### UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP "Júlio de Mesquita Filho"

Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

**Diogo Volpati** 

### FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE PERILENO: ARQUITETURA MOLECULAR E APLICAÇÕES SENSORIAIS

**Presidente Prudente/SP** 

2008

Diogo Volpati

### FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE PERILENO: ARQUITETURA MOLECULAR E APLICAÇÕES SENSORIAIS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

Presidente Prudente/SP 2008

Volpati, Diogo Fabricação e caracterização de filmes finos de perileno : arquitetura molecular e aplicações sensoriais / Diogo Volpati. -Presidente Prudente : [s.n], 2008 123 f.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino Banca: Marystela Ferreira, Neri Alves Inclui bibliografia
1. Perileno. 2. Filmes nanoestruturados. 3. Sensores. I. Autor. II. Título. III. Presidente Prudente - Faculdade de Ciências e Tecnologia.

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação – Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Presidente Prudente.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" CAMPUS DE BAURU FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

Janystee Eencia

#### ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIOGO VOLPATI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 29 dias do més de agosto do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro II da Unesp / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO do(a) Departamento de Fisica Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) UFSCar / Campus de Sorocaba, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Fisica Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) UFSCar / Campus de Sorocaba, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Fisica Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DIOGO VOLPATI, intitulado "FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE PERILENO: ARQUITETURA MOLECULAR E APLICAÇÕES SENSORIAIS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: <u>Aposto De -</u>. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO falos A fortante

Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA

Prof. Dr. NERI ALVES

thip !.

Dedico este trabalho para as três pessoas pelas quais eu daria minha vida:

Pai, Mãe e Dedé.

Sem vocês estou certo de que não seria possível...

### Agradecimentos

Ao Zelão e Naná, Pai e Mãe, que souberam aceitar, compreender e me apoiar na escolha que fiz e quando a fiz. Por me perdoarem quando errei, e me levantarem quando cai... Por me mostrarem que a felicidade esta nas coisas realmente simples, por exemplo, quando sentamos os 4 na mesa do almoço de domingo (hoje é o momento que mais gosto!)... enfim, amo vocês...meus heróis...

Ao Casé pela orientação dentro e fora da vida acadêmica, por ter ido me buscar no fundo do poço e ter acreditado em mim... e o resulta está aqui nas próximas cento e poucas paginas. Más a essência do que ele me ensinou não está escrito, comentado ou discutido nesta dissertação... Valeu mesmo Joe...

Ao Giacometti, por ter me mostrado a direção que hoje escolhi trilhar. Ao Totó pelos inúmeros incentivos, pela paciência e exemplo de simplicidade. Ao Aldo também pelo incentivo e ter me amparado quando precisei... e também pelos "Dipalha" que me deu...

Aos amigos de república e universidade que com certeza participaram da melhor época da minha vida. Obrigado Bob, Paulinho, Luizão, Deuber, Italo, Marcelão, Rudy, Julião, Caito, Carlão-Loboda, Léozinho, Chinês, Rui, Marcião, Glayson e Itu. Aos amigos de Indaiatuba que me ensinaram a viver a vida e me mostraram que as nuvens não são de algodão. Obrigado Tio Gede, Daniel, Carlão, Christian, Boi, Andrézão, Gério, Gum, Formigão, Limpinho, Có e Henrique-Jaca...

Aos amigos do DFQB, Pedrera, Felipão, Priscila, Detinha, Zanfa, Carlitos, Dudu, Silvio, Cleber, Makoto, Airton, Pirapó, Rebeca, Juvanir, Aninha, entre outros igualmente importantes pelos cafés, churrascos, discussões, convivência diária...etc...

*I gratefully acknowledge Romulo, Nik, Daniel and Aroca for helped me to be a better person after excellent fourth months together into the B-77 Lab...* 

A minha irmã, Dedé ou Tata, por sempre ter sido tão carinhosa, amorosa e ter comigo uma relação de extrema confiança. Desculpe-me pela minha ausência... somente me sobra dizer te amo tata!

Por ultimo, não menos importante, agradeço a pessoa que fez minha vida mais feliz nestes últimos dois anos. Não sei se estaremos juntos para sempre, mas deixo aqui a felicidade com que vivi e vivo esse período. Se eu fosse detalhar, não caberiam aqui os motivos... Obrigado Mozão... por tudo....

A Fapesp, por ter garantido o meu leitinho...

Tem um Brasil que é prospero, outro que não muda. Um Brasil que investe, outro que suga. Um de sunga, outro de gravata. Tem um que faz amor e tem outro que mata. Brasil de ouro, Brasil de prata. Brasil do balacochê, da mulata. Tem um Brasil que é lindo e outro que fede. O Brasil que da é igualzinho ao que pede. Um Brasil que saca, outro que chuta. Perde e ganha, sobe e desce. Vai à luta, bate bola, porém, não vai à escola...

Brasis (Seu Jorge)

VOLPATI, D. Fabricação e Caracterização de Filmes Finos de Perileno: Arquitetura Molecular e Aplicações Sensoriais. 2008. 119f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais) UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

### **RESUMO**

Filmes finos do bis benzimidazo perileno (AzoPTCD) foram fabricados usando as técnicas de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) e evaporação a vácuo (PVD). A estabilidade térmica durante a fabricação dos filmes PVD (~400 °C a 10<sup>-6</sup> Torr) e a integridade da estrutura molecular pela dissolução do AzoPTCD em ácidos fortes para a fabricação dos filme de Langmuir e LB foram monitoradas pelo espalhamento Raman. Complementarmente a análise termogravimétrica revelou que a degradação térmica do AzoPTCD ocorre a 675 °C. Os filmes de Langmuir revelaram um alto empacotamento molecular do AzoPTCD sobre a subfase aquosa, onde as moléculas estão apoiadas sobre seu eixo maior ou menor. A adição de íons metálicos na subfase aquosa revelou uma sensibilidade do AzoPTCD a presença destes íons, deslocando as isotermas para maiores valores de área molecular média. O crescimento dos filmes LB e PVD sobre substratos sólidos foi monitorado através da espectroscopia de absorção UV-Vis, e a morfologia dos filmes PVD foi estudada via microscopia de força atômica (AFM) em função da espessura em massa. A organização molecular dos filmes PVD foi determinada usando as regras de seleção de superfície aplicadas na espectroscopia de absorção no infravermelho (modos de transmissão e reflexão). Apesar da organização molecular, a difração de raios-x revelou que os filmes PVD são amorfos. Cálculos teóricos (Density functional theory – B3LYP) foram usados para atribuição dos modos vibracionais nos espectros de absorção no infravermelho e espalhamento Raman ressonante. Nanoestruturas metálicas, capazes de ativar os fenômenos de amplificação em superfície foram usadas para estudos de espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) e fluorescência amplificada em superfície (SEF) nos filmes LB e PVD. Através de curvas corrente em função da tensão (I(V)) dc foi determinada a condutividade e o caráter retificador dos filmes PVD do AzoPTCD. A espectroscopia de impedância por medidas *ac* foi usada para verificar o desempenho de filmes PVD do AzoPTCD como elementos transdutores em unidades sensoriais aplicados na discriminação de analitos Cu<sup>2+</sup> e azul de metileno (AM) em soluções aquosas.Foi encontrado que a interface filme/solução desempenha um papel importante no processo de detecção

**Palavras Chave**: perileno, filmes nanoestruturados, efeitos de amplificação em superfície, espectroscopia vibracional, fluorescência, AFM, espectroscopia de impedância, sensores.

VOLPATI, D. Fabricação e Caracterização de Filmes Finos de Perileno: Arquitetura Molecular e Aplicações Sensoriais. 2008. 119f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais) UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2008.

### ABSTRACT

Thin solid films of bis benzimidazo perylene (AzoPTCD) were fabricated using Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) and physical vapor deposition (PVD) techniques. Thermal stability during the fabrication of PVD films ( $\sim 400^{\circ}$ C at  $10^{-6}$  Torr) and chemical structure integrity by dissolution of the AzoPTCD in a strong acid were monitored by Raman scattering. Complementary thermogravimetric results showed that thermal degradation of AzoPTCD occurs at 675°C. Langmuir films showed a high molecular packing with the molecules tilted onto the aqueous subphase. Besides, the AzoPTCD  $\pi$ -A isotherms were shifted to larger areas due to the addition of metallic ions in the subphase. The growth of the LB and PVD films were established through UV-Vis absorption spectroscopy, and the surface morphology in PVD films was probed by atomic force microscopy (AFM) as a function of the mass thickness. The AzoPTCD molecular organization in the PVD films was determined using the selection rules of infrared absorption spectroscopy (transmission and reflection-absorption modes). Despite the molecular organization, X-ray diffraction revealed that the PVD films are amorphous. Theoretical calculations (Density Functional Theory, B3LYP) were used to assign the vibrational modes in the infrared and Raman spectra. Metallic nanostructures, able to sustain localized surface plasmons (LSP) were used to achieve surface-enhanced resonance Raman scattering (SERRS) and surface-enhanced fluorescence (SEF) in the LB and PVD films. The conductivity and rectifier character of the PVD films of AzoPTCD were determined by current as function of tension curves (I(V)) in dc measurements. The impedance spectroscopy in ac measurements was used to study the performance of PVD films of the AzoPTCD as transductor elements in sensing units applied to discriminate Cu<sup>2+</sup> and methylene blue (MB) in aqueous solutions. It was found that the interface film/solutions plays an important role in the detection process.

**Key words:** perylene, nanostructured films, surface-enhanced phenomena, vibrational spectroscopy, fluorescence, AFM, impedance spectroscopy, sensor.

## Lista de Figuras

Figura 1: espectro eletromagnético	28
Figura 2: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um	
modelo considerando dois estados eletrônicos de	
energia	30
Figura 3: espectroscopia FTIR nos modos transmissão e reflexão evidenciando a	
polarização do campo elétrico da radiação incidente em cada	
caso	31
Figura 4: espalhamentos Raman Stokes, Raman Anti-Stokes e Rayleigh quando incidido	
radiação eletromagnética sobre uma molécula de AzoPTCD	33
Figura 5: esquema de funcionamento do microscópio de força atômica	40
Figura 6: circuito equivalente para um sistema representando um eletrodo metálico	
coberto com um filme não muito condutor, imerso em uma solução	
eletrolítica	43
Figura 7: estrutura molecular do AzoPTCD	46
Figura 8: isotermas $\pi$ -A do AzoPTCD obtidas espalhando-se 75 $\mu$ L da solução com	
concentração de 0,536 mg/mL em subfase de água ultrapura (Milli-Q). A área	
extrapolada (A <sub>ext</sub> ) a partir da fase condensada é apontada para $\pi=0$	
mN/m	53
Figura 9: isotermas $\pi$ -A do AzoPTCD em subfases contendo água ultrapura e soluções	
contendo 20 mg/L de íons de $Ph^{2+}$ $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$	55
Figure 10: espalhamento Raman ressonante (RRS) com laser em 514.5 nm para três	55
formas do AzoPTCD: pó, filme e pó remanescente no cadinho	56
Figura 11: curvas de TG e DTG para uma amostra de AzoPTCD em pó. A degradação do	
material ocorre de maneira mais intensa em aproximadamente	
675°C	57
Figure 12: (a) imagem áptica obtida por uma câmera digital dos filmes PVD produzidos	51
am ainea diferentes aspessures: 10, 20, 20, 40 a 50 nm. (b) imagem ántice abtide	
en chico diferentes espessuras. 10, 20, 50, 40 e 50 mil, (b) intageni optica obtida	
por um microscopio com escala de 20 $\mu$ m mostrando a homogeneidade do filme	
em escala micrométrica e (c) imagem AFM ilustrando os domínios em escala	
nanométrica	58

Figura 13: espectros de absorção UV-Vis para filmes de AzoPTCD com 10, 20, 30, 40 e	
50 nm. O inset da figura apresenta a absorbância em 540 nm em função da	
espessura do filme PVD	58
Figura 14: (a) crescimento da absorção para um filme de 160 nm de espessura crescido	
pela sucessiva deposição de 4 filmes com 40 nm cada. Imagens em (b) escala	
métrica de um filme de 160 nm por uma câmera digital, (c) escala micrométrica	
por um microscópio óptico e (d) em escala nanométrica por AFM. O degrau na	
figura foi feito pela remoção do material com uma	
agulha	60
Figura 15: imagens AFM obtidas usando modo "tapping" para filmes PVD do AzoPTCD	
com diferentes espessuras: (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 30 nm, (d) 40 nm (e) 160	
nm (4 x 40 nm). No caso do filme de 160 nm, também é ilustrado uma imagem	
AFM em 3D	62
Figura 16: espectro UV-Vis do AzoPTCD em solução, monocamada LB e filme PVD	
com 10 nm de espessura. Todas as curvas foram normalizadas para uma	
comparação próxima da região de absorção no comprimento de onda	64
Figura 17:(a) representação da absorção no UV-Vis para agregados moleculares do tipo J	
e agregados do tipo H. (b) ângulo $\alpha$ entre os momentos de transição das	
moléculas nos dímeros e (c) agregados formados nos filmes LB e	
PVD	65
Figura 18: espectros de fluorescência e SEF para os filmes LB e PVD do AzoPTCD	
utilizando-se o laser em 785 nm. No inset é apresentada a imagem AFM das	
ilhas de Ag responsáveis pela amplificação do sinal (SEF e	
SERRS)	67
Figura 19: espectros de fluorescência para filme PVD de 10nm em função de	
temperatura. O inset ilustra a relação de proporcionalidade inversa entre a	
intensidade da fluorescência e a temperatura	69
Figura 20: (a) AzoPTCD em filme PVD de 10 nm irradiado por lasers em cinco	
diferentes comprimentos de onda na espectroscopia Raman. (b) Absorção e	
fluorescência do AzoPTCD e as regiões onde estão localizados os lasers usados.	
A linha pontilhada representa a absorção eletrônica das ilhas de Ag	71

Figura 21: espectro obtido utilizando o laser de 514,5 nm apresentando as vibrações	
fundamentais, as combinações e freqüências dobradas e, por último, a	
fluorescência	74
Figura 22: filmes LB (monocamada) e PVD (10 nm) sobre ilhas de Ag (6 nm) e filme	
PVD (10 nm) sobre substrato de quartzo. O inset ilustra a amplificação do sinal	
espalhado pela Ag, onde são apresentados espectros de RRS e SERRS (a escala	
em Y é a mesma para ambos)	75
Figura 23: mapeamento químico de uma área de $40x40 \ \mu m^2$ obtida para um filme PVD	
de 30 nm. (a) RRS em função do número de espectros coletados. Gráfico da área	
varrida em função da intensidade dos espectros obtidos com projeção no plano	
em (b) três dimensões e (c) duas dimensões	77
Figura 24: espectro FTIR em modos de transmissão (PVD / ZnSe e pó) e reflexão (PVD /	
espelho de Au) e as bandas 748 e 1682 cm <sup>-1</sup> na determinação da organização	
molecular do AzoPTCD. No inset da figura é ilustrado que a organização	
molecular é mantida para filmes mais espessos, no caso, 160	
nm	79
Figura 25: componente $\mu$ ' para as vibrações (a) C-H wagging fora do plano e (b) C=O	
estiramento antissimétrico. (c) Organização molecular do AzoPTCD sobre o	
substrato	81
Figura 26: espectros teóricos e experimentais de FTIR e Raman com fator de correção	
0,9669 para as freqüências teóricas	81
Figura 27: curva I vs V de um filme PVD de 100 nm de AzoPTCD depositado sobre	
eletrodo interdigitado de Au	85
Figura 28: curva de I vs V entre ± 10V para o filme PVD de 40 nm de AzoPTCD. No	
inset é ilustrada a curva I vs V entre ±1,5 V	86
Figura 29: curva características de densidade de corrente versus tensão de um dispositivo	
com arquitetura ITO/AzoPTCD/Al	87
Figura 30: diferentes valores de RR para derivados de perileno e um composto	
alcanotiol	88
Figura 31: diferentes valores de RR calculadas entre $\pm$ 1,5 V para filmes PVD do	
AzoPTCD com diferentes espessuras	89

Figura 32: medidas de capacitância (3000 Hz) em função do tempo para um filme PVD	
de AzoPTCD de 20 nm depositado sobre eletrodo interdigitado de Pt e imerso	
em solução contendo íons Cu <sup>2+</sup> a 10,0 mg/L	90
Figura 33: medidas de capacitância (3000 Hz) em função do tempo para um filme PVD	
de AzoPTCD de 20 nm depositado sobre eletrodo interdigitado de Pt e imerso	
em solução contendo AM a 10,0 mg/L	91
Figura 34: curvas de C vs F para ciclos de medidas entre água ultrapura e solução de	
íons Cu <sup>2+</sup> a 10,0 mg/L. No inset são apresentados os valores de capacitância	
para os sistemas líquidos alternados obtidos a 3000 Hz	92
Figura 35: curvas de C vs F para ciclos de medidas entre água ultrapura e solução de	
AM a 10,0 mg/L. No inset são apresentados os valore de capacitância para os	
sistemas líquidos alternados obtidos a 3000 Hz	92
Figura 36: medidas de C vs F de sete unidades sensoriais em sistemas líquidos contendo	
águas ultrapura (a) inicial e (i) final e soluções aquosas de ions $Cu^{2+}$ com	
concentrações de (b) 100,0 ng/L, (c) 1,0 µg/L, (d) 10,0 µg/L, (e) 100,0 µg/L, (f)	
1,0 mg/L, (g) 10,0 mg/L e (h) 100,0 mg/L	95
Figura 37: esquema ilustrativo da geometria dos eletrodos interdigitados (perfil) coberto	
com filme PVD do AzoPTCD imerso em uma solução contendo íons	
Cu <sup>2+</sup>	96
Figura 38: (a) curvas teóricas geradas pela simulação do modelo de Taylor para	
diferentes valores da capacitância do filme (C <sub>b</sub> ) e (b) curvas experimentais de C	
vs F de uma unidade sensorial com filme PVD de 20 nm depositado sobre	
eletrodo interdigitado para diferentes valores da concentração de íons Cu <sup>2+</sup>	98
Figura 39: medidas de C vs F de sete unidades sensoriais em sistemas líquidos contendo	
águas ultrapura (a) inicial e (h) final e soluções aquosas com AM com (b) 100,0	
ng/L, (c) 1,0 µg/L, (d) 10,0 µg/L, (e) 100,0 µg/L, (f) 1,0 mg/L, (g) 10,0 mg/L	100
Figura 40: PCA para a discriminação de sistemas líquidos contendo íons metálicos de	
Cu <sup>2+</sup>	101

Figura 41: PCA para sistemas líquidos que envolvem a discriminação de íons Cu <sup>2+</sup> com	
(a) todas as unidades sensoriais e retirando-se (b) eletrodo descoberto, (c) 5 nm,	
(d) 10 nm, (e) 15 nm, (f) 20 nm, (g) 30 nm e (h) 40 nm	103
Figura 42: PCA para a discriminação de sistemas líquidos contendo AM	104
Figura 43: análise de PCA dos sistemas líquidos que envolvem a discriminação do AM	
com (a) todas as unidades sensoriais. Em seguida a análise para o conjunto sem	
(b) eletrodo descoberto, (c) 5nm, (d) 10nm, (e) 15nm, (f) 20nm, (g) 30nm e (h)	
40nm	106

### Lista de Tabelas

Tabela	I - rugosidade média	(rms), diâr	netro do domínio e altur	ra do domíı	nio para filmes	
	PVD do AzoPTCD em diferentes espessuras				••••••	63
Tabela II – Atribuições das bandas de espalhamento relativas a transições vibracionais						
	encontradas	na	espectroscopia	de	espalhamento	
	Raman					72
Tabela	Tabela III – Atribuições das freqüências das bandas de absorção relativas a transições					
	vibracionais encontradas nos espectros de absorção FTIR				82	

### Sumário

Apresentação	19
Capitulo I – Conceitos Teóricos	23
1.1. Perilenos	24
1.2. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	25
1.3. Filmes Evaporados – Physical Vapour Deposition (PVD)	27
1.4. Espectroscopias Vibracionais: Absorção no Infravermelho e	
Espalhamento Raman	28
1.5. Fenômenos de Amplificação em Superfície (Surface Enhanced	
Phenomena)	34
1.6. Espectroscopias de Transição Eletrônica: Absorção e	
Emissão	37
1.7. Microscopia de Forca Atômica	39
1.8. Medidas Elétricas	41
Capitulo II – Procedimento Experimental	45
2.1 Amostras do AzoPTCD	<b>-</b> 3 46
2.2. Filmes de Langmuir	46
2.3. Fabricação de Filmes LB	47
2.4. Fabricação de Filmes PVD	47
2.5. Técnicas de Caracterização	49
Capitulo III – Propriedades Estruturais e Ópticas do AzoPTCD	52
3.1. Filmes de Langmuir do AzoPTCD	53
3.2. Filmes PVD e LB do AzoPTCD	55
3.2.1. Estabilidade Térmica do AzoPTCD	56
3.2.2. Crescimento dos Filmes PVD e LB do AzoPTCD	57
3.2.3. Morfologia dos Filmes PVD do AzoPTCD – AFM	61
3.2.4. Caracterização por Espectroscopia UV-Vis	63
3.2.5. Caracterização por Fluorescência e SEF	67
3.2.6. Caracterização por Espectroscopia Raman	70
3.2.7. Organização Molecular – FTIR	78
Capitulo IV – Propriedades Elétricas do AzoPTCD	84
4.1. Medidas de Corrente Continua ( <i>dc</i> )	85
4.2. Medidas de Corrente Alternada (ac) – Espectroscopia de Impedância	89
Conitulo V Concluçãos Fineir	10=
Capitulo y – Conclusoes rinais	107
Capitulo VI – Considerações Finais e Perspectivas	112
Anexo	117
Referências	122

# APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento de novos compostos orgânicos visando diferentes aplicações tecnológicas tem sido alvo da pesquisa realizada em conjunto por químicos, físicos, matemáticos e engenheiros, como é possível de se verificar através de periódicos científicos, revistas acadêmicas e outros meios de comunicação. Na maioria dos casos, busca-se otimizar as propriedades ópticas, elétricas, químicas, estruturais e térmicas destes materiais, dependendo da aplicação que se deseja. Trabalhos desse tipo têm permitido que materiais ainda não utilizados pelo homem, ou subutilizados, passem a ser aplicados de forma mais efetiva, além de que novos materiais sejam constantemente produzidos. O futuro destes novos materiais, principalmente no que se refere aos materiais orgânicos como alternativos ou complemento aos inorgânicos, é bastante promissor. Tal fato pode ser constatado pelo aumento das publicações científicas nesta área e pelo envolvimento de grandes indústrias, sejam elas da área de eletrônica, mecânica fina e química. Diversos dispositivos de interesse tecnológico têm sido elaborados, entre eles destacam-se fotocatalizadores, células fotovoltaicas, sensores, dispositivos de armazenamento óptico, diodos emissores de luz (LED) e transistores de efeito de campo (FET). Nestes dispositivos, os materiais orgânicos são aplicados como elemento transdutor na forma de filmes ultrafinos, cuja arquitetura molecular é um parâmetro determinante, principalmente, para as propriedades ópticas e elétricas.

As diferentes formas de se fabricar um filme ultrafino, e portanto variar sua arquitetura molecular, permitem obter diferentes propriedades para estes filmes quando aplicados a um dispositivo mesmo sendo produzidos pelo mesmo material. Neste âmbito, entende-se por "arquitetura molecular" de um filme ultrafino a forma como as moléculas estão organizadas e a espessura do filme. Assim iniciou-se a alguns anos um trabalho de caracterização e obtenção de informações a nível molecular dos derivados de perilenos a partir das técnicas Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) e evaporação a vácuo (*physical vapour depositon –* PVD). Este trabalho vem sendo desenvolvido pelo professor Dr. Ricardo Aroca da *University of Windsor*,

Canadá, e pelo professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino a partir do seu pósdoutoramento naquela universidade. Novos caminhos vêm sendo percorridos buscando um maior entendimento da relação entre a organização molecular e as propriedades relacionadas a essa organização, porém ainda há muito que se investigar na área de filmes ultrafinos de derivados de perileno. Neste contexto, os principais objetivos desta dissertação de mestrado são fabricar filmes ultrafinos de forma controlada e reprodutível de um derivado de perileno a partir de diferentes técnicas de fabricação, determinar a arquitetura molecular nestes filmes ultrafinos e explorar algumas propriedades elétricas e ópticas dos mesmos.

#### Estrutura da Dissertação

Nesta dissertação são apresentados os resultados da fabricação e caracterização de filmes ultrafinos de um derivado de perileno, o bis (benzimidazo) perileno (AzoPTCD), e sua aplicação em sensores. Os filmes ultrafinos foram fabricados pelas técnicas de Langmuir, Langmuir-Blodgett (LB) e *Physical Vapour Deposition* (PVD). Os filmes de Langmuir foram caracterizados através de isotermas de pressão de superfície vs área molecular médias (isotermas  $\pi$ -A). Os filmes LB e PVD foram crescidos de forma monitorada via espectroscopia UV-Vis sobre substratos sólidos. As propriedades estruturais destes filmes foram verificadas morfologicamente em escala micrométrica através da técnica de micro-Raman e em escala nanométrica pela microscopia de força atômica (AFM), enquanto a arquitetura molecular foi determinada através da técnica de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As propriedades ópticas dos filmes foram verificadas através da absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e emissão via fluorescência e fluorescência amplificada em superfície (SEF). As propriedades elétricas foram determinadas em termos da condutividade e natureza ôhmica ou retificadora do material via curvas corrente versus tensão

(I vs V) e da aplicação em sensores para análise de diferentes analitos via espectroscopia de impedância.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. O capítulo I apresenta uma introdução mostrando a motivação para o trabalho usando o AzoPTCD e os conceitos teóricos das técnicas de fabricação e de caracterização destes filmes ultrafinos. O capítulo II apresenta os procedimentos experimentais utilizados e a discussão dos resultados é realizada nos capítulos III e IV. O capítulo III aborda as propriedades estruturais e ópticas dos filmes enquanto o capítulo IV apresenta o estudo das propriedades elétricas por medidas de corrente continua (dc) e corrente alternada (ac) dos filmes PVD, especificamente. O capítulo V apresenta as conclusões obtidas com esta dissertação de mestrado e o capítulo VI traz algumas considerações finais e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo I

## **CONCEITOS TEÓRICOS**

#### 1.1. Perilenos

Moléculas orgânicas pequenas formadas por sistemas  $\pi$  conjugados são candidatas promissoras para compor uma nova classe de materiais usados na microeletrônica fina ao lado de materiais semicondutores convencionais, devido ao seu baixo peso molecular, estabilidades térmica e química e baixo custo de processamento. Nos últimos anos tem sido mostrado que filmes ultrafinos destas moléculas semicondutoras orgânicas podem ser usados com sucesso na optoeletrônica ou em dispositivos eletrônicos<sup>1,2,3</sup> fazendo com que estudos básicos como o crescimento destes materiais sob forma de filmes finos e a verificação das propriedades estruturais, físico-químicas e eletrônicas aumentassem significativamente<sup>4,5</sup>. Dentro desta grande área de novos materiais semicondutores orgânicos, os derivados de perileno tetracarboxílico (PTCD) fazem parte de um grupo de moléculas que tem recebido grande atenção. Estes derivados são caracteristicamente semicondutores do tipo-N e que oferecem uma alta estabilidade química, alta estabilidade térmica e propriedades eletroativas, fazendo que se tornem de grande interesse na atual tecnologia<sup>6,7,8</sup>.

Recentemente, trabalhos sobre a caracterização estrutural de novos materiais envolvendo derivados de perileno<sup>9</sup> têm por objetivo a aplicação destes materiais em dispositivos eletrônicos, como por exemplo compondo unidades sensoriais de parâmetros ambientais, os quais têm mostrado um alto desempenho quando estes derivados de perileno fazem parte dos dispositivos como elementos transdutores<sup>10</sup>. Outra aplicação tecnológica é a primeira célula fotovoltaica orgânica a base de filme fino usando um derivado de perileno descrita por *Tang*<sup>11</sup>. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos após esta publicação de *Tang* com ênfase na otimização e aperfeiçoamento das "condições" e propriedades destes filmes, como eficiência e mobilidade do portador nas células fotovoltaicas, além de outros dispositivos<sup>12,13,14,15</sup>. O cristal líquido, que é conhecido por sua alta organização espontânea e capacidade de retomar esta organização após uma perturbação, é outro campo no qual a

aplicação de derivados de perileno tem sido investigada<sup>16,17</sup>.

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos aplicáveis a atual tecnologia requer a preparação destes materiais sob forma de filmes ultrafinos como já mencionado. O domínio da organização molecular durante o crescimento destes filmes permite um alto controle das propriedades ópticas e elétricas, gerando um efeito benéfico nas condições de trabalho dos dispositivos eletrônicos. Visando a caracterização destes materiais, técnicas espectroscópicas como espalhamento Raman e absorção FTIR são muito usadas por sua alta contribuição nas informações físico-químicas, estruturais e morfológicas destes filmes finos<sup>18,19</sup>. Cálculos teóricos sobre os modos vibracionais destas moléculas também se mostraram uma ferramenta importante nas atribuições das bandas de absorção ou espalhamento encontradas nos espectros de FTIR e Raman, respectivamente, além de ajudarem na determinação da organização molecular dos filmes<sup>20,21</sup>. No entanto, é conhecido que a agregação<sup>22,23</sup> e a morfologia<sup>24</sup> dos filmes têm um importante papel na eficiência dos dispositivos nos quais são aplicados. Assim, o estudo dos fatores que afetam a estrutura e a morfologia do filme é imprescindível para a aplicação destes na tecnologia que os requerem<sup>25,26</sup>.

#### 1.2. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

Uma película ultrafina e resistente (filme) pode se formar pelo espalhamento de uma gota de óleo na superfície da água. A primeira aplicação deste fenômeno, conhecido antes mesmo da era cristã, foi em uma antiga técnica de impressão japonesa chamada *suminagashi*<sup>27</sup>. *Irving Langmuir*, trabalhando nos laboratórios da empresa *General Electric* (Estados Unidos) no início do século 20 reuniu dados experimentais e teóricos descrevendo importantes características e propriedades dos filmes monomoleculares. Tais estudos deram início à área de filmes de Langmuir e LB. A fabricação de filmes ultrafinos monomoleculares e insolúveis em água exige a utilização de moléculas que apresentam um equilíbrio entre os

grupos hidrofílico e hidrofóbico, para que assim estes filmes sejam formados na interface ar/água<sup>27,28</sup>. Os grupos hidrofílicos permitem o espalhamento das moléculas na superfície da água, enquanto os grupos hidrofóbicos não permitem que as moléculas submirjam. Basicamente, uma solução contendo o material dissolvido em um solvente orgânico altamente volátil é espalhada sobre a subfase de água ultrapura (18,2 M $\Omega$ .cm) e, após a evaporação do solvente, as moléculas do material são comprimidas por barreiras móveis formando uma monocamada denominada filme de Langmuir. Já os filmes LB são fabricados pela transferência do filme de Langmuir formado sobre a subfase aquosa para um substrato sólido<sup>27,28</sup>.

Na fabricação destes filmes ultrafinos utiliza-se um sistema experimental conhecido como cuba de Langmuir, formada basicamente por uma cuba de teflon onde é vertida a subfase líquida, duas barreiras móveis para a compressão do filme com velocidade controlada, um sensor para determinar a pressão de superfície, uma prova de potencial para medida do potencial de superfície (opcional) e um braço mecânico empregado na transferência do filme para um substrato sólido (*dipper*). Estes filmes devem ser fabricados em um ambiente limpo e com temperatura controlada. A caracterização dos filmes de Langmuir pode ser realizada na forma de isotermas  $\pi$ -A<sup>29</sup>. Tais isotermas revelam informações quanto à estruturação da monocamada, bem como transições de fase relacionadas às reorientações moleculares durante a compressão. A medida de pressão de superfície representa a variação na tensão superficial da água ultrapura pela presença da monocamada seguindo a equação (1)<sup>30</sup>. Se o filme a ser estudado for comprimido além do valor máximo representado por  $\pi$ , as moléculas podem agrupar-se desordenadamente umas sobre as outras provocando o colapso da monocamada molecular. Esta técnica de fabricação de filmes nanoestruturados é caracteristicamente utilizada para moléculas anfifílicas (cabeça hidrofílica e calda hidrofóbica), ou fazê-las de modo mais organizado estruturando-se em multicamadas para moléculas mais complexas como as ligninas<sup>31,32,33</sup> e os polímeros<sup>34</sup>.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \tag{1}$$

 $\gamma_0$  : tensão superficial da água pura

γ: tensão superficial da água pura + monocamada

### **1.3. Filmes Evaporados –** *Physical Vapour Deposition* (PVD)

O processo de evaporação dos materiais pode ser feito por diversos métodos, como a deposição por vaporização física (physical vapour deposition), a deposição por vaporização química (chemical vapour deposition) e sputering, e materiais como os metais, semicondutores inorgânicos como o silício, semicondutores orgânicos como o perileno e dielétricos como os polímeros podem ser aplicados neste método. A evaporação física e o sputering requerem um sistema de vácuo operando a baixa pressão enquanto a deposição por evaporação química pode ser feita em baixa ou pressão atmosférica<sup>35</sup>. Nesta dissertação foi usada a técnica de evaporação física para a deposição do AzoPTCD e prata sobre substratos sólidos. Tal técnica de fabricação de filmes consiste em colocar o pó do material que originará o filme ultrafino em um cadinho metálico por onde circulará uma corrente elétrica. O substrato que recebera este filme ultrafino é posicionado acima do cadinho contendo o material, ao lado do controlador de espessura: uma balança de cristal de quartzo. O processo de evaporação é facilitado pelo vácuo (10<sup>-7</sup> Torr) no interior da campânula onde é desenvolvido todo este processo. Nossa experiência na fabricação de filmes evaporados orgânicos mostra que o ajuste vagaroso da corrente e o tempo de espera entre cada ajuste são fundamentais para o controle da taxa de deposição, impedindo que explosões súbitas do material ocorram implicando na perda do controle da espessura e da morfologia do filme<sup>36,37</sup>.

#### 1.4. Espectroscopias Vibracionais: Absorção no Infravermelho e Espalhamento Raman

A partir do espectro da radiação eletromagnética pode-se denominar o mecanismo envolvido em cada técnica espectroscópica através da energia (que é proporcional à freqüência) da radiação eletromagnética que irá interagir (absorvida, espalhada ou emitida) com as moléculas<sup>38</sup>. A energia cinética das moléculas envolve mecanismos de translação da molécula em si, movimentação de seus elétrons, vibração de seus átomos e sua rotação<sup>39</sup>. Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos, deve-se levar em consideração também às transições oriundas de vibrações e rotações, cujas energias envolvidas decrescem nesta seqüência. Geralmente energias de transições eletrônicas são da ordem de  $10^{0}$  eV, de vibrações moleculares da ordem de  $10^{-2}$  eV e de rotação algo em torno de  $10^{-5}$  eV<sup>38,40</sup>. A figura 1 ilustra todo o espectro eletromagnético e a região onde estão localizadas as radiações ultravioleta, visível e infravermelho.



Figura 1: espectro eletromagnético.

Quando as vibrações moleculares resultam em variações do momento de dipolo da molécula em conseqüência da alteração da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem-se induzir transições entre os níveis vibracionais<sup>41</sup>. Isto é feito com a incidência de

radiação eletromagnética com energia adequada, ou seja, energia da ordem daquela das vibrações moleculares. Neste caso, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho (IR) do espectro eletromagnético. Levando a discussão a uma descrição mais clássica, a equação (2) apresenta as diferentes contribuições à variação do momento de dipolo da molécula quando irradiada por um onda eletromagnética com energia da região do infravermelho<sup>41,42</sup>. O primeiro termo ( $\mu_0$ ) refere-se ao momento de dipolo permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu$ ') é o responsável pela absorção da radiação IR e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu$ '') é o responsável pela absorção da radiação IR e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu$ '') é o responsável pela absorção da radiação IR e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu$ '') é o responsável pela absorção da radiação IR e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\mu$ '') é o responsável pela presença de freqüências dobradas e combinações (*overtones* e *combinations*) no espectros de IR.

$$\mu = \mu_0 + \frac{\partial \mu}{\partial Q} \bigg|_0 \delta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \bigg|_0 \delta Q^2 + \dots$$
(2)

Complementarmente, a absorção da radiação IR pode ser também compreendida considerando as relações de ressonância entre as energias da radiação incidente e aquela necessitada pela molécula nos processos de absorção. A figura 2 traz um diagrama de energia simplificado para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) de uma molécula com seus respectivos níveis vibracionais. Neste diagrama são apresentadas também as transições eletrônicas via absorção UV-Vis e relaxação via emissão de luz, cujos mecanismos são discutidas na seção 1.6, e transições vibracionais tanto via absorção IR como espalhamento Raman. Basicamente, na espectroscopia IR ocorre a absorção da radiação incidente quando a energia desta radiação corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais da molécula, ou seja, o efeito é ressonante sendo o modo vibracional acionado desde que ocorra uma variação do momento de dipolo na molécula pela radiação incidente.



Figura 2: diagrama de energia mostrando diferentes transições de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*)<sup>38,42</sup>. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring, rocking, wagging e twisting*, cujas traduções são geralmente omitidas<sup>38,40</sup>.

Uma potencialidade da espectroscopia FTIR a qual utilizada nesta dissertação é a aplicação das regras de seleção de superfície para obterem-se informações sobre o arranjo estrutural das moléculas em um filme devido à possível anisotropia induzida neste durante a fabricação destes filmes<sup>21</sup>. Este estudo envolve a comparação dos espectros IR obtidos de 3 maneiras: material disperso em pastilhas de KBr, o qual refere-se à variação dos momentos de dipolo molecular distribuídos aleatoriamente; material na forma de filme sobre substrato transparente à radiação IR, o qual envolve a variação dos momentos de dipolo **paralelos** à superfície do substrato; o material na forma de filme sobre uma superfície refletora da radiação IR, o qual atribui-se à variação dos momentos de dipolo **perpendiculares** ao substrato. Isto pode ser mais bem compreendido considerando, de forma simplificada, a

interação entre o campo elétrico da radiação incidente (E) e os momentos de dipolo ( $\mu$ ') das moléculas do filme. No modo transmissão, o campo elétrico da radiação incidente é paralelo à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão<sup>41</sup>, considerando o metal utilizado (Ag) e o ângulo de incidência (~80°), o campo elétrico é perpendicular à superfície do substrato. Desta forma, considera-se que a intensidade (I) da absorção é dada pelo produto escalar<sup>43</sup>

$$I = \mu' \bullet E \ . \tag{3}$$

Desta forma, a absorção é máxima quando  $\mu$ ' e E são paralelos. Conseqüentemente, no modo transmissão a absorção será máxima para as vibrações moleculares cujos  $\mu$ ' são paralelos à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão a absorção será máxima para os  $\mu$ ' perpendiculares à superfície do substrato. A figura 3 ilustra tal situação.



Figura 3: espectroscopia FTIR nos modos transmissão e reflexão evidenciando a polarização do campo elétrico da radiação incidente em cada caso.

O espalhamento Raman é uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infravermelho na medida em que também se refere aos modos de vibração molecular, de

forma que modos vibracionais que podem ser observados via FTIR podem não ser via espalhamento Raman e vice-versa, o que é determinado pelas regras de seleção<sup>44</sup>. Embora as técnicas de FTIR e espalhamento Raman sejam complementares<sup>42</sup>, ambas as técnicas espectroscópicas envolvem mecanismos físicos diferentes. Como diz o próprio nome, uma se refere ao espalhamento da luz e a outra se refere à absorção desta radiação, sendo esta última descrita anteriormente.

No espalhamento Raman, a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, daí o espalhamento Raman ser conhecido também como espalhamento inelástico da luz<sup>45</sup>. A diferença entre a radiação incidente e a radiação que é espalhada pela molécula está na região do IR e esta diferença é registrada pelo computador. Seguindo um modelo clássico e equacionado como utilizado anteriormente na descrição da absorção IR, o espalhamento Raman está intimamente relacionado com o momento de dipolo (p) induzido pela radiação incidente segundo o produto escalar:

$$p = \alpha \bullet E \tag{4}$$

sendo E o campo elétrico da radiação incidente e  $\alpha$  a polarizabilidade molecular (as notações vetoriais e tensoriais são evitadas por simplificação). A polarizabilidade  $\alpha$  é dada pela equação 5, em que o primeiro termo ( $\alpha_0$ ) refere-se à polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais =  $\alpha$ ') é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais =  $\alpha$ '') é o responsável pelo presença de freqüências dobradas e combinações (*overtones e combinations*) no espectros Raman<sup>42,45</sup>.

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \bigg|_0 \delta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \bigg|_0 \delta Q^2 + \dots$$
 (5)

Ainda no caso Raman, outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando os estados estacionários final e inicial são os mesmos, dizse que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as freqüências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a freqüência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes como resultado da transição da molécula para um estado de menor energia. No caso contrário, ou seja, quando a freqüência da radiação espalhada é menor que a da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes<sup>45</sup>, como esta ilustrado na figura 4.



Figura 4: espalhamentos Raman Stokes, Raman Anti-Stokes e Rayleigh quando incidido radiação eletromagnética sobre uma molécula de AzoPTCD.

O espalhamento Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes à temperatura ambiente, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, uma vez que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia (figura 2). No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas situadas em um estado vibracional excitado (figura 2), cuja população é menor que no estado fundamental a temperatura ambiente, daí sua probabilidade de ocorrer ser menor. Quando a energia da radiação incidente coincide com a necessária para uma transição eletrônica da molécula que espalha a luz (figura 2), tem-se o espalhamento Raman ressonante (*Resonance Raman Scattering* - RRS), o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resultará em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de  $10^{6}$ )<sup>45,46</sup>. Já a intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade do laser (I<sub>laser</sub>), da freqüência do laser incidente (v) e da polarizabilidade da molécula ( $\alpha$ ) segundo a equação (6):

$$I_{Raman} = I_{laser} \cdot v^4_{laser} \cdot \alpha'^2_{.} \tag{6}$$

### 1.5. Fenômenos de Amplificação em Superfície (Surface Enhanced Phenomena)

Desde 1928 quando *Sir Chandrasekhra Venkata Raman* descobriu o fenômeno de espalhamento Raman, o qual levou seu nome, a espectroscopia Raman tem sido uma poderosa ferramenta dentro das ciências físicas. Diversos anos após a descoberta em 1974 e 1975, *Fleischmann et al.*<sup>47,48</sup> enquanto utilizavam a espectroscopia Raman para entender as reações eletroquímicas da piridina em eletrodos rugosos de Ag observou que por este processo podia se ter uma amplificação no sinal espalhado em até  $10^6$  ordens de grandeza pela modificação apropriada de superfícies metálicas. Este efeito, nomeado de *Surface Enhanced (Resonance) Raman Scatering (SE(R)RS)*, tem, junto com importantes desenvolvimentos tecnológicos em instrumentação óptica, habilitado a detecção de até moléculas isoladas (*single molecule*) sobre

estas superfícies metálicas em tempos de exposição menores que até 1 s, abrindo incontáveis possibilidades para a espectroscopia Raman expandir-se em diversas áreas<sup>49,50,51,52</sup>.

Diversos grupos mostraram que o efeito de amplificação não estava simplesmente relacionado ao aumento na área superficial do eletrodo em virtude das rugosidades<sup>53</sup>. Desta forma, nos anos de 1984 e 1985 foram escritos os primeiros artigos de revisão nos quais se determinou que nanopartículas de metais nobres fossem as responsáveis por grandes aumentos (acima de 10<sup>6</sup>) na sessão de choque do espalhamento Raman para moléculas adsorvidas sobre estas nanoestruturas<sup>54,55</sup>. A física envolvida neste fenômeno ainda está em discussão, pois experimentos indicam que há mais de um mecanismo de amplificação. O consenso atual é que dois efeitos podem ocorrer resultando na amplificação<sup>56</sup>, sendo eles:

- Efeito de amplificação eletromagnético (EM) via a teoria eletromagnética de Maxwell, o qual prevê a intensificação do campo elétrico local na superfície das ilhas metálicas onde as moléculas estão adsorvidas.
- Efeito químico ou eletrônico (efeito da primeira camada) via contato da molécula com a nanoestrutura metálica que prevê um aumento na polarizabilidade da molécula adsorvida em virtude da sua interação com a superfície das nanoestruturas metálicas.

O modelo da partícula metálica esférica<sup>41</sup> simula quando uma molécula está situada a uma distância **d** de uma esfera metálica de raio **r** e é incidida uma radiação eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$ , onde **r**<< $\lambda$ . Pode ocorrer então um acoplamento entre a radiação e os elétrons da partícula metálica que resulta na oscilação coletiva dos elétrons da superfície metálica produzindo uma intensificação do campo eletromagnético local, o qual é responsável pela intensificação do sinal do espalhamento Raman previsto pelo mecanismo EM. Sucintamente, esta intensificação dependerá da constante dielétrica do metal na freqüência de

excitação (radiação incidente), da constante dielétrica do meio que envolve a superfície e do formato e da dimensão e empacotamento das esferas (ou ilhas) metálicas. O campo local  $(E_{local})$  produzido na superfície das ilhas metálicas pode ser escrito como na equação 7:

$$E_{\text{local}} = E_{\text{incidente}} + E_{\text{metal}} + E_{\text{imagem}} + E_{\text{Lorents}}$$
(7)

em que  $E_{incidente}$  é o campo proveniente da radiação incidente na presença apenas do meio que envolve a superfície e  $E_{metal}$  é o campo proveniente da polarização da superfície metálica devido ao feixe incidente. A soma  $E_{incidente} + E_{metal}$  é chamada de campo primário, o qual afeta diretamente a grandeza do momento de dipolo induzido na molécula. Quando uma molécula é colocada sobre a superfície metálica ela é polarizada pelo campo primário e, como resultado, adquire um dipolo induzido. O campo elétrico deste dipolo polariza o metal, o qual produz o campo elétrico imagem ( $E_{imagem}$ ).  $E_{Lorentz}$  é o campo proveniente das contribuições dos dipolos induzidos das demais moléculas adsorvidas e polarizadas sobre a superfície metálica. A soma  $E_{imagem} + E_{Lorentz}$  é chamada de campo secundário, o qual modifica de forma mais suave a polarizabilidade da molécula adsorvida. Neste caso, o campo induzido na superfície da esfera é dado pela equação 8:

$$E_{\text{induzido}} = \left(\frac{\varepsilon(w) - \varepsilon_0}{\varepsilon(w) + 2\varepsilon_0}\right) E_{\text{laser}}$$
(8)

onde  $\varepsilon(w)$  corresponde à função dielétrica do metal,  $\varepsilon_0$  a constante dielétrica do ambiente em que a superfície metálica está imersa e o fator 2 no denominador é procedente do formato da ilha metálica. A oscilação coletiva dos elétrons da superfície metálica com a radiação incidente, ou ressonância dos elétrons com a radiação incidente, ocorre para uma freqüência
"w" tal que a condição  $\varepsilon(w) = -2\varepsilon_0$  deva ser satisfeita. Assim, procuram-se metais que possuam  $\varepsilon(w)$  com valor próximo a -2 na região de freqüência da radiação incidente, como é o caso do Cu, da Ag e do Au.

A equação 8 descreve as importantes propriedades das variáveis envolvidas no mecanismo EM de amplificação e algumas foram omitidas por simplificação. Primeiro, a escala de amplificação varia com a quarta potência do campo elétrico local gerado pela nanoestrutura metálica. Segundo, a amplificação é maximizada quando a radiação eletromagnética incidente e a radiação espalhada Raman estão em ressonância com as superfícies plasmônicas, e por último, embora a amplificação EM não necessite do contato entre a molécula e as nanoestruturas metálicas, a dependência com a distância é extremamente forte, sendo inversamente proporcional a 10<sup>12</sup>. Vale destacar que para este sistema de amplificação as dimensões e o empacotamento das nanopartículas metálicas desempenham um papel fundamental no fator de amplificação. De modo geral, tanto a amplificação em superfície do espalhamento Raman quanto da luminescência (fluorescência) são beneficiados por este efeito de intensificação do campo local<sup>57</sup>.

### 1.6. Espectroscopias de Transição Eletrônica: Absorção e Emissão

Estas espectroscopias envolvem transições eletrônicas relacionadas à absorção e emissão de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, podendo alcançar ainda o ultravioleta ou o infravermelho próximos<sup>38,40</sup>. A freqüência da radiação absorvida é uma medida da energia necessária para a transição eletrônica, enquanto a intensidade é dependente da probabilidade de ocorrer esta transição. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, naturalmente esta radiação (energia) acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental. Porém, algumas moléculas quando absorvem energias mais intensas podem dissipar apenas parte desta energia na forma de calor e voltar ao estado fundamental emitindo um fóton de energia menor que aquela da radiação absorvida<sup>58</sup>.

O mecanismo de absorção de fótons ou espectroscopia de absorção molecular é baseado em medidas de absorbância (A) ou transmitância (T), sendo a absorbância usada nesta dissertação, e apresenta uma dependência para a concentração molecular (c) de moléculas envolvidas na medida através da equação<sup>38</sup>

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \mathcal{E}bc \tag{9}$$

onde  $\mathbf{P}_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $\mathbf{P}$  é a intensidade da radiação após passar pela amostra de espessura **b** (caminho óptico) e coeficiente de extinção  $\boldsymbol{\epsilon}$ . A equação acima é conhecida como Lei de Beer-Lambert<sup>59</sup>. Esta lei relata a dependência linear entre a concentração c de moléculas e a absorbância A medida. Esta lei apresenta algumas limitações, dentre elas, sendo usada com sucesso somente para baixas concentrações moleculares, usualmente menores que 0,01 mol/L.

O mecanismo de emissão de fótons apresenta algumas variáveis e é chamado de fluorescência quando o decaimento da molécula ocorre a partir do estado excitado singleto (elétrons emparelhados) de menor energia, como verificado nesta dissertação<sup>58</sup>. Basicamente, a intensidade da fluorescência (F) pode ser expressa como<sup>58,60</sup>.

$$F \approx I_0 \varepsilon(\lambda) N \phi \tag{10}$$

onde  $I_0$  a intensidade da radiação incidente,  $\varepsilon(\lambda)$  e o coeficiente de extinção (ou absortividade molar), N é a densidade numérica de fluoróforos envolvidos e  $\phi$  é a eficiência quântica do material que, resumidamente, mostra a número de fótons emitidos em relação ao número de 38 fótons absorvidos. Neste caso particular de emissão, a freqüência da radiação emitida é independe da freqüência da radiação absorvida, porém a intensidade da radiação emitida é proporcional à intensidade da radiação absorvida  $I_0$ . A fluorescência é um processo relativamente rápido, ocorrendo cerca de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  s após a absorção<sup>38,40,61</sup>. Complementarmente, a figura 2 traz um diagrama de energia simplificado de uma molécula para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) que resume, dentro de um modelo quântico, as respectivas transições eletrônicas via absorção UV-Vis e relaxação via emissão de luz por fluorescência.

### 1.7. Microscopia de Forca Atômica (AFM)

A microscopia AFM é uma técnica que utiliza as interações entre uma ponta de contato e a superfície da amostra para formar imagens e análises morfológicas da amostra a ser estudada<sup>62,63</sup>. Tais interações ocorrem a partir de forças de *Van der Waals*, forças eletrostáticas, magnéticas e de atrito, dependendo do tipo de material e da distância entre a ponta e a amostra<sup>64</sup>. Na escala de frações de Å prevalecem as forças eletrostáticas (coulombianas) de repulsão, enquanto que em nível de Å as forças de atração de *Van der Waals* passam a predominar.

A técnica de AFM fornece, entre outras informações, a topografia da superfície do filme com seus defeitos e ordenamentos moleculares, possibilitando a medida direta de suas alturas e profundidades, bem como a rugosidade do filme. As aplicações desta técnica no estudo de materiais orgânicos e análises estruturais de filmes finos têm evoluído bastante desde sua invenção em 1986<sup>65</sup>. As medidas de AFM são feitas localmente, porém a técnica não requer que a superfície estudada seja condutora eletricamente, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações se comparada com a técnica de microscopia de tunelamento (STM).

O microscópio de força atômica é um sistema constituído basicamente por uma alavanca e uma agulha, um sistema de varredura piezelétrico, um sistema de detecção a laser do deslocamento da alavanca e um sistema de controle e realimentação, como ilustra a figura 5.



Figura 5: esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

A alavanca e a agulha são os elementos sensoriais responsáveis pela interação com o filme, sendo que a agulha faz o mapeamento da superfície e a alavanca mede a força de interação da agulha com a amostra. O sistema de varredura piezelétrico desloca-se em escala micro e nanométrica nas direções x, y e z quando uma diferença de potencial é aplicada em suas extremidades proporcionando imagens em 3 dimensões. O deslocamento da alavanca é detectado pelas alterações no ângulo de reflexão de um feixe de laser que incide na ponta livre e espelhada da própria alavanca. Os raios refletidos são captados por um fotodiodo e enviados ao sistema de controle e realimentação (um microcomputador), o qual procura manter a distância entre a amostra e a agulha constante através da variação da tensão aplicada no piezelétrico.

Os principais modos de operação de um microscópio de força atômica são os modos contato, não contato e contato intermitente. No modo não contato ou conhecido como *tapping-mode*, o qual foi usado nesta dissertação, a distância entre a agulha e a superfície da amostra fica por volta de 10 a 100 nm, para a qual prevalecem as forças de longo alcance como *Van der Waals* e eletrostática. As forças de interação são da ordem de 10<sup>-12</sup> N, o que minimiza o contato da agulha com a amostra e, portanto, possíveis danos à amostra. Neste modo, ao invés de se medir a deflexão da alavanca, esta é colocada a vibrar próximo à sua freqüência de ressonância de forma que alterações nesta freqüência são provocadas pela interação agulha/filme.

### 1.8. Medidas Elétricas

A análise de dispositivos usada da literatura é feita em analogia com a teoria de contatos entre metais e semicondutores inorgânicos, não tendo sido desenvolvida uma teoria que preveja o comportamento elétrico dos semicondutores orgânicos. A natureza do contato nos semicondutores convencionais é determinada pelas diferenças entre as funções trabalho dos materiais. Três tipos de contatos podem existir em uma interface semicondutor/metal: i) contato ôhmico; ii) contato retificante e iii) contato neutro. Um contato ôhmico pode ser fabricado em um semicondutor tipo P, por exemplo, depositando-se um metal cuja função trabalho ( $\phi_m$ ) seja maior que a do semicondutor ( $\phi_s$ ). Esse tipo de contato atua como um reservatório de cargas, sendo capaz de suprir portadores ao semicondutor, dependendo da tensão elétrica (V) aplicada na amostra. Dessa forma o processo de condução no sistema é limitado pela taxa nas quais portadores de carga podem fluir através do volume da amostra, ao invés da taxa na qual eles são fornecidos pelo eletrodo. Um contato retificante em um semicondutor tipo P também é alcançado através da diferença de função trabalho entre o metal e o semicondutor. Nesse caso a retificação ocorre quando  $\phi_m < \phi_s$ . Após as condições de

equilíbrio térmico serem estabelecidas, há a criação de uma região espacial de cargas (região de depleção) entre o eletrodo metálico e o semicondutor. Como a densidade de portadores na interface amostra/metal é muito menor que aquela no volume da amostra, a taxa do fluxo de portadores através do sistema será limitada pela razão na qual esses portadores fluem sobre a barreira de potencial formada na junção semicondutor/metal. O processo de condução é, desta forma, limitado pelo eletrodo. Quando as funções trabalho dos materiais são iguais ( $\phi_m = \phi_s$ ) e os níveis de Fermi se alinham naturalmente, sem a necessidade de transferência de cargas entre o semicondutor e o metal, o contato formado é dito como sendo neutro. Geralmente, as caracterizações elétricas por medidas *dc* são feitas por curvas corrente em função da tensão aplicada, ficando a cargo de quem analisa os dados extrair parâmetros como a condutividade e a natureza do material.

Nas medidas de caracterização por espectroscopia de impedância são detectadas variações nas curvas de capacitância (C) e condutância (G) em função da freqüência da tensão alternada aplicada. A faixa de freqüência (w) analisada vai de 1 Hz a alguns MHz. Medidas em corrente contínua são comumente aplicadas na determinação das variações de condutância em outros tipos de materiais, por exemplo, materiais poliméricos. Porém, alguns pesquisadores identificaram que é possível aumentar de maneira significativa a sensibilidade e seletividade das unidades sensoriais através da espectroscopia de impedância, resultando em uma melhora no padrão de resposta obtido, o que também permite uma redução no número de sensores utilizados<sup>66,67</sup>. Sensores que normalmente não seriam seletivos em medidas *dc* para determinadas substâncias químicas tornam-se altamente seletivos em medidas *ac* em função da freqüência do sinal alternado utilizado<sup>67</sup>. As medidas *ac* evitam ainda a polarização de cargas no interior do filme que cobre o eletrodo, o que poderia alterar irreversivelmente suas propriedades elétricas, tornando as medidas *ac* um processo de análise repetitivo e não destrutivo.

A teoria envolvida na análise de dispositivos pode ser descrita por um circuito equivalente que descreve as características elétricas de um metal coberto com um filme pouco condutor, imerso em uma solução eletrolítica, conforme esquematizado na figura  $6^{68}$ .



Figura 6: circuito equivalente para um sistema representando um eletrodo metálico coberto com um filme não muito condutor, imerso em uma solução eletrolítica.

Um circuito desse tipo é formado levando em conta todos os processos que contribuem para a impedância do sistema.  $C_g$  é a capacitância geométrica do conjunto de eletrodos interdigitados imerso em uma solução eletrolítica, e uma maneira simples e alternativa de calculá-la está descrita na referência<sup>69</sup>.  $G_t$  representa uma condutância que permite a transferência de carga através da interface filme/eletrólito. A dupla camada formada pela adsorção de íons na superfície da unidade sensorial é representada pela capacitância  $C_d$ , que é carregada pela condutância eletrolítica  $G_d$ . A condutância total do eletrólito pode ser expressa pela soma de  $G_d e G_t$ , mas devido à natureza pouco condutora do filme que cobre o eletrodo interdigitado, temos  $G_t \ll G_d$ , de forma que  $G_d$  acaba representando efetivamente a condutância da solução eletrolítica. O filme que cobre os eletrodos interdigitados é representado pela associação em paralelo de  $C_b e G_b$ , em série com a impedância da solução.

concentração da solução para uma determinada freqüência, onde ocorre a resposta efetiva da interação do filme com o sistema liquido ou como foram usados nesta dissertação, os resultados de capacitância podem ser submetidos a uma avaliação estatística que estabelece padrões e agrupam os dados de acordo com a similaridade entre eles, chamada análise das componentes principais (PCA).

As componentes principais da PCA são combinações lineares de um conjunto de dados que preservam o máximo possível da informação contida nos dados originais<sup>70</sup>. Ele gera um novo conjunto de dados através da combinação linear dos dados iniciais que mais contribuem para tornar as amostras diferentes umas das outras, permitindo identificar os dados mais importantes ou discriminar os conjuntos de dados com padrões semelhantes. É uma técnica estatística poderosa que pode ser utilizada para redução do número de variáveis e para fornecer uma visão privilegiada do conjunto de dados. O objetivo mais imediato desta técnica é verificar se existe um pequeno número de componentes principais (PC) que seja responsável por explicar as outras variáveis do conjunto. As componentes são apresentadas por ordem decrescente de importância, isto é, a primeira explica o máximo possível de variabilidade dos dados originais, já a segunda o máximo possível que ainda não foi explicado após o efeito da primeira componente, e assim por diante. Deste modo, a última componente será a que menos contribuirá para a explicação da variabilidade total dos dados originais.

Capítulo II

# **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### 2.1. Amostras do AzoPTCD

A amostra do AzoPTCD foi cedida pelo Dr. J. Duff do Xerox *Research Centre of Canadá*. Derivado do perileno e com massa molar de 536,554 g/mol, o AzoPTCD se enquadra na classe dos semicondutores orgânicos. Sua estrutura molecular é ilustrada na figura 7. As soluções do AzoPTCD foram preparadas dissolvendo o material em 10% de ácido trifluoracético (TFA) e 90% de diclorometano.



Figura 7: estrutura molecular do AzoPTCD.

# 2.2. Filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir do AzoPTCD foram fabricados em uma cuba de Langmuir KSV 2000 equipada com sensor de Wilhelmy para medidas de pressão de superfície. Água ultrapura (18,2 MΩ.cm) obtida em um sistema Millipore Simplicity foi utilizada como subfase e mantida a 20°C. A velocidade de compressão para formação dos filmes de Langmuir foi 30 mm/min. As soluções do AzoPTCD usadas tinham concentração de 0,536 mg/ml. No estudo da interação dos filmes de Langmuir com íons metálicos de Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> obtidos a partir da dissolução dos sais de CuCl<sub>2</sub>, PbNO<sub>3</sub> e CdCl<sub>2</sub>, respectivamente, foram utilizadas soluções aquosas como subfase contendo os íons a uma concentração de 20,0 mg/L. Para todas as medidas realizadas foi espalhado um volume de 75,0 µL da solução do AzoPTCD sobre a subfase aquosa.

### 2.3. Fabricação de Filmes LB

Os filmes LB do AzoPTCD foram fabricados transferindo os filmes de Langmuir descrito no tópico anterior da subfase aquosa para um substrato sólido usando um braço mecânico (*dipper*). Os filmes foram comprimidos com velocidade de compressão das barreiras em 30 mm/min até atingir a pressão superficial de transferência em 28 mN/m. Foi esperado o tempo de 25 minutos necessário para a estabilização da monocamada mantendo a pressão alvo constante. A transferência do filme de Langmuir para o substrato sólido foi feita com velocidade de subida do *dipper* de 1,2 mm/min. Os filmes LB foram fabricados com os seguintes propósitos:

- a) Monocamada sobre substrato de quartzo para estudo utilizando espectroscopia UV-Vis.
- b) Monocamada sobre substrato de vidro para análise da espectroscopia de espalhamento Raman e emissão por fluorescência.
- c) Monocamada sobra ilhas de Ag (6nm) para análise dos fenômenos de amplificação em superfície aplicados a espectroscopia de espalhamento Raman e emissão por fluorescência.

### 2.4. Fabricação de Filmes PVD

Filmes metálicos (substratos) e, posteriormente, filmes orgânicos foram depositados sob uma atmosfera de 10<sup>-6</sup> Torr utilizando-se dois sistemas de evaporação a vácuo EDWARDS Auto 306 distintos para evitar-se a contaminação do metal pelo orgânico. Com auxílio de um termopar foi possível medir a temperatura do cadinho de W quando ocorre a evaporação do AzoPTCD para o crescimento do filme PVD. Com uma corrente de 2,2 A (corrente necessária para evaporar o AzoPTCD) o cadinho apresenta uma temperatura de aproximadamente 410 °C. A espessura dos filmes foi controlada por uma balança de cristal piezelétrico (quartzo). Tais filmes foram fabricados com os seguintes intuitos:

- a) Filmes metálicos (ilhas de Ag) utilizados como substratos para medidas de SERRS e SEF. Neste caso foi evaporado Ag com 6 nm de espessura sobre o substrato de vidro mantido aquecido a aproximadamente 100 °C por meio de uma lâmpada de 500 W durante a evaporação da Ag, visando um formato e uma distribuição espacial mais homogêneos das ilhas de Ag.
- b) Filmes de AzoPTCD com espessuras de 10, 20, 30, 40, e 50 nm sobre quartzo para medidas de UV-Vis.
- c) Filmes de AzoPTCD com 40 nm para medidas de FTIR foram evaporados sobre ZnSe (transmissão) e espelho de Au (reflexão), simultaneamente.
- d) Filmes de AzoPTCD com 10, 20, 30, 40 e 160 nm sobre vidro tratado termicamente (600 °C durante 1 h) foram utilizados para análises morfológicas via AFM.
- e) Filmes de AzoPTCD com 10 nm sobre vidro e ilhas de Ag foram utilizados nas medidas de RRS, SERRS, fluorescência e SEF.
- f) Filmes de AzoPTCD com 40, 80, 120 e 160 nm sobre substrato de vidro e ITO (*indium-tin-oxide*) em deposição simultânea para medidas de UV-Vis e curvas I vs V, respectivamente. O catodo foi formado por evaporação de Al sobre os filmes de AzoPTCD com uma área de 0,12 cm<sup>2</sup>, dando origem a um sistema com arquitetura ITO/AzoPTCD/Al.
- g) Filmes de AzoPTCD com 100 nm sobre eletrodo interdigitado de Au para medidas de condutância também via curvas I vs V. Os eletrodos de Au foram cedidos pela Dra Clarissa Olivati do IGCE/UNESP e possuem 20 pares de dígitos, sendo que cada dígito possui 0,4 mm de largura, 100 nm de altura e 8 mm de comprimento, estando espaçados de 0,4 mm entre si.

h) Filmes de AzoPTCD com 5, 10, 15, 20, 30 e 40 nm foram depositados sobre eletrodos interdigitados de Pt e aplicados na espectroscopia de impedância para a descriminação de analitos em sistemas líquidos. Os eletrodos de Pt foram comprados junto ao CENPRA, Campinas, SP, e possuem 50 pares de dígitos, sendo que cada dígito possui 10 μm de largura, 100 nm de altura e 5 mm de comprimento, estando espaçados de 10 μm entre si.

### 2.5. Técnicas de Caracterização

O solução de AzoPTCD e os filmes LB e PVD foram caracterizados pela técnica de absorção UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 que opera na região de 190 a 1100 nm. O monitoramento por UV-Vis foi realizado fazendo uma varredura de 350 a 900 nm com taxa de varredura de 600 nm/min.

As medidas de FTIR do AzoPTCD foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Bruker modelo Vector 22 que opera de 2,5 a 25  $\mu$ m (400 a 4000 cm<sup>-1</sup>). As medidas de FTIR foram obtidas com 128 *scans* e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Com o AzoPTCD disperso em uma matriz de KBr foi possível a obtenção do espectro referente ao AzoPTCD em pó. As medidas de reflexão foram realizadas utilizando-se o acessório da Bruker modelo A118 e espelhos de Au.

Os espectros de RRS, SERRS, fluorescência e SEF foram realizados utilizando-se um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com um microscópio Leica série DMLM para focar as amostras, detector CCD Peltier e plataforma móvel (XYZ), cujo passo mínimo é de 0.1  $\mu$ m, onde são colocadas as amostras. Foram utilizados lasers em 5 comprimentos de onda (325, 442, 514,5, 633 e 785 nm) cuja potência máxima incidida nas amostras era da ordem de 1.5  $\mu$ W. O espectrógrafo é equipado com redes de difração com 2400, 1800 e 1200 grades/mm permitindo que os espectros sejam coletados com uma resolução de cerca de 4 cm<sup>-1</sup>. Várias porcentagens da máxima potência do laser foram

utilizadas para se chegar ao espectro com a relação sinal/ruído mais adequado. As medidas de RRS, SERRS e SEF foram realizadas a temperatura ambiente. Foram realizadas medidas de fluorescência em função da temperatura utilizando-se uma estação LINKAN TMS 94 de aquecimento e resfriamento entre -190 e +250 °C. A aquisição e tratamento dos dados foram feitos no programa *WIRE* para Windows e *Galactic Industries GRAMS/386*, respectivamente. Nas imagens de mapeamento micro-Raman, o software *Origin Pro 7.5* foi usado para a edição destas imagens.

Para a análise da estabilidade térmica do AzoPTCD foi utilizada a técnica de análise termogravimétrica (TG) usando um equipamento da marca Netzsch modelo 209 com intervalo entre a temperatura ambiente (~30°) e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A massa da amostra utilizada foi de 3,9 mg e como gás de arraste foi utilizado N<sub>2</sub> com fluxo de 15 mL/min. Estas medidas foram realizadas no laboratório do professor Dr. Aldo Eloizo Job do DFQB da FCT/Unesp de Presidente Prudente/SP.

As imagens de AFM foram obtidas para filmes PVD usando um equipamento da Digital Instrument modelo Nanoscope IV com agulha de nitrato de silício e uma constante de 0,12 N/m. Os filmes foram caracterizados em função da sua rugosidade superficial e tamanho dos domínios. Estas medidas foram realizadas pelo professor Job durante seu pós-doutoramento na *University of Windsor*, Canadá, sob a supervisão do professor Dr. Ricardo Aroca.

As freqüências fundamentais dos modos vibracionais do AzoPTCD foram calculadas visando a completa caracterização estrutural do AzoPTCD com o auxílio do programa *Gaussian 98W* para realizar os cálculos e o programa *GaussView* para a interpretação dos dados obtidos. O cálculo foi realizado via DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) e permitiu a atribuição das bandas características de vibração vistas nas espectroscopias de absorção FTIR e de espalhamento Raman. Como a molécula possui 58 átomos e é planar, ela apresenta 168

modos normais de vibração, os quais foram todos encontrados com este estudo teórico. Esta simulação teórica foi realizada pelo aluno de doutorado Daniel J. Ross orientado pelo professor Aroca.

As medidas de I vs V foram feitas em um equipamento Keithley 238 pela Dra Olivati. As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em um analisador de impedância Solartron modelo 1260A. O conjunto de unidades sensoriais que compunham a língua eletrônica possuía 7 unidades: um eletrodo descoberto sem o filme de AzoPTCD e outros seis eletrodos cobertos com filmes PVD do AzoPTCD. Todos os eletrodos foram previamente lavados em água ultrapura sob leve agitação para que se removesse alguma partícula adsorvida sobre a superfície do filme. As unidades sensoriais foram imersas em água ultrapura antes e depois do ciclo de medidas com soluções, a fim de se averiguar a reprodutibilidade das medidas. Foram feitas soluções aquosas de íons metálicos Cu<sup>2+</sup>, obtidas a partir do sal CuCl<sub>2</sub>, e soluções aquosas de azul de metileno (AM), dando origem a dois sistemas líquidos diferentes. As soluções usadas variaram entre 10,0 mg/L e 100,0 ng/L e as medidas foram realizadas em freqüências de 1 Hz a 1 MHz usando um sinal de entrada 50 mV de amplitude e a temperatura de 23 °C. Os dados foram obtidos usando os programas Zview e Zplot, e foram editados no programa Origin Pro 7.5. Os tempos de estabilização das medidas para cada sistema líquido estão descritos na seção 4.2, como estudo preliminar para as medidas de descriminação das diferentes soluções. A partir das curvas de capacitância versus freqüência (C vs F) foram extraídos os valores de capacitância para determinada freqüência, e estes dados foram avaliados por um tratamento estatístico da PCA usando o programa MatLab 6.1.

Capítulo III

# PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DO AzoPTCD

### 3.1. Filmes de Langmuir do AzoPTCD

Filmes de Langmuir do AzoPTCD foram investigados via isotermas  $\pi$ -A com base em dados encontrados na literatura, procurando a reprodução destes resultados<sup>71</sup>. A justificativa deste estudo é que a fabricação de filmes de Langmuir é o primeiro passo na fabricação dos filmes LB. A figura 8 apresenta uma isoterma  $\pi$ -A do filme de Langmuir do AzoPTCD.



Figura 8: isotermas  $\pi$ -A do AzoPTCD obtidas espalhando-se 75  $\mu$ L da solução com concentração de 0,536 mg/mL em subfase de água ultrapura (Milli-Q). A área extrapolada ( $A_{ext}$ ) a partir da fase condensada é apontada para  $\pi$ =0 mN/m.

A isoterma  $\pi$ -A não apresenta as fases gasosa, líquida e condensada bem definidas durante a compressão da monocamada, exibindo uma subida suave e atingindo um alto empacotamento molecular. As isotermas obtidas são reprodutíveis (apresentamos apenas uma entre várias), revelando uma boa estabilidade da monocamada. As isotermas apresentaram-se independentes da velocidade de compressão indicando que as moléculas estão em equilíbrio na interface água/ar. Vemos que a fase sólida se inicia por volta de 7 mN/m, atingindo o colapso (superposição das monocamadas provocando um alívio na pressão de superfície) por

volta de 46 mN/m. As altas pressões de superfície atingidas pelos filmes de Langmuir demonstram o elevado empacotamento molecular do AzoPTCD.

O valor de área por molécula extrapolado em  $\pi = 0$ , a partir da fase condensada, é de 85  $\text{\AA}^2$  (A<sub>ext</sub> - figura 8) e no colapso a área por molécula é de 45  $\text{\AA}^2$ , indicando que a estruturação sobre a subfase aquosa permite um empacotamento molecular até pequenas áreas. Considerando a dimensão do grupo PTCD central da molécula apresentado na figura 7 (área = 9,2 x 14,2 = 130,64 Å<sup>2</sup>) e o valor da área por molécula extrapolada durante a compressão do filme (85 Å<sup>2</sup>), pode-se deduzir que a molécula do AzoPTCD esteja inclinada sobre a superfície aquosa e apoiada sobre seu eixo maior ou menor. A diminuição na taxa de crescimento da pressão de superfície (colapso) indica uma reestruturação do filme, possivelmente formando uma sobreposição de monocamadas sobre a superfície da água. Em Constantino et al.<sup>72</sup>, foram verificados valores de área extrapolada por molécula para o AzoPTCD e outro derivado do perileno, o bis benzimidazo tioperileno (Monothio BZP), inferiores ao encontrado neste trabalho (50 Å<sup>2</sup> para o Monothio BZP e 60 Å<sup>2</sup> para o AzoPTCD), porém com resultados iguais para a organização da molécula sobre a subfase aquosa. As diferenças entre os valores do AzoPTCD podem ser atribuídas a diferenças experimentais, como concentração da solução (concentrações maiores podem levar a formação de agregados moleculares), temperatura da subfase e equipamento (compressão simétrica x compressão unidirecional e metodologia na medida da pressão de superfície).

A fabricação de filmes de Langmuir em subfase que não contenha apenas a água ultrapura e sim solução aquosa com algum íon de metal pesado é uma maneira de verificar alguma interação das moléculas de AzoPTCD com os íons metálicos. Essa interação, se existindo e sendo detectável já por meio de isotermas  $\pi$ -A, abre uma perspectiva muito boa para deposição de filmes de AzoPTCD sobre circuitos interdigitados compondo unidades sensoriais, uma vez que as medidas elétricas realizadas com os sensores são mais sensíveis que as isotermas. A sensibilidade das isotermas  $\pi$ -A à presença de íons metálicos dispersos na subfase foi testada para Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. A figura 9 ilustra que a dissolução de íons na subfase desloca significativamente as isotermas  $\pi$ -A na direção de maiores áreas, quando comparadas com isotermas  $\pi$ -A em subfase com água ultrapura, como reportado para o trabalho de *Antunes et al.*<sup>73</sup>. A diminuição da pressão de colapso das isotermas  $\pi$ -A com íons dispersos na solução da subfase também foi verificada. A origem do deslocamento observado pode estar na interação das moléculas de AzoPTCD com o cátion divalente dos metais pesados, o que pode resultar em uma repulsão entre as moléculas do AzoPTCD.



Figura 9: isotermas  $\pi$ -A do AzoPTCD em subfases contendo água ultrapura e soluções contendo 20 mg/L de íons de Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>.

# 3.2. Filmes PVD e LB do AzoPTCD

A fabricação de filmes PVD e LB para o AzoPTCD tem como objetivo mais amplo a obtenção de informações a cerca das características físico-químicas e estruturais destes filmes, os quais serão utilizados na próxima etapa do projeto como parte da fabricação de unidades sensoriais.

## 3.2.1. Estabilidade Térmica do AzoPTCD

A estabilidade térmica do AzoPTCD foi verificada por ser uma propriedade determinante na fabricação de filmes PVD. A aquisição dos espectros RRS com o laser em 514,5 nm do pó antes da formação do filme, do filme já crescido sobre um substrato sólido e de uma porção remanescente que ficou no cadinho de W após a deposição do filme foi realizada. A figura 10 ilustra os espectros de espalhamento Raman para as três condições do material citadas acima. A semelhança dos três espectros obtidos evidencia a não degradação térmica do material durante seu aquecimento para crescer filmes PVD com a molécula mantendo sua integridade química.



Figura 10: espalhamento Raman ressonante (RRS) com laser em 514,5 nm para três formas do AzoPTCD: pó, filme e pó remanescente no cadinho.

Complementarmente, a degradação térmica do AzoPTCD foi investigada via análise TG. A figura 11 ilustra as curvas de TG e DTG para o AzoPTCD. O processo de degradação do AzoPTCD ocorre de maneira mais intensa em aproximadamente 675 °C. Como a temperatura do cadinho de W quando ocorre a evaporação do AzoPTCD para o crescimento do filme PVD é de cerca de 410°C, distante da temperatura de 675°C, pode se ratificar a não degradação do material no processo de fabricação do filme PVD.



Figura 11: curvas de TG e DTG para uma amostra de AzoPTCD em pó. A degradação do material ocorre de maneira mais intensa em aproximadamente 675°C.

### 3.2.2. Crescimento dos Filmes PVD e LB do AzoPTCD

O estudo crescimento dos filmes PVD iniciou após a confirmação da estabilidade térmica do AzoPTCD. Filmes de 10, 20, 30, 40 e 50 nm de espessura em massa foram produzidos sobre substrato de quartzo, visando a análise sobre o crescimento dos filmes PVD. A figura 12 ilustra as imagens dos filmes obtidas com uma câmera fotográfica digital, com microscópio óptico e AFM. A figura 13 ilustra os espectros de UV-Vis para cada um dos cinco filmes PVD sobre substrato de quartzo com diferentes espessuras. No *inset* desta figura é apresentado um gráfico da absorbância em 540 nm em função da espessura do filme.



Figura 12: (a) imagem óptica obtida por uma câmera digital dos filmes PVD produzidos em cinco diferentes espessuras: 10, 20, 30, 40 e 50 nm, (b) imagem óptica obtida por um microscópio com escala de 20 μm mostrando a homogeneidade do filme em escala micrométrica e (c) imagem AFM ilustrando os domínios em escala nanométrica.



Figura 13: espectros de absorção UV-Vis para filmes de AzoPTCD com 10, 20, 30, 40 e 50 nm. O inset da figura apresenta a absorbância em 540 nm em função da espessura do filme PVD.

Como descrito no tópico 1.6, a espectroscopia UV-Vis traz informações sobre os estados eletrônicos da molécula, além de permitir o controle da variação na concentração de determinada substância ou do crescimento de filmes monitorando-se o valor de absorbância.

Assim, a *lei de Beer-Lambert* foi utilizada na verificação do crescimento de filmes PVD do AzoPTCD, cuja absorbância deve crescer linearmente com a espessura do filme para garantir que quantidades iguais de material sejam depositadas no substrato por unidade de espessura. Porém, uma deposição de boa qualidade deve garantir não somente o controle da espessura mas também a distribuição homogênea do material ao longo da superfície recoberta, o que é verificado por medidas de espectroscopia. Como pode ser observado, estes filmes apresentam um crescimento linear até 40 nm (UV-Vis – figura 13) e homogêneo (microscopias – figura 12). A exceção é o filme de 50 nm apresentado pelo ponto fora da curva de ajuste no *inset* da figura 13. A não uniformidade na quantidade de material adsorvida no filme de 50 nm pode ser relacionada ao aquecimento do material no cadinho por um longo período de tempo. Neste período, a taxa de evaporação pode variar, levando a uma diferença na quantidade de material depositada simultaneamente no substrato e no medidor de espessura. Tal fato pode ser contornado depositando várias vezes filmes com menores espessuras.

A figura 14 apresenta o crescimento da absorção para um filme com 160 nm, fabricado pela deposição consecutiva de 4 filmes com 40 nm cada, uma imagem óptica e uma imagem AFM do filme fabricado. O filme de 160 nm foi formado pela adsorção física entre os filmes com menores espessuras dentro da "região" de espessuras em que se pode ter o controle sobre cada camada formada (abaixo de 40 nm). Deste modo é possível crescer filmes acima de 40 nm com controle da homogeneidade na adsorção do material. As espessuras de 40, 80, 120 e 160 nm foram escolhidas porque foram aquelas adotadas na fabricação de filmes de AzoPTCD sobre substrato de ITO para a realização de medidas de caracterização elétrica via curvas I vs V.



Figura 14: (a) crescimento da absorção para um filme de 160 nm de espessura crescido pela sucessiva deposição de 4 filmes com 40 nm cada. Imagens em (b) escala métrica de um filme de 160 nm por uma câmera digital, (c) escala micrométrica por um microscópio óptico e (d) em escala nanométrica por AFM. O degrau na figura foi feito pela remoção do material com uma agulha.

A tentativa de crescimento dos filmes LB sobre substratos de vidros com dimensão 36x13x1 mm iniciou após a conclusão dos estudos com filmes de Langmuir. Foram variados parâmetros como velocidade de subida e descida do *dipper* e pressão de superfície da monocamada na transferência da monocamada para o substrato sólido. Porém, em todas as situações testadas somente foi possível a fabricação de filmes LB com uma camada (monocamadas), provavelmente porque a interação AzoPTCD/água deve ser mais intensa que a interação entre as moléculas de AzoPTCD. Assim sendo, filmes com monocamada LB sobre substratos de vidro e ilhas de Ag foram fabricados e a deposição homogênea, ou não, destas monocamadas LB foi controlada pela relação entre a área varrida pelas barreiras, a fim de se manter constante a pressão de superfície durante a deposição, e a área do substrato recoberta pela monocamada ao ser retirada da subfase. Este parâmetro é denominado *cumulative transfer* e é registrado na tela do computador durante a deposição do filme LB. Uma deposição homogênea requer que tal parâmetro mantenha-se próximo de 1.

### 3.2.3. Morfologia dos Filmes PVD do AzoPTCD – AFM

A morfologia dos filmes PVD do AzoPTCD foi investigada em escala nanométrica via AFM usando o modo "tapping". As figuras 15 (a,b,c e d) ilustram as imagens topográficas (500 x 500 nm) para filmes PVD com 10, 20, 30 e 40 nm de espessura, respectivamente. A figura 15(e) ilustra a imagem topográfica em duas e três dimensões do filme de 160 nm. Imagens de AFM também foram obtidas para áreas de 11 x 11 µm e 1 x 1 µm, porém as imagens não são ilustradas. Topograficamente em escala nanométrica, as imagens mostram os domínios (contornos de grão) na superfície atribuídos a formação de agregados durante a evaporação do AzoPTCD para produzir filmes PVD. A rugosidade e as dimensões dos domínios foram medidas usando o programa do equipamento e estes dados estão dispostos na tabela I. Pode ser observado que a média da rugosidade está por volta de 10% da espessura para os filmes PVD com 10 e 20 nm e 5% para filmes PVD com 30, 40 e 160 nm de espessura, os quais estão de acordo com filmes finos similares reportados na literatura, como, por exemplo, para filmes PVD de pentaceno<sup>74</sup> cuja rugosidade está por volta de 5 a 15 %. Os domínios nos filmes PVD foram classificados como pequenos, médios e grandes considerando as dimensões de altura e diâmetro. Um padrão geral entre o diâmetro ou a altura e a espessura dos filmes não foi encontrado entre 10 e 40 nm. Somente foi encontrado um padrão entre a altura e a espessura dentro dos agregados médios entre 10 e 160 nm. Os grandes e altos domínios encontrados para filmes PVD com 160 nm de espessura são provavelmente consequência da superposição das "4 camadas" de 40 nm depositadas para crescer tal filme. Todos os parâmetros (rugosidade superficial, diâmetro e altura dos agregados) estão em escala nanométrica, de forma que em escala micrométrica (figuras 12(b) e 14(c)) tais superfícies podem ser consideradas lisas.



Figura 15: imagens AFM obtidas usando modo "tapping" para filmes PVD do AzoPTCD com diferentes espessuras: (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 30 nm, (d) 40 nm (e) 160 nm (4 x 40 nm). No caso do filme de 160 nm, também é ilustrado uma imagem AFM em 3D.

	área (um <sup>2</sup> )	rms (nm)	tamanho da partícula (nm)					
amostra			Pequena		media		grande	
	(	()	diâmetro	Altura	diâmetro	altura	diâmetro	altura
	11x11	1,60						
10 nm	1x1	1,43	19,70	0,88	28,15	1,87	50,67	6,94
	0,55x0,55	0,84						
	11x11	2,32						
20 nm	1x1	1,55	26.50	1.87	13 35	3 20	69.86	13.00
	0,55x0,55	1,65	20,50	1,87	43,35	5,20	09,80	13,09
	11x11	1,83						
30 nm	1x1	1,37	13.21	1 1 8	17.02	1.81	35.84	8.05
50 mm	0,55x0,55	1,22	15,21	1,10	17,92	+,0+	55,04	0,95
	11x11	2,32						
40 nm	1x1	1,67						
	0,55x0,55	2,58	17,28	1,24	37,54	7,54	59,62	9,14
	11x11	12,69						
160 nm	1x1	10,93						
	0,55x0,55	8,74	62,5	9,42	97,65	22,28	132,81	57,99

Tabela I: rugosidade media (rms), diâmetro do domínio e altura do domínio para filmes PVD do AzoPTCD em diferentes espessuras

### 3.2.4. Caracterização por Espectroscopia UV-Vis

Espectros de UV-Vis também foram obtidos para o AzoPTCD na forma de monocamada LB e em solução com o objetivo de complementar a discussão realizada no tópico 3.2.2 sobre o crescimento dos filmes PVD. A figura 16 ilustra a absorção eletrônica para os filmes LB e PVD e para a solução do AzoPTCD. Todas as curvas foram divididas por seu maior valor no eixo y (normalizadas) e rearranjadas na figura 16, para que se compare somente sua região de absorção no eixo x (comprimento de onda). Os espectros de absorção eletrônica de derivados do perileno que contêm um ou dois cromóforos geralmente consiste em uma transição eletrônica do estado fundamental para diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico excitado, sendo que esta transição é dominada pelo grupo central da molécula (PTCD), como descrito por *Mercadante et al.*<sup>75</sup> e, também verificado por *Del Caño et al.*<sup>19</sup> e *Rodriguez-Llorente et al.*<sup>76</sup>.



Figura 16: espectro UV-Vis do AzoPTCD em solução, monocamada LB e filme PVD com 10 nm de espessura. Todas as curvas foram normalizadas para uma comparação próxima da região de absorção no comprimento de onda.

O espectro da solução apresenta uma transição eletrônica  $\pi$ - $\pi$ \* atribuída ao perileno em 610 nm referente à banda 0-0 seguida pelas subseqüentes transições em 563 nm (banda 0-1) e 524 nm (banda 0-2) referentes aos diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado. Os espectros de absorção da monocamada LB e do filme PVD apresentam dois máximos de absorção, um em 540 nm e outro em 670 nm. Se a transição 0-0 do espectro de solução for tomada como referência, podem ser observados deslocamentos das bandas de onde ocorrem os máximos de absorção nos filmes LB e PVD; sendo um deslocamento menos intenso para o vermelho e outro deslocamento mais intenso para o azul. Para *Arbeloa et al.*<sup>77</sup>, estes deslocamentos são atribuídos à formação de agregados durante o crescimento dos filmes, o que foi também reportado por outros autores<sup>37,72,78,79</sup>. Estes deslocamentos podem ser explicados segundo a Teoria dos Éxcitons.

A Teoria dos Éxcitons é um método da mecânica quântica baseado nas interações do momento dipolo-dipolo entre dois centros moleculares. Esta teoria prevê uma divisão do primeiro estado excitado E<sub>e</sub> de uma molécula em dois estados excitados para um dímero (duas

moléculas interagindo entre si): um estado de menor energia ( $E_1$ ) e outro de maior energia ( $E_2$ ) em relação ao estado excitado da molécula, abrindo assim duas possibilidades de absorção para o dímero. O momento de transição a partir do estado fundamento para estes dois estados eletrônicos excitados é descrito com um vetor adicional da transição individual de cada monômero. Vale destacar que o momento de transição é experimentalmente correlacionado com a intensidade das bandas, ou seja, a possibilidade de ocorrer a absorção eletrônica. Dependendo de uma organização espacial das moléculas nos agregados, podemos verificar diferentes características espectroscópicas, como os deslocamentos para valores de maior ou menor energia como observados para os filmes de AzoPTCD. A figura 17 ilustra dois acoplamentos entre as duas moléculas nos dímeros ( $\alpha$ ) e o ângulo entre os momentos dipolo das moléculas e a linha que liga o centro destas moléculas ( $\theta$ ).



Figura 17:(a) representação da absorção no UV-Vis para agregados moleculares do tipo J e agregados do tipo H. (b) ângulo α entre os momentos de transição das moléculas nos dímeros e (c) agregados formados nos filmes LB e PVD.

<u>Caso A</u>: Chamado de *Sanduíche*. Os momentos dipolo das moléculas estão perfeitamente alinhados em planos paralelos. ( $\theta$ =90° e  $\alpha$ =0°). Somente é permitida a transição eletrônica a partir do estado fundamental para o mais alto estado energético (E<sup>2</sup>). Como resultado, o espectro de absorção de um dímero deve consistir em uma banda de absorção localizada para maiores valores de energias com relação a banda de absorção da molécula. Então chamado Banda-H.

<u>Caso B</u>: Chamado de *Cabeça-Calda*. O momento de dipolo das moléculas são alinhados no mesmo plano ( $\theta$ =0° e  $\alpha$ =0°). Este caso é espectroscopicamente oposto ao caso descrito anteriormente e a única transição permitida é a partir do estado fundamental para o estado excitado de menor energia. Então chamada de Banda-J.

Os dois casos relatados são geometricamente ideais e extremos. Geralmente os agregados podem adotar estruturas com ângulos intermediários de  $\theta$  e  $\alpha$ . De fato, a geometria de um agregado deve ser uma nas quais as moléculas estejam orientadas a otimizarem a atração das interações dipolares e minimizar as repulsões de interação entre as moléculas dentro do agregado. Assim sendo, ambas as bandas, H e J, serão observadas no espectro de absorção por um sistema intermediário. As monocamadas LB apresentam o caso intermediário com as moléculas inclinadas sobre o substrato como observado para os filmes de Langmuir e ilustrado na figura 17(c). Decompondo o vetor momento dipolo das moléculas nos eixos horizontais e verticais é possível observar as estruturas moleculares que dão origem às bandas H e J. Já nos filmes PVD as moléculas estão dispostas uma sobre as outras em planos paralelos formando multicamadas nas quais também se observam as estruturas moleculares que dão origem às bandas H (direção horizontal) e J (direção vertical).

### 3.2.5. Caracterização por Fluorescência e SEF

A emissão eletrônica por fluorescência do AzoPTCD nos filmes PVD e LB foi verificada. A figura 18 ilustra dois espectros de emissão (fluorescência e SEF) para cada um dos filmes (PVD de 10 nm e monocamada LB), juntamente com uma imagem AFM das ilhas de Ag.



Figura 18: espectros de fluorescência e SEF para os filmes LB e PVD do AzoPTCD utilizando-se o laser em 785 nm. No inset é apresentada a imagem AFM das ilhas de Ag responsáveis pela amplificação do sinal (SEF e SERRS)

Os filmes de AzoPTCD apresentaram uma forte emissão a temperatura ambiente com máximo em 813 nm para excitação com laser em 785 nm, apesar de que a absorção eletrônica máxima deu-se em 529 nm (figura 16). O porquê de não vermos emissão para os lasers em 514,5 e 633 nm é discutido na seção 3.2.6. Os espectros de fluorescência mostrados na figura 18 são característicos dos derivados do PTCD. Eles apresentam uma banda intensa, larga e bastante deslocada em relação ao máximo de absorção eletrônica, sendo atribuída à emissão dos excímeros. A observação desta forte emissão é facilitada pela formação dos agregados moleculares nos filmes LB e PVD, conforme discutido na seção 3.2.4.78,79. Estes agregados devem conter os cromóforos dispostos paralelamente entre si com uma superposição dos anéis, facilitando à formação do excímeros. Utilizando-se da razão entre as intensidades dos sinais emitidos, SEF/F, observou-se que filmes de AzoPTCD com monocamadas LB ou PVD de 10 nm depositados sobre as ilhas de Ag apresentaram uma amplificação da ordem de 40 vezes para filmes PVD e 50 vezes para monocamadas LB, o que está dentro da ordem de grandeza encontrado para outros materiais. Por exemplo, foi encontrado um valor de amplificação da ordem de 10 vezes para o Monothio BZP<sup>72</sup>, 400 para o bis (phenethylimido) perileno, 6 para um polímero luminescente<sup>80</sup>, e 99 para um polímero contendo um grupo azocorante ligado<sup>81</sup>. Os fatores de amplificação para este fenômeno SEF e o fenômeno SERRS descrito mais a frente estão de acordo com o mecanismo de amplificação eletromagnético descrito por Weitz et al.<sup>82</sup> que, na média, a escala de amplificação segue a ordem: SERS ~  $10^5$ ; SERRS ~  $10^3$ ; SEF ~ 10. Os valores encontrados para o SEF também estão em grande acordo com os resultados obtidos por Constantino et al<sup>71</sup> trabalhando com o AzoPTCD. A grande amplificação da fluorescência é um indicativo de que as moléculas de perileno não estão dispostas com os cromóforos paralelos à superfície do substrato. Neste caso um efeito "quenching" (supressão) da fluorescência seria mais provável que uma amplificação, pois a proximidade dos cromóforos com as ilhas de Ag provoca a diminuição do sinal da fluorescência<sup>83</sup>. Como descrito por Fort et al.<sup>84</sup>, a amplificação da fluorescência é aumentada com o aumento da separação entre a molécula e o metal até atingir-se uma distância ótima na qual a amplificação por SEF atinja seu valor máximo<sup>81,85</sup>.

A fluorescência do AzoPTCD em função da temperatura também foi verificada complementando o estudo da emissão, pois a estrutura e, principalmente, a organização molecular no filme podem ser modificadas quando se varia a temperatura. Foram obtidos espectros de emissão de -150°C a +250 °C, com intervalos de 50 °C entre cada medida. Neste

estudo, partiu-se da temperatura ambiente até o limite inferior de temperatura (-150 °C), voltou-se a temperatura ambiente e deslocou-se até o limite superior de temperatura (+250 °C), retornando a temperatura ambiente. A figura 19 mostra espectros de fluorescência de um filme PVD de 10 nm sob substrato de vidro para temperaturas de -150, -50, +50 e +250 °C. Os demais valores de temperatura apresentaram resultados que seguem o padrão ilustrado no *inset* da figura 19.



Figura 19: espectros de fluorescência para filme PVD de 10nm em função de temperatura. O inset ilustra a relação de proporcionalidade inversa entre a intensidade da fluorescência e a temperatura.

As medidas da fluorescência mostraram uma diminuição da intensidade com o aumento da temperatura para o AzoPTCD, o que poderia ser relacionado a dois fatores: degradação térmica do material ou perda do empacotamento molecular como elemento facilitador da formação dos excímeros. A degradação térmica do AzoPTCD pode ser descartada, pois os espectros à temperatura ambiente, antes e após a variação térmica, coincidem em intensidade e máximo de emissão, o que era esperado de acordo com as medidas de TG e Raman descritos na seção 3.2.1. A hipótese mais provável é perda do 69

empacotamento molecular (cromóforos paralelos entre si), uma vez que a emissão para os derivados de PTCD na forma de filmes deve-se a presença de excímeros, sendo a fluorescência sensível a qualquer alteração no empacotamento molecular<sup>85</sup>. Esta desorganização dos cromóforos também pode ser a causa do deslocamento para a região do azul (maiores freqüências) quando a temperatura é aumentada. Os cromóforos estando mais separados podem diminuir a extensão de deslocalização dos elétrons das ligações  $\pi$ , gerando o deslocamento para o azul.

### 3.2.6. Caracterização por Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é utilizada de forma complementar a espectroscopia FTIR descrita na seção 3.2.7. As duas técnicas são necessárias para um estudo de caracterização vibracional da molécula do AzoPTCD, pois modos de vibração que podem ser observados via absorção no infravermelho podem não ser via espalhamento Raman e viceversa, o que é determinado pelas regras de seleção<sup>44</sup>. Os três lasers disponíveis em nossos laboratórios foram usados nesse estudo: 514,5, 633 e 785 nm. Além destes, os lasers de 325 e 442 nm também foram usados durante o estágio realizado no *MSSG – University of Windsor*. A figura 20(a) ilustra cinco espectros obtidos para a mesma amostra de filme PVD de 10 nm de espessura com as diferentes linhas de laser. A figura 20(b) apresenta dois espectros de absorção UV-Vis para o filme PVD de 10 nm e substrato metálico de ilhas de Ag (linha pontilhada) e a fluorescência do filme PVD de 10 nm, além da localização dos lasers utilizados dentro do espectro eletromagnético. A atribuição das bandas de espalhamento no espectro experimental do RRS é apresentada na tabela II, tendo sido complementada daquela apresentada por *Constantino et al.*<sup>71</sup> utilizando cálculos teóricos descritos mais à frente desta seção.



Figura 20: (a) AzoPTCD em filme PVD de 10 nm irradiado por lasers em cinco diferentes comprimentos de onda na espectroscopia Raman. (b) Absorção e fluorescência do AzoPTCD e as regiões onde estão localizados os lasers usados. A linha pontilhada representa a absorção eletrônica das ilhas de Ag.

RAMAN TEÓRICO		RAMAN EXP	PERIMENTAL	
número de Intensidade		número de	Intensidade	*Atribuições
onda (cm <sup>-1</sup> )	relativa	onda (cm <sup>-1</sup> )	relativa	
526	3	539	18	breathing (Cromóforo)
1039	15	1052	10	C-H <i>bending</i> no plano (Azo)
1229	22	1240	9	C-H <i>bending</i> no plano (cromóforo)
1269	73	1290	100	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Cromóforo)
1324	6	1360	74	C-N estiramento + deformação do anel + C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)
1345	29	1371	18	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Cromóforo)
1525	100	1547	29	C=N estiramento + deformação do anel + C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)
1545	42	1567	66	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Cromóforo)
1563	34	1583	42	C=C estiramento + C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)

Tabela II – Atribuições das bandas de espalhamento relativas a transições vibracionais encontradas na espectroscopia de espalhamento Raman.

\* O termo "perileno" se refere ao modo vibracional presente em toda molécula, o termo "cromóforo" se refere ao modo vibracional presente no centro da molécula e o termo "azo" se refere para o modo vibracional presente ao grupo ligado lateralmente a molécula. Os termos "no plano" e "fora do plano" são tomados em relação ao plano que contém o cromóforo.

Nota-se que para os lasers de 442, 514,5 e 633 nm é verificado claramente o fenômeno de espalhamento Raman (RRS nestes casos), enquanto para o laser de 785 nm observa-se a fluorescência do material, apesar de sua baixa ressonância com a absorção eletrônica do AzoPTCD. O laser 325 nm não apresentou espalhamento Raman nem fluorescência, talvez por estar fora de ressonância com a absorção eletrônica do AzoPTCD relacionada ao grupo cromóforo, diminuindo a seção de choque dos fenômenos de espalhamento Raman e fluorescência em algumas ordens de grandeza. Na figura 20(b) pode-se notar também que 4 das 5 linhas de laser estão em ressonância com a absorção eletrônica das ilhas de Ag, o que é
uma condição necessária para ativar o mecanismo de amplificação em superfície, seja do efeito Raman (SE(R)RS), seja da fluorescência (SEF)<sup>41</sup>. Para ocorrer o fenômeno de espalhamento Raman não é necessária uma radiação excitante especifica, como para a fluorescência. O fenômeno pode ocorrer para qualquer energia incidente, inclusive a energia que está em ressonância com a absorção eletrônica da molécula (RRS).

O equipamento micro-Raman, quando no modo número de onda (eixo x), determina a intensidade do sinal (eixo y) a partir da diferença entre o número de fótons que incidem na amostra e o número de fótons que são espalhados pela amostra. Assim, independentemente do laser utilizado, os picos relacionados aos modos vibracionais (espalhamento Raman) se sobrepõem, mas não os máximos de fluorescência. Portanto, para os lasers de 633, 514,5 e 442 nm também se tem a emissão por fluorescência do material, porém a banda relacionada a essa fluorescência é deslocada ao longo do eixo x para maiores números de onda, respectivamente, por conta deste tipo de leitura do equipamento quando do modo número de onda. Na figura 21 é apresentado um espectro completo cobrindo a região de 200 a 9000 cm<sup>-1</sup> utilizando o laser de 514,5 nm. Dentro deste espectro é possível ser verificado para baixos valores de números de onda as vibrações fundamentais (RRS). Em seguida vemos os as combinações e freqüências dobradas (RRS) e, por último, para altos valores de número de onda é verificado a fluorescência do material. Quando a leitura é realizada no modo comprimento de onda (eixo x), então a intensidade do sinal é determinada apenas pelo número de fótons espalhados pela amostra e assim os máximos de fluorescência se sobrepõem, porém não os picos relacionados aos modos vibracionais (espalhamento Raman).



Figura 21: espectro obtido utilizando o laser de 514,5 nm apresentando as vibrações fundamentais, as combinações e freqüências dobradas e, por último, a fluorescência.

O estudo visando os cálculos de amplificação do sinal espalhado através dos espectros RRS e SERRS foi realizado, uma vez que a molécula está em ressonância eletrônica com os lasers de excitação disponíveis na espectroscopia Raman (514,5 e 633 nm). A figura 22 ilustra um espectro para três diferentes filmes de AzoPTCD: monocamada LB sobre ilhas de Ag, PVD sobre ilhas de Ag e PVD sobre quartzo. O *inset* da figura mostra a amplificação do sinal espalhado pelo espectro SERRS em relação ao espectro RRS. Fazendo uma relação direta entre as intensidades dos sinais SERRS/RRS com os espectros obtidos utilizando o laser de 514,5 nm, para o filme PVD sobre as ilhas de Ag houve uma amplificação de aproximadamente 400 vezes. Utilizando esta mesma relação para o filme LB, a amplificação do sinal espalhado é cerca de 500 vezes para a monocamada sobre as ilhas de Ag.



Figura 22: filmes LB (monocamada) e PVD (10 nm) sobre ilhas de Ag (6 nm) e filme PVD (10 nm) sobre substrato de quartzo. O inset ilustra a amplificação do sinal espalhado pela Ag, onde são apresentados espectros de RRS e SERRS (a escala em Y é a mesma para ambos)

O fator de amplificação (SERRS/RRS) está dentro do estimado ( $10^3$ ) pelo mecanismo de amplificação eletromagnético descrito por *Weitz et al.*<sup>82</sup> já citado. Além disso, o aumento do sinal RRS em relação ao espalhamento Raman convencional é da ordem do coeficiente de extinção do material, estando por volta de  $10^4$ . Portanto, a amplificação total para este composto, comparando com espalhamento Raman convencional, pode ser estimado em  $4x10^6$ para o filme 10 nm PVD e  $5x10^6$  para a monocamada LB (SERRS/RS). Na citação já feita, *Constantino et al.*<sup>71</sup> apresentou um fator de amplificação para o fenômeno SERRS do AzoPTCD que está em grande acordo com o encontrado neste trabalho. Estes fatores de amplificação apresentam um valor superior aos obtidos para azopolímeros por *Constantino et al.*<sup>86</sup>, nos quais estes apresentam ser da ordem de  $10^3$ . Fazendo a mesma relação SERRS/RRS para os espectros obtidos com o laser de 633 nm, para o filme PVD houve uma amplificação de aproximadamente 220 vezes e para o filme LB a amplificação do sinal espalhado é de aproximadamente 260 vezes. A diferença na amplificação verificada para os diferentes lasers pode ser explicada pela necessidade da ressonância entre absorção eletrônica das ilhas de Ag e o comprimento de onda do laser, fato necessário para a ativação de fenômeno de amplificação eletromagnético. Na figura 20(b) o laser de 514,5 nm está em total ressonância com a absorção eletrônica das ilhas de Ag, enquanto que o laser de 633 nm não apresenta ressonância completa. Esta diferença nas magnitudes de ressonância para os diferentes lasers pode ser responsável pela diminuição da amplificação do sinal espalhado.

A investigação de uma possível interação do AzoPTCD com as ilhas de Ag foi realizada usando o laser de 514,5 nm. Isto foi feito com o objetivo de se precisar a origem da amplificação do sinal Raman, se via mecanismo eletromagnético e/ou químico como descrito na seção 1.5<sup>56</sup>. Na figura 22, pela semelhança entre os espectros RRS e SERRS do filme PVD vemos que não ocorre uma interação química entre AzoPTCD e a Ag, pois não foi observado nenhuma alteração significativa no espectro SERRS (intensidade relativa, número de onda das bandas ou bandas novas), confirmando assim que ocorre apenas uma adsorção física do AzoPTCD sobre as ilhas de Ag. Analisando os espectros SERRS para o filme LB, também é notado que a dissolução do AzoPTCD em solventes fortemente ácidos para formar a solução utilizada na fabricação do filme não comprometeu sua estrutura química.

Um estudo de mapeamento químico da superfície do filme PVD de 30 nm foi realizado aproveitando a potencialidade da técnica de micro-Raman. O mapeamento químico RRS foi realizado para o filme PVD sobre substrato de quartzo com o laser de 514,5 nm ao longo de uma área de 40 x 40  $\mu$ m<sup>2</sup> coletando-se espectros a cada 4  $\mu$ m. A figura 23(a) ilustra o mapeamento da área em 3 dimensões plotadas para todo o espectro. As figuras 23(b) e 23(c) ilustram um mapeamento da área varrida em função da intensidade (*intensity at point*) usando uma correção de linha de base para os dados coletados na banda de 1293 cm<sup>-1</sup>. A imagem 23(b) está em três dimensões apresentando abaixo a projeção da topografia do filme e a imagem 23(c) está em 2 dimensões com as intensidades em pontos luminosos.



Figura 23: mapeamento químico de uma área de 40x40 μm<sup>2</sup> obtida para um filme PVD de 30 nm. (a) RRS em função do número de espectros coletados. Gráfico da área varrida em função da intensidade dos espectros obtidos com projeção no plano em (b) três dimensões e (c) duas dimensões

O mapeamento da área mostra uma homogeneidade do sinal RRS na seção superficial varrida. Como verificado pela imagem 23(a), o filme apresenta uma atividade RRS prevalecendo mínimas diferenças nas intensidades de cada espectro podendo ser visualizados na superfície da figura. Esta variação mínima de intensidade entre cada espectro é confirmado pelo gráfico 23(b) onde é plotado a intensidade da banda em 1293 cm<sup>-1</sup> em função da área coberta com uma projeção da topografia do filmes numa imagem 2D. Também há alguns

pontos de luminosidade mais intensa como ilustram a projeção da figura 23(b) e figura 23(c) revelando uma alta intensidade RRS no local.

#### 3.2.7. Organização Molecular - FTIR

A investigação dos modos vibracionais relativos ao espectro de FTIR do AzoPTCD foi realizada de forma complementar ao estudo via espectroscopia Raman visando a determinação da organização molecular nestes filmes. A figura 24 apresenta três espectros de absorção FTIR: um para o filme PVD de 40 nm do AzoPTCD sobre ZnSe e outro para o pó do AzoPTCD em matriz de KBr, ambos no modo transmissão, e um filme PVD de 40 nm sobre espelho de Au para o modo de reflexão. No inset da figura 24 é ilustrado o mesmo conjunto de espectros, porém para um filme PVD com 160 nm de espessura. A diferença nas intensidades relativas de algumas bandas nos espectros do filme PVD nos modos transmissão e reflexão indica uma anisotropia deste filme quanto à organização molecular. O estudo para se obter informações da organização das moléculas sobre o substrato pode ser realizado combinando-se a espectroscopia de absorção FTIR e as regras de seleção de superfície como descrito na seção 1.4: a intensidade da absorção de radiação IR por uma molécula fixada no espaço depende da interação entre o campo elétrico da radiação incidente e a componente da variação do momento de dipolo da molécula produzida pela radiação incidente. Portanto, conhecendo-se a direção do campo elétrico incidente na amostra nos modos transmissão e reflexão e as componentes µ' de algumas bandas, pode-se determinar a organização molecular do AzoPTCD nos filmes PVD.



Figura 24: espectro FTIR em modos de transmissão (PVD / ZnSe e pó) e reflexão (PVD / espelho de Au) e as bandas 748 e 1682 cm<sup>-1</sup> na determinação da organização molecular do AzoPTCD. No inset da figura é ilustrado que a organização molecular é mantida para filmes mais espessos, no caso, 160 nm.

A figura 25 ilustra as componentes  $\mu$ ' da absorção em 748 cm<sup>-1</sup> (25(a)) atribuída ao modo vibracional C-H *wagging* fora do plano da molécula<sup>71</sup> e em 1682 cm<sup>-1</sup> (25(b)) atribuída ao modo vibracional estiramento C=O antissimétrico (obtida via cálculo teórico). A organização molecular determinada para o AzoPTCD em filmes PVD é mostrada na figura 25(c). O procedimento para a determinação da organização molecular é descrito em seguida.

A maior intensidade relativa da banda de absorção 748 cm<sup>-1</sup> no modo transmissão em relação ao modo reflexão para os filmes permite a conclusão de que a molécula está posicionada preferencialmente com o plano do cromóforo perpendicular ao substrato. Porém, não se pode ainda dizer se a molécula está apoiada sobre sua base maior ou menor. Considerando a banda em 1682 cm<sup>-1</sup>, verifica-se o domínio desta banda no modo de transmissão, sendo apenas um ombro no modo reflexão, confirmando a existência de uma forte anisotropia no filme quanto à organização molecular. Decompondo a componente  $\mu$ ' da banda 1682 cm<sup>-1</sup> nas direções perpendicular ( $\uparrow$ ) e paralela ( $\leftrightarrow$ ) ao substrato, observa-se que a

componente paralela é maior que a componente perpendicular. Isto ratifica a maior intensidade relativa da banda em 1682 cm<sup>-1</sup> no modo transmissão em estando a molécula do AzoPTCD posicionada com sua base maior apoiada no substrato, conforme indicado na Figura 25(c). O mesmo procedimento foi realizado para um filme PVD de 160 nm e se concluiu que para filmes mais espessos o AzoPTCD mantém a sua organização molecular sobre os substratos. Tal conclusão pode ser obtida pela semelhança entre os espectros da figura 24 e o inset desta figura. Esta aproximação tem sido feita para determinar a organização molecular em filmes finos para diferentes classes de materiais, incluindo não só pequenas moléculas como ftalocianinas<sup>87</sup>, nitrocrisenos<sup>88</sup> ou outros derivados do perileno<sup>89</sup>, mas também para macromoléculas como ligninas extraídas do bagaço da cana <sup>80, 90</sup>, complexo de rutênio bifosfínico<sup>91</sup> ou polímeros luminescentes<sup>92</sup>. Destaca-se que tal conclusão corrobora os resultados obtidos sobre os agregados moleculares nos filmes de AzoPTCD via espectroscopia de absorção UV-Vis discutidos na seção 3.2.4 deste capítulo. Outra informação interessante é que, embora os filmes PVD possuam um grau de organização molecular, foram realizadas medidas de difração de raios-X, os quais revelaram ser uma estrutura amorfa. É importante mencionar que a banda em 1682 cm<sup>-1</sup> não foi encontrada na literatura e, como essa banda de absorção era imprescindível para determinar a posição da molécula sobre o substrato, uma alternativa foi optar por cálculos teóricos dos modos vibracionais do AzoPTCD. Usando um cálculo do tipo DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) foi possível a atribuição das bandas características de vibração vistas nas espectroscopias de absorção FTIR e de espalhamento Raman. A figura 26 ilustra os espectros teóricos e experimentais obtidos para as técnicas de espectroscopia de absorção FTIR e espalhamento Raman.



Figura 25: componente μ' para as vibrações (a) C-H wagging fora do plano e (b) C=O estiramento antissimétrico. (c) Organização molecular do AzoPTCD sobre o substrato.



Figura 26: espectros teóricos e experimentais de FTIR e Raman com fator de correção 0,9669 para as freqüências teóricas.

De um modo geral, obteve-se uma boa concordância entre os espectros teóricos e experimentais no que se refere aos valores de número de onda, cujo fator de escala utilizado no ajuste do número de onda teórico foi de 0,9669<sup>93</sup>. Em termos de intensidade relativa observa-se uma boa concordância para o espectro de FTIR, o que não ocorre para o Raman. Porém, neste último caso, esta não concordância é explicada pelo fato do espalhamento

Raman experimental ser ressonante (RRS), o que modifica a intensidade relativa de algumas bandas Raman, aumentando aquelas referentes aos grupos químicos responsáveis pela absorção da luz do laser incidente. Finalizando, foi realizado uma total atribuição das bandas de absorção relativas a transições vibracionais encontradas na espectroscopia de absorção FTIR para AzoPTCD. A tabela III contém as atribuições das bandas de absorção encontradas no espectro experimental de FTIR.

Tabela III – Atribuições das freqüências das bandas de absorção relativas a transições vibracionais encontradas nos espectros de absorção FTIR.

FTIR TEÓRICO		FTIR EXPERIMENTAL		
número de onda	intensidade	número de onda	intensidade	*Atribuições
$(cm^{-1})$	relativa	$(cm^{-1})$	relativa	
630	4	645	25	Torsão (Perileno)
712	2	696	16	Torsão (Perileno)
750	15	748	82	C-H wagging (Azo)
775	3	760	57	C-H wagging (Perileno)
838	8	806	17	Breathing (Cromoforo)
871	9	842	22	C-H wagging (Cromoforo)
914	7	885	22	breathing (Azo)
1035	9	985	26	C-H bending no plano (Azo)
1142	10	1157	39	C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)
1166	5	1184	21	C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)
1212	34	1236	42	C-H <i>bending</i> no plano (Cromóforo)
1267	12	1282	30	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Cromoforo)
1291	7	1297	25	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Perileno)
1320	69	1356	100	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Perileno)
1336	29	1366	45	C-N estiramento + deformação do anel + C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)
1364	12	1385	32	C-N estiramento + deformação do anel + C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)
420	8	1446	49	C-H <i>bending</i> no plano+ deformação do anel (Cromoforo)
1520	18	1501	52	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Azo)
1525	10	1543	31	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Azo)

	1577	27	1590	45	C=N estiramento + deformação do anel + C-H <i>bending</i> no plano (Perileno)			
	1598	5	1607	57	C-H <i>bending</i> no plano + deformação do anel (Cromóforo)			
	1693	100	1682	86	C=O estiramento antissimétrico			
	1696	99	1693	87	C=O estiramento simétrico			
O term	O termo "perileno" se refere ao modo vibracional presente em toda molécula, o termo "cromóforo" se refer							

ao modo vibracional presente no centro da molécula e o termo "azo" se refere para o modo vibracional presente ao grupo ligado lateralmente a molécula. Os termos "no plano" e "fora do plano" são tomados em relação ao plano que contém o cromóforo.

Capítulo IV

## **PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO**

### AzoPTCD

Os filmes PVD do AzoPTCD foram crescidos sobre eletrodos condutores para que fosse realizada a caracterização elétrica destes filmes, como descrito na seção 2.4. Os filmes foram caracterizados por curvas I vs V em corrente continua e espectroscopia de impedância por curvas de C vs F em corrente alternada. O estudo aqui realizado tem por objetivos obter informações sobre os processos de condução e potencial aplicação tecnológica em sensores e dispositivos luminescentes do material caracterizado nesta dissertação.

#### 4.1. Medidas de Corrente Continua (dc)

A aplicação de moléculas planares orgânicas conjugadas em dispositivos eletrônicos tem sido alvo de investigação<sup>94,95,96</sup>. Assim, a caracterização elétrica por medidas *dc* do AzoPTCD se torna essencial para verificar uma possível aplicação do material em dispositivos optoeletrônicos. A figura 27 ilustra uma curva característica I vs V realizada para um filme PVD com 100 nm de espessura depositado sobre um eletrodo interdigitado de Au.



Figura 27: curva I vs V de um filme PVD de 100 nm de AzoPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au.

A condutividade dc ( $\sigma$ ) obtida a partir de um ajuste linear dos valores de I vs V e usando como parâmetros a espessura da amostra (L=100 nm) e a área do eletrodo (A=2  $\mu$ m<sup>2</sup>) foi de aproximadamente 2,8x10<sup>-8</sup> S/m, da mesma magnitude de outros derivados de perileno e polímeros semicondutores<sup>97,98,99</sup>. É importante ressaltar que os dispositivos fabricados apenas com um tipo de metal como contato elétrico comportam-se como ôhmicos, sem qualquer indicação de retificação, o que foi observado na figura 27.

A caracterização elétrica para filmes com espessuras de 40, 80, 120 e 160 nm evaporados entre diferentes eletrodos, ITO e Al evaporado neste caso, revelou a natureza semicondutora do AzoPTCD através de medidas I vs V. A figura 28 apresenta uma curva I vs V apenas para o filme PVD de 40 nm, na qual é verificado o comportamento retificador do AzoPTCD, o qual é mais evidente no *inset* da figura 28, onde a curva I vs V é plotada entre ± 1,5 V. Na figura 29 é apresentada a densidade de corrente função da tensão aplicada para o filme de 40 nm a fim de se determinar a razão de retificação (RR) do material.



Figura 28: curva de I (V) entre  $\pm$  10V para o filme PVD de 40 nm de AzoPTCD. No inset é ilustrada a curvaI vs V entre  $\pm 1,5$  V.



Figura 29: curva características de densidade de I vs V de um dispositivo com arquitetura ITO/AzoPTCD/Al.

O comportamento retificador do AzoPTCD apresentado na figura 28 está de acordo com outros derivados do perileno que possuem diferentes grupos químicos ligados lateralmente ao cromóforo. *Shumate et al.*<sup>100</sup> apresenta o mesmo comportamento retificador para outras moléculas de perileno, o mesmo observado por *Metzger et al.*<sup>101</sup> e *kampen et al.*<sup>102</sup>. Na figura 29 a RR é possível de ser calculada pela divisão J(V)/J(-V). Assim, para o filme de 40 nm de espessura foi encontrada uma RR (calculada entre ± 2V) de 27, que está em concordância com outras moléculas derivadas do perileno. *Shumate et al.*<sup>100</sup> apresentou valores de RR para três diferentes derivados de perileno em monocamadas LB: dois apresentaram valores de RR entre 1 e 4 e outro entre 25 e 29, o mesmo encontrado por *Metzger et al.*<sup>101</sup>. A figura 30 apresenta as estruturas moleculares dos perilenos discutidos acima, assim como os valores de RR. A figura 31 apresenta as curvas de I vs V entre ±1,5 V para os filmes PVD de AzoPTCD com diferentes espessuras. Estes filmes de AzoPTCD com diferentes espessuras também apresentaram o comportamento retificador, porém, além de distintos valores de RR, apresentaram uma mudança no sentido de retificação da corrente. Assim, novas medidas são necessárias para aprofundar o entendimento da relação entre a RR

e as espessuras das amostras. Maiores valores de RR foram encontrados para moléculas orgânicas, como no trabalho apresentado por *Chang et al*<sup>103</sup> em que foi verificado valores de RR acima de  $5 \times 10^5$  para um composto alcanotiol (figura 30).



Figura 30: diferentes valores de RR para derivados de perileno e um composto alcanotiol.



Figura 31: diferentes valores de RR calculadas entre ± 1,5 V para filmes PVD do AzoPTCD com diferentes espessuras.

No sistema que foi usado para medidas I vs V com arquitetura ITO/AzoPTCD/Al, o catodo de Al injeta elétrons na amostra AzoPTCD, enquanto o anodo ITO injeta os buracos. A recombinação entre elétrons e buracos que ocorre na amostra origina singletos excitados que podem decair via perda de energia em forma de luz ou calor, como descrito por *Zyung et al.*<sup>104</sup> e observado por *Olivati et al.*<sup>105</sup> para copolímeros em bloco na forma de filmes LB. Porém, medidas de eletroluminescência devem ser realizadas para se averiguar este fenômeno no caso dos filmes PVD de AzoPTCD.

#### 4.2. Medidas de Corrente Alternada (ac) – Espectroscopia de Impedância

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o objetivo de verificar o efeito da espessura de filmes finos do AzoPTCD como elemento transdutor em 89

unidades sensoriais compondo uma língua eletrônica. Dois sistemas líquidos bastante distintos, um contendo íons de cobre ( $Cu^{2+}$ ) e outro contendo um fármaco fenotiazínico (azul de metileno -AM)<sup>106,107</sup>, foram analisados. A interação entre o filme que compõe a unidade sensorial e os analitos em solução é um ponto que exige atenção em relação a algumas etapas do trabalho experimental. Um primeiro cuidado é o tempo necessário para a estabilização das cargas na solução em contato com o filme da unidade sensorial, chamado de efeito da dupla camada elétrica<sup>108,109</sup>. Para isso, a unidade sensorial contendo um filme de 20 nm foi imersa em duas soluções de diferentes sistemas líquidos e medidas de C vs F a 3000 Hz foram coletadas a cada 5 minutos até 30 minutos e, a partir daí, a cada 10 minutos até que se completassem 60 minutos para verificar se há variação na capacitância devido à formação desta dupla camada. A freqüência de 3000 Hz foi escolhida por estar numa região cuja capacitância da unidade sensorial é dominada pelo filme depositado sobre o eletrodo interdigitado<sup>68</sup>. As figuras 32 e 33 ilustram os valores de capacitância obtidos para as soluções contendo Cu<sup>2+</sup> e AM a 10,0 mg/L, respectivamente.



Figura 32: medidas de capacitância (3000 Hz) em função do tempo para um filme PVD de AzoPTCD de 20 nm depositado sobre eletrodo interdigitado de Pt e imerso em solução contendo íons Cu<sup>2+</sup> a 10,0 mg/L.



Figura 33: medidas de capacitância (3000 Hz) em função do tempo para um filme PVD de AzoPTCD de 20 nm depositado sobre eletrodo interdigitado de Pt e imerso em solução contendo AM a 10,0 mg/L.

A figura 32 ilustra que a partir de 15 minutos diminuem as flutuações dos valores de capacitância para o sistema líquido contendo íons  $Cu^{2+}$  sendo as pequenas variações relacionadas, provavelmente, às perturbações do ambiente. Já a figura 33 ilustra que a partir de 25 minutos ocorre a diminuição de flutuação dos valores de capacitância para o sistema líquido contendo AM. Assim, para qualquer medida de espectroscopia de impedância realizada a partir deste estudo foram esperados 15 minutos de estabilização para as soluções de  $Cu^{2+}$  e 25 minutos para as soluções de AM.

Outra propriedade importante a ser investigada é a reversibilidade da unidade sensorial para vários ciclos de medida<sup>110</sup>. Para isso foi elaborado um programa de medidas no qual a unidade sensorial era primeiramente imersa em água ultrapura e em seguida na solução específica (íons Cu<sup>2+</sup> ou AM) a uma concentração de 10,0 mg/L. Após a imersão na solução, a unidade sensorial era lavada em água ultrapura sob agitação e um novo ciclo de medidas era iniciado a partir da água ultrapura. As figuras 34 e 35 ilustram curvas de C vs F seguindo o ciclo *água ultrapura*  $\rightarrow$  *solução*  $\rightarrow$  *lavagem*  $\rightarrow$  *água ultrapura*  $\rightarrow$  *solução*  $\rightarrow$  *lavagem*  $\rightarrow$ 

*água ultrapura* para soluções de AM e  $Cu^{2+}$  a 10,0 mg/L. No *inset* das figuras 34 e 35 são ilustrados os valores de capacitância a 3000 Hz obtidos a cada etapa dos ciclos de medidas.



Figura 34: curvas de C vs F para ciclos de medidas entre água ultrapura e solução de íons  $Cu^{2+}$  a 10,0 mg/L. No inset são apresentados os valores de capacitância para os sistemas líquidos alternados obtidos a 3000 Hz.



Figura 35: curvas de C vs F para ciclos de medidas entre água ultrapura e solução de AM a 10,0 mg/L. No inset são apresentados os valore de capacitância para os sistemas líquidos alternados obtidos a 3000 Hz.

Na figura 34 é verificado que a imersão da unidade sensorial em uma solução concentrada de íons Cu<sup>2+</sup> não compromete a reversibilidade das respostas da unidade sensorial, indicando que se ocorreu alguma adsorção de íons pelo filme que compõe a unidade sensorial quando estava imersa na solução, estes íons foram removidos pelo processo de lavagem. O próprio processo de lavagem também não danifica a unidade sensorial, pois não há alteração no perfil das curvas entre um ciclo e outro. Os mesmos resultados são verificados na figura 35 para a solução de AM. Nos *inset* das figuras 34 e 35 é mais evidente a reversibilidade das unidades sensoriais, onde as setas indicam os ciclos de medidas e o período em que foram lavados os eletrodos.

Após a conclusão dos estudos de estabilização do sinal e reversibilidade das medidas, foram iniciadas as análises para a discriminação de soluções aquosas de íons Cu<sup>2+</sup> e AM em várias concentrações, com foco nas diferenças de espessura dos filmes de AzoPTCD que cobrem os eletrodos interdigitados<sup>111</sup>. Para este estudo foi utilizado um conjunto contendo sete unidades sensoriais compondo assim uma língua eletrônica: um eletrodo de Pt sem filme e outros 6 eletrodos de Pt recobertos com filmes PVD do AzoPTCD com 5, 10, 15, 20, 30 e 40 nm de espessura em massa. Os valores de capacitância foram coletados a 3000 Hz e foi feita uma avaliação estatística por análise das componentes principais a fim de se obter uma melhor distinção entre os sistemas líquidos analisados<sup>112</sup>. Na figura 36 são apresentadas medidas de C vs F para as águas ultrapura realizadas no início e no final dos ciclos. Em cada gráfico são apresentadas sete curvas de C vs F relativas às unidades sensoriais utilizadas para compor a língua eletrônica.





Figura 36: medidas de C vs F de sete unidades sensoriais em sistemas líquidos contendo águas ultrapura (a) inicial e (i) final e soluções aquosas de ions Cu<sup>2+</sup> com concentrações de (b) 100,0 ng/L, (c) 1,0 μg/L, (d) 10,0 μg/L, (e) 100,0 μg/L, (f) 1,0 mg/L, (g) 10,0 mg/L e (h) 100,0 mg/L.

Os resultados acima indicam que a adição de íons Cu<sup>2+</sup> na água alterou significativamente o comportamento das curvas C vs F apresentando limites superiores e inferiores para a detecção usando este processo de análise. Como ilustrado, a partir de 1,0 mg/L ocorre uma alteração significativa no perfil das curvas C vs F, fazendo com que a região onde ocorre a relaxação dielétrica do filme, geralmente entre 10<sup>2</sup> e 10<sup>4</sup> Hz, seja deslocada para maiores freqüências, sendo que para uma solução altamente concentrada, como a de 100,0 mg/L de íons de Cu<sup>2+</sup>, a curva está completamente descaracterizada, o que inviabiliza a <sup>95</sup>

discriminação das soluções por análise estatística. Considerando a geometria das unidades sensoriais coberta com o filme PVD do AzoPTCD em destaque na figura 37, a descaracterização da curva C vs F para altas concentrações de Cu<sup>2+</sup> provavelmente se dá porque o contato elétrico entre dois dígitos, feito inicialmente pelo filme PVD de AzoPTCD, passa a ter um papel muito menos significativo do que aquele estabelecido pela solução catiônica. No caso do AM tal descaracterização não se observa, mesmo para altas concentrações (figura 39 ((g) e (f)), o que corrobora a importância desempenhada pela solução iônica no contato entre os dígitos do eletrodo. Uma importante observação na figura 37 é a altura dos dígitos que, geralmente, é de 100 nm enquanto a maior espessura fabricada para os filmes PVD foi de 40 nm, o que é insuficiente para preencher os espaçamentos entre os dígitos.



Figura 37: esquema ilustrativo da geometria dos eletrodos interdigitados (perfil) coberto com filme PVD do AzoPTCD imerso em uma solução contendo íons Cu<sup>2+</sup>.

Na região dominada pelo filme e considerando a freqüência de 3000 Hz, grosso modo pode-se observar um aumento no valor da capacitância com o aumento da espessura do filme PVD do AzoPTCD para uma dada concentração de analitos (até 1,0 mg/L para Cu<sup>2+</sup> e 10,0 mg/L para AM). Considerando que  $C = k \frac{A}{L}$ , onde K é a constante dielétrica do filme, A é a área entre o filme e dígito (contato elétrico) e a L a distância entre os dígitos, o aumento da capacitância pode ser explicado pelo aumento da área de contato entre um dígito e outro dado pelo aumento da espessura do filme PVD de AzoPTCD. Complementarmente, considerando o modelo de Taylor<sup>68</sup> descrito na seção 2.8, simulações das curvas C vs F para diferentes valores de C<sub>b</sub> (capacitância do filme) mostram que um aumento de C<sub>b</sub> leva a um aumento da capacitância na região dominada pelo filme (figura 38(a)). É importante mencionar que este efeito no aumento da capacitância (3000 Hz) com o aumento da espessura do filme sobre o eletrodo interdigitado também é observado experimentalmente quando se varia a concentração de íons na solução mantendo-se fixa a espessura do filme (figura 38(b)), mesmo para diferentes tipos de filme e material que compõe o filme<sup>10,80,113</sup>. Daí a importância de se controlar a espessura do filme nestas aplicações envolvendo unidades sensoriais via filmes finos sobre eletrodos interdigitados e espectroscopia de impedância.



Figura 38: (a) curvas teóricas geradas pela simulação do modelo de Taylor para diferentes valores da capacitância do filme (C<sub>b</sub>) e (b) curvas experimentais de C vs F de uma unidade sensorial com filme PVD de 20 nm depositado sobre eletrodo interdigitado para diferentes valores da concentração de íons Cu<sup>2+</sup>.

A figura 39 ilustra as curvas de C vs F para soluções aquosas do AM e para as águas ultrapuras obtidas no início e no final do ciclo de medidas. São apresentados gráficos com águas ultrapuras (inicial e final) e soluções aquosas de AM contendo 100,0 ng/L, 1,0  $\mu$ g/L, 10,0  $\mu$ g/L, 100,0  $\mu$ g/L, 1,0 mg/L, 10,0 mg/L. Em cada gráfico são apresentadas sete curvas de C vs F referente ás sete unidades sensoriais utilizadas, semelhante estudo anterior para íons metálicos.





Figura 39: medidas de C vs F de sete unidades sensoriais em sistemas líquidos contendo águas ultrapura (a) inicial e (h) final e soluções aquosas com AM com (b) 100,0 ng/L, (c) 1,0 μg/L, (d) 10,0 μg/L, (e) 100,0 μg/L, (f) 1,0 mg/L, (g) 10,0 mg/L

A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada como uma ferramenta na análise do efeito das diferentes espessuras dos filmes PVD de AzoPTCD na discriminação das soluções. A análise PCA correlaciona os dados (valores de capacitância) de diversas variáveis (unidades sensoriais), agrupando-os de acordo com a correlação entre eles. Na figura 40 é plotado a análise de PCA para os sistemas líquidos que envolvem as medidas de íons Cu<sup>2+</sup>. Para esta avaliação estatística somente foram utilizados os valores de capacitância a 3000 Hz das amostras contendo as águas ultrapura (inicial e final) e as soluções de 100,0 ng/L, 1,0  $\mu$ g/L, 10,0  $\mu$ g/L e 100,0  $\mu$ g/L.



Figura 40: PCA para a discriminação de sistemas líquidos contendo íons metálicos de Cu<sup>2+</sup>.

Na figura 40 a primeira componente principal (PC1) conseguiu explicar 98,74% dos dados, e a segunda componente principal (PC2) explicou 0,92%. Para a PC1 foi identificado um padrão de deslocamento para as soluções, variando da menos concentrada para a mais concentrada a partir da direita para a esquerda, estando as soluções mais diluídas próximas das águas iniciais e finais. Complementarmente, foi verificada em termos qualitativos a dependência entre cada unidade sensorial e cada solução contendo íons Cu<sup>2+</sup>. O objetivo deste estudo foi inferir a importância de cada unidade sensorial, e em última análise da espessura dos filmes PVD de AzoPTCD, na distinção das concentrações via PCA. A análise foi realizada retirando um conjunto de dados (coluna) por vez referente às respostas de cada unidade sensorial. Em seguida foi averiguado se a remoção da coluna alterou de forma significativa a leitura do PCA anteriormente plotado para todos os sensores. A figura 41 ilustra os gráficos de PCA para a remoção unitária de cada unidade sensorial referente aos sistemas líquidos contendo íons metálicos Cu<sup>2+</sup>.





Figura 41: PCA para sistemas líquidos que envolvem a discriminação de íons Cu<sup>2+</sup> com (a) todas as unidades sensoriais e retirando-se (b) eletrodo descoberto, (c) 5 nm, (d) 10 nm, (e) 15 nm, (f) 20 nm, (g) 30 nm e (h) 40 nm.

A análise visual das componentes principais em função da resposta dos eletrodos apresenta que nenhuma unidade sensorial contribua excepcionalmente, fazendo com que todas contribuam de maneira semelhante para a diferenciação das soluções de Cu<sup>2+</sup>. A exceção fica por conta da figura 38(b) referente à remoção do eletrodo descoberto. Ela implica na inversão da relação de dependência da solução ao longo da PC1, porém a seqüência é mantida. Considerando a geometria das unidades sensoriais ilustrada na figura 37 e a independência da PCA com a espessura dos filmes PVD de AzoPTCD, pode-se especular que a interação unidade sensorial/analito seja preponderante na interface filme/solução, uma vez que esta não varia com a espessura dos filmes. Por outro lado, no eletrodo descoberto a interface filme/solução inexiste, levando a uma mudança significativa da PCA. Isto sugere que a presença de diferentes interfaces com solução a partir de filmes fabricados com diferentes materiais faz-se necessária para ampliar-se a sensibilidade do sistema língua eletrônica.

A figura 42 ilustra a análise de PCA para o sistema líquido do AM. Na figura a PC1 conseguiu explicar 97,23% dos dados e a PC2 explicou 1,90% dos dados. O PCA conseguiu

discriminar todas as soluções, e um padrão seqüencial na PC1 da solução menos concentrada para a mais concentrada, da esquerda para a direita, foi encontrado semelhante ao caso anterior. A solução mais concentrada, com 10,0 mg/L de AM, foi a que mais se distanciou de todas as outras amostras.



Figura 42: PCA para a discriminação de sistemas líquidos contendo AM.

A figura 43 ilustra os gráficos de PCA para a remoção de cada unidade sensorial referente as soluções contendo AM em diferentes concentrações, visando uma análise visual da importância de cada unidade sensorial, como a que foi realizada para os íons metálicos anteriormente. A análise visual das componentes principais novamente não indica uma contribuição mais significativa de algum eletrodo recoberto com filmes PVD de AzoPTCD para a discriminação deste sistema liquido. A exceção novamente fica por conta da remoção do eletrodo descoberto ilustrado na figura 43(b) que, quando é removido altera o perfil de distribuição dos dados, invertendo a dependência dos dados, porém, neste caso com a PC2, enquanto para os íons de Cu<sup>2+</sup> a inversão se deu em PC1. A interface filme-analito é mais uma







Figura 43: análise de PCA dos sistemas líquidos que envolvem a discriminação do AM com (a) todas as unidades sensoriais. Em seguida a análise para o conjunto sem (b) eletrodo descoberto, (c) 5nm, (d) 10nm, (e) 15nm, (f) 20nm, (g) 30nm e (h) 40nm.

Capítulo V

# **CONCLUSÕES FINAIS**

Neste trabalho foram apresentados resultados relacionados a fabricação de filmes finos por duas técnicas distintas (LB e PVD) e suas caracterizações via espectroscopia eletrônica (absorção e fluorescência), espectroscopia vibracional (FTIR e Raman), análise termogravimétrica, AFM e curvas I vs V. Os filmes PVD foram depositados sobre eletrodos interdigitados e aplicados na espectroscopia de impedância para a discriminação de analitos em soluções aquosas.

Filmes de Langmuir do AzoPTCD estáveis sobre a subfase aquosa foram formados e caracterizados por isotermas  $\pi$ -A. Os valores de pressão de colapso revelaram que os filmes suportam altas pressões de superfície antes do colapso, levando a um empacotamento molecular em que a molécula está inclinada sobre a subfase aquosa. Filmes de Langmuir com íons dispersos na subfase indicaram uma forte interação entre o AzoPTCD e estes íons, verificada pelo deslocamento da isoterma  $\pi$ -A na direção de maiores áreas e diminuição da pressão de colapso. Filmes LB do AzoPTCD foram fabricados somente com uma monocamada, pois não houve interação suficiente entre duas camadas para o crescimento do filme.

O crescimento dos filmes PVD do AzoPTCD foi monitorado pela técnica de absorção no UV-Vis, sendo homogêneo até 40 nm. A fabricação de filmes mais espessos foi possível através do crescimento de sucessivos filmes com espessura inferior a 40 nm. A absorção no UV-Vis revelou que o espectro da solução do AzoPTCD aqui estudado apresenta transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  do estado fundamental para diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico excitado (transições 0-0, 0-1 e 0-2) e que os filmes LB (monocamadas) e PVD apresentam um deslocamento do máximo de absorção tanto para o azul quanto para o vermelho em relação à transição 0-0 da solução indicando a presença de agregados nestes filmes.
A morfologia dos filmes PVD foi verificada através de microscopia AFM e apresentou uma rugosidade percentual em relação à espessura de 10% para os filmes com 10 e 20 nm de espessura e 5% para os filmes com 30, 40 e 160 nm. Um padrão geral relacionando a altura e o diâmetro dos domínios com a espessura dos filmes não pode ser encontrado. Um padrão encontrado foi para os domínios médios entre a espessura do filme e a altura dos domínios. Os grandes domínios encontrados para o filme de 160nm foram atribuídos ao seu tipo de fabricação (4 filmes de 40 nm).

Medidas de fluorescência nos filmes PVD e LB mostraram uma forte emissão via formação de excímeros, o qual é facilitado pelo desenvolvimento de agregados moleculares durante o processo de fabricação. Dentro dos agregados as moléculas devem conter os cromóforos dispostos paralelamente entre si com uma superposição dos anéis aromáticos. Os filmes sobre as ilhas de Ag apresentaram uma amplificação da fluorescência em torno de 40 para o filme PVD e 50 para o filme LB atribuída ao mecanismo de amplificação eletromagnético.

A espectroscopia de espalhamento Raman evidenciou uma amplificação do sinal espalhado (SERRS/RRS) da ordem de 500 para filmes LB e 400 para filmes PVD quando depositados sobre ilhas de Ag atribuída também ao mecanismo de amplificação eletromagnético, confirmando a adsorção física das moléculas sobre as ilhas de Ag. Também foi verificado que a dissolução do AzoPTCD em solventes orgânicos e ácidos fortes não comprometeu a sua estrutura química. O mapeamento químico da superfície do filme PVD via microscopia Raman revelou boa homogeneidade em escala micrométrica, o que corrobora com os resultados de morfologia via microscopia óptica. As bandas de Raman e FTIR foram atribuídas com base em cálculos teóricos DFT, apresentando uma boa concordância entre os espectros experimentais e teóricos.

109

Medidas de FTIR nos modos transmissão e reflexão para filmes PVD juntamente com as regras de seleção de superfície mostraram que as moléculas de AzoPTCD estão organizadas preferencialmente com o plano do cromóforo perpendicular à superfície do substrato, apoiadas sobre seu eixo maior. Esta conclusão só foi possível de ser obtida através dos cálculos teóricos dos modos vibracionais da molécula. Este resultado está em concordância com a organização dentro dos agregados na espectroscopia de absorção UV-Vis.

A caracterização elétrica por medidas dc apresentou que o filme PVD do AzoPTCD possui uma condutividade da ordem de 2 x  $10^{-8}$  S/m, da mesma magnitude de outros derivados de perileno e polímeros semicondutores. Quando o filme PVD foi evaporado entre dois contatos elétricos com funções trabalho diferentes, no caso ITO e Al, apresentou um comportamento retificador com razão de retificação de aproximadamente 27 para o filme de 40 nm.

O estudo via medidas *ac* por espectroscopia de impedância para filmes PVD do AzoPTCD sobre eletrodos interdigitados revelou que as curvas C vs F são sensíveis às diferentes concentrações de íons  $Cu^{2+}$  e AM. Além disso, a coincidência das curvas C vs F para as unidades sensoriais imersas em água ultrapura antes e depois das medidas mostrou que o processo de lavagem é capaz de retirar o analito do filme, ou seja, o processo é reversível. A descaracterização da curva C vs F para altas concentrações de íons  $Cu^{2+}$ , o que não aconteceu para as soluções de AM, foi atribuída a importância das interfaces filme/analito e eletrodo/analito. Para altas concentrações, a interface eletrodo/solução passa a ter um papel muito mais significativo do que a interface filme/solução, responsável pela detecção dos íons na solução.

Nas curvas de C vs F onde dominam os efeitos do filme (3000 Hz neste caso), o aumento da capacitância com o aumento da espessura do filme concorda com os resultados

obtidos por simulação teórica. A análise estatística via PCA conseguiu separar todas as soluções entre si e das águas inicial e final para um dado analito. O estudo qualitativo realizado pela remoção das unidades sensoriais dentro da análise de PCA revelou que o eletrodo descoberto é o que mais modifica o padrão de respostas quando removido. Pode-se especular que este efeito seja dominado pela interface, uma vez que o eletrodo descoberto é o único que possui uma interface eletrodo/solução, enquanto que todas as outras unidades sensoriais possuem interface filme/solução, contribuindo assim de forma semelhante para o padrão de respostas obtidas.

Capítulo VI

## CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Esta dissertação de mestrado apresentou resultados a partir das atividades executadas no período de agosto/2006 a agosto/2008 referentes ao projeto de mestrado financiado pela Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP processo nº 05/58732-0. Durante a realização do projeto foi possível estabelecer e fortalecer parcerias com outros pesquisadores que colaboraram de forma categórica com os objetivos aqui alcançados, como o *Dr. Antonio Riul Jr.* da UFSCar/Sorocaba, a *Dra. Clarissa Olivati* do IGCE-UNESP/Rio Claro e o *Dr. Ricardo Aroca* da Univerisity of Windsor, Canadá. A colaboração com o Dr. Aroca se deu a partir de um convite para a realização de um estágio em seu grupo de pesquisa (*Material Surface Science Group – Departament of Chemistry and Biochemistry*), o qual foi realizado no período de 15 de janeiro a 10 de maio de 2008 durante o mestrado (documento anexado ao final da dissertação) com o objetivo de iniciar e aprimorar o uso e os fundamentos de algumas técnicas de caracterização de materiais como SER(R)S e AFM.

Como fruto deste projeto, os resultados presentes no capítulo III desta dissertação geraram uma publicação na revista *Journal of Physical Chemistry B*. Outro artigo referente aos resultados apresentados no capítulo IV está em desenvolvimento e deve ser submetido nos próximos meses. Paralelamente ao projeto de mestrado, foi desenvolvida uma colaboração com o aluno de iniciação científica Pedro Henrique Benites Aoki em um estudo relacionado com a interação entre fosfolipídios biológicos e um composto fenotiazínico (azul de metileno) via espectroscopia de impedância. Os resultados referentes a este trabalho geraram uma publicação na revista *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* e outro artigo submetido à revista *Biomacromolecules*. Outro trabalho referente à fabricação e caracterização estrutural de filmes nanoestruturados da ftalocianina de ferro em diferentes formas de filmes finos (LB, PVD e automontados) desenvolvido em parceria com alguns colegas de pós-graduação foi submetido à revista *Journal of Physical ChemistryB*, tendo sido aceito com mínimas revisões. Todos os trabalhos descritos acima propiciaram a participação em congressos nacionais e

internacionais. Abaixo é apresentada a produção científica durante o período de elaboração da dissertação.

1. D. Volpati, A.E Job, R. Aroca, C.J.L. Constantino

Molecular and Morphological Characterization of Bis Benzimidazo Perylene Films and Surface-Enhanced Phenomena. Journal of Physical Chemistry B v.112, p.3894 - 3902 (2008).

P.H.B Aoki, W. Caetano, D. Volpati, A. Riul Jr., C.J.L. Constantino
Sensor Array Made with Nanostructured Films to Detect a Phenothiazine Compound.
Journal of Nanoscience and Nanotechnology Aceito para Publicação (2008)

3. F. M. Shimizu, D. Volpati, J.A. Giacometti, J. Sworakowski, K. Janus, E. Luboch, *Kinetics of photo induced birefringence in the guest-host system of PMMA doped with azobenzene-containing crown ethers* **Journal of Applied Polymer Science** v.105, p.130 -136 (2006)

4. D. Volpati, P. Alessio, A.A. Zanfolim, F.C. Storti, A.E. Job, M. Ferreira, A. Riul Jr., O.N.Oliveira Jr., C.J.L. Constantino

Exploiting Distinct Molecular Architectures Of Ultrathin Films Made With Iron Phthalocyanine For Sensing. The Journal of Physical Chemistry. Artigo Submetido

5. P.H.B. Aoki, D. Volpati, A. Riul Jr., W. Caetano, C.J.L. Constantino Layer-by-Layer Technique as a New Approach to Produce Nanostructures Films Containing Phospholipids as Transducer in Sensing Application **Biomacromolecules** Artigo Submetido

6. D. Volpati, C.J.L. Constantino

Espalhamento Raman Amplificado Em Superfície E Organização Molecular Em Filmes Nanoestruturados De Perileno em: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço - MG.

7. D.F. Muchiutti, F.C. Storti, A.A. Zanforlim, D. Volpati, M. Ferreira, R. Aroca, A. Riul Jr., C.J.L. Constantino

Nanostructured Films Of Iron Phthalocyanine Fabricated Using Langmuir-Blodgett, Layer-By-Layer And Physical Vapor Deposition Techniques em: 2<sup>nd</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, 2007, São Carlos - SP.

8. D. Volpati, C.J.L. Constantino

Organization, Surface Enhanced Fluorescence And Resonance Raman Scattering Of Perylene Derivative Films Fabricated By Physical Vapor Deposition em: VII Encontro do Projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos – IMMP, 2007, Atibaia-SP

9. M.P.B. Garcia, D. Volpati, C.J.L. Constantino, D.S. Santos Jr, A. Riul Jr. Utilização de um modelo de circuito elétrico equivalente para avaliação de uma língua eletrônica em: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço-MG

10. D. Volpati, D.L.S. Agostini, Job, A.E., R. Aroca, C.J.L. Constantino Characterizaton at Molecular Level of Perylene Derivative Thin Films Fabricated Using the Physical Vapour Deposition Technique em: 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal-RN

11. D. Volpati, F.C. Storti, G.F. Martins, I.L. Kitagawa, Aoki, P.H.B., Job, A.E., A. Riul Jr., R. Aroca, C.J.L. Constantino

The Film Molecular Architecture induced by different Fabrication Methods and Its Influence on Certain Properties of the Film em: 3<sup>rd</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures – ISAMN, 2008, Viña Del Mar-Chile

 D. Volpati, F.C. Storti, A.A. Zanforlim, M. Ferreira, A. Riul Jr., C.J.L. Constantino *Thin Films of Iron Phthalocyanine: Structural Characterization ans Sensing Application* em: 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting, 2007, Natal-RN

Como perspectiva de trabalhos futuros vislumbra-se investigar como ocorrem as interações entre os filmes que compõem a unidade sensorial e os analitos em solução. A interface filme/eletrólito é um ponto que exige atenção, como foi relatado nesta dissertação. Há um indicativo de que o padrão das respostas obtidas pelo conjunto de sensores que formam a língua eletrônica seja de procedência interfacial. As análises de PCA e a correlação através de pesos das amostras e unidade sensoriais com a PC1 e a PC2 é uma área pouco explorada na literatura envolvendo a língua eletrônica. Um estudo de como essa correlação esta relacionada com os processos de medida e tipos de filmes é uma área em potencial. Em termos da continuidade dos estudos em nível de doutorado, um projeto intitulado *A Influência da Arquitetura Molecular de Heteroestruturas no Desempenho de Células Fotovoltaicas a Base de Semicondutores Orgânicos* foi submetido à FAPESP (processo n<sup>o</sup> 2008/04950-5).





April 26, 2008

## To whom it may concern.

I am writing the present letter to confirm that Diogo Volpati, currently a MSc student at the *Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente,* Brazil, arrived in Windsor, Canada on January 15th and has been in the Department of Chemistry and Biochemistry as a visiting scholar until to May 10<sup>th</sup>, 2008. His status was that of a visiting student at the University of Windsor. In Windsor, he attended the weekly seminars of Materials and Surface Science Group and carried out research on thin solid films and surface-enhanced vibrational spectroscopy. In the Materials and Surface Science Group at Windsor, he worked on the fabrication of nanostructures and Langmuir-Blodgett films and used all the instrumentation needed to obtain chemical imaging, Infrared, Raman and resonance Raman, UV-visible spectra and also atomic force microscopy. The results of his work are now in preparation for publication

With many thanks for your attention.

Yours sincerely,

Ricardo Aroca, FCIC University Professor University of Windsor

## Referências

- 1. ZAFER, C. et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 91, p. 427-431, 2007
- 2. COLLE, M.; TSUTSUI, T. Synthetic Metals 95, p. 111-112, 2000
- 3. UNNI, K.N.N. et al. Chemical Physics Letters 421, p. 554-557, 2006
- GUSTAFSSON, B.; MOONS, E.; WIDSTRAND, S.M.; JOHANSSON, L.S.O. Surface Science 600, p. 4758-4764, 2006
- 5. BERGER, S. et al. Applied Surface Science 252, p. 81-82, 2005
- 6. AROCA, R.; DEL CAÑO, T; deSAJA, J.A. Chem. Mater. 15, p. 38-45, 2003
- 7. AROCA, P. et al. Langmuir 6, p. 1050-1054, 1990
- 8. DeSAJAGONZALEZ, J. et al. Spectrochimica Acta Part A 53 p. 173-181, 1997
- 9. HEIMER, K. et al. Journal of Chemical Physics 126, nº. 164709, 2007
- 10. DA SILVA, B.A. et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 7, p. 510-514, 2007
- 11. TANG, C.W. Apllied Physics Letters 48, p. 183-185, 1986
- 12. HIRAMOTO, M.; FIJIWARA, H.; YOKOYAMA, M. Apllied Physics Letters 58, p. 1062-1064, 1991
- 13. TSUZUKI, T. et al. Japanese Journal of Apllied Physics 35, p. L447-L450, 1996
- 14. TSUZUKI, T. et al. Thin Solid Films 273, P. 177-180, 1996
- 15. RUDIONO, M.K.; TAKEUCHI, H. Applied Surface Science 142, p. 598-602, 1999
- 16. CORMIER, R.A.; GREGG, B.A. Chemistry of Materials 10, p. 1309-1319, 1998
- 17. ZUGENMAIER, P.; DUFF, J.; BLUHM T.L. Crystal Research Technololy 35, p. 1095-1115, 2000
- 18. KAM, A.P.; AROCA, R.; DUFF, J. Chemistry Of Materials 13, p. 4463-4468, 2001
- 19. DEL CANO, T.; DUFF, J.; AROCA, R. Applied Spectroscopy 56, p. 744-750, 2002
- 20. ONG, K.K.; JENSEN, J.O.; HAMEKA, H.F. Journal of Molecular Structure 459, p. 131-144 1999
- 21. ANTUNES, P.A. et al. Applied Spectroscopy 55, p. 1341-1346, 2001
- 22.SCHOUWINK, P. et al. Thin Solid Films 372, p. 163-168, 2000
- 23. BLATCHFORD, J.W. et. al. Physical Review B 54, p. 9180-9189, 1996
- 24. MUCCINI, M. et al. Advanced Materials 13, p. 355-358, 2001
- 25. ADAMS, D.M. et al. Journal of the American Chemical Society 119, p. 10608-10619, 1997

- 26. CONBOY, J.C. et al. Journal of Physical Chemistry B 102, p. 4516-4525, 1998
- 27. OLIVEIRA JR., O.N.; TAYLOR, D.M. Ciência Hoje 12, 67-68, 1990
- PETTY, M.C. Langmuir-Blodgett Films an Introduction, Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- 29. PENG, J.B.; BARNES, G.T.; GENTLE, I.R. Advanced in Colloidal and Interface Science 91, p. 163-219, 2001
- CONSTANTINO, C.J.L. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas, 1999, Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos/USP, São Carlos
- 31. BARROS, A.M. et al. Thin Solid Film 354, p. 215-221, 1999
- PASQUINI, D. et al. VI Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Guaratingueta, Brasil, 1999
- 33. OLIVEIRA JR., O.N. et al. Cellulose Chemistry and Technology 28, p. 514-549, 1994
- RIUL JR., A. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilinas, 1998, Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos/USP, São Carlos
- 35. JAEGER, R.C. **Film Deposition** Introduction to microelectronic Fabrication, 2° ed., Prentice Hall, New Jersey, 2002
- 36. GAFFO, L. et al. Journal of Raman Spectroscopy 33, p. 833-837, 2002
- 37. ANTUNES, P.A. et al. Applied Spectroscopy 55, p. 1341-1346, 2001
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de Análise Instrumental, Toronto, Bookman, 2002
- NUSSENZVEIG, H.M. Curso de Física Básica 4, Rio de Janeiro, Edgard Blücher Ltda, 2002
- 40. ATKINS, P.W. Físico-Química, Rio de Janeiro, Editora LTC; 1999.
- 41. AROCA, R. Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, New York, John Wiley & Sons, 2006
- 42. ALBERTY, R. A.; SILBEY, R.J. **Physical Chemystry**, New York, 2° ed., John Wiley & Sons, 1996
- 43. DEBE, M.K. Progress in Surface Science 24, p. 1-282,1987,
- SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996

- 45. LASERNA, J.J. Modern Techniques in Raman Spectroscopy, Toronto, John Wiley & Sons, 1996
- 46. MCCREERY, R.L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Toronto, Wiley-Interscience, 2000.
- 47. FLEISCHMAN, M.; HENDRA, P.J.; MCQUILAN, A.J. Journal of the Chemical Society 3, p. 80-81, 1973
- 48. FLEISCHMAN, M.; HENDRA, P.J.; MCQUILAN, A.J. Chemical Physics Letters 26, p. 163-166, 1974
- 49. KNEIPP, K. et al. Journal of Physics-Condensed Matter 14, p. r597-r624, 2002
- 50. CAMPION, A.; KAMBHAMPATI, P. Chemical Society Reviews 27, p. 240-250, 1998
- 51. CAMPION, A. Annual Reviews Physical Chemistry 36, p. 549-572, 1985
- 52. PIECZONKA, N.P.W. Chemical Society Reviews 37, p.946-954, 2008
- 53. JEANMAIRE, D.L.; VAN DUYNE, R.P. Journal of Eletroanalytical Chemistry 84, p. 1, 1997
- 54. OTTO, A. Topics in Applied Physics 54, p.289-418, 1984
- 55. MOSKOVITS, M. Reviews in Modern Physics 57, p. 783-826, 1985
- 56. BAKER, G.A.; MOORE, D.S. Anal. Bioanal. Chemistry, 382, p. 1751-1770, 2005
- 57. LIVER, N.; NITZAN, A.; GERSTEN, J.I. Physics Letters 111, p. 449-454, 1984
- LAKOWICZ, J.R. Principle of Fluorescence Spectroscopy ,2° ed., New York, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999
- 59. LAMBERT, J.B. et al. Organic Structural Spectroscopy, Toronto, Prentice-Hall, 1998
- 60. SCHWARTZ, A. et al. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 107, p. 83–91, 2002
- 61. CHRISTIAN, G.D. Analytical Chemistry, Toronto, John Wiley & Sons, 1994
- 62. HORNYAK, G.L. et al. Micron 29, p. 183-190, 1998
- 63. IKAI, A. Surface Science Reports 26, p. 261-332, 1996
- WITHERS, J.R.; ASTON D.E. Advances in Colloid and Interface Science 120, p. 57-67, 2006
- 65. BINNIG, G.; QUATE, C.F.; GERBER, C. Physical Review Letters 56, p. 930-933, 1986
- 66. AMRANI, M.E.H.; PAYNE, P.A. IEE Proceedings-Science Measurement and Technology 146, p.95-101, 1999
- 67. MUSIO, F.; FERRARA, M.C. Sensors and Actuators B 41, p. 97-103, 1997

- 68. TAYLOR, D.M.; MACDONALD, A.G. Journal Physics D: Applied Physics 20, p. 1277-1283, 1987
- 69. HOFMANN, T. et al Sensors and Actuators B 37, p. 37-42, 1996
- 70. BEEBE, K.R.; PEEL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. Chemometrics: A Pratical Guide, New York, John Wiley and Sons, 1998
- 71. CONSTANTINO, C.J.L.; AROCA, R.F. Journal of Raman Spectroscopy 31, p. 887-890, 2000
- 72. CONSTANTINO, C.J.L.; DUFF, J.; AROCA R. Spectrochimica Acta Part A 57, p. 1249-1259, 2001
- 73. ANTUNES, P.A. et al. Synthetic Metals 148, p. 21-24, 2005
- 74. ITOH, T.; YAMAUCHI N. Applied Surface Science 253, P. 6196-6202, 2007
- 75. MERCADANTE, R. et al. Journal of Molecular Structure 394, p. 215-226, 1997
- 76. RODRIGUEZ-LLORENTE, S.; AROCA, R.; DUFF, J. Spectrochimica Acta part A 55, p. 969-978, 1999
- 77. ARBELOA, F.L. et al. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 8, p. 87-108, 2007
- 78. ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; AROCA, R. F. Langmuir 17, p. 2958-2964, 2001
- 79. DUTTA, A.K. et al. Langmuir 15, p. 607-612, 1999
- 80. PEREIRA, A. A. et al. Langmuir 23, p. 6652-6659, 2007,
- 81. KUMMERLEN, J. Molecular Physics 80, p. 1031-1046, 1993
- 82. WEITZ, D.A.; GAROFF, S.; NITZAN, A. Journal of Chemical Physics 78, p. 5324-5328, 1983
- 83. TARCHA, P.J. et al. Applied Spectroscopy 53, p. 43-48, 1999
- 84. FORT, E.; GRESILLON, S. Journal of Physics D: Applied Physics 41, nº 013001, 2008
- 85. TANAKA, J. Bulletin of Chemical Society of Japan 36, p. 1237-1249, 1963
- 86. CONTANTINO, C.J.L et al. Spectrochimica Acta Part A 57, p. 281-289, 2001
- 87. DEL CANÕ, T. et al. Applied Surface Science 246, p. 327-333,2005
- 88. CARRASCO-FLORES, E.A. et al. Spectrochimica Acta Part A 61, p. 509-514, 2005
- 89. DEL CAÑO, T. et al. Organic Electronics 5, p. 107-114, 2004
- 90. PASQUINI, D. et al. Langmuir 18, p. 6593-6596, 2002
- 91. WOHNRATH K. et al. The Journal of Physical Chemistry B 109, p. 4959-4964. 2005
- 92. FERREIRA, M. et al. Langmuir 19, p. 8835-8842, 2003

- 93. SCOTT, A.P.; RADOM, L. Journal of Physical Chemistry 100, nº 16502, 1996
- 94. LEE, J.-W. et al. Journal Of Applied Physics 102, nº 124104, 2007
- 95. EDVINSSON, T. et al. Journal of Physical Chemistry C 111, p. 15137-15140, 2007
- 96. RYBAK, A. et al. Thin Solid Films 516, p. 4201-4207, 2008
- 97. GRAAF, H.; SCHLETTWEIN, D. Journal of Applied Physics 100, nº126104, 2006
- 98. KAYA, I.; KOYUNCU, S.; ÇULHAOGLU S. Polymer 49, p. 703-714, 2008
- 99. FERREIRA, M. et al. Polymer 46, p. 5140-5148, 2005
- 100. SHUMATE, W. J. et al. Journal of Physical Chemistry B 110, p. 11146-11159, 2006
- 101. METZGER, R.M. Colloids and Surfaces A 284, p. 2-10, 2006
- 102. KAMPEN, T.U. Applied Physics A –Materials Science & Processing 82, p. 457–470, 2006
- 103. CHANG, S.-C. et al Applied Physics Letters 83, p. 3198-3200, 2003
- 104. ZYUNG, T.; SHIM, H.-K.; KANG, I.-N. Electrical and Optical Systems, New York, J.D.Gresse, 1998
- 105. OLIVATI, C.A. et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology 8, p. 2432-2435, 2008
- 106. SOTO, A.M.G.; JAFFARI, S.A.; BONE, S. Biosensors & Bioelectronics 16, p. 23–29 (2001)
- 107. FERREIRA, M. et al. Analytical Chemistry 75, p. 953-955, 2003
- 108. RIUL JR, A. et al. Langmuir 18, p. 239-245, 2002
- 109. RIUL JR, A. et al. Synthetic Metals 132, p. 109-116, 2003
- 110. ARRIETA, A.; RODRIGUEZ-MENDEZ, M.L.; DESAJA, J.A. Sensors and Actuactors B 95, p. 357-365, 2003
- 111. BORATO, C.E. et al. Instrumentation Science & Technology 32, p. 21-30, 2004
- 112. RIUL JR, A. et al. Sensors and Actuators B 98, p. 77-82, 2004
- 113. MARTINS, G.F. et al Sensors and Actuators B 129, p. 525-530, 2008