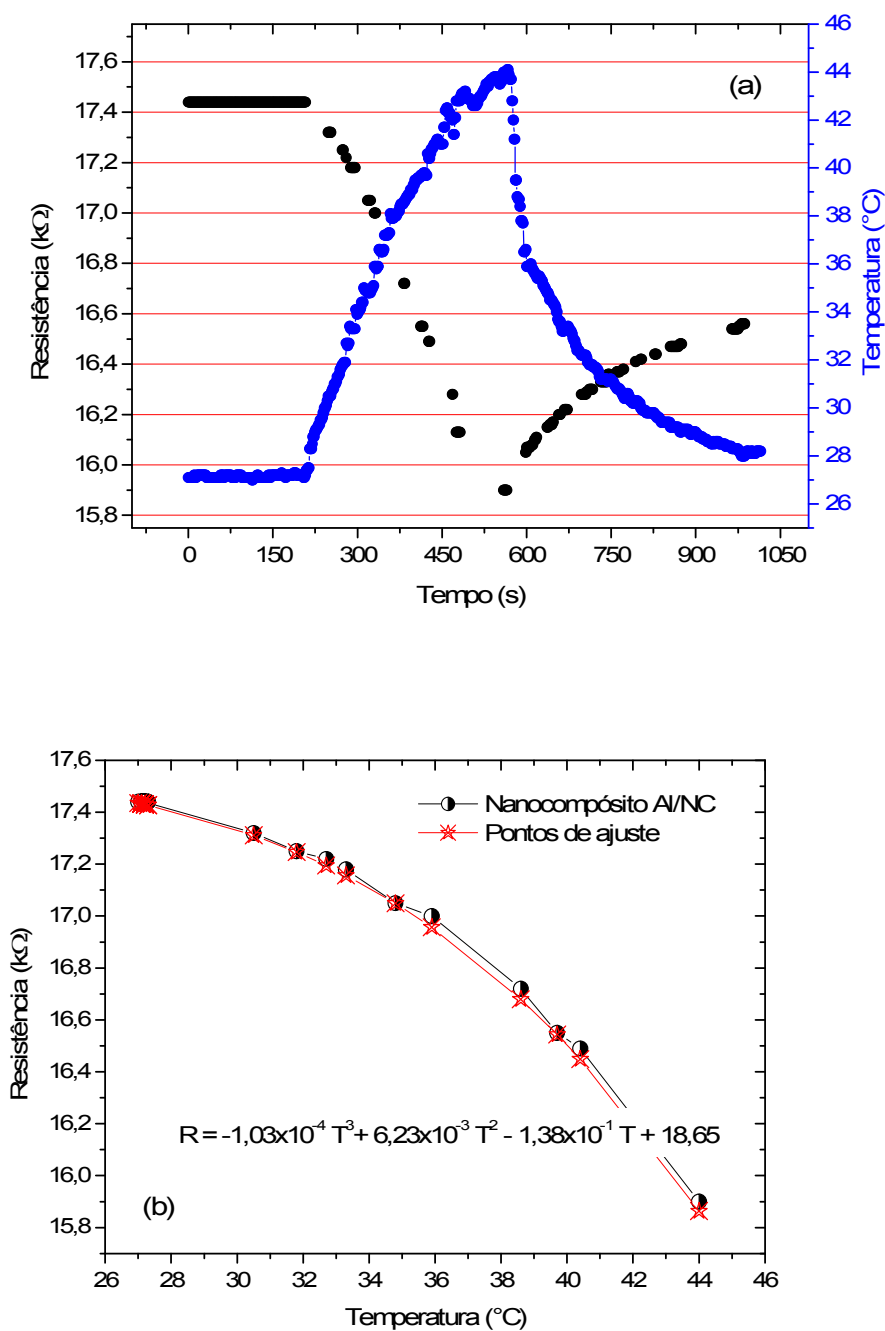


Figura 3.10. (a) Comportamento elétrico sob variação da temperatura e sua (b) equação polinomial de ajuste $R(T)$.

Os comportamentos térmicos do sensor feito de nanocompósito e do termopar universal do tipo K (chromel/alumel) foram comparados a um termômetro de mercúrio à temperatura ambiente de 25 °C, como mostra a Figura 3.11. O termopar do tipo K mostrou um erro relativo $\pm 2,87$ °C, enquanto que o sensor de nanocompósito obteve $\pm 1,04$ °C, ou seja, mais preciso do que o termopar comercial à temperatura ambiente.

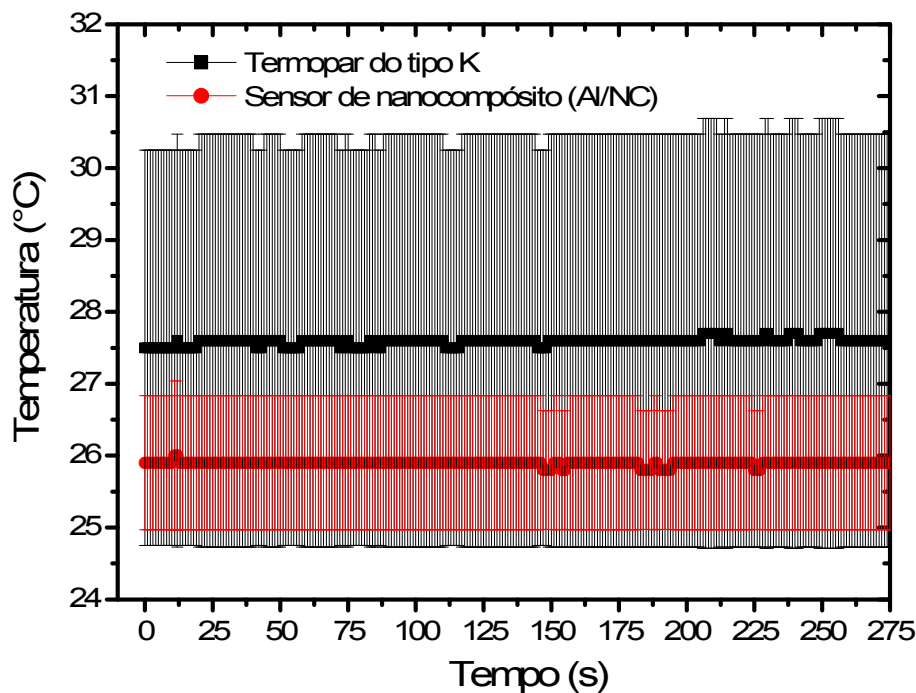
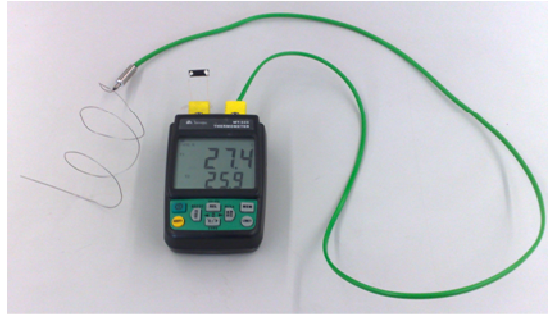


Figura 3.11. Sensor conectado diretamente ao aparelho (acima) e comparado ao termopar do tipo K quanto ao erro relativo da temperatura ambiente (abaixo).

A medição de R x Pressão foi obtida através de massas de prova colocadas sobre a superfície do sensor, ou seja, à medida que foi sendo adicionada massa sobre a superfície, sua resistência elétrica foi reduzindo linearmente (Figura 3.12). Este comportamento foi observado por Gau e colaboradores [38]. Contudo, neste caso, a resistência elétrica aumenta

ao invés de diminuir. Isto ocorre porque ao compactar o nanocompósito de matriz metálica, novos canais de condução são formados aumentando a corrente elétrica, mas em nanocompósitos de matriz polimérica a compactação causa a diminuição da corrente elétrica devido a interrupção das correntes de tunelamento entre os NC [38]. Além disso, a morfologia aglomerada de NCPM no nanocompósito contribui para este comportamento, pois é a mais propícia para absorver energia mecânica, retornar a forma original e restituir a resistência elétrica inicial. Este efeito também foi relatado por Yiu Liu e colaboradores [93] para aglomerados de 10 μm que apresentaram volume de compressão de 90% e restituíram a forma original.

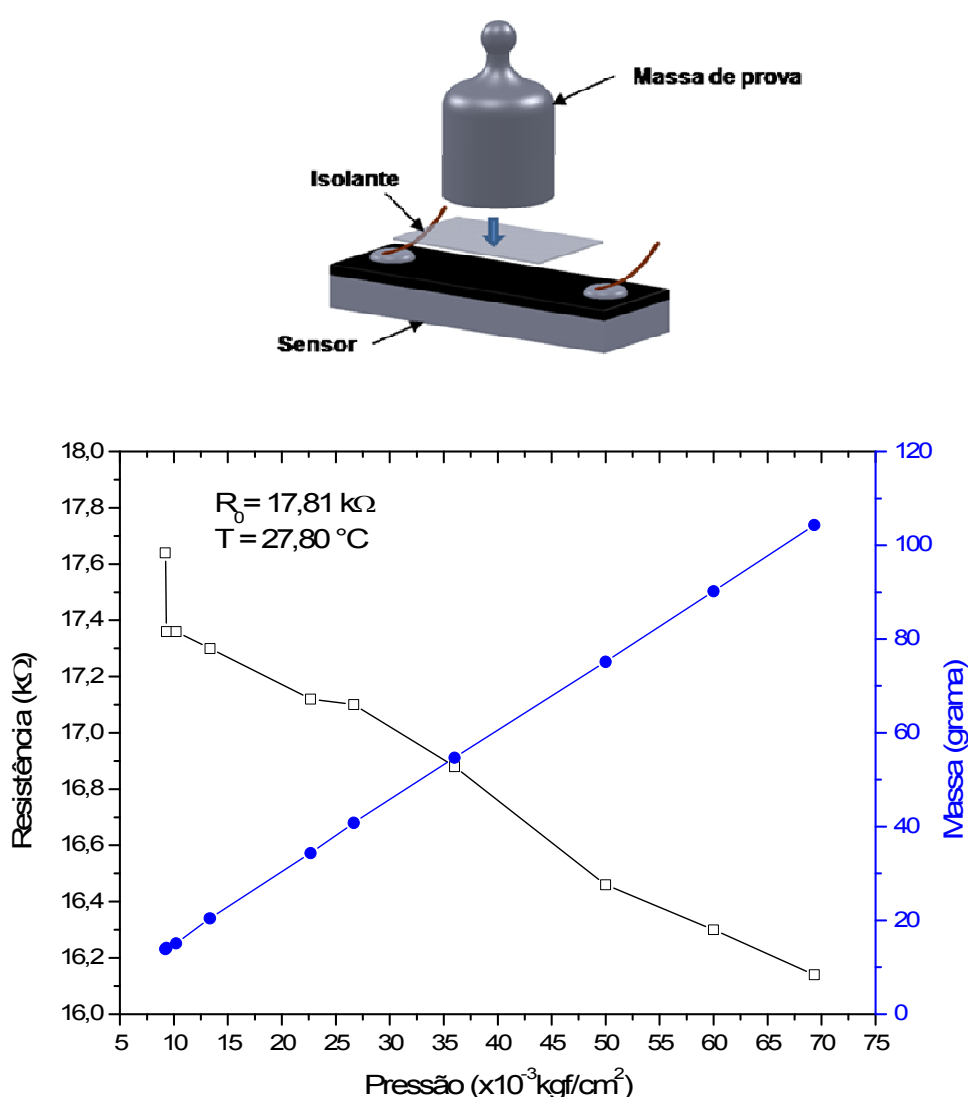


Figura 3.12. Característica piezoresistiva do sensor obtida pelo arranjo experimental similar a uma microbalança (acima), onde se obteve respostas elétricas para diferentes massas de prova de 13 até 105 gramas (abaixo).

3.3. Fotocélulas

Foram obtidos resultados de IPCE%, $I \times V$, densidade de corrente e efetuado os cálculos de fator de preenchimento e eficiência de conversão de potência nas fotocélulas que apresentaram características fotovoltaicas, como mostram os gráficos a seguir:

A Figura 3.13 mostra os resultados de IPCE%, na qual indica que os dispositivos que apresentaram melhor resposta espectral foram aqueles que tinham o corante VM como sensibilizador da camada ativa, inclusive formando heterojunção com C_{60} , ou seja, o arranjo FTO / PEDOT / VM: C_{60} / P3HT / Al, seguido dos dispositivos FTO / PEDOT / VM / P3HT / Al e FTO / PEDOT / BLEND A (3:1) / P3HT / Al. As demais fotocélulas apresentaram eficiência quântica similares.

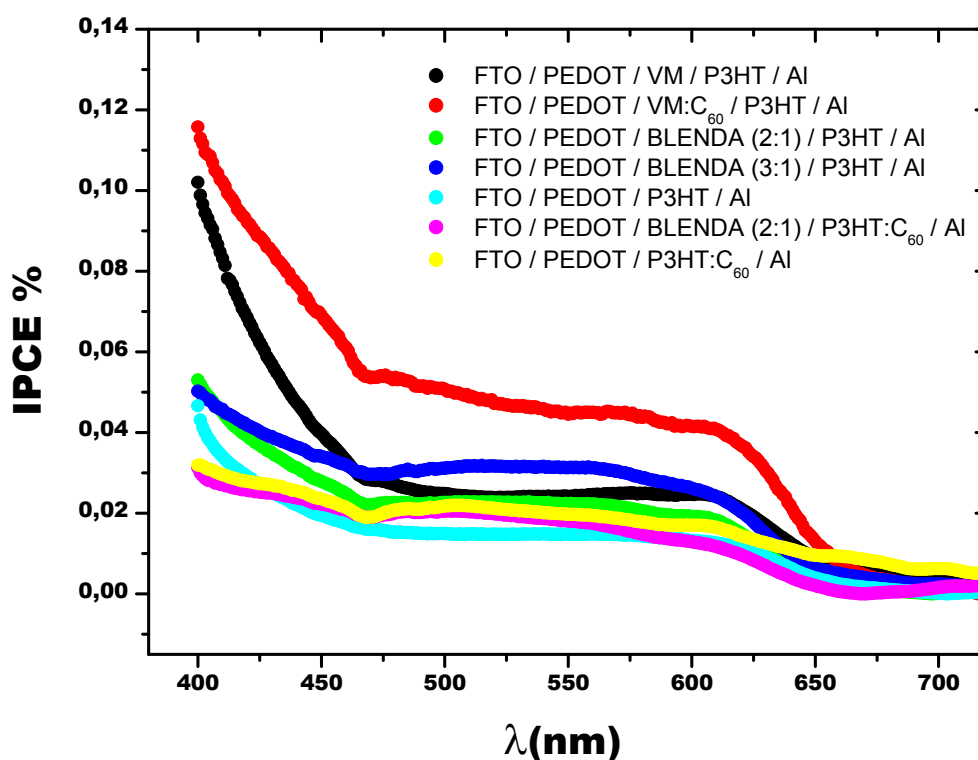


Figura 3.13. Resposta espectral dos dispositivos montados com diferentes materiais.

As curvas características elétricas exibiram todos os parâmetros necessários para a caracterização, com exceção do dispositivo FTO / PEDOT / VM: C_{60} / P3HT / Al que não mostrou o fator de preenchimento, uma hipótese para esse resultado em particular, deve-se

provavelmente, ser atribuído a curto-circuito nas camadas do dispositivo, ou ainda, indica somente a característica fotodetectora da célula. A Figura 3.14 mostra a característica elétrica para esse dispositivo orgânico, resultando em uma densidade de carga elétrica máxima (iluminado) de $91,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

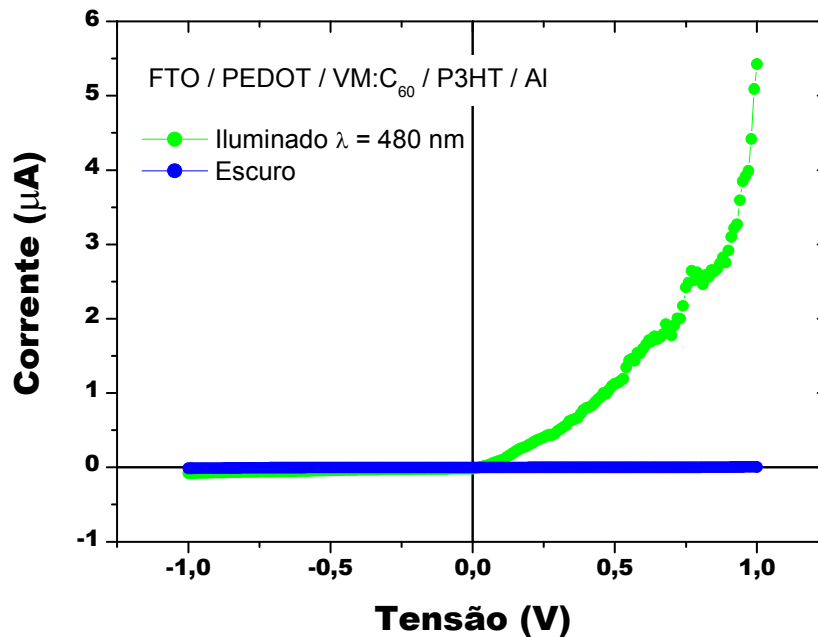


Figura 3.14. Curva I x V para o dispositivo com heterojunção e corante orgânico.

Para as fotocélulas montadas com FTO / PEDOT / P3HT / Al; FTO / PEDOT / VM / P3HT / Al e FTO / PEDOT / BLENDA (2:1) / P3HT / Al foram obtidos resultados de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e corrente de curto-circuito (I_{sc}), que são necessários para se calcular o fator de preenchimento (FF) e a eficiência de conversão de potência (η). Esses parâmetros são suficientes para classificar estas fotocélulas como células fotovoltaicas.

As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram os gráficos de IxV das células no escuro, sob iluminação de $10 \text{ W}/\text{m}^2$ que corresponde a 550 nm (vide Fig. 2.33) e seus respectivos FF, η e densidades de corrente máximas ($J_{m\acute{a}x}$).

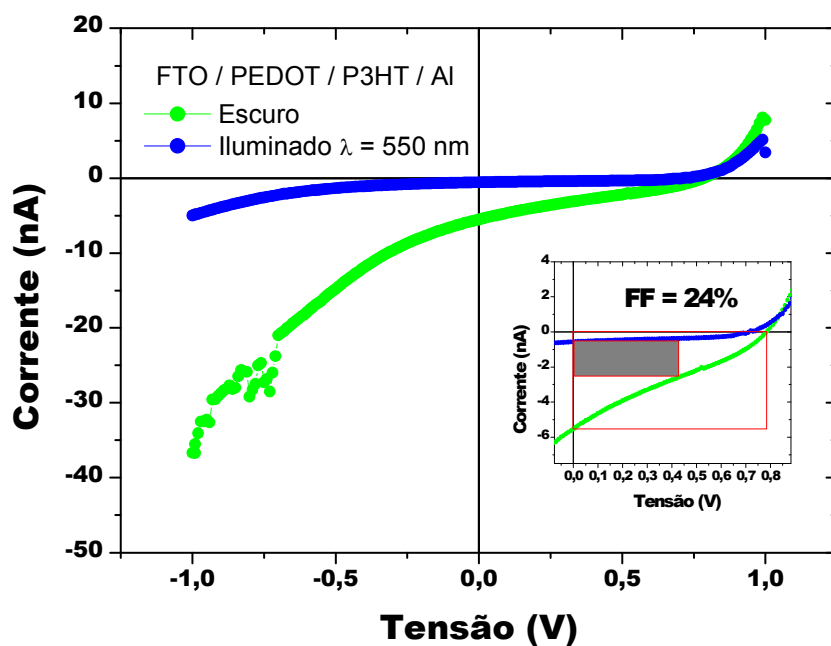


Figura 3.15. Curvas I x V para a célula sem corante VM, $\eta = 1,66\%$ e $J_{\text{máx}}(\text{ilum.}) = 0,33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

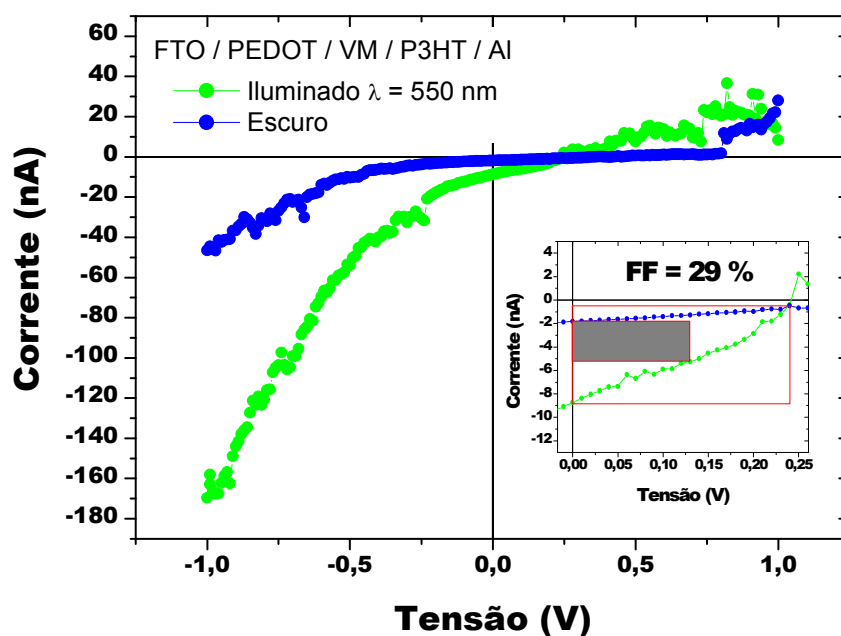


Figura 3.16. Curvas I x V para a célula com corante VM, $\eta = 1,0\%$ e $J_{\text{máx}}(\text{ilum.}) = 2,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

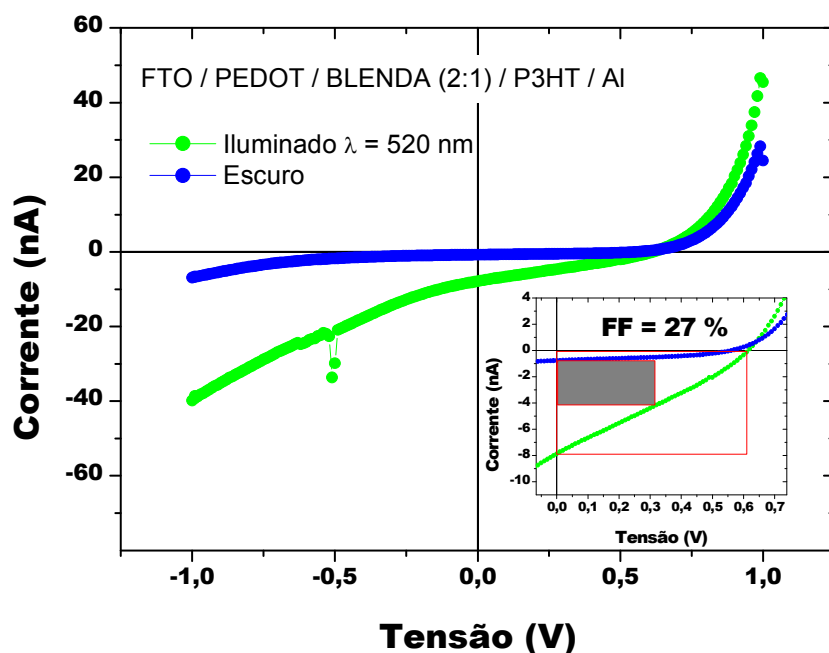


Figura 3.17. Curvas I x V para a célula com blenda (2:1), $\eta = 2,0\%$ e $J_{\text{máx}}(\text{ilum.}) = 0,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A Tabela 3.4 destaca os principais parâmetros das células fotovoltaicas mostradas nos gráficos acima e as compara com a célula dopada com corante VM desenvolvida por Haldar e colaboradores [43]. Esses resultados indicam que o corante VM efetivamente melhorou o desempenho das células, ou seja, o menor valor de FF foi obtido pela célula que não possuía a camada corante de VM. Podem-se observar também os baixos valores nas intensidades de corrente elétrica, quando comparadas a corrente obtida na ref. [43], devido a maiores perdas de carga por recombinação. Essa recombinação é diretamente proporcional a espessura e a área ativa das células, por exemplo, a área ativa das células da ref.[43] foi de $0,04 \text{ cm}^2$ enquanto que a área das células mostradas neste trabalho foi de $0,06 \text{ cm}^2$.

Tabela 3.4: Parâmetros do desempenho das fotocélulas à base de P3HT sem ou com VM.

Fotocélula	V_{oc} (mV)	I_{sc} (nA)	FF	η (%)
FTO/PEDOT/P3HT/Al	800	5,5	0,24	1,66
FTO/PEDOT/VM/P3HT/Al	240	9,0	0,29	1,00
FTO/PEDOT/Blenda (2:1)/P3HT/Al	600	8,0	0,27	2,00
ITO/Blenda:VM/Al [43]	368	410	0,35	1,24

Para a célula fotovoltaica FTO / PEDOT / BLENDA (2:1) / P3HT / Al, foi medido o tempo de resposta em 470 ms, o qual corresponde ao tempo que a célula leva da formação do éxciton na camada ativa à geração de fotocorrente, como mostra a Figura 3.18. Esse tempo ainda é muito elevado quando é comparado a outros fotodetectores orgânicos que apresentam tempos de resposta de 20 à 80 ns [94, 95].

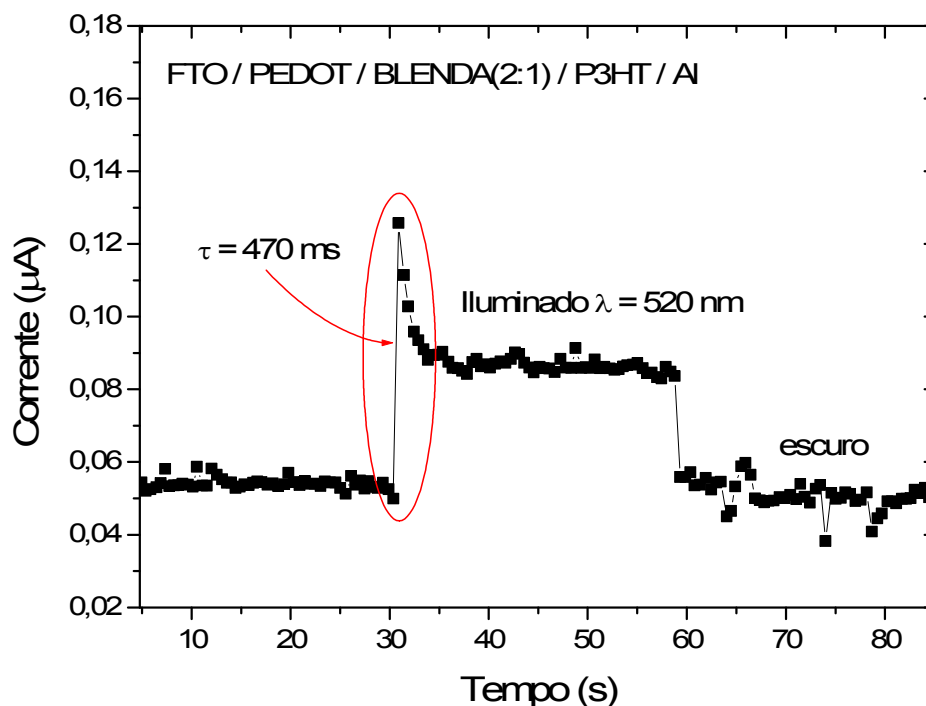


Figura 3.18. O tempo de fotodeteção para o dispositivo com blenda (2:1) iluminado por ~30 s.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A necessidade de estudar e experimentar novos materiais orgânicos se tornou vital para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que agregam valores de inovação tecnológica, tais como: simplificação no processo de manufatura, melhoria de algum parâmetro eletrônico ou ótico em comparação a outros dispositivos e apresentação de novas características aplicáveis na eletrônica que representam algum diferencial do dispositivo, de forma que esse trabalho contribuiu para a área de dispositivos eletrônicos orgânicos no desenvolvimento de memória volátil, sensores de vapor combustível, sensor termopiezoresistivo e fotocélulas.

Os dispositivos foram manufaturados utilizando-se blendas de polímeros, moléculas e nanocompósitos como: PEDOT-PSS; VM; C₆₀ e Al/NC, respectivamente. Logo, podem-se destacar algumas contribuições para a área de dispositivos orgânicos:

- Memória volátil com tempo de retenção do bit de 4,5s superior a alguns similares orgânicos e aos inorgânicos existentes no mercado;
- Potência máxima por célula de memória de 0,37 μ W;
- Sensores de vapor combustível com sensibilidade de 1,15 ao etanol à temperatura ambiente;
- Reduzido tempo de resposta de 0,6s para o sensor de vapor combustível para ~26 ppm de etanol;
- Sensor de nanocompósito baseado em nanotubos de carbono duas vezes mais sensíveis do que um termopar do tipo k à temperatura ambiente quando comparados a um termômetro de mercúrio;
- Estudo das propriedades fotovoltaicas de fotocélulas dopadas pelo corante VM;

Indiretamente, esse trabalho contribuiu também para o desenvolvimento de dois processos de síntese de nanotubos de carbono, que foram necessários para a manufatura do sensor termo-piezo-resistivo e resultaram em pedidos de patentes nacionais e internacionais.

Para trabalhos futuros, pode-se sugerir a continuidade no desenvolvimento destes dispositivos, objetivando melhorar alguns parâmetros como: tempo de resposta da memória volátil, limites de detecção para os sensores de combustível, IPCE%, fotocorrente das fotocélulas e compreensão dos mecanismos de degradação dos dispositivos que irão auxiliar no aumento da vida útil atual de 1000 ciclos de operação para as memórias, ~10 ciclos de operação para os sensores e algumas horas de operação das fotocélulas. Quanto a vida útil dos sensores baseados em nanocompósitos Al/NC destacaram-se por não apresentarem degradação após 24h de operação ininterrupta e espera-se obter após a continuidade das pesquisas desse sensor, protótipos de “cabeça de série” para a aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

- [1] Moore, G.E., “Cramming more components onto integrated circuits”, *Electronics*, 38, 8 (1965).
- [2] Carroll, R.L.; Gorman, C., “The genesis of molecular electronics”, *Angew. Chem. Int., Ed.* 41, 4378 (2002).
- [3] Tsutsui, T.; Fujita, K., “The shift from hard to soft electronics”, *Adv. Mater.*, 14, 949 (2002).
- [4] Chiang, C.K.; Fincher, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, A.J., “Electrical conductivity in doped polyacetylene”, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
- [5] Nalwa, H.S., “Handbook of organic conductive molecules and polymers”, *John Wiley & Sons*, Chichester, (1997).
- [6] Greenham, N.C.; Friend, R.H., “Semiconductor device physics of conjugated polymers”, *Sol. Stat. Phys.*, 49, 1 (1995).
- [7] <http://www.orgworld.de>, acessado em 25 de fevereiro de 2008.
- [8] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, 56 (1991).
- [9] Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., “Physical properties of carbon nanotubes”, *Imperial College Press*, London (1998).
- [10] Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., “Carbon nanotubes,” *Springer-Verlag*, Berlin (2008).
- [11] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Sousa Filho, A.G.; Saito, R., “Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes”, *Carbon* 40, 2043 (2002).
- [12] Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S., “Electronic structure of chiral graphene tubules”, *Appl. Phys. Lett.* 60(18), 2204 (1992).
- [13] Ebbesen, T.W.; Lezec, H.J.; Hiura, H.; Bennett, J.W.; Ghaemi, H.F.; Thio, T., “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, *Nature* 382(6586), 54 (1996).

- [14] Carroll, D.L.; Redlich, P.; Ajayan, P.M.; Charlier, J.C.; Blase, X.; De Vita, A.; Car, R., "Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips", *Phys. Rev. Lett.* 78(14), 2811 (1997).
- [15] Souza, A.S.; Gester, R.M.; Reis, M.A.L.; Souza, F.M.; Del Nero, J., "Design of a molecular pi-bridge field effect transistor (MBFET)", *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 5, 2243 (2008).
- [16] Horowitz, G., "Field-effect transistors based on short organic molecules", *J. Mater. Chem.*, 9, 2021 (1999).
- [17] Katz, H.E.; Bao, Z.; Gilat, S.L., "Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductors", *Acc. Chem. Res.*, 34, 359 (2001).
- [18] Hoppe, H.; Sariciftci, N.S., "Organic solar cells: An overview", *J. Mater. Res.*, 19, 1924 (2004).
- [19] Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S.R., "Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells", *J. Appl. Phys.*, 93, 3693 (2003).
- [20] Götzberger, A.; Hebling, C.; Schock, H.-W., "Photovoltaic materials, history, status and outlook", *Materials Science and Engineering R*, 40, 1 (2003).
- [21] Burroughes, J.H.; Jones, C.A.; Friend, R.H., "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors", *Nature*, 335, 8, 137 (1988).
- [22] Li, C.; Zhang, D.; Liu, X.; Han, S.; Tang, T.; Zhou, C.; Fan, W.; Koehne, J.; Han, J.; Meyyappan, M.; Rawlett, A.M.; Price, D.W.; Tour, J.M., "Fabrication approach for molecular memory arrays", *Appl. Phys. Lett.*, 82, 645 (2003).
- [23] Reed, M.A.; Chen, J.; Rawlett, A.M.; Price, D.W.; Tour, J.M., "Molecular random access memory cell", *Appl. Phys. Lett.*, 78, 03735 (2001).
- [24] Bhushan, B., "Springer Handbook of Nanotechnology," 2nd edition, *Springer*, Berlin (2005).
- [25] Kalantar-zadeh, K.; Fry, B., *Nanotechnology-Enabled Sensors*, *Springer*, New York (2008).
- [26] Cava, C.E.; Possagno, R.; Schnitzler, M.C.; Roman, P.C.; Oliveira, M.M.; Lepiensky, C.M.; Zarbin, A.J.G.; Roman, L.S., "Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices", *Chem. Phys. Lett.*, 444, 304 (2007).

- [27] Li, C.; Fan, W.; Lei, B.; Zhang, D.; Han, S.; Tang, T.; Liu, X.; Liu, Z.; Asano, S.; Meyyappan, M.; Han, J.; Zhou, C., "Multilevel memory based on molecular devices", *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1949 (2004).
- [28] Greenham, N.C.; Friend, R.H., "Semiconductor device physics of conjugated polymers", *Sol. Stat. Phys.*, 49, 1 (1995).
- [29] Bai, H.; Shi, G., "Gas sensors based on conducting polymers", *Sensors*, 7, 267 (2007).
- [30] Krivan, E.; Visy, C.; Dobay, R.; Harsanyi, G.; Berkesi, O., "Irregular response of the polypyrrole films to H₂S", *Electroanalysis*, 12, 1195 (2000).
- [31] Geng, L.; Wang, S.R.; Zhao, Y.Q.; Li, P.; Zhang, S.M.; Huang, W.P.; Wu, S.H., "Study of the primary sensitivity of polypyrrole/r-Fe₂O₃ to toxic gases", *Mater. Chem. Phys.*, 99, 15-19 (2006).
- [32] Nilsson, D.; Kugler, T.; Svensson, P-O.; Berggren, M., "An all-organic sensor-transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper", *Sensors and Actuators B*, 86, 193-197 (2002).
- [33] Mabrook, M.F.; Pearson, C.; Petty, M.C., "An inkjet-printed chemical fuse", *Appl. Phys. Lett.*, 86, 013507 (2005).
- [34] Penza, M.; Cassano, G.; Rossi, R.; Rizzo, A.; Signore, M.A.; Alvisi, M., "Effect of growth catalysts on gas sensitivity in carbon nanotube film based chemiresistive sensors", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 103101 (2007).
- [35] Wang, D.; Song, P.; Liu, C.; Wu, W.; Fan, S., "Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes", *Nanotech.*, 19, 075609 (2008).
- [36] Berber, S.; Kwon, Y.K.; Tomanek, D., "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 84, 4613 (2000).
- [37] Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P. L., "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 87, 215502 (2001).
- [38] Gau, C.; Ko, H.S.; Chen, H.T., "Piezoresistive Characteristics of MWNTs Nanocomposites and Fabrication as Polymer Pressure Sensor". *Nanotech.*, 20, 185503 (2009).
- [39] Moser, J.E.; Bonnôte, P.; Grätzel, M., "Molecular photovoltaics", *Coord. Chem. Rev.*, 171, 245 (1998).
- [40] O'Regan, B.; Grätzel, M., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 335, 737 (1991).

- [41] Madelung, O., "Introduction to Solid-State Theory", *Springer-Verlag*, New York (1978).
- [42] Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F., "Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene", *Thin Solid Films* 139, 221 (1986).
- [43] Haldar, A.; Maity, S.; Manik, N.B., "Electrical and photovoltaic characterizations of methyl red dye doped solid-state photoelectrochemical cell" *Ionics*, 15, 79 (2009).
- [44] Thomas, K.R.J.; Lin, J.T.; Hsu, Y.C.; Ho, K.C., "Organic dyes containing thienylfluorene conjugation for solar cells", *Chem. Commun.*, 32, 4098 (2005).
- [45] Doane, J.W.; Vaz, N.A.; Wu, B.W.; Zumer, S., "Field controlled light scattering from nematic microdroplets", *Appl. Phys. Lett.*, 48, 269 (1986).
- [46] Draic, P.S., "Polymer dispersed nematic liquid crystals for large area displays and light valve", *J. Appl. Phys.*, 60, 2142 (1986).
- [47] Palto, S.P.; Blinov, L.M.; Yudin, S.G.; Grewer, G.; Schönhoff, M.; Lösche, M., "Photoinduced optical anisotropy in organic molecular films controlled by an electric field", *Chem. Phys. Lett.*, 202, 308 (1993).
- [48] Kreuzer, M.; Benkler, E., "Molecular reorientation by photoinduced modulation of rotational mobility", *Phys. Rev. E*, 68, 011701 (2003).
- [49] Ouyang, J.; Chu, C.W.; Chen, F.J.; Xu, Q.; Yang, Y., "High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices", *Adv. Funct. Mater.*, 15, 203 (2005).
- [50] Ouyang, J.; Chu, C.W.; Chen, F.J.; Xu, Q.; Yang, Y.; Shinar, J., "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film through solvent treatment", *Polymer*, 45, 8443 (2004).
- [51] Aleshin, A.N.; Williams, S.R.; Heeger, A.J., "Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)", *Synth. Metals*. 94, 173 (1998).
- [52] Zuppiroli, L.; Bussac, M.N.; Paschen, S.; Chauvet, O.; Forro, L., "Hopping in disordered conducting polymers", *Phys Rev B*, 50, 5196 (1994).
- [53] Obrzut, J.; Page, K. A., "Electrical conductivity and relaxation in poly(3-hexylthiophene)", *Phys Rev B*, 80, 195211 (2009).
- [54] Obrzut, J.; Kano, K., "Impedance and non-linear dielectric testing at high AC voltages using waveforms", *IEEE Trans. Instr. Meas.*, 54, 1570 (2005).

- [55] Simmons, J.G., “Poole-Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems”, *Phys Rev.*, 155, 657 (1967).
- [56] Campos, M.; Cavalcante, E.M.; Kalinowski, J., “Poole-Frenkel effect in amorphous poly(*p*-phenylene sulfide)”, *J. Polym. Sci. B*, 34, 623 (1996).
- [57] Kroto, H.W.; Heath, J.R., O’Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., “C₆₀: Buckminsterfullerene”, *Nature*, 318, 162 (1985).
- [58] Gebeyehu, D.; Brabec, C.J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J.C.; Badt, D.; Schindler, H.; Saricifci, N.S., “The interplay of efficiency and morphology in photovoltaic devices based on interpenetrating networks of conjugated polymers with fullerenes”, *Synthetic Metals*, 118, 1 (2001).
- [59] Saricifci, N.S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V.I.; Heeger, A. J., Stucky, G.; Wudl, F., “Semiconducting polymer - Buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, Photodiodes and Photovoltaic Cells”, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 585 (1993).
- [60] Riedel, I.; Martin, N.; Giacalone, F.; Segura, J.L.; Chirvase, D.; Parisi, J.; Dyakonov, V., “Polymer solar cells with novel fullerene-based acceptor”, *Thin Solid Films*, 43, 451 (2004).
- [61] Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P.C., “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, *Academic Press*, NY (1995).
- [62] Tanigaki, K.; Zhou, O., “Conductivity and Superconductivity in C₆₀ Fullerides”, *J. Phys.*, 6(12), 2159 (1996).
- [63] Reis, M.A.L.; Del Nero, J., “Reactor and method for obtaining carbon material by short circuit electric current”, *World Intellectual Property Organization – WIPO*, WO 2008/074114 (2008).
- [64] Reis, M.A.L.; Del Nero, J., “Processo de síntese do nanocompósito de alumínio e nanotubos de carbono, nanocompósitos assim obtidos e seu uso como sensor termo-piezoresistivo”, *Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI*, Protocolo: 0106/10 INPI-PA (2010).
- [65] Park, S.; Lee, C.; Min, K.; Lee, N., “Structural and conformational Studies of ortho-, meta-, and para-Methyl Red upon proton gain and Loss”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26, 1170 (2005).
- [66] Bandyopadhyay, A.; Pal, A.J., “Large conductance switching and memory effects in organic molecules for data-storage applications”, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1215 (2003).

- [67] Kiliçoğlu, T.; Aydın, M.E.; Ocak, Y.S., “The determination of the interface state density distribution of the Al/methyl red/p-Si Schottky barrier diode by using a capacitance method”, *Physica B*, 388, 244 (2007).
- [68] Park, S.; Lee, C.; Min, K.; Lee, N., “Structural and conformational studies of *ortho*-, *meta*-, and *para*-Methyl Red upon Proton Gain and Loss”, *Chem. Soc.*, 26, 1170 (2005).
- [69] Masoud, M.S.; Hammud, H.H., “Electronic spectral parameters of the Azo Indicators: methyl red, methyl orange, PAN, and fast black K-salt”, *Spectrosc. Acta Part. A.*, 57, 977 (2001).
- [70] Reis, M.A.L.; Del Nero, J., “Elemento sensor orgânico nano e micro-estruturado para detecção de vapor combustível”, *Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI*, PI0817953-0 (2010).
- [71] <http://www.inmetro.gov.br>, acessado em 16 de novembro de 2010.
- [72] Sander, R., “Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry”, 3 (1999); www.henrys-law.org.
- [73] Achmann, S.; Hämmerle, M.; Moos, R., “Amperometric enzyme-based gas sensor for formaldehyde: impact of possible interferences”, *Sensors*, 8, 1351 (2008).
- [74] Snider, J.R.; Dawson, G.A., “Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data”, *J. Geophys. Res.*, 90D, 3797 (1985).
- [75] Cho, J.H.; Yu, J.B.; Kim, J.S.; Sohn, S.O.; Lee, D.D.; Huh, J.S., “Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition”, *Sens. Actuators B*, 108, 389 (2005).
- [76] Bissell, R.A.; Persaud, K.C.; Travers, P., “The influence of non-specific molecular partitioning of analytes on the electrical responses of conducting organic polymer gas sensors”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 3482 (2002).
- [77] Ruangchuay, L.; Sirivat, A.; Schwank, J., “Polypyrrole/poly (methyl-methacrylate) blend as selective sensor for acetone in lacquer”, *Talanta*, 60, 25 (2003).
- [78] Athawale, A.A.; Kulkarni, M.V., “Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols”, *Sens. Actuators B*, 67, 173 (2000).
- [79] Atkins, P.W., “Physical Chemistry”, *Oxford University Press*, 7th Ed., Oxford (2000).

- [80] Tredgold, R.H., "Order in thin organic films", *Cambridge University Press*, Cambridge (1994).
- [81] Zhang, H-F.; Dohnalkova, A.C.; Wang, C.M.; Young, J.S.; Buck, E.C.; Wang, L-S., "Lithium-assisted self-assembly of aluminum carbide nanowires and nanoribbons", *Nano Lett.*, 2(2), 105 (2002).
- [82] <http://www.baytubes.com>, acessado em 19 de novembro de 2010.
- [83] Liu, B.C.; Gao, L.Z.; Liang, Q.; Tang, S.H.; Qu, M.Z.; Yu, Z.L., "A study on carbon nanotubes prepared from catalytic decomposition of C₂H₂ or CH₄ over the pre-reduced LaCoO₃ perovskite precursor", *Catalysis Lett.*, 71(3-4), 225 (2001).
- [84] Huang, W.; Wang, Y.; Luo, G.; Wei, F., "99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing", *Carbon*, 41, 2585 (2003).
- [85] Yeoh, W-M.; Lee, K-Y.; Chai, S-P.; Lee, K-T.; Mohamed, A.R., "Synthesis of high purity multi-walled carbon nanotubes over Co-Mo/MgO catalyst by the catalytic chemical vapor deposition of methane", *New Carbon Mat.*, 24(2), 119 (2009).
- [86] Costa, S.C.S.; Gester, R.M.; Guimarães, J.R.; Amazonas, J.G.; Del Nero, J.; Silva, S.B.C.; Galembeck, A., "The entrapment of organic dyes into sol-gel matrix: Experimental results and modeling for photonic applications", *Opt. Mat.*, 30, 1432 (2008).
- [87] Graves-Abe, T.; Sturm, J.C., "Programmable organic thin-film devices with extremely high current densities", *Appl. Phys. Lett.*, 87, 133502 (2005).
- [88] Lin, J.; Ma, D., "Origin of negative differential resistance and memory characteristics in organic devices based on tris(8-hydroxyquinoline) aluminum", *J. Appl. Phys.*, 103, 124505 (2008).
- [89] Chen, L.; Hu, Z.P.; Zhao, A.D.; Wang, B.; Luo, Y.; Yang, J.L.; Hou, J. G., "Mechanism for negative differential resistance in molecular electronic devices: Local orbital symmetry matching", *Phys. Rev. Lett.*, 99, 146803 (2007).
- [90] Hamamoto, T.; Sugiura, S.; Sawada, S., "On the retention time distribution of Dynamic Random Access Memory (DRAM)", *IEEE Trans. Electron Dev.*, 45(6), 1300 (1998).

- [91] Jin, S.; Lee, M.J.; Yi, J.H.; Choi, J.H.; Kang, D.G.; Chung, I.Y., “A new direct evaluation method to obtain the data retention time distribution of DRAM”, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 53, 2344 (2006).
- [92] Chou, S.M.; Teoh, L.G.; Lai, W.H.; Su, Y.H.; Hon, M.H., “ZnO:Al Thin film gas sensor for detection of ethanol vapor”. *Sensors*, 6, 1420 (2006).
- [93] Liu, Y.; Qian, W.; Zhang, Q.; Cao, A.; Li, Z.; Zhou, W.; Ma, Y.; Wei, F. “Hierarchical agglomerates of carbon nanotubes as high-pressure cushions”. *Nano Lett.*, 8, 1323 (2008).
- [94] Xu, X.; Davanco, M.; Qi, X.; Forrest, S.R. “Direct transfer patterning on three dimensionally deformed surfaces at micrometer resolutions and its application to hemispherical focal plane detector arrays”. *Org. Electron.*, 9, 1122 (2008).
- [95] Wang, J.B.; Li, W.L.; Chu, B.; Lee, C.S.; Zhang, G.; Wu, S.H.; Yan, F. “High speed responsive near infrared photodetector focusing on 808 nm radiation using hexadecafluoro-copper-phthalocyanine as the acceptor”. *Org. Electron.*, 12(1), 34 (2011).

APÊNDICE A:

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA TESE

- **Qualis A1 – Engenharias IV.** dos Reis, M.A.L.; Thomazi, F.; Del Nero, J.; Roman, L.S. Development of a Chemiresistor Sensor Based on Polymers-Dye Blend for Detection of Ethanol Vapor. *Sensors* **2010**, 10, 2812-2820.

- **Qualis A1 – Engenharias IV.** Reis, M.A.L.; Ribeiro, T.C.S; Cava, C.E.; Roman, L.S.; Del Nero, J. Theoretical and experimental into environment dependence and electric properties for volatile memory based on methyl-red dye thin film. *Solid-State Electronics* **2010**, 54, 1697-1700.

- Reis, M. A. L.; Del Nero, J. “Reactor and method for obtaining carbon material by short circuit electric current”, *World Intellectual Property Organization – WIPO*, **WO 2008/074114** (2008).

Sensors **2010**, *10*, 2812-2820; doi:10.3390/s100402812

OPEN ACCESS

sensors

ISSN 1424-8220

www.mdpi.com/journal/sensors

Article

Development of a Chemiresistor Sensor Based on Polymers-Dye Blend for Detection of Ethanol Vapor

Marcos A. L. dos Reis ¹, Fabiano Thomazi ², Jordan Del Nero ^{3,*} and Lucimara S. Roman ^{2,*}

¹ Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, 66075-900, Belém-PA, Brazil; E-Mail: marcosallan@ufpa.br

² Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81531-990, Curitiba-PR, Brazil; E-Mail: fabiano@fisica.ufpr.br

³ Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém-PA, Brazil

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mails: Jordan@ufpa.br (J.D.N.); lsroman@fisica.ufpr.br (L.S.R.); Tel.: +55-91-3201-7423; Fax: +55-91-3201-7603.

Received: 15 January 2010; in revised form: 3 February 2010 / Accepted: 1 March 2010 /

Published: 29 March 2010

Abstract: The conductive blend of the poly (3,4-ethylene dioxythiophene) and polystyrene sulfonated acid (PEDOT-PSS) polymers were doped with Methyl Red (MR) dye in the acid form and were used as the basis for a chemiresistor sensor for detection of ethanol vapor. This Au | Polymers-dye blend | Au device was manufactured by chemical vapor deposition and spin-coating, the first for deposition of the metal electrodes onto a glass substrate, and the second for preparation of the organic thin film forming ~1.0 mm² of active area. The results obtained are the following: (i) electrical resistance dependence with atmospheres containing ethanol vapor carried by nitrogen gas and humidity; (ii) sensitivity at 1.15 for limit detection of 26.25 ppm analyte and an operating temperature of 25 °C; and (iii) the sensing process is quickly reversible and shows very a low power consumption of 20 μW. The thin film morphology of ~200 nm thickness was analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM), where it was observed to have a peculiarly granulometric surface favorable to adsorption. This work indicates that PEDOT-PSS doped with MR dye to compose blend film shows good performance like resistive sensor.

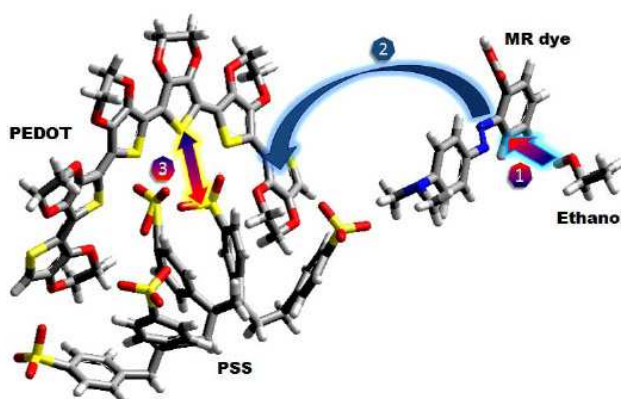
Keywords: chemiresistor sensor; PEDOT-PSS; MR dye; ethanol vapor

1. Introduction

Chemiresistor sensor is the most common type of configuration of the gas sensor array, because it can be manufactured easily and with low-cost, as well as having many applications [1-6]. This type of sensor is simple, but efficient, and can be made of blend films like an active layer, such as Polypyrrole doped with dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) and ammonium persulfate (APS) and an inkjet-printed PEDOT-PSS layers [7,8], changing electric resistance in the presence of alcohol vapors (propanol, methanol and ethanol). The small alcohol molecule such as ethanol interacts more powerfully in polymeric matrixes than the alcohols with a higher molecular weight, and their high dielectric constant interacts with the nitrogen atoms, decreasing the electric resistance [9]. Moreover, conducting polymers doped with a second component are commonly used compared with functionalized molecular structure of polymers in chemiresistors, the advantage is shun chemical syntheses and improved sensitivity of the sensors. For example, recently Saloducho *et al.* [10] reported a nanostructured gas sensor with improved sensitivity without the need for polymeric modification.

Here, PEDOT-PSS was used as a polymeric matrix with the second component MR dye, an azo compound molecule usually used as an acidic/basic indicator and changing color depending on pH environment. This acid molecule has a diimide functional group ($N=N$), where the charge recombination occurs [11]. Figure 1 shows that when the ethanol molecule is physisorbed by dipole-dipole interactions on the MR dye molecule, it is admixed into the polymer blend to improve ion diffusion between polymeric interchannels.

Figure 1. Basic scheme of the chemical reactions, where the analyte is adsorbed by the MR sensitizer (1); The MR improves the interaction between analyte and polymer blends, increasing ionic diffusion; (2); This reduces the Coulomb interaction and enhance the conductivity; (3); The red, yellow, gray, blue and white colors are oxygen, sulfur, carbon and hydrogen atoms, respectively.



In the work reported by Mabrook *et al.* [8], PEDOT-PSS was used without a second component resulting in nonreversible electric currents with a smaller response, *i.e.*, current at 10^{-9} A, to thin organic films. However, a reversible response to sensors with thick films was observed. In both cases, methanol and ethanol vapors were used, but the results are not related to ethanol because poor responses were obtained.

Sensors **2010**, *10*

2814

2. Experimental Section

2.1. Materials

The commercial poly(3,4-ethylene dioxythiophene) doped with polystyrene sulfonated acid (PEDOT-PSS) polymers were obtained in aqueous solution from Bayer Corporation; 2-(4-Dimethylaminophenylazo)benzoic acid, 4-Dimethylaminoazobenzene-2'-carboxylic acid, Acid Red (Methyl Red dye) and Ethanol Alcohol (99.8%) were purchased from Sigma-Aldrich and Vetec, respectively. For gas sensing, nitrogen was used (inert carrier) and ambient air under relative humidity (RH) at 46 % to simulate environment conditions.

2.2. Manufacturing gas sensor element

The sensor element was prepared by thermal evaporation and spin-coating. Gold thin film (60 nm) was coated on the glass substrate by thermal evaporation forming electrodes. After that, spin-coating was used to deposit a solution of PEDOT-PSS with MR dye (50%) and gap electrodes of 450 μm at 1,000 rpm forming a organic active area of $\sim 1.0 \text{ mm}^2$ with $\sim 200 \text{ nm}$ of thickness to sensing gas. The morphology, as well as thickness was characterized by AFM (SPM-9500 J3, Shimadzu) operating in dynamic mode.

2.3. Electrical measurements and gas sensing experiments

The electrical measurements (current-voltage and current-time) of Au | Polymers-dye blend | Au were measured using KEITHLEY 6487 in DC voltage supply. The $I(V)$ characteristics were obtained under variable temperature in a controlled chamber with 20 mV scanning, but the responses as a function of time was performed in real ambient conditions with nitrogen or/and ethanol flow on the sensor. Moreover, the electric resistance of the sensor element was calculated by Ohm's Law, resulting in a very low power consumption of 20 μW when operating in air [12].

In general, gas sensing experiments were performed in nitrogen the as gas carrier without or with ethanol vapor *i.e.*, without ethanol to measure the influence of the RH on the sensitivity and with ethanol to obtain responses at analyte. The limit detection of 26.25 ppm of the nitrogen/ethanol mixture can be determined from measured gas-phase concentrations using Henry's Law [13]. In this case, 5.0 mL of ethanol was used with concentration a in aqueous phase at 5.0 mM and Henry's Law constant for standard conditions of $1.9 \times 10^2 \text{ atm/M}$, so their evaporation is carried by nitrogen until the surface of the sensor element.

3. Results and Discussion

In general, chemiresistors are known by ohmic current-voltage characteristics, $I(V)$, where the charge transport in the case is explained by space charge-limited current (SCLC). In this model, at low applied voltages the charge is injected through the isolated barriers and disordered conducting polymers without disturbing the equilibrium charge carrier concentration (n_0).

The ohmic transport is described by

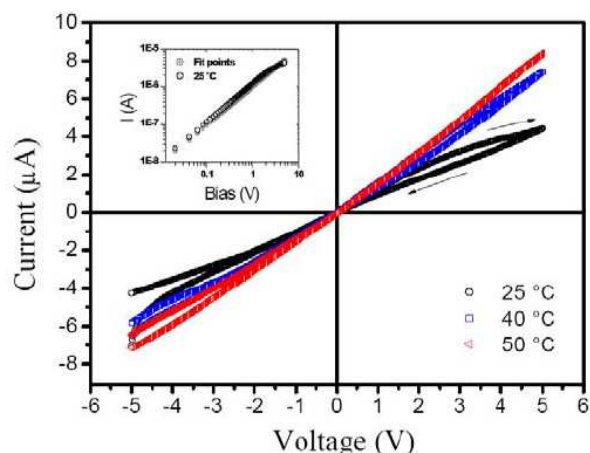
$$J = e \mu n_0 \frac{V}{d} \quad (1)$$

where J is the current density, e is the elementary charge, μ is the charge carrier mobility, V is the voltage applied and d is polymer film thickness. However, when a high voltage is applied on the electrodes, the current density is proportional at V^2 and expressed by

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

where ε is the permittivity of the polymeric blend. In this case, the charge transport depends on temperature, *i.e.*, phonon-assisted tunneling. Figure 2 shows $I(V)$ ohmic curves under increasing temperature, so the charge carrier reaches conductivity intermediate levels assisted by phonons and improving the current.

Figure 2. Current-voltage characteristics of a Au | Polymers-dye blend | Au sensor under variable temperature. The measurements were from -5.0 VDC until 5.0 VDC and back at 20 mV of scanning (see arrows). The inset corresponds to log-log curves of the Ohmic equation fitting $I(V)$ characteristics at room temperature.



3.1. AFM analysis of Polymers-dye Blend Films

The morphology was investigated by atomic force microscopy (AFM) of films deposited on glass substrates by spin-coating at 1,000 or 2,000 rpm. After evaporation of the solvent, a thin film shows a granular morphology, with a typical grain size of about 10–80.49 nm at 1,000 rpm. Figure 3a,b shows pictures of topographies - for which the surface area can be observed to decrease with the increasing rotation. The AFM images of the as-deposited films reveal a change on the surface; Figure 3(a) shows topography for Polymers-dye blend deposited at 2,000 rpm with a grain size of 26.50 nm and a surface area of $\sim 100.55 \mu\text{m}^2$, in comparison with Figure 3(b) with a $\sim 112.57 \mu\text{m}^2$ surface area when deposited at 1,000 rpm, though both samples were prepared using equal conditions. The higher surface area for

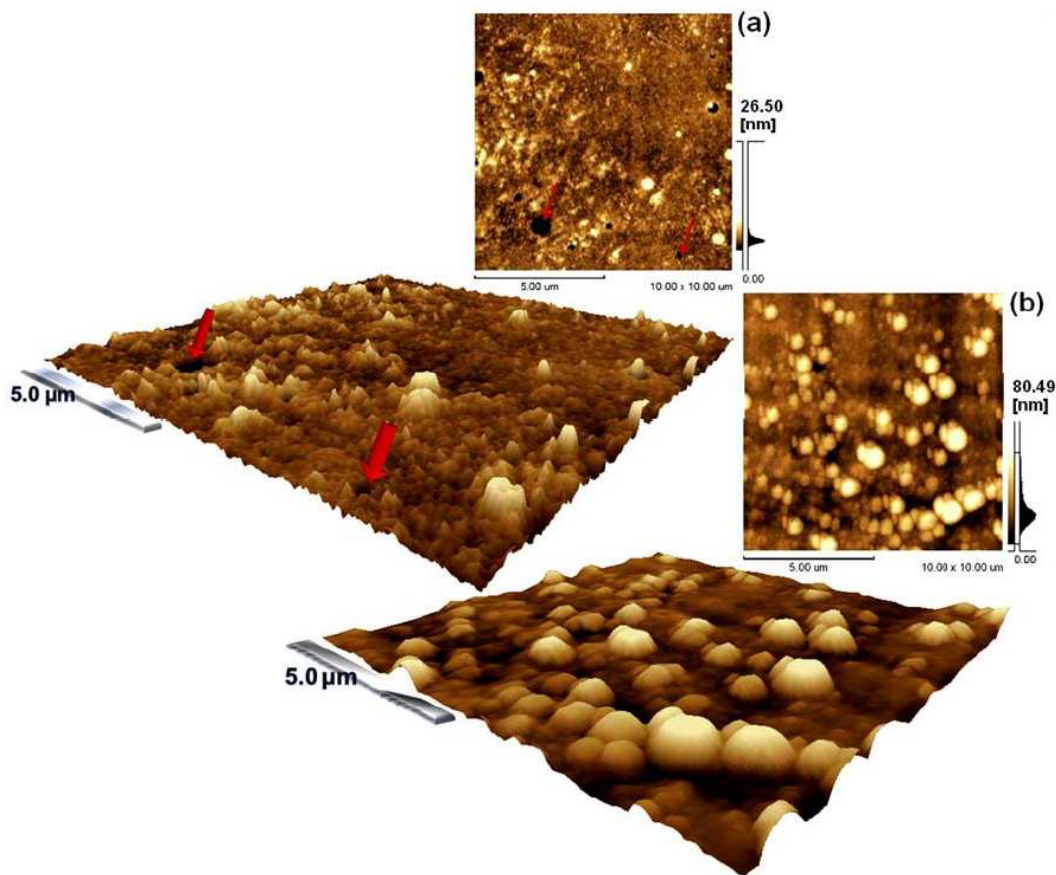
Sensors **2010**, *10*

2816

chemiresistors is very important to improve the adsorption of analyte enhancing gas sensitivity [14]. In this case, the better sensors manufactured were deposited at 1,000 rpm and obtained ~200 nm of thickness. Moreover, thin films prepared above this rotation show increased surface defects and small, non-reproducible electric responses.

In addition to nanostructured surfaces *i.e.*, relative to modification of nano-sized grains on thin films, the increase of the surface area by inclusion of nanostructures is a good method. Recently, Vander Wal *et al.* [15] have shown good responses with a nanostructured surface sensor: in this work, nano-sized grains were obtained on the surface by rotation controlled.

Figure 3. AFM micrographs of PEDOT-PSS doped with MR and deposited at (a) 2,000 rpm or (b) 1,000 rpm. Red arrows indicate defects on the thin film surface in (a). All images are 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ of size area.

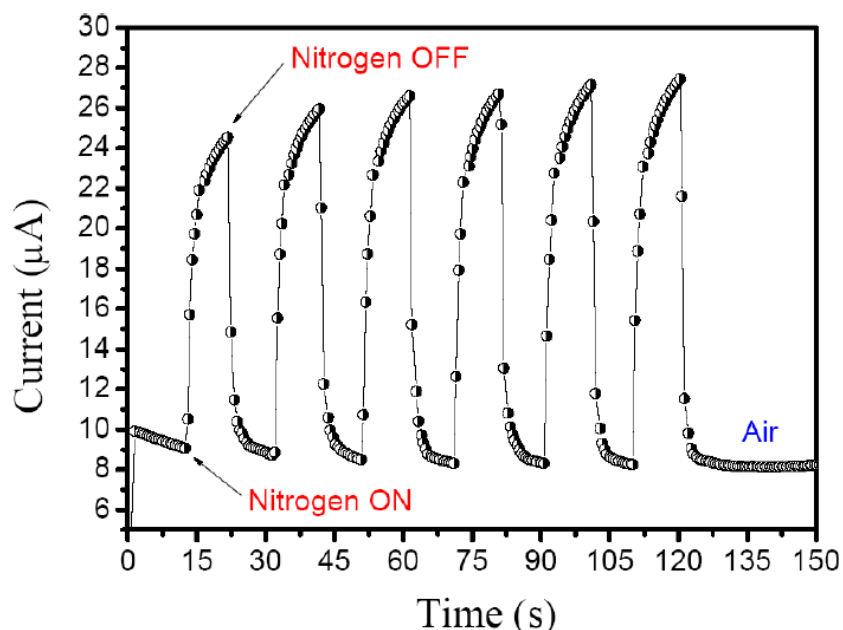


3.2. Responses as a function of time

With respect to the real-time responses of the sensor under nitrogen or analyte vapor, both measurements were obtained quickly and were reversible responses. In Figure 4, the nitrogen supply was turned *ON* after 13 s on the thin film surface of the sensor under 46% RH to simulate local ambient conditions, and an immediate increase in electric current was observed. In the next periodic process, the current levels increased slowly. This is due to the fact that water molecules trap electrons

and change the ion transfer in the thin film, so that after removal of the water molecules on the film surface, the sensitivity increases while decreasing the resistance [16].

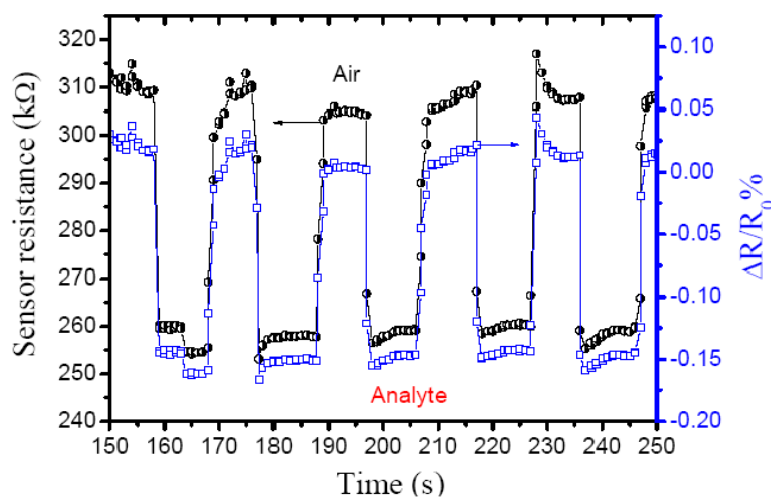
Figure 4. Response of PEDOT-PSS doped with MR upon periodic exposure to nitrogen an applied 2.50 VDC bias in room temperature with 46 % relative humidity (RH).



In general, the adsorption of the analyte and water vapors are cooperative [17,18]. Figure 5 shows the response to ethanol vapor/nitrogen mixture at ambient room temperature with 46% RH and a sensitivity of 1.15 ± 0.08 . The sensitivity was obtained from the ratio between ambient resistance and resistance under analyte vapor (R_a/R_v), when ethanol vapor at 26.25 ppm is carried by nitrogen gas to the chemiresistor increasing the current through the thin film in as little as ~ 0.6 s, so the resistance decrease quickly by 0.15% *i.e.*, applying Ohm's Law ($R = V/I$) and normalized resistance change ($\Delta R/R_0\%$), where R_0 is the initial resistance in air and R the resistance measured in real-time. Furthermore, the sensing efficiency decrease only 1.26 % after 10 cycles (~ 200 s).

In this chemiresistor, the MR dye molecule can be controlled by acid/base reactions. Consequently, the ions of the ethanol are transferred by MR to the PEDOT-PSS by adsorption in the diimide site, increasing the doped levels of the polymer blends and reducing the resistance. Similar process are related by Sadek or Krivan *et al.* [19,20]. In comparison with ZnO:Al thin film gas sensor [21], relative sensitivity for ethanol vapor/air mixture was ~ 1.25 at 120 °C for 400 ppm concentration, but PEDOT-PSS doped with MR dye obtained responses at room temperature for detection limit of 26.25 ppm. The measures were realized applying DC bias of 2.50 V.

Figure 5. Electric response for Polymers-dye sensor at 26.25 ppm. Ethanol vapor carried with nitrogen gas was turned *ON* after 158 seconds followed by a reproducible process of resistance change from 303.69 k Ω to 264.48 k Ω with normalized resistance decreasing by 0.15 %.



4. Conclusions

In conclusion, we have demonstrated a simple chemiresistor based on the PEDOT-PSS polymers doped with Methyl Red dye to form blend organic films. This gas sensor has been developed to monitor analyte with ethanol alcohol in real-time measurements.

The electrical characterizations shows reversible, quick and reproducible responses such as a limit detection of 26.25 ppm, sensitivity at 1.15 and a good response time of 0.6 s. The morphology of the thin film at 1,000 rpm is very favorable to increase adsorption of the analyte on the surface of the sensor element. This work indicates that doping conductor polymers with dye molecules is an alternative way to develop new chemiresistors.

Acknowledgements

The authors acknowledge *Rede nacional de pesquisa em nanotubos de carbono/CNPq* for financial support. M.A.L.R. and F.T. are grateful to *CNPq* and *CAPES* fellowship, respectively. M.A.L.R., J.D.N. thank *CNPq*, *FAPESPA*, and *INCT/Nanomateriais de Carbono* agencies for financial support. L.S.R. acknowledges *CTEnergCNPq* for financial support. Fruitful discussions with C. E. Cava, C. Canestraro and G. Baldissera are gratefully acknowledged. Authors also acknowledge W. Schreiner for the evaporation chamber.

References and Notes

1. Gupta, N.; Sharma, S.; Ahmad, I.; Kumar, D. Advances in sensors based on conducting polymers. *J. Sci. Ind. Res.* **2006**, *65*, 549–557.

Sensors **2010**, *10***2819**

2. Bai, H.; Shi, G. Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors* **2007**, *7*, 267–307.
3. Franke, M.E.; Koplín, T.J.; Simon, U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? *Small* **2006**, *2*, 36–50.
4. Chang, J.B.; Liu, V.; Subramanian, V. Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 014506.
5. Das, A.; Dost, R.; Richardson, T.H.; Grell, M.; Wedge, D.C.; Kell, D.B.; Morrison, J.J.; Turner, M.L. Low cost, portable, fast multiparameter data acquisition system for organic transistor odour sensors. *Sens. Actuat. B* **2009**, *137*, 586–591.
6. Maldonado, S.; García-Bérríos, E.; Woodka, M.D.; Brunschwig, B.S.; Nathan, S.L. Detection of organic vapors and NH₃(g) using thin-film carbon black-metallophthalocyanine composite chemiresistors. *Sens. Actuat. B* **2008**, *134*, 521–531.
7. Jun, H.; Hoh, Y.; Lee, B.; Lee, S.; Lim, J.; Lee, D.; Huh, J. Electrical properties of polypyrrole gas sensors fabricated under various pretreatment conditions. *Sens. Actuat. B* **2003**, *96*, 576–581.
8. Mabrook, M.F.; Pearson, C.; Petty, M.C. An inkjet-printed chemical fuse. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 013507.
9. Athawale, A.A.; Kulkarni, M.V. Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols. *Sens. Actuat. B* **2000**, *67*, 173–177.
10. Soloducho, J.; Cabaj, J.; Swist, A. Structure and sensor properties of thin ordered solid films. *Sensors* **2009**, *9*, 7733–7752.
11. Park, S.; Lee, C.; Min, K.; Lee, N. Structural and conformational studies of ortho-, meta-, and para-methyl red upon proton gain and loss. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1170–1176.
12. Meier, D.C.; Semancik, S.; Button, B.; Strelcov, E.; Kolmakov, A. Coupling nanowire chemiresistors with MEMS microhotplate gas sensing platforms. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063118.
13. Achmann, S.; Hämmerle, M.; Moss, R. Amperometric enzyme-based gas sensor for formaldehyde: Impact of possible interferences. *Sensors* **2008**, *8*, 1351–1365.
14. Penza, M.; Gassano, G.; Rossi, R.; Rizzo, A.; Signore, M.A.; Alvisi, M. Effect of growth catalysts on gas sensitivity in carbon nanotube film based chemiresistive sensors. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 103101.
15. Vander Wal, R.L.; Hunter, G.W.; Xu, J.C.; Kulis, M.J.; Berger, G.M.; Ticih, T.M. Metal-oxide nanostructure and gas-sensing performance. *Sens. Actuators B* **2009**, *138*, 113–119.
16. Nillson, D.; Kugler, T.; Svensson, P.O.; Berggren, M. An all-organic sensor-transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper. *Sens. Actuat. B* **2002**, *86*, 193–197.
17. Cho, J.H.; Yu, J.B.; Kim, J.S.; Sohn, S.O.; Lee, D.D.; Huh, J.S. Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition. *Sens. Actuat. B* **2005**, *108*, 389–392.
18. Ruangchuay, L.; Sirivat, A.; Schwank, J. Polypyrrole/poly(methylmethacrylate) blend as selective sensor for acetone in lacquer. *Talanta* **2003**, *60*, 25–30.
19. Sadek, A.Z.; Wlodarski, W.; Kalantar-Zadeh, K.; Baker, C.; Kaner, R.B. Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors. *Sens. Actuat. A* **2007**, *139*, 53–57.

Sensors **2010**, *10*

2820

20. Kriván, E.; Visy, C.; Dobay, R.; Harsányi, G.; Berkesi, O. Irregular response of the polypyrrole films to H₂S. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1195–1200.
21. Chou, S.M.; Teoh, L.G.; Lai, W.H.; Su, Y.H.; Hon, M.H. ZnO:Al Thin film gas sensor for detection of ethanol vapor. *Sensors* **2006**, *6*, 1420–1427.

© 2010 by the authors; licensee Molecular Diversity Preservation International, Basel, Switzerland. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).



Contents lists available at ScienceDirect

Solid-State Electronics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sse

Short Communication

Theoretical and experimental investigation into environment dependence and electric properties for volatile memory based on methyl-red dye thin film

Marcos A.L. Reis^{a,*}, Tamires C.S. Ribeiro^b, Carlos E. Cava^c, Lucimara S. Roman^c, Jordan Del Nero^b

^a Pós-graduação em Eng. Elétrica, Universidade Federal do Pará – UFPA, 66075-900 Belém-PA, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Pará – UFPA, 66075-110 Belém-PA, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná – UFPR, 81531-990 Curitiba-PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2010

Received in revised form 4 August 2010

Accepted 9 August 2010

The review of this paper was arranged by Prof. S. Cristoloveanu

Keywords:

Schottky

Organic semiconductor

Dye memory

DRAM

ABSTRACT

The environment dependence and electric properties of *Ni/methyl-red/Ni* organic device were both theoretically and experimentally investigated at room temperature. This volatile memory consists of methyl-red layer (~200 nm) with a planar geometry. The results demonstrated that (a) applying low-voltage pulses increases conductivity from $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (OFF) to $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (ON); (b) measurements of current–voltage show a peak-to-valley ratio of 8:1 [10:1] under positive [negative] bias; (c) the electric feature of this dye memory is due the Schottky barrier in the *metal/methyl-red* interface with negative differential resistance effect. These semiconductor characteristics indicate that this *azo* aromatic compound is promising for applications in volatile memory arrays.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Organic materials in microelectronics applications have great advantages such as low cost, flexibility and easy production [1–6]. An important effect of organic devices is the possibility to create many conduction states. This fact can be useful to design a Random Access Memory (RAM) through an easier and cheaper manufacturing way. Nowadays, single-molecule memory cells can be considered a promising solution to the limit-scaling problem (Mooré's law), but there are some challenges in these devices manufacture [2–4]. Nevertheless, there are some solutions to address this problem, namely the production of planar devices based on the protonated organic thin films for storing more information in the same cell [5–7]. This can be achieved by the reaction between some gases and molecules of the thin film, *i.e.*, for a particular bias voltage, the conductivity levels lead to data storage. With higher applied bias, the same behavior is achieved but at different current level. The information can be erased with opposite applied bias [8,9].

In this paper, we present the development of a memory device based on methyl-red (MR), 2-[4(dimethylamino)phenylazo] benzoic acid with the molecular formula $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$. The physisorption between atmospheric gases and molecules of

the organic thin-film dye as well as their effects on electric dipole moment was theoretically studied, and both the electric properties and conductivity levels programmable were characterized. The device showed a good negative differential resistance (NDR) in both bias voltages. In this case, the single-layer device is a typical *azo* aromatic compound usually used as acidic/basic indicator, and its color changes from pink to yellow depending on the *pH* environment. Recently, this property of the MR has been used as Schottky diode and solar cells [10,11], but its use as active element in electronic memory is not well known.

2. Methodology

2.1. Experimental details

MR was purchased from Sigma–Aldrich, and a 10% (w/v) solution was prepared in 50 μl of ethanol and deposited between electrodes on glass substrate by spin-coating with an angular rotation of 1000 revolutions per minute (rpm) with an approximate thickness of 200 nm. The nickel electrodes were fabricated by vapor deposition under high vacuum with 45 μm of the gap length and 60 nm of thickness. The current–voltage (*I–V*) characteristics and write-ON–erase-OFF cycles were performed by a Keithley 6487 sourcemeter. During the electrical measurements, the device was kept in a chamber at environment atmosphere. The electronic absorption spectra measurements were obtained using a Shimadzu

* Corresponding author. Tel.: +55 351 225 081 424.
E-mail address: marcosallan@ufpa.br (M.A.L. Reis).

1698

M.A.L. Reis et al./Solid-State Electronics 54 (2010) 1697–1700

UV–2401PC Spectrophotometer, between wavelengths of 200 and 800 nm, where it is possible to find the exact signature for MR structure present in the thin film.

2.2. Theoretical methodology

Density Functional Theory (DFT) by B3LYP/6-31G** calculations implemented by Gaussian program was used to obtain the minimal energy geometry of the molecular structure [12]. The interactions were simulated by sequential Monte Carlo (MC) computational calculations [13] and references therein. These simulations were performed at room temperature and atmospheric pressure to obtain the electric dipole moment of each molecular interaction. The dipole moment presented indicates an increase in charge-transfer between the molecules involved [14]. Therefore, changing the dipole moment of the organic semiconductor by physisorption of environment molecules can change the current flowing through the metal/methyl-red interface.

3. Results and discussion

The superposition of the main interaction sites of environment molecules such as water vapor (H₂O), oxygen and nitrogen gases (O₂ and N₂) with acid methyl-red molecule species is shown, respectively, inset Fig. 1a. After 75 uncorrelated configurations generated by 1.5×10^3 MC step simulations, we verified the electric dipole moment increase in MR among nitrogen and oxygen gas to MR

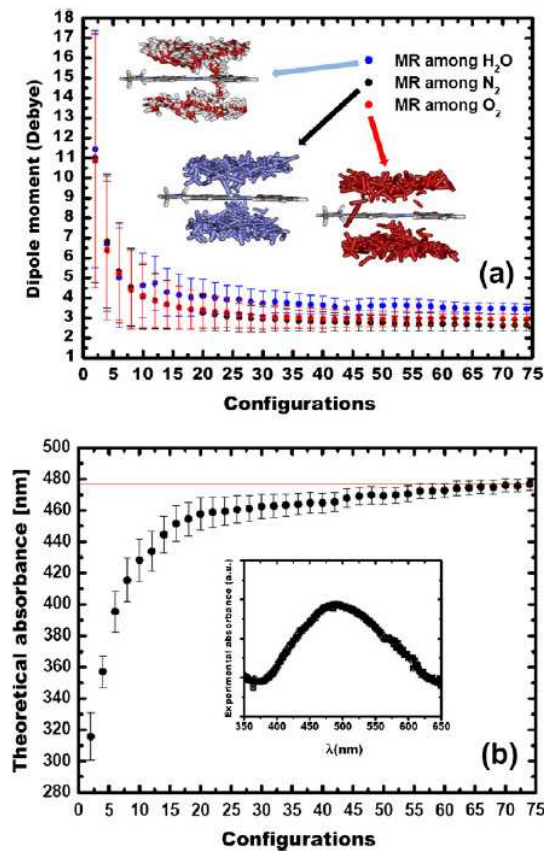


Fig. 1. (a) Convergence of electric dipole moment of acid methyl-red in different environments (nitrogen, water vapor and oxygen). (b) Theoretical and experimental absorption spectra for acid MR molecule in atmosphere with N₂, O₂ and H₂O compared with MR thin film.

among water vapor. The results of the interactions can be seen in Fig. 1a, in the order of 2.64 D (Debye) \pm 0.26 and 2.95 D \pm 0.28 to 3.44 D \pm 0.24, i.e., nitrogen and oxygen to water vapor, respectively. Furthermore, the small dipole moment resulting from MR–nitrogen interaction is evidence of poor or null electric charge transport, just like it is experimentally observed for this device.

Thin films of acid MR are obtained after drying (ethanol used as solvent is evaporated), and its absorbance spectrum shows a clear signature at 490 nm, Fig. 1b (inset). This molecule has the *azo* β-nitrogen as its active site and shows absorption spectrum centered in 494 nm [15]. The theoretical absorbance maximum of 477.15 nm \pm 3.89 obtained by the presented methodology is in agreement with the experimental absorbance maximum obtained, which can be seen in Fig. 1b. This feature is achieved by adsorption on the protonated film of oxygen atoms, mainly due to electrons of oxygen molecule and water vapor. The atmosphere dependence in the memory effect is observed in other devices with different adsorption process [4,5].

Fig. 2 shows current switching with NDR effect in both bias voltages (negative/positive) with peak current densities at 10^{-3} A/cm². These effects start at ± 2.7 V in both sweep voltages due to the charge tunneling through the Schottky barrier of metal/methyl-red interface when the energy levels are aligned [16], i.e., the nickel ions are injected from the electrodes tunneling through of the inhomogeneous barrier (doped by oxygen from environment) at a specific bias voltage. This found in organic tunneling diodes, organic thin-film memory and molecular rectifiers [17,18]. Fig. 2 (inset up) shows the device structure and molecule geometry of the acid MR dye with a diimide central group, $N(\beta) = N(\alpha)$, where protonation-deprotonation and charge recombination occur [19]. This *azo* group combined with aromatic rings is responsible for delocalized molecular orbital and promoting charge recombination with molecular active layers. Moreover, Fig. 2 (inset down) shows the results for the device under air and nitrogen atmospheres. It is possible to see an increase in current levels for air atmosphere due to mainly the physisorption caused by oxygen and water vapor. This result is in accordance with the preliminary theoretical result regarding the increase in the electric dipole moment with current levels.

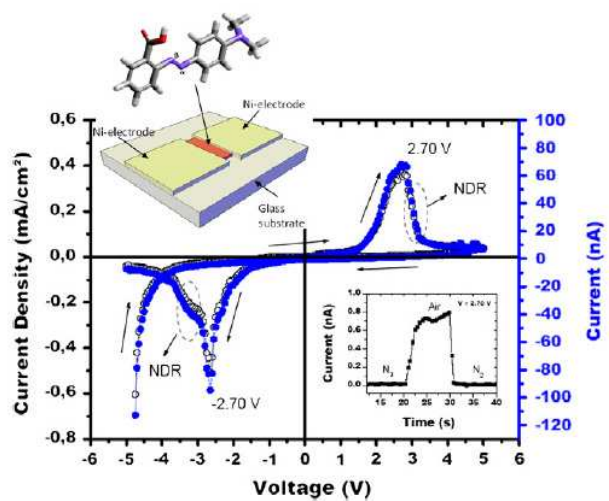


Fig. 2. Current-voltage characteristics. The arrows indicate the direction of the scanning (± 50 mV/s) and NDR effect. The device structure and electric behavior under air (ambient atmosphere) or nitrogen atmosphere are showed inset up and down, respectively.

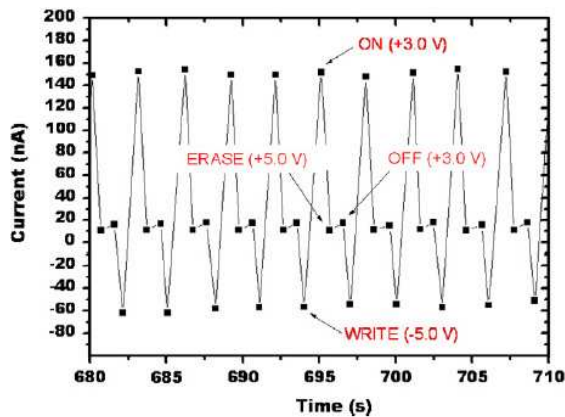


Fig. 3. Memory performance of Ni/methyl-red/Ni during the write-on-erase-off cycle with full time at 3.15 s.

The working cycles showing no degradation process is shown in Fig. 3. It was maintained more than 30 write/erase cycles (it is showed 90 s of regular operation). This figure presents the following aspects: (a) Initially, the memory is set in write position (-5.0V) and ON (read) pulse is applied in 0.96 s; (b) The high

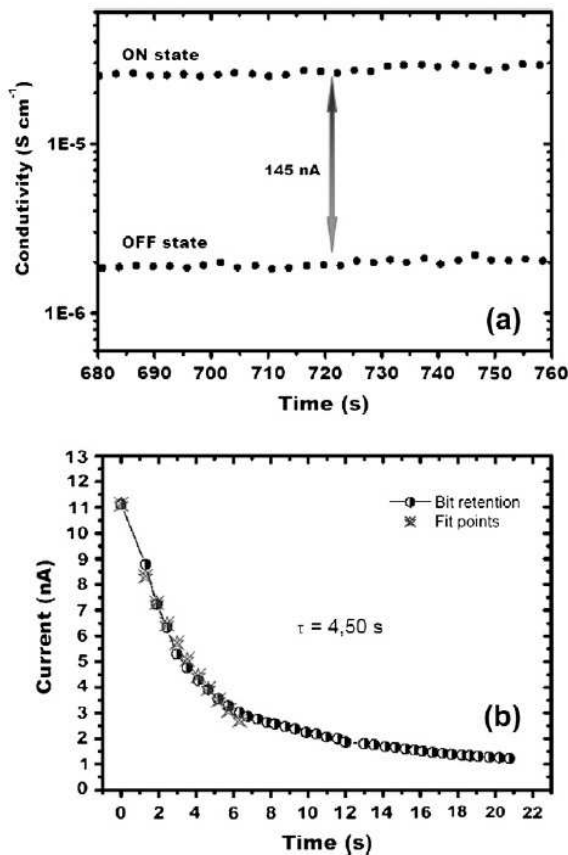


Fig. 4. (a) Conductivity of memory states (ON and OFF) in room temperature for regular operations of 90 s showing an increase in the semiconductor property. The average between states is equal to 145 nA. (b) Bit retention time measured and fitted.

(ON) and low (OFF) conductivity states were obtained at +3.0V; (c) An erase pulse is applied at +5.0 V; (d) OFF (read) pulse is measured at 3.15 s.

Fig. 4a shows that the difference between ON/OFF states is 145 nA, corresponding to semiconductor state at $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (ON) and insulating state at $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (OFF). The MR thin film is a semiconductor when bias scanning from 0 to +5.0 V with current densities of 0.2 mA/cm^2 at +3.0 V. In reverse bias scanning from +5.0 V to 0, the device presents insulating behavior with current densities down to 10^{-3} mA/cm^2 at +3.0 V. Furthermore, the bit retention time was measured at room temperature, as shown in Fig. 4b. This time corresponds to the period of time that a cell memory can hold electric charge without being refreshed. In this work, the electric current was calculated as an exponential decay with a time constant (τ) of 4.50 s, and results were fitted using the following Eq. (1), being the variables t and A_0 time and current measured, respectively.

$$A(t) = A_0 e^{-(t/\tau)} \quad (1)$$

This prospect is 10^3 times more efficiency than inorganic memories based on silicon like Dynamic Random Access Memory (DRAM), e.g., bit retention time for commercial DRAM is around at 10^{-3} s [20,21], but the MR-DRAM owns a small current density and not speed access time. Moreover, if compared with similar volatile organic memories, this device does not show a good retention time because was performed by organic self-assembled monolayers fabricated with donor and acceptor electrons molecular groups. Despite that, the peak current for this devices is less than 2.5 nA, very small compared with our memory device [22].

4. Conclusions and perspectives

In conclusion, we have investigated and manufactured electrical switching semiconductor device based on acid MR thin film. The theoretical results indicate an increase in physisorption of oxygen and water vapor by dipole moment analyses with good agreement of electrical signature of the device in environmental atmosphere. We also obtained theoretical/experimental absorbance spectra with good accordance. This result corresponds to an error less than 3.5% comparing with experimental ones and indicates the exact chemical structure present in the organic thin film. Concerning the electric characterizations, the planar device shows ON/OFF current ratio equal to 8:1 and 10:1 for forward and reverse bias, respectively. This memory effect has been attributed to NDR in the current-voltage characteristics and current densities at 10^{-3} A/cm^2 (peak, ON state) and 10^{-5} A/cm^2 (valley, OFF state). In future works, we hope to obtain better retention time and increases in the current density with increasing the doping levels by physisorption onto thin film. However, the low cost and facility of manufacture with multiple programming cycles obtained for this MR-DRAM device bring us confidence that this system is very promising for future applications as memory elements or intelligent sensors.

Acknowledgments

M.A.L.R., T.C.S.R. and L.S.R. are grateful to CNPq fellowship. C.E.C. thanks CAPES scholarship. M.A.L.R., J.D.N. and L.S.R. acknowledge Rede nacional de nanotubos de carbono/CNPq for financial support. JDN would like to thank CNPq, FAPESPA and INCT/Nanomateriais de Carbono agencies for financial support. LSR acknowledges CT-Energ/CNPq for financial support. Authors also acknowledge Prof. W. Schreiner for the evaporation chamber.

References

- [1] Dimitrakopoulos CD, Mascaro DJ. Organic thin film transistors: a review of recent advances. *IBM J Res Dev* 2001;45(1):11–27.
- [2] Li C, Zhang D, Liu X, Han S, Tang T, Zhou C, et al. Fabrication approach for molecular memory arrays. *Appl Phys Lett* 2003;82:645–7.
- [3] Reed MA, Chen J, Rawlett AM, Price DW, Tour JM. Molecular random access memory cell. *Appl Phys Lett* 2001;78:03735–57.
- [4] Bharat Bhushan. Springer handbook of nanotechnology. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York: 2005.
- [5] Cava CE, Possagno R, Schnitzler MC, Roman PC, Oliveira MM, Lepiensky CM, et al. Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: electrical properties and memory devices. *Chem Phys Lett* 2007;444:304–8.
- [6] Tseng RJ, Baker CO, Shedd B, Huang J, Kaner RB, Ouyang J, et al. Charge transfer effect in the polyaniline-gold nanoparticle memory system. *Appl Phys Lett* 2007;90:053101–3.
- [7] Putnam J, Guiochon G. Characterizing the memory effect on the amylose tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate stationary phase. *J Chromatogr A* 2009;1216:8488–95.
- [8] Graves-Abe T, Sturm JC. Programmable organic thin film devices with extremely high current densities. *Appl Phys Lett* 2005;87:133502–3.
- [9] Li C, Fan W, Lei Bo, Zhang D, Han S, Tang T, et al. Multilevel memory based on molecular devices. *Appl Phys Lett* 2004;84:1949–51.
- [10] Ahmad Z, Sayyad MH. Extraction of electronic parameters of Schottky diode based on organic semiconductor methyl-red. *Phys E* 2009;41:631–4.
- [11] Güllü Ö. Impedance and interface properties of Al/methyl-red/p-InP solar cell. *Int J Photoenergy* 2009;374301–7.
- [12] Reis MAL, Del Nero J. Design of a three-terminal nanodevice: controlled molecular rectifier. *J Comput Theor Nanosci* 2008;5:567–70.
- [13] Costa SCS, Gester RM, Guimaraes JR, Amazonas JG, Del Nero J, Silva SBC, et al. The entrapment of organic dyes into sol-gel matrix: experimental results and modeling for photonic applications. *Opt Mater* 2008;30:1432–9.
- [14] Vilan A, Shanzer A, Cahen D. Molecular control over Au/GaAs diodes. *Nature* 2000;404:166–8.
- [15] Masoud MS, Hammud HH. Electronic spectral parameters of the azo indicators: methyl-red, methyl orange, PAN, and fast black K-salt. *Spectrosc Acta Part A* 2001;57:977–84.
- [16] Chen L, Hu ZP, Zhao AD, Wang B, Luo Y, Yang JL, et al. Mechanism for negative differential resistance in molecular electronic devices: local orbital symmetry matching. *Phys Rev Lett* 2007;99:146803–7.
- [17] Chen J, Xu L, Lin J, Geng Y, Wang L, Ma D. Negative differential resistance and multilevel memory effects in organic devices. *Semicond Sci Technol* 2006;21:1121–4.
- [18] Lin J, Ma D. Origin of negative differential resistance and memory characteristics in organic devices based on tris(8-hydroxyquinoline) aluminum. *J Appl Phys* 2008;103:124505–4.
- [19] Park S-K, Lee C, Min K-C, Lee N-S. Structural and conformational studies of ortho-, meta-, and para-methyl-red upon proton gain and loss. *Chem Soc* 2005;26:1170–6.
- [20] Hamamoto T, Sugiura S, Sawada S. On the retention time distribution of Dynamic Random Access Memory (DRAM). *IEEE Trans Electron Dev* 1998;45(6):1300–9.
- [21] Jin S, Lee MJ, Yi JH, Choi JH, Kang DG, Chung IY, et al. A new direct evaluation method to obtain the data retention time distribution of DRAM. *IEEE Trans Electron Dev* 2006;53:2344–50.
- [22] Chen J, Su J, Wang W, Reed MA. Electronic memory effects in self-assembled monolayer systems. *Phys E* 2003;16:17–23.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
26 June 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/074114 A2(51) International Patent Classification:
B82B 3/00 (2006.01)(74) Agent: **CARMINATTI, Antonella**; Carminatti Schulz
Propriedade Intelectual Ltda., Rua Lauro Müller, 116/1505,
Botafogo, 22.290-160 Rio De Janeiro - RJ (BR).(21) International Application Number:
PCT/BR2007/000355(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.(22) International Filing Date:
21 December 2007 (21.12.2007)

(25) Filing Language: English

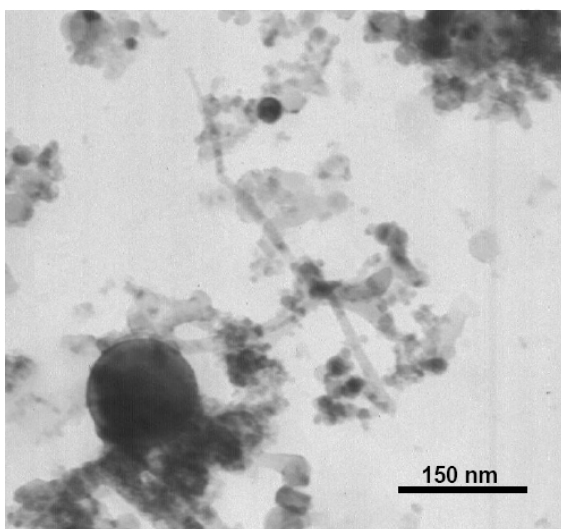
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
PI0605767-5 21 December 2006 (21.12.2006) BR(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Applicant (*for all designated States except US*): **UNIVER-
SIDADE FEDERAL DO PARÁ** [BR/BR]; Av. Augusto
Correa, 01, Guamá, 66075-900 Belém - PA (BR).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **REIS, Marcos Allan
Leite dos** [BR/BR]; TV Lomas Valentinas, Alameda Es-
teves Cortes, 26A, Marco, Belém - PA (BR). **NERO, Jor-
dan Del** [BR/BR]; Av. Almirante Barroso, 3629, Alameda
Tatiana, 46-2B TV, 6661-3020 Belém - PA (BR).**Published:**— *without international search report and to be republished
upon receipt of that report*

(54) Title: REACTOR AND METHOD FOR OBTAINING CARBON MATERIAL BY SHORT CIRCUIT ELECTRIC CURRENT

(57) Abstract: The present invention refers to a new
and low cost method for producing single wall nanotubes
and other allotropic forms of carbon. Said method uses
a high electric current and 127 VAC or 220 VAC power
supplies to sublimation of a solid precursor, which
material can be made of graphite. The solid precursor
is connected to metallic electrodes, so that an intense
electric current cross the contacts to pulverize the
graphite under high temperature. The carbon materials
are deposited in the wall of the reactor as well as in the
electrodes, in an atmospheric pressure. The obtained
material is purified in acids and, then, the carbon
nanotubes are separated. In general, this new synthesis
is characterized by the absence of a metal catalyst, the
employ of a short circuit current with an agent to produce
carbon materials, the low pressure into reaction, and the
assembly of the apparatus involving a very low cost and
a low voltage of operation.

WO 2008/074114 A2

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

1

**REACTOR AND METHOD FOR OBTAINING CARBON MATERIAL BY SHORT
CIRCUIT ELECTRIC CURRENT**

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention refers to the production of carbon materials, e.g. single wall nanotubes, by means of short circuit electric current.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Since their discovery, carbon nanotubes have been object of several studies and researches, which revealed their specific physical, chemical, electrical and optical properties. Scientific and commercial interests are closely related to said carbon materials due to their properties.

[0003] Single wall carbon nanotubes (SWCNT) can be produced by a variety of methods, such as arc discharge, laser ablation, thermal carbon vapour deposition (CVD), plasma CVD, deposition of CN_x films by electrolysis of organic liquids and a reaction with a catalyst carbon paper.

[0004] The arc discharge and laser ablation are methods in which a precursor material is constituted by a solid carbon-based material (a graphite rod), wherein it is sublimed at high temperatures (>3600K). The thermal CVD and plasma CVD are methods in which a precursor material is a gas phase (hydrocarbon). Document US 2006/7125525

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

2

(Schiavon) describes an apparatus and a method based in an environment wherein a graphite element is sublimed in plasma, under an inert gas that is carried through a high electromagnetic field.

[0005] Another thermal CVD method is disclosed in document US 2007/0003471 (Kawabata), wherein the growth of carbon nanotubes on a substrate occurs without increasing residual carbon impurities. This method is also described in document US 2006/0111334 (Klaus), but the nanotubes are formed on a substrate by using a catalytic CVD method.

[0006] Yan, X. et al. (Yan, X. et al. "Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37(2004), p. 1-7) describes an electrochemical deposition of films in organic liquids, using a large area deposition, a low temperature (about 60°C), a DC power supply voltage of 800V and a duration of 10h. A catalyst carbon paper is used in document US 2003/0111334 (Dodelet), wherein nanoparticles are randomly deposited on a carbon substrate and heated.

[0007] The methods mentioned above produce a large amount of carbon amorphous and nanotubes, in an uncontrolled and disordered manner. Document US 2007/0140947 (Schneider) describes a method for continuously manufacturing organized carbon nanotubes. However, the method requires a porous substrate (non carbon elements, e.g. Si, N and P) and catalytic particles.

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

3

[0008] The application of these methods for manufacturing carbon nanotubes requires complex equipments, rigorous experimental conditions, including high vacuum environments and high temperatures. So that these materials produced with Therefore, the carbon materials obtained by these methods present a high cost and a low yield (very small amounts are produced), thus representing an obstacle to their utilization in industrial scale and scientific researches.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0009] It is a purpose of the present invention to provide a new method for producing carbon materials, such as carbon nanotubes, by using a short circuit electric current.

[0010] The present invention refers to a method for producing carbon nanostructures, wherein an intense electric current is carried through a graphite rod, which is connected to two metallic electrodes The method of the invention does not use powders of transition metals (e.g. Fe, Co, Ni) acting as catalysts. Also, the reaction can be carried out in an ordinary atmosphere. Particularly, it is carried out in an inert atmosphere.

[0011] The new method of the present invention produces nanotubes without using substrates or thermal CVD, at a very low voltage (127 or 220VAC) and a simple apparatus assemble.

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

4

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0012] FIG. 1 shows a simple apparatus assembled into a glove box, at an ordinary atmosphere (room atmosphere). FIG. 1 (A) illustrates the production of nanotubes using an inert gas (e.g. nitrogen), at a low pressure. FIG. 1 (B) illustrates the apparatus, which is assembled without the glove box.

[0013] FIG. 2 shows two root-mean-square of voltage of AC power supply for operating the apparatus. The frequency is more than 60Hz, wherein 124.5 VAC and 217.0 VAC are shown.

[0014] FIG. 3. shows an image from a Transmission Electron Microscope (TEM) of a SWCNT involved by carbon nanostructures, both produced by the method of the present invention.

[0015] FIG. 4 shows diagrams of Raman Spectroscopy. The samples were produced by using an excitation energy of 1.96eV. FIG. 4 (A) shows two characteristics bands of SWNTC, namely disorder (D) and graphite (G), which appear around 1350cm^{-1} and 1600cm^{-1} , respectively. FIG. 4 (B) shows two peaks in the radial breathing mode: RBM_1 and RBM_2 are 219cm^{-1} and 284cm^{-1} , respectively.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

5

[0016] The reactor of the present invention comprises a simple apparatus, which is used for producing carbon materials, such as nanotubes, according to the method of the present invention. Said apparatus is illustrated in FIG. 1, wherein FIG. 1 (A) uses an inert atmosphere and FIG. 1 (B) uses a room atmosphere.

[0017] FIG. 1 (A) shows a glove box (6), wherein is assembled a glass vessel with bracket (7) and electrodes (8) are plugged to an AC power supply. A tube (9) is connected to a glove box (6), being responsible for carrying an inert gas (e.g. nitrogen). On the other hand, the reactor and method of the present invention can produce the nanotubes without using a glove box (6). These method and reactor comprise five parts as shown in FIG. 1 (B). The first part is an electronic box (1), which comprises electronic circuits that are connected to an electric cable (2) plugged in an AC power supply. The second part is an electric cable (3), which is external from part 1 and is connected to a plug (4) of a glass reactor (5). The fourth and the fifth parts are assembled in a bracket.

[0018] FIG. 2 shows a multimeter (10) indicating the voltage on a graphite rod that is pulverized when is carried an intense electric current (short circuit electric current). Said method produces the nanotubes illustrated in accordance with the TEM image presented in FIG. 3.

[0019] The present invention was analytically assayed trough Raman spectroscopy. The photon involved in the Raman

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

6

process is in resonance with an electronic state of the analyzed sample. The observation of the Raman spectra from only one nanotube is possible because of the very large density of electronic states close to the Van Hove singularities of this one dimensional structure. FIG. 4 shows resonance Raman spectra in the 100 to 1650 cm^{-1} spectral range from SWCNT.

[0020] The amount and quality of the obtained nanotubes depend on several parameters, such as length of the graphite rods, voltage, frequency of the power supply, current flow intensity and inert gas pressure. Usually, the diameter is in the range of 0.9 to 1.2nm for a SWCNT.

[0021] The following examples are illustrative representations of the invention and should not be considered as limitations or restrictions of the scope of the invention.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

[0022] As precursor materials, rods of pure graphite were used, which have diameters from 0.5mm to 3.0mm, wherein its length is not greater than 20mm.

[0023] After the sublimation process, the graphite rod is transformed into a warm powder. These powders are carbon materials that are purified with acid and heating.

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

7

EXAMPLE 2

[0024] The apparatus of FIG. 1 produces nanotubes during milliseconds, which is exactly the short circuit current moment.

[0025] The length of the obtained nanotubes is about 225nm, at room pressure and atmosphere. The TEM image (FIG. 3) shows SWCNTs with an amount of disorder present in the graphitic walls. On the basis of the Young's modulus correlation, this disorder can be reduced with an increasing of pressure greater than 100GPa.

APPLICABILITY

[0026] According to the present invention, carbon nanotubes can be produced by using a short circuit current method, without metal catalytic or other severe experimentations. Therefore, the present invention provides a method and a reactor, which results are obtained with a very low cost and higher yield and quality. Such improvements solve the problems of the state of the art and bring an important benefit for those skilled in the art, when applying the present invention in industries, laboratories and researches.

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

8

CLAIMS

1. . A method for producing carbon materials, said method comprising the steps of:

- (i) using a high electric current under short circuit, with an alternating voltage,
- (ii) connecting a solid precursor directly to metallic electrodes; and
- (iii) producing carbon materials;

wherein said method does not comprise the utilization of an inert atmosphere and a metallic catalyst.

2. The method according to claim 1, wherein, in step (ii), said carbon materials are single wall nanotubes, carbon nanostructures or allotropic forms of carbon.

3. The method according to claim 1 or 2, wherein, in step (ii), said solid precursor is pure graphite.

4. The method according to any one of claims 1 to 3, wherein, in step (iii), said alternating voltage is generated by a power supply under several frequencies.

5. The method according to claim 4, wherein said several frequencies are generated by a cicloconverter electronic circuit.

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

9

6. The method according to any of claims 1 to 5, wherein said method does not comprise the utilization of an inert atmosphere, e.g. helium, argon and nitrogen, and a metallic catalyst, e.g. Fe, Co and Ni, into the reactor.

7. The method according to any of claims 1 to 6, wherein, in step (ii), said electrodes are connected directly to said solid precursor, when compared with other methods for producing carbon materials, e.g. voltaic arc, wherein it is necessary a distance between the anode and cathode of less than 1mm.

8. The method according to any of claims 1 to 7, wherein, in step (i), said alternating voltage is rectified by diodes connected to an electronic circuit.

9. The method according to claim 8, wherein said rectification is a half wave or a complete wave.

10. A reactor for producing carbon materials, said reactor comprising a glove box (6), wherein is assembled a glass vessel with bracket (7) and electrodes (8) are plugged in an AC power supply, a tube (9) is connected with a glove box (6), being responsible for carrying an inert gas.

11. The reactor according to claim 10, wherein, to produce a carbon material such as nanotubes, a glove box (6) can be absent, being necessary only five parts, the first part being an electronic box (1) comprising electronic circuits,

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

10

which are connected to an electric cable (2) plugged in an AC power supply, the second part being an electric cable (3), which is external from part 1 and is connected to a plug (4) of a glass reactor (5), the fourth and the fifth parts are assembled in a bracket.

12. The reactor according to claim 10 or 11, wherein it further comprises a multimeter (10) indicating a voltage on a graphite rod that is pulverized when is carried an intense electric current (short circuit electric current), thus producing said nanotubes.

WO 2008/074114

PCT/BR2007/000355

1/2

FIG. 1

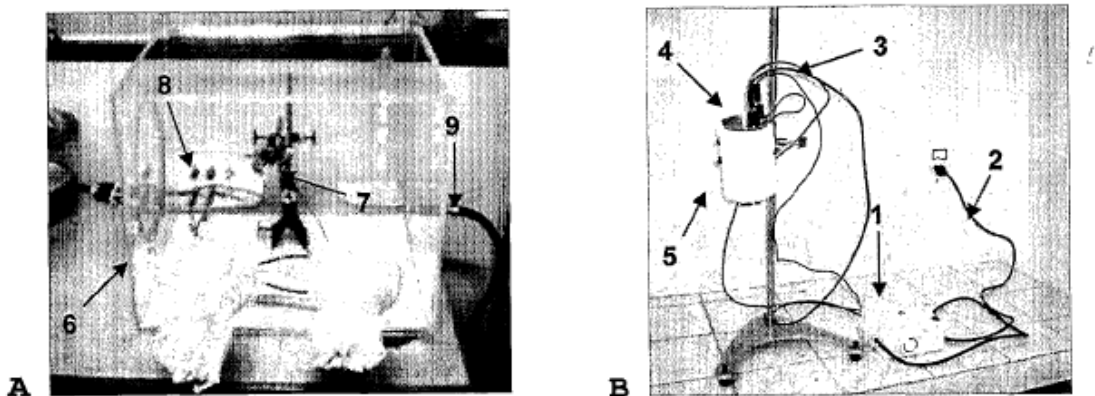
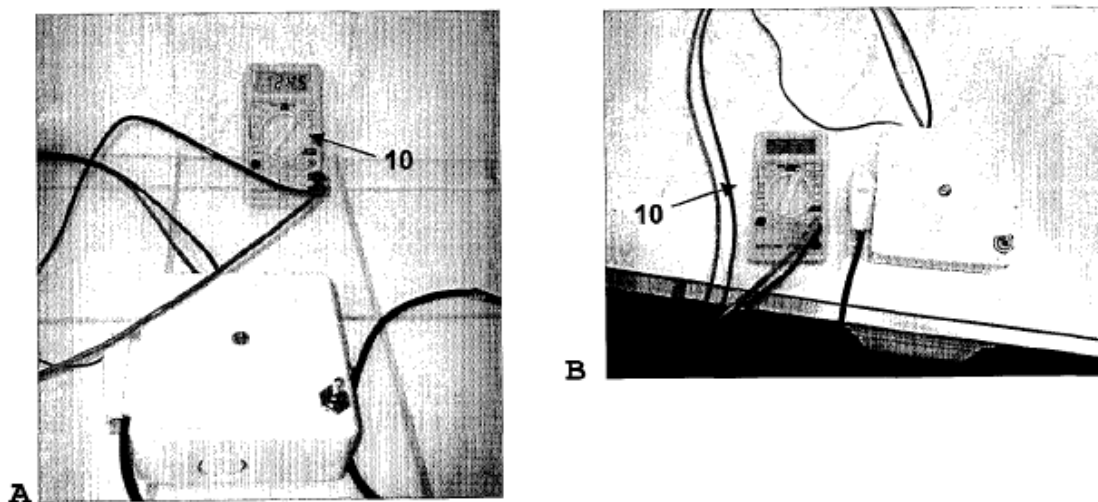


FIG. 2



WO 2008/074114

2/2

PCT/BR2007/000355

FIG. 3

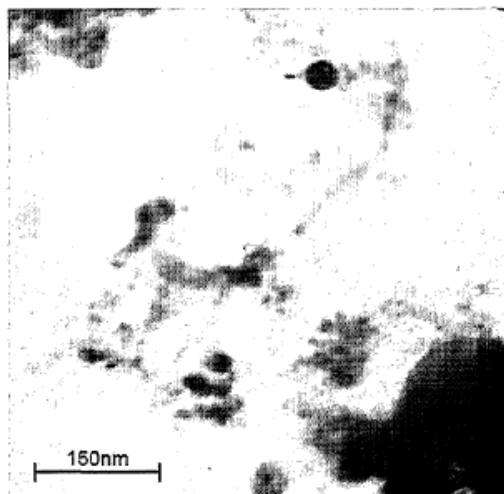
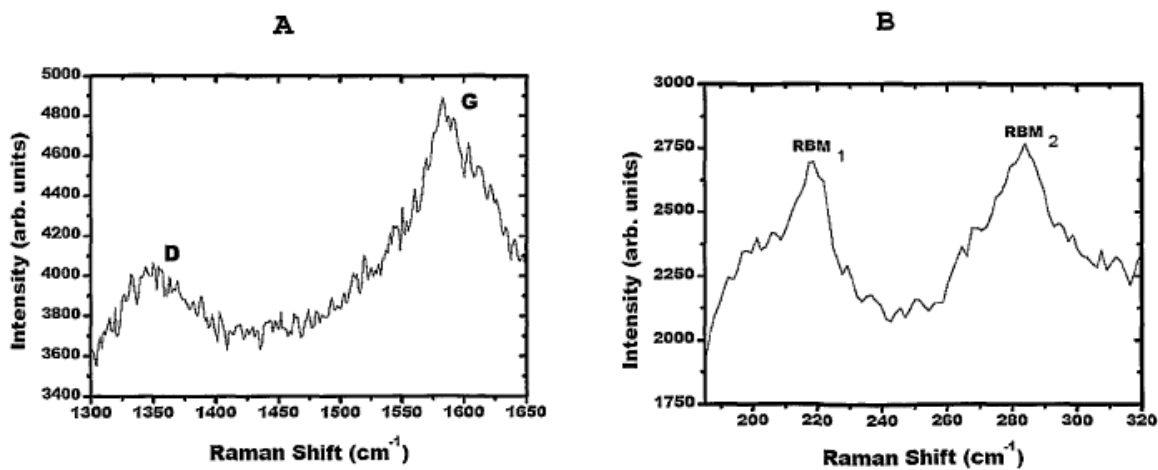


FIG. 4



APÊNDICE B:

PEDIDOS DE PATENTES ORIGINADOS DA TESE

- Reis, M.A.; Del Nero, J., “Elemento sensor orgânico nano e micro-estruturado para detecção de vapor combustível”, *Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI*, PI0817953-0 (2010).

- Reis, M.A.; Del Nero, J., “Processo de síntese do nanocompósito de alumínio e nanotubos de carbono, nanocompósitos assim obtidos e seu uso como sensor termopiezoresistivo”, *Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI*, Protocolo: 0106/10 INPI-PA (2010).