

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais (POSMAT)

ANDRÉ VÍTOR SANTOS SIMÕES

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
POLIFULERENOS: SENSORES DE GÁS**

PRESIDENTE PRUDENTE – SP

2022

ANDRÉ VÍTOR SANTOS SIMÕES

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
POLIFULERENOS: SENSORES DE GÁS**

Dissertação apresentada para o exame geral de defesa como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati

PRESIDENTE PRUDENTE

2022

S593f	<p>Simões, André Vitor Santos</p> <p>Fabricação e caracterização de filmes finos de polifúlerenos: sensores de gás / André Vitor Santos Simões. -- Presidente Prudente, 2022</p> <p>65 f.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente</p> <p>Orientadora: Clarissa de Almeida Olivati</p> <p>1. Fúlerenos. 2. Filmes de Langmuir. 3. Drop Casting. 4. NH3. I.</p> <p>Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE
POLIFULERENOS: SENSORES DE GÁS**

Dissertação apresentada para o exame geral de defesa como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Dra. Clarissa de Almeida Olivati

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente

Profa. Dra. Nara C. Souza

Faculdade de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de Goiás

Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Presidente Prudente

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDRÉ VÍTOR SANTOS SIMÕES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de julho do ano de 2022, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANDRÉ VÍTOR SANTOS SIMÕES, intitulada **Fabricação e caracterização de filmes finos de polifulerenos: sensores de gás**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESPCampus de Presidente Prudente, Profa. Dra. NARA CRISTINA DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Instituto de Ciências e Letras do Médio Araguaia / UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Agradecimentos

Agradeço minha família e amigos por todo o apoio ao longo desse período

A minha orientadora, profa. Clarissa pelos ensinamentos ao longo de todos esses anos, desde a iniciação científica.

Aos amigos que conheci graças a universidade, em especial meus colegas de LOFF, por toda a ajuda, discussões de resultados e pelos momentos de descontração.

Aos membros da banca, da qualificação e da defesa, pela disponibilidade. E à professora Nara, pelas medidas de AFM

A FCT/Unesp, POSMAT e a todos os professores, que possibilitaram minha formação.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, LNLS-CNPq, INEO e FAPESP, por tornarem este trabalho possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

*“Se não avistar um fim e pensar em desistir, fique
firme pois um novo dia vai surgir”*

- Eiichiro Oda

SIMÕES, A.V.S. **Fabricação e caracterização de filmes finos de polifulerenos: sensores de gás.** 2022. 65f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2022

RESUMO

Dispositivos sensores são aparatos diretamente relacionados à segurança, sendo responsáveis por detectar a presença de substâncias tóxicas, tais quais a amônia, que apesar de ser um composto gerado naturalmente no processo metabólico, pode ser altamente prejudicial à saúde em maiores concentrações. Neste trabalho foram estudados materiais derivados do fulereno, um material com bastante afinidade de coletar elétrons, e considerado como o terceiro alótropo do carbono, depois do diamante e do grafite. O trabalho tem como objetivo realizar a caracterização dos materiais PCBM, OPCBMMB e PPCBMB, bem como verificar sua aplicabilidade como sensores de amônia. Os materiais foram estudados na forma de filmes finos, produzidos pelas técnicas de Langmuir-Schaefer e drop casting, sua caracterização óptica foi feita a partir do estudo da absorção no UV-Vis, enquanto sua caracterização morfológica foi feita a partir de Microscopia de Força Atômica e Microscopia Óptica. Para sua caracterização elétrica, fotoelétrica e como sensor de gás, foram realizadas medidas de Corrente vs. Tensão e Corrente vs. Tempo. Foi observada uma absorção de luz em baixos comprimentos de onda, com picos na região ultravioleta, com destaque para o PPCBMB, que apresentou um deslocamento *blue-shift* em seu espectro em relação aos demais. Em relação as medidas elétricas, observaram-se diferenças entre as duas técnicas de fabricação, com os filmes de Langmuir apresentando uma condutividade consideravelmente maior que os filmes *drop casting*. As medidas de fotocondutividade mostraram que o PPCBMB não responde ao estímulo da luz, devido à ausência de absorção no espectro visível da luz.

Quando expostos a atmosfera de amônia, todos os materiais apresentaram respostas reprodutíveis em sua condutividade, com um aumento significativo nas respostas elétricas.

Palavras-chave: Fullerenos; Filmes de Langmuir; Drop casting; NH_3

SIMÕES, A. V. S. **Manufacture and characterization of polyfullerene thin films: gas sensors.** 2022. 65p. Master Thesis (Master in Materials Science) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2022

ABSTRACT

Sensor devices are equipments directly related to safety, being responsible for detecting the presence of toxic substances, such as ammonia, which despite being a naturally generated compound in the metabolic process, can be highly harmful to health in higher concentrations. In this work, material derived from fullerene were studied, a material with a high affinity to collect electrons, and considered to be the third carbon allotrope, after diamond and graphite. This work aims to characterize PCBM, OPCBMMB and PPCBMB, as well as verify their applicability as ammonia sensors. The materials were studied in the form of thin films, produced by Langmuir-Schaefer and drop casting techniques, their optical characterization was made from the study of UV-Vis absorption, while their morphological characterization was made from Atomic Force Microscopy and Optical Microscopy. For its electrical and photoelectric characterization and as a gas sensor, measurements of Current *vs* Voltage and Current *vs* Time. Light absorption was observed at lower wavelengths, with peaks in the ultraviolet region, with emphasis on the PPCBMB, which presented a blue-shift shift in its spectrum in relation to the others. Regarding the electrical measurements, differences were observed between the two deposition techniques, with the Langmuir films presenting a considerably higher conductivity than the drop casting films. Photoconductivity measurements showed that PPCBMB does not respond to light stimulation, due to the absence of absorption in the visible spectrum of light. When exposed to an ammonia atmosphere, all materials showed

reproducible responses in their conductivity, with a significant increase in electrical responses.

Keywords: Fullerenes; Langmuir films; Drop Casting; NH₃

Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da hibridização sp^2 do carbono [1].

Figura 2. **a)** Estrutura química do fulereno; **b)** unidade piracelênica [2].

Figura 3. Isoterma de pressão do ácido esteárico

Figura 4. Técnicas de deposição para filmes de Langmuir. **a)** Langmuir-Schaefer (LS);

b) Langmuir-Blodgett (LB)

Figura 5. Estrutura química do **a)** PCBM; **b)** OPCBMMB; **c)** PPCBMB.

Figura 6. Soluções de PCBM (i), OPCBMMB (ii) e PPCBMB (iii) utilizadas para a fabricação dos filmes. **a)** Langmuir; **b)** drop casting.

Figura 7. Eletrodo interdigitados de ouro, com $N = 10$ dígitos, sendo h a altura, L o comprimento e w a largura do dígito.

Figura 8. Cuba de Langmuir KSV 5000

Figura 9. Esquemática da técnica de *drop casting*.

Figura 10. Espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis.

Figura 11. Fonte de Tensão *Keithley* modelo 238 SMU [3].

Figura 12. Porta amostras utilizado nas medidas elétricas.

Figura 13. Simulador solar Oriel VERASOL.

Figura 14. Representação esquemática do sistema de detecção dos gases. Adaptado de [1].

Figura 15. Isotermas de pressão do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

Figura 16. Estruturas propostas dos materiais na subfase aquosa formando os filmes de Langmuir. Adaptado de [4].

Figura 17. Imagens AFM dos filmes finos **a)** filmes LS; **b)** filmes drop casting.

Figura 18. Imagens de microscopia óptica dos filmes *drop casting* e LS dos filmes de fulerenos.

Figura 19. Espectro de absorção óptica na região UV-Visível do PCBM, OPCBMMB e PPCBM nos filmes **a)** LS; **b)** drop casting.

Figura 20. Relação entre absorção e número de camadas depositadas do **a)** PCBM; **b)** OPCBMMB **c)** PPCBMB.

Figura 21. Curvas de Corrente *versus* Tensão para os filmes LS de PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

Figura 22. Curvas de Corrente *versus* Tensão para os filmes LS de PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

Figura 23. Curvas de fotocondutividade dos filmes **a)** Langmuir-Schaefer; **b)** *drop casting*.

Figura 24. Medidas I vs t na presença de NH_3 dos filmes **a)** Langmuir-Schaefer; **b)** *drop casting*.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Área molecular média do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

Tabela 2. Valores de rugosidade média (RMS) dos filmes finos.

Tabela 3. Condutividade elétrica do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB, obtidas através da equação (2).

Tabela 4. Resistência elétrica do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB, obtidas através da equação (1).

Tabela 5. Picos de corrente registrados nos filmes LS.

Tabela 6. Picos de corrente registrados nos filmes *drop casting*.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 – Semicondutores orgânicos	16
1.2 – Derivados de fulerenos	18
1.3 – Filmes de Langmuir	20
1.4 – Sensores de gás	23
1.5 – Objetivos.....	24
2. METODOLOGIA.....	24
2.1 – Materiais	25
2.2 – Substrato sólido	27
2.3 – Fabricação dos filmes finos	28
2.3.1 – Filmes de Langmuir.....	28
2.3.2 – Drop casting.....	30
2.4 – Técnicas de caracterização	31
2.4.1 – Microscopia de força atômica e Microscopia óptica	31
2.4.2 – Espectro de absorção UV-Vis	32
2.4.3 – Caracterização elétrica em corrente contínua	33
2.4.4 – Medidas de fotocondutividade.....	35
2.4.5 – Sensores de NH ₃	36
3. RESULTADOS	38
3.1 – Filmes de Langmuir	38
3.2 – Microscopia de força atômica e Microscopia óptica.....	41
3.3 – Espectroscopia de absorção óptica UV-visível.....	44
3.4 – Caracterização elétrica em corrente contínua	47
3.5 – Fotocondutividade	51
3.6 – Caracterização elétrica dos filmes como sensores de NH ₃	52
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Semicondutores orgânicos

No século passado, a invenção do transistor permitiu que materiais semicondutores inorgânicos, como Silício e Germânio, assumissem um papel de destaque na eletrônica sobre os metais, até então a classe dominante na área. Esses novos dispositivos desencadearam a substituição da eletrônica de válvulas por dispositivos de estado sólido e iniciou um desenvolvimento científico e tecnológico que culminou com a microeletrônica de semicondutores inorgânicos no século XX [5].

Em paralelo a essa evolução dos semicondutores inorgânicos nos anos 1970, a eletrônica orgânica teve seu início com o trabalho de Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, onde conseguiram sintetizar com sucesso polímeros conjugados com dopagem e estrutura controlada. Neste trabalho, eles sintetizaram e constataram a condutividade polimérica do poliacetileno dopado, o que rendeu aos três pesquisadores, em 2000, o prêmio Nobel de Química [6].

Desde então, o desenvolvimento da eletrônica orgânica é liderado pela possibilidade e expectativa de produzir novas aplicações e aprimorar as já existentes, referentes a dispositivos emissores de luz, circuitos integrados impressos, células fotovoltaicas, dispositivos sensores, entre outros [7]–[10].

As macromoléculas orgânicas utilizadas na eletrônica têm propriedades eletrônicas em comum, características desta classe de materiais, advindas das ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia carbônica [11]. A classificação desses

materiais como condutores e/ou semicondutores advém da hibridização sp^2 do carbono (Figura 1), que ocorre com a combinação de um orbital s com dois orbitais p [12]. As propriedades eletrônicas dos polímeros são baseadas nas ligações π , onde os elétrons estão ligados fracamente a um orbital molecular que se estende ao longo de vários átomos adjacentes dentro dos orbitais dos átomos (deslocalizados), enquanto nas ligações σ , os elétrons estão ligados fortemente ao orbital molecular [13], [14]. Os elétrons dos orbitais π , por estarem mais fracamente ligados, possuem maior mobilidade que os elétrons dos orbitais σ , e são os elétrons que participam ativamente nos processos eletrônicos como geração e transporte de portadores de cargas.

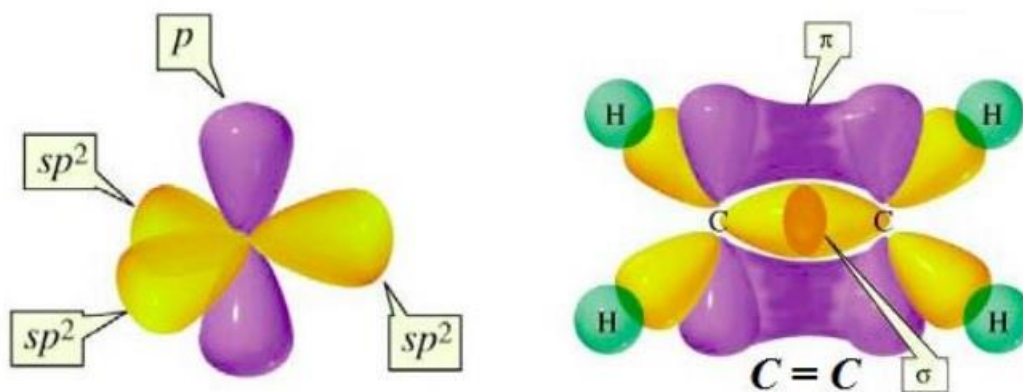


Figura 1. Representação esquemática da hibridização sp^2 do carbono [1].

Podemos classificar os materiais semicondutores orgânicos em duas classes predominantes: materiais de baixo peso molecular, onde se encaixam cristais orgânicos, porfirinas, corantes e cristais líquidos; e polímeros conjugados (macromoléculas). Essas duas classes de materiais podem ser processadas na forma de filmes finos, o que as difere é a metodologia usualmente empregada. Enquanto as moléculas pequenas são normalmente depositadas a partir de fase gasosa, seja por sublimação ou evaporação, os

polímeros conjugados costumam ser depositados a partir de soluções [15], por diversas técnicas de deposição, como *drop casting* [16], [17] e pelas técnicas de Langmuir (LB e LS) [18]–[22], utilizadas neste trabalho, entre outras técnicas

1.2 – Derivados de fulerenos

A descoberta do fulereno ocorreu em 1985, quando H. W. Kroto conduziu um experimento que tinha por objetivo desvendar o mecanismo de nucleação de átomos de carbono, observada em gigantes vermelhas [23]. O resultado do experimento foi uma série de aglomerados de carbono, com quantidades variadas do átomo, porém com maior concentração e estabilidade estrutural observada em 60 carbonos.

A estrutura da molécula consiste em um icosaedro truncado, um polígono com 60 vértices, onde estão localizados os átomos de carbono, 32 faces, sendo 12 pentagonais e 20 hexagonais, o que torna a molécula altamente simétrica [23]–[25]. A nova molécula foi inicialmente chamada de buckminsterfullerene, em homenagem a Buckminster Fuller, arquiteto americano famoso por criar domos geodésicos constituídos por polígonos, com formato bastante parecido ao atribuído a molécula. Atualmente, o nome fulereno é utilizado para denominar toda a família de moléculas de carbono com a mesma estrutura, não se limitando ao C₆₀.

O fulereno contém em sua estrutura seis unidades piracelênicas, compostas de dois hexágonos e dois pentágonos (Figura 2a). As ligações presentes entre os anéis dos hexágonos têm aspectos de ligações π , enquanto nos pentágonos são observadas ligações simples. As principais reações do fulereno ocorrem nas ligações [1,2], conforme visto na Figura 2b [26].

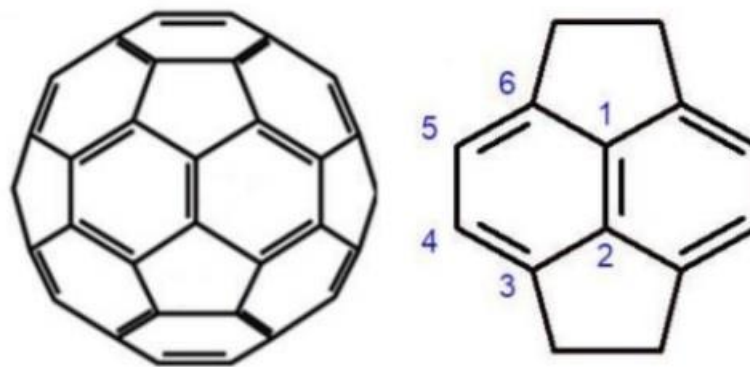


Figura 2. a) Estrutura química do fulereno; b) unidade piracelênica [2].

Devido a sua grande estabilidade química e estrutural, o fulereno é considerado como o terceiro alótropo do carbono, após o diamante e o grafite [24]. O grande atrativo para o estudo do fulereno é sua afinidade excepcional para coletar elétrons. Essa propriedade faz com que o fulereno tenha grande importância para a optoeletrônica. Um dos derivados do fulereno mais comuns utilizados na área da eletrônica orgânica é o PCBM, que devido a inserção de uma cadeia lateral ao fulereno C₆₀, apresenta uma ótima solubilidade em alguns solventes orgânicos.

Um dos grandes problemas associados ao fulereno é sua grande tendência de formar agregados de maneira descontrolada, o que significa que suas propriedades e aplicações são difíceis de serem exploradas, uma vez que há pouco ou nenhum controle em suas agregações [27]. Uma maneira de contornar este problema é incorporar o fulereno a uma estrutura polimérica, o que significa que sua agregação se torna mais controlada, sua solubilidade é aprimorada para muitos solventes e se torna um material mais maleável e mais fácil de se manipular. Este processo pode ser feito através de diversos procedimentos químicos, destacando-se as técnicas ATRAP (*Atom Transfer Radical Addition Polymerization*) e SACAP (*Sterically controlled Azoethine ylide*

CycloAddition Polimerization), através das quais, Hiorns *et. al* [28], [29] mostraram em seus trabalhos que é possível incorporar o PCBM, um derivado comum do fulereno, em várias cadeias principais de maneira controlada. Ambas as técnicas apresentam resultados consistentes e de alto rendimento na produção de oligo(fulerenos) e poli(fulerenos)

1.3 – Filmes de Langmuir

O estudo dos filmes finos, com fundamentação científica, foi iniciado no século XVIII, quando Benjamin Franklin estudou a formação de um filme de óleo na superfície da água, com espessura de cerca de 100 moléculas [1], [30]. Apenas no século seguinte, Lord Rayleigh prosseguiu com o estudo da área, concluindo que esse filme, ao ser expandido, se tornaria uma monocamada de espessura monomolecular quando atingir o máximo de sua expansão [31].

No entanto, uma medição direta da área molecular é atribuída a Agnes Pockels, responsável por estudar a contenção de filmes finos entre barreiras móveis [32]. Através deste estudo, Lord Rayleigh foi capaz de determinar a espessura de um filme de óleo sobre a água [33]. Durante a década de 1910, surgiram estudos que visavam aprofundar e detalhar o entendimento destes fenômenos, investigando a formação de filmes monocamada na interface ar/água. Irwin Langmuir foi um pioneiro destes estudos, desenvolvendo uma teoria a respeito de filmes adsorvidos [2].

Langmuir mostrou que o aparato utilizado anteriormente por Pockels poderia ser utilizado também para elucidar o tamanho e o formato das moléculas estudadas, bem como sua orientação na interface ar/água [32]. Posteriormente, Langmuir trabalhou em conjunto com Katharine Blodgett, desenvolvendo juntos uma técnica capaz de transferir filmes finos de ácidos graxos, da interface aquosa para um substrato sólido, através da

imersão e emersão do substrato, tornando possível a confecção de filmes multicamadas, que seriam denominados posteriormente de Filmes de Langmuir [34].

Os filmes de Langmuir se formam na interface ar/água, do equipamento conhecido como cuba de Langmuir, uma evolução do aparato experimental utilizado por Pockels. Nele, o material estudado é espalhado na forma de solução e é posteriormente comprimido lentamente por barreiras móveis. Essa compressão faz com que as moléculas presentes na subfase aquosa se aproximem gradativamente, até que haja algum grau de interação entre elas, caracterizando uma isoterma de pressão superficial.

Idealmente, podemos identificar três fases distintas durante a compressão das barreiras da cuba [18], [22], [35], [36]:

- I) **Fase gasosa:** ocorre no início da compressão, quando as moléculas não possuem interação entre si e se encontram de maneira dispersa sobre a subfase;
- II) **Fase líquida:** Conforme a compressão continua e as moléculas se aproximam, elas passam a apresentar fracas interações entre si, o que provoca certo ordenamento;
- III) **Fase condensada/sólida:** Com a maior proximidade e interação entre as moléculas, estas passam a apresentar maior grau de orientação, formando um filme de espessura monomolecular na interface ar/água.

Na fase condensada, as moléculas se encontram compactadas ao máximo, de modo que a continuação da compressão provoca a perda da forma monomolecular do filme, fazendo com que este perca sua ordenação e se torne um filme multicamadas [20]. Uma maneira de determinar estas fases é através do estudo das isotermas de pressão de superfície (π -A) dos materiais. A Figura 3 representa a isoterma de pressão superficial

(π -A) do ácido esteárico, considerada ideal por apresentar todas as fases de maneira distinta. No entanto, experimentalmente, diferentes perfis de isotermas podem ser obtidos, dependendo do material estudado, com estes perfis sendo observados e classificados por Harkins [37], de acordo com as curvas obtidas nas isotermas de pressão superficial.

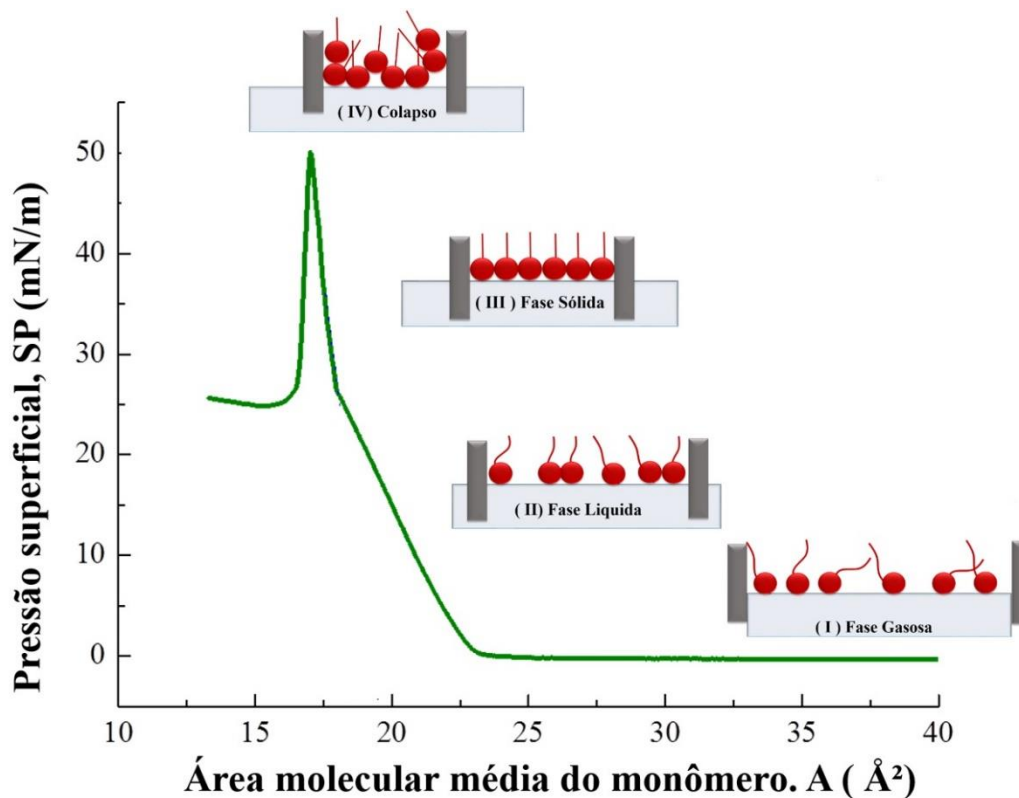


Figura 3. Isoterma de pressão do ácido esteárico

Para realizar a deposição do filme, é necessário que o material se encontre na fase condensada, pois é a situação em que as moléculas se encontram a uma distância mínima umas das outras, com maior grau de organização, formando a monocamada. A deposição pode acontecer através de duas técnicas distintas. A técnica de Langmuir-Schaefer (LS) é feita através do contato horizontal do substrato, paralelo à subfase aquosa, conforme representado na Figura 4a. Quando a deposição é feita de maneira vertical, com a imersão

e emersão do substrato, perpendicular à subfase aquosa, temos a deposição pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB), representada na Figura 4b.

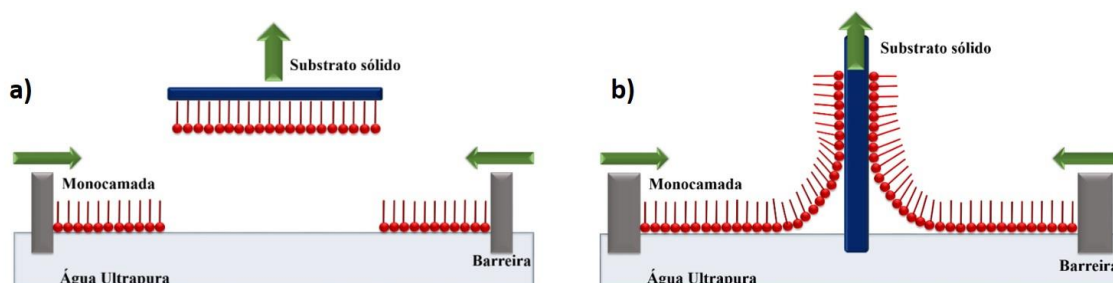


Figura 4. Técnicas de deposição para filmes de Langmuir. **a)** Langmuir-Schaefer (LS);
b) Langmuir-Blodgett (LB)

De maneira geral, os filmes de Langmuir são definidos como filmes multicamadas compostos de uma série de camadas de espessura monomolecular, fabricados a partir de moléculas anfífilas [18]. Dentre as vantagens das técnicas de deposição dos filmes de Langmuir, podemos destacar o alto controle de espessura dos filmes e a obtenção de filmes nanoestruturados, com alto ordenamento estrutural [1], [2], [32].

1.4 – Sensores de gás

Um sensor de gás é um dispositivo que recebe estímulo de um analito presente na atmosfera e gera uma resposta elétrica, que pode ser devido a adsorção, se tratando de um processo de adesão de moléculas de gás sobre a superfície de um filme sólido. Outro fenômeno possível de acontecer é a absorção, onde os íons, moléculas e átomos se inserem no volume do material [38], [39].

Dispositivos sensores são amplamente utilizados na indústria [40]–[42], como por exemplo no processo de controle de qualidade de metais, onde a presença de certos gases podem influenciar as características obtidas no metal [43]. Além disso, atuam como dispositivos de segurança, trabalhando na detecção de substâncias tóxicas.

Como exemplo de analito, temos a amônia, um gás que é parte importante da atmosfera e atua como neutralizador de gases ácidos, como o dióxido de carbono e mantendo o equilíbrio ecológico [44]. No entanto, quando em maiores concentrações, a amônia é um gás tóxico que pode afetar seriamente o sistema respiratório, podendo trazer consequências graves para o indivíduo [45].

1.5 – Objetivos

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo estudar materiais derivados do fulereno na forma de filmes finos, depositados através das técnicas de deposição de Langmuir-Schaefer e drop casting, bem como realizar sua caracterização óptica, morfológica e elétrica, além de verificar sua aplicabilidade como camada ativa em dispositivos sensores de amônia.

2. METODOLOGIA

Com o intuito de desenvolver os estudos dos derivados do fulereno como camada ativa dos dispositivos sensores, a seguinte metodologia foi usada, com a caracterização óptica feita a partir das medidas de absorção de luz no espectro ultravioleta-visível, as medidas morfológicas topográficas dos filmes obtidas por microscopia de força atômica,

enquanto a caracterização elétrica foi feita a partir de medidas I vs. V (corrente vs tensão) e I vs. t (corrente vs tempo). Para verificar a aplicabilidade dos materiais como sensores de amônia, os filmes foram submetidos a uma atmosfera de amônia, onde as curvas de I vs. t são estudadas a fim de verificar a resposta dos dispositivos ao gás.

2.1 – Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram o fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester (PCBM), oligo {(fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester)-alt-(bromometil)-2,5-bis(octyloxy)benzeno} (OPCBMMB) e poli {[bispirrolidino(fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester)]-alt-[2,5-bis(octyloxy)benzeno]} (PPCBMB). A Figura 5 representa a estrutura química dos materiais estudados.

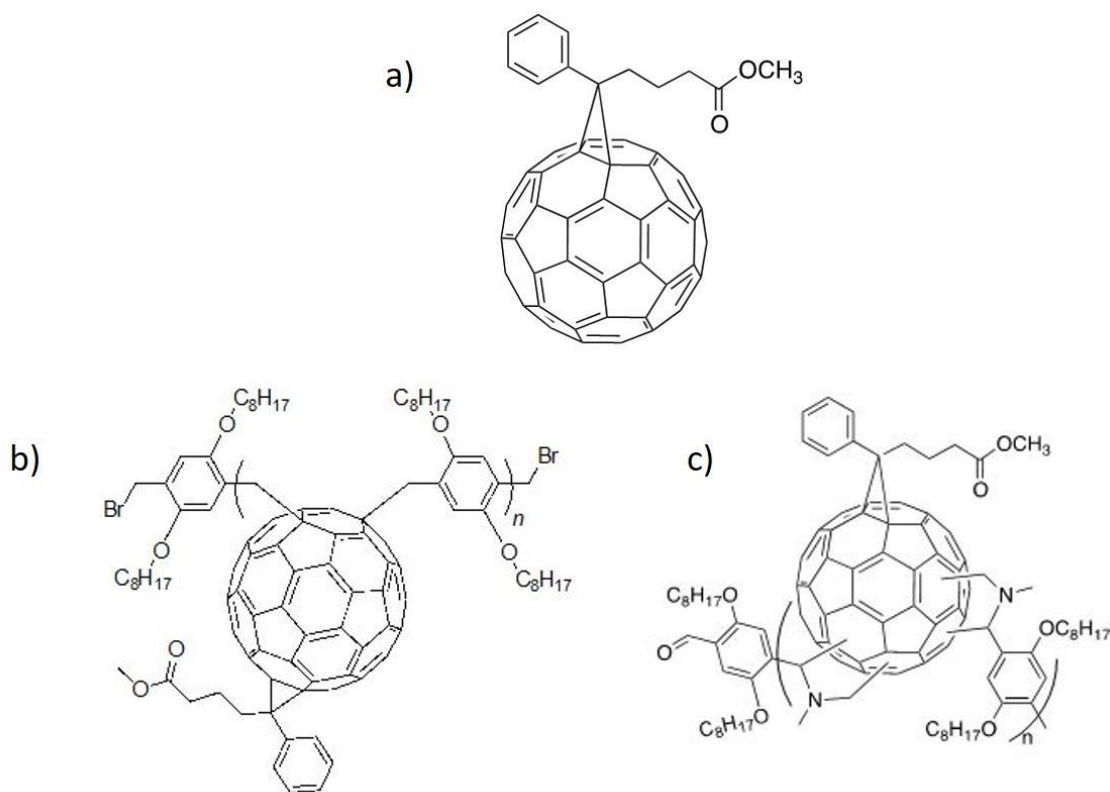


Figura 5. Estrutura química do a) PCBM; b) OPCBMMB; c) PPCBMB.

O PCBM foi obtido comercialmente, enquanto os demais materiais foram obtidos em parceria com o Dr. Roger C. Hiorns da *Université de Pau et des Pays de l'Adour* (UPPA – França). O OPCBMMB e o PPCBMB foram produzidos de acordo com o descrito por Ramanitra *et. al* [28] e Stephen *et. al* [29], respectivamente.

Para a fabricação dos filmes de Langmuir e drop casting, é necessário preparar os materiais na forma de solução. Neste trabalho, o clorofórmio foi utilizado como solvente volátil, enquanto os derivados de fulereno estudados foram utilizados como soluto.

Para os filmes de Langmuir, as soluções foram preparadas na concentração de $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$, conforme mostra a Figura 6a, enquanto as soluções utilizadas para a fabricação dos filmes drop casting foram preparadas na concentração de 1 mg.mL^{-1} (Figura 6b).

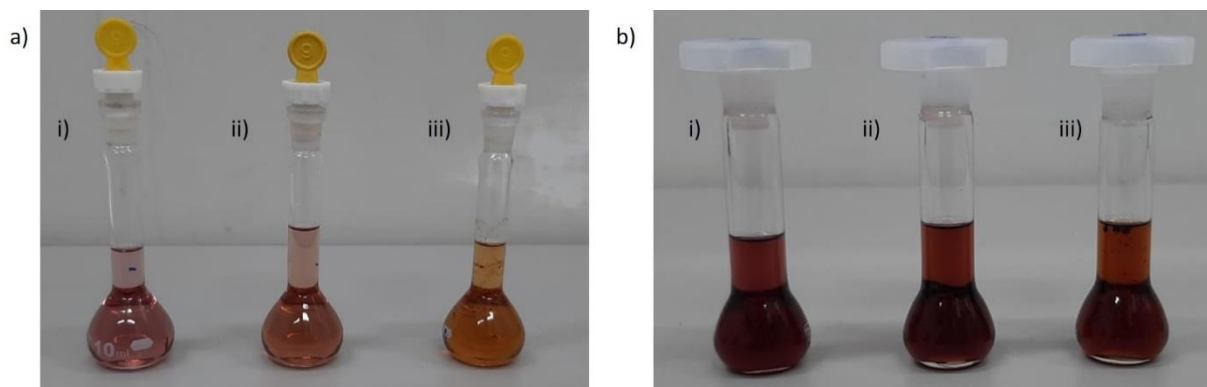


Figura 6. Soluções de PCBM (i), OPCBMMB (ii) e PPCBMB (iii) utilizadas para a fabricação dos filmes. **a)** Langmuir; **b)** drop casting.

2.2 – Substrato sólido

Como substrato sólido, foram utilizadas lâminas de vidro (BK7) para crescimento e estudo dos filmes em sua caracterização óptica e morfológica, e lâminas de vidro com eletrodos interdigitados de ouro na superfície (*Interdigitated Electrodes* ou IDE/Au) para as medidas de caracterização elétrica em corrente contínua, fotocondutividade e medidas sensoriais.

Os substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e Filmes finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O IDE apresenta como características 50 dígitos (N) com dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 μm de largura (w), conforme representado na Figura 7 (IDE com N = 10).

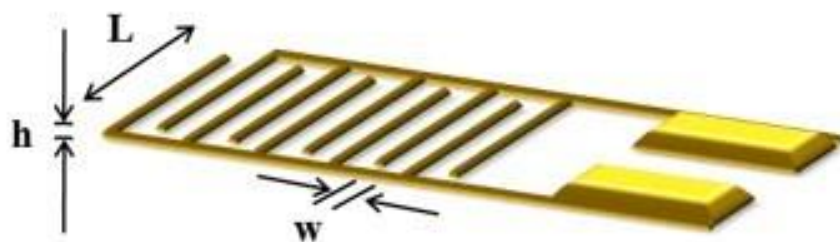


Figura 7. Eletrodo interdigitados de ouro, com N = 10 dígitos, sendo h a altura, L o comprimento e w a largura do dígito.

Tanto os eletrodos interdigitados quanto as lâminas de vidro necessitam de limpeza adequada antes de sua utilização, para isso os substratos foram imersos em acetona aquecida por alguns minutos e em álcool isopropílico aquecido. No caso dos substratos de vidro BK7, a fim de tornar sua superfície de deposição hidrofóbica, os substratos são submetidos a um tratamento químico, onde são expostos sob o vapor do

hexametildisilazano (HMDS) por 48 h. Este processo viabiliza a deposição dos filmes finos aqui estudados.

A utilização do IDE é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo, a corrente total é ampliada, o que facilita o processo de caracterização elétrica em materiais de baixa condutividade [46].

2.3 – Fabricação dos filmes finos

Neste item são apresentados os procedimentos e condições para fabricação das camadas ativas que serão utilizadas nos dispositivos sensores.

2.3.1 – Filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir foram depositados utilizando uma cuba de Langmuir KSV modelo 5000, representada na Figura 8. A cuba possui sua parte interna revestida por teflon, devido suas características inertes, e é equipada com barreiras móveis, sensor de pressão superficial e um dispositivo imersor (*dipper*) utilizado para a deposição de filmes Langmuir-Blodgett. Os filmes Langmuir-Schaefer são depositados manualmente.

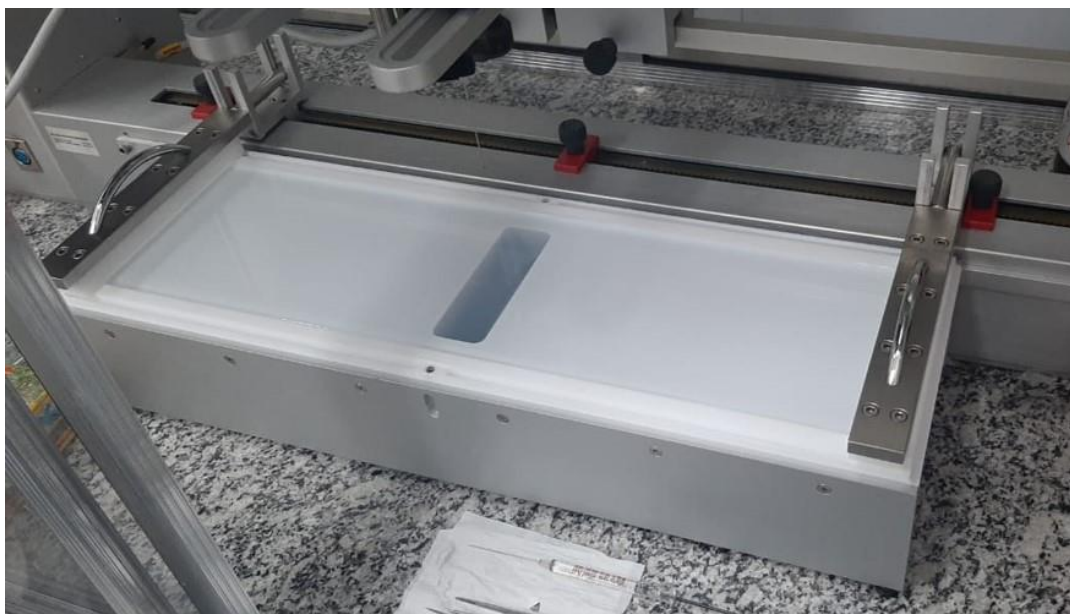


Figura 8. Cuba de Langmuir KSV 5000.

Para a utilização da cuba de Langmuir, esta deve ser primeiro limpa utilizando um lenço embebido em clorofórmio, tanto em seu interior de teflon, quanto nas barreiras móveis. A cuba então é cheia com aproximadamente 1400 mL de água ultrapura, do sistema de purificação de água Milipore, com resistividade de $18,2 M\Omega \cdot \text{cm}$, que constitui a subfase aquosa. Após a limpeza da cuba, utilizando uma microseringa limpa com clorofórmio, a solução é espalhada sobre a subfase. Para o estudo das isotermas de pressão superficial, foi espalhado um volume de 0,25 mL das soluções sobre a cuba, enquanto para a fabricação dos filmes em substrato sólido, o volume espalhado foi de 0,75 mL das soluções.

Para a deposição dos filmes em substrato sólido, o volume espalhado é maior a fim de garantir que haja material suficiente na cuba para depositar a quantidade necessária de camadas sobre o substrato. Após o espalhamento da solução, o solvente evapora, restando apenas o material na subfase.

As barreiras começam então a se fechar lentamente, a uma velocidade de 10 mm/min, iniciando o processo de compressão. Esta compressão das barreiras faz com que as moléculas presentes na subfase se aproximem cada vez mais umas das outras, até que começam a interagir entre si, o que caracteriza uma isoterma de pressão superficial (π -A), onde analisamos a área molecular média ocupada pelas moléculas estudadas na interface para diferentes valores de pressão de superfície.

2.3.2 – Drop casting

A técnica de *drop casting* é uma das técnicas mais simples de deposição de filmes a partir de solução [47]. Neste método, a solução é gotejada sobre um substrato idealmente posicionado na horizontal, em seguida ocorre a evaporação do solvente, de modo que o filme se mantém na superfície do substrato devido as forças de Van der Waals [48]. O processo de formação de um filme através da técnica de *drop casting* está esquematizado na Figura 9.

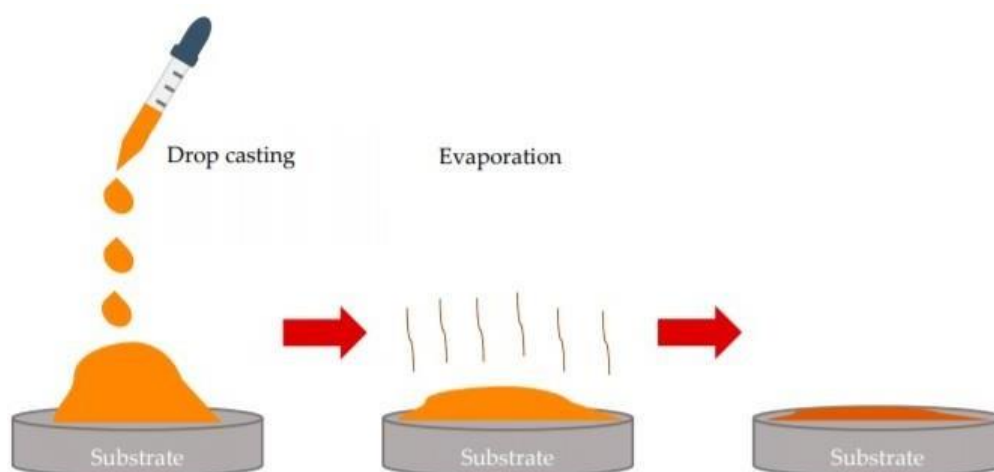


Figura 9. Esquematização da técnica de *drop casting*.

A técnica de *drop casting*, no entanto, não permite que haja controle na formação do filme, ocasionando a formação de aglomerados, que resultam em filmes com superfície heterogênea. A falta de controle na formação do filme também limita o controle da espessura do filme. Fatores como o volume depositado e a concentração da solução podem ajudar a regular a espessura final do filme, porém com baixa precisão [16], [47], [48].

Para a deposição dos filmes *drop casting*, foi gotejado um volume de 0,2 mL das soluções, na concentração de $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$, com a ajuda de uma micropipeta eletrônica. Após a deposição, aguardou-se cerca de 30 minutos até a evaporação do solvente, restando apenas o material no substrato

2.4 – Técnicas de caracterização

2.4.1 – Microscopia de força atômica e Microscopia óptica

Os filmes finos foram caracterizados morfológicamente através de microscopia de força atômica (AFM), onde obtemos imagens morfológicas da superfície do filme através da força de interação entre uma pequena ponta e a superfície da amostra. A técnica fornece a topografia de uma determinada superfície e é utilizada na avaliação de defeitos e aglomerados, além de cálculos de rugosidade da superfície do filme. As medidas foram feitas analisando uma área de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. Em adição, microscopia óptica foi utilizada a fim de obter imagens da superfície dos filmes, em uma ampliação de 20x. Estas medidas foram feitas com o auxílio da Profa. Dra. Nara C. Souza.

2.4.2 – Espectro de absorção UV-Vis

Através do estudo dos processos de transições eletrônicas que acontecem dentro da faixa do ultravioleta-visível, podemos obter importantes informações da molécula, a respeito da absorção neste espectro, bem como acompanhar e verificar o crescimento de filmes produzidos pela técnica de Langmuir-Schaefer. Também é possível obter informações a respeito da organização estrutural interna dos filmes finos.

A fim de realizar a caracterização óptica dos filmes depositados, foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-Vís. As medidas de caracterização óptica foram realizadas no espectrofotômetro *Cary 100 UV-Vis*, conforme visto na Figura 10.



Figura 10. Espectrofotômetro Cary 100 UV-Vis.

Este equipamento é constituído de uma lâmpada que produz diferentes comprimentos de onda, que são seleccionados através de uma rede de difração. Essa lâmpada pode variar de 190 a 900 nm. Com a presença de um detector atrás da amostra é possível detectar a intensidade com que a amostra é atravessada para os diferentes comprimentos de onda da luz incididos, fornecendo a absorção de luz por comprimento de onda incidido.

As medidas de espectroscopia UV-Vis se deram na incidência de luz na faixa de 300 a 900 nm, devido a opacidade do vidro para comprimentos de onda no início da faixa do ultravioleta.

2.4.3 – Caracterização elétrica em corrente contínua

As medidas elétricas em corrente contínua foram realizadas utilizando uma fonte de tensão *Keithley* modelo 238 SMU (Figura 11). A partir da caracterização elétrica em corrente contínua, é possível obter a resistência e a condutividade elétrica dos filmes finos depositados sobre o eletrodo interdigitados de ouro. Essas medidas foram utilizadas para estudar os filmes LS e *drop casting*.



Figura 11. Fonte de Tensão *Keithley* modelo 238 SMU [3].

Foram realizadas medidas I vs. V , onde os filmes finos foram submetidos a tensões da fonte, que fornece a corrente elétrica registrada para os valores de tensão aplicados. Os filmes foram submetidos a tensões de -15 a 15 V, em passos de 0,5 V. Para a realização das medidas elétricas, foi utilizado um porta amostras de teflon, em que o filme é colocado sob contatos metálicos onde é aplicada a tensão (Figura 12).



Figura 12. Porta amostras utilizado nas medidas elétricas.

Para o cálculo da condutividade, foram utilizadas as equações da lei de Ohm:

$$(1) V = R \cdot I$$

$$(2) R = k \cdot \rho$$

A constante de cela k na equação (2) é um fator dependente apenas da geometria do eletrodo utilizado e é dada pela equação (3):

$$(3) k = \frac{1}{(N-1)L} \frac{2K(k)}{K[(1-k^2)^{1/2}]}$$

Onde observa-se o número de dígitos N , o comprimento dos dígitos L e a integral elíptica $K(k)$, dada pela equação (4)

$$(4) K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-k^2t^2)]^{1/2}}$$

Utilizando as equações (3) e (4), é possível determinar a constante de cela, e para os eletrodos utilizados neste trabalho, tem valor de $5,1 \text{ m}^{-1}$, conforme definido em trabalhos anteriores do grupo [1], [49], [50].

2.4.4 – Medidas de fotocondutividade

A fotocondutividade dos materiais foi estudada a partir de medidas de corrente elétrica em função do tempo de exposição à luz (I vs. t) com uma tensão de 5 V aplicada, utilizando um simulador solar Oriel VERASOL (Figura 13), com intensidade de iluminação calibrada de 199 mW.cm^{-2} (AM 1,5). As medidas se deram em ciclos de 5 minutos, alternando entre escuro e incidência de luz.



Figura 13. Simulador solar Oriol VERASOL.

2.4.5 – Sensores de NH_3

Para analisar a atuação destes filmes como sensores de amônia, foi realizada a caracterização elétrica dos filmes através de medidas de corrente *versus* tempo (I vs, t). Inicialmente, os filmes, dentro do porta amostras, são imersos em um fluxo de nitrogênio de 60 NI/h, o que define a linha de base da medida. Durante todo o processo, uma tensão constante de 5 V foi aplicada sobre as amostras.

A medida se deu em ciclos de 10 minutos, alternando-se entre a linha de base inerte de N_2 e a atmosfera de NH_3 , que é carregada para a amostra pelo fluxo de N_2 . Os ciclos foram repetidos a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos. A Figura 14 mostra uma representação do sistema de medição utilizado, onde é possível observar, na região (a) o caminho do N_2 durante a medição da linha de base, da fonte de N_2 diretamente para a amostra. A região (b) indica o caminho do N_2 saindo da fonte e indo ao borbulhador, onde se encontra o NH_3 . O N_2 é responsável então por borbulhar o NH_3 , fazendo com que o gás seja levado para a amostra, onde é medido seu efeito sobre o filme.

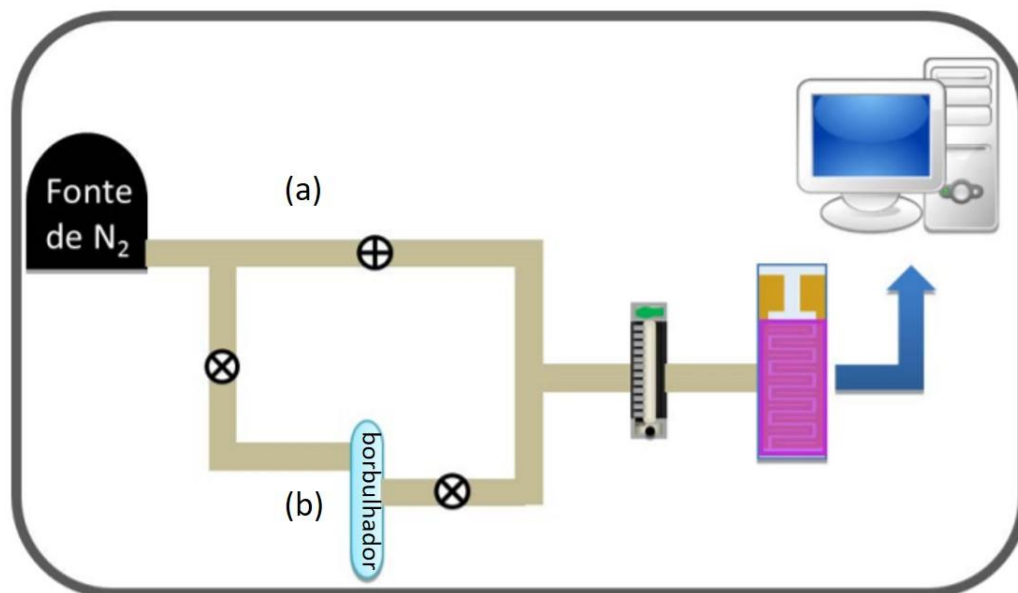


Figura 14. Representação esquemática do sistema de detecção dos gases. Adaptado de [1].

3. RESULTADOS

3.1 – Filmes de Langmuir

A partir do estudo das isotermas de pressão superficial vs área molecular (π -A), é possível extrair informações a respeito dos materiais estudados. Podemos obter dados como a área molecular média que as moléculas ocupam na cuba de Langmuir e a pressão ideal necessária para a deposição dos filmes finos de Langmuir-Schaefer (LS). A Figura 15 mostra os resultados obtidos nas isotermas (π -A) do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

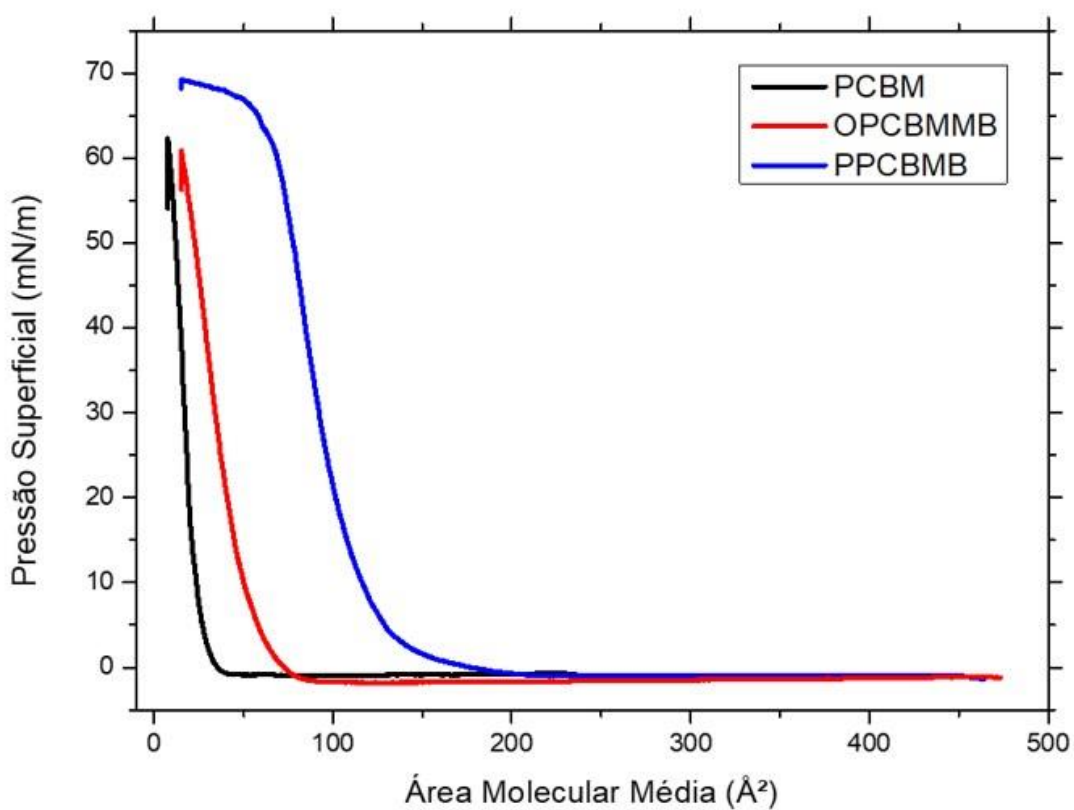


Figura 15. Isotermas de pressão do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

Analisando as curvas das isotermas de pressão, podemos observar a ausência de uma fase de transição bem definida, entre o estado gasoso e o estado condensado, além da presença de uma região linear de alta compressibilidade, características de moléculas anfifílicas [21]. Esta característica indica que se trata de uma isoterma líquido-condensada, de acordo com a classificação de Harkins [34].

É possível também determinar a área molecular média que os materiais ocupam na subfase aquosa da cuba, a partir da extrapolação da região linear do gráfico que corresponde a fase condensada da isoterma [51]. Os valores das áreas moleculares médias obtidos estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Área molecular média do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

	Área molecular média (Å)
PCBM	23,6
OPCBMMB	54,4
PPCBMB	116,4

Devido a presença de fortes interações das ligações π - π presentes a estrutura do fulereno, este apresenta grande tendência de formação de agregados na superfície da subfase aquosa [52]–[54]. Uma maneira de evitar a formação de agregados é a funcionalização do fulereno com grupos polares, o que garante uma característica anfifílica ao composto resultante [52], [53]. A funcionalização apresenta resultados variados em relação ao controle de agregação, dependendo do grupo radical utilizado no processo [52], o que pode ser observado pela diferença obtida para as áreas moleculares

médias dos materiais, com o PCBM apresentando o menor valor, seguido do OPCBMMB e do PPCBMB, com o maior valor obtido, indicando que o controle de agregações foi mais eficiente na funcionalização do polímero e do oligômero, com o PCBM apresentando mais agregados na subfase em relação aos demais materiais. Em adição, a Figura 16 traz uma possível organização das moléculas dos materiais na subfase da cuba, conforme proposto em trabalhos anteriores do grupo [4].

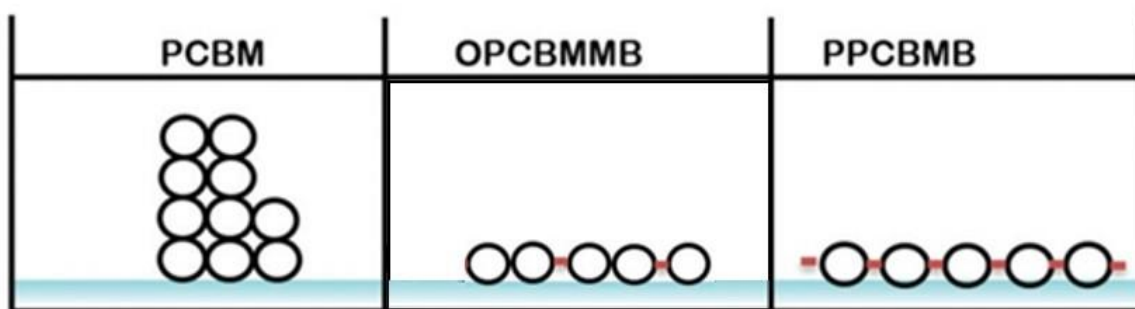


Figura 16. Estruturas propostas dos materiais na subfase aquosa formando os filmes de Langmuir. Adaptado de [4].

Ainda analisando as curvas das isotermas, podemos também observar uma fase sólida bem definida, representada pela região linear de alta compressão, onde obtemos o estado ideal para a deposição dos filmes em substrato sólido, sem que haja a quebra da monocamada [36]. Assim, podemos determinar que a pressão superficial de 20 mN/m apresenta uma situação favorável para a deposição dos filmes de Langmuir. Os filmes dos materiais foram produzidos pela técnica de Langmuir-Schaefer, com 25 camadas, no entanto, não foi possível produzir os filmes a partir da técnica de Langmuir-Blodgett, pois os fulerenos tem forte tendência a formar monocamadas rígidas sobre a subfase, mais sensíveis a vibração e com maior facilidade de se agregar, dificultando a transferência para substratos sólidos por LB [2], [55].

3.2 – Microscopia de força atômica e Microscopia óptica

A Figura 17 apresenta as imagens topográficas obtidas por microscopia de força atômica, na área de $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$, para os filmes LS e drop casting do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

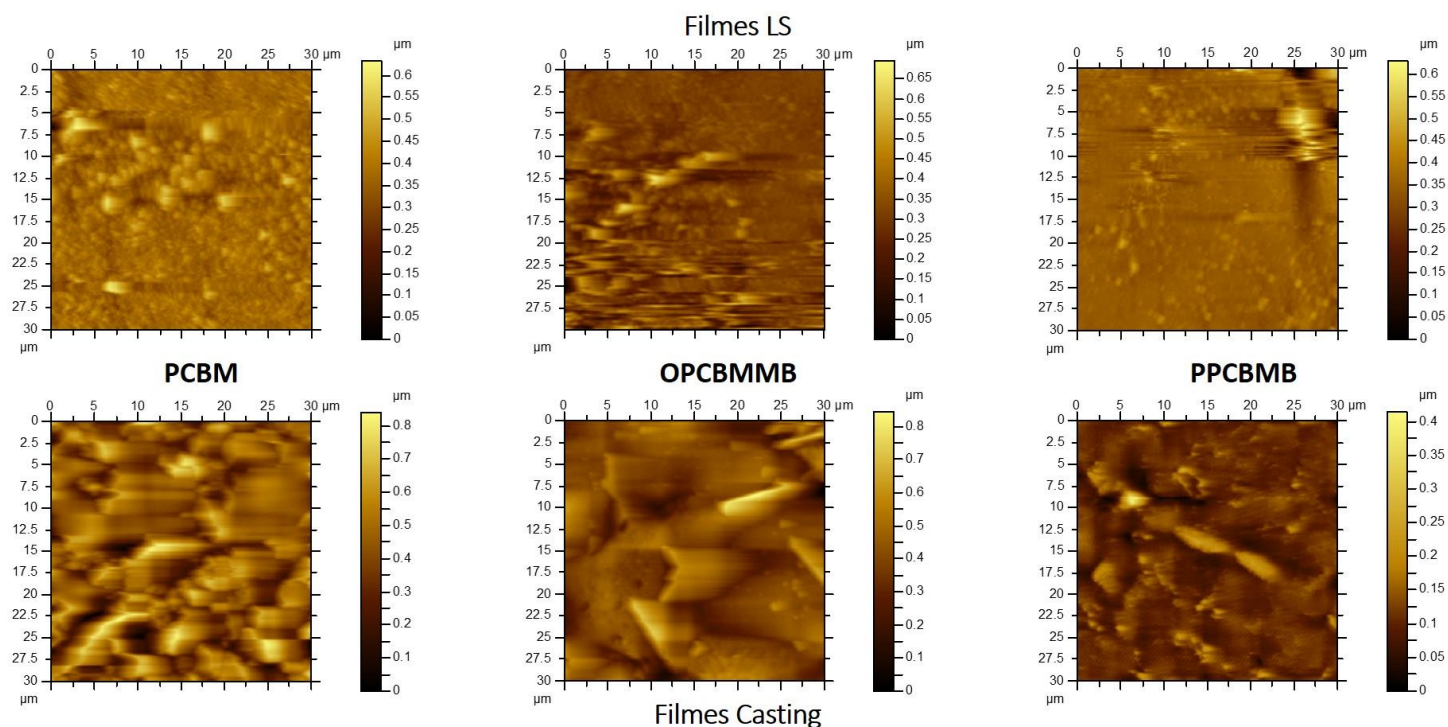


Figura 17. Imagens AFM dos filmes finos a) filmes LS; b) filmes drop casting.

Nas imagens podemos observar superfícies com agregados maiores nos filmes drop casting, apresentando maior rugosidade em relação aos filmes LS, o que decorre das características intrínsecas das técnicas de deposição utilizadas. Nos filmes de Langmuir, observamos também que as rugosidades médias dos materiais apresentam resultados semelhantes, o que não ocorre nos filmes drop casting, onde o PCBM apresenta um valor

maior de rugosidade, quando comparado ao polímero e ao oligômero, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de rugosidade média (RMS) dos filmes finos.

<i>RMS (μm)</i>	PCBM	OPCBMMB	PPCBMB
LS	0,042	0,0551	0,0392
Drop casting	0,118	0,0925	0,0287

Isso nos sugere que a funcionalização aplicada no processo de síntese do OPCBMMB e PPCBMB é capaz de inibir a forte tendência do PCBM de formar agregados de maneira descontrolada [28], o que colabora para que o OPCBMMB e o PPCBMB formem filmes com superfície mais homogênea que o PCBM, o que pode ser

visto na Figura 18, que traz imagens dos filmes *drop casting* e LS, obtidos por microscopia óptica.

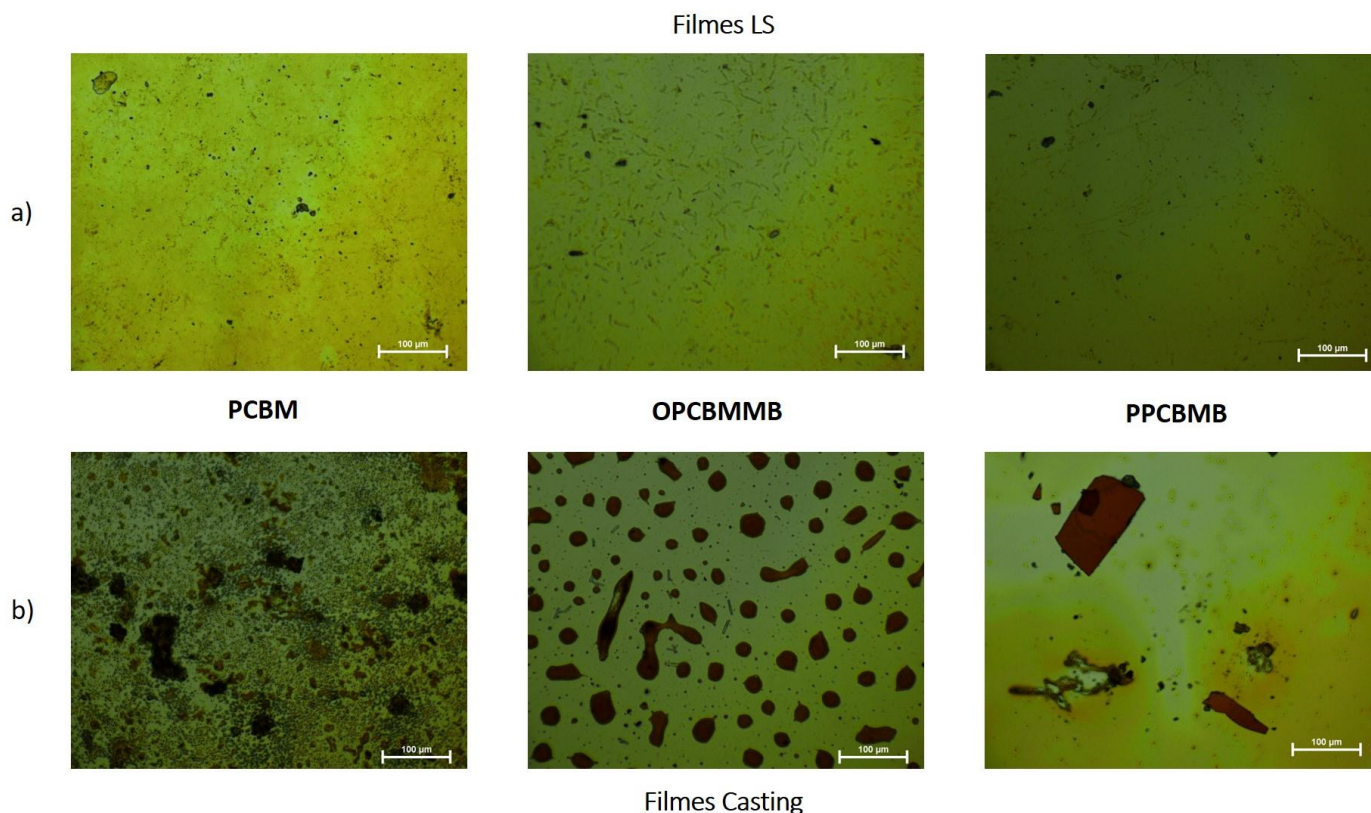


Figura 18. Imagens de microscopia óptica dos filmes *drop casting* e LS dos filmes de fulerenos, com barra de escala de 100 µm.

Com as imagens de microscopia óptica, podemos observar que os filmes LS possuem superfícies bastante homogêneas, quando comparados com os filmes *drop casting*. Nos filmes *drop casting*, podemos observar que os materiais apresentam perfis de superfície distintos entre si. É possível observar a presença de diversos aglomerados na superfície do filme de PCBM, porém em menor tamanho. Observando os filmes de OPCBMMB e PPCBMB, vemos que há bem menos aglomerados, porém maiores em tamanho.

3.3 – Espectroscopia de absorção óptica UV-visível

A Figura 19 mostra o resultado obtido por espectroscopia de absorção UV-Vis dos filmes finos de PCBM, OPCBMMB e PPCBMB, depositados a partir das técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop casting*. Um dos objetivos da espectroscopia de absorção UV-Vis nos filmes LS é observar a linearidade do crescimento dos filmes, por isso, as medidas foram feitas durante o processo de deposição dos filmes LS, com 1, 3, 5, 9, 15 e 25 camadas.

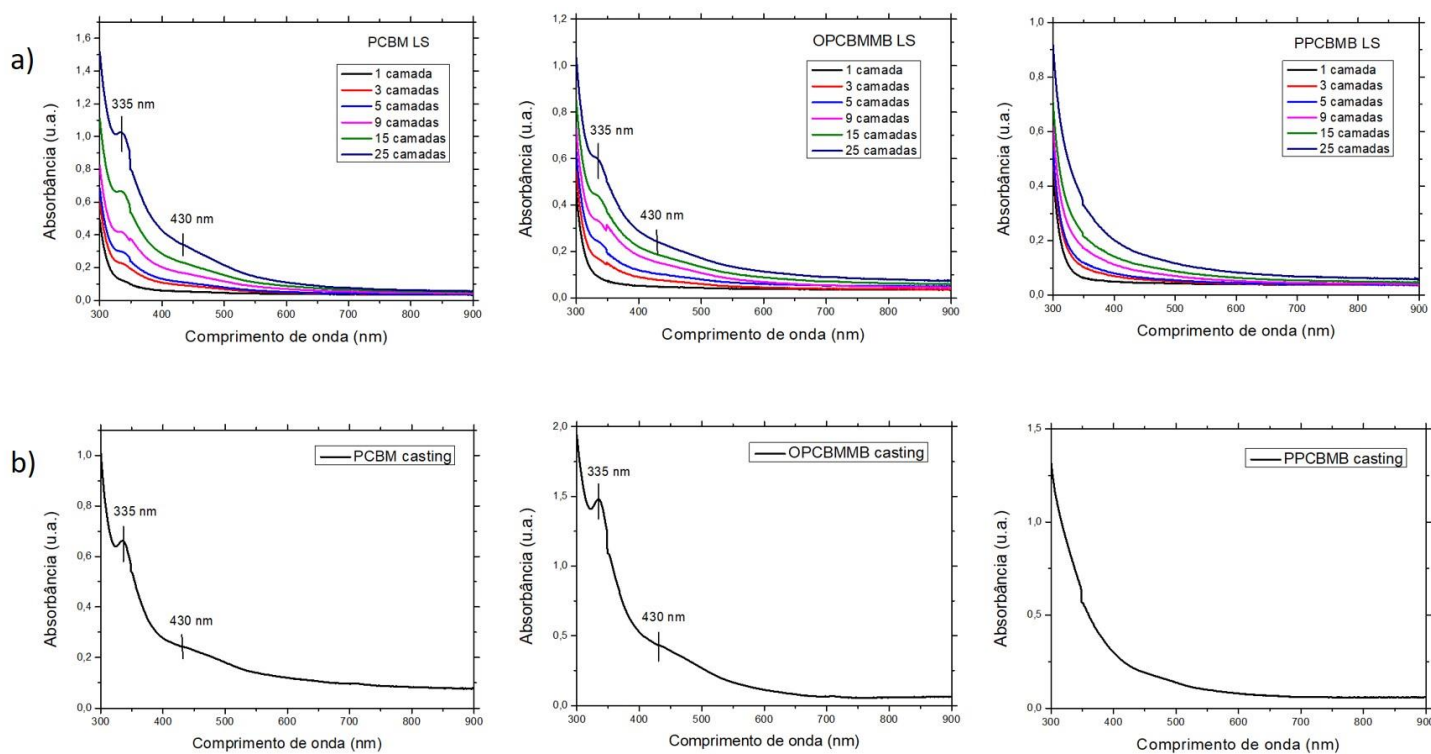


Figura 19. Espectro de absorção óptica na região UV-Visível do PCBM, OPCBMMB e

PPCBMB nos filmes a) LS; b) drop casting.

Analisando as curvas obtidas dos filmes LS, é possível observar que a absorção de luz nos materiais se dá em comprimentos de ondas mais baixos, próximos a região ultravioleta, atingindo um pico de absorção em 335 nm, comportamento característico

dos fulerenos, referentes às transições singletos excitados [56]. Observa-se também, um “ombro” discreto em cerca de 430 nm, mais nítidos nos espectros do PCBM e do OPCBMMB, que correspondem às ligações do fulereno que conectam suas estruturas hexagonais[57], [58].

O espectro de absorção é influenciado pela organização dos filmes, de modo que, filmes com maior ordenamento estrutural tendem a apresentar um deslocamento *red-shift* em relação a um filme menos organizado [59]–[61]. As técnicas de deposição dos filmes de Langmuir se caracterizam por produzirem filmes com um grande nível de organização estrutural, enquanto nos filmes *drop casting*, não há nenhum tipo de controle na organização, portanto, esperava-se que o espectro de absorção dos filmes LS apresentasse um deslocamento *red-shift* em relação aos filmes *drop casting*.

No entanto, a semelhança dos espectros, sem a presença do deslocamento no espectro, pode indicar que ambas as técnicas produzem filmes com níveis semelhantes de organização estrutural. Apesar dos filmes LS em geral apresentarem um nível de ordenação estrutural muito superior aos filmes *drop casting*, a natureza do fulereno de formar agregados de maneira descontrolada pode estar impedindo a formação de filmes de Langmuir com a organização esperada, uma vez que a funcionalização empregada no fulereno apresenta resultados variados em relação ao controle de agregação [52].

Em ambas as técnicas de deposição, observa-se que o PPCBMB, quando comparado aos demais materiais, apresenta sua região de absorção mais intensa deslocada para comprimentos de onda ainda mais baixos, na região ultravioleta, causado por uma quebra na conjugação do fulereno, decorrente do seu processo de síntese [29], [62].

Ao analisar o espectro de absorção do OPCBMMB, observa-se que este apresenta um resultado mais semelhante ao espectro do PCBM, indicando que a grande quantidade

de PCBM presente na estrutura do OPCBMMB seja capaz de mascarar grande parte das propriedades eletrônicas do oligômero [28]. A semelhança nos espectros ainda nos indica que as ligações provenientes do processo de síntese ocorreram em pontos específicos e simétricos da esfera do fulereno (1,4-fenileno), fazendo com que o material mantenha sua simetria inicial [28], [63], [64].

A Figura 20 apresenta as curvas de absorvância por número de camadas nos filmes LS de cada material, tomando como referência os comprimentos de onda de 335 nm, correspondente aos picos de absorção para o PCBM e OPCBMMB, e 430 nm para o PPCBMB, onde é possível perceber um aumento na intensidade da absorvância proporcional ao número de camadas depositadas, indicando que os filmes apresentam um crescimento linear quando depositados pela técnica de Langmuir-Schaefer.

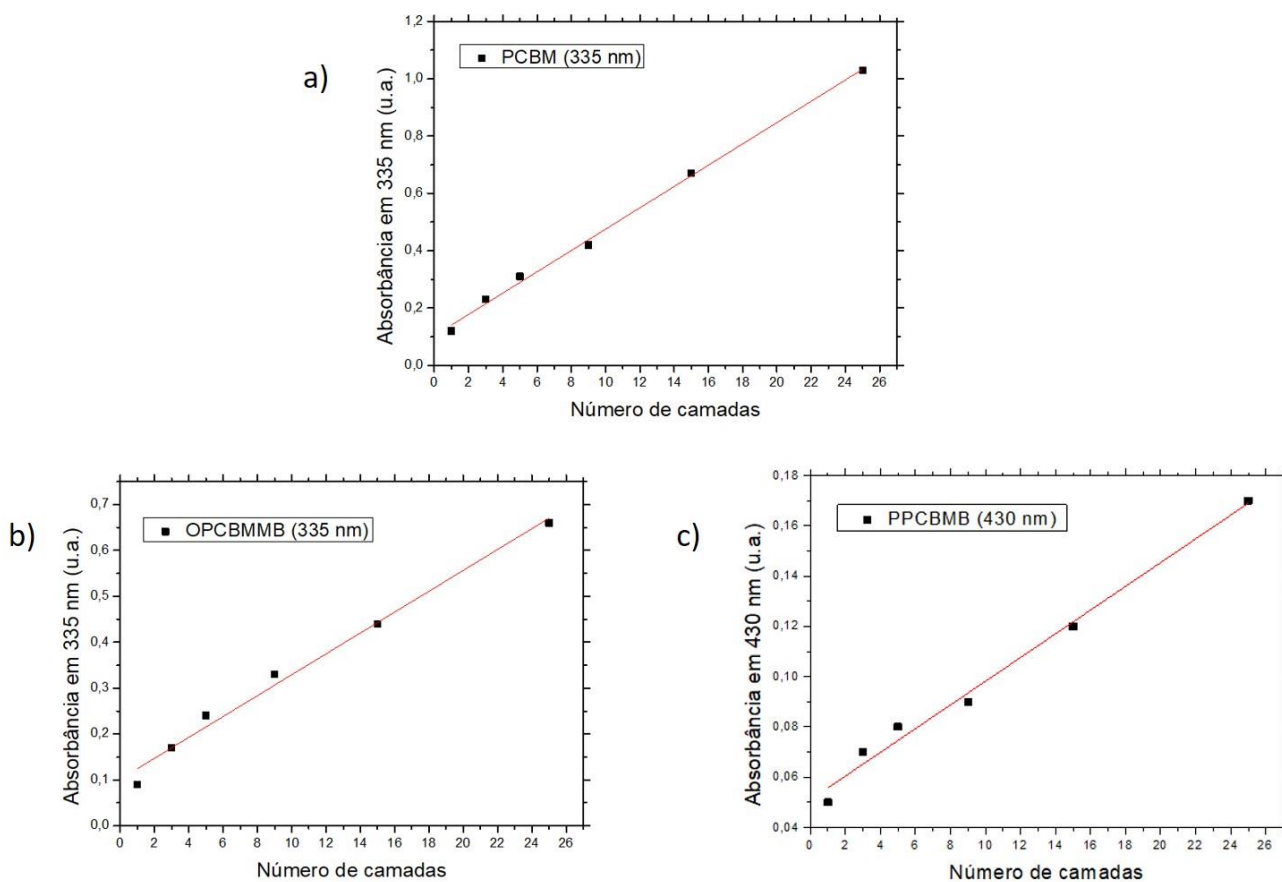


Figura 20. Relação entre absorção e número de camadas depositadas do a) PCBM; b)

OPCBMMB c) PPCBMB.

3.4 – Caracterização elétrica em corrente contínua

Para as medidas de condutividade em corrente contínua, os filmes finos foram submetidos a tensão elétrica no intervalo de -15 V a 15 V , em intervalos de $0,5\text{ V}$. As curvas de Corrente *versus* Tensão (I vs. V) estão representados nas Figuras 21 e 22, onde podemos observar que, para ambas as técnicas de deposição, a curva de condutividade do PCBM é mais acentuada em relação ao eixo das abscissas, quando comparado ao OPCBMMB e ao PPCBMB.

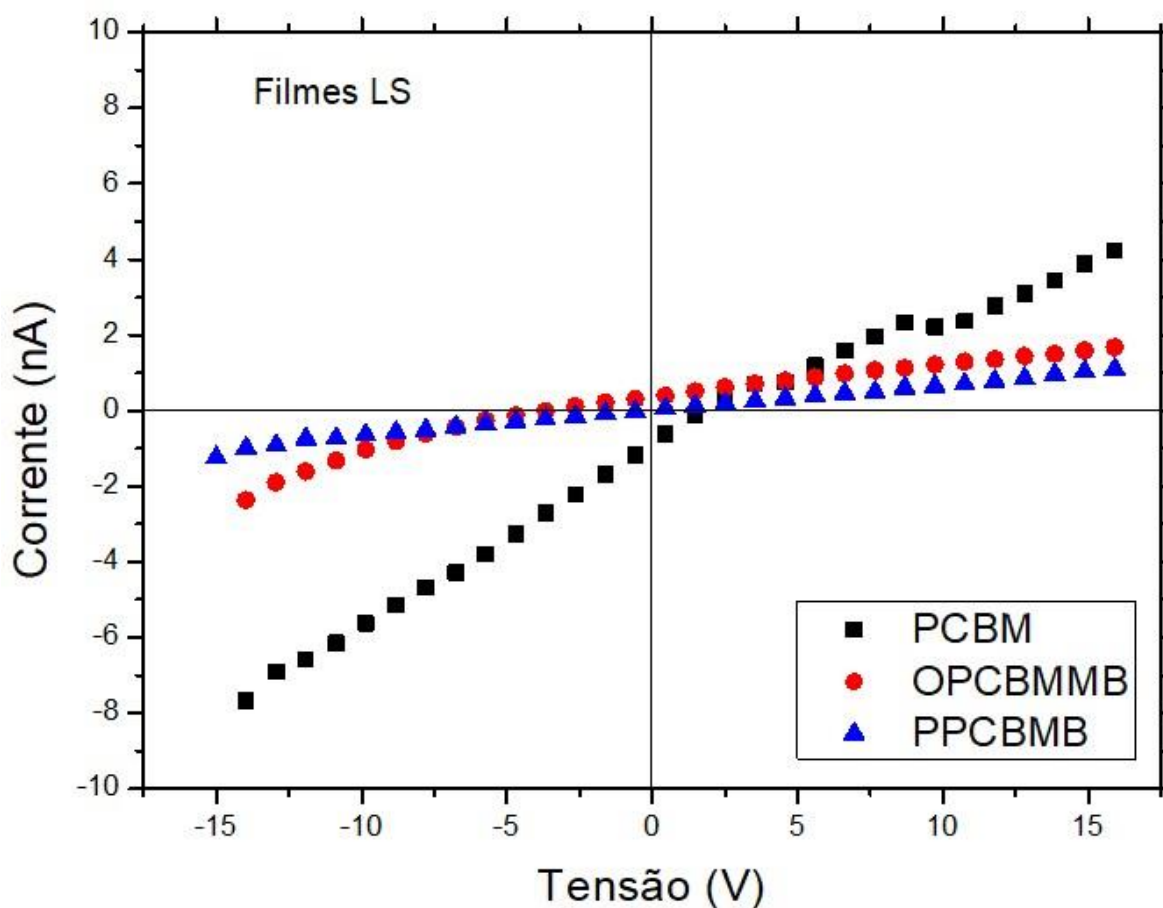


Figura 21. Curvas de Corrente *versus* Tensão para os filmes LS de PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

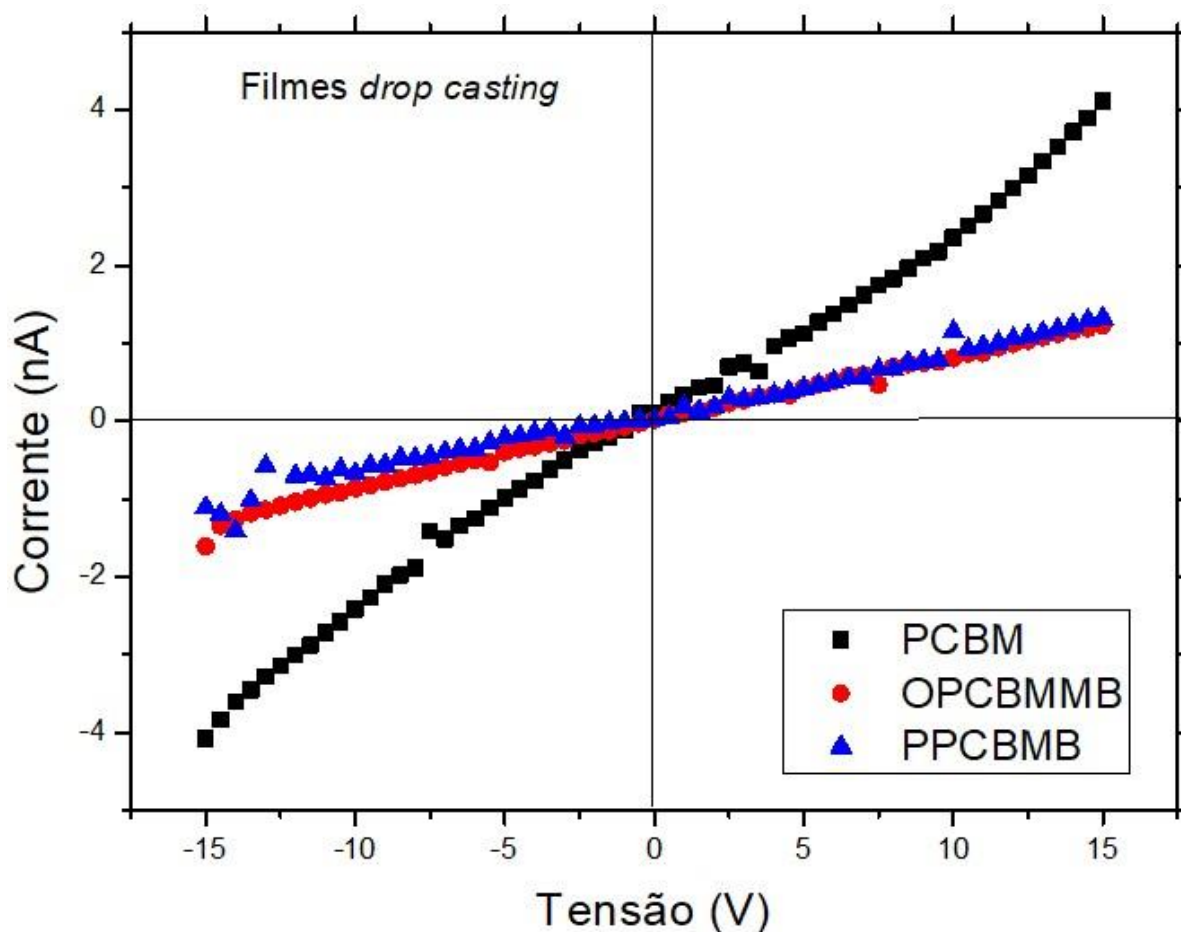


Figura 22. Curvas de Corrente *versus* Tensão para os filmes LS de PCBM, OPCBMMB e PPCBMB.

Os gráficos lineares de Corrente *versus* Tensão obtidos mostram que os materiais se comportam de acordo com as Leis de Ohm, variando linearmente, devido ao contato com configuração Au/Filme/Au [65], em especial nas regiões de tensão mais baixas. Contatos ôhmicos, tais quais os observados, têm como característica não influenciar na densidade de portadores do volume do material quando aplicada uma tensão elétrica [65], [66]. Essa característica permite obtermos informações a respeito dos materiais, tal como a condutividade elétrica [11].

Este comportamento observado pode ser descrito pela equação linear de primeiro grau ($y = ax + b$), com $b = 0$. A partir da Lei de Ohm, com as equações (1) e (2) é possível determinar a resistência (R) e a condutividade (σ), uma vez que a condutividade é o inverso da resistividade (ρ).

Na equação (2), K é a constante de cela, definida pela geometria do IDE utilizado. Neste trabalho, o IDE utilizado tem constante de cela com valor $5,1 \text{ m}^{-1}$, conforme definido em trabalhos anteriores. Os valores de resistência e condutividade elétrica obtidos para ambas as técnicas de deposição estão dispostas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Condutividade elétrica do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB para os filmes LS e drop-casting, obtidas através da equação (2).

Condutividade (S/m)	Langmuir-Schaefer	Drop casting
PCBM	$2,01 \cdot 10^{-9}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$
OPCBMMB	$5,96 \cdot 10^{-10}$	$4,38 \cdot 10^{-10}$
PPCBMB	$3,51 \cdot 10^{-10}$	$4,96 \cdot 10^{-10}$

Tabela 4. Resistência elétrica do PCBM, OPCBMMB e PPCBMB para os filmes LS e drop-casting, obtidas através do coeficiente da reta das Figuras 21 e 22, com auxílio da equação (1).

Resistência (Ω)	Langmuir-Schaefer	Drop Casting
PCBM	$2,53 \cdot 10^9$	$4,04 \cdot 10^9$
OPCBMMB	$8,56 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^{10}$
PPCBMB	$1,45 \cdot 10^{10}$	$1,03 \cdot 10^{10}$

Nos materiais estudados, observa-se que os filmes produzidos pela técnica de Langmuir-Schaefer obtiveram, em geral, valores ligeiramente mais elevados de condutividade em relação aos filmes produzidos pela técnica de *drop casting*.

Esta distinção pode ser descrita através das imagens obtidas por microscopia de força atômica, onde as medidas de rugosidade de superfície mostraram que a superfície dos filmes LS são ligeiramente mais homogêneas que os filmes *drop casting*, o que contribui para o transporte de cargas nos filmes finos [22], enquanto os defeitos de uma superfície rugosa podem criar “armadilhas” que aprisionam as cargas e dificultam seu transporte [16], [47], [48].

Isto, no entanto, não ocorre nos filmes de PPCBMB, onde a condutividade do filme *drop casting* é ligeiramente maior que a condutividade do filme LS, assim como observado em seus resultados de AFM, onde a rugosidade do filme LS é ligeiramente maior.

3.5 – Fotocondutividade

Após as caracterizações elétricas de condutividade e resistência, os materiais foram submetidos a medidas de fotocondutividade nos filmes finos produzidos pelas técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop casting*, a fim de avaliar sua resposta quando expostos a excitação por fótons. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 23.

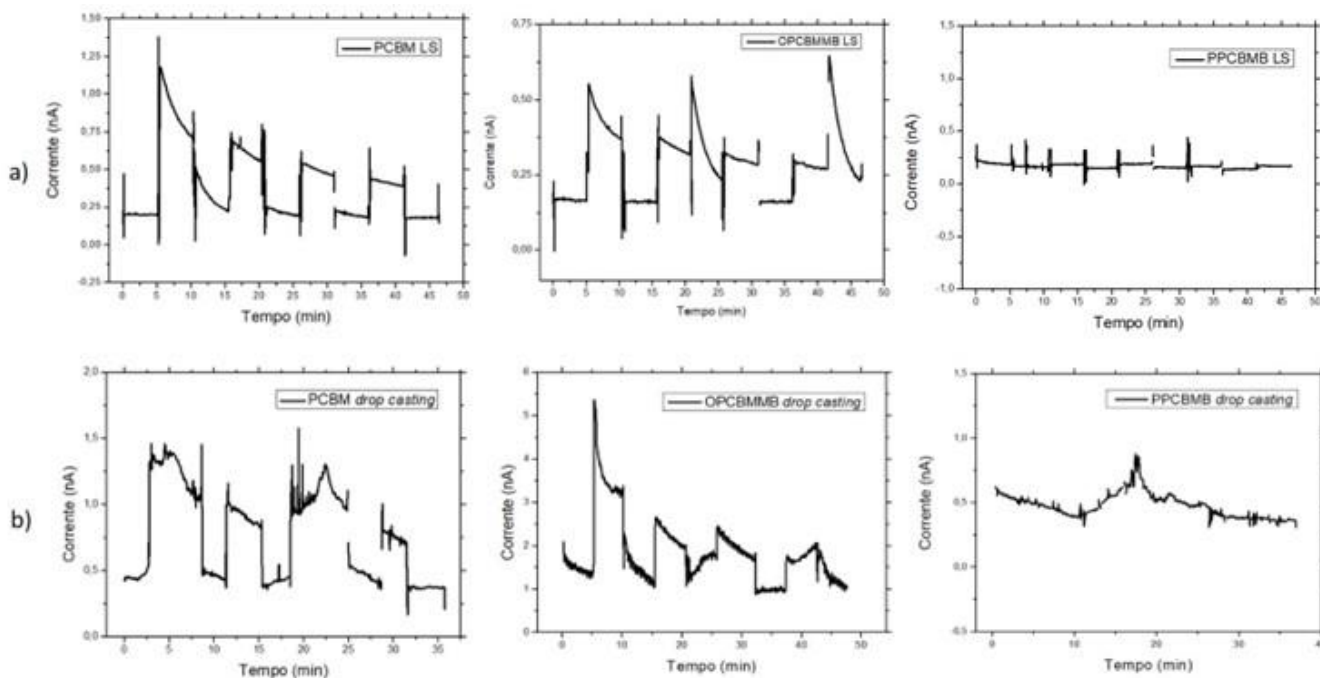


Figura 23. Curvas de fotocondutividade dos filmes **a)** Langmuir-Schaefer; **b)** *drop casting*.

Os filmes foram submetidos a tensão constante de 5 V durante todo o experimento, inicialmente no escuro e, em intervalos regulares de 5 minutos, as amostras eram expostas a luz. Os ciclos de 5 minutos, alternando entre luz e escuro, foram repetidos a fim de observar se as respostas eram reproduzíveis. A tensão de 5 V é utilizada pois de acordo com a caracterização elétrica em corrente contínua dos materiais (Figuras 21 e 22), com este valor de tensão, é possível observar um distanciamento considerável entre as curvas de condutividade.

Durante o processo de fotoexcitação, a luz incidente pode gerar um par elétron-buraco, ligados através de atração Coulombiana. A tensão elétrica externa, aplicada durante todo o experimento, fornece a energia necessária para dissociar o par elétron-buraco, gerando cargas livres[67]–[70].

Ambos PCBM e OPCBMMB apresentam comportamento padrão em relação as situações de luz e escuro. Quando os filmes são iluminados, observa-se um aumento da condutividade devido a fotoexcitação, o que resulta em uma leitura mais intensa de corrente elétrica. Em contrapartida, o comportamento elétrico do PPCBMB permanece inalterado no filme de Langmuir, enquanto as discretas variações observadas no filme *drop casting* não tem nenhuma aparente relação com a exposição do material à luz.

A ausência de fotocorrente no PPCBMB pode ser relacionada com seu espectro de absorção UV-Vis, representado na Figura 19. Nela observamos que a região de absorção deste material está concentrada no ultravioleta, tanto no filme LS, quanto no filme *drop casting*, não havendo sinais de absorção no espectro visível, apresentando um deslocamento *blue-shift* em relação aos espectros de absorção do PCBM e OPCBMMB, causado por uma quebra na conjugação dos fulerenos, ocorrida durante seu processo de síntese [29], [62].

3.6 – Caracterização elétrica dos filmes como sensores de NH₃

O experimento foi realizado nas amostras de filmes LS e *drop casting*, onde foram submetidas a ciclos de 10 minutos, alternando entre a atmosfera de NH₃ e a linha de base de N₂. Durante todo o processo, havia uma tensão elétrica constante de 5 V aplicada sobre as amostras. Os resultados obtidos com os materiais estão dispostos na Figura 24.

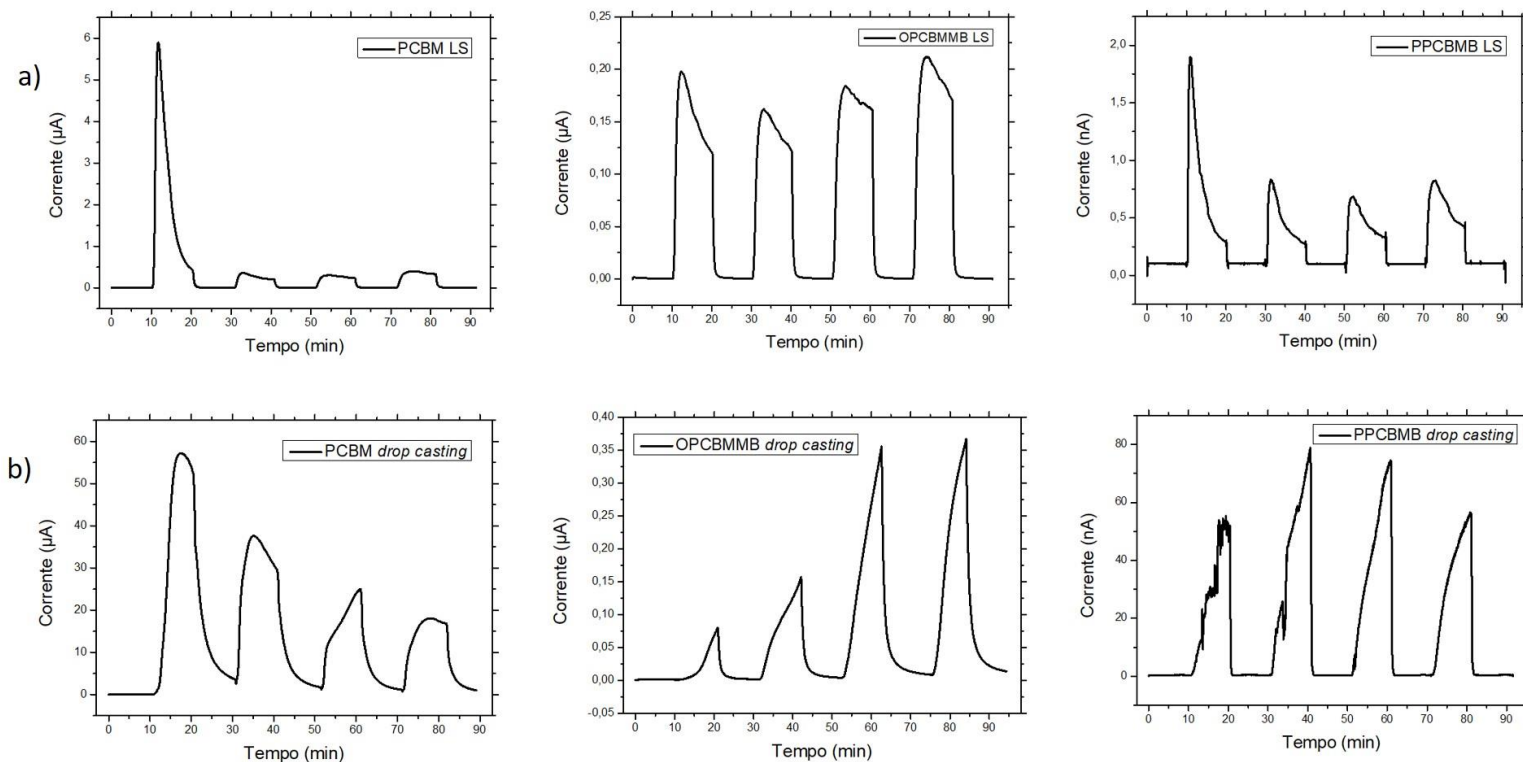


Figura 24. Medidas I vs t na presença de NH_3 dos filmes **a)** Langmuir-Schaefer; **b)** *drop casting*.

Os resultados mostram que os três materiais exibiram respostas elétricas a passagem do analito NH_3 , em ambas as técnicas de deposição, resultando em um aumento considerável na corrente elétrica medida, com destaque para os filmes LS, que mostraram respostas mais rápidas ao estímulo do analito, atingindo o máximo de suas respostas em um menor intervalo de tempo, em todos os ciclos. As maiores respostas ocorreram nos filmes *drop casting*, onde o PCBM apresentou o maior pico, de $57 \mu\text{A}$, seguido pelo OPCBMMB com pico de $0,37 \mu\text{A}$. Dentre os filmes *casting*, o menor pico foi do PPCBMB, com 78 nA . Em contrapartida, os filmes LS obtiveram picos menores, com o PCBM apresentando o maior pico, de $5,9 \mu\text{A}$, seguido do OPCBMMB, com pico de $0,21 \mu\text{A}$. Novamente, o PPCBMB apresentou o menor pico, com $1,9 \text{ nA}$.

Observa-se ainda que os materiais exibiram diferentes perfis de resposta quando expostos ao gás, de modo que nos filmes LS (Figura 24a), o OPCBMMB apresentou poucas variações de intensidade nos picos registrados, enquanto o PPCBMB apresentou uma pequena queda a partir do segundo pico medido. Já o PCBM apresentou uma grande queda de intensidade a partir do segundo pico. Os picos de corrente medidos dos filmes LS estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Picos de corrente registrados nos filmes LS.

Picos de corrente (LS)	1º pico	2º pico	3º pico	4º pico
PCBM	5,9 μA	0,36 μA	0,30 μA	0,39 μA
OPCBMMB	0,19 μA	0,16 μA	0,18 μA	0,21 μA
PPCBMB	1,9 nA	0,83 nA	0,68 nA	0,82 nA

Nos filmes *drop casting*, cada material também apresentou um perfil diferente de resposta. O PCBM apresentou uma diminuição gradativa a cada ciclo de NH_3 estudado, enquanto o OPCBMMB apresentou comportamento contrário, havendo um aumento na intensidade do pico de corrente, até atingir valores consistentes. Dos três materiais, o PPCBMB foi o que menos sofreu variações em seus picos, apresentando valores consistentes de corrente em todos os ciclos medidos. Os valores de cada pico de corrente obtido com os filmes *drop casting* estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Picos de corrente registrados nos filmes *drop casting*.

Picos de corrente (<i>Drop casting</i>)	1° pico	2° pico	3° pico	4° pico
PCBM	57,2 μA	37,6 μA	28,9 μA	18,1 μA
OPCBMMB	0,08 μA	0,16 μA	0,36 μA	0,37 μA
PPCBMB	54,8 nA	78,8 nA	74,5 nA	56,4 nA

Em todos os casos, observa-se que houve resposta rápida dos materiais, em ambas as técnicas e em todos os ciclos, com a corrente atingindo intensidade máxima em um curto intervalo de tempo. Adicionalmente, ao fim dos ciclos de NH_3 , os materiais foram capazes de retornar aos valores de corrente da linha de base, mostrando que os processos são reversíveis.

A boa performance dos materiais obtidas ao reagirem com NH_3 pode ser explicado pelo fato de todos eles terem o PCBM em comum em suas estruturas, uma vez que este é um material tipo n (aceitador), que reage favoravelmente com o NH_3 , que é um material tipo p (doador) [71], [72]. Outro fator que pode favorecer estes resultados é a técnica *drop casting*, utilizada para fabricar os filmes estudados. Filmes finos depositados pela técnica *drop casting* tem, em geral, grande tendência de formar uma estrutura com baixa homogeneidade estrutural [16].

Essa consequência intrínseca da técnica cria falhas na estrutura do filme, capazes de capturar moléculas de NH_3 através de interações químicas [71]. Os materiais então,

capturam as cargas do gás, que passam a atuar no processo de condução das cargas [73], [74]. Isto pode ser relacionado às imagens AFM dos filmes finos (Figura 17, Tabela 2), onde os resultados mostram os filmes *drop casting* do PCBM apresentaram uma superfície mais rugosa e com a presença de vários aglomerados em relação ao filme LS do PCBM, que apresentou uma superfície mais homogênea e menos rugosa. Isso se traduz nos resultados das medidas de gás, onde o filme *drop casting*, mais rugoso, obteve picos de corrente mais intensos na presença da amônia.

Em contrapartida, os filmes de OPCBMMB e PPCBMB apresentaram valores mais próximos de rugosidade, para ambas as técnicas de deposição, devido a uma possível menor eficiência no controle de agregações, característica intrínseca dos fulerenos [52]. Isso também se traduz nos resultados obtidos nas medidas de gás, com os filmes LS e *drop casting* do OPCBMMB e PPCBMB apresentando uma diferença menor entre os valores dos picos de corrente sob a presença de NH_3 .

A grande queda de corrente, observada em ambos os filmes de PCBM pode acontecer devido a uma possível reação nucleofílica da amônia com o material, reduzindo sua capacidade de trocar cargas elétricas, o que se traduz nos picos menos intensos nos filmes dos materiais [75]. A ausência dessas quedas nos valores de corrente dos demais materiais indica que as ramificações presentes na estrutura do OPCBMMB e do PPCBMB sejam capazes de bloquear a reação permanente com o gás de NH_3 , o que reduz as interações com a amônia, resultando em picos menores, mas permite uma melhor reprodutibilidade ao longo dos ciclos.

Observando a Figura 24, os resultados das medidas I vs t de amônia nos mostram que, não só os materiais responderam favoravelmente à interação com o gás de NH_3 , mas também que as respostas são possíveis de serem reproduzidas, corroborando com a ideia de utilizar o PCBM, OPCBMMB e PPCBMB para a fabricação de dispositivos sensores

que possam ser reutilizados [76], [77]. Com destaque para o filme LS do OPCBMMB, que além de mostrar pouca variação entre os ciclos medidos, também obteve respostas mais rápidas que o filme drop casting.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop casting* se mostraram efetivas na produção de filmes finos a partir de PCBM, OPCBMMB e PPCBMB, no entanto, a técnica de Langmuir-Blodgett se mostrou ineficiente para a produção dos filmes, não havendo deposição das monocamadas sobre a superfície do substrato, devido às características das monocamadas formadas

O crescimento dos filmes de Langmuir foi estudado a partir do espectro de absorção de luz na região do ultravioleta-visível, através do qual também foi possível determinar a região de absorção de luz nos materiais, todos com maior intensidade observada no início da região ultravioleta. Pôde-se observar que o PCBM e o OPCBMMB apresentaram espectros bastante semelhantes entre si, enquanto o PPCBMB apresentou um deslocamento *blue-shift* em relação aos demais materiais.

Através da Microscopia de Força Atômica e Microscopia Óptica foi possível analisar a morfologia da superfície dos filmes finos de Langmuir e *drop casting*, onde foi possível também analisar a rugosidade da superfície dos filmes, bem como a formação de agregados. Os filmes LS e *drop casting* de PCBM apresentaram diferenças consideráveis na rugosidade, com o filme LS apresentando uma superfície mais homogênea, enquanto os filmes de OPCBMMB e PPCBMB apresentaram uma menor diferença nos valores obtidos de rugosidade.

Através das medidas de I vs V , foi possível determinar os valores de condutividade e resistência dos materiais, para os filmes produzidos pelas técnicas de Langmuir-Schaefer e *drop casting*. Foi possível observar que os filmes LS apresentaram uma maior condutividade e menor resistência que os filmes *drop casting*, essa diferença ocorre pela

uniformidade obtida nos filmes de Langmuir, que colabora para o transporte de cargas sobre o filme.

Os filmes foram ainda explorados tanto em medidas de fotocondutividade, quanto como camada ativa para dispositivos sensores de amônia. As medidas de fotocondutividade revelaram que o PCBM e o OPCBMMB reagem ao estímulo da luz, enquanto a condutividade elétrica do PPCBMB se mantém inalterada na presença de luz. Essa falta de reação ocorre devido a absorção do material estar deslocada para comprimentos de onda ainda menores, não havendo absorção próxima ao visível.

O estudo dos materiais como dispositivos sensores mostrou que os três derivados de fulerenos estudados apresentam boa resposta a exposição ao gás de NH_3 , com reprodutibilidade das respostas. Essas respostas acontecem pelo fato dos derivados de fulerenos serem materiais tipo n, que reagem favoravelmente com materiais tipo p, tal como a amônia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Assunção Da Silva, “EFEITO DA ADIÇÃO DE MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS NA FORMAÇÃO DE FILMES LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT DE DERIVADOS ALQUILADOS DO POLITIOFENO: APLICAÇÃO EM SENSOES,” UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO,” Presidente Prudente, 2014.
- [2] L. K. M. Roncaselli, “ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRURADOS DE DERIVADOS DE POLI-FULERENOS,” Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de materiais), UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2021.
- [3] V. J. R. de Oliveira, “FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS UTILIZANDO FILMES LANGMUIR-BLODGETT DE POLÍMEROS COM BAIXO VALOR DE BANDGAP,” Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho,” 2018. doi: 10.1128/AAC.03728-14.
- [4] L. K. M. Roncaselli *et al.*, “Influence of solvents on the morphology of Langmuir and Langmuir-Schaefer films of PCBM and PCBM-based oligomers and polymers,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 20, pp. 12442–12456, 2022, doi: 10.1039/d1cp05408b.
- [5] H. S. Silva, “Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz,” Dissertação (Mestre em Física), Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- [6] A. J. Heeger, “Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 36, pp. 8475–8491, Sep. 2001, doi: 10.1021/jp011611w.
- [7] R. H. Friend, “Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, no. 3, pp. 425–430, Jan. 2001, doi: 10.1351/pac200173030425.
- [8] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi, and Y. Kurita, “Optical properties in conjugated polymers,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 20, no. 6, Feb. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/6/064231.
- [9] J. L. Brédas, D. Beljonne, J. Cornil, and D. A. dos Santos, “Electroluminescence in semiconducting conjugated polymers and oligomers: A quantum-chemical perspective,” *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 44, no. 3–4, pp. 341–355, 1999, doi: 10.1080/00914039908009702.
- [10] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, “Electroluminescent Conjugated Polymers - Seeing Polymers in a New Light,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 37, no. 4, pp. 402–428, Mar. 02, 1998. doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980302)37:4<402::AID-ANIE402>3.0.CO;2-9.
- [11] C. K. Chiang *et al.*, “Electrical conductivity in doped polyacetylene,” *Physical Review Letters*, vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, Oct. 1977, doi: 10.1103/PhysRevLett.39.1098.

- [12] E. A. Silva, "FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM POLÍMEROS ORGÂNICOS LOW-BANDGAP NANOESTRUTURADOS," Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho," 2018. doi: 10.4103/eus.eus_105_17.
- [13] Helder Gomes, Luisa M. Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres, and Adrián M.T. Silva, "Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono!," *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, vol. 128, p. 21, 2013, doi: 10.52590/m3.p659.a30001830.
- [14] J. S. Fonseca Camargos, A. D. O. Semmer, and S. N. da Silva, "CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES DO GRAFENO E DO ÓXIDO DE GRAFENO E AS PRINCIPAIS ROTAS PARA SÍNTESE," *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, vol. 3, no. 8, pp. 1118–1130, Sep. 2017, doi: 10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130.
- [15] W. Brütting, "Introduction to the Physics of Organic Semiconductors," *Physics of Organic Semiconductors*. John Wiley and Sons, pp. 1–14, Feb. 13, 2006. doi: 10.1002/3527606637.ch.
- [16] O. Kanoun *et al.*, "Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 6. Molecular Diversity Preservation International, pp. 10042–10071, Jun. 06, 2014. doi: 10.3390/s140610042.
- [17] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, and R. G. Compton, "A mini-review: How reliable is the drop casting technique?," *Electrochemistry Communications*, vol. 121. Elsevier Inc., Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.elecom.2020.106867.
- [18] L. M. Blinov, "Langmuir films," *Soviet Physics - Uspekhi*, vol. 31, no. 7, pp. 623–644, 1988, doi: 10.1070/PU1988v031n07ABEH003573.
- [19] K. B. Blodgett, "Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface," *J Am Chem Soc*, vol. 57, no. 6, pp. 1007–1022, 1935, doi: 10.1021/ja01309a011.
- [20] R. H. Tredgold, "The physics of Langmuir-Blodgett films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 50, no. 12, pp. 1609–1656, Dec. 1987, doi: 10.1088/0034-4885/50/12/002.
- [21] M. Ferreira, W. Caetano, R. Itri, M. Tabak, and O. N. Oliveira, "Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)," *Quimica Nova*, vol. 28, no. 3, pp. 502–510, 2005, doi: 10.1590/S0100-40422005000300024.
- [22] O. N. Oliveira, "Langmuir-Blodgett films-properties and possible applications," *Article in Brazilian Journal of Physics*, vol. 22, no. 2, 1992.
- [23] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [24] F. Wudl, "Fullerene materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 7. pp. 1959–1963, 2002. doi: 10.1039/b201196d.
- [25] H. W. Kroto, "C60 buckminsterfullerene, other fullerenes and the icospiral shell," *Computers and Mathematics with Applications*, vol. 17, no. 1–3, pp. 417–423, 1989, doi: 10.1016/0898-1221(89)90171-5.

- [26] M. A. Wilson, L. S. K. Pang, G. D. Willett, K. J. Fisher, and I. G. Dance, "FULLERENES-PREPARATION, PROPERTIES, AND CARBON CHEMISTRY," 1992.
- [27] H. C. Wong *et al.*, "Morphological stability and performance of polymer-fullerene solar cells under thermal stress: The impact of photoinduced PC60BM oligomerization," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1297–1308, 2014, doi: 10.1021/nn404687s.
- [28] H. H. Ramanitra *et al.*, "Increased thermal stabilization of polymer photovoltaic cells with oligomeric PCBM," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 34, pp. 8121–8129, 2016, doi: 10.1039/c6tc03290g.
- [29] M. Stephen *et al.*, "Sterically controlled azomethine ylide cycloaddition polymerization of phenyl-C61-butyric acid methyl ester," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 36, pp. 6107–6110, 2016, doi: 10.1039/c6cc01380e.
- [30] F. J. Pavinatto, "Azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posição dos cromóforos," USP, São Carlos, 2006.
- [31] Rayleigh, "On the superficial viscosity of water," *Nature*, vol. 42, no. 1081, pp. 282–287, 1890, doi: 10.1038/042282a0.
- [32] G. G. Roberts, "Langmuir-blodgett films," *Contemporary Physics*, vol. 25, no. 2, pp. 109–128, 1984, doi: 10.1080/00107518408230324.
- [33] Lord Rayleigh, "XLVII. The theory of anomalous dispersion," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 33, no. 198, pp. 496–499, Jun. 1917, doi: 10.1080/14786440608635663.
- [34] J. A. Zasadzinski, R. Viswanthan, L. Madsen, J. Garnæs, and D. K. Schwartz, "Langmuir-Blodgett Films," *Science (1979)*, vol. 263, no. 5154, pp. 1726–1733, 1994.
- [35] L. M. Blinov, "Physical Properties and Applications of Langmuir Monomolecular and Multimolecular Structures," *Russian Chemical Reviews*, vol. 52, no. 8, pp. 713–735, 1983, doi: 10.1070/rc1983v052n08abeh002878.
- [36] V. Oliveira, E. Silva, and C. Olivati, "Fabricação e caracterização de filmes finos de OC8OC8-PPV aplicados em dispositivos sensores de umidade," *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*, vol. 1, no. 1, pp. 27–40, Mar. 2018, doi: 10.30609/jeti.2018-1.5270.
- [37] W. D. Harkins and E. Boyd, "States of Monolayers on an Aqueous Subphase," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 1, pp. 129–130, Jan. 1940, doi: 10.1063/1.1750557.
- [38] K. C. Persaud, "Polymers for chemical sensing," *Materials Today*, vol. 8, no. 4, pp. 38–44, Apr. 2005, doi: 10.1016/S1369-7021(05)00793-5.
- [39] Pedro Henrique Suman, "Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás," Dissertação, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "Júlio de Mesquita Filho," Araraquara, 2012.
- [40] F. Aliyu and T. Sheltami, "Development of an energy-harvesting toxic and combustible gas sensor for oil and gas industries," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 231, pp. 265–275, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.03.037.

- [41] G. Velasco and J. P. Schnell, "Gas sensors and their applications in the automotive industry," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, no. 10, pp. 973–977, 1983, doi: 10.1088/0022-3735/16/10/006.
- [42] B. Bourrounet, T. Talou, and A. Gaset, "Application of a multi-gas-sensor device in the meat industry for boar-taint detection," *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 27, no. 1–3, pp. 250–254, 1995, doi: 10.1016/0925-4005(94)01596-A.
- [43] J. Fraden and J. G. King, "Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, 2nd ed.," *American Journal of Physics*, vol. 66, no. 4, pp. 357–359, Apr. 1998, doi: 10.1119/1.18801.
- [44] S. v. Krupa, "Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: A review," *Environmental Pollution*, vol. 124, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 179–221, 2003. doi: 10.1016/S0269-7491(02)00434-7.
- [45] I. Trebs, F. X. Meixner, J. Slanina, R. Otjes, P. Jongejan, and M. O. Andreae, "Atmospheric Chemistry and Physics Real-time measurements of ammonia, acidic trace gases and water-soluble inorganic aerosol species at a rural site in the Amazon Basin," 2004. [Online]. Available: www.atmos-chem-phys.org/acp/4/967/
- [46] N. F. Sheppard, R. C. Tucker, and C. Wu, "Electrical Conductivity Measurements Using Microfabricated Interdigitated Electrodes," *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 9, pp. 1199–1202, 1993, doi: 10.1021/ac00057a016.
- [47] L. C. Pimentel, "Filmes Finos Multicamadas De Polímeros Condutores, Nanotubos De Carbono E Fullerenos Modificados Para Aplicação Na Conversão De Energia Solar," Tese, 2012.
- [48] S. V. F. de CASTRO, "Sensor voltamétrico para detecção de trinitrotolueno baseado em nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono," vol. 2021, no. 11, p. 7162, Aug. 2012, doi: 10.14393/ufu.di.2018.1192.
- [49] S. Fabiano, S. Braun, M. Fahlman, X. Crispin, and M. Berggren, "Effect of gate electrode work-function on source charge injection in electrolyte-gated organic field-effect transistors," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 695–700, Feb. 2014, doi: 10.1002/adfm.201302070.
- [50] W. Olthuis, W. Streekstra, and P. Bergveld, "Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors," *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 24, no. 1–3, pp. 252–256, 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)85053-8.
- [51] C. C. H. No, D. Zhou, L. Gan, C. Luo, H. Tan, and C. Huang, "Langmuir - Blodgett Films and Photophysical Properties of a C₆₀ - Sarcosine Methyl Ester," vol. 60, no. 2, pp. 3150–3156, 1996.
- [52] S. Ravaine, C. Mingotaud, and P. Delhaès, "Langmuir and Langmuir-Blodgett films of C₆₀ derivatives," *Thin Solid Films*, vol. 284–285, pp. 76–79, 1996, doi: 10.1016/S0040-6090(95)08275-1.
- [53] C. Long, Y. Xu, C. Zhu, and D. Zhu, "TEM STUDY ON LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF TWO NOVEL C₆₀ DERIVATIVES," 1997.

- [54] D. Felder-Flesch, "Self- Or induced organization of [60]fullerene hexakisadducts," *Structure and Bonding*, vol. 159, pp. 101–144, Jun. 2013, doi: 10.1007/430_2013_111.
- [55] C. C. H. No, D. Zhou, L. Gan, C. Luo, H. Tan, and C. Huang, "Langmuir - Blodgett Films and Photophysical Properties of a C 60 - Sarcosine Methyl Ester," vol. 60, no. 2, pp. 3150–3156, 1996.
- [56] S. Cook, R. Katoh, and A. Furube, "Ultrafast studies of charge generation in PCBM: P3HT blend films following excitation of the fullerene PCBM," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 6, pp. 2547–2552, Feb. 2009, doi: 10.1021/jp8050774.
- [57] R. C. Hiorns *et al.*, "Synthesis of donor-acceptor multiblock copolymers incorporating fullerene backbone repeat units," *Macromolecules*, vol. 43, no. 14, pp. 6033–6044, Jul. 2010, doi: 10.1021/ma100694y.
- [58] S. Miki, M. Kitao, and K. Fukunishi, "Introduction of two benzyl groups to C60 by using the Collman reagent," *Tetrahedron Letters*, vol. 37, no. 12, pp. 2049–2052, 1996, doi: 10.1016/0040-4039(96)00215-8.
- [59] P. Cea, S. Martín, A. Villares, D. Möbius, and M. Carmen López, "Use of UV-vis reflection spectroscopy for determining the organization of viologen and viologen tetracyanoquinodimethanide monolayers," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 2, pp. 963–970, Jan. 2006, doi: 10.1021/jp055673o.
- [60] E. A. Silva *et al.*, "Understanding the langmuir and Langmuir-Schaefer film conformation of low-bandgap polymers and their bulk heterojunctions with PCBM," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 31, Jul. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab8b0b.
- [61] V. J. R. de Oliveira, M. S. Borro, L. Rubim do Monte Jesus, M. L. Braunger, and C. de A. Olivati, "Using Langmuir-Schaefer deposition technique to improve the gas sensing performance of regiorandom polythiophene films," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 4, p. 100094, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.snr.2022.100094.
- [62] P. Hare *et al.*, "Electronic Spectra and Transitions of the Fullerene C60," *Chemical Physics*, vol. 160, pp. 451–466, 1992.
- [63] M. Schnell, "Understanding high-resolution spectra of nonrigid molecules using group theory," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 4, pp. 758–780, 2010, doi: 10.1002/cphc.200900760.
- [64] J. Liu, X. Guo, Y. Qin, S. Liang, Z. X. Guo, and Y. Li, "Dumb-belled PCBM derivative with better photovoltaic performance," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 5, pp. 1758–1761, Feb. 2012, doi: 10.1039/c2jm15322j.
- [65] H. Iwai, S. M. Sze, Y. Taur, and H. Wong, "MOSFETs," in *Guide to State-of-the-Art Electron Devices*, Third Edit., 2013, pp. 21–36. doi: 10.1002/9781118517543.ch2.
- [66] H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, R. Worland, A. Heeger, and H. Kroemer, "Metal-polymer Schottky barriers on processible polymers," *Synthetic Metals*, vol. 28, no. 1–2, pp. 687–690, Jan. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90591-2.
- [67] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom, "Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 21, Nov. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.216601.

- [68] T. J. Savenije, J. E. Kroeze, M. M. Wienk, J. M. Kroon, and J. M. Warman, "Mobility and decay kinetics of charge carriers in photoexcited PCBM/PPV blends," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 69, no. 15, Apr. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.155205.
- [69] C. T. Chapman, W. Liang, and X. Li, "Ultrafast coherent electron-hole separation dynamics in a fullerene derivative," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 10, pp. 1189–1192, May 2011, doi: 10.1021/jz200339y.
- [70] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, "Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors," Oct. 2013, doi: 10.1039/C5TC02043C.
- [71] Y. Chen *et al.*, "-Phenyl C61 butyric acid methyl ester/ α -sexithiophene hetero-junction thin film transistors gas sensors for ammonia detection," 2015. doi: 10.1109/ICSENS.2015.7370577.
- [72] M. Y. Chuang, J. N. Chen, H. W. Zan, C. J. Lu, and H. F. Meng, "Modulated gas sensor based on vertical organic diode with blended channel for ppb-regime detection," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 230, pp. 223–230, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.02.030.
- [73] C. Kumar, G. Rawat, H. Kumar, Y. Kumar, R. Prakash, and S. Jit, "Electrical and ammonia gas sensing properties of poly(3, 3'-dialkylquaterthiophene) based organic thin film transistors fabricated by floating-film transfer method," *Organic Electronics*, vol. 48, pp. 53–60, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2017.05.040.
- [74] C. Kumar *et al.*, "Electrical and ammonia gas sensing properties of PQT-12/CdSe quantum dots composite-based organic thin film transistors," *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 15, pp. 6085–6091, Aug. 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2845873.
- [75] G. P. Miller, "Reactions between aliphatic amines and [60]fullerene: a review," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no. 7–8, pp. 952–959, Jul. 2006. doi: 10.1016/j.crci.2005.11.020.
- [76] M. S. Park, A. A. Meresa, C. M. Kwon, and F. S. Kim, "Selective wet-etching of polymer/fullerene blend films for surface- and nanoscale morphology-controlled organic transistors and sensitivity-enhanced gas sensors," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.3390/polym11101682.
- [77] H. L. Cheng, W. Q. Lin, and F. C. Wu, "Effects of solvents and vacancies on the electrical hysteresis characteristics in regioregular poly(3-hexylthiophene) organic thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 22, 2009, doi: 10.1063/1.3148332.