ADRIANA BARBOZA STELET

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS
SENSORES DE GÁS BASEADOS EM MOLÉCULAS ORGANO-
METÁLICAS DE FTALOCIANINA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Elétrica.

São Paulo
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Stelet, Adriana Barboza

Contribuição ao desenvolvimento de dispositivos sensores de gás baseados em moléculas organo-metálicas de Ftalocianina/ A.B.Stelet – São Paulo, 2007.

77 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Processos de Microeletrônica 2. Fabricação (Microeletrônica) 3.Sensores 4.Semicondutores (Físico-Química) 5.Eletroquímica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

ADRIANA BARBOZA STELET

**CONTRIBUIÇÃO AO DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS
SENSORES DE GÁS BASEADOS EM MOLÉCULAS ORGANO-
METÁLICAS DE FTALOCIANINA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo

São Paulo
2007

Dedico este trabalho aos meus pais e a
minhas irmãs Priscila e Andréia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

... A Deus, por proporcionar muitas realizações em minha vida;

...aos meus pais Dirce e Alceu, por sempre apoiarem significativamente os meus estudos;

... ao meu orientador Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo, por ter dividido comigo seu abrangente intelecto e suas experiências para o desenvolvimento e conclusão satisfatória deste trabalho;

... ao amigo Prof. Dr. Francisco Javier Ramirez Fernandez, pelos apoios intelectual e burocrático e por sua amizade e incentivo;

... aos professores da área de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, por dividirem seus conhecimentos com todos e por tornarem a instituição um ambiente familiar e agradável;

... aos colegas do Laboratório de Microeletrônica da EPUSP, em especial à Cristina, Teresa, Rita, João, Márcio, Antônio Marco, Jair, Raimundo, Jairzão, Henrique, Pedro e Sr. Latiff;

... aos meus familiares e amigos, em especial à Ana Carolina, Daniel, Patrícia, Juliano, Graciele, Rodrigo, Gustavo, Danilo e Marco, por dividirem comigo momentos alegres e tristes em nossas vidas cotidiana e acadêmica;

... a todos aqueles que de certa forma não foram citados, mas contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho;

Obrigada a todos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi contribuir para o desenvolvimento de um dispositivo elétrico baseado em moléculas organometálicas sobre substratos de silício poroso visando a sua aplicação no desenvolvimento de sensores de gás.

Foi proposto um procedimento de deposição de monocamadas de moléculas de Ftalocianina sobre a superfície da estrutura de silício poroso aproveitando sua elevada superfície específica. As moléculas de Ftalocianina adsorvidas sobre o filme de silício poroso oxidado termicamente não apresentaram processos de reação química preservando suas características elétricas e ópticas.

Foi fabricado um dispositivo com eletrodo de Ouro baseado no filme de moléculas de Ftalocianina depositado sobre silício poroso oxidado. A partir das curvas características $I \times V$ foi identificado o mecanismo de transporte de portadores através do filme de Ftalocianina e o tipo de junção na região de eletrodo-Ftalocianina. O mecanismo é baseado na corrente limitada por cargas armadilhadas nos níveis altamente localizados no interior da banda proibida entre os níveis HOMO e LUMO das moléculas de Ftalocianina.

A resposta $I \times V$ do dispositivo mostrou-se sensível à exposição a gases orgânicos mostrando maior sensibilidade para o gás (Metanol) com maior constante dielétrica, sugerindo uma importante contribuição do efeito de blindagem sobre os níveis de armadilha, e como consequência a diminuição da profundidade destes níveis.

ABSTRACT

The aim of this work was to contribute for the development of an electrical device based on organometallic molecules onto porous silicon bulks for the application in the development of gas sensor devices.

It was proposed a procedure of deposition of monolayer of Phthalocyanine molecules onto the surface of the porous silicon structure taking advantage of its high specific surface. The Phthalocyanine molecules adsorbed on the porous silicon film thermally oxidized did not show any chemical reaction process preserving their electrical and optical characteristics.

A device was fabricated with Gold electrodes based on the Phthalocyanine molecules film deposited onto oxidized porous silicon. From the ($I \times V$) characteristic curves, the carrier transport mechanism through the Phthalocyanine film and the junction type in the Phthalocyanine-electrode region were identified. The mechanism is based on the current limited by the trapped charges in the highly localized levels inside the band gap between the HOMO and LUMO levels of the Phthalocyanine molecules.

The $I \times V$ response of the device showed to be sensitive to organic gases exposition showing higher sensibility to (Methanol) gas with higher dielectric constant, suggesting an important contribution of the shield effect on the trap levels and as a result decreasing the depth of these levels.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1. Introdução	2
1.1. Silício poroso, ftalocianina, substratos eletrônicos, sensor de ftalocianina	6
1.1.1. Silício Poroso	6
1.1.2. Ftalocianina	9
1.2. Sensor com filme de Ftalocianina	11
1.3. Sensores de gás	12
1.4 Referências Bibliográficas	14
CAPÍTULO 2. FILMES DE PS TRATADOS COM MOLÉCULAS DE FTALOCIANINA	18
2. Filmes de PS Tratados com Moléculas de Ftalocianinas	19
2.1. Introdução	19
2.2. Procedimento experimental	19
2.2.1. Filmes de PS tratados com Ftalocianina tetrassulfonada de Zinco Pc(Zn)	20
2.2.1.1. Tratamento simples	20
2.2.1.2. Filmes de PS Tratados em Pc(Zn) por Processo Eletroquímico	31
2.2.1.3. Terceiro tipo de tratamento dos filmes de PS	33
2.3. Discussão	35
2.4. Conclusões	46
2.5. Referências Bibliográficas	47
CAPITULO 3. DISPOSITIVO ELÉTRICO DE Au/HPc/Au	50
3.1 Introdução	51

3.2. Procedimentos experimentais	51
3.2.1 Obtenção de Dispositivos Sensores com base na Tecnologia de Silício Poroso	51
3.3. Caracterização Elétrica dos Dispositivos	54
3.4. Resultados e discussão	55
3.4.1. Mecanismo de transporte elétrico do dispositivo Au/HPc/Au	55
3.4.2. Resposta do dispositivo Au/HPc/Au à exposição de gases de solventes orgânicos	67
3.5. Conclusões e perspectivas futuras	75
3.6. Referências Bibliográficas	76

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Fig. 1	Esquema do processo para obter silício poroso	7
Fig. 2	Imagem do silício poroso	8
Fig. 3	Estrutura Plana da Molécula de Ftalocianina Sem Metal (HPc)	9
Fig. 4	Estrutura Plana da Molécula de Ftalocianina Metálica (CuPc)	9

CAPÍTULO 2

Fig. 1	Espectro de emissão PL da amostra V85A tratada por submersão simples em uma solução de Pc(Zn), comparado com a emissão PL do filme de PS não tratado. Radiação de excitação de 632,8 nm	21
Fig. 2	Espectros de emissão PL na amostra V85A após 4 semanas do tratamento. A amostra foi armazenada em um dissecador. Os espectros mostram também o comportamento da emissão em função do tempo de exposição ao laser de excitação. Radiação de excitação de 632,8 nm	21
Fig. 3	Espectro de emissão PL da amostra tratada V85A após ser submetida a um recozimento térmico de 80°C em ambiente de vácuo, durante 60 minutos. Radiação de excitação de 632,8 nm	22
Fig. 4	Espectro de emissão PL da amostra V85A com tratamento após recozimento térmico e após 4 dias do último tratamento (térmico). Radiação de excitação de 632,8 nm	22
Fig. 5	Espectros de emissão PL da amostra V85A tratada em Pc(Zn) e Pc(Lu). Laser de excitação de 514,5 nm	23
Fig. 6	Espectros Raman da amostra V85A tratada em Pc(Zn) e Pc(Lu). Laser de excitação de 514,5nm	23
Fig. 7	Imagem óptica da superfície do filme de PS da amostra 01 sem tratamento (lado esquerdo) e após o tratamento em Pc(Zn)(lado direito)	24
Fig. 8	Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada e não tratada. Laser de excitação de 632,8 nm	24
Fig. 9	Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada em função do tempo de	

	exposição do laser. Laser de excitação de 632,8 nm	25
Fig. 10	Espectros de emissão PL da amostra 01 tratada após recozimento térmico em vácuo a temperatura de 80°C durante 60 minutos. Os espectros foram obtidos em função ao tempo de exposição do Laser. Radiação de excitação de 632,8 nm	25
Fig. 11	Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada após recozimento térmico em ambiente de vácuo a temperatura de 200°C. Radiação de excitação de 632,8 nm	26
Fig. 12	Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada. Laser de excitação de 514,5 nm	26
Fig. 13	Espectros de emissão PL da amostra V83A tratada em Pc(Zn). Laser de excitação de 632,8 nm	27
Fig. 14	Espectro de emissão PL da amostra V83A tratada em Pc(Zn) após recozimento térmico a temperatura de 200 °C em ambiente de Nitrogênio. Laser de excitação de 632,8 nm. Os espectros foram obtidos em função do tempo de exposição ao Laser	28
Fig. 15	Espectro de emissão PL da amostra V83A tratada em Pc(Zn). Laser de excitação de 514,5 nm	28
Fig. 16	Espectros de emissão PL das amostras V85A e V83A quando excitadas com Laser de 632,8nm de intensidade de 24mW, 2mW, e 0.2mW respectivamente. Os espectros da Amostra V83A foram obtidos antes de quaisquer recozimentos térmicos. Os espectros da amostra V85A foram obtidos após recozimento térmico	30
Fig. 17	Espectros de emissão PL das amostraas 14 e 17 tratadas eletroquimicamente em solução de Pc(Zn) em etanol com polarização anódica e catódica respectivamente. A densidade de corrente de polarização está indicada na legenda das figuras	32
Fig. 18	Imagem óptica da superfície do filme de PS da amostra 14 que foi submetida a um tratamento eletroquímico em uma solução de Pc(Zn) em etanol	32
Fig. 19	Espectros de emissão PL das amostras 25 e 26 tratadas em uma solução de Pc(Zn):etanol, imediatamente após a formação do filme de PS	34

Fig. 20	Espectro de absorção óptica da Ftalocianina Tetrassulfonada de Zinco em Solução [18]	37
Fig. 21	Estrutura molecular da Ftalocianina Tetrassulfonada de Zinco (Pc(Zn) [18]	38
Fig. 22	Espectros de Absorção dos filmes de Ox-PS (A) e Ox-PS/Ftalocinina (A) nas regiões de 2800 a 3000 cm^{-1} (a) e de 1350 a 1800 cm^{-1} (b) respectivamente	42
Fig. 23	Espectro de emissão PL da amostra de Ox-PS/Ftalocianina. Energia de laser de excitação situado no comprimento de onda de 632, 8nm com 5 μ W de potência.	44
Fig. 24	Espectro de emissão PL da amostra Ox-PS/Ftalocianina. Energia do laser de excitação situada no comprimento de onda de 488 nm	44

CAPÍTULO 3

Fig. 1	Dispositivo sensor baseado em estrutura de silício poroso recoberto com filme de Ftalocianina	53
Fig. 2	Câmara de gás utilizada para a exposição dos vapores de gases durante a realização das medidas elétricas	54
Fig. 3	Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente	55
Fig. 4	(a) gráfico de $d\ln(I)/dV$ versus dI/dV e a curva da regressão linear vermelha na região de alta injeção. (b) Gráfico de $\ln(I)$ versus V e a curva de regressão linear na região de baixa injeção. Em ambos os casos as curvas foram obtidas a partir dos dados de I x V da Figura 3	57
Fig. 5	(a) Gráfico de $\ln(I/V)$ versus $V^{1/2}$ (b) Gráfico de $\ln(I/V^2)$ versus $1/V$. Em ambos os casos as curvas foram obtidas a partir dos dados I(V) da Figura 3	59
Fig. 6	Gráfico $\log(I)$ em função de $\log(V)$ obtido a partir dos dados I(V) utilizados na Figura 3	62
Fig. 7	Representação esquemática do princípio da técnica de espectroscopia de foto emissão [12]	64
Fig. 8	Espectros de Foto-emissão (a) do nível atômico 4d do In, (b) do nível atômico 1s do C, (c) do nível atômico 1s do N e (d) do nível HOMO	

	do filme de CuPc [11]	65
Fig. 9	Diagrama esquemático dos sítios ocupados pelos átomos de In inseridos no filme de CuPc através do processo de difusão [11]	66
Fig. 10	Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás etanol e gás N ₂ e no ambiente de vácuo	67
Fig. 11	Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás acetona e gás N ₂ e no ambiente de vácuo	69
Fig. 12	Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás benzeno e gás N ₂ e no ambiente de vácuo	70
Fig. 13	Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás metanol e gás N ₂ e no ambiente de vácuo	71
Fig. 14	Resposta elétrica I(V) do dispositivo Au/HPc/Au submetido a diferentes concentrações de Metanol. Foi utilizado o fluxo de N ₂ para transportar o gás de Metanol	74

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela	I	Exemplos dos diferentes critérios que classificam os sensores	3
--------	---	---	---

CAPÍTULO 2

Tabela	I	Amostras de PS tratadas em solução de Ftalocianina Tetrasulfonada de Zinco	20
Tabela	II	Amostras de PS submetidas a processos eletroquímicos em solução de ftalocianina sulfonada de Zinco	31
Tabela	III	Amostras de PS submetidas a tratamento em uma solução de Pc (Zn) em etanol, imediatamente após sua formação.	33
Tabela	IV	Análises quantitativas das bandas de emissão PL (690 nm) das amostras V85A, 01 e V83A	36
Tabela	V	Análises quantitativas das bandas de emissão PL (735 nm) das amostras V85A, 01 e V83A	36

CAPÍTULO 3

Tabela	I	Parâmetros da equação (1) calculados através do procedimento acima descrito, considerando a temperatura de $T = 300 \text{ K}$	57
Tabela	II	Possíveis mecanismos de condução em dispositivos moleculares [1,2]	58
Tabela	III	Valores $m+1$, E_t do modelo de transporte TLC obtidos após a exposição do dispositivo a diferentes gases. $m=T_t/T$, $E_t = kT_t$ ($T= 300 \text{ K}$)	72
Tabela	IV	Propriedades Físicas das moléculas utilizadas para o estudo da resposta elétrica do dispositivo Au/HPc/Au. [13]	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPc	Ftalocianina não metálica
DI	Deionizada
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
LME	Laboratório de Microeletrônica
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
PS	Silício poroso
OxPS	Silício poroso oxidado
RF	Rádio frequência
rpm	Rotações por minuto
Pcs	Ftalocianinas
CuPc	Ftalocianina de cobre
dc	Corrente contínua
ac	Corrente alternada
UV	Ultravioleta
LED	Light emission diode
ITO	Óxido de estanho índio
HMDS	Hexametildisilazano
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
PL	Fotoluminescência
Pc(Zn)	Ftalocianina tetrasulfonada de zinco
MPc	Ftalocianina metálica

LISTA DE SÍMBOLOS

HF	Ácido fluorídrico
Si	Silício
V	Tensão
NO	Monóxido de nitrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
O ₂	Gás oxigênio
N ₂	Gás nitrogênio
Cl ₂	Cloro
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
HCl	Ácido clorhídrico
Pb	Chumbo
SiO ₂	Óxido de silício
Mn	Manganês
Co	Cobalto
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
C ₂ H ₆ O	Etanol
CH ₃ OH	Metanol
CH ₃ COCH ₃	Acetona
Ω	Ohm
MΩ	Megaohm
°C	Grau Celsius
μA	Microampère
mV	Milivolt
mA	Miliampères
mA/cm ²	Miliampère por centímetro quadrado
V	Volt
A	Ampère
H ₂ O	Água
nm	Nanômetro

Au	Ouro
M	Molar
Acm ²	Ampère por centímetro quadrado
C ₆ H ₆	Benzeno
rpm	Rotações por minuto
Å	Angstron
S/cm	Siemens por centímetro
m ² /cm ³	Metro quadrado por centímetro cúbico
µm	Micrometro
µm ²	Micrometro quadrado
eV	Elétron-volt
K	Kelvin
He	Hélio
Ne	Neônio
C	Carbono
H ₂	Gás hidrogênio
SiO ₂	Óxido de silício
h ⁺	Lacuna
NH ₃	Amônia
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
Ar ⁺	Argônio
Zn	Zinco
u.a.	Unidades arbitrárias
W/cm ²	Watt por centímetro quadrado
M/l	Molar por litro
Rs	Resistência série
Io	Corrente reserva de saturação
k	Constante de Boltzmann
q	Carga do elétron
T	Temperatura absoluta
C	Capacitância
E	Campo elétrico
meV	Milieletronvolt

μ	Mobilidade de deriva
μW	Microwatt
ε	Constante dielétrica
η	Fator de idealidade do diodo
$\text{K}\Omega$	Kilo-ohm
ν_4	Modo vibracional
I	Corrente

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1. Introdução

O objetivo do presente trabalho foi contribuir para o desenvolvimento de sensores de gás baseados em dispositivos elétricos utilizando-se como elemento sensível filmes de moléculas Organo-Metálicas de Ftalocianina. Estas moléculas foram utilizadas por apresentarem importantes características de transporte de portadores devido à estrutura dos seus orbitais moleculares de mais alta energia ocupados (HOMO) e orbital de energia de mais baixa energia desocupado (LUMO), que junto com a sua banda proibida proporcionam a estas moléculas interessantes propriedades tanto ópticas quanto eletrônicas. Nesse sentido o presente trabalho está organizado em três capítulos que descreveremos a seguir.

No capítulo 1 é realizada uma descrição do estado da arte da tecnologia de sensores com filmes de moléculas organo-metálicas, enfatizando principalmente as características da molécula de Ftalocianina.

No capítulo 2 são apresentados os resultados e discussão das características das estruturas de filmes de monocamadas de Ftalocianina depositados sobre substratos de silício poroso (PS) e silício poroso oxidado (Ox-PS). O estudo sobre estas estruturas foi realizado basicamente utilizando-se técnicas de espectroscopia de infravermelho, fotoluminescência e espectroscopia de espalhamento Raman as quais apontaram que em estruturas tipo PS/Ftalocianina há a existência de reações químicas entre as moléculas de ftalocianina adsorvidas e o substrato de PS. Já as estruturas Ox-PS /Ftalocianina mostraram que não existem reações químicas mesmo utilizando estes tipos de substratos para a fabricação de um dispositivo elétrico visando sua aplicação em sensores de gás.

No capítulo 3 são apresentados o processo de fabricação de um dispositivo de Au/Ftalocianina/Au sobre substrato de Ox-PS e sua caracterização elétrica. A partir dos resultados $I \times V$ foi proposto um mecanismo de transporte através do filme de Ftalocianina identificado como corrente limitada por cargas armadilhadas. Assim mesmo foram estudados os efeitos da interação das moléculas de alguns gases orgânicos com o filme e seu efeito na mudança de condutividade visando sua

aplicação em sensores de gás. Os resultados apontaram a constante dielétrica como principal causa da mudança de condutividade do filme de Ftalocianina.

A seguir apresenta-se uma breve descrição das motivações e o estado da arte dos sensores de gás baseados em moléculas organo-metálicas.

O campo de sensores é bem diverso. Os sensores podem ser classificados de acordo com diferentes critérios. Os critérios mais importantes são: características técnicas; materiais de que são fabricados; meios de detecção utilizados; mecanismos de conversão utilizados, que podem ser físicos, químicos ou biológicos; tipo de estímulo que pode ser medido, como químico, elétrico, magnético, mecânico, etc.; e campos de aplicação. Na tabela 1 são apresentados exemplos de cada critério mencionado.

Tabela 1 – Exemplos dos diferentes critérios que classificam os sensores.

CRITÉRIO	EXEMPLO
Características técnicas	Sensibilidade, tempo de resposta, custo, dimensões, etc.
Materiais de que são fabricados	Inorgânico, orgânico, condutor, semicondutor, etc.
Meios de detecção utilizados	Biológico, químico, elétrico, temperatura, etc.
Mecanismos de conversão utilizados	<u>Físico</u> : termelétrico, fotoelétrico, eletroelástico, etc. <u>Químico</u> : transformação química, transformação física, processo eletroquímico, etc. <u>Biológico</u> : transformação bioquímica, transformação física, etc.
Tipo de estímulo que pode ser medido	<u>Acústico</u> : amplitude de onda, espectro, etc. <u>Químico</u> : componentes (identidades), etc. <u>Elétrico</u> : carga, corrente, condutividade, etc. <u>Magnético</u> : campo magnético, fluxo magnético, etc. <u>Mecânico</u> : aceleração, força, deformação, etc.
Campos de aplicação	Agricultura, engenharia, saúde, medição científica, ambiente, etc.

Um sensor é um dispositivo tecnológico ou órgão biológico que detecta, ou sente um sinal ou condição física e compostos químicos. O sensor desenvolvido no trabalho é um dispositivo tecnológico. A maioria dos sensores é elétrico ou eletrônico, ou seja, o sensor transforma qualquer energia em energia elétrica. Como o sinal é uma forma de energia, os sensores podem ser classificados de acordo com o tipo de energia que detectam. O sensor desenvolvido neste trabalho foi químico.

Um sensor químico é um dispositivo que converte uma grandeza química ou biológica em um sinal elétrico. É um dispositivo para detectar e analisar substâncias, como por exemplo, detecção de gases. A análise pode ser qualitativa ou quantitativa. O dispositivo utiliza reações químicas, materiais químicos (metais, polímeros de baixo peso molecular, óxidos) ou biológicos (biomoléculas, enzimas, anticorpos). [1,2].

Nas últimas décadas foram desenvolvidos sensores químicos que permitem determinar quase instantaneamente a presença e a quantidade de várias substâncias. Alguns exemplos de aplicações são: detecção de vazamento de fluídos e/ou o início de um incêndio na indústria automobilística; na indústria aeronáutica, podem alertar sobre possíveis pane de incêndio, entre outros.

Nos casos de sensores para detecção de gases, utiliza-se um software que permite imediatamente a visualização de gráficos correspondentes a diferentes funções como, por exemplo, a determinação de parâmetros como tensão e corrente para comparação através de dispositivos padronizados. Softwares adequados comparam dados padronizados com os que chegam ao computador, através da utilização de um eletrodo presente no dispositivo. A transformação química que ocorre junto ao eletrodo produz uma corrente elétrica com certa intensidade. Até pouco mais de uma década eram utilizados eletrodos de elementos condutores, ouro, platina, grafite. Estes materiais, pouco reativos, impunham grandes limitações ao processo, como sensibilidade, seletividade, estabilidade, reprodutibilidade e aplicabilidade inferiores àquelas de um eletrodo base com prévia modificação, como por exemplo, modificados pela deposição de filmes finos.

Como estrutura de sustentação para deposição de filmes finos pode utilizar o silício poroso (PS – “Porous Silicon”). O PS é utilizado para a produção de dispositivos baseados em moléculas orgânicas. O PS constitui uma classe de material que exhibe uma surpreendente propriedade óptica. Esta propriedade refere-se à possível variação de seu índice de refração, o qual possibilita variação em certas propriedades como fotoluminescência, refletância e transmitância. Além disso, este material é relativamente fácil de fabricar, no entanto mecanicamente frágil e complexo devido à dificuldade de controle do processo (controle de corrente, tensão e tempo de processo) [3-7].

Devido ao preço da produção de micro-sistemas, sensores, atuadores e sistemas eletrônicos, os nano e micro-materiais tornaram-se importantes, possuindo um desempenho otimizado ou superior em relação aos materiais convencionais, especialmente o silício (Si). Os nano materiais possuem um importante papel em diversos campos de aplicação de micro-sistemas, como conexão em circuitos eletrônicos e componentes em motores de micro escala. Uma rota possível de tecnologia é a das diversas formas de impressão, que permitiriam uma alta produção em massa de sensores, atuadores e produtos eletrônicos. Os desafios para os próximos anos estão na redução dos custos de materiais e dispositivos, aumentos da confiabilidade e colocação dos dispositivos dentro de produtos úteis ao mercado [8, 9].

No campo da microeletrônica, os filmes finos têm um papel auxiliar como interconexão e passivação de circuitos microeletrônicos formados em uma lâmina de silício. Considerando-se o campo de micro-sensores baseados em silício, os filmes finos formam o coração do dispositivo sensor. A fim de ser interessante do ponto de vista industrial, o uso de filmes finos em lâminas de silício deve satisfazer um número de condições físicas, tecnológicas e econômicas, bem como levar em conta os efeitos mecânicos, térmicos, ópticos e químicos [1]. Um exemplo de filme fino utilizado para esse propósito é o filme de ftalocianina.

As ftalocianinas e seus derivados são conhecidos como materiais orgânicos semicondutores. A condutividade elétrica dos filmes finos de ftalocianina pode ser

modificada pela presença de gases oxidantes ou redutores. Tais propriedades têm levado ao desenvolvimento e aplicação destes materiais orgânicos no campo de sensores de gás. A fim de otimizar sua aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos, é necessário fabricar filmes finos de ftalocianina com arquitetura de nanoescala que possa ser reproduzível.

A técnica de spin-coating é um método útil para a preparação de filmes finos de ftalocianina. Esta técnica simples envolve a secagem rápida de uma gota de solução de ftalocianina enquanto gira e se espalha sob uma força centrípeta em um substrato a alta velocidade de rotação ($2-4 \times 10^3$ rpm). A espessura do filme resultante é controlada pela concentração da solução, volatilidade do solvente e pela velocidade de rotação do substrato [10].

1.1. Silício poroso, ftalocianina, substratos eletrônicos, sensor de ftalocianina

Neste capítulo, o silício poroso, a ftalocianina e o substrato eletrônico são definidos porque são partes do sensor de ftalocianina. O sensor de ftalocianina e o diodo formado entre o contato e a ftalocianina com o metal são descritos.

1.1.1. Silício Poroso

O silício poroso (PS – “Porous Silicon”) é, hoje, objeto de intensos estudos. O motivo é a obtenção de um material que reúna ao mesmo tempo as propriedades de detetor e emissor de luz. Não existe, até agora, nenhum dispositivo que acumule estas duas funções eficientemente. Em sua nova forma, o silício tem enormes possibilidades de utilização na área óptico-eletrônica, que engloba os vários tipos de conversão de sinais elétricos em luminosos e vice-versa. A televisão, os toca-discos laser e os painéis eletrônicos são alguns dos exemplos mais conhecidos e na área tecnológica temos como exemplos de dispositivos: guias de onda [11], filtros ópticos [12], detectores de UV [13,14], fotodetectores [15], LED's [16,17].

A aplicação do PS não se restringe exclusivamente aos dispositivos de emissão de luz. O PS tem entre suas características estruturais uma elevada superfície interna e

elevada atividade química, podendo-se explorar efeitos de adsorção. Estas características transformam o PS num material interessante para aplicação em sensores de umidade [18], gases e vapores químicos [19,20]. Alterações das propriedades ópticas relacionadas à adsorção de diferentes substâncias químicas aumentam sua potencialidade como sensor óptico de gases [21]. Entretanto, conclui-se, através dos resultados apresentados na literatura, que tais dispositivos necessitam ainda serem otimizados a fim de melhorarem suas características de sensibilidade e de estabilidade para tornarem-se viáveis comercialmente. O silício poroso pode ser usado para diversas aplicações, incluindo tecnologia de semicondutores em isolantes, dispositivos emissores de luz e sensores.

O silício poroso (PS) é obtido a partir do silício (Si) monocristalino, através de um simples processo de anodização em solução aquosa de ácido fluorídrico. O esquema deste processo é mostrado na Figura 1.

Figura 1. Esquema do processo para obter silício poroso.

Neste processo, um substrato de Si monocristalino é o eletrodo de trabalho, polarizado anodicamente. O contra-eletrodo é formado por um metal inerte ao eletrólito, geralmente formado por uma chapa de platina. Ambos são inseridos em uma cuba. As reações que ocorrem no anodo do silício podem ser representadas da seguinte forma:

As duas bandas de valência de lacunas (h^+) são necessárias para oxidar cada átomo de silício, que vai para a solução. Uma molécula de hidrogênio é produzida para cada átomo de silício dissolvido. Lâminas de silício tipo p são utilizadas para obtenção de silício poroso por corrosão eletroquímica no escuro; para silício tipo n, é necessária iluminação para gerar bandas de valência de lacunas. [22]

Uma das principais características do silício poroso é que suas propriedades físicas podem ser moduladas através da variação dos parâmetros de processo (tipo e concentração de impurezas, composição eletrolítica, densidade de corrente e tempo de anodização) durante a anodização, sem comprometer as propriedades químicas [14, 15,16].

A camada de PS formada é uma complexa estrutura esponjosa, composta por regiões de Si monocristalino de dimensões que variam da escala micrométrica à escala nanométrica (denominados cristalitos), por poros com diâmetros que também variam nestas magnitudes e por uma superfície interna tipo amorfizada. Os cristalitos de Si confinados nesta estrutura podem ser interconectados por Si ou por pontes de SiO_2 . A Figura 2 mostra uma foto do silício amorfo.

Figura 2. Imagem do silício poroso.

1.1.2. Ftalocianina

As ftalocianinas são compostos macrocíclicos que possuem uma estrutura em anel que pode hospedar cerca de 70 diferentes íons de metal em sua cavidade central. A cavidade central também pode ser preenchida por hidrogênio (H), o que constitui as ftalocianinas livres de metal (HPc - metal-free). A Figura 3 ilustra a estrutura plana da molécula de ftalocianina sem metal.

Figura 3. Estrutura Plana da Molécula de Ftalocianina Sem Metal (HPc)

Substituições metálicas no centro do anel de ftalocianina determinam a condutividade elétrica e a energia de ativação de cada ftalocianina [9,23-27]. A Figura 4 mostra a estrutura plana da molécula de uma ftalocianina metálica, neste caso o metal é o cobre.

Figura 4. Estrutura Plana da Molécula de Ftalocianina Metálica (CuPc).

As ftalocianinas são semicondutores orgânicos que exibem alta estabilidade química e térmica, cores fortes e baixa solubilidade. As ftalocianinas formam filme com comportamento semicondutor tipo p a todas as temperaturas. As propriedades e aplicações de ftalocianinas e suas derivadas metálicas têm sido extensivamente estudadas. Isto se deve às suas propriedades de alta força, resistência química, limpeza e durabilidade. Além disso, a função destes compostos é servir como materiais eletrocromicos, sensibilizadores, materiais fotovoltaicos, filtros de cor, entre outros. Devido a estas propriedades as ftalocianinas são apropriadas para utilização em sensores químicos e como agentes corantes. [23,24].

As propriedades semicondutoras das ftalocianinas são moduladas pela absorção e dessorção de gases. As ftalocianinas possuem outras propriedades que são favoráveis à aplicação sensorial. Estas propriedades incluem manipulação de dispositivos microeletrônicos compatíveis a filmes finos, boa estabilidade térmica e química em relação a ambientes diversos, e bom potencial para desenvolvimento de gás específico [25,26].

Compostos orgânicos de ftalocianinas (Pcs) são capazes de agir como filmes quimicamente sensíveis devido aos vários efeitos físicos induzidos em Pcs pela interação com um grande número de gases. Os compostos podem ser utilizados como sensores de gás a base de filmes finos semicondutores para detecção de halogênios como cloro (Cl_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2) bem como vapores orgânicos. As propriedades sensoriais dos filmes podem ser investigadas medindo-se as mudanças na condutividade DC (corrente contínua) e AC (corrente alternada) como função da concentração de gás a diferentes temperaturas. É observado que uma das propriedades do processo é que o sensor é reversível, ou seja, através da curva $I \times V$ verifica-se que o sensor retorna a sua forma inicial, sendo que isso é observado pela variação do valor da corrente. O tempo necessário para que a variação da condutância da amostra alcance 90% do valor de pico é definido como tempo de resposta. O tempo de recuperação é definido como o tempo necessário para a amostra retornar até 10% acima de sua condutância original [27].

A literatura reporta a utilização de ftalocianinas em revestimento quimicamente sensível para sensores químicos. As respostas dos sensores são completamente reversíveis com tempos de resposta e tempo de recuperação da ordem de poucos minutos. Os revestimentos são estáveis e têm sido usados muitas vezes sem perdas significativas em sensibilidade e seletividade. Alguns compostos voláteis utilizados para detecção são: etanol, metanol, diclorometano, acetona e benzeno [28].

1.2. Sensor com filme de Ftalocianina

Na sua forma mais simples, um sensor de ftalocianina consiste em pares de dedos de eletrodo interdigital coberto com um filme fino de ftalocianina. Se um vapor particular for absorvido pelo filme de ftalocianina e afetar a condutividade, sua presença pode ser detectada por uma mudança na condutividade. As ftalocianinas são geralmente materiais fracamente condutores, e são necessárias voltagens de 10 – 700 V para medir mudanças de condutividade com eletrodos convencionais. Também há uma preocupação que voltagens tão altas causem degradação eletroquímica na interface ftalocianina-eletrodo. Com substratos microeletrônicos que possuem eletrodos com espaçamento na faixa de 1 a 25 μm é possível realizar estas medidas com potenciais de menos de 1V [21].

Em geral, um micro-sensor consiste de um substrato microeletrônico e um revestimento quimicamente sensível. Neste trabalho o substrato microeletrônico é o silício poroso e o revestimento quimicamente sensível é o filme de ftalocianina. O substrato irá monitorar eletronicamente o filme para uma mudança de propriedade estimulada quimicamente em resposta à presença (ou ausência) de um gás particular. A função do filme de ftalocianina é absorver ou formar uma fraca ligação com aquele gás em particular e com isso irá sofrer uma grande mudança na condutividade como resultado desta interação.

1.3. Sensores de gás

A eficiência dos sensores de gases e vapores depende da faixa de sensibilidade, que é a faixa de concentração de vapor, da qual sinais detectores úteis podem ser obtidos. Os parâmetros de resposta dependem do filme de revestimento (estrutura, morfologia, espessura), dos projetos do dispositivo (contato do eletrodo, espaçamento, área, controle da temperatura), do sistema de liberação de gás e da capacidade eletrônica de medida (sensibilidade e precisão de medida de corrente, polarização da voltagem, medida de frequência).

A especificidade relaciona a magnitude relativa de uma resposta a um vapor particular comparada a um segundo vapor. O objetivo é discriminar vapores quimicamente similares ou altas concentrações presentes no ambiente. Reversibilidade, tempo de resposta e taxas de recuperação são medidas de quão bem o sinal do sensor corresponde ao equilíbrio instantâneo com a pressão parcial do vapor analisado. Na prática, os processos de absorção, difusão do filme e dessorção podem causar um atraso substancial de resposta a mudanças de concentração de vapor. Este problema está centrado na morfologia do revestimento do filme, estrutura e espessura e tem sido efetivamente utilizado para elevado controle de temperatura no dispositivo.

A estabilidade se refere à reversibilidade e reprodutibilidade de sensores em longo prazo com atenção particular direcionada à resistência aos efeitos do ambiente, como luz, oxigênio, água, ozônio. A excepcional estabilidade térmica oxidante dos compostos de ftalocianina tem sido um importante aspecto a ser explorado para seu uso em sensores químicos, mas a elevadas temperaturas de operação isto se torna uma preocupação.

A temperatura de operação do sensor também tem grande efeito na faixa de sensibilidade, seletividade, tempos de resposta e estabilidade. Os processos dependentes da temperatura envolvidos na operação do sensor são: transporte de carga semicondutora, absorção de vapor, difusão e dessorção e interações de transferência de carga, bem como reação e degradação do filme de ftalocianina. Para

filmes sublimados, reversibilidade e tempos de resposta sob elevadas temperaturas são as considerações primárias.

O sinal de sensibilidade frequentemente passa a um máximo com temperatura crescente, refletindo em uma condutividade crescente, mas com uma decrescente divisão do vapor no filme. Reações ftalocianina-vapor ou evaporação do filme colocam um limite superior na temperatura. A temperatura de operação do sensor é determinada empiricamente, e seus efeitos precisam ser considerados quando forem feitas comparações. As diferenças na faixa de sensibilidade entre ftalocianinas de cobre e sem metal caem significativamente à temperatura ambiente. Como o NO_2 , halogênios são também fortes aceitadores de elétron e os sensores de ftalocianina respondem a eles similarmente [29]. A sensibilidade em relação à amônia é muito menor que em relação a NO_2 ou aos halogênios. O cloreto de hidrogênio tem um fraco efeito de condutividade ($<0.1\%$) em filmes de ftalocianina de cobre e sem metal, comparado com dióxido de nitrogênio.

A literatura reporta que um filme de ftalocianina de magnésio tem uma resposta unicamente forte ao ácido clorídrico (HCl) e é quase completamente não afetada por outros gases elétron-aceitador. O vapor de água é um interferente elétron-doador moderadamente fraco. Seu efeito direto em filmes de ftalocianina é mostrado como um decréscimo muito pequeno de condutividade. Entretanto, relata-se que o vapor de água interfere na detecção do dióxido de nitrogênio pela reação com o mesmo para formar ácido nítrico ou pelo bloqueio de locais de absorção nos filmes de ftalocianina. A Interferência da amônia (NH_3) e do sulfeto de hidrogênio (H_2S) na detecção de dióxido de nitrogênio (NO_2) ocorre durante e subsequente à exposição ao dióxido de nitrogênio [24-26].

1.4 Referências Bibliográficas

- [1] MULLER, G., DEINEL, P.P., HELLMICH, W., WAGNER, C., Sensor fabrication using thin film on silicon approaches. *Thin Solid Films*, 296, pp. 157-163, 1997.
- [2] ROSA, T. F., SACZK, A. A., ZANONI, M. V. B. *et al.* Determinação voltamétrica do nedocromil de sódio utilizando eletrodo de carbono vítreo. *Eclet. Quím.*, 2003, vol.28, no.2, p.63-68.
- [3] PEREIRA, A.C., SANTOS, A. S., KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Quím. Nova*, nov./ dez. 2002, vol.25, no.6a, p.1012-1021.
- [4] GALEAZZO, E.; SALCEDO, W. J.; PERES, H. E. M.; PEIXOTO, N. L. V.; FERNANDEZ, F. J. R. Porous Silicon Multilayers on narrow vertical walls for optical applications.
- [5] BARILLARO, G., NANNINI, A., PIERI, F., Dimensional constraints on high aspect ratio silicon microstructures fabricated by HF phorochemical etching. *The Electrochemical Society*, v.149, pp.C180-C185, February 2002.
- [6] SPLINTER, A., STURMANN, J., BENECKE, W., New porous silicon formation technology using internal current generation with galvanic elements. *Sensors and Actuators A*, v.92, pp.394-399, 2001.
- [7] KORCALA, A., BALA, W., BRATKOWSKI, A., BOROWSKI, P., LUKASIAK, Z., Electrical properties study of porous silicon layer prepared by electrochemical etching. *Optical Materials*, 2005.
- [8] TORIYAMA, T., TANIMOTO, Y., SUGIYAMA, S., Single crystal silicon nano-wire piezoresistors for mechanical sensors, *J.Microelectromechanical Systems*, v. 11(5), pp. 605-611, 2002.

- [9] ZANDONELLA, C., Is it all just a pipe dream? *Nature*, v. 410, pp. 734-735, 2001.
- [10] HASSAN, B. M., HONG, L., The control of molecular self-association in spin-coated films of substituted phthalocyanines, *Journal of Materials Chemistry*, 1999.
- [11] MIHALCESCU, I.; LERONDEL, G.; ROMENSTAIN, Porous silicon anisotropy investigated by guided light. *Thin Solid Films*, v.297, p.245-249, 1997.
- [12] HILBRICH, S. et al. The application of porous silicon interference filters in optical sensors. *Thin Solid Films*, v.297, p.250-253, 1997.
- [13] KALTSAS, G.; NASSIOPOULOU, A.G. Novel C-MOS compatible monolithic silicon gas flow sensor with porous silicon thermal isolation. *Sensors and Actuators*, v.76, p.133-138, 1999.
- [14] DOBRZANSKI, L. et al. Micromachined silicon bolometers as detectors of soft X-ray, ultraviolet, visible and infrared radiation. *Sensors and Actuators*, v.60, p.154-159, 1997.
- [15] YU, L.Z.; WIE, C.R. Study of MSM photodetector fabricated on porous silicon. *Sensors and Actuators*, A39, p.253-257, 1993.
- [16] PAVESI, L.; GUARDINI, R.; BELLUTTI, P. Porous Silicon n-p light emitting diode. *Thin Solid Films*, v.297, p.272-276, 1997.
- [17] MCGINNIS, S.; SINES, P.; DAS, B. Pulsed current anodization. An effective method for fabricating patterned porous silicon p-n junction light-emitting diodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v.2, n.9, p. 468-471, 1999.

- [18] ANDERSON, R.C.; MULLER, R.S.; TOBIAS, C.W. "Investigations of porous silicon for vapor sensing. *Sensors and Actuators*, A21-23, p. 835-939, 1990.
- [19] WATANABE, W.; OKADA, T.; CHOE, I.; SATO, Y. Organic vapor sensitivity in a porous silicon device. *Sensors and Actuators*, B33, p.194-197, 1996.
- [20] BOARINO, L. et al. NO₂ monitoring at room temperature by a porous silicon gas sensor. *Materials Science and Engineering*, B.69-70, p.210-214, 2000.
- [21] ZANGOOIE, S.; BJORKLUND, R.; ARWIN, H. Vapor sensitivity of thin porous silicon layers. *Sensors and Actuators*, B n.43, p.168-174, 1997.
- [22] ASHRUF, C.M.A., et al. Galvanic PS formation without external contacts. *Sensors and Actuator A*, v.74, pp.118-122, 1999.
- [23] AMBILY, S., MENON, C.S. Electrical conductivity, optical absorption and structural studies of thin films of lead phthalocyanine. *Materials Letters*, v. 36, pp. 61-64, July 1998.
- [24] LEZNOFF, C.C., LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines Properties and Applications*, 1989.
- [25] LI, X., SHEN, S., ZHOU, Q., XU, H., JIANG, D., LU, A. The gas response behavior of spin-coated phthalocyanine films to NO₂. *Thin Solid Films*, v.324, pp. 274-276, 1988.
- [26] SPADAVECCHIA, J., CICCARELLA, G., RELLA, R., Optical characterization and analysis of the gas/surface adsorption phenomena on phthalocyanines thin films for gas sensing application. *Sensors and Actuator B*, 2004.
- [27] KAMATH, G.B., JOSEPH, C.M., MENON, C.S. Effect of air annealing on the electrical and optical properties of MgPc thin films. *Materials Letters*, v.57, pp. 730-733, December 2002.

- [28] ALTINDAL, A., OZTURK, Z.Z, DABAK, S., BEKAROGLU, O., Halogen sensing using thin films of crosswise-substituted phthalocyanines. Sensors and Actuator B, v.77, pp.389-394, 2001.

- [29] BASOVA, T.V., TASALTIN, C., GUREK, A.G., EBEOGLU, M.A., ÖZTÜRK, Z.Z., AHSEN, V., Mesomorphic phthalocyanine as chemically sensitive coatings for chemical sensors. Sensors and Actuator B, v.96, pp.70-75, 2003.

CAPÍTULO 2. FILMES DE PS TRATADOS COM MOLÉCULAS DE FTALOCIANINAS

2. Filmes de PS Tratados com Moléculas de Ftalocianinas

2.1. Introdução

As Ftalocianinas (Pcs), obtidas nos anos de 1907 [1] têm sido investigadas durante os últimos 60 anos [2] e utilizadas como corantes [3] e catalisadores [4]. A grande diversidade de trabalhos reportados indica campos muito variados de aplicação, mostrando numerosos e inovadores usos para as Ftalocianinas. Recentemente, grandes avanços têm sido reportados em fotocondutividade [2,5], óptica não linear [2,5], propriedades semicondutoras, terapia do câncer (foto-sensibilizadores) [2,5] e outros. Em uma nova fase, a Ftalocianina tem sido utilizada como uma camada transportadora de lacunas para a região ativa de um dispositivo eletroluminescente [6,7]. Ftalocianina de metal livre não substituível PcH_2 tem sido reportada como uma camada simples emissora em dispositivos eletroluminescentes orgânicos, onde os eletrodos foram formados por um filme de óxido de estanho índio (ITO) e eletrodo de índio/magnésio [8]. Adicionalmente, várias Ftalocianinas têm sido utilizadas como camadas de transporte de lacunas, funcionando como uma camada modificada de contato [12] ou como dopantes para a camada emissora [13,14].

As características ópticas das Ftalocianinas junto com as propriedades ópticas dos filmes de PS sugerem-nos que nano-compósitos de PS-Ftalocianinas podem ser utilizados como material opto-eletrônico compatível com a tecnologia de silício o que permitirá a fabricação de dispositivos optoeletrônicos compatíveis com os processos de fabricação de dispositivos em silício.

Neste capítulo serão discutidos os efeitos e mudanças das propriedades ópticas dos filmes de Ftalocianina depositadas sobre a superfície da estrutura do silício poroso e silício poroso oxidado termicamente, visando a sua aplicação na fabricação de sensores de gás.

2.2. Procedimento experimental

Preparação de Amostras

Os filmes de PS foram obtidos através do método convencional de anodização eletroquímica. Com a finalidade de acentuar o efeito de modulação pelas moléculas

absorvidas, os filmes de PS foram formados de tal forma que elas possuam efeitos de emissão PL fraca. Ao mesmo tempo os filmes com essas características possuem mais estabilidade química e mecânica podendo ser tratados quimicamente sem provocar rupturas mecânicas e sem dissolver tais filmes.

2.2.1. Filmes de PS tratados com Ftalocianina tetrassulfonada de Zinco Pc (Zn)

2.2.1.1. Tratamento simples

Vários filmes de PS foram submetidos a tratamento simples em solução de Pc(Zn) em etanol. O tratamento consistiu em mergulhar amostras preparadas e armazenadas durante alguns dias. O tempo de permanência dos filmes na solução foi de 12 horas. Na tabela I, são apresentadas as amostras de PS submetidas a este tratamento. O processamento das amostras seguiu o seguinte roteiro:

1. - Formação de filmes de PS através de anodização eletroquímica em HF (49%) ou HF:Etanol(1:1)
- 2.- Lavagem em água deionizada durante 10 minutos
- 3.- Tratamento em Etanol e Pentano durante 5 minutos cada.
- 4.- Armazenamento da amostra em um dissecador durante 2 semanas.
- 5.- Tratamento do filme de PS em uma solução de Pc (Zn) em etanol. O tratamento consistiu de uma simples submersão do filme na solução durante 12 horas.
- 6.- Limpeza do filme tratado com jato de Nitrogênio.

Tabela I. Amostras de PS tratadas em solução de Ftalocianina Tetrasulfonada de Zinco

Amostra	Solução	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Tempo de anodização (min)	Pós tratamento
V85A	HF (49%)	20	15	Etanol e pentano
01	HF (49%)	20	10	Etanol e pentano
V83A	HF (49%)	20	15	Etanol e pentano

Os espectros de emissão PL das amostras tratadas segundo o procedimento acima descrito são apresentados nas Figuras 1 - 6 respectivamente.

Figura 1. Espectro de emissão PL da amostra V85A tratada por submersão simples em uma solução de Pc (Zn), comparado com a emissão PL do filme de PS não tratado. Radiação de excitação de 632,8 nm

Figura 2. Espectros de emissão PL na amostra V85A após 4 semanas do tratamento. A amostra foi armazenada em um dissecador. Os espectros mostram também o comportamento da emissão em função do tempo de exposição ao laser de excitação. Radiação de excitação de 632,8 nm.

Figura 3. Espectro de emissão PL da amostra tratada V85A após ser submetida a um recozimento térmico de 80°C em ambiente de vácuo, durante 60 minutos. Radiação de excitação de 632,8 nm

Figura 4. Espectro de emissão PL da amostra V85A com tratamento após recozimento térmico e após 4 dias do último tratamento (térmico). Radiação de excitação de 632,8 nm.

Figura 5. Espectros de emissão PL da amostra V85A tratada em Pc (Zn) e Pc(Lu). Laser de excitação de 514,5 nm.

Figura 6. Espectros Raman da amostra V85A tratada em Pc(Zn) e Pc(Lu). Laser de excitação de 514,5nm.

Outras amostras de PS também foram tratadas seguindo o mesmo procedimento. Os comportamentos destas amostras em função da emissão PL são apresentados a seguir nas Figuras 8-12. É importante mencionar que foi preparada a amostra 01 (Figura 7) em uma lamina tipo N com a finalidade de obter estruturas macroporosas com uma emissão PL muito baixa. Posteriormente a amostra foi submetida a tratamento em Pc (Zn) de Zinco.

Figura 7. Imagem óptica da superfície do filme de PS da amostra 01 sem tratamento (lado esquerdo) e após o tratamento em Pc (Zn) (lado direito).

Figura 8. Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada e não tratada. Laser de excitação de 632,8 nm.

Figura 9. Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada em função do tempo de exposição do laser. Laser de excitação de 632,8 nm.

Figura 10. Espectros de emissão PL da amostra 01 tratada após recozimento térmico em vácuo a temperatura de 80°C durante 60 minutos. Os espectros foram obtidos em função do tempo de exposição do Laser. Radiação de excitação de 632,8 nm.

Figura 11. Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada após recozimento térmico em ambiente de vácuo a temperatura de 200°C. Radiação de excitação de 632,8 nm.

Figura 12. Espectro de emissão PL da amostra 01 tratada. Laser de excitação de 514,5 nm.

Finalmente a amostra V83A foi tratada de forma similar às anteriores em uma solução de Pc (Zn) em etanol. Diferentemente das outras amostras, o filme de PS V83A tratado foi submetido a um recozimento térmico em fornos convencionais de oxidação e o ambiente foi de Nitrogênio. As Figuras 13 a 16 mostram os espectros de emissão PL e Raman desta amostra.

Figura 13. Espectros de emissão PL da amostra V83A tratada em Pc (Zn). Laser de excitação de 632,8 nm.

Figura 14. Espectro de emissão PL da amostra V83A tratada em Pc (Zn) após recozimento térmico a temperatura de 200 °C em ambiente de Nitrogênio. Laser de excitação de 632,8 nm. Os espectros foram obtidos em função do tempo de exposição ao Laser.

Figura 15. Espectro de emissão PL da amostra V83A tratada em Pc (Zn). Laser de excitação de 514,5 nm.

Finalmente, para estudar o efeito do aquecimento do laser na emissão PL das amostras tratadas, foram obtidos espectros de emissão PL para diferentes intensidades do Laser de excitação. Para cada intensidade de excitação foram obtidos os espectros de emissão em função do tempo de exposição da radiação excitante. Os espectros são mostrados na Figura 16 e são correspondentes às amostras V85A e V83A.

Figura 16. Espectros de emissão PL das amostras V85A e V83A quando excitadas com Laser de 632,8nm de intensidade de 24mW, 2mW, e 0.2mW respectivamente. Os espectros da Amostra V83A foram obtidos antes de quaisquer recozimentos térmicos. Os espectros da amostra V85A foram obtidos após recozimento térmico.

2.2.1.2. Filmes de PS Tratados em Pc (Zn) por Processo Eletroquímico.

Filmes de PS foram tratados em uma solução de Pc (Zn) em etanol através de um processo eletroquímico. O roteiro experimental foi o seguinte:

1. - Formação de filmes de PS através de anodização eletroquímica em HF (49%).
- 2.- Lavagem em água deionizada durante 10 minutos.
3. - Com o filme de PS ainda com água (evitar oxidação) se coloca uma solução de Pc (Zn) na célula eletrolítica.
4. - Polarização catódica ou anódica do filme de PS com densidades de corrente de 2 a 0,125 mA/cm² respectivamente.
5. - Limpeza e secagem do filme tratado com jato de Nitrogênio.

Na tabela II são apresentadas as características das amostras submetidas ao tratamento eletroquímico em uma solução de Pc (Zn).

Tabela II. Amostras de PS submetidas a processos eletroquímicos em solução de ftalocianina sulfonada de Zinco.

Amostra	Solução	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Tempo de anodização (min)	Pós tratamento
Sample				
14	HF (49%)	20	10	H ₂ O(10min)
	Pc(Zn): Etanol	0,125	5	
17	HF (49%)	20	10	H ₂ O(10min)
	Pc(Zn):Etanol	-2,5	5	

Nota: O sinal negativo da densidade de corrente significa que o filme foi polarizado catodicamente.

Os espectros de emissão PL da amostra 14 e 17 são apresentados na Figura 17. Os filmes de PS apresentaram uma aparência óptica praticamente uniforme com algumas manchas na superfície, evidenciando nestas regiões algum grau de acumulação da Pc (Zn), como mostrado na Figura 18.

Figura 17. Espectros de emissão PL das amostras 14 e 17 tratadas eletroquimicamente em solução de Pc (Zn) em etanol com polarização anódica e catódica respectivamente. A densidade de corrente de polarização está indicada na legenda das figuras.

Figura 18. Imagem óptica da superfície do filme de PS da amostra 14 que foi submetida a um tratamento eletroquímico em uma solução de Pc (Zn) em etanol.

2.2.1.3. Terceiro tipo de tratamento dos filmes de PS

1. - Formação de filmes de PS através de anodização eletroquímica em HF (49%) ou HF:etanol(1:1)
- 2.- Lavagem em água deionizada durante 10 minutos
3. - Imediatamente após com o filme ainda com água se submerge em uma solução de Pc (Zn) em etanol
- 4.- Agitação da solução e o filme de PS em ultra-som durante 2 horas
- 5.- Limpeza e secagem do filme tratado com um jato de Nitrogênio.

Na tabela III são apresentadas as características das amostras submetidas a este tratamento.

Tabela III. Amostras de PS submetidas a tratamento em uma solução de Pc(Zn) em etanol, imediatamente após sua formação.

Amostra	Solução	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Tempo de anodização (min)	Pos tratamento
25	HF(49%)	20	10	H ₂ O(10min)
26	HF(49%)	20	10	H ₂ O(10min)

A amostra 26 foi submetida à implantação de H⁺ anterior à formação do filme de PS com a finalidade de obter uma estrutura macroporosa. Na Figura 19 são apresentadas os espectros de emissão PL das amostras 25 e 26 submetidas ao tratamento acima mencionado. Os filmes praticamente foram uniformes com a formação de pequenas manchas.

Figura 19. Espectros de emissão PL das amostras 25 e 26 tratadas em uma solução de Pc (Zn): etanol, imediatamente após a formação do filme de PS.

Adsorção de moléculas de ftalocianina em filmes de PS oxidados termicamente

Com a finalidade de evitar processos de reação química entre o filme de silício poroso e as moléculas de Ftalocianina, foi proposto um procedimento que considera um processo de oxidação térmica do filme de PS antes da deposição do filme de Ftalocianina.

Antes do processo de adsorção das moléculas de ftalocianina na estrutura de PS, os filmes de PS foram submetidos a um processo de recozimento térmico através da seguinte sequência: Primeiramente os filmes de PS foram submetidas a um processo de pré-oxidação a 300 °C em ambiente de O₂ por 120 minutos. Este processo inicial é essencial para evitar efeitos de quebra e destruição do filme de PS. A seguir, as amostras foram submetidas a processos de oxidação a 900 °C em ambiente de O₂ por 5 minutos. Posteriormente, os filmes de PS oxidados (Ox-PS) foram submersos em uma solução de Ftalocianina em etanol cuja concentração foi de 10⁻⁴ mol/l por um tempo de duas horas. Em seguida, as amostras foram lavadas em água deionizada para eliminar aglomerados da Ftalocianina, garantindo desta forma a adsorção de apenas uma monocamada do corante. Finalmente as amostras foram secadas em jato de N₂.

Estas amostras foram analisadas pelas técnicas de espectroscopia FTIR, fotoluminescente e de absorção óptica cujos resultados serão discutidos a seguir.

2.3. Discussão

As amostras V85A, 01 e V83A foram submetidas a tratamento em uma solução de Ftalocianina de Zinco (Pc (Zn)). O resultado da análise dos espectros de emissão é apresentado nas tabelas IV e V a seguir. A banda de emissão PL é decomposta em duas bandas, uma na região de 689 nm e a outra na região de 735 nm.

Tabela IV. Análises quantitativas das bandas de emissão PL (690 nm) das amostras V85A, 01 e V83A.

Amostra	Pico (nm)	Intensidade (u.a.)	Recozimento
V85A	684	1214231	Sem
	689	898453	70 °C
	689	1958863	Após 4 dias
	694	1691411	200 °C
01	694	91016	Sem
	691	82868	70 °C
	697	91242	200 °C
V83A	683	636253	Sem
	689	389913	200 °C

Tabela V. Análises quantitativas das bandas de emissão PL (735 nm) das amostras V85A, 01 e V83A.

Amostra	Pico (nm)	Intensidade (u.a.)	Recozimento
V85A	731	1389901	Sem
	740	2186800	70 °C
	740	3122511	Após 4 dias
	737	4462783	200 °C
01	735	156344	Sem
	742	331648	70 °C
	730	167451	200 °C
V83A	728	387025	Sem
	738	885375	200 °C

A banda de emissão PL das amostras tratadas em Pc (Zn) é uma replica da banda de absorção óptica das moléculas de Pc (Figura 20). A banda de emissão mostra duas regiões bem definidas, uma banda estreita e intensa na região de 689 nm e um ombro

na região de 735 nm correspondente a uma banda mais larga e menos intensa. A última banda está na mesma região de emissão dos filmes de PS não tratados. Após processos de recozimento térmico é possível observar que a banda em 689 nm sofre um pequeno decréscimo na sua intensidade, no entanto a banda em 735 mostrou um crescimento significativo.

O espectro de absorção óptica da Ftalocianina de Zinco tetrasulfonada (Pc) (Figura 20) apresenta uma banda na região de 634nm com um ombro na região de 680 nm. A banda em 634 nm foi atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ da espécie monomérica do Pc, e envolve elétrons deslocalizados do anel maior da molécula. Já a banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da molécula de Pc (680 nm) envolve transferência de carga entre os anéis de Benzeno e o anel maior da molécula de Pc (Zn) (Figura 21). Em 340 nm apresenta-se a banda Soret atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ [19-24].

Figura 20. Espectro de absorção óptica da Ftalocianina Tetrasulfonada de Zinco em Solução [18].

Figura 21. Estrutura molecular da Ftalocianina Tetrassulfonada de Zinco (Pc(Zn)) [18].

A distância entre a banda de absorção em 634 nm e 680 nm é da ordem de 46 nm. A banda de emissão dos filmes tratados em Pc (Zn) foi descomposta em uma banda estreita com seu máximo em 689 nm e um ombro em 735 nm. A distância entre estas estruturas é da ordem de 45 nm, verificando-se assim que a emissão PL resulta uma réplica da absorção óptica. O perfil da banda estreita em 689 nm não muda significativamente após tratamentos térmicos das amostras sugerindo que os elétrons deslocalizados do anel maior não sofrem nenhuma perturbação com a estrutura superficial do PS. Já a banda em 735 nm sofre ligeiras mudanças após recozimento térmico das amostras, sugerindo que a transferência de carga entre os anéis do Benzeno e o anel maior da molécula de Pc (Zn) fica mais deslocalizada pela interferência da estrutura superficial do filme de PS, isto é, as moléculas de Pc (Zn) se adsorvem em forma plana na superfície do PS. Esta proposta de adsorção será confirmada com as discussões apresentadas mais adiante.

Por outro lado, nos filmes tratados com Pc (Zn) a banda de emissão mostrou-se mais estável mesmo após o recozimento térmico. Tal resultado sugere que neste caso o ligante de Zinco apresenta pouca influência na transferência de carga durante a emissão PL. Outro fator que pode influenciar na estabilidade da banda de emissão

das amostras tratadas em Pc (Zn) pode ser o efeito de blindagem no mecanismo de emissão das moléculas de Pc (Zn) devido às camadas superficiais oxidadas do filme de PS. Sabe-se que no filme de PS após sua formação e armazenamento geram-se algumas monocamadas de óxido [25] que podem promover um efeito de barreira para interação com a molécula absorvida na superfície, neste caso com a Pc (Zn). Com a finalidade de contornar este problema foram realizados outros tratamentos que discutiremos posteriormente.

Quando o Laser de excitação foi de 514,5 nm ou 488,0 nm a emissão PL apresentou uma banda larga sem as características de emissão mostrada quando a radiação excitante é de 632,8 nm. Este resultado sugere um efeito ressonante na excitação das moléculas de Pc (Zn) quando excitadas com Laser de 632,8 nm. Por outro lado, é possível observar (Figura 5) que a emissão PL da amostra V85A resulta em uma banda deslocada para energias maiores em relação à banda de emissão PL da amostra não tratada. No entanto, na amostra 01 a banda de emissão da amostra tratada é praticamente a mesma que a banda da amostra não tratada (Figura 12). É importante mencionar que o filme de PS da amostra 01 apresenta uma topografia de uma superfície muito rugosa, indicando a formação de macroporos (Figura 7). Este resultado sugere que a absorção é fortemente dependente da estrutura do filme de PS. Finalmente as amostras V85A e V83A foram utilizadas para monitorar o efeito do aquecimento do laser de excitação. Para tal fim foram obtidos os espectros de emissão PL com diferentes intensidades de excitação mostrando-se que para intensidades acima de 250 W/cm^2 a intensidade de emissão PL apresenta um decréscimo (quenching). Para intensidade de excitação menor que 250 W/cm^2 a emissão resultou mais estabilizada. O efeito "quenching" foi amplamente estudado para a emissão PL dos filmes de PS [26] indicando que o mecanismo principal envolve a variação do pseudo nível de Fermi associado a estados superficiais localizados. Desde que as moléculas de Pc (Zn) foram absorvidas na superfície do filme de PS, podemos sugerir que o "quenching" observado é devido à variação do pseudo nível de Fermi.

Para verificar como a molécula de Pc (Zn) foi absorvida no filme de PS, e como ela promove a modulação de emissão PL, foram tratadas as amostras 14 e 17 por

polarização anódica e catódica respectivamente. Os filmes de PS assim tratados apresentaram uma banda de emissão PL diferente quando tratados em forma simples. A amostra 14 (anódica) apresenta uma só banda com pico em 790 nm. Esta região está associada ao ombro da emissão PL da Ftalocianina. Este resultado mostra que este mecanismo de emissão é favorecido por este tratamento. Já a banda em 689 nm aparece com uma leve deformação nesta região (Figura 24), isto é, o mecanismo de emissão desta banda é desfavorecido por essa forma de absorção da molécula. Por outro lado, a intensidade de emissão PL da amostra tratada foi 3 vezes maior que da amostra não tratada.

A amostra 17 foi tratada por polarização catódica. O espectro de emissão PL apresenta uma característica de emissão do filme de PS convencional. Este resultado indica que esta polarização não favorece a eletro-absorção das moléculas de Pc (Zn) no filme de PS. Por outro lado, foi realizado um tratamento especial das amostras 25 e 26. Importante mencionar que na amostra 26 foi implantado (H^+) previamente à formação de PS com a finalidade de obter uma estrutura macroporosa. Os espectros de emissão PL são apresentados na Figura 19. Como mencionado anteriormente, o tratamento consistiu em uma submersão das amostras em uma solução de Pc (Zn) imediatamente após a formação do PS para evitar processos de oxidação do filme. Com as amostras na solução foi aplicada uma agitação mecânica de ultra-som durante 2 horas. O espectro de emissão PL da amostra 25 apresenta um pico bem definido em 685 nm com uma deformação do lado direito da banda. O pico em 685 nm corresponde à emissão da Pc (Zn) envolvendo os elétrons do anel maior da molécula, com a diferença que neste caso observa-se uma maior interferência da estrutura do filme de PS. Já o ombro que aparecia em 735 nm não aparece tão definido, mostrando novamente o maior grau de interferência do filme de PS nos mecanismos de emissão da Pc (Zn). Neste caso, novamente, pode ser observada a maior intensificação da banda em 685 nm. No caso da amostra 26, a banda apresenta-se mais larga com o máximo deslocado para 710 nm. A banda de emissão, apesar da deformação, ainda mantém uma preferência de emissão da banda de 685 nm. Comparando a banda de emissão das duas amostras podemos inferir que a forma de absorção da molécula depende muito da estrutura do filme de PS. Resultados de emissão das amostras 26 e 27 sugerem que os elétrons não estão só localizados na

molécula de Pc (Zn), mas também na estrutura Pc (Zn)-cristalitos de Si, por causa da transferência de carga entre os cristalitos de Si do filme de PS e a molécula de Pc (Zn). Este resultado revela que existe uma reação química entre as moléculas de Ftalocianina e a superfície do filme de PS.

O espectro de espalhamento Raman dos filmes de PS tratados com Pc (Zn) não apresentou nenhuma mudança em relação ao do filme não tratado (Figura 6), evidenciando-se que a adsorção das moléculas de Pc (Zn) não influencia as ligações Si-Si no interior dos nano-cristalitos de Si. Não foi possível observar o espectro Raman das moléculas adsorvidas de Pc (Zn), pois o filme formado pelas moléculas corantes deve ser de apenas uma monocamada. Das discussões acima descritas podemos resumir que as moléculas de Ftalocianina absorvidas nos filmes de PS reagem quimicamente provocando a perda de identidade elétrica e óptica tanto das moléculas de Ftalocianina quanto do filme de PS, o que pode promover interessantes aplicações ópticas deste tipo de nano compósitos. No entanto, a proposta do presente trabalho foi a de contribuir ao desenvolvimento de sensores de gás baseados na mudança das propriedades de condutividade elétrica dos filmes de Ftalocianina. Neste sentido, foi proposta uma estratégia que permita evitar a reação química entre as moléculas de Ftalocianina e a estrutura de PS, tendo sido atingido este propósito através de um processo de oxidação prévia da estrutura de PS que discutiremos a seguir.

Estruturas de OX-PS/Ftalocianina.

Como mencionado no procedimento experimental, previamente à deposição do filme de moléculas de Ftalocianina, os filmes de PS foram submetidos a processos de oxidação térmica.

Os espectros infravermelho das amostras Ox-PS e OX-PS/Ftalocianina que correspondem às regiões de 2800 a 3000 cm^{-1} e 1350 a 1800 cm^{-1} são mostrados nas Figuras 22 (a) e (b) respectivamente. Estas regiões são de interesse pois os modos vibracionais das ligações C-H do anel central da molécula de Ftalocianina estão situados nestas regiões.

Figura 22 Espectros de Absorção dos filmes de Ox-PS (A) e Ox-PS/Ftalocinina (A) nas regiões de 2800 a 3000 cm^{-1} (a) e de 1350 a 1800 cm^{-1} (b) respectivamente.

A região de 2800 a 3100 cm^{-1} apresenta as bandas de absorção e infravermelho, correspondentes aos modos vibracionais de estiramento assimétrico das ligações C-H com C na configuração sp^3 (região de número de onda elevada) e de estiramento simétrico (região de baixo número de onda). A origem destes modos vibracionais no filme de Ox-PS pode ser devido a efeitos de contaminações externas durante o processamento das amostras que sistematicamente sempre aparecem mesmo em amostras de PS não oxidadas, sendo uma característica especial sua não mudança de posição mesmo após o envelhecimento das amostras. No caso das amostras contendo as moléculas de Ftalocianina adsorvidas na superfície do filme (Ox-PS/Ftalocianina), quase todos os modos vibracionais foram deslocados para regiões com número de onda maiores tendo sido observado este efeito em todas as amostras analisadas. Este resultado está associado diretamente à adsorção das moléculas de Ftalocianina na superfície porosa dos filmes de Ox-PS. As questões são: estes modos vibracionais correspondem às ligações de C-H das moléculas de Ftalocianina?, Como estas moléculas foram adsorvidas na superfície dos poros dos filmes de Ox-PS?. Na Figura 22 (a) observa-se que com maior deslocamento acontece uma mudança da intensidade relativa das bandas de absorção na região de maior energia (número de onda), ao mesmo tempo em que na Figura 22 (b) observa-se uma banda na posição de 1391 cm^{-1} que corresponderia ao modo vibracional de esqueleto ν_4 da molécula de Ftalocianina [27, 28]. A partir destes resultados podemos sugerir que estas bandas deslocadas tanto na região de 2800 a 3100 cm^{-1} quanto em 1391 cm^{-1} correspondem

aos modos vibracionais das ligações C-H e de tipo esqueleto ν_4 da molécula de Ftalocianina adsorvida. Por outro lado, o modo ν_4 da Ftalocianina está situado na região de 1350 a 1360 cm^{-1} , segundo reportado em [27, 28]. Esta banda pode ser deslocada para regiões de maior energia quando o raio iônico do metal em moléculas de Ftalocianinas metálicas (MPc) decresce [28]. Neste trabalho, o modo vibracional ν_4 está situado em 1391 cm^{-1} , mostrando-se um significativo deslocamento em relação aos valores reportados em [28]. Este deslocamento pode ser atribuído ao efeito de interação do anel central da molécula com a superfície do filme de Ox-PS, sugerindo que as moléculas de Ftalocianina estão adsorvidas com sua estrutura planar paralela à superfície das paredes dos poros. As bandas de infravermelho na região de 1300 a 1900 cm^{-1} da amostra Ox-PS [curva A da Figura 22 (b)] podem ser atribuídas a modos de segunda ordem, produto da combinação de modos de vibração das ligações SiO_2 . Estas bandas na amostra de Ox-PS/Ftalocianina são atenuadas e, em particular, a banda em 1716 cm^{-1} praticamente desapareceu, já que as regras de seleção para a combinação de modos são muito sensíveis a qualquer pequena perturbação, como a adsorção das moléculas de Ftalocianina na superfície do filme.

A emissão PL da amostra Ox-PS/Ftalocianina foi obtida em duas condições descritas a seguir. No primeiro caso, a amostra foi excitada com a linha espectral do laser de He-Ne em 632,8 nm, que está em ressonância com a banda de absorção “Q” da molécula de Ftalocianina situada em 634 nm (Figura 20), isto é, a amostra foi excitada ressonantemente em relação à Ftalocianina, e a emissão PL para esta excitação mostra-se intensa com seu pico máximo situado em 687 nm (Figura 23).

Figure 23. Espectro de emissão PL da amostra de Ox-PS/Ftalocianina. Energia de laser de excitação situado no comprimento de onda de 632, 8nm com 5 μ W de potência.

Figura 24. Espectro de emissão PL da amostra Ox-PS/Ftalocianina. Energia do laser de excitação situada no comprimento de onda de 488 nm

É importante mencionar que a estrutura da banda de emissão apresenta a mesma característica das de emissão da molécula de Ftalocianina em solução [18], mostrando-se desta forma a não formação de dímeros ou aglomerados das moléculas adsorvidas no filme poroso. Na Figura 23 também é mostrada a emissão PL só do filme de silício poroso oxidado (Ox-PS), observando-se uma baixa intensidade de emissão, o que era esperado, já que a banda de absorção desta amostra está na região de 400 – 460 nm [29]. Outro fato importante a ser apontado refere-se a que em contraste às amostras de PS/Ftalocianina, a característica de emissão PL da amostra Ox-PS/Ftalocianina não apresentou mudanças mesmo após um longo período de armazenamento em ambiente de ar (4 meses). Esta observação sugere que existe uma baixa taxa de reação química entre as moléculas de Ftalocianina e a superfície do filme de Ox-PS. Este resultado pode ser atribuído à característica estrutural da superfície do silício poroso oxidado que basicamente está constituída de siloxenos em forma de anéis pequenos cuja característica principal é sua baixa reatividade química [29].

No segundo caso a emissão PL da amostra Ox-PS/Ftalocianina foi obtida por excitação com laser de Ar^+ utilizando-se a linha de emissão de 488 nm, sendo esta energia próxima da região de absorção do filme de Ox-PS. Sendo assim, a excitação é quase ressonante em relação ao filme de Ox-PS. Neste caso, a banda de emissão apresenta duas regiões espectrais diferentes. A primeira banda apresenta seu máximo em 600 nm tendo uma largura da ordem de 130 nm, isto é, uma banda larga que pode ser atribuída à emissão do Ox-PS, desde que a emissão somente do filme Ox-PS apresente uma banda larga com seu máximo em 560 nm (Figura 24). A segunda banda apresenta seu máximo em 687 nm com característica totalmente semelhante ao da emissão das moléculas de Ftalocianina (Figura 24). Para a energia de excitação em 488 nm, longe de qualquer banda de absorção da molécula de Ftalocianina (Figura 20), a probabilidade de emissão da molécula seria muito pequena. No entanto, o espectro da Figura 3 mostra que existe uma emissão intensa correspondente às moléculas de Ftalocianina. Este resultado pode ser atribuído a um processo de transferência de energia ressonante entre o filme de Ox-PS e as moléculas adsorvidas de Ftalocianinas pois existe uma sobreposição diferente de

zero entre a banda de emissão do filme OX-PS e a banda de absorção óptica das moléculas de Ftalocianina.

2.4. Conclusões

Foi verificado que filmes de PS podem ser utilizados como excelentes matrizes hospedeiras de moléculas orgânicas corantes. A forma de absorção dos corantes orgânicos modula as propriedades de emissão PL destes materiais. O grau de absorção promove uma transferência de elétrons entre os cristalitos do filme de PS e as moléculas de Pc (Zn). Este resultado mostrou a existência de reação química entre as moléculas de Ftalocianina e o filme de PS.

A adsorção de moléculas de Ftalocianina sobre filmes de silício poroso previamente oxidado termicamente (Ox-PS) preservou as características ópticas das moléculas de Ftalocianina evidenciando que este processo evita a reação química entre as moléculas corantes e o filme de PS oxidados. Importante indicar ainda que a seqüência de oxidação proposta preservou a porosidade do filme de PS, o que mostra ser importante na aplicação da estrutura Ox-PS/Ftalocianina como sensor de gás devido à elevada superfície específica do filme de PS que será apresentado e discutido no capítulo 3.

2.5. Referências Bibliográficas

- [1] BRAUN, A.; J. BER-DTSCHT, C. Chem. Ges., v.40, p. 2709, 1907.
- [2] LEZNOFF, C.; LEVER EDS, A. **Phthalocyanines Properties and Applications**, Vols. 1–4, VCH Publishers, New York, 1989–1996.
- [3] HERBST, W.; HUNGER, K. **Industrielle organische Pigmente**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [4] MOSER, F.; THOMAS, A. **The Phthalocyanines**, Vol. I, CRC Press, Boca Raton, FL, 1983, p. 85.
- [5] HANACK, M. LANG, M. Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds. Adv. Mater., v. 6, p. 819, 1994.
- [6] MASUI, H.; TAKEUCHI, M. Effects of Crystallinity of Hole Transport Layers on Organic Electroluminescent Device Performance. Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, v.30 5A, pp. L864-L866, May 1991.
- [7] SLYKE, S.A. V.; CHEN, C.H.; TANG, C.W. Organic electroluminescent devices with improved stability. Appl. Phys. Lett., v. 69, n.15, pp. 2160-2162, August 1996.
- [8] FUJII, A.; YOSHIDA, M.; OHMORI, Y.; YOSHINO, K. Jpn. J. Appl. Phys., v.35, p. 37, 1996.
- [9] KOJIMA, H.; OZAWA, A.; TAKAHASHI, T.; NAGAOKA, M.; HOMMA, T.; NAGAMOTO, T.; OMOTO, O. A Structural Study for Highly Efficient Electroluminescence Cells Using Perylene-Doped Organic Materials J. Electrochem. Soc., v.144, n.10, p 3628-3633, 1997.
- [10] ISHIKO, M.; UTSUKI, K.; NUNOMURA, K. NEC, Patent Japan JP 02213088 A2 900824.

- [11] EASTMAN KODAK, USA, Patent Japan JP 57051781 A2 820326.
- [12] CHEN, C.H.; SHI, J.; TANG, C.W. Macromol. Symp., v.125, p 1, 1997.
- [13] TANG, C.; WEIDNER, C.; COMFORT, D. Eastman Kodak, USA, Patent USA US 5409783 A 950425.
- [14] FUJIMORI, Y.; YOSHIKAWA, H. Toshiba, Patent Japan JP 03028291 A2 910206.
- [15] SALCEDO, W. J.; FERNANDEZ, F. J. R; RUBIM, J. C. J. Polarization effects on the Raman and photoluminescence spectra of porous silicon layers. Raman Spectrosc., v. 30, pp. 29-36, 1999.
- [16] EDWARDS, L.; GOUTERMAN, M.; J. M. Spectrosc., v.33, p 292, 1970.
- [17] LAW, K. Y. Organic photoconductive materials: recent trends and developments Chem. Rev., v.93, p 449-486, 1993.
- [18] SANTOS, M. R.; Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, 2000.
- [19] LEVER, A. B. P. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., v.7, pp. 27-105, 1965.
- [20] SCHAFFER, A. M.; GOUTERMAN, M.; DAVIDSON, E. R.. Theor. Chim. Acta., v.30, p 9, 1973.
- [21] MATHUR, S. C.; SINGH, J. Int. J. Quant. Chem., v.6, p 747, 1974.
- [22] CHEN, I.; ABKOWITZ, M.; SHARP, J. H. J. Chem. Phys., v.50, p 2237, 1969.
- [23] HERIKSSON, A., SUNDBORN, M. Theor. Chim. Acta., v.27, p 213, 1972.

- [24] CHEN, I. J. Mol. Spectrosc., v.23, p 131, 1967.
- [25] MARUYAMA, T.; OHTANI, S. J. Photoluminescence of Porous Silicon in Air. Electrochem. Soc., v.143, n.11, pp. 3704-3706, November 1996.
- [26] XIA, J. B.; CHAH, K. W. Appl. Phys. A., v. **59**, p 227, 1994.
- [27] LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines: Properties and Applications.**, v.2, cap.3, VCH, Weinheim 1993.
- [28] LU, F.; et al. Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. Part 3. The effects of substituents and molecular symmetry on the infrared characteristics of phthalocyanine in bis(phthalocyaninato) rare earth complexes. Spectrochim. Acta A., v. 59, p 3273-3286, 2003
- [29] SALCEDO, W. J. **Silício poroso e nanoestruturas auto-organizadas.** Tese de Livre Docência. EPUSP, Dezembro de 2005.

CAPITULO 3. DISPOSITIVO ELÉTRICO DE Au/Pc(H)/Au

3.1 Introdução

No presente capítulo será descrito o procedimento experimental da fabricação de um dispositivo de filme de moléculas de Ftalocianina não metálica com eletrodos interdigitados de ouro (Au/Pc(H)/Au). Também serão descritos os resultados da caracterização elétrica do dispositivo na presença e ausência de gases orgânicos como o Etanol, Metanol, Acetona e Benzeno. Finalmente serão discutidos os resultados propondo-se um mecanismo de transporte para o dispositivo e os efeitos das moléculas de gás no transporte de portadores.

3.2. Procedimentos experimentais

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da USP.

O desenvolvimento do trabalho consistiu de três etapas principais. A primeira etapa considerou o estudo das propriedades estruturais de filmes de silício poroso-Ftalocianina (PS/MPc) e silício poroso oxidado termicamente-Ftalocianina (Ox-PS/MPc). A segunda etapa considerou a obtenção de dispositivos sensores baseados na tecnologia de silício poroso utilizando-se as estruturas de (Ox-PS/MPc). Finalmente a terceira etapa considerou a caracterização elétrica destes dispositivos.

3.2.1 Obtenção de Dispositivos Sensores com base na Tecnologia de Silício Poroso

O dispositivo foi obtido utilizando como substrato uma lâmina de silício tipo p de uma polegada de diâmetro.

Primeiramente a lâmina foi submetida a uma limpeza inicial (limpeza convencional da Microeletrônica) que consiste nas seguintes etapas:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) a 105°C durante 15 minutos;
- 2) Lavagem em água corrente DI durante 10 minutos;
- 3) Cascatinha durante 5 minutos;
- 4) $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (5:1: 1) utilizando água DI quente até 75°C ;

- 5) Lavagem em água corrente DI durante 10 minutos;
- 6) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ (6:1:1) a 80°C durante 15 minutos;
- 7) Cascatinha durante 10 minutos;
- 8) Secagem com jato de N_2 seco.

Após a limpeza, a lâmina de silício foi oxidada termicamente para formação de uma camada de óxido de silício (SiO_2). O processo de oxidação térmica foi realizado seguindo-se as seguintes etapas:

- 1) 30 minutos em O_2 na entrada do forno a 600°C.
- 2) 30 minutos em $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ a 1200°C no centro do forno.
- 3) 30 minutos em O_2 a 1200°C no centro do forno.
- 4) 10 minutos em N_2 na entrada do forno a 600°C.

Após a oxidação inicial realizou-se a metalização com alumínio (Al) nas costas da lâmina utilizando-se o equipamento Varian. A metalização foi realizada com processo de aquecimento normal, a uma pressão de evaporação de 4×10^{-6} torr, corrente de evaporação de 400 A durante 2 minutos. Com este processo a espessura de Alumínio obtida foi 0,5µm. Foi realizado um recozimento térmico para formação da liga Al/Si a temperatura de 450°C durante 30 minutos.

A seguir, efetuou-se a formação das estruturas de silício poroso (PS) por anodização do substrato de silício. Para a realização da anodização da lâmina de silício foram utilizadas soluções de HF + etanol como eletrólito. A corrente foi controlada através de um programa computacional que é conectado à fonte de tensão/corrente Keithley 236.

Para formação de PS na lâmina foram utilizados os seguintes parâmetros:

- a) como eletrólito, uma solução de HF (49%) + etanol (1:1)
- b) corrente de 10mA/cm²
- c) área da amostra de 7,0 cm²
- d) tempo de processo de 5 minutos.

Após o processo de anodização, o substrato de Si foi lavado em água DI durante 120 minutos, e mergulhado posteriormente em solução de etanol por 5 minutos. Por fim, a lâmina foi mergulhada em pentano por 5 minutos para remoção do eletrólito

residual contido nos poros. A secagem foi realizada com jato de N₂ seco. A seguir, o filme de silício poroso (PS) foi oxidado termicamente a 300°C, por uma hora, seguido de uma oxidação de 30 minutos a 900°C para isolamento.

Utilizando-se uma solução de ftalocianina em acetonitrila com concentração de 10⁻⁴ M/l, foi depositado um filme destas moléculas sobre o substrato anterior através da técnica de spin-coating a 2000 rpm. O substrato foi recoberto primeiramente com um promotor de aderência HMDS por 15 minutos, rotacionado, recoberto com a solução de ftalocianina durante 30 minutos antes de rotacionar novamente.

Posteriormente foram definidos os eletrodos de contato do dispositivo pela deposição de um filme de Au pela técnica de electron-beam, utilizando-se uma máscara metálica com formato interdigitado, a espessura do filme metálico depositado foi de 200 nm. Os eletrodos do dispositivo, obtidos desta maneira, ficaram totalmente contidos na região do filme de silício poroso oxidado revestido com filme de ftalocianina.

O dispositivo sensor baseado em estrutura de silício poroso recoberto com filme de Ftalocianina é mostrado na Figura 1.

Figura 1. Dispositivo sensor baseado em estrutura de silício poroso recoberto com filme de Ftalocianina.

3.3. Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Os dispositivos de ftalocianinas baseados em silício poroso foram caracterizados eletricamente utilizando-se o equipamento HP4156A, obtendo-se curvas $I \times V$ (corrente x tensão) características.

O dispositivo foi caracterizado antes e após a injeção de diferentes vapores de gases orgânicos. Neste caso, a obtenção da curva $I \times V$ foi realizada no escuro, não havendo influência da luz. Então, foram realizadas medidas em diversas condições, como em ambiente de vácuo, em exposição ao nitrogênio (N_2), ao etanol (C_2H_6O), ao metanol (CH_3OH), à acetona (CH_3COCH_3) e ao benzeno (C_6H_6).

As medidas foram realizadas aplicando-se tensões de $-13V$ a $13V$, com passo de 50 mV e medindo-se a corrente.

A câmara de gás utilizada para a exposição dos vapores de gases durante a realização das medidas elétricas é mostrada na Figura 2.

Figura 2. Câmara de gás utilizada para a exposição dos vapores de gases durante a realização das medidas elétricas.

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Mecanismo de transporte elétrico do dispositivo Au/Pc(H)/Au

Na Figura 3 apresentam-se as curvas I x V que foram obtidas com tensão de -13V a 13V , no escuro, com passo de 50mV e limite de corrente de $300\mu\text{A}$. Observa-se que o dispositivo apresenta um comportamento quase simétrico em relação à polarização. Isto indica que a interação das moléculas de Ftalocianina com os eletrodos é aproximadamente uniforme. Por outro lado, não foi observado nenhum efeito da luz sobre a condutividade neste dispositivo. O comportamento retificante da junção Ftalocianina/Au e seu elevado valor de tensão de limiar ($\sim 4\text{V}$) podem ser atribuídos à significativa diferença entre a afinidade eletrônica do Au ($2,31\text{eV}$) e o nível HOMO (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital) da molécula de Ftalocianina ($5,6\text{eV}$). No entanto o mecanismo de transporte deste dispositivo será discutido a seguir.

Figura 3. Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente.

Assumindo que a junção Au/Pc(H) é do tipo Schottky o dispositivo poderia ser representado por um diodo (Schottky) em série com uma resistência R_s cuja equação para a intensidade de corrente pode ser expressa por [1]:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

Onde: n é o fator de idealidade do diodo, I_0 é a corrente reversa de saturação, K constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (300 K, temperatura ambiente) e q carga do elétron.

A expressão (1) é uma equação não linear o que dificulta a extração de parâmetros, no entanto realizando análises na região de alta injeção e baixa injeção pode-se determinar os parâmetros desta equação.

Na região de alta injeção a componente exponencial da equação (1) resulta dominante podendo ser aproximada por uma expressão puramente exponencial.

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT} \right) \right] \quad (2)$$

A partir da equação (2) aplicando a função de logaritmo natural e derivando em relação à tensão V obtemos a seguinte relação:

$$\frac{d \ln I}{dV} = \frac{q}{nKT} - \frac{q}{nKT} R_s \frac{dI}{dV} \quad (3)$$

A equação (3) mostra que a partir do gráfico de $d \ln I / dV$ versus dI / dV podem ser calculados os parâmetros n e R_s através de uma simples regressão linear se conhecido o valor da temperatura. No presente trabalho os ensaios experimentais foram realizados todos a temperatura ambiente ($\sim 300K$), o gráfico de $d \ln I / dV$ versus dI / dV e sua regressão linear na região de alta injeção são mostrados na Figura 4 (a). Os parâmetro n e R_s obtidos a partir dos dados da Figura 4 são apresentados na Tabela I.

Na região de baixa injeção o produto IR_S pode ser negligenciado na equação (1) tal que a partir do gráfico de $\ln(I)$ versus V pode-se determinar o parâmetro I_0 (Figura 10 (b)) utilizando-se a expressão: $\ln(I) = \ln(I_0) + \text{cte}V$.

Figura 4. (a) gráfico de $d\ln(I)/dV$ versus dI/dV e a curva da regressão linear vermelha na região de alta injeção. (b) Gráfico de $\ln(I)$ versus V e a curva de regressão linear na região de baixa injeção. Em ambos os casos as curvas foram obtidas a partir dos dados de $I \times V$ da Figura 3.

Tabela I. Parâmetros da equação (1) calculados através do procedimento acima descrito, considerando a temperatura de $T = 300$ K.

$I_0 (x10^{-10} \text{ A})$	$R_S (K\Omega)$	n
4,08	17,12	83,6

Em dispositivos do tipo diodos de junção semicondutora ou Schottky o valor de n está compreendido entre os valores de $1 < n < 2$, sendo que o valor de $n = 2$ representa efeitos de alta injeção. No presente trabalho o valor de $n = 83,6$ é um valor muito elevado não tendo possibilidade de interpretação física no mecanismo de transporte, desta forma descarta-se a possibilidade de que o mecanismo de transporte no dispositivo $Au/Pc(H)/Au$ seja do tipo de junção Schottky em série com uma resistência.

Considerando que as moléculas de Pc(H) praticamente estão adsorvidas paralelas à superfície do filme de PS e sem formar estruturas de dímeros ou aglomerados como discutido no capítulo 2, podemos considerar diferentes mecanismos de transporte sugeridos pela literatura para dispositivos moleculares [1-3]. Na tabela II são sumarizados os possíveis mecanismos de condução:

Tabela II. Possíveis mecanismos de condução em dispositivos moleculares [1,2].

Mecanismo de condução	Comportamento característico	Dependência da corrente com a voltagem
Emissão Schottky	$I \sim T^2 \exp \left(-q \frac{\Phi - \sqrt{\frac{qV}{4\pi\epsilon d}}}{kT} \right)$	$\ln(I) \sim V^{\frac{1}{2}}$
Condução Frankel – Pool	$I \sim VT^2 \exp \left(-q \frac{\Phi - 2\sqrt{\frac{qV}{\pi\epsilon d}}}{2kT} \right)$	$\ln\left(\frac{I}{V}\right) \sim V^{\frac{1}{2}}$
Condução “Hopping”	$I \sim V \exp \left(-q \frac{\Delta E}{kT} \right)$	$I \sim V$
Tunelamento Fowler – Nordheim	$I \sim V^2 \exp \left(-\frac{-4d\sqrt{2m}}{3q\hbar V} (q\phi)^{1.5} \right)$	$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$
Tunelamento Direto	$I \sim V \exp \left(-\frac{-4\pi d\sqrt{2m\Phi}}{h} \right)$	$I \sim V$

Da tabela II os mecanismos de condução por “Hooping” e tunelamento direto mostram uma dependência linear da intensidade de corrente e tensão de polarização aplicada ao dispositivo. No entanto, a curva I x V da Figura 9 não apresenta este comportamento descartando-se assim estes mecanismos de condução para o dispositivo em estudo. O mecanismo Schottky também foi descartado pela discussão de resultados anteriormente apresentados.

Os mecanismos de Frankel–Pool e Fowler-Nordheim são também do tipo tunelamento entre estados localizados cuja existência pode ser possível no caso das moléculas de Pc(H) do dispositivo, neste sentido foram obtidos os gráficos das curvas $\ln\left(\frac{I}{V}\right) \sim V^{\frac{1}{2}}$ e $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \sim \frac{1}{V}$ que são apresentados na Figura 5 (a) e (b) respectivamente.

Figura 5. (a) Gráfico de $\ln(I/V)$ versus $V^{1/2}$ (b) Gráfico de $\ln(I/V^2)$ versus $1/V$. Em ambos os casos as curvas foram obtidas a partir dos dados $I(V)$ da Figura 3.

As curvas da Figura 5 (a) mostram um comportamento não linear indicando que o mecanismo de Frankel-Pool não consegue explicar o comportamento $I \times V$ mostrado na Figura 3. No caso das curvas da Figura 5 (b) na região de elevada tensão de polarização (12 a 13 volts) as curvas apresentam um comportamento mais próximo de uma curva linear sugerindo a possibilidade de transporte pelo mecanismo de Fowler-Nordheim nesta região. No entanto, devemos observar que esta região de polarização corresponde apenas a um pequeno intervalo da tensão de polarização o que não justificaria descrever o mecanismo de transporte do dispositivo em estudo por este mecanismo.

Dispositivos eletroluminescentes baseados em hetero-junções de filmes finos de moléculas orgânicas apresentam comportamento de isolantes sendo seu mecanismo de transporte baseado em corrente limitada pela carga espacial (SCL) [1,4-10]. No dispositivo Au/Pc(H)/Au a molécula de Ftalocianina possui uma banda proibida

entre o HOMO e LUMO da ordem de 2 eV que é muito maior do que a energia térmica a temperatura ambiente (25,85 meV), e como estas moléculas foram absorvidas quase em forma monomérica então podemos inferir que o filme de Pc(H) sobre o PS comporta-se como um isolante.

O mecanismo de transporte para um isolante livre de níveis de armadilhas pode ser modelado de forma simples, supondo os eletrodos de contato como fontes infinitas de portadores que serão injetados no substrato do isolante e considerando o sistema catodo/isolante /anodo como um capacitor onde pode ser armazenada uma carga Q (carga injetada no isolante) tal que [5]:

$$Q = CV \quad (4)$$

Onde C representa a capacitância do sistema e V a tensão aplicada entre o catodo e anodo.

Utilizando-se uma aproximação simples pode-se determinar a capacitância do sistema como sendo a de um capacitor de duas placas paralelas, assim a carga injetada pode ser expressa pela seguinte equação [5]:

$$Q = 10^{-12} \frac{\epsilon}{4\pi d} \text{Coulomb} \quad (5)$$

onde: ϵ é a constante dielétrica do isolante e d é a distância entre os eletrodos.

O tempo da carga injetada Q entre o catodo e anodo T pode ser expressa pela seguinte expressão [5]:

$$T = \frac{d}{E\mu} = \frac{d^2}{V\mu} \quad (6)$$

Onde: E é o campo elétrico no isolante, μ a mobilidade de deriva dos portadores injetados.

Das equações (5) e (6) pode-se determinar a corrente limitada pela carga espacial I [5]:

$$I = \frac{Q}{T} = 10^{-12} \frac{V^2 \mu\epsilon}{d^3} \text{ A/cm}^2 \quad (7)$$

O modelo simples da equação (7) mostra que a relação entre a corrente e a tensão de polarização é quadrática, importante indicar que este resultado foi obtido considerando a não existência de níveis de armadilhas no isolante.

Neste sentido foi construído o gráfico de $\log(I)$ em função do $\log(V)$ a partir dos dados da Figura 3, sendo mostrados a seguir na Figura 6. Observam-se duas regiões lineares, a primeira na região de $0 < V < 0,4$ volts onde se observa uma dependência linear de I em função de V , este comportamento discutiremos mais adiante, na segunda região compreendida entre $0,4 \text{ volts} < V < 13 \text{ volts}$ a curva mostrou uma dependência de tipo potencial $I \sim V^n$, onde o valor de “n” foi da ordem de 2,66. Se compararmos este valor de “n” com o previsto pela equação (7) observa-se que este valor é maior que 2 sugerindo que o mecanismo não pode ser totalmente atribuído à corrente limitada pela carga espacial como nos isolantes sem níveis de armadilha. No entanto a literatura reporta que em isolantes e filmes finos de moléculas organometálicas contendo níveis de armadilhas profundas o coeficiente “n” apresenta valores acima de 2 [4-6].

Figura 6. Gráfico log(I) em função de log(V) obtido a partir dos dados I(V) utilizados na Figura 3.

Em substratos isolantes contendo níveis de armadilhas profundas, o mecanismo dominante de transporte é o de corrente limitada por cargas armadilhadas (TCL). Uma descrição analítica total para a característica I-V foi proposta na literatura, assumindo que a densidade de armadilhas segue uma distribuição exponencial no interior da banda proibida (HOMO-LUMO da molécula). Tal densidade de armadilhas por unidade de energia e centrada na energia E é dada pela expressão [4]:

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp \left(\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right) \quad (8)$$

Onde: E_{LUMO} é a banda de energia do nível LUMO da molécula, N_t é a densidade total de níveis de armadilha, k constante de Boltzmann, T_t é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas, $T_t = E_t/k$, com E_t energia característica da armadilha. A expressão que relaciona I com V é obtida a partir da

solução das equações de transporte e equação de continuidade junto com expressão (8) resultando na seguinte expressão [4]:

$$I_{TCL} = N_{LUMO} \mu q^{1-m} \left(\frac{\mathcal{E} m}{N_t (m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (9)$$

Onde: $m=T_t/T$, N_{LUMO} densidade de estados da banda LUMO da molécula orgânica.

O valor de $m \geq 0$, no caso $m=0$ estaremos no caso de comportamento ôhmico, já $m = 1$ corresponde ao mecanismo de transporte limitado por carga espacial (SCL), isto significa que mesmo sistemas contendo níveis de armadilhas podem ser descritos pelo mecanismo de transporte SCL, desde que $E_t \leq kT$ (25,85 meV em $T=300K$), isto é, níveis de armadilhas não profundas (shallow levels).

Os resultados no dispositivo Au/Pc(H)/Au mostrou o valor de $m+1 = 2,66$, resultando em $m=1,66$, que corresponde a $T_t = 498 K$ e $E_t = 42,9 meV > kT$, resultado que indica a existência de níveis de armadilha profunda no filme de Pc(H) depositada sobre a estrutura de PS. A formação destes níveis de armadilhas pode ser atribuída a efeitos de interação das moléculas de Pc(H) – Pc(H) e interações Pc(H) com a superfície da estrutura do PS. Em resumo podemos indicar que o mecanismo de transporte dominante no filme fino de Pc(H) é limitado pelas cargas armadilhadas (TCL).

Voltando a discussão da característica $\text{Log}(I) - \text{Log}(V)$ na região $0 < V < 0,3$ volts, na Figura 12 observa-se que a dependência entre I e V é linear indicando um comportamento ôhmico, este resultado sugere que o contato Au/Pc(H) é de caráter ôhmico e que o processo de injeção de portadores desde o eletrodo para o filme de Pc(H) é governado pela emissão termo- iônica (Schottky). Este resultado pode ser explicado em analogia aos resultados reportados por Aristov et.al. [11]. Estes autores estudaram o efeito da deposição de In por evaporação sobre um filme de CuPc através da técnica de espectroscopia de foto emissão de elétrons. O princípio básico desta técnica está baseado na medida da energia cinética do elétron foto-emitido que satisfaz a seguinte equação:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (10)$$

Onde: E_k é a energia do foto-elétron emitido, $h\nu$ é a energia do fóton de excitação, E_B a energia ligante do elétron no seu estado inicial com referência ao nível de Fermi e ϕ é a função trabalho da amostra.

Os foto-elétrons emitidos podem ser de níveis atômicos de caroço (“core level”) ou níveis de Valência associados à banda HOMO das moléculas da amostra (“Valence level”). Uma representação esquemática da técnica de espectroscopia de foto emissão é mostrada na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática do princípio da técnica de espectroscopia de foto emissão [12].

O espectro de foto emissão é representado em função da energia ligante do nível eletrônico E_B , que para níveis atômicos de caroço já existem tabelas. No entanto o E_B destes níveis pode sofrer pequenos deslocamentos como consequência de interferência química de meios externos aos átomos ou moléculas. Baseado nesta técnica, Aristov et.al. [11] analisaram o comportamento da energia ligante dos níveis atômicos de caroço 1s dos átomos de C e os níveis 1s dos átomos de N da molécula CuPc e o nível 4d dos átomos de In em função da espessura de deposição do filme de In (Figuras 8 (a) e (b) e (c) e (d)). No caso do nível 4d do In a sua energia ligante fica

deslocada em 1,45 eV para energias maiores quando a espessura do filme depositado de In está entre 1 a 4 Å. Acima dessa espessura a energia ligante fica estável correspondendo ao caso do In metálico que os autores tomaram como referência de comparação.

Figura 8. Espectros de Foto-emissão (a) do nível atômico 4d do In, (b) do nível atômico 1s do C, (c) do nível atômico 1s do N e (d) do nível HOMO do filme de CuPc [11].

No caso da energia ligante dos níveis atômicos 1s dos átomos de C (figura 8 (b)), a forma de bandas não muda sua característica, isto é, sua largura. No entanto, observa-se um deslocamento a energias menores à medida que a espessura do filme de In cresce. Isto sugeriu a Aristov et.al. [11] a existência de mudanças no nível HOMO do filme de CuPc. No caso do espectro de foto emissão dos níveis 1s dos átomos de N da molécula de CuPc (Figura 8 (c)), observa-se um alargamento e deslocamento da banda para energias menores à medida que a espessura do filme de In cresce. Aristov et. al. atribuíram este efeito à difusão dos átomos de In no filme de CuPc ocupando sítios próximos dos átomos de N que constituem as pontes pirrol da molécula de CuPc, isto é, os átomos de N externos da molécula como mostrado na Figura 9. O deslocamento da energia ligante do nível 1s do átomo de N para energias menores sugere que existe uma transferência de elétron dos átomos de In para os átomos de N. Esta reação promove mudanças no nível HOMO promovendo o aparecimento de níveis intermediários na região de Banda proibida (figura 8 (d)) que segundo Aristov ficam ocupados, eliminado praticamente a banda proibida HOMO-LUMO.

Figura 9. Diagrama esquemático dos sítios ocupados pelos átomos de In inseridos no filme de CuPc através do processo de difusão [11].

No caso dos dispositivos Au/Pc(H)/Au o filme de Au foi depositado por sputtering sobre o filme de Pc(H) previamente depositado sobre a estrutura de OS. Portanto podemos inferir a existência de difusão dos átomos de Au de forma análoga aos átomos de In desde que ambos os metais apresentem o mesmo número de oxidação (3), originando, como consequência, a eliminação da banda proibida HOMO-LUMO

na região de contato e promovendo assim um contato elétrico de tipo ôhmico como mostrado pela curva $I \times V$ na região de $0 < V < 0,3$ volts.

3.4.2. Resposta do dispositivo Au/Pc(H)/Au à exposição de gases de solventes orgânicos

O dispositivo foi submetido a diferentes ambientes de gases orgânicos e foi estudada sua resposta $I \times V$ visando a sua aplicação na fabricação de sensores de gás. Para tal fim o sensor foi situado em uma câmara onde foram injetados diferentes gases utilizando-se um fluxo de gás de nitrogênio como transportador dos gases cujas respostas foram estudadas.

Na Figura 10, são mostradas as curvas $I \times V$ antes e após a exposição a vapor de Etanol.

Figura 10. Curva $I \times V$ do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás etanol e gás N_2 e no ambiente de vácuo.

A curva (**Vácuo**) corresponde à resposta do dispositivo após ser submetido a um ambiente de baixa pressão (10^{-1} bar). A curva (**exposição N₂**) corresponde à resposta do sensor a um fluxo contínuo de gás N₂ no interior da câmara. Observa-se no gráfico que a injeção de N₂ não alterou a resposta do sensor. A curva (**exposição Etanol**) corresponde à resposta do sensor a um fluxo de gás misturado de N₂ + Etanol, e observa-se que a condutividade do dispositivo apresenta um decréscimo na região de polarização positiva.

Este processo mostrou-se irreversível já que mesmo após a injeção somente de N₂ o sensor apresentou esta baixa condutividade na região de polarização positiva como pode ser observado na curva **exposição N₂ pós Etanol**.

Na região de polarização negativa o sensor mostrou pouca sensibilidade à injeção destes gases. O comportamento não simétrico da resposta I x V à injeção do Etanol e sua irreversibilidade sugerem a existência de uma reação química em um dos eletrodos de tal forma que o processo de injeção de lacunas ou elétrons do eletrodo para o filme molecular ficou comprometida.

Na Figura 11 são mostradas as curvas de respostas I x V em ambiente (ambiente), N₂ (exposição N₂), mistura de N₂+ Acetona (N₂ + Acetona) e N₂ (N₂ pós exposição Acetona) respectivamente, seguindo esta seqüência de injeção na câmara. Neste caso, ao contrário do observado no ambiente de etanol, a maior sensibilidade da resposta do sensor foi observada na região de polarização negativa onde se observa um crescimento significativo da condutividade do sensor. O fato importante observado neste ensaio foi a reversibilidade da resposta do sensor, já que após a exposição do sensor à mistura de N₂ + Acetona foi injetado somente N₂ (curva N₂ pós exposição Acetona), observando-se a recuperação do estado inicial (antes da injeção de Acetona) da curva I x V.

Figura 11. Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás acetona e gás N₂ e no ambiente de vácuo.

Similarmente foi realizado o ensaio injetando gás de benzeno na câmara (Figura 12). A seqüência de medidas I x V foi: em ambiente do laboratório (**ambiente**) após injeção de N₂ em fluxo (**exposição N2**), após injeção da mistura N₂+Benzeno (**N2 + Benzeno**) e finalmente injeção somente de N₂ (**N2 pós exposição Benzeno**) respectivamente. A resposta do sensor foi semelhante ao observado em ambiente de acetona.

Figura 12. Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás benzeno e gás N₂ e no ambiente de vácuo.

Finalmente foi realizado o ensaio com injeção de gás de metanol (Figura 13) na seqüência descrita a seguir. Primeiro a medida I x V em ambiente do laboratório (**ambiente**), em seguida foi realizada a injeção de N₂ (**exposição N2**), depois injeção da mistura de N₂ + Metanol (N₂ + Metanol) e finalmente injeção de N₂ (**N2 pós exposição Metanol**). Neste caso, observa-se que a região de maior sensibilidade do dispositivo está situada na região de polarização positiva. Isto se deve ao fato de que os eletrodos dos sensores foram trocados de posição para este ensaio. Sendo assim, a resposta do sensor à injeção de metanol mostrou-se similar ao caso da acetona e de Benzeno respectivamente.

Figura 13. Curva I x V do dispositivo baseado num filme fino de Ftalocianina sobre substrato de um filme de silício poroso oxidado termicamente utilizando-se uma câmara de gás com gás metanol e gás N₂ e no ambiente de vácuo.

Assumindo que o mecanismo de transporte pelo dispositivo Au/Pc(H)/Au seja da corrente limitada pelas carga armadilhadas em níveis locais no interior da banda proibida HOMO-LUMO (TCL) como anteriormente discutido, o parâmetro $m+1$ apresentou os seguintes valores mostrados a seguir na Tabela III quando o dispositivo está submetido aos diferentes gases como descrito acima. Para tal fim utilizamos o modelo descrito pela equação (9). Da Tabela III observa-se que o dispositivo se comporta reversivelmente, já que o valor de E_t em ambiente de N₂ antes e após a exposição aos diferentes gases se mantém aproximadamente constante. Por outro lado, a variação da energia E_t por influência do gás injetado em relação ao sensor em ambiente de N₂ mostrou que a exposição ao gás de metanol foi o que provocou maior deslocamento, da ordem de 32 meV. Já para exposição ao gás de etanol, não foi observada nenhuma mudança no valor de E_t . Em todos os casos o valor de E_t aumentou quando o dispositivo foi exposto ao gás, exceto ao etanol. Este resultado indica que a interação das moléculas de gás com as moléculas Pc(H) do

filme promove a geração de novos níveis localizados de armadilha na região da banda proibida do filme.

Tabela III. Valores $m+1$, E_t do modelo de transporte TLC obtidos após a exposição do dispositivo a diferentes gases. $m=T_t/T$, $E_t=kT_t$ ($T=300\text{ K}$)

Ambiente	$m+1$	E_t (meV)	ΔE_t
N ₂ antes da injeção de Etanol	2,17	30,24	
N ₂ + Etanol	2,17	30,24	0
N ₂ após a injeção de Etanol	2,17	30,34	
N ₂ antes da injeção de Metanol	2,12	28,95	
N ₂ + Metanol	3,37	61,26	32,31
N ₂ após a injeção de Metanol	2,12	28,95	
N ₂ antes da injeção de Acetona	2,20	31,02	
N ₂ + Acetona	2,56	40,33	9,05
N ₂ após a injeção de Acetona	2,22	31,54	
N ₂ antes da injeção de Benzeno	2,40	36,19	
N ₂ + Benzeno	2,54	39,81	3,88
N ₂ após a injeção de Benzeno	2,38	35,67	

Utilizando o valor ΔE_t como parâmetro de resposta do sensor, na Tabela III observa-se que o dispositivo apresentou maior sensibilidade ao gás de Metanol, seguido nessa ordem à resposta à Acetona e ao Benzeno. Já a exposição ao etanol o dispositivo, não apresentou nenhuma sensibilidade. Com a finalidade de identificar como as moléculas dos diferentes gases interagem com as moléculas de Pc(H), a seguir na Tabela IV apresentam-se algumas características das moléculas dos gases utilizados no presente trabalho.

Tabela IV. Propriedades Físicas das moléculas utilizadas para o estudo da resposta elétrica do dispositivo Au/Pc(H)/Au. [13].

Gás	Estrutura	Momento dipolar (Daltons = D)	Constante dielétrica
Etanol	CH ₃ CH ₂ -OH	1,69	24,3
Metanol	CH ₃ -OH	1,70	33,0
Acetona		2,88	20,7
Benzeno		0,0	2,28

$$1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ cm}$$

A maior sensibilidade, do dispositivo ao gás de Metanol, não pode ser atribuída à característica polar da molécula de gás, já que o gás Etanol que possui aproximadamente o mesmo momento dipolar não apresentou nenhuma sensibilidade na resposta do sensor. Observando-se a Tabela IV, verifica-se a existência de alguma correlação entre o valor da constante dielétrica da molécula de gás e a maior sensibilidade de resposta do sensor. No entanto, também este efeito pode ser atribuído ao tamanho da molécula sendo que o Metanol é a molécula com menor tamanho dos utilizados nos ensaios experimentais. No caso do efeito devido à constante dielétrica podemos interpretar sua ação no sentido de diminuir a distância dos níveis de armadilha em relação ao nível LUMO do filme de Pc(H), já que se modelarmos o nível de armadilha como sendo uma impureza pontual a energia pode ser determinada por [14]:

$$E = \frac{13,6eV}{\epsilon^2} \quad (11)$$

Onde: 13.6eV corresponde ao estado de energia fundamental do átomo Hidrogenóide, ϵ é a constante dielétrica do meio.

Da equação (11) pode-se concluir que um elevado valor de ϵ promoverá o decréscimo do nível E da armadilha em relação ao nível LUMO do filme de Pc(H).

A contribuição do tamanho da molécula na maior sensibilidade de resposta do sensor não pode ser desconsiderada, já que a difusão de pequenas moléculas fica facilitada para a ocupação de sítios, principalmente associados aos elétrons não localizados das moléculas de Pc(H) do filme.

Finalmente foi realizado um ensaio da resposta do dispositivo à concentração do gás metanol. Para este ensaio o gás de metanol foi injetado borbulhando uma solução do solvente de Metanol líquido com diferentes fluxos de N₂. Como consequência, ao maior fluxo de N₂ correspondia maior concentração do gás injetado na câmara. Neste ensaio a câmara também tinha uma saída aberta para evitar efeitos de acumulação. Na Figura 14 são apresentadas as curvas características de I x V em função de fluxo de gás de N₂. É importante mencionar que a curva I x V permaneceu inalterada

quando apenas o fluxo de N_2 era acrescido, isto é, sem transportar o gás de Metanol. Os resultados da Figura 14 mostram o crescimento da intensidade de corrente elétrica na região de alta injeção à medida que o fluxo de N_2 cresce (concentração de metanol cresce) atingindo um estado de saturação para o fluxo de N_2 em 6,0 l/min. A possibilidade de cálculo da concentração das moléculas de Metanol foram dificultadas pela montagem da câmara, não tendo sido possível, desta forma, calcular a sensibilidade do dispositivo de Au/Pc(H)/Au ao gás Metanol.

Figura 14. Resposta elétrica I(V) do dispositivo Au/Pc(H)/Au submetido a diferentes concentrações de Metanol. Foi utilizado o fluxo de N_2 para transportar o gás de Metanol.

Em todo caso, dos resultados da Figura 14 podemos inferir que a resposta $I \times V$ do dispositivo depende da concentração do gás injetado na câmara, atingindo um estado de saturação a partir do qual a condutividade do sensor começa a decrescer.

3.5. Conclusões e perspectivas futuras

Os resultados obtidos do processo de fabricação e caracterização elétrica do dispositivo Au/Pc(H)/Au sobre a estrutura de silício poroso oxidado permitiram chegar às seguintes conclusões:

O Processo de deposição dos eletrodos de Au sobre o filme de Ftalocianina no silício poroso oxidado pela técnica de “Electron Beam” originou a formação de uma junção Au/Ftalocianina de tipo ôhmico o que promoveu que os eletrodos se comportassem como fontes infinitas de portadores para serem injetados no filme de mono-camada de Ftalocianina.

A característica $I \times V$ do dispositivo acima sugere que, o mecanismo de transporte através do filme de Ftalocianina é a de corrente limitada por cargas armadilhadas nos níveis altamente localizados situadas no interior da banda proibida entre os níveis HOMO e LUMO das moléculas de Ftalocianina do filme. A geração destas armadilhas foi atribuída à contribuição da interação molécula – molécula e molécula – superfície do silício poroso oxidado.

A resposta $I \times V$ do dispositivo mostrou-se sensível à exposição a gases orgânicos mostrando maior sensibilidade para o gás (Metanol) com maior constante dielétrica sugerindo uma importante contribuição do efeito de blindagem sobre os níveis de armadilha como consequência diminuindo a profundidade destes níveis.

Das conclusões deste trabalho e das características tanto ópticas como eletrônicas das moléculas de Ftalocianina podemos inferir que estas moléculas apresentam um potencial enorme para a fabricação de sensores de gás, e como desafios maiores o desenvolvimento de dispositivos em nível molecular de tipo optoeletrônico.

3.6. Referências Bibliográficas

- [1] SZE, S. M. **Physic of Semiconductors Devices**. John Wiley & Sons, 1981.
- [2] BARSANTI, L.; et al. **Molecular Electronic**. Nato Science Series, 2003
- [3] TOUR, J. M. **Molecular Electronic**. Academic Publisher, 2003
- [4] BURROWS, P. E.; et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. J. Appl. Phys., v.10, pp. 7991-8006, May 1996.
- [5] ROSE, A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. Phys. Review, v.97, n.6, pp. 1538-1544, March 1955.
- [6] LAMPERT, M. A. Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps. Physical Review, v. 103, n. 6, pp. 1648-1656, September 1956.
- [7] AHMAD, A.; COLLINS, R. A. The effect of oxygen on the electrical characteristics of triclinic lead phthalocyanine. Thin Solid Films, v. 217, pp. 75-82, April 1992.
- [8] SUSSMAN, A. Space-Charge-Limited Currents in Copper Phthalocyanine Thin Films. Journal of Applied Physics, v. 38, n. 7, pp. 2738-2748, March 1967.
- [9] SUSSMAN, A. Electrical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films as Influenced by the Ambient. Journal of Applied Physics, v. 38, n.7, pp. 2748-2752, March 1967.
- [10] ABDEL-MALIK, T. G.; et al. Transport properties in nickel phthalocyanine thin films using gold electrodes. Thin Solid Films, v. 256, pp. 139-142, 1995.

[11] ARISTOV, V. Y.; et al. Chemistry and electronic properties of a metal-organic semiconductor interface: In on CuPc. Physical Review B, v. 72, pp. 165318.1-165318.7, 2005.