

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LEONARDO ARTUR BIAZI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GÁS A PARTIR
DA INTEGRAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM
MICRODISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

Florianópolis

2010

LEONARDO ARTUR BIAZI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GÁS A PARTIR
DA INTEGRAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM
MICRODISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat.

Florianópolis

2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

B579d Biazi, Leonardo Artur

Desenvolvimento de sensores de gás a partir da
integração de nanotubos de carbono em microdispositivos
eletrônicos [tese] / Leonardo Artur Biazi ; orientador,
Alexandre Lago. - Florianópolis, SC, 2010.
144 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais.
3. Nanotubos de carbono. 4. Sensores de gás. 5. Tecnologia
MEMS. 6. Ablação a laser. 7. Espectroscopia Raman. I. Lago,
Alexandre. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. III. Título.

CDU 620.1

LEONARDO ARTUR BIAZI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE GÁS A PARTIR
DA INTEGRAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM
MICRODISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de **Doutor** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 1 de Março de 2010.

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat.
Universidade Federal de Santa Catarina - Orientador

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina – Presidente

Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Relator

Prof. Antonio Eduardo Martinelli, PhD.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Saulo Güths, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. André Avelino Pasa, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof^a. Ana Maria Maliska, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho à minha família:
meus pais Nelvo José Biazi e Zelinda Begnini Biazi;
meus irmãos Rafael Biazi e Camila Luiza Biazi
e minha noiva Chiara Antônia Sofia Mafrica

AGRADECIMENTOS

Sinceros agradecimentos:

Aos meus pais, Nelvo José Biazi e Zelinda Begnini Biazi, pelo incentivo e exemplo dado ao longo da minha vida;

Aos meus irmãos, Rafael Biazi e Camila Luiza Biazi, pelo carinho e amizade dedicada em todos os momentos;

À minha *fidanzata*, Chiara Antônia Sofia Mafrica, pela sua ternura, paciência e dedicação em todos os momentos;

Ao meu orientador, Prof. Alexandre Lago, pelo apoio, confiança e amizade, compartilhados durante todo o doutorado. Sempre participativo e incentivador, uma pessoa exemplar, pela sua humildade e sabedoria;

Durante os dois anos que estive na Itália desenvolvendo o meu trabalho, os maus momentos foram raros. Um dos grandes motivos disso foi à grande amizade que desenvolvi com meu co-orientador, o Eng. Vittorio Guarnieri. Simplesmente uma pessoa fantástica. No trabalho sempre lutou por todos meus direitos me guiando e apresentando o conhecimento de uma forma direta e consistente. Fora do trabalho, sem sombras de dúvidas, foi meu melhor amigo. Uma pessoa sábia, honesta e altruísta. Vittorio Guarnieri foi o responsável pela criação do acordo Brasil – Itália, motivo pelo qual tive a oportunidade de ir à Itália;

Um acordo é feito por duas partes. No caso do acordo Brasil – Itália firmada em 2007, não foi diferente, de um lado um italiano e da outra, outro italiano. O responsável pelo acordo, representando solo brasileiro, foi Roberto Marchiori. Durante os dois anos de doutorado que realizei no Brasil, tive a oportunidade de trabalhar com Roberto e hoje minha tese nada mais é do que uma continuação a sua, ou melhor, uma complementação. Agradeço sinceramente a Roberto Marchiori pela amizade e dedicação que sempre me demonstrou e pelas tardes de discussão, que sempre me levaram ao aprendizado;

Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, pela confiança, incentivo e apoio nas horas difíceis;

Ao Dr. Mário Zen, da fundação Bruno Kessler de Trento – Itália, pelo incentivo em momentos importantes e pela simpatia e altruísmo dedicados a todo instante;

Aos meus colegas de trabalho na Itália, Cristina Ressa, Lara Odorizzi, Romina Cunaccia, Massimiliano Decarli, Andrea Tindiane, Cristian Collini, Andrea Adami, Elisa Morganti, Severino Pedrotti, Clodoaldo Araújo e Leandro Lorenzelli pela imensurável ajuda e companhia prestada durante todo o período que estive na Itália;

À Fundação Bruno Kessler – FBK, pela oportunidade, incentivo e confiança depositada em minha pessoa;

A CAPES, CNPQ e ao Governo Brasileiro pelo financiamento destes 4 anos de doutorado;

À Glória Gottardi, Nadhira Bensaada, Rubens Bartali e Victor Micheli do grupo PAM da FBK;

À Maddalena Bassetti, secretária da FBK, pela simpatia e incentivo;

A Rogério, secretário do PGMAT, pela ajuda e comprometimentos em momentos delicados.

Agradeço a todos aqui não citados, mas que fizeram parte desta minha trajetória seja com o conhecimento ou com a simples companhia.

A todos vocês que fizeram e fazem parte da minha vida, um
MUITO OBRIGADO!

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”*

Albert Einstein

RESUMO

Nanotubos de carbono apresentam notáveis propriedades eletrônicas, podem ser um semicondutor ou condutor. Na última década os nanotubos de carbono vêm ganhando grande destaque na área de sensores devido as suas características. Um sensor, a partir de nanotubos de carbono, é capaz de detectar a presença de poucos átomos ou moléculas e ainda realizar essas medidas com baixo consumo energético.

A escolha do etanol como vapor a ser caracterizado surge como uma possível solução para problemas de dois mundos. No Brasil, a produção e consumo de etanol cresce ano após ano e novas tecnologias aplicadas no controle do processo ajudam a diminuir custos e aprimorar a qualidade do produto final. Na Itália, mais precisamente na região Trentina e Alto Adige têm as vinícolas e destilarias mais importantes da Itália e entre as melhores do mundo. Os métodos que atualmente são utilizados no controle destes processos de destilação são métodos antigos e obsoletos.

Esta tese de doutorado apresenta a fabricação de nanotubos de carbono de parede simples obtidos através da técnica de ablação a laser e caracterizados por técnicas como espectroscopia RAMAN, espectroscopia foto-eletrônica de raios – X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão. Assim como um aprofundamento teórico com a finalidade de melhor compreender propriedade físicas e químicas deste material.

O maior foco desta tese esta na demonstração da capacidade e potencial dos nanotubos de carbono em serem manipulados e aplicados na eletrônica como sensores

Para isso foram projetados, desenvolvidos e fabricados, junto a Fundação Bruno Kessler de Trento-Itália, diversos microdispositivos eletrônicos em substratos de silício. Na FBK os microchips foram microfabricados através de uma avançada tecnologia conhecida como MEMS. Estes dispositivos foram utilizados como plataforma de deposição e ativação dos nanotubos de carbono.

Portanto para o desenvolvimento da tese, nanotubos de carbono de parede simples foram sintetizados por ablação a laser e caracterizados por diversas técnicas. Através da dieletroforese os nanotubos de carbono foram manipulados e depositados sobre os microdispositivos eletrônicos. Testes destes dispositivos com vapores de álcool apresentaram respostas e comportamentos típico de um

sensor. Os sensores de melhor desempenho foram, de forma avançada, caracterizados a partir de soluções com diferente grau alcoólico.

Ao final verificamos que os nanotubos de carbono são materiais de grande potencial como sensor de vapores de etanol. Evidenciando que estes dispositivos eletrônicos possuem grande aplicabilidade em ambientes industriais trabalhando com alta sensibilidade e boa reprodutibilidade realizando medidas em continuidade e com confiabilidade

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono. Sensores de Gás. Tecnologia MEMS. Ablação a Laser. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Carbon nanotubes exhibit extraordinary and unique electronic and mechanical properties. These remarkable electrical, surface and thermal properties offer a potential in the development of gas sensors devices based on carbon nanotubes.

The choice of ethanol came as a solution problem of two worlds. In Brazil, the ethanol production and consumption grows year after year. New technologies applied on the process control may reduce costs and improve the quality of the final product. At the Trentino and Alto Adige regions, we find the main distilleries and wine houses of Italy. These are among the best ones of the world. The current methods used to control the distillation process are very old and obsolete.

This thesis presents the use of single and multi wall carbon nanotubes as alcohol sensor. The single wall carbon nanotubes were synthesized by laser ablation and characterized by RAMAN spectroscopy, X-rays Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission electron microscopy (TEM). The physical and chemical properties of the carbon nanotubes are also investigated in this work.

For this purpose, several electronic micro-devices using silicon as a substrate were designed and produced. The use of advanced MEMS technologies allowed us to develop and fabricate the microchips on which the carbon nanotubes were deposited and activated. Dielectrophoresis was used to handling and fixing the carbon nanotubes at the right places in the sensor microchip.

The sensor behavior for detecting and measuring ethanol vapors was investigated deeply. The behavior and performance of the sensors were characterized as a function of the alcohol concentration, proving their potential as an alcohol gas sensor for industrial applications.

Keywords: Carbon Nanotubes. Gas Sensor, MEMS Technology. Laser Ablation. Raman Spectroscopy

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. OBJETIVOS	26
2. TECNOLOGIA MEMS - Técnicas de micro-fabricação	27
2.1. MATERIAIS MEMS	27
2.1.1. Características do silício como substrato	28
2.1.2. Óxido de silício e nitreto	29
2.2. PROCESSOS DE MICROFABRICAÇÃO	30
2.2.1. Design de dispositivos para microfabricação	30
2.2.2. Máscara para microfabricação	30
2.2.3. Sala limpa	31
2.2.4. Litografia ótica	32
2.2.4.1. Polímero foto-resistivo - fotoresit	32
2.2.4.2. Diferentes tipos de litografia ótica	34
2.2.5. Evaporação	36
2.2.6. Ataque químico	38
3. NANOTUBOS DE CARBONO - Fundamentação teórica	39
3.1. NANOTECNOLOGIA	39
3.2. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO	40
3.3. NANOTUBOS DE CARBONO	41
3.3.1. Estrutura eletrônica do grafeno	42
3.3.2. Estrutura eletrônica do nanotubo de carbono	45
4. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO	48
4.1. MÉTODOS DE SÍNTESE DE NTC	48
4.1.1. Método de descarga elétrica	48
4.1.2. CVD – decomposição química a vapor	49
4.1.3. Técnica de ablação a laser	51
4.1.3.1. Mecanismo de crescimento de SWCNTs por ablação a laser	52
4.2. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO	53

5. CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	56
5.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN	56
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E VARREDURA	58
5.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X	60
6. DEPOSIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	62
6.1. DISPERSÃO	62
6.2. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	62
6.2.1. Deposição química	62
6.2.2. Deposição por evaporação (droplet)	64
6.2.3. Deposição por eletroforese	64
6.2.4. Deposição via dielectroforese	65
7. SENSOR DE ETANOL - Baseado em nanotubos de carbono	67
7.1. ADSORÇÃO E DESORÇÃO	67
7.2. SENSOR DE GÁS BASEADO EM NANOTUBOS DE CARBONO	68
7.2.1. Adsorção de moléculas em aglomerados de nanotubos	68
7.2.2. Efeito da adsorção nas propriedades eletrônicas dos nanotubos	69
7.3. SENSORES DE ETANOL	70
7.4. VAPORES DE ETANOL	70
8. RESULTADOS	72
8.1. RESULTADOS DA MICROFABRICAÇÃO	72
8.1.1. Designs microfabricados	72
8.1.1.1. Dispositivos da série toothed	72
8.1.1.2. Dispositivos fingers	74
8.1.1.3. Microdispositivo wave	74
8.1.1.4. Dispositivos crash cymbal	75
8.1.1.5. Dispositivos hit-hat	75
8.1.1.6. Dispositivos 5 μm e 10 μm	76
8.1.1.7. Layout da máscara	76
8.1.2. Etapas da microfabricação	77

8.1.2.1.	Plano de microfabricação - webfabis	78
8.1.2.2.	Substrato e descontaminação	79
8.1.2.3.	Processo de difusão e controle	80
8.1.2.4.	Ataque por plasma – flash	81
8.1.2.5.	Processo litográfico com resist negativo	81
8.1.2.6.	Etapa de metalização via evaporação	82
8.1.2.7.	Processo litográfico com resist positivo	83
8.1.2.8.	Ataque químico para remoção do resist negativo lift-off	84
8.1.2.9.	Ataque químico em ouro e cromo	85
8.1.2.10.	Processo térmico - annealing	85
8.1.2.11.	Controle de qualidade	86
8.1.2.12.	Corte das bolachas de silício	88
8.1.2.13.	Acondicionamento dos dispositivos packing e bonding	88
8.2.	RESULTADOS DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO	91
8.2.1.	Nanotubos de carbono	91
8.2.1.1.	Síntese de SWCNTs por ablação a laser	91
8.2.2.	Caracterização dos MWCNTs	91
8.2.3.	Resultado da caracterização dos SWCNTs	92
8.2.3.1.	Resultados da espectroscopia RAMAN	92
8.2.3.2.	Espectroscopia fotoeletrônica por raios-x – XPS	95
8.2.3.3.	Microscopia eletrônica de transmissão – TEM	97
8.3.	PROCEDIMENTOS E RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO NOS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS	98
8.3.1.	Dispersão de nanotubos de carbono	98
8.3.2.	Setup de deposição	98
8.3.2.1.	Limpeza da superfície dos dispositivos	99
8.3.2.2.	Sistema e parâmetros elétricos de deposição	99
8.3.2.3.	Procedimento de deposição dos nanotubos de carbono	99
8.3.2.4.	Tratamento térmico	100
8.3.3.	Controle dos nanotubos de carbono depositados	100

8.3.3.1.	Medidas de resistência elétrica	100
8.3.3.2.	Imagens dos dispositivos com nanotubos de carbono depositados	103
8.3.3.3.	Simulação dos parâmetros de deposição – ANSYS	104
8.4.	PROCEDIMENTOS E RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO COM VAPORES DE ETANOL	106
8.4.1.	Sistema utilizado nas medidas	106
8.4.2.	Resposta dos sensores a vapores de etanol	108
8.4.3.	Caracterizações avançadas dos sensores selecionados	110
8.4.3.1.	Resposta avançada dos sensores	110
8.4.3.2.	Medidas de saturação dos sensores	111
8.4.3.3.	Método de funcionamento e reprodutibilidade dos dispositivos selecionados	114
8.4.3.4.	Sensibilidade	115
8.4.3.5.	Resultados obtidos com o do dispositivo - toothed 50 μ m	116
8.4.3.6.	Resultados obtidos com o do dispositivo toothed 50x5 μ m	120
8.4.3.7.	Resultados finais de sensibilidade	123
8.4.3.7.1.	Sensibilidade a partir da concentração alcoólica da solução líquida	123
8.4.3.7.2.	Sensibilidade a partir da concentração de etanol na fase vapor	124
8.4.4.	Seletividade dos sensores	126
9.	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES	128
	REFERÊNCIAS	131
	APÊNDICE A	139

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é apontada hoje como uma das principais molas propulsoras do desenvolvimento tecnológico e industrial mundial. Essa tecnologia baseia-se na manipulação de átomos e moléculas, sendo possível obter materiais, cujas propriedades possam ser otimizadas a ponto de permitir que sejam construídos não só sistemas mais rápidos, mais luminosos, mais resistentes e eficientes como, ainda, ter acesso a novas e diferentes classes de materiais, tais como nanotubos de carbono funcionalizados, derivados de fullereno, nanoportículas, nanocompósitos entre outros.

Entre os tantos nanomateriais estudados nos dias de hoje, os materiais a base de carbono, nanotubos e fullereno, ganham um maior destaque, devido a sua vasta funcionalidade. Kroto e colaboradores [1], em 1985, foram os primeiros a sintetizarem os fullereno. A arquitetura do carbono sp^2 e defeitos topológicos fornece as condições necessárias para que as camadas planas da grafite sejam fechadas. Desta maneira, o caráter nominal da hibridização dos átomos de carbono nos fullereno seria sp^2 .

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fullereno incentivou uma grande investida na busca de novas estruturas a base de carbono. Em 1991, Sumio Iijima [2] apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, os nanotubos de carbono, devido a sua morfologia tubular em dimensões nanométricas.

Os nanotubos de carbono apresentam extraordinárias propriedades elétricas e mecânicas principalmente. Eles podem ser condutores ou semicondutores e possuindo uma alta resistência mecânica, sendo aproximadamente 20 vezes mais resistente que o aço. Suas propriedades estão diretamente relacionadas com os tubos possuírem simples ou múltiplas paredes, SWNTs (*single-wall nanotubes*) e MWNTs(*multi-wall nanotubes*) [2] e [3] como são conhecidos respectivamente, do diâmetro e do modo como a camada de grafeno se enrola, revelando-se assim, um material altamente complexo porém muito eficiente se aplicado da forma adequada.

A sua obtenção é realizada por diversos métodos, e é através desses métodos que são definidas as propriedades dos nanotubos. Um dos métodos mais tecnológicos praticados hoje é a ablação a laser [2], [5], [6], [7] e [8]. Esse método permite a obtenção de nanotubos das mais diversificadas configurações, o que proporciona uma maior

aplicabilidade do material. Para isso o uso de técnicas de caracterização é indispensável. E entre as várias técnicas utilizadas, destacam-se a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM), a espectroscopia RAMAN [2], a microscopia de força atômica (AFM) e a espectroscopia foto eletrônica de raios-x (XPS).

Apesar de sua recente descoberta, os nanotubos já são alvo de diversas aplicações e pesquisas tendo ênfase nas áreas da eletrônica e mecânica. Os nanotubos que são utilizados em dispositivos eletrônicos e mecânicos são normalmente diferentes. Para elementos mecânicos são utilizados com mais frequências os MWNTs, devido as suas propriedades e devido a uma maior facilidade em sua obtenção em escala industrial. Dispositivos eletrônicos são elementos mais refinados que necessitam de materiais mais puros e eficientes. Por isso geralmente são utilizados os SWNTs, obtidos em uma escala não industrial. Os SWNTs possuem excelentes características elétricas e óticas podendo ser materiais condutores ou semicondutores.

A aplicação dos nanotubos em dispositivos eletrônicos tem um destaque na área de capacitores de alta potência, resistores quânticos, diodos, energia fotovoltaica, biossensores e sensores.

Um sensor é um dispositivo que produz diferentes respostas quando submetido a mudanças em seu meio, tais mudanças podem ser físicas ou químicas, como por exemplo, temperatura, campo magnético, intensidade de luz, concentrações químicas e outros. O uso de um sensor implementa a monitoração de um fenômeno com isso gerando relatórios de medidas. Os sensores podem ser usados para monitorar ambientes que sejam de difícil acesso ou perigosos, como o fundo do oceano, vizinhanças de atividades vulcânicas, territórios inimigos, áreas de desastres, campos de atividade nuclear e reações químicas. Podem ser usados para tarefas interativas, como encontrar e detonar minas dos inimigos, buscar sobreviventes de desastres naturais ou conter e isolar óleo derramado, para proteger a costa marítima ou controlar e indicar níveis de poluição atmosférica [9].

Os dispositivos de detecção, geralmente, possuem características físicas e teóricas diferentes. Modelos variados podem ser construídos baseados na necessidade da aplicação e características dos dispositivos. Com o uso da tecnologia MEMS (Micro-Electro Mechanical Systems), a mesma de chips de computadores, microdispositivos eletrônicos baseados em silício podem ser projetados para que os nanotubos de carbono sejam utilizados de forma ainda mais eficiente. Hoje um dos grandes problemas da nanotecnologia esta na forma como é aplicada em nossos macrossistemas. Microdispositivos

eletrônicos servem como plataformas onde os nanotubos são depositados e ativados, podendo assim explorar de maneira mais eficaz o verdadeiro potencial do material.

A integração de nanotubos de carbono em microdispositivos eletrônicos MEMS é um recurso que irá aperfeiçoar os relatórios de medidas onde forem aplicados [10], [11], [12] e [13]. Os benefícios do uso de sensores a partir de nanotubos de carbono integrados em microdispositivos eletrônicos esta na possibilidade de detecção em escala atômica devida a sua grande superfície específica, baixo custo de operação, pequena dimensão e automatização do sistema. Os nanotubos de carbono quando ligados a eletrodos e expostos a uma tensão mínima de trabalho, apresentam uma propriedade única que é a transmissão de corrente em um regime conhecido como quase-balístico, evitando perdas. A aplicação de SWNTs, ou seja, a exposição de uma única camada de átomos de carbono permite a interação entre apenas uma ou mais moléculas de um fluido através da adsorção na superfície dos nanotubos [17], [18], [19], [20] e [21]. Outras condições como temperatura, pressão ou luz também provocam uma alteração na transmissão de elétrons dos nanotubos permitindo o registro de informações que tratadas geram relatórios técnicos [12], [13], [14], [15] e [16].

As propriedades mecânicas dos nanotubos permitem ainda que eles possam aplicados em ambientes e condições diversos sem comprometer sua estrutura e suas propriedades.

A aplicação de nanomateriais na sensorística significa a qualificação de equipamentos que poderão: otimizar processos industriais e minimizar perdas, monitorar a atmosfera evitando e ou acompanhando mais intimamente mudanças climáticas, monitorar a qualidade da água, além de controlar, com altíssima precisão, atmosferas fechadas e detectar os menores vestígios de elementos de forma que nenhum outro equipamento o faça. Trata-se de dispositivos avançados com uma vasta aplicação em diversas áreas de excelente potencial [13], [14], [16], [17], [18], [19], [20] e [21].

1.1. OBJETIVOS

Esta tese de doutorado tem como objetivo:

- Sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades dos nanotubos de carbono obtidos através da técnica de ablação a Laser;
- Projetar microdispositivos eletrônicos em silício, utilizando as técnicas MEMS de microfabricação, que servirão de plataforma para os nanotubos de carbono;
- Depositar os nanotubos de carbono de simples e múltipla parede nos eletrodos dos micros dispositivos;
- Caracterizar a deposição dos nanotubos;
- Verificar e convalidar as respostas dos diferentes microdispositivos e diferentes nanotubos de carbono a diferentes concentrações de etanol;
- Caracterizar de forma avançada os melhores dispositivos e nanotubos.

2. TECNOLOGIA MEMS

Técnicas de micro-fabricação

Sistemas Micro Eletro Mecânicos (MEMS) são tipicamente definidos como dispositivos microscópicos projetados, integrados e utilizados para interagir e produzir modificações em um ambiente particular de dimensões reduzidas [22]. Em um dispositivo MEMS um estímulo do tipo mecânico, elétrico ou químico pode ser utilizado para gerar uma resposta mecânica, elétrica ou química [23].

Devido à enorme diversidade de dispositivos e sistemas que vêm sendo submetido à miniaturização, o acrônimo MEMS não possui mais apenas um significado em particular, ou seja, o campo é mais que simplesmente sistemas micro eletro mecânico. Contudo o acrônimo MEMS é utilizado quase que universalmente para referir-se a dispositivos produzidos por microfabricação, com exceção de circuitos integrados (ICs) [24].

A tecnologia MEMS, cada dia maior e mais sofisticada, capaz de agir, “sentir” e comunicar está gradualmente substituindo sistemas de dimensões maiores em diversas aplicações tradicionais [23]. As vantagens dos dispositivos MEMS compreendem menor consumo energético, melhor desempenho, dimensões microscópicas e custos inferiores com respeito aos dispositivos tradicionais. Isto porque a fabricação em série reduz os custos de produção enquanto dimensões e peso reduzido juntamente a menor consumo energético melhoram a flexibilidade nos projetos dos sistemas [22].

Um aspecto importante que torna particularmente interessante o universo dos dispositivos MEMS é da sua possibilidade de integração sinérgica com a nanotecnologia, um setor atualmente em enorme expansão, alvo de diversos financiamentos em todo o mundo. Em muitos casos os dispositivos MEMS também podem ser utilizados como plataforma na aplicação de dispositivos em escalas nanométricas [22].

2.1. MATERIAIS MEMS

Se a microfabricação for vista como um conjunto genérico de ferramentas então não existem motivos para limitar o uso de apenas um material. De fato, a microfabricação tem sido demonstrada através do uso de silício, vidros, cerâmica, polímeros, e compósitos

semicondutores feitos de elementos do grupo III e V da tabela periódica, além de uma variedade de metais incluindo principalmente Ouro, Platina, Titânio e Alumínio. Contudo, o silício é o material mais utilizado como substrato para a microfabricação [25].

2.1.1. Características do silício como substrato

O silício é um dos poucos materiais que são economicamente manufaturados em um substrato monocristalino. Essa cristalinidade natural fornece vantagens elétricas e mecânicas significantes. A precisa modulação da condutividade elétrica do silício utilizando a dopagem de impurezas é o centro das operações de dispositivos eletrônicos semicondutores.

Mecanicamente, o silício é um material elástico e robusto, cuja suas características foram muito bem estudadas e documentadas [25]. Tamanha riqueza de informações acumuladas sobre o silício e seus compostos, nas ultimas décadas, faz com que seja possível inovar e explorar novas áreas de aplicação estendendo além da produção de circuitos eletrônicos integrados. O silício é, evidentemente, um dos materiais mais adequados como plataforma, para a integração de sistemas eletrônicos, mecânicos, térmico, ótico e até mesmo para a aplicação de fluxo de fluidos [24]. Bolachas de silício ultrapuras são comumente utilizadas hoje na indústria de circuitos integrados.

O silício é um elemento que possui três diferentes formas: cristalina, policristalina e amorfa. Policristalino, ou simplesmente polisilício, e silício amorfo são normalmente utilizados como filmes finos depositados com uma espessura de aproximadamente 5 μm . Substratos de silício cristalino são comercialmente disponíveis como bolachas circulares com 100 mm e 150 mm de diâmetro. Bolachas com diâmetros maiores, 200 e 300 mm, são usadas na indústria de circuitos integrados, porem é economicamente injustificável seu uso em MEMS. Bolachas de 100 mm e 150 mm de diâmetro possuem espessura padronizada de aproximadamente 525 μm e 650 μm , respectivamente [22].

Os materiais manufaturados em bolachas finas de silício possuem uma superfície com plano cristalino bem definido. O plano de corte, superfície superior da bolacha, é conhecido como a orientação de corte. As bolachas (100) dominam as tecnologias MEMS e CMOS (complementary metal oxide semiconductor), mas também há

disponíveis bolachas com orientações de corte (111) e com menor frequência bolachas (110).

A superfície do silício se oxida imediatamente quando exposta ao oxigênio presente no ar. O dióxido de silício é muito inerte, atuando como camada protetora e impedindo reações químicas com o silício subjacente. Interações do silício com gases, elementos químicos, fluidos biológicos, e enzimas continuam a ser tema de diversos estudos, mas, para a maior parte, o silício é considerado estável e resistente a diversos elementos e produtos químicos típicos aplicados diariamente [22].

2.1.2. Óxido de silício e nitreto

Muitas vezes argumenta-se que o silício é um material de sucesso porque possui um óxido estável que é um isolante elétrico já o óxido do germânio é solúvel em água [22].

Existem várias formas de óxidos de silício (SiO_2 , SiO_x , vidros silicatos), amplamente utilizados em MEMS devido a suas excelentes propriedades isolantes elétricas e térmicas. Esses óxidos também são usados como camada de adesão e camada de sacrifício na superfície de processos MEMS. Como exemplo, eles podem ser preferencialmente atacados em ácido fluorídrico (HF) com grande seletividade em relação ao silício. O dióxido de silício (SiO_2) cresce termicamente pela oxidação do silício em câmeras de temperatura a partir de 800°C . Formas de óxidos e vidros podem ser depositadas por CVD (chemical Vapor Deposition) e sputtering entre outros métodos. Óxidos de silício e vidros são camadas conhecidas por amolecer e fluir quando sujeitas a temperaturas acima de 700°C [24]. Uma desvantagem dos óxidos de silício é o seu relativo grande estresse intrínseco, que é difícil de controlar. Isso tem limitado a sua utilização para grandes “pontes” suspensas ou para membranas.

Nitreto de silício (Si_xN_y) é largamente utilizado como fina camada isolante e serve como eficiente barreira contra a difusão iônica, em particular, íons de sódio e potássio encontrados em ambientes biológicos. Seu módulo de Young é maior que o do silício e seus estresses intrínsecos podem ser controlados por especificações durante o processo de deposição. Nitreto de silício é um eficaz material de proteção para diversas soluções atacantes alcalinas [22].

2.2. PROCESSOS DE MICROFABRICAÇÃO

O silício é o substrato mais utilizado devido a suas notáveis propriedades. Em posse do substrato devidamente selecionado o passo seguinte da microfabricação é a construção do dispositivo projetado. Nesta etapa, diferentes processos podem ser solicitados, dependendo do produto final desejado.

A microfabricação de um dispositivo inicia com o design e a escolha dos materiais a serem utilizados e em seguida é submetida às etapas de microfabricação destacando-se a litografia, evaporação, sputtering, eletrodeposição, deposição química de vapor (CVD), ataque em solução, ataque por plasma e a implantação iônica. Geralmente os processos ocorrem em salas limpas.

2.2.1. Design de dispositivos para microfabricação

Os dispositivos a serem desenvolvidos deverão apresentar diferentes características específicas, como distância entre os eletrodos e curvaturas que alteram o campo elétrico, força motriz da deposição de nanotubos por dieletroforese. Além da deposição dos nanotubos os dispositivos devem apresentar importantes fatores para medidas a gás, como a área ativa e os materiais utilizados na microfabricação.

2.2.2. Máscara para microfabricação

A máscara normalmente consiste em um layout feito em uma bolacha de quartzo transparente, com cromo opaco (mais comum) ou óxido de ferro. O layout é normalmente feito usando um software de design (CAD) e impresso sobre a bolacha de quartzo através de feixe de elétrons ou com laser.

Hoje novos materiais, como polímeros transparentes onde o layout é impresso com um laser de CO₂, vêm sendo utilizados para a fabricação das máscaras. Os benefícios destes novos materiais encontram-se principalmente no preço, sendo até 30 vezes mais barato que a bolacha de quartzo. Porém, máscaras poliméricas transparentes possuem uma definição de, no máximo, 10 µm dependendo da estrutura, enquanto a de quartzo possui definição de 1 µm.

2.2.3. Sala limpa

A sala limpa é um ambiente altamente controlado, que possui baixos níveis de contaminantes, tais como poeira, partículas aerossóis, vapores químicos e microorganismos transportados pelo ar. Atualmente, estas salas são caracterizadas pelo número de partículas, de determinada dimensão, suspensas por metro cúbico de ar. A FIGURA 2.1, mostra um esquema dos 2 regimes de funcionamento da sala limpa, com fluxo turbulento de ar e com fluxo laminar.

A sala limpa utilizada para a microfabricação dos dispositivos utilizados nesta tese é de classe 10 (ou ISO 4). Ou seja, são permitidas no máximo 14000 partículas suspensas por metro cúbico. Na TABELA 2.1, temos a descrição das especificações da sala limpa classe 10.

TABELA 2.1 - Dimensão de partículas e quantidade permitida dentro uma sala limpa classe 10 (<http://cleanroom.byu.edu/particlecount.phtml>)

Partículas por metro cúbico					
> 0,1 μm	> 0,2 μm	> 0,3 μm	> 0,5 μm	> 1 μm	> 5 μm
10.000	2.370	1.020	352	83	0

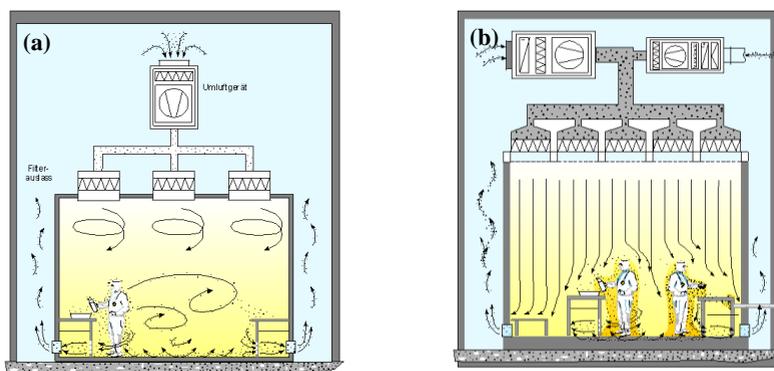


FIGURA 2.1 - (a) fluxo turbulento e (b) fluxo laminar (imagens retiradas de: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cleanroom>)

2.2.4. Litografia ótica

Litografia, no contexto MEMS, é a estampagem de um material fotossensível através da exposição seletiva a uma fonte de radiação. O material fotossensível modifica suas propriedades físicas quando é exposto a uma fonte de radiação. Se, seletivamente, material fotossensível for exposto a uma radiação através de uma máscara, as propriedades físicas nas regiões expostas e não expostas serão diferentes [22], [23] e [24].

O processo litográfico envolve três passos sequenciais:

- Aplicação do fotoresist (ou apenas resist), que é uma camada de uma emulsão fotosensitiva;
- Exposição ótica seletiva, para a impressão de uma imagem, fazendo uso de uma máscara;
- Imersão em solução aquosa, para a dissolução do material exposto ou não exposto (revelação), resist positivo ou resist negativo respectivamente, para tornar visível a imagem estampada.

No processo de aplicação do resist a bolacha de silício passa por um forno para a remoção de umidade e assim garantir melhor adesão. Em seguida o resist é aplicado e novamente a bolacha passa por um forno, mas dessa vez para a evaporação do solvente. O resist é então exposto a uma radiação ultravioleta através de uma máscara e enfim imerso em uma solução de revelação que irá dissolver o resist exposto a radiação, neste caso resist positivo. O local onde se trabalha com o fotoresist deve ser iluminado com luz amarela, uma vez que os resists não são sensíveis a comprimentos de ondas maiores que 500 μm .

2.2.4.1. Polímero foto-resistivo - fotoresist

Fotorelist são polímeros fotossensíveis aplicados sobre bolachas através de um processo conhecido como Spin-On. A técnica de deposição Spin-on é de fácil manuseio. O equipamento requer somente um controlador de velocidade de rotação e um bico injetor, que dispersa

o fotoresist em solução líquida, no centro da bolacha. Controlando a velocidade de rotação, entre 500 a 5000 rpm, em 30 a 60 s obtém-se uma camada uniforme do material. A espessura do fotoresist depositado em bolachas de silício através de spin-on varia de 0,5 a 20 μm [24].

Em seguida, a bolacha e a máscara apropriada são expostas a radiação UV (200 – 450 nm). Antes da exposição, a máscara deve ser devidamente alinhada. A imagem é formada após imersão em solução de revelação. Um tratamento térmico sucessivo pode ser necessário para garantir que as imagens de resist, que permanecem sobre a bolacha, possuam resistência necessária para os processos seguintes de ataque e deposição. Ao fim, a bolacha é inspecionada avaliando-se a qualidade do resist e o alinhamento da máscara. Em caso de qualidade insuficiente, o resist é removido e o processo sobre a bolacha é repetido.

São disponíveis dois tipos de resist, negativo e positivo. O resist negativo possui menor solubilidade na solução reveladora quando exposto à radiação, enquanto o resist positivo possui maior solubilidade na revelação depois da exposição à radiação [24], como mostra a FIGURA 2.2.

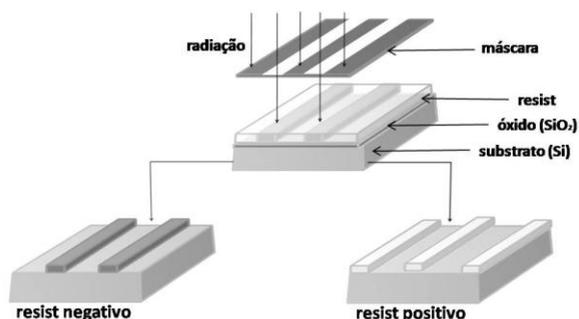


FIGURA 2.2 - Litografia com resist negativo e positivo

O resist negativo é constituído de um material polimérico polisoprênico cíclico, combinado com um composto fotossensível. O sensibilizador, ou fotoiniciador, torna-se ativo por absorção de energia com λ entre 200 a 450 nm. Após a ativação, o sensibilizador transfere energia às moléculas de polímero que iniciam a ligar-se entre eles. O peso molecular resultante aumenta e transforma o material insolúvel em

solução reveladora. A cada fóton absorvido verificam-se numerosas reações de insolubilidade. O oxigênio tende a interferir com a reação de polimerização e, portanto, se injeta um fluxo de nitrogênio sobre a superfície do resist negativo durante o processo de exposição. Durante o processo de revelação do resist negativo, o filme incha e o material a baixo peso molecular, que não é exposto, se dissolve e é retirado da bolacha. Neste ponto, é o fenômeno de inchaço que limita o poder de resolução do resist negativo. Como regra base, a dimensão mínima de resolução é aproximadamente três vezes a espessura do resist negativo [22] e [23].

O resist ótico positivo também contém uma base de resina e um fotosensibilizador, mas esse responde à radiação de maneira oposta em relação ao resist negativo. O sensibilizador é insolúvel na solução aquosa reveladora e impede a passagem em solução da resina de base. Nas zonas expostas, entretanto, o sensibilizador absorve a radiação e torna-se solúvel na solução reveladora. A diferença de solubilidade permite a revelação das imagens no resist positivo. Diferente do resist negativo, a solução reveladora não penetra no filme de resist, que então não se incha. Em consequência o resist positivo apresenta melhor resolução.

A superexposição tende a reduzir a imagem em relação às dimensões que possui a máscara, em ambos os casos. Para o resist negativo o alto tempo de exposição proporciona a diminuição da cavidade, diminuindo assim a área que será atacada, enquanto para o resist positivo a área atacada aumentará, diminuindo assim a camada de resist remanescente. Esse efeito na litográfica ótica é explicado através da dispersão da luz abaixo da zona opaca da máscara devido à refração da luz.

2.2.4.2. Diferentes tipos de litografia ótica

Existem três tipos principais de métodos de exposição: a contato, a proximidade e a projeção, que estão esquematizados na FIGURA 2.4.

No método a contato, a bolacha, recoberta pelo resist, é posta em contato físico com a fotomáscara de quartzo. A bolacha é posta sob um suporte que é elevado até o resist entrar em contato com a máscara com uma força de alguns quilogramas. Para alinhar a imagem sobre a fotomáscara com a imagem precedentemente incisa sobre o silício, se separa a máscara da bolacha cerca de 25 μm , e um conjunto de lentes

objetivas de alta magnificação, localizada atrás da máscara e da bolacha, visualiza a máscara e a bolacha, simultaneamente, nas duas posições. As objetivas estão conectadas a um microscópio em campo de visão dividido, que mostra ao olho direito uma região da parte direita da máscara e da bolacha, enquanto o olho esquerdo vê uma região na parte esquerda. A máscara e a bolacha se alinham transladando e girando mecanicamente um suporte. Depois procede-se o contato da bolacha com a máscara e novamente verifica-se o alinhamento. Alinhado, o processo litográfico continua com a exposição do resist a radiação UV. A intensidade de exposição (em mW/cm^2) na superfície da bolacha multiplicada pelo tempo de exposição (em segundos) dá a energia de exposição (em mJ/cm^2), ou dose recebida pelo resist [22], [23] e [24].

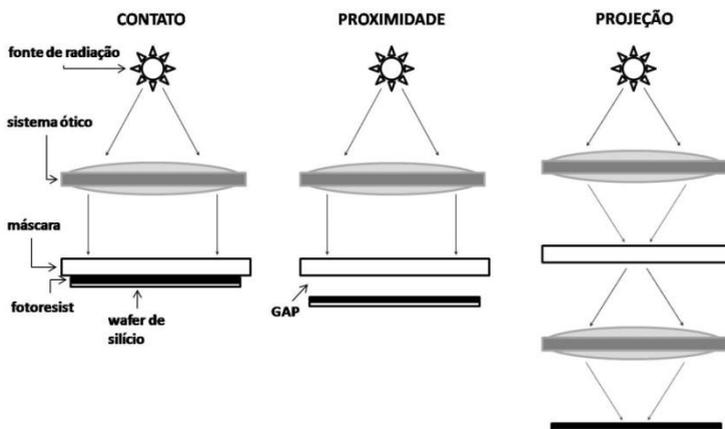


FIGURA 2.4 - Tipos de litografia ótica

Devido ao íntimo contato entre a máscara e a bolacha, pode-se atingir uma elevada resolução com o método de contato. É possível obter imagens de $1,0\ \mu\text{m}$ a $0,5\ \mu\text{m}$ em resist positivo. O maior problema da litografia de contato é a sujeira. Uma partícula de sujeira, por exemplo, um fragmento de pó de silício, sobre a bolacha pode danificar a superfície da máscara, quando entrar em contato com a bolacha. Essa zona danificada vem reproduzida depois como imagem defeituosa sobre todas as bolachas sucessivas que usam essa máscara.

O método de proximidade é muito similar ao de contato, salvo que se mantém um gap muito pequeno, de 10 a 25 μm , entre a bolacha e a máscara durante a exposição. Este intervalo minimiza (mas pode não eliminar) o dano da máscara. As máquinas de exposição à proximidade operam na região de difração de Fresnel, onde a resolução é proporcional a $(\lambda g)^{1/2}$, onde λ é o comprimento da onda de exposição e g a distância entre a máscara e a bolacha. Com esse método pode obter-se uma resolução de 2 a 4 μm [22].

No método de exposição por projeção, se elimina todas as possibilidades de danificar a máscara. Projeta-se uma imagem da geometria presente sobre a máscara sobre a bolacha recoberta de resist, que está disposta a centímetros de distância. Para obter uma resolução elevada, projeta-se apenas uma pequena parte da máscara. Este pequeno campo de imagem é defletido ou projetado em seqüência sobre toda a superfície da bolacha. Neste sistema a máscara e a bolacha movem-se de forma sincronizada. Com essa técnica pode-se obter uma resolução de 1,5 μm para linhas e espaços.

2.2.5. Evaporação

A evaporação envolve o aquecimento de um material a altas temperaturas, gerando um vapor que se condensará sobre um substrato, formando uma película. Vários elementos (ex. Al, Si, Ti, Au), incluindo alguns materiais com alto ponto de fusão (refratários), metais e componentes (como Cr, Mo, Ta, Pd, Pt, Ni/Cr, Al_2O_3), podem ser evaporados. Os filmes depositados, compostos por mais de um elemento, podem não ter a mesma composição que o material da fonte, porque as taxas de evaporação podem não corresponder à estequiometria da fonte, como por exemplo, a alumina (Al_2O_3). A evaporação acontece em uma câmara de vácuo com pressão interna normalmente abaixo de 10^{-6} Torr para evitar contaminações nos filmes depositados [24].

O aquecimento do alvo, fonte do material a ser evaporado, pode ser feito através da resistência, passando uma corrente elétrica por um filamento, normalmente tungstênio. Outra opção é o aquecimento por feixe de elétrons. Evaporação por resistividade é simples, mas pode proporcionar a propagação de impurezas ou outros contaminantes presentes no filamento. Em contraste, a evaporação por feixe de elétrons fornece melhor qualidade dos filmes depositados com taxas de deposição ligeiramente superiores (5 – 100 nm/min). Porém o sistema de evaporação é mais complexo (FIGURA 2.5), requerendo

resfriamento à água para o alvo e blindagem para raios γ gerados quando pela colisão entre o feixe de elétrons e o alvo. Ainda, a radiação que penetra na superfície do substrato de silício durante o processo de deposição pode causar danos à rede cristalina e degradar as propriedades dos circuitos eletrônicos [24].

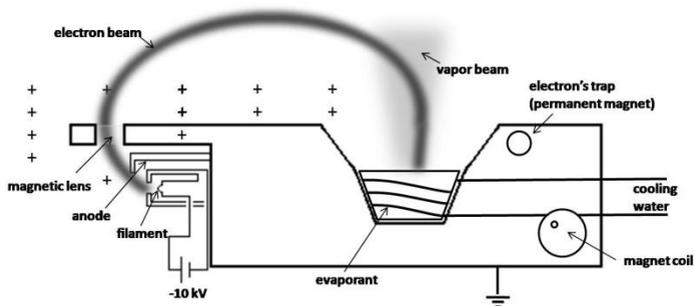


FIGURA 2.5 - Esquema do evaporador por feixe de elétrons

A evaporação é um processo de deposição direcional partindo de uma fonte relativamente pequena. Isso resulta, na maioria, por partículas depositadas com um ângulo específico sobre o substrato, causando uma cobertura relativamente pobre deixando cantos e flancos expostos. Isso é um efeito indesejado quando se deseja depositar um filme fino contínuo (ex: quando o material depositado é um metal que faz interconexões elétricas). Para minimizar esses efeitos de deposição heterogênea, o substrato pode girar em movimentos rotacionais e translacionais durante a deposição.

Em alguns casos específicos usa-se um anteparo para proteger uma face do substrato ou alguma cavidade, evitando a deposição nessas regiões.

Filmes finos depositados por evaporação tendem a exibir tensão de estresse, que cresce para materiais com maior ponto de fusão. A evaporação de filmes de Platina e Nióbio, por exemplo, podem gerar tensões em excesso de até 1 GPa [24], suficiente para provocar empenamento na bolacha e até mesmo provocar o destacamento do material depositado.

2.2.6. Ataque químico

No ataque químico, o objetivo é a remoção seletiva de material utilizando uma máscara. Para o sucesso do ataque, deve haver um contraste na taxa de ataque, entre o material a ser atacado e o material recoberto.

Os ataques isotrópicos são aqueles que ocorrem de forma uniforme em todas as direções, resultando em uma área atacada com formato arredondado. No entanto, os ataques anisotrópicos ocorrem preferencialmente em uma direção, resultando em trilhas ou cavidades orientadas pelos planos e superfícies bem definidas, não sendo necessariamente perpendicular a superfície do substrato [23] (FIGURA 2.6.)

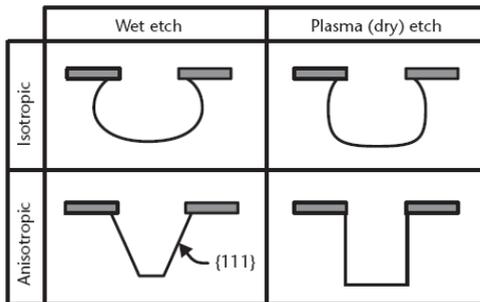


FIGURA 2.6 - Modelos de ataques químicos (figura retirada de [22]).

O ataque por via úmida que ocorre em solução aquosa oferece a vantagem de um processo de baixo custo. O ataque a seco envolve o uso de gases reativos, frequentemente em plasma de baixa pressão. Usa-se também ataque com gás sem plasma, porém esse método é pouco utilizado. O ataque a seco pode ser isotrópico ou vertical. Os equipamentos para ataque a seco são mais avançados e necessitam de alta pureza, por isso são mais custosos.

3. NANOTUBOS DE CARBONO

Fundamentação teórica

3.1. NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia pode ser definida como a síntese, desenvolvimento e o uso de materiais e métodos em dimensões atômicas ou moleculares, ordem de 1 a 100 nanômetros ($1 \text{ nanômetro} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) (FIGURA 3.1). Esta tecnologia oferece a possibilidade da criação de materiais, dispositivos e sistemas estruturados átomo por átomo, transformando-os em mais rápidos, resistentes, eficientes, menores e mais econômicos.

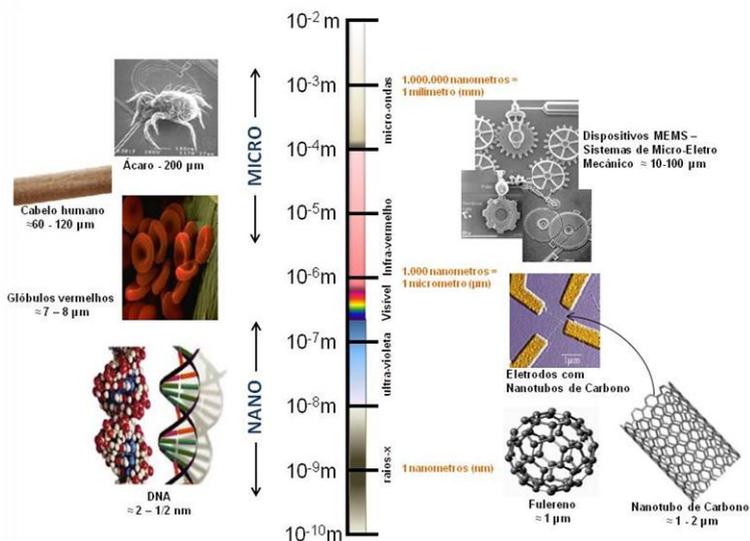


FIGURA 3.1 – Escala de alguns sistemas naturais e artificiais

Materiais em escala nanométrica exibem diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas que seus homólogos. Uma das razões é o aumento da área superficial específica, fazendo com que a maioria dos átomos fiquem próximos a ou na superfície, o que lhes confere menor energia de ligação e maior reatividade. Outra razão são

os efeitos quânticos. Os materiais nanométricos possuem a estrutura na mesma escala que os comprimentos de onda dos elétrons, ocorrendo confinamentos quânticos, o que resultam em mudanças nas propriedades óticas e eletrônicas [43].

3.2. FORMAS ALOTRÓPICAS DO CARBONO

O carbono (número atômico 6, símbolo “C”) é o elemento químico que forma o maior número de estruturas distintas e complexas. Havendo 4 elétrons na camada de valência, o carbono pode se organizar de maneiras diferentes para formar ligações covalentes dando origem assim as três hibridizações diferentes, sp^3 , sp^2 e sp , representadas na FIGURA 3.2. Estas diferentes hibridizações representam as diferentes estruturas formadas pelo carbono. O diamante é um exemplo de hibridização sp^3 , onde cada átomo de carbono forma quatro fortes ligações covalentes do tipo σ (*sigma*), e é rodeado por quatro vizinhos mais próximos ocupando os vértices de um tetraedro, criando uma estrutura cúbica.

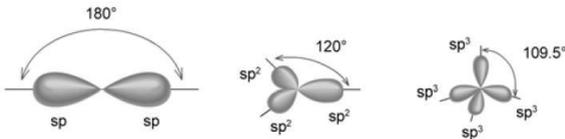


FIGURA 3.2 - Representações das diferentes hibridizações do carbono.

Esta estrutura confere ao diamante alta dureza, maior encontrada na natureza, e devido a suas ligações σ , é um isolante elétrico [28]. O grafite, outra forma alotrópica do carbono, sob a geometria trigonal planar cada átomo de carbono forma três ligações covalentes do tipo σ , e o quarto elétron forma uma fraca ligação do tipo π (Π) originada dos orbitais p perpendicular ao plano. Isso faz com que o grafite possua uma estrutura de planos sendo cada plano uma estrutura do tipo colméia de abelha, com os átomos distanciados 1,42 Å no mesmo plano e 3,35 Å entre as camadas. Esta estrutura confere ao grafite uma alta resistência entre os átomos do mesmo plano, porém com uma alta facilidade de escorregamento entre os diferentes planos devido a fracas ligações, por força de Van Der Waals, entre os átomos

de diferentes planos, representada na FIGURA 3.3. Diferente do diamante o grafite apresenta propriedades condutivas, devido à presença dos elétrons π nos planos perpendiculares (FIGURA 3.3(b))

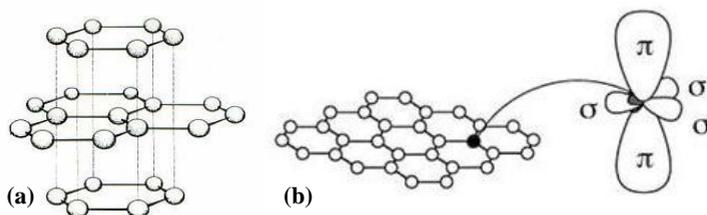


FIGURA 3.3 - (a) Estrutura atômica da grafite; (b) presença de elétrons π nos planos perpendiculares do grafeno.

Durante séculos essas foram às estruturas conhecidas do carbono, até que em 1985 foi realizada a primeira observação experimental da molécula de fullereno C_{60} , que possui uma estrutura fechada, semelhante a uma bola de futebol. A molécula de C_{60} é formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos e pertence ao grupo de simetria do icosaedro [1]. Estas estruturas foram os precursores dos nanotubos de carbono, que podem ser tidos como sendo um fullereno alongado em uma direção axial ou como um plano de grafite enrolado.

3.3. NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de Carbono vem sendo chamado de “o material do século 21”, a “base para o futuro da eletrônica” e o de “substituto para os circuitos em silício” [27]. Embora seja discutível se tais previsões irão se confirmar, os nanotubos de carbono têm indiscutivelmente um interesse enorme entre Químicos, Físicos e Engenheiros em virtude de suas propriedades únicas e potenciais para oferecer soluções para problemas diversos como à tecnologia convencional se aproxima do limite fundamental.

Um nanotubo de carbono pode ser visto como simplesmente uma folha de grafite enrolada na forma de um cilindro. A macromolécula cilíndrica formada de múltiplas camadas gráficas, chamada de Nanotubos de Carbono de parede múltipla (MWCNTs –

Multi-Walled Carbon NanoTubes) foi observada pela primeira vez, em 1991, por S. Iijima. Em 1993, a revista *Nature* publicou dois artigos submetidos independentemente no mês de Julho, um por Iijima e Ichihashi filiados a NEC (*Nippon Electric Company*) e outro por Bethune et al. filiado a IBM (*International Business Machines Corporation*). Os artigos tratam da observação de estruturas tubulares gráficas formada de apenas uma única parede de carbono, chamada de Nanotubo de Carbono de parede simples (SWCNTs – Single-Walled Carbon NanoTubes) [29]. Representações dessas estruturas podem ser vistas na FIGURA 3.4.

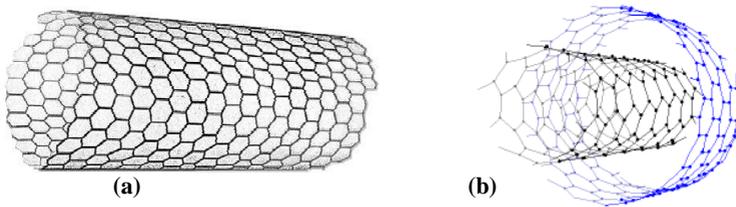


FIGURA 3.4 - (a) estrutura de nanotubo de carbono a parede simples.
(b) estrutura de nanotubo de carbono a parede múltipla

As propriedades eletrônicas dos nanotubos variam com a simetria dos átomos de carbono, uma torção, chamada quiralidade, é definida por duas componentes (n , m) do vetor quiral C_h . Do ponto de vista de simetria, existem dois tipos de nanotubos, os nanotubos aquirais ($m = 0$ ou $m = n$), que podem ser do tipo *armchair* ($m = n$) ($\theta = 30^\circ$) ou *zigzag* ($m = 0$) ($\theta = 0$), e os nanotubos quirais ($0 < m < n$), ambos representados na FIGURA 3.5. O valor de θ está no intervalo $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, a causa da simetria hexagonal da rede do grafeno [30].

A helicidade pode determinar se os nanotubos são condutores (*armchair*) ou semicondutores (*zigzag* e quirais). Outras propriedades como diâmetro também influenciam nas propriedades eletrônicas.

3.3.1. Estrutura eletrônica do grafeno

Um dos modelos mais simples de obter as estruturas eletrônicas dos estados próximos ao nível de Fermi nos nanotubos de carbono é o

do grafeno. Esta estrutura pode ser considerada como ponto de partida tanto para a determinação estrutural, quanto para as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. As suas propriedades se aproximam muito bem a aquelas do grafite, já que seu espaçamento interlaminar é de 3.35 Å, o que é muito maior do que a ligação C-C no plano, e com isto a interação interplanar é mais fraca. Porém, no caso dos SWNTs o confinamento quântico dos estados eletrônicos em 1D deve ser levado em conta.

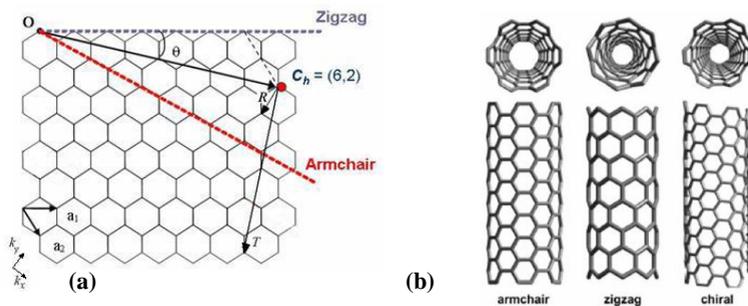


FIGURA 3.5 - (a) Projeção do vetor quiral C_h , que se torna a circunferência do tubo e o vetor T se alinha paralelamente ao eixo do nanotubo. O vetor R indica a simetria e θ o ângulo quiral. (b) Helicidade nos nanotubos.

Através do modelo de tight binding, um modelo da estrutura eletrônica do grafeno pode ser obtido. Neste caso, a dispersão de energia, para os orbitais π , é dada pela função de transferência da integral de transferência γ_0 e a integral de overlap s .

A FIGURA 3.6(a) representa a célula unitária do grafeno definida por a_1 e a_2 . FIGURA 3.6(b) mostra a rede recíproca com os vetores b_1 e b_2 em correspondência a rede real. A FIGURA 3.6(c) mostra a recíproca do grafeno com a primeira zona de Brillouin. A primeira zona de Brillouin (ZB) se encontra desenhada em cinza escuro e a segunda em cinza claro. O centro da ZB é o ponto Γ , e os cantos da ZB são os pontos K e K' . Entre os dois pontos vizinhos K e K' existem pontos M . Os pontos $K(M)$ equivalentes estão conectados entre eles pelos vetores da rede recíproca.

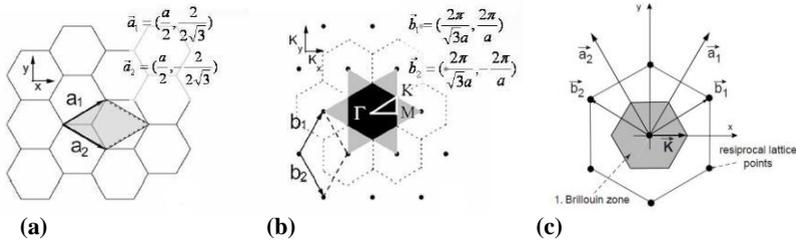


FIGURA 3.6 – (a) A célula unitária está definida por a_1 e a_2 . (b) Rede recíproca com os vetores b_1 e b_2 em correspondência a rede real. (c) A primeira ZB.

Os três pontos de simetria na zona de Brillouin são o centro $\Gamma = (0,0)$ um canto do hexágono $K=1$ e o centro da aresta M .

No sistema de coordenadas x, y os vetores, a_1 e a_2 , no espaço real da rede podem ser expressos como:

$$a_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}\right) \quad a_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$$

Da mesma maneira, os vetores de base, b_1 e b_2 , da rede recíproca:

$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right) \quad b_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a}\right)$$

que correspondem a uma constante de rede de $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco. A direção dos vetores de base, b_1 e b_2 , da rede recíproca são rotados 30° em relação aos vetores base, a_1 e a_2 , no espaço real, como mostra a FIGURA 3.6(c).

O número de estados na primeira zona de Brillouin é:

$$\frac{(|b_1 \times b_2|) \cdot 2A}{(2\pi)^2} = \left(\frac{2A}{A_{cell}}\right)$$

eq.3.1

onde A é a área total da folha de grafeno, e A_{cell} a área total da célula unitária no espaço real. O número de estados na primeira zona de Brillouin é igual a duas vezes o número de células na folha completa.

Cada célula unitária na folha de grafeno tem dois átomos de carbono. O átomo de carbono tem quatro elétrons de valência. Três destes formam ligações tipo σ com os átomos vizinhos com interações covalentes e um elétron com interação fraca forma o sistema eletrônico π que está relacionado com as propriedades eletrônicas de transporte.

Do modelo de tight-binding, a banda π do grafeno pode ser expressa como:

$$E_{g2D}^{\pm}(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(k)}{1 \pm s \omega(k)} \quad \text{eq.3.2}$$

Onde γ_0 é a integral de *hopping* do vizinho mais próximo, ϵ_{2p} é o local da energia do orbital atômico $2p$, s é a integral de overlap entre os átomos vizinhos. O sinal $+$ no numerado e denominador vão juntos para assim dar a banda de energia de antiligante π^* , e da mesma maneira para os sinais $-$, que dão a banda π , enquanto a função $\omega(k)$ é dada por:

$$\omega(k) = \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{eq.3.3}$$

As relações de dispersão do grafeno bidimensional são representadas pela linha contínua da FIGURA 3.7(a) através da zona de Brillouin toda, por meio dos parâmetros $\epsilon_{2p} = 0$, $\gamma_0 = 3,033$ eV, e $S = 0,129$ para reproduzir os cálculos de primeiros princípios da banda de energia do grafeno. Da mesma maneira, a relação de dispersão de energia ao longo do eixo de alta simetria, e o perímetro do triângulo K Γ M é mostrada na FIGURA 3.7 (b).

3.3.2. Estrutura eletrônica do nanotubo de carbono

Como o nanotubo é proveniente de uma folha de grafeno enrolada, a rede recíproca é a linha paralela ao longo do eixo do tubo separada por um valor definido pela circunferência. Assim, as bandas de

energia consistem em um conjunto de relações de dispersão de energia em 1D que representam seções transversais daquelas do grafeno em 2D.

Podemos considerar, ao longo do tubo, um número contínuo de estados eletrônicos permitido, mas na direção da circunferência esse número é limitado.

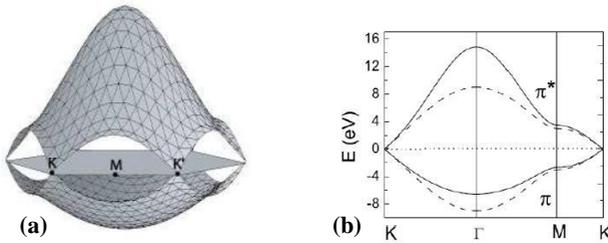


FIGURA 3.7 – (a) a relação de dispersão de energia do grafeno 3D através de toda a zona de Brillouin. (b): dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria do triângulo ΓMK , linhas contínuas $S = 0,129$ (dispersão assimétrica); linha pontilhada $S = 0$ (dispersão simétrica).

As linhas de corte são linhas paralelas geradas por valores permitidos do vetor de onda da primeira zona de Brillouin do grafeno. Estas linhas são dependentes dos índices quirais (n, m). A representação dessas possíveis configurações energéticas é normalmente realizada através do hexágono da primeira zona de Brillouin do grafeno. A FIGURA 3.8 mostra essas linhas de corte inseridas na rede da 1ª ZB.

O diagrama das bandas de energia dos nanotubos pode ser representado, utilizando a aproximação *zone-folding* (FIGURA 3.9). As linhas de corte são correspondentes aos vetores de onda k permitidos. Se essas linhas estão sobrepostas aos pontos de simetria da primeira zona de Brillouin, o material será condutor, sendo permitida a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Caso não haja a sobreposição um bandgap surge e o nanotubo comporta-se como semiconductor.

A FIGURA 3.10 mostra as bandas de valência e condução para nanotubos condutores e semicondutores, (bandgap = 0 para condutores; bandgap $\neq 0$ para semicondutores).

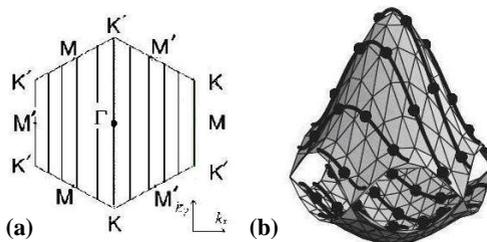


FIGURA 3.8 – (a) valores permitidos de k no caso de nanotubo armchair (5,5), na primeira zona de Brillouin. (b) nanotubos (4,2) [31].

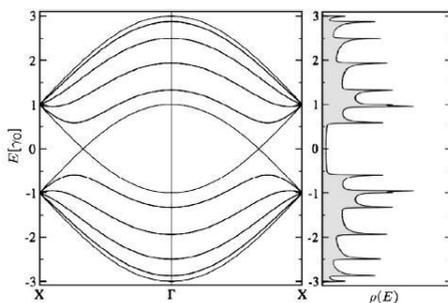


FIGURA 3.9 – Diagrama das bandas de energia para nanotubos (5,5) obtidas através da aproximação *zone folding* [32].

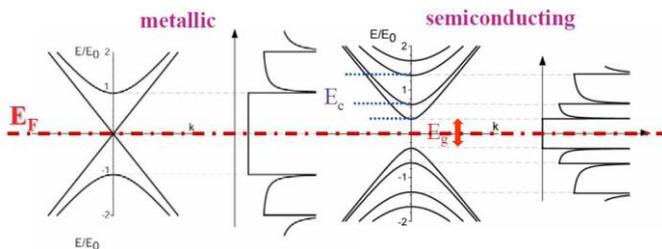


FIGURA 3.10 – Comportamento das bandas de valência e condução no caso de nanotubos condutores e semicondutores [30].

4. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

4.1. MÉTODOS DE SÍNTESE DE NTC

Nanotubos de carbono podem ser sintetizados de diferentes formas. Cada um dos métodos pode produzir diferentes tipos de nanotubos com diferentes rendimentos. Neste capítulo são apresentados três principais métodos de síntese: Descarga elétrica; CVD (Deposição Química à Vapor) e Ablação a Laser.

4.1.1. Método de descarga elétrica

ANTISARI et al. [1] obteve neste processo ambos tipos de nanotubos de carbono, múltipla e simples parede. Porém, segundo BHUSHAN [33], o material recuperado é extremamente contaminado por carbonos amorfos e fullereno precisando passar por processos de purificação para serem utilizados. O produto sintetizado pode ser controlado através do gás e dos parâmetros (P, T, entre outros) de processamento. Na FIGURA 4.1 temos a representação esquemática do reator de síntese por descarga elétrica.

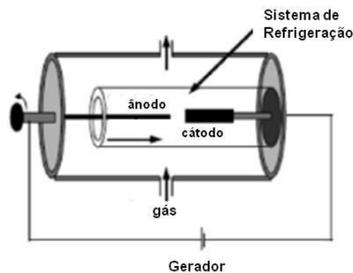


FIGURA 4.1 - Representação do sistema de descarga elétrica

O processo de formação ocorre entre dois eletrodos de grafite sob atmosfera controlada de, usualmente, He. O ânodo é o eletrodo consumido durante a síntese e por sua vez no cátodo temos a formação do depósito. A síntese ocorre em uma câmara com pressão em cerca de

500 torr sob uma tensão de 20 – 25 V, corrente de 50 – 120 A e distanciados de aproximadamente 1 mm. Para a síntese de SWCNTs é necessário o uso de catalisadores metálicos como Co, Ni, Fe e Y.

Ainda segundo BRUSHAN [33], os custos de produção de nanotubos por este método é muito inferior ao processo de ablação a Laser, mas devido à qualidade do produto final o uso deste tipo de nanotubo é restrito em algumas aplicações, por exemplo, na microeletrônica.

4.1.2. CVD – decomposição química a vapor

A síntese de nanotubos de carbono por CVD envolve a decomposição catalítica de um gás hidrocarbônico, sobre um substrato aquecido, por um determinado tempo. Os nanotubos crescem sobre os catalisadores, como mostra a FIGURA 4.2. Os parâmetros chave deste processo são os hidrocarbonetos, catalisadores e a temperatura utilizada [34]. Os catalisadores utilizados são tipicamente finos filmes de nanopartículas de metais de transição, comumente Níquel, Cobalto e Ferro, formados sobre suportes em Alumina. De forma geral, o mecanismo de crescimento envolve a dissociação de moléculas de hidrocarbonetos catalisadas pelo metal de transição, e dissolução e saturação de átomos de carbono nas nanopartículas metálicas. As precipitações dos átomos de carbono formam estruturas tubulares de carbono sp^2 .

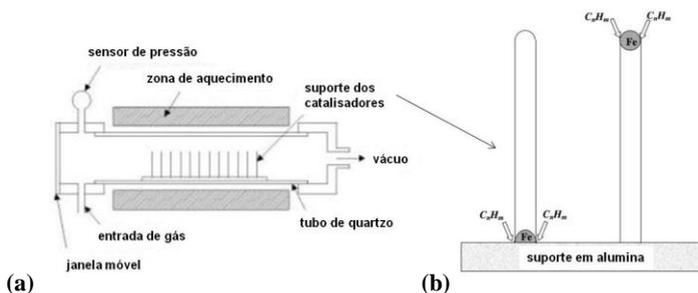


FIGURA 4.2 - (a) Esquema do sistema de crescimento por CVD e (b) as duas formas de crescimento de nanotubos: modo de crescimento da base (esquerda) e modo de crescimento tipo tampa (direita) [34].

Para o crescimento de MWCNTs, os principais métodos utilizam etileno ou acetileno como fonte de carbono e temperaturas de crescimento, de aproximadamente, 550 – 750°C. Um dos grandes problemas desta técnica é a alta densidade de defeitos nas estruturas. HONGJIE DAI [4] acredita que isto acontece devido à relativa baixa temperatura de crescimento, que não fornece energia térmica necessária para fechar os nanotubos em perfeitas estruturas cristalinas. O diâmetro dos nanotubos produzidos através desta técnica é dependente dos diâmetros das nanopartículas de catalisadores depositadas.

O crescimento de SWCNTs por CVD utiliza diferentes tipos de compostos hidrocarbônicos como benzeno (C_6H_6), pentano (C_5H_{12}), metano (CH_4), entre outros e diferentes temperaturas de reação, entre 850 – 1000°C [35], [36], [37], [38] e [39]. O uso de altas temperaturas para formar SWCNTs é devido ao pequeno diâmetro dos nanotubos e assim as altas tensões. Apesar da grande quantidade de gases compostos de hidrocarbonetos, o metano é o mais estável a altas temperaturas.

Nesta técnica o crescimento orientado dos nanotubos de carbono pode ser controlado aplicando um forte campo elétrico, gerado por um plasma, durante o processo de crescimento. Esta técnica é conhecida como PECVD (CVD assistida por plasma). Exemplos de nanotubos alinhados são mostrados na FIGURA 4.3. Sem o uso de plasma, os nanotubos crescem de forma randômica.

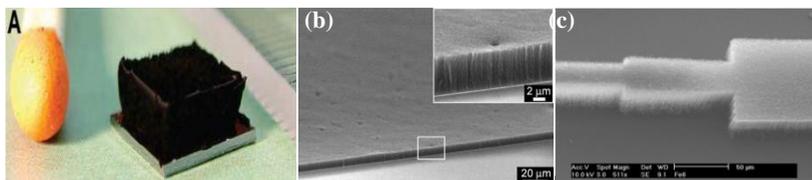


FIGURA 4.3 - Exemplos de nanotubos de carbono sintetizados por PECVD. (a) HATA et al. [9] e (b) MARUYAMA et al. [10] “Floresta de SWNTs”. (c) estrutura com diversos designs de crescimento [42]

O método de produção por CVD é hoje um dos mais utilizados devido a sua alta potencialidade de produção em escala industrial. Este sistema produz MWCNTs de boa pureza e de forma contínua, porém com muitas falhas estruturais. A possibilidade do crescimento de nanotubos diretamente em alguns substratos de forma alinhada e de

diversos designs, evita etapas posteriores de deposições como normalmente acontece. No entanto, existe a limitação do crescimento direto, a alta temperatura, um problema para a maioria dos substratos. SWCNTs produzidos por esta técnica são mais impuros, necessitando de métodos de purificação para aplicações mais refinadas.

4.1.3. Técnica de ablação a laser

Este processo produz nanotubos de carbono de parede simples, com alta pureza, dispensando posteriores processos de purificação. O Laboratório de Materiais – Labmat – da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC foi o pioneiro no Brasil na produção de nanotubos através desta técnica.

Nesta síntese um laser pulsado atinge um alvo composto de grafite e alguns catalisadores, normalmente Níquel, Cobalto ou uma mistura, que imediatamente são sublimados formando uma nuvem grafítica [33]. Neste ponto os nanotubos são formados e após o fim do processo os nanotubos são coletados sobre as paredes refrigeradas do reator. O processo ocorre em um tubo de quartzo com temperatura entre 1273-1473 K. Uma representação da síntese de SWCNTs por ablação a laser é mostrada na FIGURA 4.4.

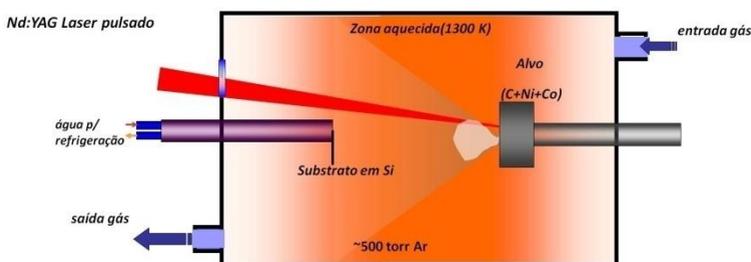


FIGURA 4.4 - Representação do sistema de ablação a laser utilizado pelo Labmat / UFSC

Nesta técnica é possível controlar algumas propriedades físicas e eletrônicas dos nanotubos através de alguns dos parâmetros de síntese, como a temperatura, concentração de catalisadores e parâmetros do

laser. O controle desses parâmetros de síntese ajudam a determinar o diâmetro e o vetor quiral dos nanotubos, que são os responsáveis pelas características eletrônicas dos nanotubos, podendo desta forma sintetizar, por exemplo, nanotubos de diferentes bandgaps para diferentes aplicações.

4.1.3.1. Mecanismo de crescimento de SWCNTs por ablação a laser

Os mecanismos de crescimento dos nanotubos, ainda, não são bem compreendidos. Existem diferentes modelos baseados em análise de microscopia eletrônica, simulações numéricas e outros, porém estes modelos apresentam pontos ambíguos. A compreensão dessas dinâmicas é muito importante para que se consiga atingir uma produção em larga escala com estruturas predefinidas. É muito provável que a síntese em larga escala seja obtida quando o conhecimento sobre os mecanismos de crescimento dos nanotubos atinja um nível microscópico [43].

Cada método de síntese possui um diferente mecanismo de crescimento, sendo que MWCNTs podem ser sintetizados por descarga elétrica sem a presença de catalisadores metálicos.

No caso do processo CVD, estudos sugerem que as partículas metálicas, previamente depositadas em forma de nanopartículas, podem, ou não, se afastar da superfície durante o crescimento (FIGURA 4.2(b)). Este processo dependerá da energia de interação entre as nanopartículas metálicas e o substrato [34].

Os mecanismos de crescimento dos nanotubos de parede simples por ablação a laser ainda não foram de forma absoluta descritos, porém uma das propostas mais aceitas, realizada por SCOTT et al. [45] sugere que o laser ataca a superfície do alvo, criando uma nuvem de gráfrica muito quente de pequenas moléculas e átomos de carbono, níquel e cobalto que rapidamente expandem e resfriam. Imediatamente, pequenas moléculas e átomos de carbono se condensam formando grandes aglomerados, incluindo a possibilidade de fullereno. Os catalisadores também começam a condensar, porém mais lentamente, e atacam os aglomerados de carbono evitando a seu fechamento em estruturas fechadas, como fullereno. A partir deste aglomerado inicial, moléculas tubulares crescem em nanotubos de carbono de parede simples até que as partículas de catalisadores não se tornem muito grandes, ou até a condição em que a temperatura não seja suficientemente alta para que os átomos de carbono possam se difundir

através ou sobre a superfície dos catalisadores. Na FIGURA 4.5, apresenta-se uma simulação do crescimento dos SWCNTs por ablação a laser.

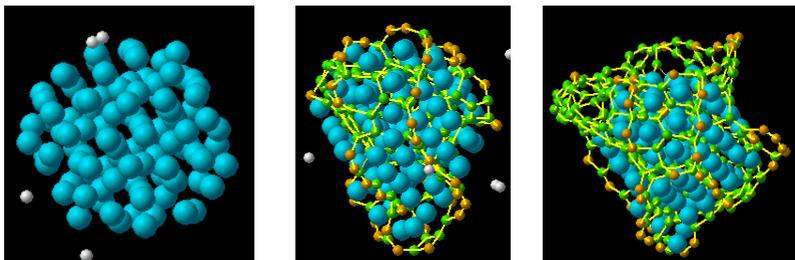


FIGURA 4.5 - Simulação do mecanismo de crescimento dos SWCNTs por ablação a laser
(<http://www.photon.t.utokyo.ac.jp/~maruyama/agallery/agallery.html>)

4.2. PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono de parede múltipla e simples possuem diferentes propriedades eletrônicas e mecânicas.

Os SWCNTs possuem somente uma parede de átomos de carbono, isso faz com que todos os átomos sintam a falta de uma ligação, tipo π , localizada perpendicularmente ao plano axial do nanotubo onde se encontram os átomos ligados fortemente por 3 ligações tipo σ . Estes elétrons livres formam uma camada ativa na superfície externa e interna dos nanotubos que são os responsáveis pelas propriedades eletrônicas dos nanotubos. No caso de nanotubos de múltipla parede esta superfície é menos ativa, devido à interação entre os átomos das intercâmbadas. O diâmetro e o arranjo dos átomos ao longo do eixo axial também influenciam nas propriedades eletrônicas, uma vez que estes parâmetros afetam a dispersão dos elétrons livres sobre a superfície dos nanotubos. Por outro lado, as múltiplas paredes dos MWCNTs fornecem maior resistência mecânica.

De forma geral, os nanotubos possuem a metade da densidade do Alumínio. Os nanotubos são os materiais de maior resistência mecânica (≈ 45 GPa para SW e até 200 GPa para MW), aproximadamente 20 vezes maior que a do melhor aço e a maior

flexibilidade devido à ligação covalente C-C e à sua arquitetura hexagonal. A FIGURA 4.6 mostra uma simulação da flexibilidade de um nanotubo armchair.

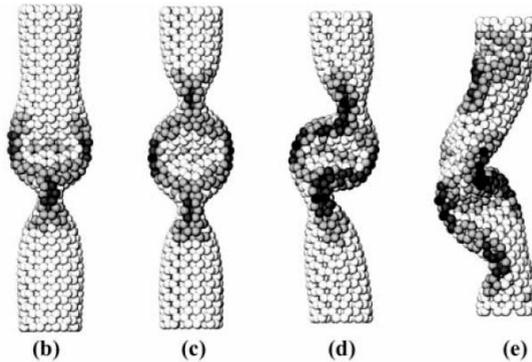


FIGURA 4.6 - Simulação computacional de nanotubo (7,7) exposto à compressão axial; é mostrada a mudança na forma em função da tensão aplicada [33].

A tensão de ruptura é a maior já medida, de aproximadamente 1,3 TPa [33]. A reatividade química dos nanotubos de carbono apresenta características comuns similares a grafite e fullereno. Porém, nos nanotubos de carbono essa propriedade também depende da técnica de síntese, estando relacionada ao número de defeitos presentes.

A área superficial de um nanotubo isolado é a maior entre todos os materiais, podendo igualar à do grafeno ($2.700 \text{ m}^2/\text{g}$), porém, normalmente, está entre $400 - 900 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta propriedade é uma das grandes potencializadoras da aplicação dos nanotubos como sensores de gases.

A condutividade elétrica dos nanotubos, que pode ter comportamento metálico ou semicondutor, chega a ser até 1000 vezes maior do que a do cobre [33], com densidade de corrente entre 10^7 e 10^9 A/cm^2 . Sua condutividade é conhecida como quase-balística, devido à proporcionalidade entre o livre caminho médio dos elétrons e o comprimento dos nanotubos ($\approx 1 \mu\text{m}$). E ainda, a condutividade possui uma baixa influência da temperatura, já que os nanotubos possuem condutividade térmica até 12 vezes maior que a Prata, com aproximadamente 6000 W/m.K .

Os nanotubos são materiais sem carga elétrica, porém altamente polarizáveis. A funcionalização dos nanotubos (ataques químicos e físicos para adicionar, ou extrair, diferentes átomos ou grupos funcionais, na estrutura dos nanotubos) pode acrescentar aos nanotubos novas propriedades tornando-os mais eficientes e interativos em diferentes áreas.

5. CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono podem apresentar-se de várias formas, parede simples ou múltipla, e apresentar características e comportamentos diversos, como condutor ou semicondutor. A caracterização tem grande utilidade para convalidar e otimizar os processos de síntese. E ainda, permitem um completo relatório sobre a estrutura, pureza e comportamento elétrico e mecânico do material sintetizado, melhor direcionando assim, a sua aplicação. Através da caracterização do material sintetizado é possível determinar a tipologia dos nanotubos (parede simples ou múltipla), a quiralidade, o diâmetro, comportamento elétrico, eficiência da síntese e ainda prováveis defeitos estruturais.

Embora hoje observa-se a utilização de várias técnicas de caracterização as principais são: espectroscopia RAMAN, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS).

5.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma das mais poderosas ferramentas de caracterização dos nanotubos de carbono, principalmente para SWCNTs, pois permite uma determinação quase completa dos parâmetros estruturais como: tipologia, índices quirais (n , m), diâmetro e comportamento elétrico [46].

O efeito RAMAN é originado através de transições energéticas quantizadas nos estados rotacionais e vibracionais das moléculas, provocado pela excitação com radiação eletromagnética de um laser. Por regra de seleção, o efeito RAMAN é observado somente em materiais polares.

A técnica de espectroscopia RAMAN mede a radiação eletromagnética emitida por uma amostra após a excitação feita com um laser focalizado em um ponto da amostra. A radiação emitida após a excitação passa por um sistema de seleção composto por um filtro tipo “notch” que elimina a luz com a frequência fundamental do Laser, e um espectrômetro com uma grade de difração holográfica. O sinal é medido por meio de uma câmera CCD refrigerada para a contagem dos fótons, como mostra a FIGURA 5.1.

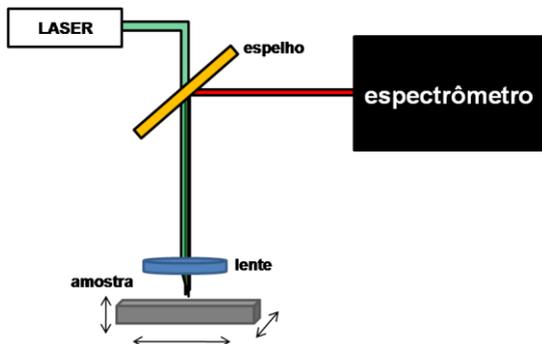


FIGURA 5.1 - Esquema da microscopia RAMAN – O laser de Ar é focalizado em um ponto da amostra. O sinal RAMAN gerado nesse ponto é enviado ao espectrômetro que faz a decomposição da luz e mostra em forma de um espectro.

Porém não é qualquer transição rotacional e vibracional que gera o efeito RAMAN, somente transições do tipo *Stokes*. Quando uma molécula polarizável é submetida a um devido campo oscilatório ressonante (laser), elétrons passam a absorver os fótons do laser, promovendo assim transições quantizadas nos estados rotacionais e/ou vibracionais. Esta transição de estado promove o elétron a um estado excitado momentâneo. No decaimento do estado excitado, femto segundos após, o elétron nem sempre retorna para o seu estado de equilíbrio inicial. Caso o elétron excitado torne a um nível energético rotacional ou vibracional maior que o inicial, o fóton liberado no decaimento terá menor energia do que o fóton absorvido, este é o efeito *Stokes*. Caso o elétron excitado torne a um nível energético menor que o inicial, liberando assim um fóton mais energético que o absorvido, este efeito é conhecido como *anti-Stokes*. E por fim quando o fóton absorvido é idêntico ao emitido, o efeito é conhecido como *Rayleigh*. A FIGURA 5.2 mostra estas transições.

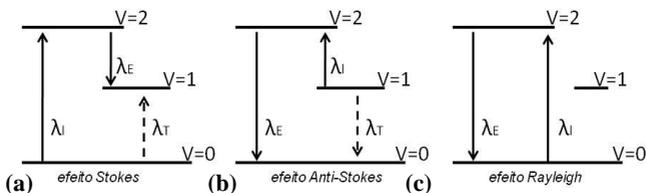


FIGURA 5.2 - Mostra as transições possíveis de um elétron excitado. (a) retrata o efeito Stokes onde um elétron parte do estado vibracional $V=0$ para $V=2$ (estado excitado) e após o decaimento para $V=1$, sendo λ_i o fóton do absorvido pelo elétron proveniente do laser, λ_E o fóton emitido pelo elétron no decaimento e λ_T é a energia de transição do estado inicial para o final; (b) efeito anti-Stokes e (c) efeito Rayleigh.

5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E VARREDURA

A utilização de técnicas de microscopia eletrônica fornece informações complementares e confirmativas extraídas da espectroscopia RAMAN. As imagens geradas nesta técnica permitem a confirmação visual da presença de nanotubos e ainda revelam qual é a tipologia dos nanotubos, assim como o número de paredes no caso de MWCNTs, diâmetro além de defeitos estruturais.

O uso da microscopia eletrônica de Varredura – SEM, é mais restrito devido a sua definição. Porém está técnica é muito utilizada para verificar a presença dos nanotubos em diferentes substratos. Por outro lado, o uso da microscopia eletrônica de Transmissão – TEM, é mais difundida dentro da nanotecnologia. Esta técnica, devido a sua excelente definição atômica, permite a extração de informações ligadas à estrutura dos nanotubos de carbono.

Os MWCNTs observados por TEM são vistos de forma perpendicular ao seu eixo, como mostra a FIGURA 5.3. Nestas imagens é possível ver dois conjuntos de franjas paralelas. Estas franjas revelam facilmente quantas paredes possuem os nanotubos e qual a distância entre as paredes. Uma importante informação, confirmativa à extraída do RAMAN, é o diâmetro interno e externo dos nanotubos. No caso de nanotubos amorfos esta técnica permite a determinação da espessura atômica, já que as paredes são formadas por mais de um átomo.

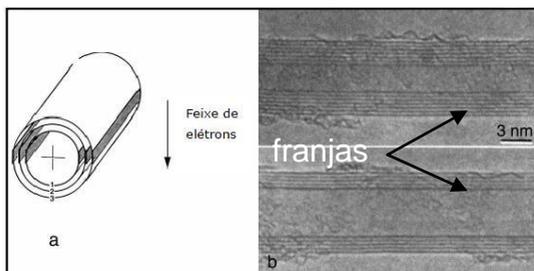


FIGURA 5.3 - Imagens TEM de nanotubos de carbono de múltipla parede. (a) representação do sistema de medida; (b) Imagens TEM de nanotubos com 7 e 5 paredes [2].

Esta técnica utiliza um feixe de elétrons, altamente colimado, que é diretamente focalizado sobre a amostra, sob um ultra vácuo. O fluxo de elétrons que atravessa a amostra cria uma imagem como se fosse de uma sombra, porém ao invés de serem fótons são os elétrons. A FIGURA 5.4 representa um simples esquema do funcionamento do TEM.

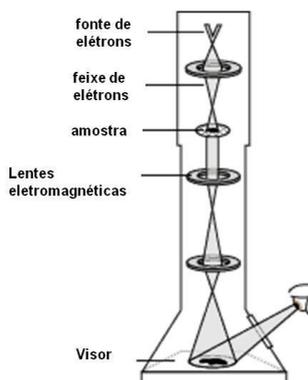


FIGURA 5.4 - Representação esquemática do funcionamento do TEM

O SEM também utiliza um feixe de elétrons para construir suas imagens, porém neste caso a imagem é construída com os elétrons

difratados sobre a superfície da amostra. Uma CCD lateral coleta os elétrons difratados e cria a imagem. Um dos grandes problemas na utilização do TEM é a preparação das amostras. As amostras devem ser muito finas, poucos microns, para que os elétrons possam atravessar e assim formar a imagem, no caso do SEM este problema não existe, porém a sua definição é inferior.

5.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X

XPS é outra poderosa ferramenta de análise capaz de fornecer informações sobre a concentração atômica dos elementos presentes e as ligações químicas realizadas por estes elementos. A partir desta ferramenta podemos verificar a presença dos nanotubos, convalidar a eficiência do processo de síntese, assim como outras formas alotrópicas do carbono e contaminantes.

Com grande aplicabilidade na funcionalização dos nanotubos, esta técnica determina modificações nas estruturas das paredes dos nanotubos devido a interações químicas com compostos orgânicos.

Os espectros XPS são obtidos irradiando um substrato com um feixe de raios-X onde simultaneamente são medidas as energias cinéticas e os números de elétrons ejetados no topo da superfície, até 10 nm, do material que está sendo analisado.

A determinação da energia de ligação dos elétrons ejetados é calculada através da equação:

$$E_b = h_\nu - (E_C + \varphi) \quad \text{eq.5.1}$$

onde E_b é a energia de ligação, h_ν a energia do fóton de raios-X emitida pelo equipamento, E_C a energia cinética medida do fóton-elétron ejetado da superfície e φ a função trabalho do espectrômetro (offset). A FIGURA 5.5 apresenta uma esquematização do princípio do funcionamento de um espectrômetro fotoeletrônico de raios-X.

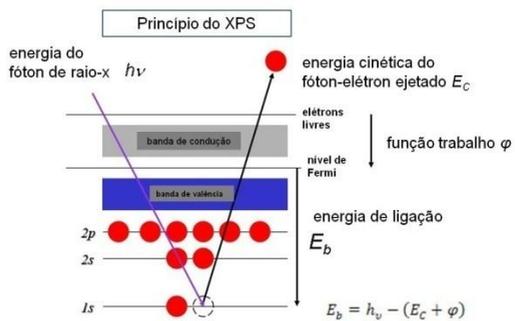


FIGURA 5.5 - Esquema do princípio de funcionamento do XPS
(Imagem retirada de <http://www.ifw-dresden.de>)

6. DEPOSIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Nanotubos de carbono não são materiais de fácil manipulação. É necessário o uso de métodos apropriados para depositá-los. Para uma deposição homogênea, controlada e repetível é necessário a escolha justa do solvente e da técnica de deposição.

6.1. DISPERSÃO

A função do solvente é dispersar os nanotubos e mantê-los estáveis pelo maior tempo possível. Segundo um estudo de Salmoria et.al., [71] sobre a qualidade da dispersão de nanotubos de carbono em diversos solventes e coerente com diversos autores [48], [49], [50] e [51] o solvente que apresenta melhores resultados, tanto para SWCNTs como para MWCNTs dispersando de forma homogênea e mantendo-se estável por horas, é a Dimetilformamida, conhecida como DMF. O Clorofórmio apresenta bons resultados para nanotubos de múltipla parede, porém estes resultados não são observados em nanotubos de parede simples.

O uso de DMF como solvente implica em rigorosos cuidados devido a sua alta toxicidade.

6.2. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

A aplicação de nanotubos de carbono em dispositivos eletrônicos depende da forma como o filme é depositado ou sintetizado diretamente no substrato. Diferentes técnicas apresentam-se viáveis, porém cada uma possui aplicação particular.

6.2.1. Deposição química

Esta técnica consiste em uma série de reações químicas na superfície dos nanotubos e sobre a superfície do substrato, que quando em contato reagem ligando-se quimicamente entre si, através de grupos funcionais previamente inseridos em suas superfícies. Um exemplo deste método é a funcionalização da superfície dos nanotubos de carbono através de um ataque ácido com grupos funcionais, como

ácidos carboxílicos. Paralelamente um substrato de Ouro é funcionalizado com um grupo Thiol (OH-...-SH). O Grupo SH reage com a superfície do Ouro, formando ligações estáveis. Através de uma esterificação, uma reação reversível em meio ácido entre hidroxilas e ácidos carboxílicos, os nanotubos funcionalizados reagem com o substrato de ouro funcionalizado, ligando-os quimicamente. Um esquema deste método é representado na FIGURA 6.1.

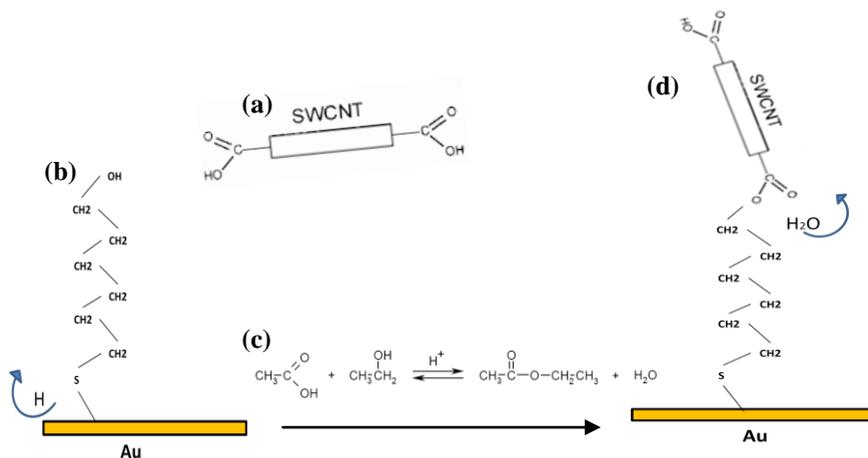


FIGURA 6.1 - Representação da deposição química de nanotubos através de funcionalizações e esterificação. (a) nanotubo funcionalizado com ácidos carboxílicos. (b) substrato de Ouro funcionalizado com MCH (6-mercapto - 1 - hexanol - HS-(CH₂)₆-OH). (c) reação de esterificação com a formação de água e (d) resultado final da esterificação com os nanotubos devidamente ligados quimicamente.

Porém, a reação possui inconvenientes e particularidades. Primeiramente por ser restrita a substratos em ouro e ser realizada em meio ácido, um problema para muitas aplicações. Através deste método podemos depositar finos filmes, funcionalizando as superfícies de ouro, funcionando como uma interface entre meio e substrato.

6.2.2. Deposição por evaporação (droplet)

Um método alternativo de funcionalizar superfícies de substratos é através da inserção de gotas, com volume controlado, conhecido como “droplet”. Este método trabalha com a simples idéia de depositar uma gota de nanotubos em solução sobre a superfície desejada, e após a evaporação do solvente os nanotubos permanecem ligados a superfície por forças de van der Waals. Para o uso deste método é necessário o uso de uma injetora de precisão. Nesta técnica faz-se uso de uma Femto-injetora controlada por um micro-manipulador e conectada a um microscópio. Esta instrumentação permite o depósito de gotas com cerca de 2 μm de diâmetro. A FIGURA 6.2 é uma representação do “setup” para a deposição através deste método.

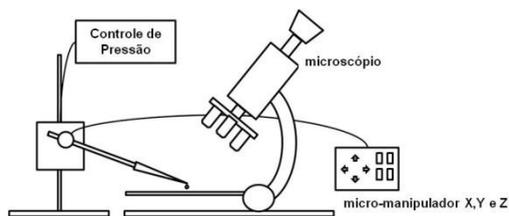


FIGURA 6.2 - Representação do “setup” de deposição via gotejamento.

O sucesso na aplicação deste método está diretamente relacionado com a qualidade da solução. As formações de grandes aglomerados de nanotubos podem bloquear a saída da solução no capilar. Este método é utilizado para a funcionalização de eletrodos com pequenas áreas.

6.2.3. Deposição por eletroforese

Outra técnica que vem sendo utilizada para a manipulação de nanotubos é a eletroforese. Este método opera através do movimento de partículas carregadas, dispersas em solvente apropriado, entre eletrodos dentro de um campo elétrico. A deposição sobre o eletrodo ocorre via coagulação das partículas. O movimento das partículas carregadas

durante a eletroforese resulta na acumulação de partículas e a formação de um homogêneo e rígido depósito no eletrodo de deposição. A eletroforese ocorre em dois tempos. No primeiro, as partículas suspensas no líquido são forçadas a mover-se em direção a um eletrodo através da aplicação de um campo elétrico – *eletroforese*. No segundo passo, as partículas se aderem ao eletrodo e formam um depósito consistente – *deposição*. A deposição ocorre somente em superfícies condutoras, porém existem casos onde filmes não condutores podem ser penetrados [49]. Na FIGURA 6.3 é possível ver uma representação da instrumentação para deposição.

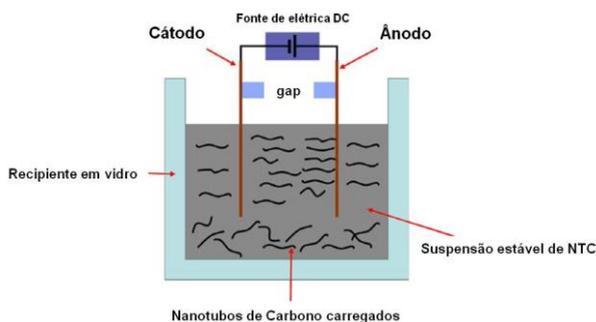


FIGURA 6.3 - Representação do sistema de deposição por eletroforese [49].

A eletroforese é um excelente método de deposição de nanotubos em superfície, porém os nanotubos devem ser carregados. Nanotubos não são partículas carregadas, e para utilizarmos este processo os nanotubos devem passar por um tratamento de funcionalização em meio ácido. A funcionalização por meio ácido fornece aos nanotubos grupos funcionais, dos tipos de ácidos carboxílicos (-COOH), que conferem uma pequena carga elétrica negativa. Porém, a funcionalização altera as propriedades elétricas dos nanotubos. Este método é muito utilizado para aplicações biológicas.

6.2.4. Deposição via dieletroforese

Os nanotubos não são partículas carregadas, no entanto são partículas altamente polarizáveis. Na dieletroforese quando um objeto

polarizável é submetido a um campo elétrico, um momento dipolo é induzido. Se o campo elétrico não é uniforme, o campo de força e assim a própria força que atuará em cada lado da partícula será diferente, causando um movimento na partícula em relação ao meio [52], como mostra a FIGURA 6.4(a).

Normalmente a ponte que deve ser construída pelos NTC é maior que o próprio comprimento dos nanotubo, devido a isso uma rede de nanotubos se forma, como uma malha de tecido, criando a ponte.

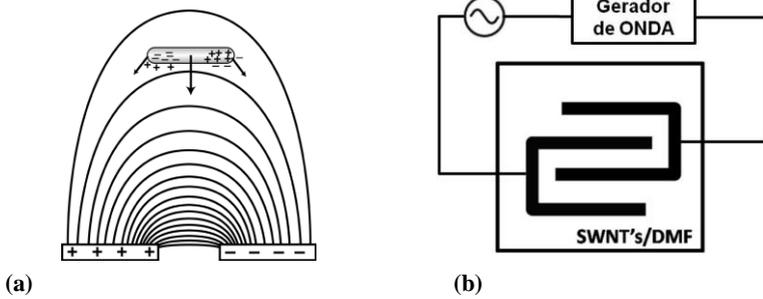


FIGURA 6.4. (a) Representação de um nanotubo de carbono sujeito a dielectroforese [52]. (b) Esquemática do sistema de deposição.

Neste método aplica-se uma corrente alternada (AC) para gerar o campo elétrico não uniforme. Os nanotubos imediatamente alinham-se com o as linhas do campo e sofrem um conjunto de forças referentes ao campo AC. Essa força pode ser direcionada para a região de alto campo (para baixo) no caso dielectroforese positiva (mostrado na FIGURA 6.4(a)), e para a região de baixo campo (acima) para dielectroforese negativa.

Parâmetros de deposição como freqüência, tensão e onda foram determinados segundo os tipos de nanotubos [48], [53], [54], [55] e [56]. A FIGURA 6.4.(b) mostra uma representação do sistema de deposição. O tempo é determinado segundo a estabilização de medidas de impedância.

7. SENSOR DE ETANOL

Baseado em nanotubos de carbono

Sensores de gás ou sensores químicos chamam muito à atenção devido a sua grande versatilidade de aplicação, tanto na indústria como no monitoramento do meio ambiente, exploração espacial, biológico, médico e farmacêutico.

Geralmente, um sensor deve possuir critérios básicos para um bom e eficiente funcionamento: alta sensibilidade e seletividade; rápido tempo de resposta e tempo de recuperação; baixo consumo energético; operante em baixa temperatura e independência da temperatura; estabilidade e reprodutibilidade [57].

O recente desenvolvimento da nanotecnologia abriu portas, de imenso potencial, para a construção de sensores mais sensíveis, portáteis e de baixo custo e consumo.

A altíssima área específica com uma estrutura atômica ideal faz dos nanomateriais materiais ideais para adsorção e armazenamento de moléculas de gás [57].

Observações demonstraram que nanotubos de carbono são sensíveis a diversos gases como NO_2 , O_2 , NH_3 , CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2 e Ar, [59], [60]; [61]; [62] e [63]. Recentes publicações mostram que nanotubos são também sensíveis a vapores de metanol, etanol, propanol e butanol [64] e [65]. Estas publicações demonstram que nanotubos de carbono possuem uma sensibilidade a estes gases, porém não realiza a caracterização de um dispositivo, apenas mostraram, através de uma sensibilidade muito baixa, o potencial dos nanotubos para a aplicação nesta área.

7.1. ADSORÇÃO E DESORÇÃO

Segundo OREMUSOVÁ [58], adsorção é um processo que ocorre quando um gás ou líquido, o soluto, acumula-se sobre a superfície de um sólido ou um líquido, o adsorvente, formando um filme atômico ou molecular, o adsorvido. Este processo é diferente da absorção, onde o soluto é difuso, em um líquido ou sólido, formando uma solução. A desorção é o efeito reverso da adsorção.

A adsorção é um processo conseqüente da energia superficial. No volume do material adsorvente todas as ligações interatômicas,

sejam iônicas, covalentes ou metálicas, são preenchidas. No entanto, átomos que encontram-se na superfície possuem uma deficiência em ligações, devido à falta de átomos em torno a si. Esta situação pode provocar uma ativação da superfície, uma área sensível a certos elementos químicos.

Os adsorventes são, geralmente, classificados como materiais de adsorção física ou química. Na adsorção química o soluto adere à superfície através da formação de ligações químicas. Neste processo a interação soluto - adsorvente é forte e o processo de desorção não é espontâneo. No entanto, na adsorção física o adsorvente adere à superfície através de interações de Van der Waals, fraca interações soluto - adsorvente, e o processo de desorção ocorre espontaneamente, porém, com uma cinética diferente, mais lenta. Vapores de etanol são adsorvidos fisicamente por nanotubos de carbono [64].

7.2. SENSOR DE GÁS BASEADO EM NANOTUBOS DE CARBONO

O uso de nanotubos de carbono como material sensorístico para detecção de gases utiliza o princípio da adsorção e desorção física. Nanotubos de carbono possuem uma imensa área específica, o que lhes confere imensa área ativa de adsorção.

7.2.1. Adsorção de moléculas em aglomerados de nanotubos

Segundo WILLIAMS e EKLUND [59] e STAN e COLE [60], aglomerados de SWCNTs possuem quatro distintos sítios para adsorção de moléculas de gás (FIGURA 7.1): (i) superfície externa do aglomerado; (ii) canais intersticiais formados entre três tubos adjacentes no interior do aglomerado; (iii) interior dos tubos (poros); (iv) ângulos formados no contato entre tubos adjacentes no lado externo do aglomerado.

Alguns dos sítios podem não ser viáveis para certos gases por causa da dimensão de algumas moléculas de gás. No interior dos tubos, os poros são acessíveis somente quando os nanotubos não estão fechados ou então na presença de defeitos na superfície.

WILLIAMS e EKLUND [59] calcularam a energia de ligação (E_L) e a superfície específica (σ) ativa. Os resultados mostram que E_L

(canais) $> E_L$ (ângulos) $> E_L$ (poros) $> E_L$ (superfície). Porém a σ (superfície) $> \sigma$ (poros) $> \sigma$ (canais) $> \sigma$ (ângulos).

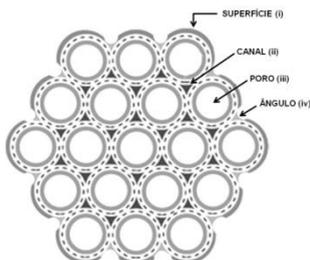


FIGURA 7.1 - Um esquema da estrutura de aglomerados de nanotubos de carbono mostrando os sítios acessíveis à adsorção [59]

7.2.2. Efeito da adsorção nas propriedades eletrônicas dos nanotubos

Geralmente, as propriedades eletrônicas dos nanotubos são determinadas por seu diâmetro e sua quiralidade. Contudo, é demonstrado experimentalmente que propriedades eletrônicas dos nanotubos são muito sensíveis ao seu ambiente. O contato com certos elementos químicos provoca uma alteração nas propriedades eletrônicas.

PENG e CHO [61] atribuem as mudanças nas propriedades eletrônicas dos nanotubos a uma transferência de carga entre moléculas e os nanotubos. As moléculas adsorvidas atuam como elétrons doadores ou receptores, diminuindo ou aumentando a resistência elétrica ao longo do tubo, respectivamente. Baseada nesta observação pode-se dizer que a transferência de cargas induzidas provoca um deslocamento da energia de FERMI.

No entanto, SUMANASEKERA et al. [62] demonstrou que nanotubos também são sensíveis a gases inertes (N_2 e He). No caso destas moléculas espera-se que a transferência entre molécula e nanotubos seja negligenciável. Sem cargas de transferência, é possível que a variação na resistência seja provocada devido a um desvio nos portadores de carga (elétrons ou espaços livres), identificados como sítios de impurezas ao longo da parede do tubo. Este desvio também pode ser provocado devido a *fônons* gerados por colisões das moléculas de gás com as paredes dos nanotubos.

ROMERO et al. [64] demonstraram que moléculas de etanol são adsorvidas fisicamente na superfície dos nanotubos, comportando-se como receptores de elétrons, o que provoca um aumento na resistência elétrica dos nanotubos.

7.3. SENSORES DE ETANOL

Um sensor opera baseado em um fenômeno, físico ou químico, que é capaz de gerar relatórios de acordo com a resposta. Atualmente, podemos encontrar no mercado sensores de etanol que atuam por diferentes princípios, como densidade e tempo de evaporação.

O aerômetro é um sensor comumente utilizado em destilarias e que atua sobre o princípio da diferença de densidade. Semelhante a um termômetro, ele indica a concentração alcoólica da solução quando imerso, e segundo a densidade da solução este dispositivo, de 30 cm aproximadamente, se move indicando, através de uma escala interna, a solução alcoólica aproximada. Este dispositivo tem a vantagem do baixo custo, alto tempo de duração, alta reprodutibilidade e funcionamento autônomo. Em desvantagem possui baixa sensibilidade a baixas concentrações alcoólicas. A seletividade praticamente não existe, trata-se de um dispositivo feito especialmente para uso em solução água-etanol. Necessita de um operador, para ler e reconhecer os dados, o que aumenta a probabilidade de erros e diminui o número de medidas nos relatórios. Sua grande dimensão faz necessária a construção de um sistema de medida conectado ao processo, onde a solução possa ser devidamente analisada. Possui alta dependência com a temperatura.

Um sensor de etanol que também vem sendo desenvolvido na FBK de Trento, pelo Eng. VITTORIO GUARNIERI, opera através do princípio da evaporação, através de uma microresistência elétrica depositada sobre uma finíssima camada de nitreto de silício. A flutuação do sinal que a resistência elétrica emite para manter-se estável enquanto a gota absorve energia da mesma para evaporar é diretamente relacionada com a concentração alcoólica da solução.

7.4. VAPORES DE ETANOL

Os sensores de etanol desenvolvidos nesta tese detectam o teor alcoólico da solução através de seus vapores. É um processo indireto de

medida. Para isso, é necessário conhecer o equivalente de uma fração líquida de etanol na fase vapor.

Segundo PERRY e GREEN [66] para calcular as frações em equilíbrio nas fases líquido – vapor através de um sistema água – etanol, à pressão constante, é preciso descrever o sistema como sendo solução líquida não ideal e vapor não ideal. A fração na fase vapor está correlacionada à fase líquida através da equação:

$$y_{et} = \left(\frac{\gamma_{et-ag} \cdot \varphi_{et}^l}{\varphi_{mix}^v} \right) \times x_{et}$$

eq. 7.1

onde y_{et} e x_{et} são as frações molares de etanol na fase vapor e líquida, respectivamente. γ_{et-ag} é o coeficiente de atividade entre moléculas de etanol e água, φ_{et}^l é o coeficiente de fugacidade do etanol na fase líquida e φ_{mix}^v é o coeficiente de fugacidade da mistura na fase vapor. Para isso foram realizados cálculos e simulações em MATHCAD 14 (APÊNDICE A).

Os gráficos da FIGURA 7.2 mostram o comportamento do sistema ideal e não ideal água – etanol. Através destes resultados a fase vapor do sistema será correlacionada com o teor alcoólico da solução. A curva 7.2(a) mostra o comportamento real do sistema, considerando as interações entre átomos de água e etanol nas fases líquida e vapor. O gráfico 7.2(b) mostra o comportamento caso o sistema fosse ideal. Uma comparação entre os gráficos demonstra a necessidade da consideração dos fatores de interação atômica.

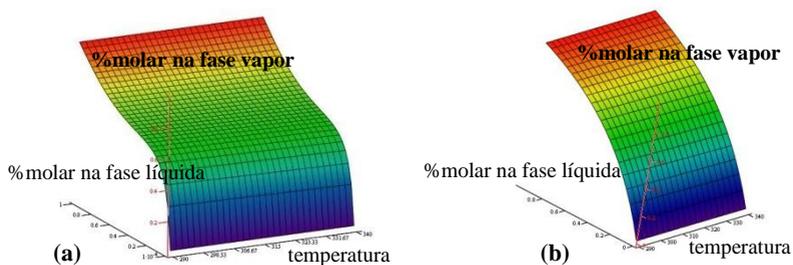


FIGURA 7.2 - Representação do comportamento do etanol em fase vapor segundo uma mistura de água-etanol na fase líquida. (a) fase líquida e vapor não ideal; (b) sistema ideal.

8. RESULTADOS

8.1. RESULTADOS DA MICROFABRICAÇÃO

Nas etapas de microfabricação, dispositivos em silício foram desenvolvidos segundo as exigências do projeto:

- Obter microdispositivos eletrônicos em silício utilizando técnicas avançadas de microfabricação;
- Dispositivo capaz de integrar os nanotubos de carbono
- E como sensor, operante com alta sensibilidade e baixo consumo energético.

Os dispositivos foram microfabricados na Fundação Bruno Kessler – FBK, de Trento – Itália.

8.1.1. Designs microfabricados

Foram projetados 12 dispositivos diferentes. Os diferentes designs foram baseados em parâmetros técnicos com a finalidade de otimizar a resposta dos sensores ao gás e ainda estudar efeitos físicos na deposição dos nanotubos. Os dispositivos desenvolvidos foram desenhados em um software CAD, chamado MEMS Pro. A cada design foi atribuído um nome, segundo uma particularidade presente. A FIGURA 8.1 apresenta os microchips desenvolvidos.

8.1.1.1. Dispositivos da série toothed

Na série Toothed (FIGURA 1(a).) foram projetados 4 diferentes dispositivos, todos com dimensões externas de 5 x 5 mm. Estes dispositivos de grande área ativa são caracterizados por uma estrutura dentada alinhada nos ângulos:

Toothed 50 μ m – Este dispositivo possui dentes com dimensões de 50 x 50 μ m distanciados 10 μ m entre um eletrodo e outro nos ângulos dos dentes (FIGURA 8.2).

Toothed 50x5 μm – Estrutura idêntica ao Toothed 50 μm , porém com um gap de 5 μm entre os eletrodos.

Toothed 10x10 μm – Dentes projetados com dimensões de 10 x 10 μm e eletrodos distanciados 10 μm .

Toothed 10x5 μm – Idêntica estrutura do toothed 10 x 10 μm , contudo a distância entre o ângulo de um eletrodo e outro é de 5 μm .

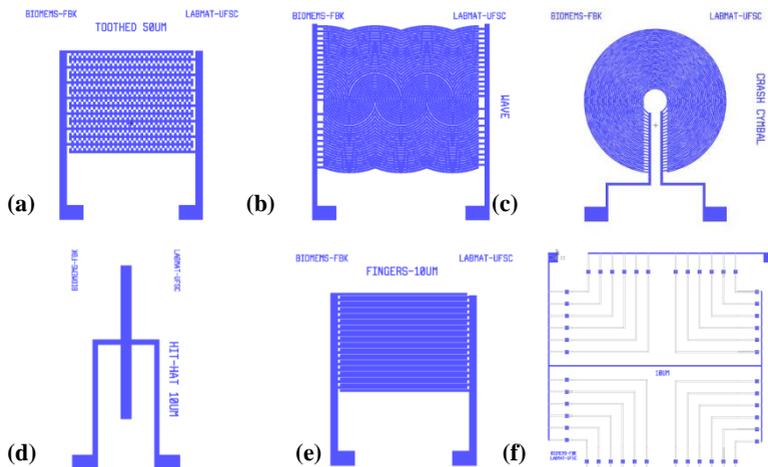


FIGURA 8.1 - Designs dos microchips desenvolvidos para o estudo como sensores de gás (a) Toothed 50 μm – caracterizado por uma estrutura dentada; (b) Wave – particular pelas curvaturas apresentadas; (c) Crash Cymbal – apresenta curvaturas mais homogêneas que o micro-chip wave; (d) Fingers – Modelo mais aplicado e mais simples; (e) 10 μm – Estrutura mais particular com flexibilidade para estudos mais avançados dos nanotubos. (f) Hit-hat – estrutura simples, excelente para aplicações em câmeras de fluxo.

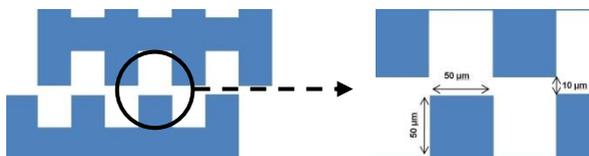


FIGURA 8.2 - Vista detalhada da estrutura dentada (esquerda); dimensões do dispositivo Toothed 50 μm (direita).

8.1.1.2. Dispositivos fingers

Dispositivos com dimensão externa de 5 x 5 mm (FIGURA 8.1(d)).

Fingers 10 μ m – Simples e eficiente estrutura, com dimensão externa de 5 x 5 m. Caracterizado por eletrodos posicionados paralelamente e distanciados 10 μ m entre si (FIGURA 8.3)

Fingers 5 μ m – Estrutura semelhante a do Fingers 10 μ m, porém com 5 μ m de distanciamento entre os eletrodos.

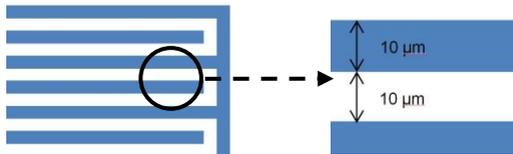


FIGURA 8.3 - Estrutura detalhada dos eletrodos paralelos do dispositivo Fingers 10 μ m (esquerda); parâmetros dimensionais do dispositivo (direita)

8.1.1.3. Microdispositivo wave

Dispositivo único de grande área ativa e de uma estrutura particular onde efeitos de curvatura poderão ser mais eficientemente analisados (FIGURA 8.1(b)). O design do dispositivo possui a particularidade de mudar a curvatura mantendo uma distância de 10 μ m entre os eletrodos (FIGURA 8.4).

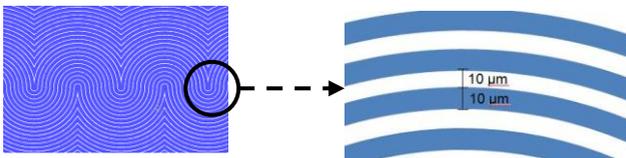


FIGURA 8.4 - À esquerda, estrutura ondulada de diferentes curvaturas; à direita as dimensões do dispositivo.

8.1.1.4. Dispositivos crash cymbal

Crash Cymbal (FIGURA 8.1(c)) é um dispositivo circular que assim como o Wave também fornece importantes informações sobre efeitos de curvatura na deposição além de haver uma razoável área ativa e uma dimensão externa de 5 x 5 mm. Os eletrodos possuem 10 μm de espessura e estão distanciados 10 μm entre si (FIGURA 8.5).

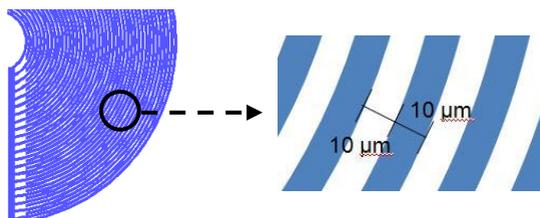


FIGURA 8.5 - Eletrodos circulares com diferentes diâmetros dispostos simetricamente (esquerda); à direita os parâmetros dimensionais

8.1.1.5. Dispositivos hit-hat

São os menores dispositivos testados com dimensão externa de 2,5 x 5 mm, (FIGURA 8.1(f)).

HIT-HAT 10 μm - Estrutura simplificada, onde apenas dois eletrodos de 50 μm , encontram-se dispostos em paralelo e distanciados, 10 μm (FIGURA 8.6).

HIT-HAT 5 μm – estrutura idêntica a HIT-HAT 10 μm , porém com um gap entre os eletrodos de 5 μm .

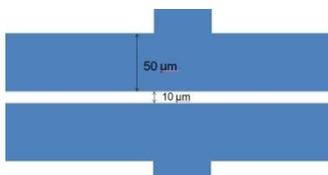


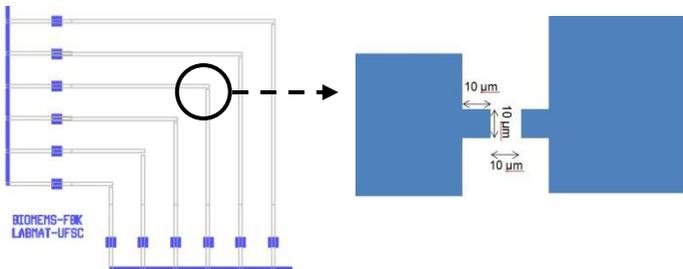
FIGURA 8.6 - Eletrodos paralelos com os parâmetros dimensionais específicos (HIT-HAT 10 μm)

8.1.1.6. Dispositivos 5 μm e 10 μm

Os maiores dispositivos com 10 x 10 mm. Possuem uma estrutura particular de dentes disposto de forma oposta. Nestes micro-chips existe a possibilidade de conectar os dentes de forma paralela ou em série (FIGURA 8.1(e)).

5 μm – Estrutura formada por 4 quadrantes com 6 conjuntos de eletrodos cada. Os eletrodos possuem dentes de 5 x 5 μm dispostos de forma especular e distanciados 5 μm .

10 μm – A mesma estrutura de 5 μm , porém com dentes de 10 x 10 μm , distanciados 10 μm (FIGURA 8.7).



FIGUA 8.7 - Quadrante esquerdo inferior do dispositivo 10 μm (esquerda); detalhes da estrutura onde os nanotubos de carbono serão depositados.

8.1.1.7. Layout da máscara

A máscara utilizada é feita de material polimérico transparente com definição de 10 μm . O layout da máscara pode ser observado na FIGURA 8.8.

Idêntica a uma bolacha de silício de 100 mm, a máscara foi projetada de forma a conter um número maior de dispositivos que aparentemente possuem maior potencial. A TABELA 8.1 apresenta a quantidade de cada dispositivo impresso na máscara.

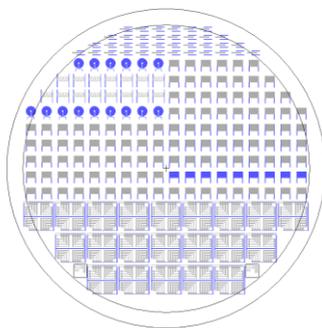


FIGURA 8.8 - Layout da distribuição dos dispositivos sobre uma bolacha de Si.

TABELA 8.1 - Número de dispositivos na máscara

Número de Chips	Nomes
21	Toothed 10x10 μm
24	Toothed 50 μm
8	Toothed 50x5 μm
8	Toothed 10x5 μm
24	Fingers 10 μm
16	Fingers 5 μm
14	Crash Cymbal
13	Wave
16	Hit-Hat 10 μm
7	Hit-Hat 5 μm
14	10 μm
3	5 μm
168	Total de microchips

8.1.2. Etapas da microfabricação

Nesta etapa os dispositivos foram construídos e devidamente disponibilizados para a sua devida aplicação. Na seqüência estará descrito todas as principais etapas utilizadas.

Os dispositivos projetos passaram por dois diferentes processos de microfabricação: resist positivo e resist negativo. Uma representação básica, FIGURA 8.9, mostram as principais etapas que cada processo (resist negativo e positivo) sofreu, assim como detalhes da estrutura de cada dispositivo.

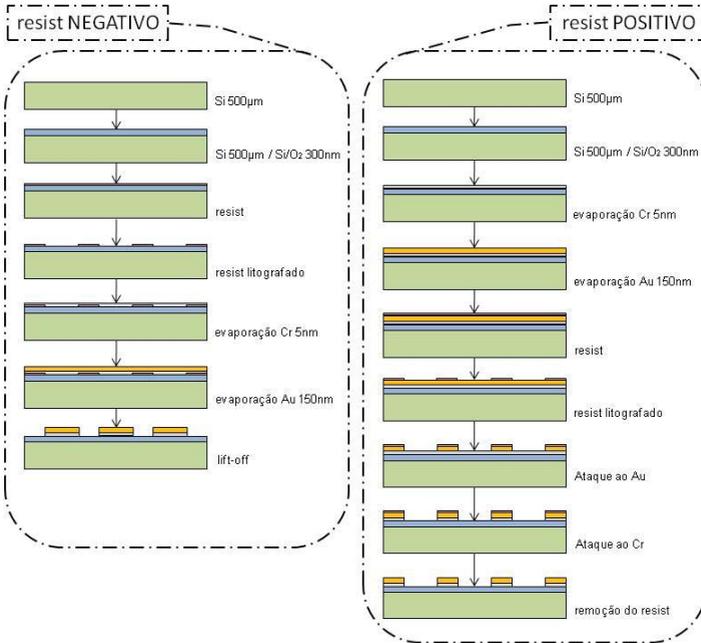


FIGURA 8.9 - Esquemática das etapas de microfabricação.

Os dois processos (resist negativo e positivo) somaram 52 passos realizados dentro da sala limpa.

8.1.2.1. Plano de microfabricação - webfabis

A WebFabIS é um software de execução de projetos utilizado dentro da sala limpa. Neste software todos os passos, até mesmo os mais triviais de simples controle, foram descritos. A WebFabIS leva a receita

detalhada da microfabricação, seguida pelos técnicos responsáveis dentro da sala limpa.

8.1.2.2. Substrato e descontaminação

O substrato escolhido foi bolachas de silício monocristalino, de 500 μm de espessura com um lado polido (FIGURA 8.10). A primeira etapa do processo foi o registro das bolachas. Foram utilizadas 6 bolachas: duas litografadas com resist negativo, duas litografadas com resist positivo e duas para testes. As bolachas de testes acompanham as bolachas litografadas e servem para convalidar cada etapa no processo. O uso de bolachas para convalidar etapas é necessário, pois muitos processos de convalidação podem ser destrutivos, ou então, contaminantes a uma etapa seguinte.



FIGURA 8.10 - Bolacha de Si de 500 μm de espessura e um lado polido.

Após o registro as bolachas passam por uma etapa de limpeza em ácidos fortes (sulfúrico H_2SO_4 , fluorídrico HF e clorídrico HCl) e uma base forte (amoníaco NH_4OH) seguido por um longo enxágüe em água deionizada e secagem por centrifugação. A FIGURA 8.11 mostra a capela química onde é realizado este procedimento. O objetivo desta etapa é remover qualquer tipo de contaminante.



FIGURA 8.11 - Capela química de limpeza e centrífuga de secagem

8.1.2.3. Processo de difusão e controle

Após a limpeza, as bolachas de silício estão devidamente prontas para as etapas de microfabricação e a primeira delas é a difusão.

A difusão é o crescimento térmico de uma camada de óxido de silício (SiO_2). Silício é um material com propriedades semicondutoras com pobre adesão a diversos materiais. No entanto, seu óxido é isolante, estável, inerte e não solúvel, um excelente material para uma camada de sacrifício. O crescimento ocorre em fornos a $900\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de oxigênio (FIGURA 8.12(a)). Após 90 minutos observa-se é através de um interferômetro (Leitz MPV – SP, FIGURA 8.12(b)) uma camada de 300 nm de SiO_2 .

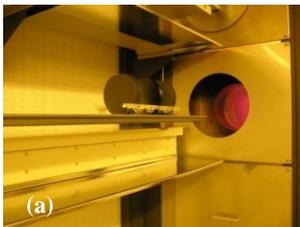


FIGURA 8.12 - (a) forno de crescimento de SiO_2 ; (b) interferômetro, utilizado nas medidas das espessuras do óxido.

8.1.2.4. Ataque por plasma – flash

O flash, como é conhecido, é um ataque rápido, 90 segundos, de um plasma de oxigênio. A função é eliminar qualquer tipo de contaminante presente na superfície da bolacha, evitando assim problemas na adesão ou funcionamento dos dispositivos.

Após esta etapa, os substratos de resist negativo e positivo se separaram. As bolachas destinadas à microfabricação com resist negativo irão para a litografia receber o resist negativo e as positivas irão para a evaporadora e somente após receberá o resist positivo.

8.1.2.5. Processo litográfico com resist negativo

Após o crescimento do SiO_2 e o flash para limpeza superficial os devidos substratos receberam uma camada de resist negativo e foram litografados com a máscara lúcida. A sala de litografia é iluminada com luz amarela para evitar a secagem do resist de forma precoce.

A camada de resist foi aplicada através da técnica spin-on. Após 60 s com a rotação alternando-se entre 500 e 5000 rpm uma camada de aproximadamente 20 μm é fixada homogeneamente sobre o substrato. Em seqüência, a bolacha passa por um forno de secagem rápida por mais 60 s (FIGURA 8.13).

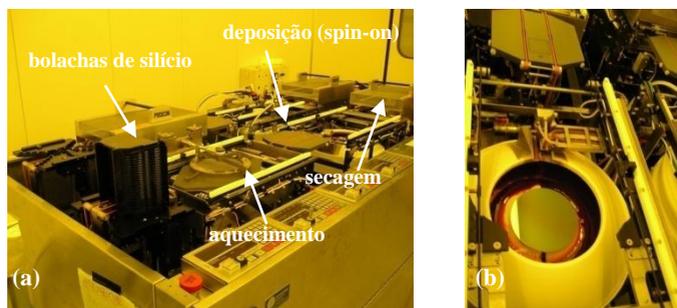


FIGURA 8.13 - Deposição do resist. (a) completo sistema de deposição, sistema automatizado; (b) detalhe da etapa spin-on.

Com a camada de resist pronta, os substratos foram levados para a exposição à radiação UV 300nm, por proximidade ótica. Com a máscara perfeitamente alinhada com as bolachas, durante alguns segundos a radiação UV é exposta (FIGURA 8.14(a)). Em muitos casos basta 3 a 5 segundos de exposição. No caso da máscara polimérica a exposição é maior que a da máscara de quartzo, cerca de 8 s e a máscara de quartzo aplica-se cerca de 5 s. Isso devido à transparência inferior da máscara polimérica em relação às máscaras de quartzo.

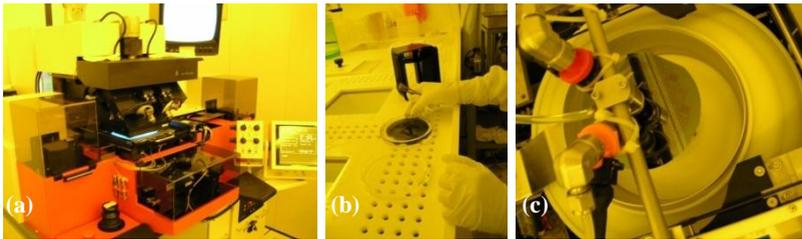


FIGURA 8.14 - Continuação das etapas da litografia. (a) alinhamento e exposição à radiação; (b) revelação e (c) limpeza.

Após a exposição, as bolachas são reveladas manualmente através de um banho de 60 s em solução reveladora, (FIGURA 8.14(b)). Em seguida, executam-se outros 3 banhos em solução reveladora, mas de forma automatizada em spin-on, de forma a garantir a melhor definição (FIGURA 8.14(c)).

Por fim, as bolachas foram inspecionadas e caso sejam aprovadas passaram novamente por um flash (CAPÍTULO 2.1.3.4.) e seguiram para a evaporadora. Caso negativo remove-se todo o resist aplicado e repete-se todo o procedimento.

8.1.2.6. Etapa de metalização via evaporação

Nesta etapa, as 6 bolachas são carregadas na evaporadora (FIGURA 8.15(a)). Duas bolachas destinadas ao processo com resist positivo (ainda a receber a camada de resist), mais duas bolachas já

litografadas com resist negativo e as outras duas bolachas de testes (FIGURA 8.15(b)).

Devido à fraca adesão do ouro (Au) ao Si e ao SiO₂, foram evaporadas duas camadas metálicas. A primeira, 5 nm de cromo (Cr), que serve como camada de adesão entre o Au e o substrato de Si. A segunda, 150 nm de Au. Ambos depositados em uma evaporadora por feixe de elétrons a uma taxa de 1 Å por segundo (FIGURA 8.15(c)).



FIGURA 8.15 - Imagens da evaporadora; (a) sendo carregada; (b) carregada e (c) evaporando.

Através de um sistema de quatro pontas mede-se a resistência quadrática das camadas depositadas nas bolachas de testes. Este sistema mede 21 pontos em locais distintos sobre a superfície de forma a convalidar a homogeneidade da deposição. A resistência média encontrada foi de 3,2 Ω /sq, com um desvio de 1,3%.

Dando seqüência à microfabricação os substratos positivos são enviados para a litografia para receber o resist positivo e os substratos negativos irão para a sala de ataque químico.

8.1.2.7. Processo litográfico com resist positivo

As bolachas positivas, já contendo 300 nm de SiO₂, 5 nm de Cr e 150 nm de Au em 500 μ m de Si recebem nesta etapa a litografia. O procedimento é exatamente idêntico a litografia negativa (CAPÍTULO 8.1.2.5.), mudando apenas o tipo de polímero fotoresistivo e a solução reveladora. Contrário ao resist negativo, o resist positivo possui alta solubilidade em solvente na parte exposta a radiação. Após este ponto nossos substratos estão prontos para as últimas etapas (FIGURA 8.16).

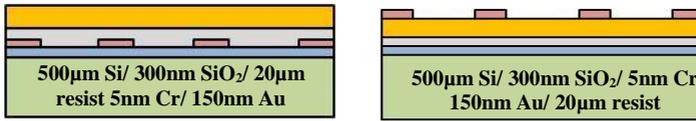


FIGURA 8.16 - (a) resultado das bolachas negativas após a evaporação; (b) bolachas positivas após a litografia.

8.1.2.8. Ataque químico para remoção do resist negativo lift-off

Os substratos negativos passam agora pela remoção do resist que como resultado irá revelar todas as estruturas desejadas.

O lift-off é um ataque químico que dissolve o resist negativo fazendo com que toda a estrutura metálica que esteja sobre o resist seja destacada do substrato. Este processo é simples e ocorre em um banho de ultra-som de acetona por 3 min. Após o lift-off, as bolachas permanecem em enxágüe, em um banho de água deionizada com a resistividade controlada, até que a água deionizada usada tenha resistividade superior a 9 Ω m. A FIGURA 8.17 mostra o resultado das bolachas de silício após o lift-off.

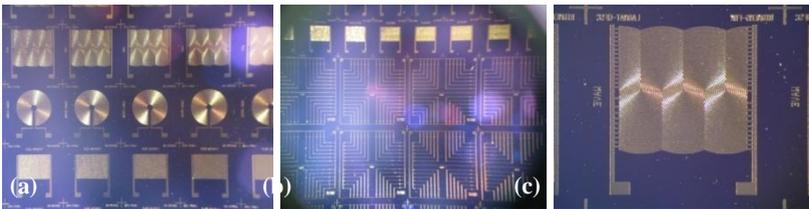


FIGURA 8.17 - Imagens da bolacha após o Lift-off; (a) e (b) dispositivos revelados; e (c) dispositivo WAVE em detalhe.

Controles através de microscópios devem ser realizados para verificar se o lift-off removeu todo o resist, caso contrário, outro banho pode ser realizado, porém sem deixar a bolacha secar senão a remoção se tornará mais difícil.

8.1.2.9. Ataque químico em ouro e cromo

As bolachas positivas, diferentemente, das negativas não são reveladas por Lift-off. Na verdade o processo de remoção deste procedimento é um pouco mais complexo. Foram realizados 3 ataques químicos: O primeiro para a remoção do Au, o segundo para remoção do Cr e o terceiro para remoção do resist positivo remanescente. Ao contrário do resist negativo que serve como camada de sacrifício, o resist positivo é aplicado como camada protetora.

A remoção da camada de Au acontece com uma solução comercial (gold etchant), onde apenas 45 s bastam para uma camada de 150 nm. Após enxágüe e com a bolacha ainda molhada, a segunda remoção acontece com outra solução comercial (Chromium etchant). Na remoção do Cr 15 segundos são suficientes. Após um novo enxágüe outro rápido banho, de 5 segundos, na solução “gold etchant” é realizada por segurança. Em seguida, as bolachas são enxaguadas em água deionizada, assim como o processo das bolachas negativas (CAPÍTULO 8.1.2.5.).

Secas, as bolachas positivas são enviadas para a sala de litografia para a remoção do resist positivo. Na FIGURA 8.18 as bolachas positivas podem ser vistas após as etapas de remoções.

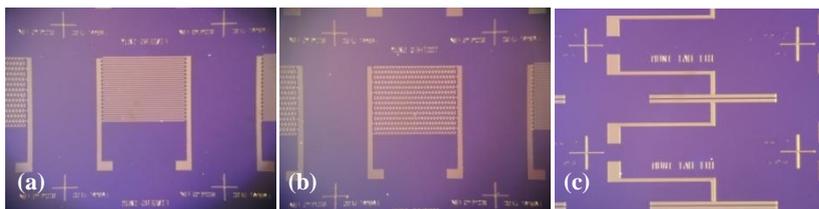


FIGURA 8.18 - Substratos de resist positivo: (a) FINGERS 10 μ m; (b) TOOTHED 50 μ m, e (c) HIT-HAT 10 μ m.

8.1.2.10. Processo térmico - annealing

Para finalizar as etapas de microfabricação dentro da sala limpa, os substratos negativos e positivos passam novamente por um ataque flash (CAPÍTULO 8.1.2.4) e por um annealing de 30 min a 190°C em

forno com atmosfera de nitrogênio. O objetivo é eliminar partículas e contaminantes remanescentes dos ataques químicos e ainda relaxar as tensões de metalização após a evaporação.

8.1.2.11. Controle de qualidade

Com o fim dos processos de microfabricação as bolachas passaram por rigoroso controle para verificar e convalidar o resultado final.

Como já citado a máscara polimérica possui uma limitação de 10 μm , portanto muitas estruturas de 5 μm de definição foram afetadas. Devido às simples estruturas foram realizados testes para convalidar a qualidade dessas máscaras já que se tratava da primeira comprada pela FBK. As estruturas com definição de 5 μm foram todas (tanto para resist negativo quanto para positivo) rejeitadas (veja na FIGURAS 8.19). Este problema foi detectado após a litografia, onde foi possível identificar as falhas estruturais.

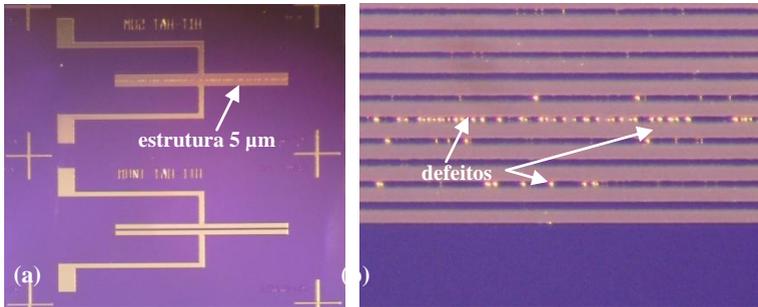


FIGURA 8.19 - Defeitos causados pela falta de definição da máscara. (a) uma comparação entre uma estrutura de 5 μm e outra de 10 μm no dispositivo HIT-HAT; e (b) defeitos no dispositivo FINGERS 5 μm .

Outro sério problema ocorreu com as bolachas de resist positivo. Na WebFabIS (CAPÍTULO 8.1.2.1.) foi requerido o uso de titânio (Ti) como material de adesão, não Cr. Porém durante o ataque químico de remoção foi verificado que a solução de ataque ao Ti (Ti etchant) não fazia efeito algum. O processo foi repetido por diversas

vezes. Uma amostra da bolacha de teste foi enviada ao centro de análises da FBK, onde uma análise *AUGER* revelou não tratar-se de Ti e sim de Cr. Testes posteriores com “*Cr etchant*” confirmaram a presença de uma camada de adesão de Cr. Este erro ocorreu durante a deposição realizada por um técnico responsável. A repetida tentativa de remoção do Ti com o *Ti etchant*, provocou danos nos circuitos de Au diminuindo drasticamente, em alguns casos desaparecendo, a espessura dos eletrodos (FIGURA 8.20). A FIGURA 8.21 mostra uma comparação entre estruturas semelhantes de resist negativo e positivo, onde pode-se verificar a perda de definição. Portanto, somente os dispositivos com resist negativo foram utilizados.



FIGURA 8.20 - Estruturas defeituosas devido ao erro humano na deposição.

(a) e (b) mostram o *TOOTHED 10x5 μm* onde os eletrodos praticamente desapareceram; e (c) mostra as escritas do dispositivo *10 μm* toda falhada.

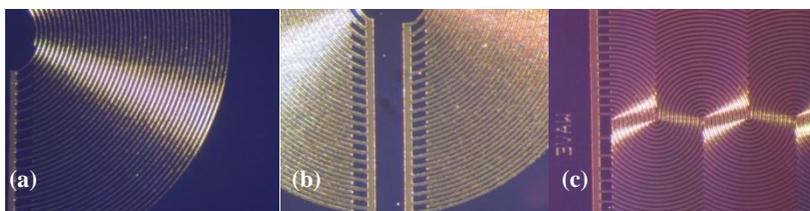


FIGURA 8.21 - Duas comparações entre estruturas finais nos processos positivo (esquerda) e negativo (direita). Onde é claro perceber que a definição dos dispositivos a esquerda é melhor. (a) e (b) dispositivos *CRASH CYMBAL*; e (c) *WAVE*.

Após o controle de qualidade, onde foi possível verificar alguns problemas, as bolachas de silício estão prontas (FIGURA 8.22(a e b))

para o corte e o acondicionamento - packing. Quatro bolachas (FIGURA 8.22(c)) foram para as etapas seguintes, duas positivas e duas negativas. As bolachas de testes foram utilizadas como eletrodos no acondicionamento dos dispositivos.

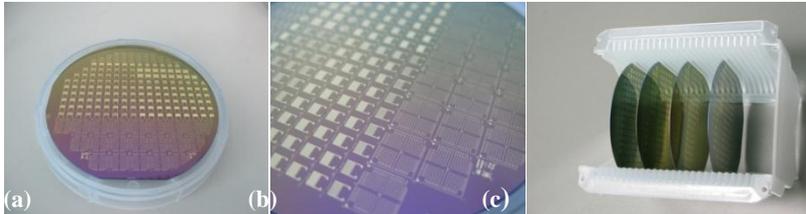


FIGURA 8.22 - Etapas de microfabricação completadas. (a) bolacha finalizada; (b) detalhes do substrato; e (c) as quatro bolachas de silício pós sala limpa.

8.1.2.12. Corte das bolachas de silício

Com o fim das etapas de microfabricação realizadas dentro da sala limpa, as bolachas de Si passam para as etapas finais.

O corte é a etapa onde a bolacha de Si com os dispositivos microfabricados, são devidamente cortados e individualizados para a aplicação. A máquina de corte utiliza (FIGURA 8.23(a)) uma lâmina de alta rotação e baixa velocidade de avanço, sob uma corrente d'água, para realizar o corte. Após o corte, os dispositivos são separados por design e colocados a disposição da aplicação (FIGURA 8.23(b, c e d)).

8.1.2.13. Acondicionamento dos dispositivos packing e bonding

Após o corte os dispositivos são encontrados da forma avulsa, podendo ser aplicados da melhor forma. Nesta etapa, foi desenvolvida uma plataforma para os dispositivos. Nesta plataforma os dispositivos foram acoplados e estão prontos para a aplicação, evitando assim danos e facilitando o manuseio. A representação da FIGURA 8.24 mostra uma representação do *packing* final.

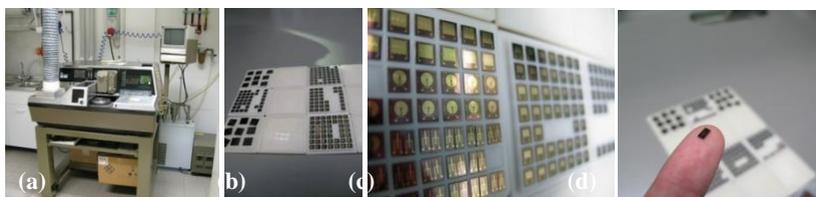


FIGURA 8.23. Dispositivos prontos e cortados. (a) máquina de corte; (b) chips cortados e separados; (c) detalhe dos chips individualizados; e (d) imagem alusiva da dimensão dos dispositivos.

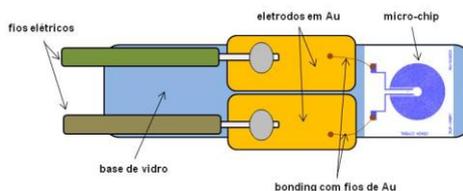


FIGURA 8.24 - Uma representação da embalagem dos chips.

Cada chip foi acoplado a uma base de vidro, de 20 x 5 mm, juntamente com eletrodos de Au, de 7 x 3 mm, provenientes das bolachas de testes (FIGURA 8.25).

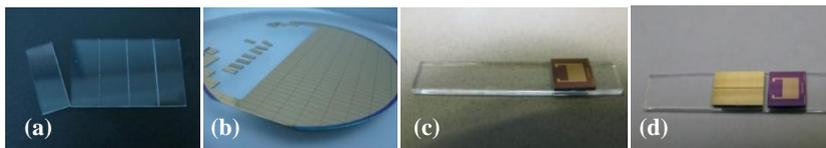


FIGURA 8.25 - (a) base de vidro utilizada para o arranjo dos chips; (b) eletrodos em Au para conectar (bonding) os chips; (c) chips acoplados nas bases de vidro; e (d) eletrodos de Au e Chips acoplados na base.

Com os “packages” prontos a próxima etapa é o bonding (ligação). O bonding é a soldagem de fios de Au, de 25 μm de diâmetro, entre o chip e os eletrodos de Au (FIGURA 8.26).

Para finalizar, fios elétricos comuns para eletrônica, são soldados com estanho aos eletrodos de Au. Estes fios são portados para o meio externo onde serão manuseados (FIGURA 8.27(a)).

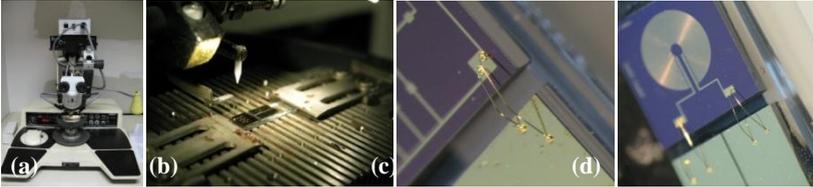


FIGURA 8.26 - (a) Instrumentação para o bonding; (b) detalhe da agulha com o fio de Au e o chip pronto para ser soldado; e (c e d) resultados do bonding.

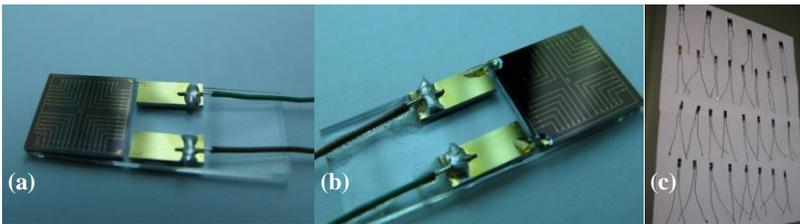


FIGURA 8.27 - (a) dispositivo com os fios elétricos soldados; (b) pontos de cola epóxi sobre as soldagens e entre eletrodo e chip; e (c) dispositivos finalizados prontos para receber os nanotubos.

Sobre as soldas colocamos gotas de cola epóxi para evitar esforços mecânicos na região e evitar a formação de campo elétrico fora da área ativa do chip (FIGURA 8.27(b)).

Ao final, os dispositivos estão finalizados e, após uma limpeza de superfície, prontos para a deposição dos nanotubos de carbono (FIGURA 8.27(c)).

8.2. RESULTADOS DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

8.2.1. Nanotubos de carbono

No desenvolvimento dos sensores foram utilizados dois diferentes tipos de nanotubos de carbono. Nanotubos de carbono de parede simples – SWCNTs sintetizados por ablação a laser e nanotubos de múltipla parede – MWCNTs adquiridos através da companhia Texana *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc* e sintetizados via CVD.

8.2.1.1. Síntese de SWCNTs por ablação a laser

Nanotubos de carbono de parede simples foram sintetizados por ablação a laser no laboratório de materiais – LabMAT, da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Neste processo um laser Nd:YAG (cristal de ítrio e alumínio dopado com neodímio - $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) operando a 450 mJ e com um pulso de 200 μs , atinge um alvo de grafite através de uma janela, com 1% de Níquel e Cobalto, dentro de uma câmara a 1300 K sob um fluxo contínuo de 160 sccm de Argônio. Apesar de verificar-se a formação de nanotubos dentro de todo o forno, uma maior concentração é depositada sobre um substrato de cobre posicionado 15 cm distante do alvo, resfriado à corrente d'água e fora da zona de aquecimento. Após 15 minutos de ablação, o laser e o aquecimento do forno são desligados. Após o resfriamento do forno, processa-se a coleta do material sintetizado.

8.2.2. Caracterização dos MWCNTs

A empresa americana, *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.*, descreve os MWCNTs adquiridos como nanotubos de 95% de pureza, diâmetro externo de < 8 nm, interno de 2 – 5 nm, comprimento de 10 – 30 μm e com uma área superficial de, aproximadamente, 500 m^2/g .

8.2.3. Resultado da caracterização dos SWCNTs

Os SWCNTs foram caracterizados por três técnicas: RAMAN, TEM e XPS.

8.2.3.1. Resultados da espectroscopia RAMAN

Os espectros RAMAN revelam informações sobre a tipologia dos nanotubos, o diâmetro, comportamento elétrico e vetores quirais. Para isso foi utilizado um RAMAN de laser verde (514 nm) da *RENISHAW INVIA CONFOCAL*. A FIGURA 8.28 mostra o espectro do material sintetizado por ablação a laser.

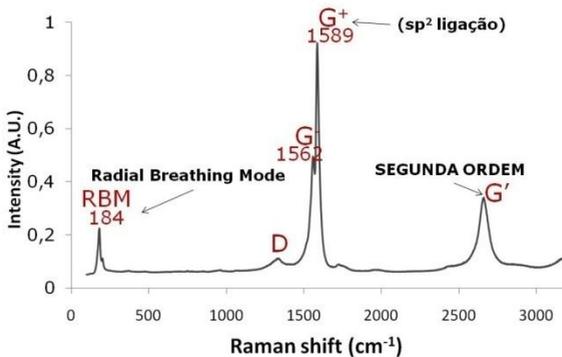


FIGURA 8-28 - Espectro RAMAN do material sintetizado por ablação a laser.

A relação/posição entre o pico G e pico D revelam tratar-se de nanotubos de carbono (DRESSSELHAUS et. al., [46]).

O pico RBM (Radial Breathing Mode), $\omega_{\text{RBM}} = 184 \text{ cm}^{-1}$, proveniente de uma vibração angular da estrutura causada pela excitação do laser RAMAN, imediatamente revela que os nanotubos presentes são de parede simples. Isso porque MWCNTs não apresentam o pico RBM.

Os diâmetros dos nanotubos podem ser obtidos através da posição do pico RBM [31]:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B$$

eq. 8.1

Essa relação vale para nanotubos com diâmetros $d_t = 1,5 \pm 0,2$ em aglomerado

(*bundle*). A determinação precisa dos coeficientes A e B são determinantes na correta definição do diâmetro dos SWNTs; esses parâmetros são calculados experimentalmente, valendo $A=217,8 \text{ cm}^{-1}$ e $B=15,7 \text{ cm}^{-1}$ [67].

Uma síntese pode formar nanotubos com diâmetros diversos, porém a alta definição pico RBM mostra que no material analisado tem um diâmetro bem definido. O diâmetro encontrado através da equação (8.1) é de cerca de 1,3 nm.

A posição do pico G, composta por duas componentes: o pico G^- ($\approx 1570 \text{ cm}^{-1}$) e o pico G^+ ($\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$), ainda revela o comportamento elétrico dos nanotubos.. A posição do pico em G^- é sensível à propriedade elétrica do nanotubo, de caráter metálico ou semicondutor [68]. Isso revela que os SWCNTs sintetizados são semicondutores, como mostra a FIGURA 8.29, uma correlação entre a posição da banda G e o inverso do diâmetro dos nanotubos.

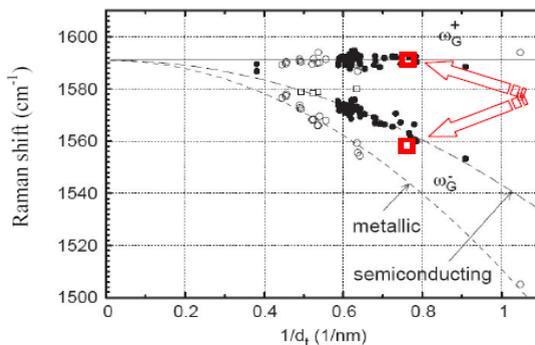


FIGURA 8.29 - A posição da banda G- determina o comportamento elétrico dos nanotubos [68]

A determinação de que os nanotubos de carbono sintetizados são semicondutores (FIGURA 8.29) permite a restrição das possibilidades na definição da quiralidade do tubo, feita a partir da indicação dos índices (n,m) do vetor quiral através do *diagrama de Kataura* (FIGURA 8.30).

Cada ramo no diagrama de Kataura é formado por famílias de SWNTs de diferentes quiralidades, que têm, porém, diâmetro próximo e alta afinidade nas propriedades eletrônicas. Essas famílias apresentam a quantidade ℓ [69]:

$$(2n + m) = \text{constante} \quad \text{eq. 8.2}$$

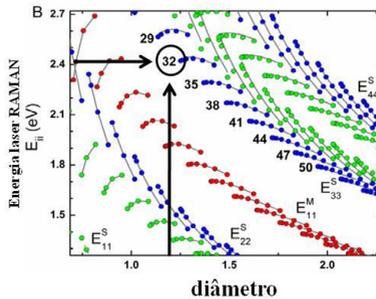


FIGURA 8.30. Diagrama de Kataura

a constante, 32, é encontrada.

O diâmetro depende dos índices quirais, segunda a expressão:

$$d_t = \frac{a_0 \cdot (n^2 + nm + m^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi} \quad \text{eq. 8.3}$$

onde $a_0 = 2,461 \text{ \AA}$ é a constante de rede no plano grafitico.

Através da correlação das equações 8.1, 8.2 e 8.3, encontram-se dois possíveis índices quirais (14,4) e (13,6). Isso ocorre porque o diâmetro encontrado não é preciso e qualquer pequena oscilação no diâmetro já altera os índices quirais. Com os índices (14,4) na eq. 8.3

encontramos um diâmetro de 1,28 nm e para os índices (13,6) o diâmetro encontrado é de 1,32 nm. Com a ajuda de um software de modelação de nanotubos é possível obter uma visualização gráfica da estrutura e do vetor quiral dos nanotubos, como mostra a FIGURA 8.31.

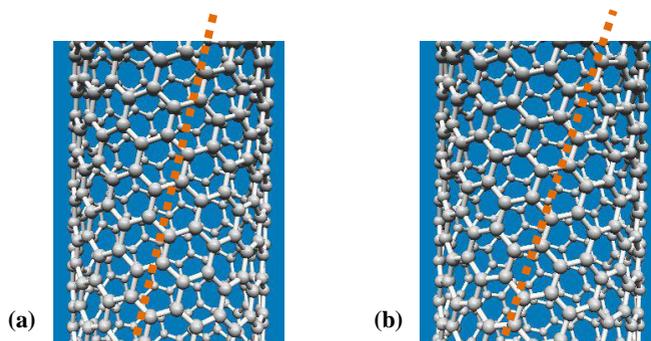


FIGURA 8.31 - Representações gráficas dos nanotubos sintetizados por ablação a laser. (a) nanotubos de carbono com índices quirais (14,4); e (b) com índices quirais (13,6).

8.2.3.2. Espectroscopia fotoeletrônica por raios-x – XPS

Além da confirmação da presença de material nanoestruturado na forma de tubos a análise XPS fornece um resultado sobre a concentração atômica de cada estrutura, ou seja, o rendimento da síntese de nanotubos.

As amostras foram submetidas à análise XPS em um instrumento *Scienta ESCA 200*, equipado com um analisador hemisférico e uma fonte de raios-X monocromatizada (ânodo em alumínio com faixa principal de emissão $K\alpha$ a 1486,6 eV). A câmara de análise é mantida constantemente em condições de ultra vácuo a 5×10^{-9} mbar.

O espectro obtido através desta técnica é apresentado pela FIGURA 8.32. A composição química da superfície analisada, em percentual atômica relativa é de 89,04% de carbono, 8,43% de oxigênio e 2,53% de silício (substrato).

O detalhe da composição química obtida da deconvolução da curva C1s (FIGURA 8.32(b)) e a interpretação das diversas

componentes podem ser vistas na TABELA 8.2. A interpretação das componentes está na TABELA 8.3.

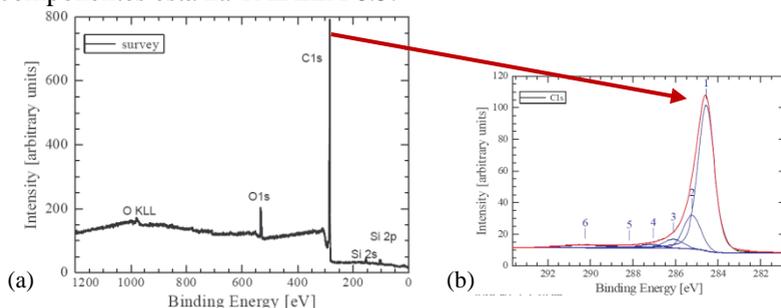


FIGURA 8.32 - (a) Espectro XPS obtido da amostra de material sintetizado por ablação a laser; e (b) deconvolução da curva C 1s

TABELA 8.2 - Composições químicas obtidas da deconvolução da curva C 1s.

Line di core	Area	BE(eV)	Height	Fwhm	RSF	Conc. %at.
C1s001	1964,70	284,57	92,07	0,90	0,296	65.00 %
C1s002	437,69	285,22	21,38	0,96	0,296	14.48 %
C1s003	126,79	286,10	5,62	1,06	0,296	4.19 %
C1s004	59,24	287,04	0,09	1,06	0,296	1.96 %
C1s005	19,25	288,17	0,48	1,95	0,296	0.66 %
C1s006	87,78	290,25	1,54	2,65	0,296	2.90 %

Por fim, tratando os dados, retirando concentrações do substrato e contaminantes referentes à preparação da amostra, encontramos uma concentração atômica de 72% de material gráfico com hibridização sp^2 e energia de ligação (BE) de 284,57 eV.

Segundo a bibliografia a componente #1 do carbono C1s (TABELA 8.2) é aquela relativa à estrutura dos nanotubos [6]. As outras componentes de ligação, seja com hidrogênio ou com oxigênio, derivam da contaminação. A componente #1 do oxigênio O1s (FIGURA 8.32(a)) (curva de deconvolução e tabelas não apresentadas nesta tese), é proveniente de uma ligação com algum metal, provavelmente Co ou Ni (catalisadores utilizados na síntese).

TABELA 8.3 - Interpretação das componentes encontradas e apresentadas na TABELA 1.

C1s001	↔	$C-C \rightarrow$ hibridização sp^2	
C1s002	↔	$C^*-H / C-C \rightarrow$ hibridização sp^3	
C1s003		ligações $C-O / C=O / O-C=O$	
C1s004			↔
C1s005			
C1s006	↔	Vibrações referentes as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na C1s	

8.2.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão – TEM

A microscopia eletrônica de transmissão – TEM, foi utilizada para a obtenção de imagens dos nanotubos sintetizados. Para isso foi utilizado um TEM da *JEOL 2100* (200 keV com resolução de 2 Å). Com esta técnica é ainda possível determinar o diâmetro dos nanotubos. A FIGURA 8.33 mostra alguma das imagens obtidas

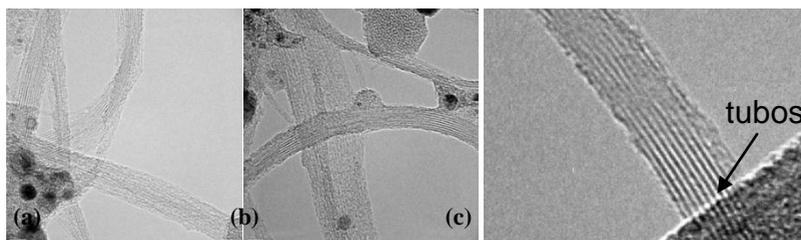


FIGURA 8.33 - Imagens TEM. (a) e (b) nanotubos dispostos como fitas um ao lado do outro; e (c) imagem aproximada digitalmente dos SWCNTs obtidos por ablação a laser.

As imagens mostram os SWCNTs dispersos sobre o substrato em aglomerados paralelos. É possível identificar atrás das imagens os tubos de parede simples.

8.3. PROCEDIMENTOS E RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO NOS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Nesta etapa do projeto nanotubos de carbono são integrados e devidamente caracterizados nos dispositivos eletrônicos.

A integração foi realizada via dieletroforese. Nesta técnica, os nanotubos são dispersos em uma solução e depositados sob a ação de um campo elétrico alternado gerado pelo micro-chips diretamente na região onde deve ser depositado.

8.3.1. Dispersão de nanotubos de carbono

Os SWCNTs e MWCNTs foram dispersos em dimetilformamida – DMF, em diferentes concentrações. As soluções utilizadas estão na TABELA 8.4

TABELA 8.4 - Soluções utilizadas nas deposições dos nanotubos de carbono

TIPOLOGIA	QUANTIDADE (mg)	SOLVENTE	QUANT. SOL. (ml)	CONC. FINAL (mg/ml)
<i>SWCNTs</i>	0,8	<i>DMF</i>	8	0,1
<i>MWCNTs</i>	3,8	<i>DMF</i>	8	0,475

Através de uma balança de precisão ($\approx 0,001$ mg) os nanotubos foram pesados e dispersados por um banho ultra-sônico em 8 ml de DMF, por 150 min.

8.3.2. Setup de deposição

Os nanotubos foram depositados através da técnica de dieletroforese. Processo descrito na seqüência.

8.3.2.1. Limpeza da superfície dos dispositivos

Os microchips, antes da conexão com o sistema eletrônico de deposição, passam por uma limpeza de superfície com:

- Detergente (banho manual com esponja);
- Álcool Isopropílico em ultra-som (5 minutos);
- Água deionizada em ultra-som (5 minutos);
- Secagem em nitrogênio.

8.3.2.2. Sistema e parâmetros elétricos de deposição

A deposição acontece individualmente, com os dispositivos conectados a um gerador de tensão e onda *TEKTRONIX AFG 3102* (FIGURA 8.34(a)). Para a deposição, os parâmetros impostados foram:

- 100 kHz de frequência;
- 10 V_{pp} (pico a pico [- 5 V a 5 V]);
- Onda senoidal;
- Duração 8 minutos.

Foram utilizados os mesmos parâmetros encontrados na bibliografia [48], [53], [54], [55] e [56]. O tempo foi determinado segundo resultados de medida de resistência do chip durante o processo de deposição. Verificou-se que após 6 min de deposição acontece uma estabilização na resistência elétrica entre os eletrodos, confirmando a saturação da corrente no meio.

8.3.2.3. Procedimento de deposição dos nanotubos de carbono

Os nanotubos são depositados dentro de um frasco de 0,6 ml (FIGURA 8.34(b)). Uma alíquota de 0,4 ml é coletada do frasco principal (onde os nanotubos foram dispersos) e transferida para o frasco de deposição.

Com a solução pronta os dispositivos são conectados ao sistema elétrico de deposição e submergidos na dispersão de nanotubos (FIGURA 8.34(c)).

Com todos os parâmetros de acordo, a deposição é iniciada. Após 8 min, o sistema elétrico é desligado, os micro-chips são retirados do frasco e imersos em água deionizada para a remoção do solvente. Em seguida, são colocados em uma área arejada para secagem natural.

Todo o procedimento acontece dentro de uma capela química aspirada e com o operador devidamente protegido, devido à alta toxicidade do solvente DMF (FIGURA 8.34(d)).

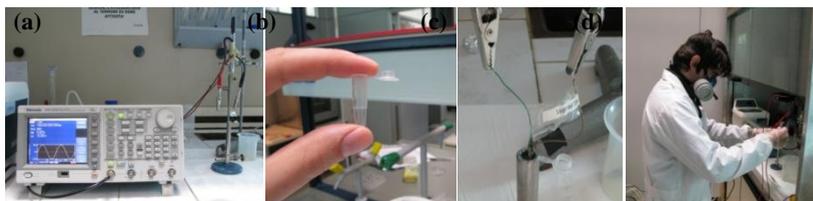


FIGURA 8.34 - Sistema e procedimento de deposição. (a) sistema elétrico de deposição; (b) frasco de deposição; (c) Micro-chips conectados ao sistema elétrico e imersos na dispersão de NTC durante a deposição; e (d) procedimento de segurança durante a deposição.

8.3.2.4. Tratamento térmico

Após a secagem alguns dispositivos passam por um tratamento térmico, para remoção de algumas impurezas e contaminantes. O tratamento ocorre por 3 horas a 150°C com fluxo de ar forçado.

8.3.3. Controle dos nanotubos de carbono depositados

A deposição é controlada e convalidada através de medidas de resistência elétrica antes e depois da deposição, e por imagens da deposição.

8.3.3.1. Medidas de resistência elétrica

Os resultados de resistência elétrica estão apresentados na TABELA 8.5. Eles mostram que o tratamento térmico diminui

consideravelmente a resistência nos dispositivos com SWCNTs depositados. Nos dispositivos com MWCNTs, a mudança quase não é observada. Este fenômeno pode ser melhor evidenciado nos gráficos da FIGURA 8.35. Inicialmente todos os dispositivos possuem uma resistência elétrica infinita. Observa-se nos gráficos que os passos 1, 2 e 3 são referentes à resistência medida na solução, após a deposição e após o tratamento térmico, respectivamente.

TABELA 8.5 - Os valores das resistências antes, depois e com tratamento térmico para MWCNTs e SWCNTs.

CHIPs	R_{os} solução (Ω)		R_f final (Ω)		R_{ta} térmico (Ω)	
	MW	SW	MW	SW	MW	SW
<i>5um</i>	4000	2000	45,7	52,6	45,3	50,5
<i>10um</i>	4000	2000	45,5	49,8	45,9	47,2
<i>cymbal</i>	5000	2500	22,7	27	22,3	22,8
<i>hithat</i>	6000	2000	17,7	45,5	18	30,6
<i>toothed 50</i>	2000	4000	10,7	16,7	10,7	11,9
<i>toothed 10x5</i>	1000	2000	10,4	9,4	10,2	8,9
<i>toothed 10x10</i>	3000	4000	9,8	22,3	10	10,8
<i>toothed 50x5</i>	1300	6000	8,8	13,3	8,7	10,6
<i>wave</i>	1000	600	8,4	17,2	8,2	13,1
<i>fingers</i>	3000	1200	7,6	11,4	7,5	8,2

Os dispositivos também foram submetidos a testes elétricos, $I \times V$ (corrente (mA) x tensão (V)), com a tensão variando entre -3 V a 3 V. Os resultados mostram o comportamento elétrico de cada dispositivo eletrônico. No gráfico da FIGURA 8.36 observa-se um comportamento típico de um condutor: SWCNTs e MWCNTs apresentaram comportamento semelhante com alta corrente elétrica nos dispositivos com maior área ativa.

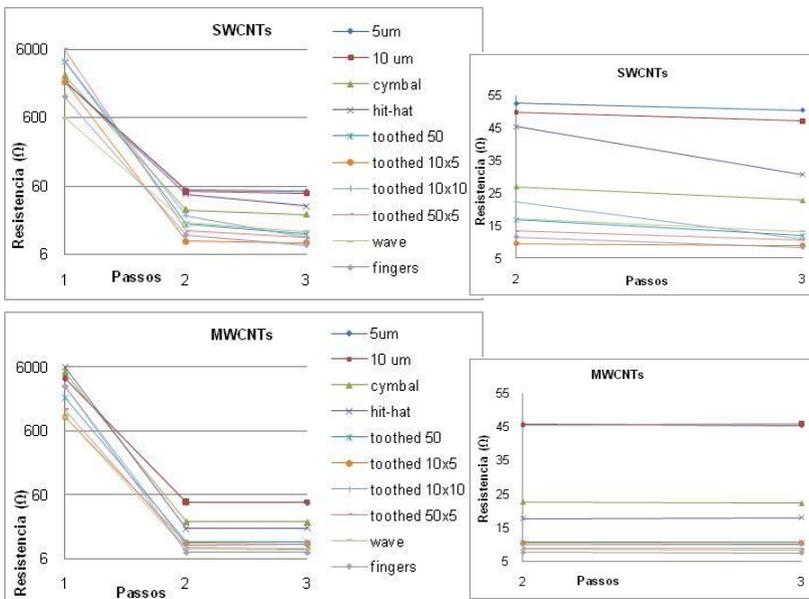


FIGURA 8.35 - Gráficos das resistências elétricas. Os passos 1,2 e 3 são respectivamente R_{os} , R_f e R_{fa} .

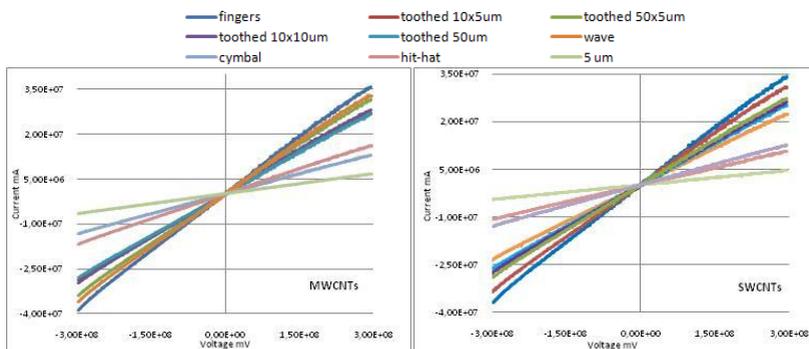


FIGURA 8.36 - Curva I x V dos dispositivos elétricos.

8.3.3.2. Imagens dos dispositivos com nanotubos de carbono depositados

Imagens em microscópio ótico foram obtidas somente para os dispositivos com MWCNTs depositado. Dispositivos com SWCNTs não possuem um bom contraste e suas imagens foram capturadas por Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM.

A FIGURA 8.37 mostra imagens de dispositivos com nanotubos de múltipla parede depositados, prontos para aplicação.

Na FIGURA 8.37(a) o dispositivo Fingers apresenta MWCNTs depositados de forma homogênea em toda área ativa. A FIGURA 8.37(b) mostra, mais detalhadamente, a como os nanotubos alinham-se entre os eletrodos através de aglomerados de nanotubos. O dispositivo Toothed (FIGURA 8.37(c) e (d)) evidencia a dependência do campo elétrico na deposição. Observa-se que o fator curvatura intensifica o campo elétrico formado pela corrente AC prevalecendo às deposições nos ângulos. No dispositivo HIT-HAT e $5\mu\text{m}$ apresentam uma relação da densidade de corrente com a quantidade de nanotubo depositado.

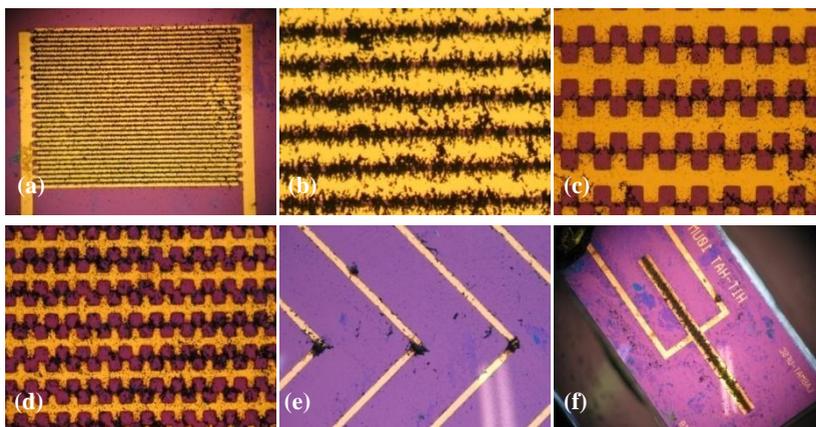


FIGURA 8.37 - Imagens de MWCNTs depositados em dispositivos fingers (a) e (b), toothed $50\mu\text{m}$ (c), toothed $50\times 5\mu\text{m}$ (d), $10\mu\text{m}$ (e) e (f).hit-hat $10\mu\text{m}$

As imagens da FIGURA 8.38 foram realizadas por SEM de SWCNTs depositados no dispositivo Fingers. Nota-se que a deposição de SWCNTs é menor sem a formação de grandes aglomerados. Além disso, a deposição apresenta uma deposição diferente dos MWCNTs. O depositado apresenta-se como uma rede de nanotubos na forma de um tecido ligando um eletrodo ao outro.

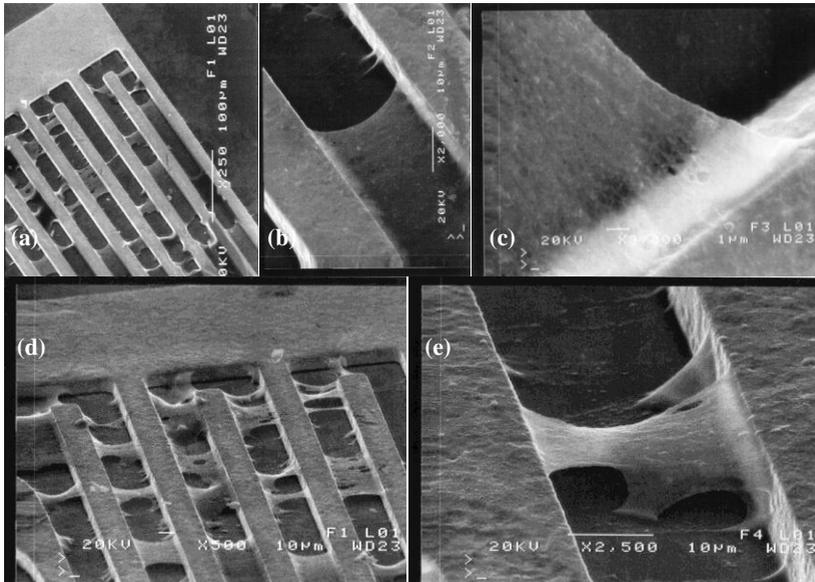


FIGURA 8.38 - Imagens SEM de SWCNTs depositados em dispositivo fingers 10µm.

8.3.3.3. Simulação dos parâmetros de deposição – ANSYS

ANSYS é um dos softwares comerciais mais usados na engenharia para resolução de problemas que envolvem o método de elementos finitos.

Foram realizadas simulações para descrever e verificar o efeito do campo elétrico na dispersão de nanotubos. A FIGURA 8.39(a) apresenta simulações do comportamento do potencial elétrico na dispersão (dimetilformamida e nanotubos de carbono). A FIGURA

8.39(b) e (c) são simulações do campo elétrico na região dos eletrodos e 50 μm acima, respectivamente. É possível evidenciar que o campo elétrico está concentrado em uma pequena área e é mais intenso nos ângulos.

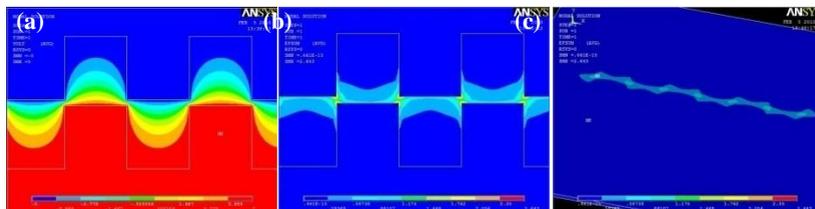


FIGURA 8.39 - Simulações ANSYS. (a) comportamento do potencial elétrico na dispersão; (b) Campo elétrico simulado na dispersão em contato com os eletrodos; e (c) o comportamento do campo elétrico na dispersão 50 μm acima dos eletrodos.

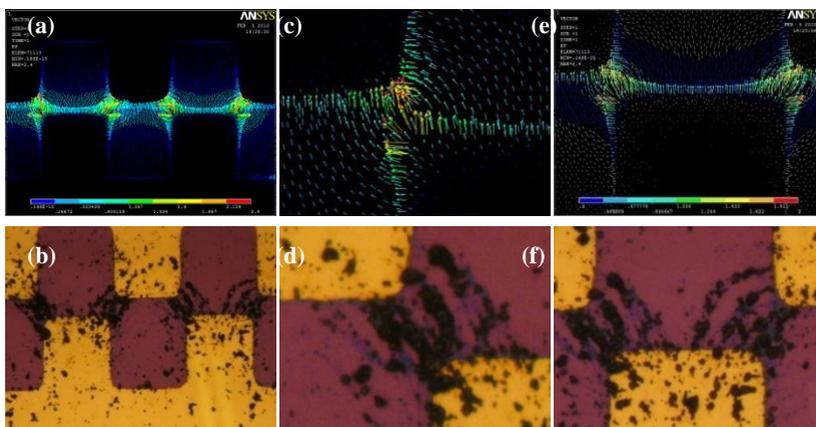


FIGURA 8.40 - Um confronto entre simulação e resultados obtidos. (a) e (b) vetores de campo e MWCNTs depositados em um dispositivo toothed 50 μm ; (c) e (d) vista detalhada; (e) e (f) boa aproximação entre o simulado e o real.

Uma comparação entre os vetores do campo elétrico e imagens óticas de MWCNTs depositados, no dispositivo Toothed 50 μ m, é apresentado pela FIGURA 8.40. Nota-se uma alta similaridade entre o simulado e o depositado. Este resultado confirma a possibilidade de controlar a deposição de nanotubos de carbono, fornecendo assim melhores designs e melhores parâmetros de deposição. Trata-se de excelente indicativo de otimização para futuros trabalhos.

8.4. PROCEDIMENTOS E RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO COM VAPORES DE ETANOL

As integrações dos nanotubos de carbono nos dispositivos eletrônicos de Si transformaram estes dispositivos sensíveis a diversos gases. Para que estes dispositivos se tornem sensores é necessário uma precisa caracterização, para que a resposta elétrica obtida pelo dispositivo, quando em contato com um determinado gás, seja quantificada e qualificada.

Os dispositivos que foram submetidos à integração de nanotubos forma analisados quanto à resposta elétrica obtida diante uma solução alcoólica. Caracterizações avançadas foram realizadas pelos dispositivos de melhor desempenho e funcionamento.

O sensor foi construído com o intuito de medir a concentração alcoólica da solução líquida através de seus vapores. Por isso o sistema deve ser muito bem controlado e o sistema líquido/vapor estar em equilíbrio.

O melhor dispositivo e o funcionamento ideal serão, ao longo da caracterização, apresentados

8.4.1. Sistema utilizado nas medidas

O sistema projetado para caracterizar os dispositivos conta com um software LABVIEW, especialmente desenvolvido, que controla e registra todas as oscilações elétricas no dispositivo (FIGURA 8.41(a)). As imposições elétricas e respostas obtidas são obtidas através de um multímetro Keithley 2410 (FIGURA 8.41(b)).

Os sensores foram caracterizados através de medidas obtidas da variação da resistência elétrica, imposta por uma corrente constante, 1 mA a 10 mA, dependendo do dispositivo.

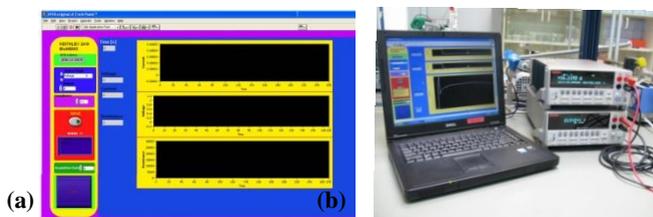


FIGURA 8.41. Sistema de controle. (a) Interface LabVIEW do sistema de controle elétrico de caracterização; (b) computador conectado ao multímetro realizando uma medida.

As medidas foram realizadas introduzindo os dispositivos, conectados ao sistema de controle, dentro de um recipiente de 100 ml com 30 ml de solução alcoólica a uma temperatura controlada de 26°C (FIGURA 8.42). É muito importante que o sistema vapor-líquido esteja em equilíbrio. Para isso o sistema é sempre mantido fechado com temperatura constante e por um longo tempo.

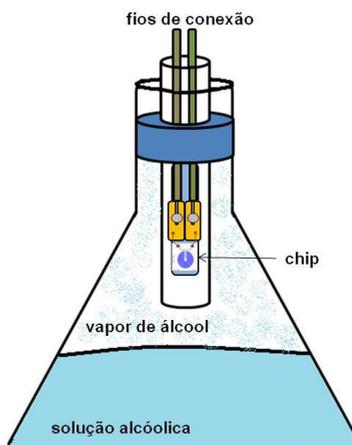


FIGURA 8.42 - Sistema de medida de vapores de álcool em equilíbrio com a fase vapor.

8.4.2. Resposta dos sensores a vapores de etanol

Nesta etapa, foram realizadas medidas de resposta com todos os dispositivos. O objetivo é convalidar o melhor design. Para isso, foram analisadas as respostas dos dispositivos quando em contato, por apenas 5 s, com uma solução alcoólica, de 95% em volume, a 26°C. A resposta é definida como:

$$R_e = \left[\left(\frac{R_f - R_o}{R_0} \right) \times 100 \right] \quad \text{eq.8.4}$$

onde R_f e R_o são as resistências finais e iniciais, respectivamente.

A R_e final é uma média de três repetições, apresentados na TABELA 8.6. A FIGURA 8.43(a e b) mostra um exemplo de três repetições obtidas através dos dispositivos Toothed 50µm e HIT-HAT, respectivamente.

Além do tempo de medida, também foi calculado o tempo de decaimento (purga) para estes dispositivos. A purga acontece à atmosfera ambiente.

É importante lembrar que todos os dispositivos deste teste passaram pelo tratamento térmico (CAPÍTULO 8.3.2.4.) após a deposição dos nanotubos. Mais adiante este tema será mais discutido.

A partir dos resultados (TABELA 8.6.) 4 dispositivos foram selecionados: fingers 10µm, toothed 50µm, toothed 50x5µm e hit-hat 10µm.

Os dispositivos toothed 50µm, toothed 50x5µm e hit-hat 10µm obtiveram os melhores desempenhos. Apesar da surpresa, a baixa resposta obtida pelo fingers 10µm já que este dispositivo possui uma das maiores áreas ativa, o dispositivo será selecionado devido ao potencial visto pelo doutorando. O dispositivo Fingers foi projetado com a maior área ativa e com apresentou-se como a melhor plataforma para integração de nanotubos (FIGURA 8.37) e melhor desempenho nos testes de I x V (FIGURA 8.36).

Confrontando resultados preliminares (não publicados) com os resultados oficiais obtidos e apresentados na Tabela 8.6, observou-se que as respostas, dos resultados oficiais, foram muito inferiores. Este fenômeno pode ser explicado por uma diferença básica entre os processos. Os resultados oficiais passaram por etapa a mais quando foram reproduzidos, o tratamento térmico. Portanto, evidencias

mostraram que o tratamento térmico estava afetando a sensibilidade dos nanotubos.

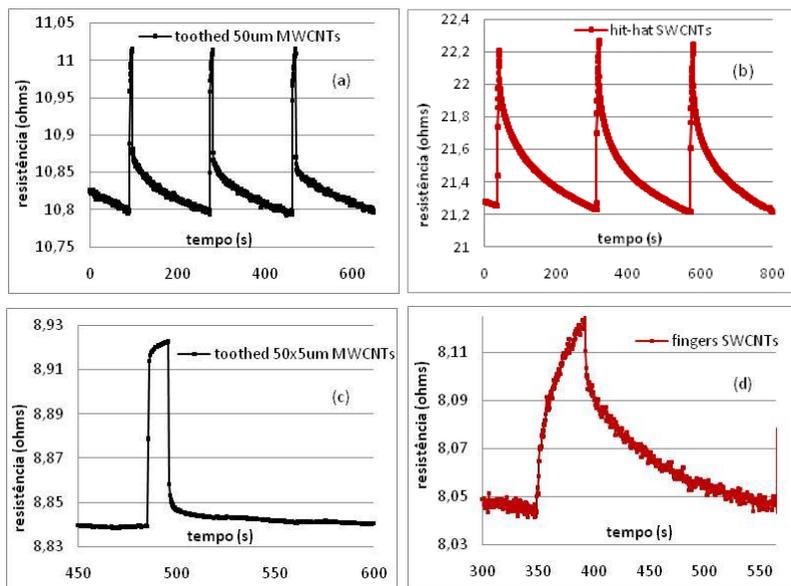


FIGURA 8.43 - (a) Resposta obtida com o dispositivo toothed 50µm de MWCNTs quando em contato com os vapores de álcool e (b) resposta do dispositivo hit-hat 10µm com SWCNTs; (c) e (d) mostra a diferença do formato dos picos de um dispositivo com MWCNTs e SWCNTs.

Outra importante informação retirada da TABELA 8.6, é sobre a tipologia dos nanotubos. Nota-se que de forma geral, salvo um dispositivo (toothed 50µm), os dispositivos com SWCNTs apresentam uma maior resposta. Isso é esperado já que SWCNTs possuem maior área e propriedades eletrônicas mais refinadas. Porém o tempo de purga também é maior. Esse efeito também é esperado, pois os SWCNTs possuem uma superfície específica maior e mais ativa.

TABELA 8.6 - Resultados dos testes de Resposta para cada dispositivo. Em destaque estão os dispositivos selecionados para as caracterizações avançadas.

<i>microchips</i>	solução alcoólica (%V)	corrente de medida (mA)	resposta em 5s $\{[(Rf-Ro)/Ro].100\}$		purga (seg)	
			SW	MW	SW	MW _m
5µm	95	10	0,29	0,51	80	80
toothed 50x5µm	95	1	1,83	0,95	80	40
toothed 10x5µm	95	1	0,72	0,86	100	100
toothed 50µm	95	1	1,03	1,94	160	100
toothed 10x10µm	95	1	1,39	0,43	100	50
fingers 10µm	<u>95</u>	<u>1</u>	<u>0,54</u>	<u>0,42</u>	<u>200</u>	<u>50</u>
hit-hat 10µm	95	1	4,90	3,53	250	100
cymbal	95	15	0,13	0,55	>300	60
wave	95	10	0,98	0,26	>300	50

8.4.3. Caracterizações avançadas dos sensores selecionados

Após os testes iniciais de resposta, quatro dispositivos foram selecionados (Toothed 50µm, Toothed 50x5µm, Fingers 10µm e HIT-HAT). Para cada design foram feitos novos seis dispositivos. Três com MWCNTs e três SWCNTs, em um total de 24 dispositivos.

As etapas de fabricação e deposição são idênticas aos dispositivos fabricados e caracterizados anteriormente com apenas uma ressalva. Eles não passaram pelo tratamento térmico.

Os dispositivos selecionados além da caracterização de Resposta passaram também por análises de Saturação, Reprodutibilidade, Sensibilidade e Seletividade preliminar.

8.4.3.1. Resposta avançada dos sensores

A nova análise das respostas nos dispositivos selecionados foi realizada da mesma forma, para que um confronto entre dispositivos (com e sem tratamento térmico) fosse realizado. O confronto entre os resultados pode ser visto na TABELA 8.7.

TABELA 8.7 - Resultados obtidos com e sem tratamento térmico.

microchips	solução alcoólica (%V)	corrente de medida (mA)	resposta em 5s {{{(Rf-Ro)/Ro}.100}}		resposta em 5s {{{(Rf-Ro)/Ro}.100}}		DIFERENÇA (x maior)	
			SW	MW	SW	MW	SW	MW
toothed 50x5	95	1	1,83	0,95	6,06	29,13	3,3	30,7
toothed 50	95	1	1,03	1,94	14,59	24,98	14,1	12,9
fingers	95	1	0,55	0,43	9,83	10,68	18,1	25,2
hit-hat	95	1	4,91	3,54	4,21	9,16	0,9	2,6
							COM ANNEALING	SEM ANNEALING

Os resultados mostram que o tratamento térmico provoca uma grande diminuição na sensibilidade dos sensores, podendo chegar a 30 vezes.

Segundo VALENTINI et. al. [17], o tratamento térmico com atmosfera de oxigênio pode induzir mudanças na morfologia dos nanotubos. Em termos estruturais e eletrônicos essas modificações podem transformar os nanotubos em algo similar à grafite com características metálicas ou semicondutoras. Suas análises RAMAN demonstraram que a oxidação térmica provoca uma mudança no comportamento do nanotubo, passando de semicondutor para metálico. E análises XPS excluíram a existência de ligações entre oxigênio e os nanotubos, o que exclui a possibilidade do comportamento metálico ser devido ao adsorvimento de O₂. Portanto, a partir dos resultados experimentais e teóricos encontrados na bibliografia o tratamento térmico será excluído das etapas de fabricação.

Ainda, os resultados demonstram que os dispositivos, sem tratamento térmico, com MWCNTs possuem uma resposta mais veloz em um curto tempo (5 s).

8.4.3.2. Medidas de saturação dos sensores

Utilizando os mesmos parâmetros elétricos para todos os dispositivos, a saturação foi obtida através de uma solução alcoólica de 95%, em volume, com os sensores operando a uma corrente constante de 1 mA. O tempo de saturação depende de cada dispositivo.

Os resultados obtidos na saturação estão apresentados nos gráficos da FIGURA 8.44. A TABELA 8.8 mostra informações detalhadas da saturação como a resposta dos dispositivos em diferentes

tempos. Essa informação é muito importante para a determinação do funcionamento do sensor.

TABELA 8.8- Dados obtidos através da saturação de cada dispositivo.

microchips	Resposta {{{(Rf-Ro)/Ro}.100} 10 seg		Resposta {{{(Rf-Ro)/Ro}.100} 60 seg		Resposta {{{(Rf-Ro)/Ro}.100} 300 seg		Resposta {{{(Rf-Ro)/Ro}.100} saturação		tempo saturação (min)	
	SW	MW	SW	MW	SW	MW	SW	MW	SW	MW
toothed 50x5	9,11	31,95	16,82	36,73	22,35	33,62	55,41	48,21	116	103
toothed 50	18,99	26,80	34,43	30,92	56,63	38,15	82,83	64,97	52	49
fingers	13,17	11,94	27,35	15,16	47,80	19,17	92,93	27,24	74	72
hit-hat	5,51	9,77	11,62	10,66	19,96	9,75	44,80	10,35	101	27

Os resultados obtidos na saturação (FIGURA 8.44 e TABELA 8.8) trazem importantes informações dos sensores. Uma análise dos resultados demonstra que os dispositivos com SWCNTs apresentam maior resposta, assim como os dispositivos de maior área. Os tempos para alcançar a saturação foram semelhantes para dispositivos com SWCNTs e MWCNTs. Porém um importante parâmetro foi observado. Os dispositivos com MWCNTs apresentaram uma maior resposta nos segundos iniciais, fator importante em um dispositivo com aplicabilidade industrial. Na saturação o tempo de purga foi elevado para todos os dispositivos passando dos 100 min. Acredita-se que o alto tempo de exposição permite que os vapores de etanos penetrem em canais de aglomerados e dentro dos nanotubos dificultando assim a desorção.

Com os resultados obtidos e sob as condições de operação impostas (design, parâmetros elétricos, e sistema de medida) e a proposta do desenvolvimento de um sensor com aplicabilidade industrial, a caracterização avança apenas dois dispositivos: Toothed 50 μ m e Toothed 50x5 μ m. Apesar da maior sensibilidade dos dispositivos com SWCNTs os MWCNTs apresentaram melhor resposta em um curto tempo e desorção mais rápida. Portanto para as ultimas etapas de caracterização foram utilizados MWCNTs.

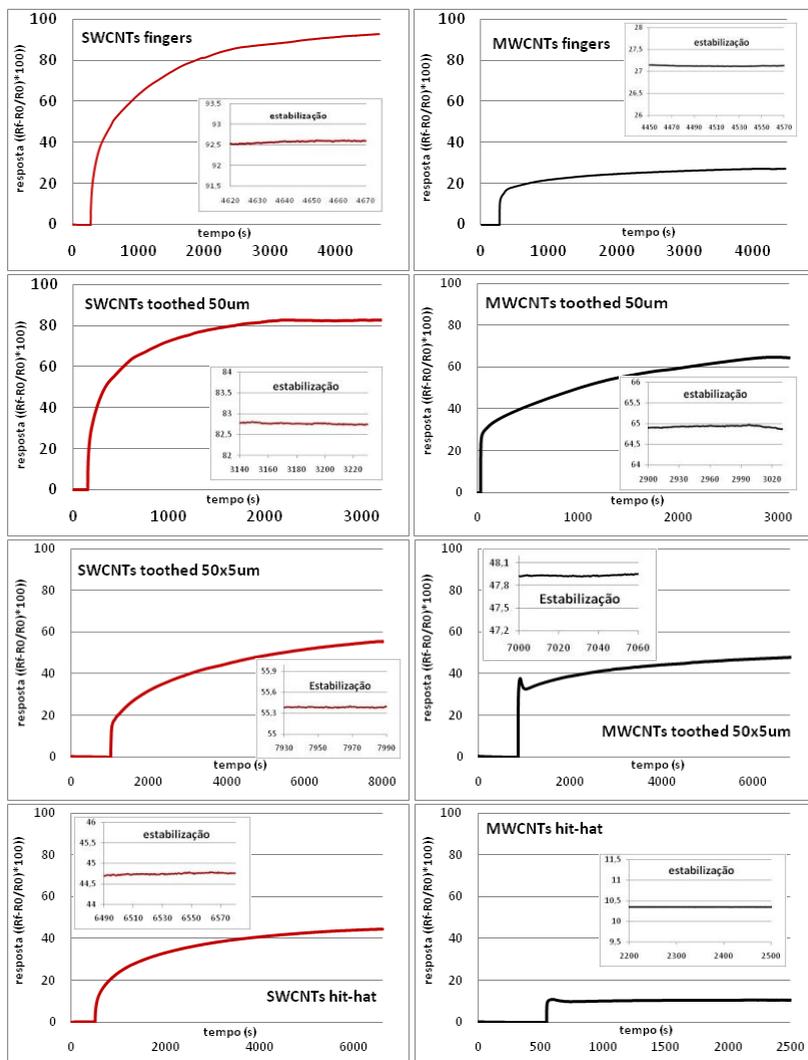


FIGURA 8.44 - Gráficos obtidos nos testes de saturação. Ao canto de cada gráfico é apresentada a estabilização, ou a saturação, de cada sensor.

8.4.3.3. Método de funcionamento e reprodutibilidade dos dispositivos selecionados

Uma importante condição no funcionamento de um sensor é a reprodutibilidade. Um sensor somente possui aplicabilidade se os relatórios gerados pelas medidas forem confiáveis e reprodutíveis.

Os dois dispositivos selecionados para as caracterizações finais apresentaram uma boa reprodutibilidade sob as condições de funcionamento impostas.

Para a obtenção de sensores com aplicabilidade industrial o tempo entre uma medida e outra deve ser viável. Medidas experimentais em laboratório levaram a boas respostas com o dispositivo funcionando em 10 s de exposição (sensor – vapores de álcool) 30 s de purga.

Quando o dispositivo trabalha neste regime de forma constante os resultados obtidos são estáveis e altamente reprodutíveis. Caso este equilíbrio seja perturbado, por exemplo, mudando o tempo de exposição ou purga, um novo equilíbrio pode ser alcançado. Aplicando este método perdemos um pouco da sensibilidade, já que com a purga o dispositivo não torna ao “zero absoluto”, e como vimos às taxas de adsorvimento mudam ao longo da curva. A FIGURA 8.45 apresenta o gráfico de saturação do dispositivo Toothed 50 μ m (Resposta vs Tempo) onde é possível observar o ponto aproximado de operação do dispositivo.

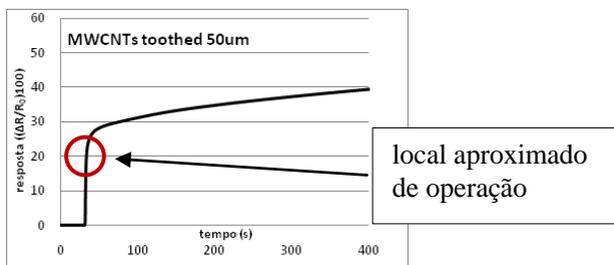


FIGURA 8.45 – Gráfico de saturação do dispositivo Toothed 50 μ m. O círculo vermelho mostra a região onde à exposição de 10s e purga de 30s encontra-se em equilíbrio.

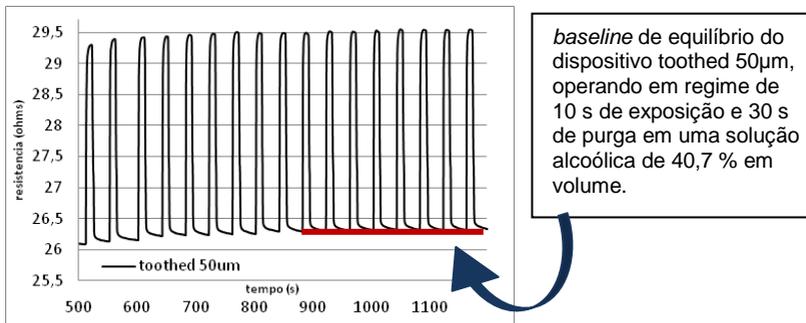


FIGURA 8.46 - Dispositivo toothed 50 μ m chegando e operando em seu regime de equilíbrio.

8.4.3.4. Sensibilidade

A sensibilidade dos dispositivos foi alcançada através de repetidas medidas com diversas concentrações alcoólicas, partindo de água deionizada até solução 95% em volume.

Nesta etapa são aplicados os cálculos do equilíbrio de fase líquido-vapor (Apêndice A) de um sistema água-vapor, discutidos no CAPÍTULO 7. Esses cálculos permitem que a solução alcoólica utilizada seja convertida em frações presentes na fase vapor. Desta forma, sabe-se diretamente o que os sensores estão medindo (FIGURA 8.47).

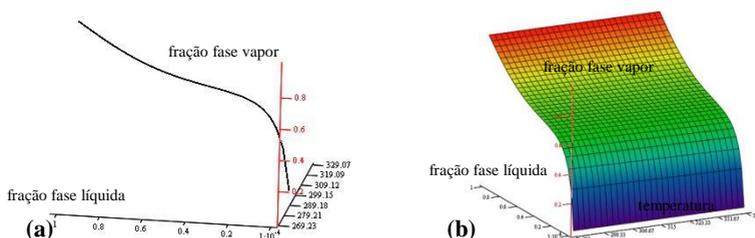


FIGURA 8.47. Simulação em MATHCAD 14 do comportamento do vapor de etanol no sistema água-etanol: (a) à temperatura fixa de 26°C; e (b) comportamento do vapor em função da solução e temperatura

A FIGURA 8.47(a) mostra o comportamento dos vapores de etanol, na mistura, a 26°C. O comportamento do gráfico (FIGURA 8.47(b)) mostra o comportamento da fração etanos na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida a temperaturas diversas.

8.4.3.5. Resultados obtidos com o do dispositivo - toothed 50µm

Os resultados do equilíbrio nas fases líquido-vapor do sistema água-etanol podem ser visto na TABELA 8.9, assim como as respostas obtidas pelo dispositivo e o desvio (σ).

TABELA 8.9 - Concentrações utilizadas pelo dispositivo toothed 50µm, em equilíbrio nas fases líquido-vapor de um sistema água-etanol.

solução 30 ml		Conc. Líq. EtOH (%V)	EtOH		PPM (partes por milhão)	resposta {{{(Rf-Ro)/Ro}.100}}	σ
EtOH	H ₂ O		conc. líq. (mols)	conc.vap. (mols)			
28,5	1,5	0,95	0,855	0,875	8,75E+05	17,79	0,19
25,5	4,5	0,85	0,637	0,73	7,30E+05	17,63	0,10
22,8	7,2	0,76	0,495	0,669	6,69E+05	16,93	0,02
19,8	10,2	0,66	0,375	0,632	6,32E+05	16,45	0,05
16,53	13,47	0,551	0,275	0,6	6,00E+05	14,47	0,17
9,06	20,94	0,302	0,118	0,493	4,93E+05	8,79	0,09
7,47	22,53	0,249	0,093	0,453	4,53E+05	7,53	0,08
4,5	25,5	0,15	0,052	0,347	3,47E+05	5,07	0,07
2,4	27,6	0,08	0,026	0,226	2,26E+05	3,26	0,03
0	30	0	0,000	0	0,00	1,18	0,03

Os valores correspondentes a resposta foram obtidos através de uma média de 5 valores, assim como σ . Os gráficos, da FIGURA 8.48, mostram as respostas de todas as concentrações alcoólicas utilizadas para a construção da sensibilidade. Ao total foram utilizadas 10 diferentes soluções, com 0%, 8%, 15%, 24,9%, 30,2%, 55,1%, 66%, 76%, 85% e 95%, em volume de etanol.

A FIGURA 8.49 mostra a curva da sensibilidade construída em função da concentração volumétrica de etanol (%). Com o propósito de melhor descrever a dispersão dos pontos, uma linha de tendência foi adicionada.

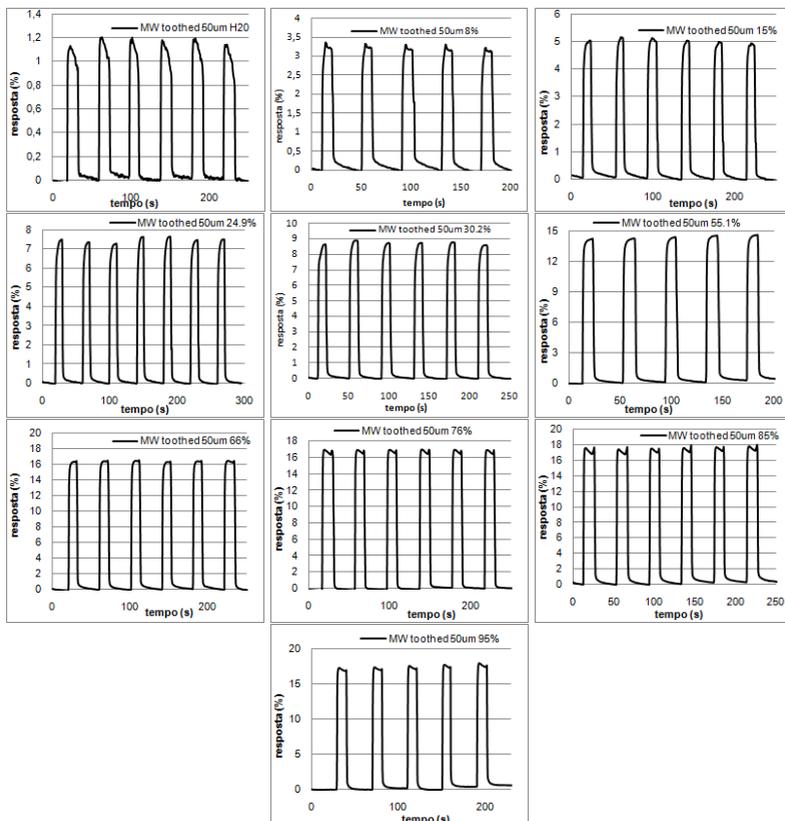


FIGURA 8.48 - Respostas obtidas através do toothed 50µm operando em diferentes teores alcoólicos.

Apesar da grande afinidade entre pontos e a linha de tendência, nota-se que o gráfico possui dois comportamentos: o primeiro, para baixas concentrações alcoólicas, um comportamento linear e o segundo, para concentrações acima de 66%, um comportamento mais dispersivo. A zona do comportamento linear possui maior sensibilidade. A FIGURA 8.50 apresenta com maiores detalhes este comportamento.

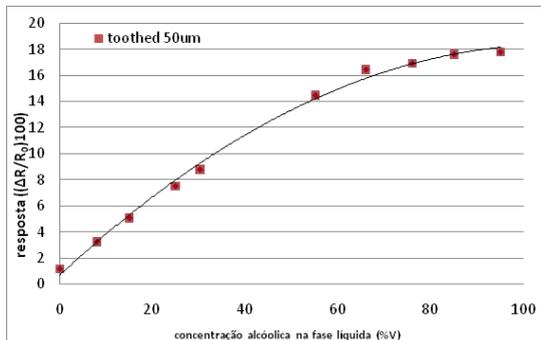


FIGURA 8.49 - Curva de sensibilidade correlacionada com a concentração alcoólica da solução líquida.

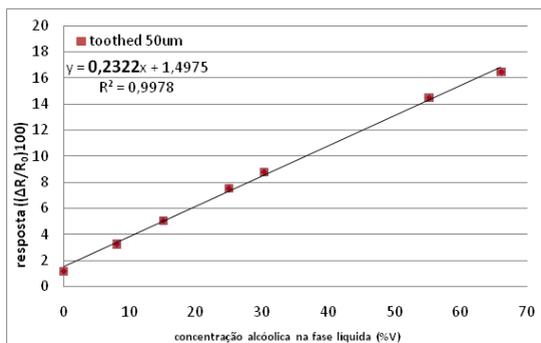


FIGURA 8.50 - Curva de sensibilidade na região retilínea da FIGURA 8.49 (entre 0%v e 66%V).

Porém estes comportamentos não são observados nos gráficos de sensibilidade em função da concentração molar de etanol na fase vapor (FIGURA 8.51). Este gráfico relaciona diretamente a resposta dada pelo sensor com a quantidade de moléculas de etanol presentes na fase vapor, que por sua vez, está correlacionado com a solução na fase líquida.

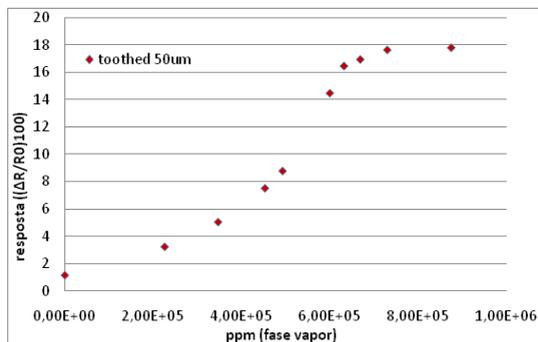


FIGURA 8.51 - Curva de sensibilidade em função da concentração molecular de etanol na fase vapor.

Nesta nova condição, ao invés de uma região de comportamento linear, nota-se um comportamento de tendência exponencial para a mesma região (abaixo 66% de etanol em solução). A FIGURA 8.52 apresenta com maior ênfase a zona de tendência linear.

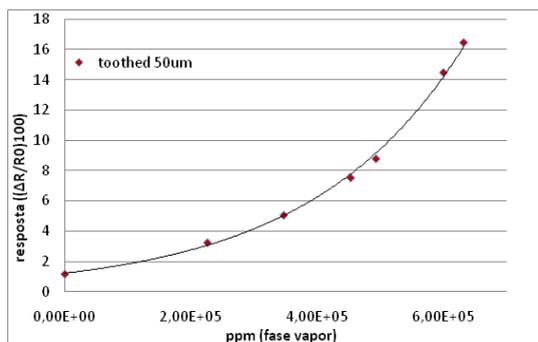


FIGURA 8.52 - Comportamento exponencial da curva na região abaixo da concentração volumétrica de 66% de etanol na solução.

8.4.3.6. Resultados obtidos com o do dispositivo toothed 50x5 μ m

A TABELA 8.10 apresenta os valores das respostas e do desvio (σ) além dos resultados da concentração de etanol na fase vapor, obtidos com o dispositivo toothed 50x5 μ m.

TABELA 8.10 - Concentrações utilizadas pelo toothed 50x5 μ m

Solução 30 ml		Conc. Liq. EtOH (%V)	EtOH		PPM (partes por milhão)	resposta	σ
EtOH	H ₂ O		conc. liq. (mols)	conc.vap. (mols)			
28,5	1,5	0,95	0,855	0,875	8,75E+05	8,42	0,05
19,8	10,2	0,66	0,375	0,632	6,32E+05	7,60	0,04
17,91	12,09	0,597	0,314	0,613	6,13E+05	7,11	0,03
16,53	13,47	0,551	0,275	0,6	6,00E+05	6,73	0,08
8,31	21,69	0,277	0,106	0,475	4,75E+05	3,86	0,04
3,12	26,88	0,104	0,035	0,276	2,76E+05	1,90	0,01
1,5	28,5	0,05	0,016	0,157	1,57E+05	1,41	0,01
0	30	0	0,000	0	0,00	0,81	0,01

Os gráficos da FIGURA 8.53 mostram o comportamento do sensor toothed 50x5 μ m quando em contato com diferentes concentrações de vapores. Cada gráfico representa uma concentração alcoólica. Assim como para o toothed 50 μ m, a resposta final foi obtida através de uma média entre 5 picos de resposta. Estes pontos são importantes na construção da sensibilidade do dispositivo. Ao total foram utilizadas 8 concentrações alcoólicas: 0%, 5%, 10,4%, 27,7%, 55,1%, 59,7%, 66% e 95%.

A partir dos gráficos de resposta (FIGURA 8.53) as curvas de sensibilidade do dispositivo foram construídas. A FIGURA 8.54 apresenta a sensibilidade em função da concentração alcoólica, em volume, das soluções líquidas (água-etanol) utilizadas. De forma a descrever a dispersão dos pontos, uma linha de tendência foi adicionada.

O mesmo comportamento visto também em toothed 50 μ m é observado em toothed 50x5 μ m. Para concentrações alcoólicas inferiores a 66%, em volume, o dispositivo apresenta um comportamento linear. Esse efeito desaparece em altas concentrações. A FIGURA 8.55 mostra mais detalhadamente este comportamento.

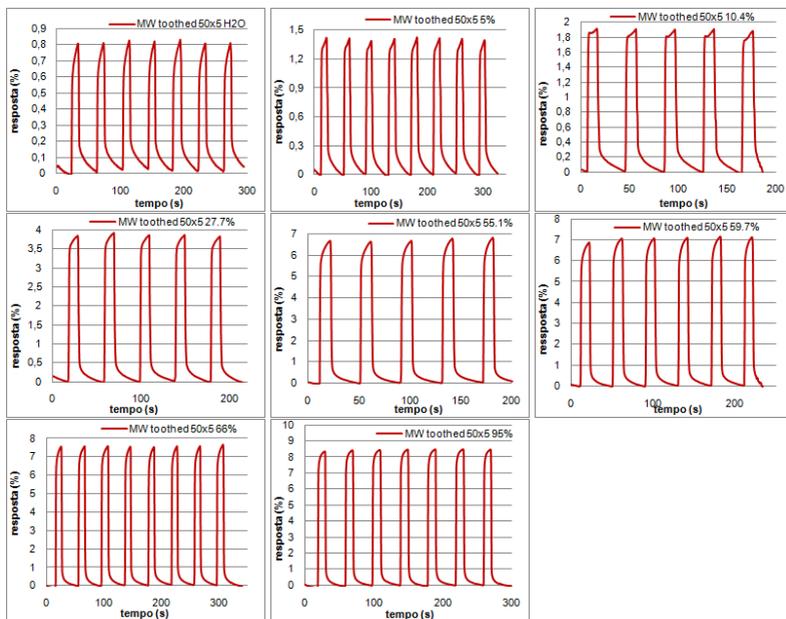


FIGURA 8.53 - Os gráficos mostram as resposta $((\Delta R/R_0) \cdot 100)$ de toothed 50x5 μm em diferentes concentrações.

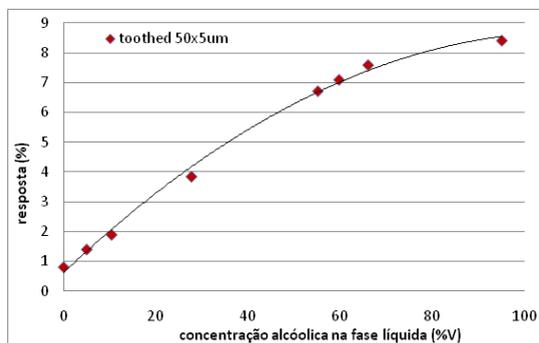


FIGURA 8.54 - Curva de sensibilidade em função da concentração alcoólica das soluções utilizadas.

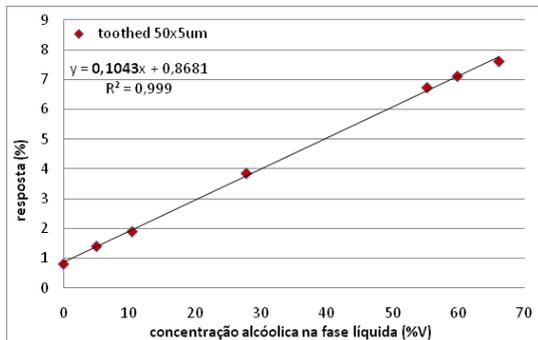


FIGURA 8.55 - Detalhes da dispersão de pontos na zona retilínea.

A concentração alcoólica volumétrica da solução possui uma relação indireta com as respostas, já que o dispositivo opera em contato com gases e vapores não com os líquidos. O gráfico da FIGURA 8.56 apresenta as respostas correlacionadas com as concentrações moleculares de etanol na fase vapor, em ppm.

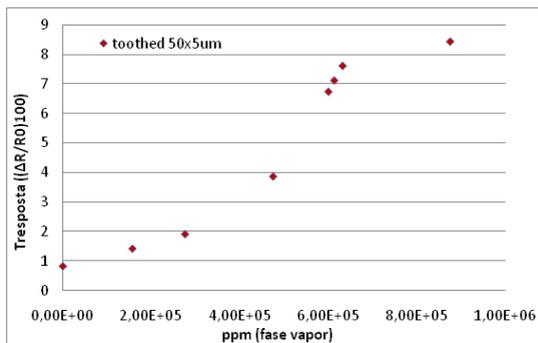


FIGURA 8.56 - Sensibilidade em função da concentração de etanol na fase vapor

A zona com comportamento exponencial também é observada no dispositivo toothed 50x5µm (FIGURA 8.57). A linha tendência adicionada possui alta afinidade com os pontos dispersos.

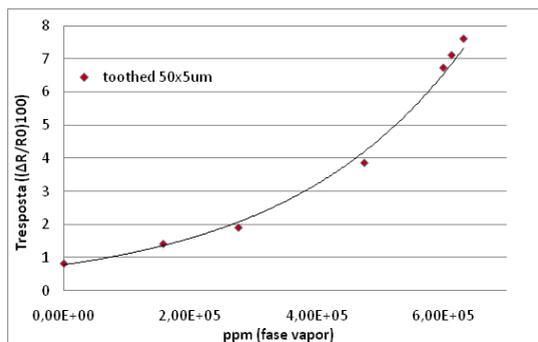


FIGURA 8.57 - Gráfico da zona de dispersão exponencial dos pontos.

8.4.3.7. Resultados finais de sensibilidade

A sensibilidade é obtida através da equação:

$$S = \frac{\partial(\text{Resposta})}{\partial(\text{concentração})}$$

Os resultados finais, aqui apresentados, foram obtidos de ambos dispositivos (toothed 50µm e toothed 50x5µm) através das curvas de resposta ((ΔR/R₀)*100) vs concentração alcoólica da solução líquida (%) e resposta ((ΔR/R₀)*100) vs concentração molecular de etanol na fase vapor (ppm).

8.4.3.7.1. Sensibilidade a partir da concentração alcoólica da solução líquida

Este é um método indireto de medida, onde correlacionamos a concentração alcoólica da solução com as respostas obtidas através de medidas dos vapores de etanol, gerados pela própria solução. Para este caso, os gráficos de resposta vs concentração alcoólica da solução

líquida apresentam dois comportamentos: um linear crescente e outro mais dispersivo.

A região linear possui alta afinidade com as linhas tendência adicionada. Desta forma, para concentrações alcoólicas entre 0 e 66% (em volume) a sensibilidade (S^R) é exatamente a inclinação da reta (FIGURA 8.50 para dispositivo Toothed 50 μ m e Figura 8.55 para dispositivo Toothed 50x5 μ m), ou seja:

$$\begin{aligned} \text{➤ } S_{\text{toothed } 50\mu\text{m}}^R &= 0,2322 \left[\left(\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right) \times 100 \right) \times \frac{1}{(\% \text{ alcoólica da solução})} \right]; \\ \text{➤ } S_{\text{toothed } 50 \times 5\mu\text{m}}^R &= 0,1043 \left[\left(\left(\frac{\Delta R}{R_0} \right) \times 100 \right) \times \frac{1}{(\% \text{ alcoólica da solução})} \right] \end{aligned}$$

Para as demais regiões devemos consultar o gráfico (FIGURA 8.58 e 8.59, Toothed 50 μ m e Toothed 50x5 μ m respectivamente) que apresenta a sensibilidade para cada resposta obtida.

8.4.3.7.2. Sensibilidade a partir da concentração de etanol na fase vapor

Este método correlaciona a resposta obtida do sensor com a concentração molecular de etanol presente na fase vapor e em equilíbrio com a fase líquida de um sistema binário água-etanol. Este é o método direto de medida, já que o dispositivo funciona em fase gasosa.

As curvas resposta vs concentração molecular de etanol na fase vapor também apresentam dois comportamentos de forma geral: um de crescimento com tendências exponenciais e outro de estagnação.

Através deste método não é possível encontrar uma sensibilidade única, devemos consultar o gráfico da FIGURA 8.60 e 8.61 (Toothed 50 μ m e Toothed 50x5 μ m respectivamente), já que a derivada dos pontos da curvas resposta vs concentração (FIGURA 8.52 e 8.56, Toothed 50 μ m e Toothed 50x5 μ m respectivamente) não se repete.

Essas regiões de sensibilidade mostram que os dispositivos possuem maior sensibilidade para soluções com teores alcoólicos entre, aproximadamente 0% e 70% (em volume).

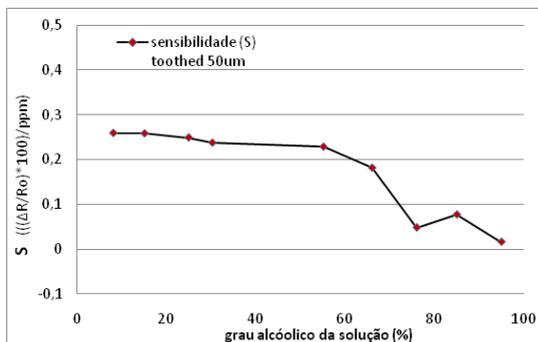


FIGURA 8.58 - A sensibilidade para cada resposta obtida para Toothed 50µm.

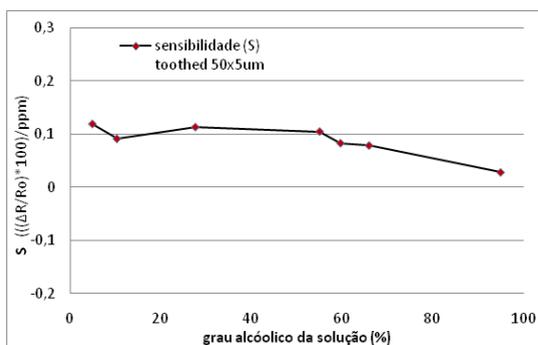


FIGURA 8.59 - A sensibilidade para cada resposta obtida para Toothed 50x5µm.

Os resultados da sensibilidade mostram que o dispositivo toothed 50µm possui, aproximadamente, o dobro da sensibilidade de toothed 50x5µm.

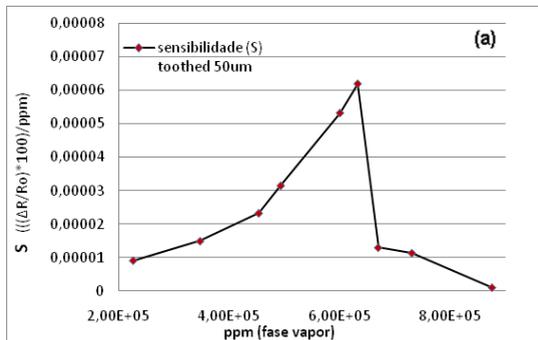


FIGURA 8.60 - Sensibilidade obtida através do método direto com o toothed 50µm.

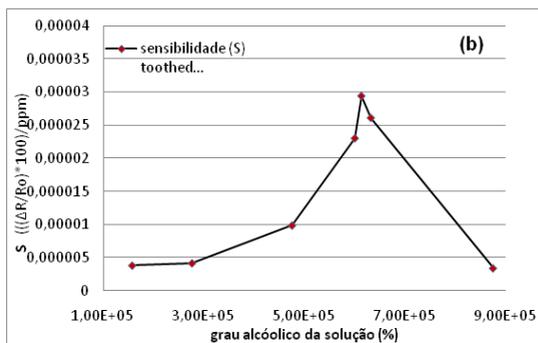


FIGURA 8.61 - Sensibilidade obtida através do método direto com o toothed 50x5µm.

8.4.4. Seletividade dos sensores

A seletividade sempre foi um dos grandes problemas dos sensores, e não é diferente para os nanotubos de carbono. Segundo a bibliografia os nanotubos já estão sendo estudados como sensores para CO, H₂, NH₃, NO₂, O₃, CH₄, SO₂, HF e outros, [54].

Os nanotubos de carbono possuem uma grande área superficial ativa, devido à forma que seus átomos estão estruturados. Oscilações em

propriedades eletrônicas são observadas, não somente quando uma molécula é adsorvida, mas também em colisões, caso do He e N₂.

Outros sensores de etanol também possuem este problema, como por exemplo, Aerômetro. O aerômetro é um dos dispositivos mais utilizados em destilarias e ele opera segundo a densidade. Ou seja, ele mede a concentração alcoólica através da densidade de um sistema água – etanol. Caso o sistema esteja contaminado o dispositivo irá dar falsos resultados. O mesmo acontece com os nanotubos. Os dispositivos foram caracterizados para sistema água – etanol, a presença de outro elemento pode afetar as medidas, por isso, é importante o conhecimento do ambiente onde se deseja utilizá-lo.

9. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

Nanotubos de carbono foram sintetizados e caracterizados, microdispositivos foram desenvolvidos e microfabricados e ambas as tecnologias foram integradas para a construção de sensor de vapores de etanol. O sensor possui uma boa resposta a vapores de etanol demonstrando um grande potencial para a aplicação na área industrial.

Nanotubos de parede simples foram sintetizados a partir da técnica de ablação a laser, através de um laser de Nd:YAG.

A espectroscopia RAMAN identificou os nanotubos sintetizados como sendo de parede simples de 1,3 nm de diâmetro, com prováveis índices quirais (14,4) e (13,6). O que revela um comportamento elétrico semicondutor.

O rendimento da síntese foi convalidado através da espectroscopia foto-eletrônica de raios-X – XPS. A técnica revela uma eficiência de 72% de nanotubos de carbono no processo de síntese. Imagens obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão fornecem uma confirmação visual da formação dos nanotubos.

Durante o avanço das caracterizações verificamos que nanotubos de parede simples possuem uma resposta ($(\Delta R/R_0) \cdot 100$) muito maior que os nanotubos de múltipla parede. Podendo chegar a 92% para nanotubos de parede simples e 65% para nanotubos de múltipla parede. Este resultado era esperado já que SWCNTs possuem propriedades eletrônicas mais refinadas. Porém importantes e úteis informações observadas fizeram com que as caracterizações avançadas prosseguissem com MWCNTs e dois dos dozes dispositivos. Testes de saturação mostraram que dispositivos com SWCNTs haviam maior resposta, mas que a taxa de adsorção inicial (até 1 minuto) era menor, ou seja, na saturação, fenômeno observado somente após 60 minutos em média, os SWCNTs eram mais sensíveis, porém em um curto tempo, 5 minutos ou menos, os MWCNTs haviam maior resposta. Além disso, de uma forma geral os SWCNTs eram muito mais lentos que os MWCNTs na desorção, fenômeno oposto a adsorção. A desorção também é muito importante, pois uma medida é composta pelo tempo de adsorção e desorção. Como o objetivo do projeto era produzir sensores com aplicabilidade industrial o tempo entre uma medida e outro não poderia durar horas. Por isso optou-se por perder um pouco em resposta, mas ganhar em funcionalidade com a opção de MWCNTs.

O primeiro passo foi à escolha de um tempo considerado ideal para uma medida, menor que 1 minuto. Sob estas condições observou-se

que quando os dispositivos eram submetidos a tempos de 10 segundos de adsorção, a desorção durava 30 segundos, independente da concentração alcoólica utilizada. Praticamente este regime funcionava em equilíbrio. Porém diferentes teores alcoólicos possuem diferentes regiões de equilíbrio, mas a mudança de uma região de equilíbrio para a outra acontecia em menos de 2 minutos, o que é aceitável. Portanto operando desta maneira, 10 segundos na adsorção e 30 segundos na desorção, realizaram-se os procedimentos de caracterização avançadas para todos os diferentes graus alcoólicos.

Os dois designs que obtiveram as melhores respostas foram o toothed 50 μ m e o toothed 50x5 μ m, ambos caracterizados por uma estrutura dentada.

A partir de soluções alcoólicas de diversas concentrações construímos as curvas de sensibilidade. As curvas de sensibilidade foram construídas através de duas formas: uma direta e outra indireta.

A indireta consistiu em confrontar as respostas obtidas com as concentrações alcoólicas das soluções em fase líquida. Este método foi caracterizado como indireto porque os sensores atuam através das fases gasosas e não líquidas, porém a fase líquida e vapor estão correlacionados com o equilíbrio. Os gráficos obtidos mostram de forma simplista dois comportamentos para ambos dispositivos: um de alta sensibilidade entre as concentrações de 0 e 66%, e outro mais dispersivo de 66 a 95%.

As curvas de sensibilidade obtidas da forma direta confrontaram as respostas obtidas com a concentração molar de etanol na fase vapor, considerando as fases líquido-vapor da solução binária água-etanol em equilíbrio na temperatura de trabalho de 26°C. Estas curvas também revelaram dois comportamentos distintos para os mesmos pontos. Porém não retilíneo para as concentrações entre 0 e 66% e sim algo semelhante a uma curva exponencial. Neste método devido à falta de uma região retilínea a sensibilidade foi apresentada como pontual, ou seja, cada região que representa uma faixa entre um teor e outro possui uma sensibilidade, sendo que para concentrações, entorno a, 50%, em volume líquido, a sensibilidade é maior. Para teores acima de 70%, em volume, a sensibilidade cai drasticamente a ponto de se tornar pouco aplicável

E por final os dispositivos toothed 50 μ m apresentaram uma resposta maior que o dobro que os dispositivos toothed 50x5 μ m.

Otimizações podem ser realizadas em todas as etapas. Na fabricação nanotubos podem ser sintetizados controlando as estrutura

eletrônica para seja mais sensível as moléculas do etanol, micro-dispositivos podem ser micro-fabricados com maior área ativa e de forma que explorem mais eficientemente os nanotubos, deposições mais concentradas e homogêneas e diferentes regimes de funcionamento para os dispositivos.

REFERÊNCIAS

- [1]: KROTO, H.W., HEATH, J.R., O'BRIEN, S.C., CURL, R.F., SMALLEY, R.E., C-60 – buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p.162-163, 1985.
- [2]: IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.354, p.56-58, 1991.
- [3]: RAO, C.N.R., SATISHKUMAR, B.C., GOVINDARAJ, A., NATH, M. Nanotubes. *Chemphyschem.*, v.2 p.78-105, 2001.
- [4]: HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, v.74, p.617-638, 2002.
- [5]: THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y.H., KIM, S.G., RINZLER, A.G., COLBERT, D.T., SCUSERIA, G.E., TAMÁNEK, D., FISCHER, J.E., SMALLEY, R.E., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, v.276, p. 483-487, 1996.
- [6]: GUO, T., NIKOLAEV, P., RINZLER, A., TAMÁNEK, D., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E. Self-assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.*, v.99, v.27, p.10694-10697, 1995.
- [7]: GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D.T., SMALLEY, R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, v.243, p. 49-54, 1995.
- [8]: YAKOBSON, B.I., SMALLEY, R.E. Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond. *Am. Scientist.*, v.85, n.4, p. 324-337, 1997.
- [9]: PEREZ, M. G., SANTOS, R.F., Sensores. Agosto de 2004.
- [10]: JINGQI, L., QING, Z., CHAN-PARK, M.B., Simulation of carbon nanotubes based p-n junction diodes. ELSEVIER, Science direct, 10 July 2006.

- [11]: AVOURIS, P., CHEN, J. Nanotube electronics and optoelectronics. IBM Research Division, T.J. Watson Research Center, Yorktown Heights.
- [12]: ORELLANA, W., FUENTEALBA, P., Structural, electronic and magnetic properties of vacancies in single-walled carbon nanotubes. ELSEVIER, Science Direct, 22 May 2006.
- [13]: HO, G.W., HO, Y.H., LI, T:S., CHANG, C.P., LIN, M.F. Band structure and absorption spectrum of double-walled zigzag carbon nanotubes in an electric field. ELSEVIER, Science Direct, 27 March 2006.
- [14]: BREZA, M. Model studies of SOCl₂ adsorption on carbon nanotubes. ELSEVIER, Science Direct, 10 June 2006.
- [15]: SEDRA, A.S., SMITH, K.C. Diodos e Aplicacoes, c.3, novembro 2004.
- [16]: COLLINS, P.G., AVOURIS, P. Nanotubes for electronics, December 2000.
- [17]: VALENTINI, L., CANTALINI, C., LOZZI, L., PICOZZI, S., ARMENTANO, I., KENNY, J.M., SANTUCCI, S. Effects of oxygen annealing on cross sensitivity of carbon nanotubes thin films for gas sensing applications. ELSEVIER, Science Direct, February 2004.
- [18]: WONG, Y.M., KANG, W.P., DAVIDSON, J.L., WISITSORA A., SOH, K.L. A novel microelectronic gas sensor utilizing carbon nanotubes for hydrogen gas detection. ELSEVIER, Science Direct, 2003.
- [19]: PENZA, M., ANTOLINI, F., ANTISARI, M.V. Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials. ELSEVIER, Science Direct. February 2004.
- [20]: MENDOZA, E., HENLEY, S.J., POA, C.H.P., CHEN, G.Y., GIUSCA, C.E., ADIKAARI, A.A.D.T., CAREY, J.D., SILVA, S.R.P. Large area growth of carbon nanotubes arrays for sensing platforms. ELSEVIER, Science Direct, April 2005.

- [21]: SUEHIRO, J., IMAKIIRE, H., HIDAKA, S., DING, W., ZHOU, G., IMASAKA, K., HARA, M. Schottky-type response of carbon nanotube NO₂ gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis. ELSEVIER, Science Direct, October 2005.
- [22]: NADIM MALUF E KIRT WILLIAMS, an introduction to microelectromechanical systems engineering, - Artech House, USA 2004.
- [23]: JOHN C. ZOLPER, Integrated Microsystems: a revolution on five frontiers, - DARPATech USA 9—11 Agosto 2005.
- [24]: JACK W JUDY, microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications, University of California, USA 2001.
- [25]: ASHCROFT, N. W., AND N. D. MERMIN, Solid State Physics, Philadelphia, PA: Saunders College, 1976.
- [26]: EV M-8 manual, English, rev. 2b, August 2003, file EVM-8-Ferrotec-v2.
- [27]: AVOURIS, P., “Supertubes”, IEEE Spectrum, August 2004, p. 41.
- [28]: M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS E P. C. EKLUND, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, 2005.
- [29]: M. MONTHIOUX, V. L. KUZNETSOV, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia, Available online 6 May 2006.
- [30]: ROBERTO MARCHIORI, Produção por ablação a laser e caracterização de nanotubos de carbono, tese de doutorado, publicada em dezembro de 2007, Florianópolis, Brasil.

- [31]: M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, R. SAITO, A. JORIO, raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physical reports* 409, 47-99, 2005.
- [32]: J. C. CHARLIER, Electronic and transport properties of nanotubes, *Review of Modern Physics*, Vol. 79, 677-732, (2007).
- [32]: M. V. ANTISARI, R. MARAZZI, R. KRSMANOVIC, Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments, *Carbon* 41 (2003) 2393–2401.
- [33]: B. BHUSHAN, *Springer Handbook of Nanotechnology* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2004), 1258 p.
- [34]: HONGJIE DAI, *Nanotubes Growth and Characterization*, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford (2001), USA.
- [35]: J. KONG, A.M. CASSELL, H. DAI, *Chem. Phys. Lett.* 292, 567-574 (1998) 34, 44.
- [36]: J. KONG, H. SOH, A. CASSELL, C. F. QUATE, H. DAI, *Nature* 395, 878–879 (1998) 34.
- [37]: A. CASSELL, J. RAYMAKERS, J. KONG, H. DAI, *J. Phys. Chem.* 103,6484–6492 (1999) 34, 35, 38, 39.
- [38]: H. DAI, J. KONG, C. ZHOU, N. FRANKLIN, T. TOMBLER, A. CASSELL, S. FAN, M. CHAPLINE, *J. Phys. Chem.* 103, 11246–11255 (1999) 34, 39, 40, 45.
- [39]: J. HAFNER, M. BRONIKOWSKI, B. AZAMIAN, P. NIKOLAEV, D. COLBERT, R. SMALLEY, *Chem. Phys. Lett.* 296, 195–202 (1998) 35.
- [40]: K. HATA, D. N. FUTABA, K. MIZUNO, T. NAMAI, M. YUMURA, S. IJIMA, Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, *SCIENCE*, Vol. 306 (2004)1362-1364.

- [41]: SHIGEO MARUYAMA , ERIK EINARSSON, YOICHI MURAKAMI, TADAO EDAMURA, growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo (2005), Japan.
- [42]: W.D. ZHANG, J.T.L. THONG, W.C. TJIU, L.M. GAN, Fabrication of vertically aligned carbon nanotubes patterns by chemical vapor deposition for field emitters, Institute of Materials Research and Engineering (2002), Singapore.
- [43]: R. E. SMALLEY, M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, P. AVOURIS, Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer 1a ed., 2001, 472 p.
- [44]: R.T.K. BAKER, Catalytic growth of carbon filaments, Carbon, V. 27, 315- 323, (1989).
- [45]: C.D. SCOTT, S. AREPALLI², P. NIKOLAEV, R.E. SMALLEY Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process, EM2, NASA Johnson Space Center, Houston, 2001, USA.
- [46]: DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., JORIO, A., FILHO, A.G.S., PIMENTO, M.A., SAITO, R. Single Nanotube Raman Spectroscopy, Acc. Chem. Res., v.35, n.12, p.1070-1078,2002.
- [47]: DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS, G., EKLUND, P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, New York, Academic Press, 1996.
- [48]: J. SUEHIRO, N. SANOB, G. ZHOUA, H. IMAKIIREA, K. IMASAKAA, M.HARAA “Application of dielectrophoresis to fabrication of carbon nanohorn gas sensor”, J. of electrostatics 64 (2006) pp. 408-415.

- [49]: ALDO R. BOCCACCINI, JOHANN CHO, JUDITH A. ROETHER, BORIS J.C. THOMAS, E. JANE MINAY, MILO S.P. SHAFFER, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes, *Carbon* 44, 2006, pp. 3149–3160.
- [50]: GAO B, YUE GZ, QIU Q, CHENG Y, SHIMODA H, FLEMING L, ET AL. Fabrication and electron field emission properties of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. *Adv Mater* 2001;13(23):1770–3.
- [51]: LEE CY, CHUANG HM, LI SY, LIN P, TSENG TY. Characteristics and electrochemical performance of supercapacitors with manganese oxide-carbon nanotube nanocomposite electrode. *J Electrochem Soc* 2005; 152(4): A716–20.
- [52]: MARIA DIMAKI AND PETER BØGGILD, Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study, *Nanotechnology* 15, 2004, pp. 1–8.
- [53]: H-W. SEO, C-S. HAN, D-G. CHOI, K-S. KIM, Y-H LEE, “Controlled assembly of single SWNTs bundle using dielectrophoresis”. *Microelectronic Engineering*, Vol 81, 2005, pp. 83-89.
- [54]: J. SUEHIRO, G. ZHOU, H. IMAKIIRE, W. DING, M. HARA, “Controlled fabrication of carbon nanotubes NO₂ gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement”. *Sensors and Actuators B*, Vol 108, 2005, pp. 398-703.
- [55]: M. LUCCI, P. REGOLIOSI, A. REALE, A. DI CARLO, S. ORLANDUCCI, E. TAMBURRI, M.L. TERRANOVA, P. LUGLI, C. DI NATALE, A. D’AMICO, R. PAOLESSE, “Gas sensing using single wall carbon nanotubes ordered with dielectrophoresis”. *Sensors and Actuators B*, Vol 111-112, 2005, pp. 181-186.
- [56]: P. SHARMA, P. AHUJA, Recent advances in carbon nanotube-based electronics, *Materials Research Bulletin* (2007).
- [57]: YUNWANG AND JOHN T. W. YEOW, A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors, *Journal of Sensors*, 2009, 24 pp.

- [58]: J. OREMUSOVÁ, Manual for laboratory practice in physical chemistry for students of pharmacy, Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, 2007, in Slovak.
- [59]: K. A. WILLIAMS AND P. C. EKLUND, "Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotubes ropes," Chemical Physics Letters, vol. 320, no. 3-4, pp. 352–358, 2000.
- [60]: G. STAN AND M.W. COLE, "Hydrogen adsorption in nanotubes," Journal of Low Temperature Physics, vol. 110, no. 1-2, pp. 539–544, 1998.
- [61]: S. PENG AND K. CHO, "Chemical control of nanotube electronics," Nanotechnology, vol. 11, no. 2, pp. 57–60, 2000.
- [62]: G. U. SUMANASEKERA, C. K. W. ADU, S. FANG, AND P. C. EKLUND, "Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes," Physical Review Letters, vol. 85, no. 5, pp. 1096–1099, 2000.
- [63]: J. ZHAO, A. BULDUM, J. HAN, AND J. P. LU, "Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles" Nanotechnology, vol. 13, no. 2, pp. 195–200, 2002.
- [64]: H. E. ROMERO, G. U. SUMANASEKERA, S. KISHORE, AND P. C. EKLUND, "Effects of adsorption of alcohol and water on the electrical transport of carbon nanotube bundles," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 16, no. 12, pp. 1939–1949, 2004.
- [65]: MANDY L. Y. SIN, GARY C. T. CHOW, CARMEN K. M. FUNG, WEN J. LI, PHILIP LEONG, K. W. WONG, AND TERRY LEE, Ultra-Low-Power Alcohol Vapor Sensors Based on Multi-Walled Carbon Nanotube.

- [66]: R. H. PERRY, D. W. GREEN, *Chemical Engineer's handbook*, McGrawHill, 1999.
- [67]: ARAUJO P. T., DOORN S., KILINA S., TRETIAK S., EINARSSON E., MARUYAMA S., CHACHAM H., PIMENTA M. A., JORIO A., Third and Fourth Optical Transitions in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters*, PRL 98, 067401, (2007).
- [68]: JORIO A., SOUZA FILHO A.G., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M.S., SWAN A.K, ÜNLÜ M.S., GOLDBERG B., PIMENTA M.A., HAFNER J.H., LIEBER C.M., SAITO R., G-band resonant Raman study of 62 isolated single wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 65, 155412, (2002).
- [69]: SAITO R., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [70]: T. BELIN, F. EPRON, *Mat. Sci. Eng. B* 119 (2) (2005) 105.
- [71]: G. SALMORIA, comunicação privada.

APÊNDICE A
Cálculo do equilíbrio das fases líquido - vapor
para uma solução binária de água-etanol

Neste apêndice estão demonstrados todos os cálculos utilizados para a resolução do equilíbrio de uma solução binária líquida água-etanol, nas fases líquido-vapor. Todas as equações resolvidas foram retiradas de *Perry's the Chemical Enginners Handbook* e simuladas em MATHCAD 14.

Na resolução deste problema foram consideradas duas situações:

- Líquido e vapor não ideal (real);
- Líquido e vapor ideal

1. CÁLCULOS DAS FRAÇÕES LÍQUIDO-VAPOR, EM EQUILÍBRIO, DE UM SISTEMA ÁGUA-ETANOL

1.1. VARIÁVEIS DE CONTROLE

1. Etanol	$x_1 := 0.7$
2. Água	
L. líquido	$x_2 := 1 - x_1 \quad x_2 = 0.3$
V. vapor	$T_a := 293K$
	$P := 1.01325 \cdot 10^5 \cdot Pa$

Legendas: x fração na fase líquida; T_a temperatura ambiente; e P pressão atmosférica.

1.2. CONSTANTES

$$R_{pa} := 8.314472 \frac{\text{m}^3 \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad R_{atm} := 8.20574587 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3 \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad R_{cal} := 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

EtOH (1)	Water (2)
$Tc1 := 513.92\text{K}$	$Tc2 := 647.13\text{K}$
$Pc1 := 6.12 \cdot 10^6 \text{Pa}$	$Pc2 := 21.94 \cdot 10^6 \text{Pa}$
$Pc1_{atm} := \frac{Pc1}{101325\text{Pa}}$	$Pc2_{atm} := \frac{Pc2}{101325\text{Pa}}$
$Pc1_{atm} = 60.4$	$Pc2_{atm} = 216.531$
$Vc1 := 0.000168 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$	$Vc2 := 0.000056 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$
$Zc1 := 0.240$	$Zc2 := 0.228$
$w1 := 0.643$	$w2 := 0.343$
$MD1 := 1.684$	$MD2 := 1.85$
$Vm1 := 46.069 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	$Vm2 := 18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
$Tr1 := \frac{Ta}{Tc1} \quad Tr1 = 0.57$	$Tr2 := \frac{Ta}{Tc2} \quad Tr2 = 0.453$

Legendas: R constante universal dos gases; Tc temperatura crítica; Pc pressão crítica; Vc volume crítico, Zc fator de compressibilidade crítico; $W_{acentric}$ factor; MD momento dielétrico; Vm volume molar; e Tr temperatura reduzida

1.3. VOLUME MOLAR (em função da densidade molar)

In PERRY, FOR ETHANOL kmol/m³

$$C1_{vet} := 1.648 \quad C3_{vet} := 513.92$$

$$C2_{vet} := 0.27627 \quad C4_{vet} := 0.2331$$

$$dm1 := \frac{C1_{vet}}{C2_{vet} \left[1 + \left(1 - \frac{Ta}{C3_{vet} \cdot K} \right)^{C4_{vet}} \right]} \cdot \frac{\text{mol}}{1000\text{cm}^3}$$

$$dm1 = 1.716 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

$$Vm1 := \frac{1}{dm1}$$

$$Vm1 = 5.828 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

1.4. COEFICIENTE DE ATIVIDADE (γ)**Activity Coefficient by Wilson (Gama)**

Energy Interaction I (PERRY)

$$I12 := 325.0757 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$I21 := 953.2792 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

and

$$A12 := \frac{V_{m2}}{V_{m1}} e^{\left(\frac{-I12}{R \cdot \text{cal} \cdot T_a} \right)} \quad A21 := \frac{V_{m1}}{V_{m2}} e^{\left(\frac{-I21}{R \cdot \text{cal} \cdot T_a} \right)}$$

$$A12 = 0.178$$

$$A21 = 0.627$$

Now

$$\text{LN}gama1 := -\ln(x1 + A12 \cdot x2) + x2 \cdot \left(\frac{A12}{x1 + A12 \cdot x2} - \frac{A21}{A21 \cdot x1 + x2} \right)$$

$$\text{LN}gama1 = 0.1$$

$$gama1 := e^{\text{LN}gama1}$$

$$gama1 = 1.105$$

$$\text{LN}gama2 := -\ln(x2 + A21 \cdot x1) - x1 \cdot \left(\frac{A12}{x1 + A12 \cdot x2} - \frac{A21}{A21 \cdot x1 + x2} \right)$$

$$\text{LN}gama2 = 0.732$$

$$gama2 := e^{\text{LN}gama2}$$

$$gama2 = 2.079$$

1.5. PRESSÃO DE SATURAÇÃO

Saturation Pressure by Antoine

Antoine coefficient

EtOH (3-96C)

$$Aant1 := 16.8958$$

$$Bant1 := 3795.17$$

$$Cant1 := 230.918$$

Water (1-100C) a torr

$$Aant2 := 8.07131$$

$$Bant2 := 1730.63$$

$$Cant2 := 233.426$$

$$\ln Psat1p := Aant1 - \frac{Bant1}{(Tcel + Cant1)}$$

$$Psat1p := e^{\ln Psat1p}$$

$$Psat1p = 5.822$$

$$Psat1 := Psat1p \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$Psat1 = 5.822 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\ln Psat2p := Aant2 - \frac{Bant2}{(Tcel + Cant2)}$$

$$Psat2p := 10^{\ln Psat2p}$$

$$Psat2p = 17.311$$

$$Psat2 := Psat2p \cdot 133.322 \text{ Pa}$$

$$Psat2 = 2.308 \times 10^3 \text{ Pa}$$

1.6. COEFICIENTE DE FUGACIDADE

Fugacity coefficient

Second Virial Coefficient by TSONOPOULOS m³/mol

For EtOH

$$Bo := 0.1445 - \left(\frac{0.330}{Tr1}\right) - \left(\frac{0.1385}{Tr1^2}\right) - \left(\frac{0.121}{Tr1^3}\right) - \left(\frac{0.000607}{Tr1^5}\right)$$

$$B1 := 0.0637 + \left(\frac{0.0331}{Tr1^2}\right) - \left(\frac{0.4231}{Tr1^3}\right) - \left(\frac{0.008}{Tr1^8}\right)$$

$$MDr1 := \frac{10^5 \cdot MD1^2 \cdot Pc1 \text{ atm} \cdot K^2}{Tc1^2}$$

$$MDr1 = 64.853$$

$$B2 := -0.0002410 \cdot MDr1 - 4.308 \cdot 10^{-21} \cdot MDr1^8$$

$$Bo = -1.523$$

$$B1 = -2.834$$

$$B2 = -0.016$$

$$Bet := (Bo + w1 \cdot B1 + B2) \cdot \frac{Rpa \cdot Tc1}{Pc1}$$

$$Bet = -2.347 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

For Water

$$Bow := 0.1445 - \left(\frac{0.330}{Tr2}\right) - \left(\frac{0.1385}{Tr2^2}\right) - \left(\frac{0.121}{Tr2^3}\right) - \left(\frac{0.000607}{Tr2^5}\right)$$

$$B1w := 0.0637 + \left(\frac{0.0331}{Tr2^2}\right) - \left(\frac{0.4231}{Tr2^3}\right) - \left(\frac{0.008}{Tr2^8}\right)$$

$$MDrw := \frac{10^5 \cdot MD2^2 \cdot Pc2 \text{ atm} \cdot K^2}{Tc2^2}$$

$$MDrw = 176.962$$

$$B2w := -0.0002410 \cdot MDrw - 4.308 \cdot 10^{-21} \cdot MDrw^8$$

$$Bow = -2.596$$

$$B1w = -8.863$$

$$B2w = -0.047$$

$$Bw := (Bow + w2 \cdot B1w + B2w) \cdot \frac{Rpa \cdot Tc2}{Pc2}$$

$$Bw = -1.394 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

FOR EtOH

Saturation Fugacity Coefficient

$$\text{LN}\phi_{\text{sat1}} := \frac{\text{Bet} \cdot \text{Psat1}}{\text{Rpa} \cdot \text{Ta}}$$

$$\text{LN}\phi_{\text{sat1}} = -5.609 \times 10^{-3}$$

$$\phi_{\text{sat1}} := e^{\text{LN}\phi_{\text{sat1}}}$$

$$\phi_{\text{sat1}} = 0.994$$

Saturation Fugacity

$$\text{fsat1} := \phi_{\text{sat1}} \cdot \text{Psat1}$$

$$\text{fsat1} = 5.789 \times 10^3 \text{ Pa}$$

FOR WATER

Saturation Fugacity Coefficient

$$\text{LN}\phi_{\text{sat2}} := \frac{\text{Bw} \cdot \text{Psat2}}{\text{Rpa} \cdot \text{Ta}}$$

$$\text{LN}\phi_{\text{sat2}} = -1.32 \times 10^{-3}$$

$$\phi_{\text{sat2}} := e^{\text{LN}\phi_{\text{sat2}}}$$

$$\phi_{\text{sat2}} = 0.999$$

Saturation Fugacity

$$\text{fsat2} := \phi_{\text{sat2}} \cdot \text{Psat2}$$

$$\text{fsat2} = 2.305 \times 10^3 \text{ Pa}$$

1.6.1. Fugacidade para líquidos puros

EtOH

Fugacity for pure Liquid phase

$$\text{fliq1} := \text{fsat1} \cdot e^{-\left[\frac{\text{Vm1} \cdot (\text{P} - \text{Psat1})}{\text{Rpa} \cdot \text{Ta}}\right]}$$

$$\text{fliq1} = 5.802 \times 10^3 \text{ Pa}$$

WATER

Fugacity for pure Liquid phase

$$\text{fliq2} := \text{fsat2} \cdot e^{-\left[\frac{\text{Vm2} \cdot (\text{P} - \text{Psat2})}{\text{Rpa} \cdot \text{Ta}}\right]}$$

$$\text{fliq2} = 2.307 \times 10^3 \text{ Pa}$$

1.6.2. Pressão de vapor puro

Vapor Pressure Pure EtOH

$$\text{cost1} := 74.475$$

$$\text{cost2} := -7164.3$$

$$\text{cost3} := -7.327$$

$$\text{cost4} := 3.134 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{cost5} := 2$$

$$\text{Tw} := \frac{\text{Ta}}{\text{K}}$$

$$\text{Pv} := e^{-\left[\text{cost1} + \left(\frac{\text{cost2}}{\text{Tw}}\right) + \text{cost3} \cdot \ln(\text{Tw}) + \text{cost4} \cdot \text{Tw}^{\text{cost5}}\right]}$$

$$\text{Pv} = 5.848 \times 10^3$$

$$\text{Pv1} := \text{Pv} \cdot \text{Pa}$$

$$\text{Pv1} = 5.848 \times 10^3 \text{ Pa}$$

Vapor Pressure Pure WATER

$$\text{cost1w} := 73.649$$

$$\text{cost2w} := -7258.2$$

$$\text{cost3w} := -7.3037$$

$$\text{cost4w} := 4.1653 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{T_w}{K} := \frac{T_a}{K}$$

$$\text{cost5w} := 2$$

$$P_{vw} := e^{\left[\text{cost1w} + \left(\frac{\text{cost2w}}{T_w} \right) + \text{cost3w} \cdot \ln(T_w) + \text{cost4w} \cdot T_w^{\text{cost5w}} \right]}$$

$$P_{vw} = 2.318 \times 10^3$$

$$P_{v2} := P_{vw} \cdot P_a$$

$$P_{v2} = 2.318 \times 10^3 \text{ Pa}$$

1.6.3. Coeficiente de fugacidade para líquidos puros

EtOH

$$\Phi_{L1} := \frac{f_{liq1}}{P}$$

$$\Phi_{L1} = 0.057$$

WATER

$$\Phi_{L2} := \frac{f_{liq2}}{P}$$

$$\Phi_{L2} = 0.023$$

1.6.4. Coeficiente de fugacidade na mistura

EtOH

Equilibrium Condition

$$\mu_L = \mu_V$$

$$f_L = f_V$$

F = in the MIX

f = pure

$$f_{Letoh} := f_{liq1}$$

$$f_{vetoh} := f_{Letoh}$$

$$f_{vetoh} = 5.802 \times 10^3 \text{ Pa} \quad \text{This is the partial vapor fugacity in the mixture}$$

$$f_{mixetoh} := f_{liq1} \cdot \text{gamaM1} \cdot x_1$$

Mixture fugacity Coefficient in the Vapor

$$\Phi_{mixV1} := \frac{f_{mixetoh}}{P_{v1} \cdot x_1 \cdot \text{gamaM1}}$$

$$\Phi_{mixV1} = 0.9922$$

FOR WATER

$$F_{Lwater} := f_{liq2}$$

$$F_{vwater} := F_{Lwater}$$

$$F_{vwater} = 2.307 \times 10^3 \text{ Pa} \quad \text{This is the partial vapor fugacity in the mixture}$$

$$F_{mixwater} := f_{liq2} \cdot \gamma_{M2} \cdot x_2$$

Mixture fugacity Coefficient in the Vapor

$$\Phi_{mixV2} := \frac{F_{mixwater}}{P_{v2} \cdot \gamma_{M2} \cdot x_2}$$

$$\Phi_{mixV2} = 0.9953$$

1.7. CONSTANTE DE EQUILÍBRIO (K) ENTRE LÍQUIDO E VAPOR

EtOH

$$K_{etoha} := \frac{\gamma_{M1} \cdot \Phi_{L1}}{\Phi_{mixV1}}$$

A - For solution and gases non ideal

$$K_{etoha} = 0.06$$

B - For solution non ideal and gases ideal

$$\Phi_{L1} = P_{sat}/P \quad \text{and} \quad \Phi_{mixV1} = 1$$

$$K_{etohb} := \frac{\gamma_{M1} \cdot P_{sat1}}{P \cdot 1}$$

$$K_{etohb} = 0.06$$

C - For solution and gases ideal

$$\Phi_{L1} = P_{sat}/P, \quad \Phi_{mixV1} = 1 \quad \text{and} \quad \gamma_{M1} = 1$$

$$K_{etohc} := \frac{P_{sat1}}{P}$$

$$K_{etohc} = 0.057$$

WATER

$$K_{\text{watera}} := \frac{\text{gamaM2} \cdot \Phi_{L2}}{\Phi_{\text{mixV2}}}$$

A - For solution and gases non ideal

$$K_{\text{watera}} = 0.043$$

B - For solution non ideal and gases ideal

$\Phi_{L1} = P_{\text{sat}}/P$ and $\Phi_{\text{mixV1}} = 1$

$$K_{\text{waterb}} := \frac{\text{gamaM2} \cdot P_{\text{sat2}}}{P \cdot 1}$$

$$K_{\text{waterb}} = 0.043$$

C - For solution and gases ideal

$\Phi_{L1} = P_{\text{sat}}/P$, $\Phi_{\text{mixV1}} = 1$ and $\text{gama1} = 1$

$$K_{\text{waterc}} := \frac{P_{\text{sat2}}}{P}$$

$$K_{\text{waterc}} = 0.023$$

1.8. FRAÇÕES NA FASE VAPOR

EtOH

$$y_{1a} := \text{KetoHa} \cdot x_1$$

$$y_{1a} = 0.042$$

$$y_{1b} := \text{KetoHb} \cdot x_1$$

$$y_{1b} = 0.042$$

$$y_{1c} := \text{KetoHc} \cdot x_1$$

$$y_{1c} = 0.04$$

WATER

$$y_{2a} := K_{\text{watera}} \cdot x_2$$

$$y_{2a} = 0.013$$

$$y_{2b} := K_{\text{waterb}} \cdot x_2$$

$$y_{2b} = 0.013$$

$$y_{2c} := K_{\text{waterc}} \cdot x_2$$

$$y_{2c} = 6.833 \times 10^{-3}$$

1.8.1. Na mistura

$$\begin{aligned} R_a &:= y_{1a} + y_{2a} & y_{aet} &:= \frac{y_{1a}}{R_a} & y_{bet} &:= \frac{y_{1b}}{R_b} & y_{cet} &:= \frac{y_{1c}}{R_c} \\ R_b &:= y_{1b} + y_{2b} \\ R_c &:= y_{1c} + y_{2c} \\ y_{aw} &:= \frac{y_{2a}}{R_a} & y_{bw} &:= \frac{y_{2b}}{R_b} & y_{cw} &:= \frac{y_{2c}}{R_c} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_{aet} &= 0.76648 & y_{bet} &= 0.76642 & y_{cet} &= 0.85477 \\ y_{aw} &= 0.23352 & y_{bw} &= 0.23358 & y_{cw} &= 0.14523 \end{aligned}$$

