

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA”
Programa Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Antonio Aparecido Zanfolim

“FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
FILMES EVAPORADOS DE FTALOCIANINAS”

Presidente Prudente - SP

2009

Antonio Aparecido Zanfolim

**“FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE
FILMES EVAPORADOS DE FTALOCIANINAS”**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em materiais poliméricos, sob a orientação do professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

Presidente Prudente

2009

ZANFOLIM, A.A. **Fabricação e Caracterização Estrutural de Filmes Evaporados de Ftalocianinas**. 2009. 157 folhas. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Presidente Prudente, 2009.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados filmes finos de ftalocianinas de zinco (ZnPc) e de níquel (NiPc) através da técnica de evaporação térmica à vácuo (PVD – *physical vapor deposition*) em diversas espessuras e em escala nanométrica com o objetivo de determinar a arquitetura molecular destes filmes bem como suas propriedades ópticas e elétricas. Em última análise buscam-se gerar subsídios para as possíveis aplicações, especialmente dispositivos eletrônicos a base de semicondutores orgânicos e sensores de gás.

A ZnPc e a NiPc em pó foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os filmes PVD por espectroscopias de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espalhamento Raman, difração de raios-X, microscopias óptica e de força atômica (AFM) e caracterização elétrica cc (tensão x corrente). Os resultados mostraram que é possível a fabricação de filmes PVD de ZnPc e NiPc, uma vez que estas moléculas não são termicamente degradadas durante o processo de evaporação térmica a vácuo, e que o crescimento dos filmes pode ser controlado em escala nanométrica para ambos os materiais.

Em termos estruturais, os filmes PVD de ZnPc e NiPc são cristalinos (forma α) e possuem as moléculas arranjado-se na forma de agregados e monômeros e ordenadas com o anel macrociclo inclinado em relação à superfície do

substrato. Tais agregados podem ser vistos em escala nanométrica, porém, em escala micrométrica os filmes apresentam-se morfologicamente homogêneos.

Em relação às propriedades ópticas e elétricas, observou-se que ambos os filmes PVD absorvem na região do visível com a ZnPc apresentando fotoluminescência quando irradiado com laser 785 nm. A condutividade elétrica é de $1,2 \times 10^{-10}$ S/m para a ZnPc e de 72×10^{-10} S/m para a NiPc. Também apresentaram fotocondutividade, sendo a ZnPc mais fotocondutora que a NiPc. Finalmente, após tratamento térmico ou expostos a vapores de gasolina, os filmes de NiPc se mostraram mais resistentes ao aumento da temperatura, enquanto que os filmes de ZnPc mais sensíveis aos vapores de combustível.

PALAVRAS-CHAVE: ftalocianina de zinco, ftalocianina de níquel, filmes evaporados a vácuo (PVD), arquitetura molecular, propriedades eletro-ópticas.

ABSTRACT

In this work thin films of phthalocyanines of zinc (ZnPc) and nickel (NiPc) were fabricated through the vacuum thermal evaporation technique (PVD - physical vapor deposition) for different thicknesses at nanometric scale with the objective of determining the molecular architecture of these films as well as their optical and electrical properties. The final idea is to generate subsidies for applications of these films in electronic devices based on organic semiconductors and gas sensors.

The PVD films were characterized using thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), ultraviolet-visible (UV-vis) and Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectroscopies, Raman scattering, X-ray diffraction, optical and atomic force (AFM) microscopies, and electrical characterization (tension x current dc). The results showed that the fabrication of ZnPc and NiPc PVD films is possible since these molecules are not thermally degraded during the process of vacuum thermal evaporation and that the growth of the films can be controlled at nanometric scale for both materials.

Structurally, the PVD films of ZnPc and NiPc possess the molecules organized with the macrocycle ring tilted in relation to the substrate surface. They are crystalline (α form) and possess molecular aggregates in the form of dimmers or higher order of aggregates and monomers. Such aggregates can be seen at nanometric scale, however, at micrometric scale the films are morphologically homogeneous.

In relation to the optical and electrical properties, it was observed that both PVD films absorb in the visible region with the ZnPc presenting photoluminescence when irradiated with the 785 nm laser line. The electric conductivity at $1,2 \times 10^{-10}$ S/m

for ZnPc and 72×10^{-10} S/m for NiPc. They also presented photoconductivity with the ZnPc being more photoconductor than NiPc. Finally, after thermal treatment or exposing to gasoline vapors, the NiPc films were found more resistant to temperature while the ZnPc films were found more sensible to gasoline vapors.

KEYWORDS: zinc phthalocyanine, nickel phthalocyanine, vacuum evaporated films, molecular architecture, electrical and optical properties

*Dedico este trabalho aos meus pais Olga e Ângelo
(in memoriam), à minha esposa Florinda, às minhas
filhas Leila, Leidimara e Laís, a toda a minha família
e a todos os meus amigos*

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e da inteligência.

Aos meus pais Ângelo (in memorian) e Olga por terem acreditado em mim.

A minha esposa Florinda pelo amor, compreensão, companheirismo e estrutura emocional.

Aos meus tios Baltazar e Nair pela acolhida desde a minha iniciação profissional e em todos os momentos difíceis.

As minhas filhas Leila, Leidimara e Laís por terem compreendido, apoiado e perdoado a minha ausência.

Aos meus irmãos João e Maria pelo incentivo e apoio mesmo estando distantes.

Ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pela orientação, pelas incansáveis revisões, por ter acreditado e confiado em meu trabalho.

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti pelo esclarecimento e discussão das medidas elétricas e pela disponibilidade em presidir a comissão examinadora da defesa.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job pela disponibilidade do laboratório de análise térmica e pela realização das medidas de AFM.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Filho pela realização das medidas de raios-X.

A Prof^a Dra. Clarissa Olivati pela realização das medidas elétricas.

A todos os professores do doutorado em ciências e tecnologia de materiais da UNESP pelas disciplinas ministradas, pelos esclarecimentos e discussões e pelo amigável ambiente de estudo.

A todos os amigos e colegas pelo amigável ambiente de trabalho.

E a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - Introdução.....	5
1- Estrutura molecular.....	5
2 - Propriedades ópticas.....	8
3 - Propriedades elétricas	10
4 - Aplicações.....	13
4.1 - Sensores.....	14
4.2 - Nariz eletrônico.....	15
CAPÍTULO II - Técnicas experimentais.....	17
2.1 - Filmes PVD.....	17
2.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	18
2.3 - Termogravimetria (TG).....	19
2.4 - Espectroscopias de absorção no UV-vis e emissão.....	19
2.5 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	20
2.6 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	24
2.7 - Espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS).....	26
2.8 - Difração de raios-X.....	28
2.9 - Microscopia de força atômica (AFM).....	30
CAPÍTULO III - Procedimento experimental.....	33
3.1 - Filme PVD	33
3.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)....	36
3.3 - Espectroscopia de absorção UV-vis.....	37
3.4 - Espectroscopia de absorção FTIR.....	38
3.5 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	39

3.6 - Difração de raios-X.....	40
3.7 - Microscopia de força atômica (AFM).....	40
3.8 - Medidas elétricas.....	41
CAPÍTULO IV - Estabilidade térmica, crescimento e morfologia.....	42
4.1 - Introdução.....	42
4.2 - Estabilidade térmica (TG e DSC)	42
4.3 - Crescimento dos filmes PVD (UV-vis).....	46
4.3.1 - ZnPc.....	46
4.3.2 – NiPc.....	52
4.4 - Morfologia dos filmes (AFM e micro-Raman).....	55
4.4.1 - Escala nanométrica (AFM).....	55
4.4.2 - Escala micrométrica (micro-Raman).....	59
CAPÍTULO V - Cristalinidade, organização molecular e caracterização elétrica.....	64
5.1 - Introdução.....	64
5.2 - Cristalinidade (raios-X, FTIR e Raman).....	64
5.2.1 – ZnPc.....	65
5.2.1.1 - Difração de raios-X	65
5.2.1.2– Espectroscopia de absorção FTIR.....	66
5.2.1.3 – Espectroscopia de espalhamento Raman	68
5.2.2 - NiPc.....	69
5.2.2.1 – Difração de raios-X	69
5.2.2.2 – Espectroscopia de absorção FTIR	70
5.2.2.3 – Espectroscopia de espalhamento Raman.....	71
5.3 - Organização molecular nos filmes (FTIR).....	72

5.3.1 - ZnPc.....	72
5.3.2 - NiPc.....	76
5.4 - Caracterização elétrica.....	80
5.4.1 - Medidas com eletrodos interdigitados.....	80
5.4.2 - Fotocondução.....	82
5.4.3 - Medidas de condução através de filmes (estrutura sanduíche).....	84
CAPÍTULO VI - Efeitos da temperatura e exposição a vapores de gasolina.....	90
6.1 - Introdução.....	90
6.2 - Efeitos da temperatura até 200°C (FTIR, UV-vis e Raman).....	90
6.2.1 – Organização molecular nos filmes.....	90
6.2.2 – Agregados moleculares.....	93
6.2.3 – Cristalinidade nos filmes	95
6.3 - Efeitos da temperatura até 250°C (FTIR, UV-vis e Raman).....	100
6.4 - Exposição da ZnPc e NiPc a vapores de gasolina.....	110
6.4.1 - Espectroscopia de absorção UV-vis.....	110
6.4.2 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	114
6.4.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	116
6.4.4 - Fluorescência.....	119
CAPÍTULO VII - Conclusão.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da ftalocianina de base livre.....	5
Figura 2 - Estrutura molecular das MPc`s.....	7
Figura 3 - Diagrama mostrando a origem de absorção na região das duas primeiras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e possíveis direções para transições de transferência de carga entre o metal e o anel Pc.....	10
Figura 4 - Diagrama de energia mostrando transições eletrônicas e vibracionais de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.....	20
Figura 5 - Modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.....	22
Figura 6 - Espectroscopia de absorção via FTIR nos modos transmissão e reflexão evidenciando a polarização do campo elétrico da radiação incidente em cada caso.....	24
Figura 7 - Representação esquemática da equação de Bragg.....	30
Figura 8 - Diagrama da fabricação dos filmes PVD via evaporação térmica a vácuo.	34
Figura 9 – Curvas TG e DTG para a ZnPc em pó de 25 a 900°C (aquecimento de 10°C/min).....	43
Figura 10 – Curva DSC para ZnPc em pó de 25 a 550°C (aquecimento de 10°C/min).....	44
Figura 11 – Curvas TG e DTG para a NiPc em pó de 25 a 900°C (aquecimento de 10°C/min).....	45

Figura 12 – Curva DSC para NiPc em pó de 25 a 550°C (aquecimento de 10°C/min).....	46
Figura 13 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc evaporados sobre quartzo, um de cada vez, sem interrupção.....	47
Figura 14 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc evaporado sobre quartzo, um de cada vez, em camadas de 10 nm.....	48
Figura 15 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc: a) filmes de 20 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em dias diferentes; b) filmes de 20 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e em dias diferentes.....	49
Figura 16 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc: a) filmes de 30 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em dias diferentes; b) filmes de 30 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e em dias diferentes.....	50
Figura 17 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc: a) filmes de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em dias diferentes; b) filmes de 40 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e em dias diferentes.....	51
Figura 18 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de NiPc evaporados sobre quartzo, um de cada vez, sem interrupção.....	53
Figura 19 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de NiPc evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm.....	54
Figura 20 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de ZnPc de 40 nm evaporado sobre vidro sem interrupção: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.....	56

Figura 21 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de ZnPc de 40 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.....	56
Figura 22 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de NiPc de 40 nm evaporado sobre vidro sem interrupção: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.....	58
Figura 23 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de NiPc de 40 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.....	58
Figura 24 – a) Espectros Raman ressonante (633 nm), filme de 40 nm de ZnPc evaporado sobre quartzo sem interrupção; b) imagem óptica com a distribuição 2D da intensidade da banda 1502 cm^{-1} ao longo da linha de $100\text{ }\mu\text{m}$ em destaque; c) distribuição em 3D ao longo da linha de $100\text{ }\mu\text{m}$ em destaque.....	60
Figura 25 – a) Espectros Raman ressonante (633 nm), filme de 40 nm de ZnPc evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm; b) imagem óptica com a distribuição 2D da intensidade da banda 1502 cm^{-1} ao longo da linha de $100\text{ }\mu\text{m}$ em destaque; c) distribuição em 3D ao longo da linha de $100\text{ }\mu\text{m}$ em destaque.....	60
Figura 26 – a) espectros Raman ressonante (633 nm), filme de 40 nm de NiPc evaporado sobre quartzo sem interrupção; b) imagem óptica com a distribuição 2D da intensidade da banda 1546 cm^{-1} ao longo da linha destacada; c) distribuição em 3D ao longo da linha de $100\text{ }\mu\text{m}$ em destaque.....	62

Figura 27 – Estrutura cristalina das MPC's nas formas α e β	65
Figura 28 – Difração de raios-X para a ZnPc: a) pó; b) filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm.....	66
Figura 29 – Espectros de FTIR para a ZnPc: a) pó em pastilha de KBr; b) filme PVD de 40 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre ZnSe; c) filme PVD de 400 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre ZnSe.....	67
Figura 30 – Espectros de espalhamento Raman ressonante realizados com o laser 633 nm para a ZnPc: a) pó; b) filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm; c) filme PVD de 40 nm de espessura evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm.....	68
Figura 31 – Difração de raios-X para a NiPc: a) pó; b) filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 40 nm.....	69
Figura 32 – Espectros de FTIR para a NiPc: a) pó em pastilha de KBr; b) filme PVD de 40 nm evaporado sem interrupção sobre ZnSe; c) filme PVD de 400 nm evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe.....	70
Figura 33 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a NiPc: a) pó; b) filme PVD de 40 nm de espessura evaporado sem interrupção sobre quartzo; c) filme PVD de 400 nm de espessura evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe.....	71
Figura 34 - Espectros de FTIR para a ZnPc em pastilha de KBr e em modos de transmissão e reflexão-absorção para filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm e para a H ₂ Pc em filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção.....	74
Figura 35 – Espectros de FTIR para a NiPc em pastilha de KBr e em filmes PVD de 40 nm nos modos de transmissão e reflexão-absorção evaporados sem interrupção	

e para a H ₂ Pc em filme PVD de 40 nm no modo de transmissão evaporado sem interrupção.....	78
Figura 36 - Curva I x V de um filme PVD de 100 nm de ZnPc evaporado em camadas de 10 nm sobre eletrodo interdigitado de Au.....	80
Figura 37 - Curva I x V de um filme PVD de 100 nm de NiPc evaporado em camadas de 20 nm sobre eletrodo interdigitado de Au.....	81
Figura 38 - I x t de um filme PVD de 100 nm de ZnPc evaporado em camadas de 10 nm, sobre eletrodo interdigitado de Au.....	83
Figura 39 - I x t de um filme PVD de 100 nm de NiPc evaporado em camadas de 20 nm, sobre eletrodo interdigitado de Au.....	83
Figura 40 – Log i x Log V para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO em camadas de 10 nm, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al.....	85
Figura 41 – Log i x Log V para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO sem interrupção, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/NiPc/Al.....	85
Figura 42 – Log i x $\sqrt{V}$ para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO em camadas de 10 nm, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al.....	87
Figura 43 – Log i x $\sqrt{V}$ para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO sem interrupção, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/NiPc/Al.....	87
Figura 44 - Curva I x V para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO em camadas de 10 nm, com arquitetura do tipo sanduíche para a medida ITO/ZnPc/A.....	89
Figura 45 - Curva de I x V para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO sem interrupção, com arquitetura do tipo sanduíche para a medida ITO/NiPc/Al.....	89

Figura 46 – Espectros de FTIR para a ZnPc, no modo reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sobre vidro metalizado com Ag (espelho) sem interrupção, antes e após o aquecimento.....	91
Figura 47 – Espectros de FTIR para a ZnPc, em modo de reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sobre vidro metalizado com Ag (espelho) em camadas de 10 nm, antes e após o aquecimento.....	91
Figura 48 – Espectros de FTIR para a NiPc, em modo de reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sem interrupção, sobre vidro metalizado com Ag (espelho), antes e após o aquecimento.....	93
Figura 49 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de ZnPc 40 nm sobre quartzo: (a) evaporado sem interrupção; (b) evaporado em camadas de 10 nm; (c) evaporado sem interrupção e aquecido a 200°C; (d) evaporado em camadas de 10 nm e aquecido a 200°C.....	94
Figura 50 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção: (a) após a evaporação; (b) aquecido a 200°C.....	95
Figura 51 – Espectros de FTIR para a ZnPc: a) pastilha de KBr; b) 40 nm antes do aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 400 nm após o aquecimento....	96
Figura 52 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a ZnPc: a) pó; b) 400 nm após o aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 40 nm antes do aquecimento; e) 40 nm após o aquecimento.....	97
Figura 53 – Espectros de FTIR para a NiPc: a) pastilha de KBr; b) 40 nm antes do aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 400 nm após o aquecimento....	98

Figura 54 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a NiPc: a) pó; b) 40 nm evaporado sobre quartzo; c) 40 nm após o aquecimento; d) 400 nm evaporado sobre ZnSe; e) 400 nm após o aquecimento.....	99
Figura 55 - Espectro Raman para a ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, laser 514,5 nm: (a) 22°C antes do aquecimento; (b) 22°C após o resfriamento; (c) 250 ° C.....	102
Figura 56 - Espectro Raman, laser 785 nm, para NiPc em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo sem interrupção: (a) 22°C antes do aquecimento; (b) 22°C após o resfriamento; (c) 250°C.....	104
Figura 57 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de ZnPc de 40 nm sobre quartzo: (a) evaporado sem interrupção; (b) evaporado em camadas de 10 nm; (c) evaporado sem interrupção e aquecido a 250°C; (d) evaporado em camadas de 10 nm e aquecido a 250°C.....	105
Figura 58 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção: (a) após a evaporação; (b) aquecido a 250°C.....	106
Figura 59 – Espectro de fluorescência para ZnPc, em filmes de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em camadas de 10 nm, laser 785 nm.....	107
Figura 60 – Espectro de fluorescência a diversas temperaturas para ZnPc de 40 nm evaporado sobre quartzo sem interrupção, laser 785 nm.....	108
Figura 61 – Espectro de fluorescência a diversas temperaturas para ZnPc de 40 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm, laser 785 nm.....	108
Figura 62 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de ZnPc de 10 nm evaporado sobre quartzo e exposto a vapores de gasolina.....	111

Figura 63 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes de ZnPc de 40 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e expostos a vapores de gasolina.....	111
Figura 64 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de 10 nm de NiPc evaporado sobre quartzo e exposto a vapores de gasolina.....	113
Figura 65 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de 40 nm de NiPc, evaporado sobre quartzo sem interrupção e exposto a vapores de gasolina.....	113
Figura 66 – Espectro de FTIR para a ZnPc, em pastilha de KBr e em filme de 40 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre ZnSe, no modo de transmissão, antes e após a exposição aos vapores de gasolina.....	115
Figura 67 – Espectro de FTIR para a NiPc, em pastilha de KBr e em filme de 40 nm evaporado sem interrupção sobre ZnSe, no modo de transmissão, antes e após a exposição aos vapores de gasolina.....	116
Figura 68 – Espectros de espalhamento Raman para a ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, realizados com o laser 514,5 nm.....	117
Figura 69 – Espectros de espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) para a ZnPc, em filme de 10 nm evaporado sobre vidro metalizado com 6 nm de Ag, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, realizados com o laser 514,5 nm.....	117
Figura 70 – Espectros de espalhamento Raman de filme PVD de NiPc de 40 nm evaporado sem interrupção sobre quartzo, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, com o laser 785 nm.....	119

Figura 71 – Espectro de fluorescência para ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, com o laser 785 nm..... 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros estruturais calculados (R = comprimento das ligações em Å, θ em grau). Dados experimentais relatados por comparação.....	8
Tabela 2 – Perdas de massa e atribuições para a curva TG da ZnPc.....	43
Tabela 3 – Perda de massas e atribuições para a curva TG da NiPc.....	45
Tabela 4 – Atribuição das principais bandas de FTIR para a ZnPc em pastilha de KBr e H ₂ Pc e ZnPc em filmes PVD de 40 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre ZnSe.....	73
Tabela 5 – Atribuição das principais bandas de FTIR para a NiPc em pastilha de KBr e em filmes PVD de 40 nm evaporado sobre ZnSe sem interrupção e para a H ₂ Pc em filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção sobre ZnSe.....	77
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de espalhamento Raman para a ZnPc em filmes PVD de 40 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre quartzo, laser 514,5 nm.....	101
Tabela 7 – Atribuição das principais bandas de espalhamento Raman para a NiPc em filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção sobre quartzo, laser 633 nm.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

CT	Transferência de Carga
MLTC	Transferência de Carga Metal-Ligante
EM	Mecanismo Eletromagnético
AFM	Microscopia de Força Atômica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TG	Análise Termogravimétrica
ZnPc	Ftalocianina de Zinco
NiPc	Ftalocianina de Níquel
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial

APRESENTAÇÃO

Atualmente a pesquisa nas áreas de tecnologia envolvendo materiais orgânicos se concentra em materiais que possuam propriedades diferenciadas em relação aos materiais convencionais. Na busca desses novos materiais alguns fatores têm sido fundamentais: a otimização de propriedades, tais como elétrica, mecânica, química, térmica e óptica, aliadas às dimensões, a fim de um melhor desempenho com redução de volume, e à capacidade de se produzir filmes finos com espessura nanométrica. Dentre a classe de novos materiais, as metaloftalocianinas (MPc's) são muito interessantes para aplicações em dispositivos eletrônicos. As MPc's possuem propriedades tais como: estabilidade térmica e química, habilidade em formar filmes finos bem ordenados, larga faixa de absorção dentro da região visível e propriedades semicondutoras [1]. Por isso, a aplicação de filmes finos de ftalocianinas metálicas em dispositivos, como alternativa ou complemento aos inorgânicos é bastante promissor. Este fato pode ser constatado pelo crescimento do número de investigações científicas nesta área. Nos últimos anos a literatura científica tem mostrado um crescente número de trabalhos em que as propriedades ou dimensões são medidas em escalas atômicas e que, na prática, tais materiais são aplicados em dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos na forma de filmes finos [2]. Nestes trabalhos pode-se notar que a espessura e a estrutura molecular dos filmes finos exercem grande influência nas propriedades finais dos dispositivos.

Neste contexto, esta tese de doutorado se insere numa área de pesquisa que visa à preparação por evaporação térmica a vácuo (*PVD- physical vapor deposition*) de filmes finos das ftalocianinas de zinco (ZnPc) e níquel (NiPc) e a

caracterização destes filmes com o objetivo de se obter informações quanto a sua arquitetura molecular, propriedades ópticas e elétricas, efeitos da temperatura e exposição aos vapores de gasolina visando gerar subsídios para as possíveis aplicações especialmente em dispositivos eletrônicos e sensores de gás. Entende-se por arquitetura molecular do filme sua espessura controlada em escala nanométrica, morfologia em escalas micro e nanométrica, organização molecular e arranjo cristalino. Em relação às propriedades ópticas, busca-se conhecer o intervalo de energia de absorção e emissão de luz no ultravioleta e visível enquanto as propriedades elétricas referem-se aos valores de condutividade, comportamento fotocondutor e mecanismo de condução do filme. O aumento de temperatura permite observar a estabilidade térmica do filme tendo em vista sua potencial aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos ou sensores no caso da exposição aos vapores de gasolina.

Para o trabalho utilizado nesta tese foram escolhidas duas MPc's uma vez que o tipo de metal inserido no macrociclo da molécula confere propriedades específicas à ftalocianina. Ele altera o comprimento das ligações entre o átomo metálico e os átomos de N, pode se ajustar melhor ou não à cavidade do anel Pc [2] e ainda alterar seu poder de oxidação [3].

Estrutura da tese

A tese está estruturada em sete capítulos: o capítulo I apresenta uma introdução geral sobre ftalocianinas, suas estruturas, propriedades ópticas, propriedades elétricas e aplicações. O capítulo II contém a descrição da técnica de fabricação de filmes finos evaporados termicamente a vácuo (PVD) e das técnicas de caracterizações experimentais: calorimetria exploratória diferencial (DSC),

termogravimetria (TG), espectroscopias de absorção e emissão na região do ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios-X e microscopias óptica e de força atômica (AFM). O capítulo III descreve a preparação dos filmes PVD e os procedimentos experimentais realizados com cada técnica de caracterização. O capítulo IV relata os resultados e as discussões sobre a estabilidade térmica do pó, crescimento e morfologia dos filmes PVD de ZnPc e NiPc. O capítulo V trata da cristalinidade, organização molecular e medidas elétricas dos filmes PVD de ZnPc e NiPc. O capítulo VI relata os efeitos da temperatura e da adsorção dos vapores de gasolina nos filmes PVD de ZnPc e NiPc. Finalizando, o capítulo VII apresenta as conclusões.

De forma mais específica, os capítulos IV, V e VI contêm os seguintes tópicos:

- a) estabilidade térmica da ZnPc e NiPc em pó utilizando-se TG e DSC;
- b) crescimentos dos filmes PVD monitorando a absorbância em função da espessura através dos espectros de absorção no UV-vis;
- c) morfologia dos filmes através de imagens AFM e mapeamento micro-Raman revelando a topografia dos filmes;
- d) cristalinidade da ZnPc e NiPc em pó e nos filmes PVD, em temperatura ambiente e após tratamento térmico, através da difração de raios-X e espectros de FTIR e Raman;
- e) organizações das moléculas nos filmes PVD com o auxílio dos espectros de FTIR nos modos transmissão e reflexão-absorção;

f) comportamento dos filmes, como dispositivos eletrônicos, evaporados sobre eletrodos interdigitados de Au e entre eletrodos de ITO (*indium-tin oxide*) com a arquitetura tipo sanduíche, ITO/ZnPc/Al e ITO/NiPc/Al;

g) efeito que o tratamento térmico provoca na organização dos filmes utilizando-se das alterações sofridas pelos espectros de UV-vis, FTIR e Raman;

h) ação da adsorção de vapores de gasolina nos filmes PVD através das mudanças nos espectros de UV-vis, FTIR e Raman.

CAPÍTULO I

Introdução

1- Estrutura molecular

As ftalocianinas são compostos macrociclos altamente conjugados, constituídos de quatro unidades isoindóis ligadas por nitrogênios em posição aza. Elas têm como características gerais uma estrutura molecular plana, centrossimétrica, fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$ e exibem várias formas polimórficas [1]. A descoberta das ftalocianinas se deu acidentalmente em 1907 por Braun e Tcherniac, sendo um subproduto da síntese da 0-cianobenzamida [4]. A palavra ftalocianina (do grego ftalo = óleo de rocha, cianina = azul) foi utilizada pela primeira vez por Linstead e colaboradores em 1933 para descrever essa nova classe de compostos orgânicos. Na década de 30, Linstead e Robterson determinaram as estruturas das ftalocianinas de base livre esquematizada na Figura 1 [5].

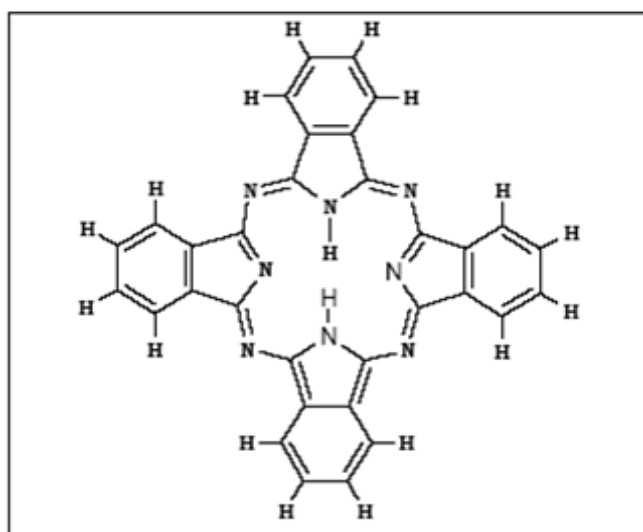


Figura 1 – Estrutura molecular da ftalocianina de base livre.

A substituição dos átomos de H, do macrociclo da ftalocianina, por um átomo metálico leva à formação das MPc's, como ilustra a Figura 2, as quais são de difícil solubilidade em solventes orgânicos convencionais. Porém, esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao macrociclo [6]. As MPc's absorvem luz na região do visível e tem a estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante Pc conferida pelos 18 elétrons π . Elas possuem alta estabilidade química e térmica e exibem propriedades semicondutoras, fotocondutoras, atividades fotoquímicas, fotossintéticas, eletrocromáticas, luminescência [1,7,8], ótica não-linear e armazenamento ótico [9,10]. Particularmente relevante para aplicações é sua possibilidade de formar filmes, sejam eles Langmuir-Blodgett (LB) [11,12,13], automontados [14,15], evaporados à vácuo [16,17,18] ou *casting* [19].

Dados de espectroscopia Raman [3] indicam que a simetria total das MPc's quando em soluções é D_{4h} . A estrutura molecular das MPc's ilustrada na Figura 2, mostra que o metal central (M) é coordenado por 4 átomos de N. Os cálculos da geometria de cada MPc sob a simetria D_{2h} conduz a estruturas que estão muito próximas da simetria prevista D_{4h} . As distâncias M-N1 e M-N1' diferem por menos de 0,01 Å. Os valores calculados para o comprimento das ligações otimizadas e os ângulos de várias MPc's são dados na Tabela 1 juntamente com os dados experimentais [3]. Com evidência na primeira fila, as distâncias M-N em FePc, CoPc e NiPc são similares (1,92 Å), notavelmente menor do que em CuPc (1,98 Å) ou em ZnPc e MgPc, que são maiores em torno de aproximadamente 0,03 Å. Em relação ao comprimento da ligação N1-C1 dentro do anel Pc a FePc tem maior comprimento, seguida por Co e Ni, e então pelo grupo Cu, Zn e Mg. O comprimento da ligação C1-N2, mais distante do metal central, é pouco dependente da natureza do metal [3].

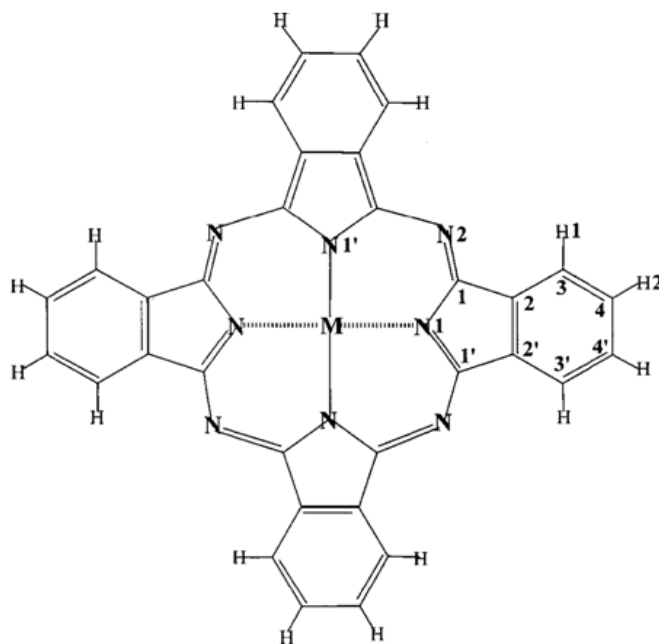


Figura 2 – Estrutura molecular das MPC's.

As estruturas experimentais das MPC's no estado cristalino [20,21] relatadas na Tabela 1 estão de acordo com os cálculos de *ADF program package, version 2.0* [22]. Neste conjunto de programas, cada orbital molecular (MO) é expresso como uma combinação linear de orbitais atômicos do tipo Slater (STOs). As integrais são computadas por integração numérica tridimensional. A energia de ligação é avaliada pelo método denominado transição de estado, que é uma importante vantagem do pacote de programas *ADF* [22]. A estrutura cristalina da NiPc foi determinada há mais de 50 anos [23], porém os valores dos comprimentos das ligações e os ângulos são questionáveis. A transição da fase cristalina para a fase gasosa encurta as ligações M–N e C1–C2, enquanto simultaneamente alonga N1–C1 e C2–C2' [24].

Tabela 1 – Parâmetros estruturais calculados (R = comprimento das ligações em Å, θ em grau). Dados experimentais relatados por comparação.

		FePc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc	MgPc
R_{M-N1}	Cal.	1,918	1,923	1,923	1,976	2,012, 1,955	2,008, 2,008
	Exp.	1,927	1,912	(1,93)	1,935	1,980, 1,954	2,058, 1,990
R_{N1-C1}	Cal.	1,391	1,385	1,384	1,377	1,376, 1,372	1,377, 1,372
	Exp.	1,378	1,381	(1,38)	1,366	1,369, 1,374	1,366, 1,386
R_{C1-N2}	Cal.	1,322	1,322	1,320	1,328	1,334	1,335
	Exp.	1,322	1,317	(1,38)	1,328	1,331	1,332
R_{C1-C2}	Cal.	1,450	1,458	1,455	1,460	1,464, 1,461	1,465, 1,462
	Exp.	1,450	1,459	(1,46)	1,453	1,455, 1,420	1,460, 1,411
$R_{C2-C2'}$	Cal.	1,408	1,403	1,403	1,409	1,414, 1,411	1,415, 1,413
	Exp.	1,392	1,400	(1,38)	1,400	1,400, 1,550	1,399, 1,468
R_{C2-C3}	Cal.	1,399	1,396	1,397	1,397	1,396, 1,399	1,395, 1,395
	Exp.	1,395	1,394	(1,39)	1,388	1,393, 1,370	1,387, 1,400
R_{C3-C4}	Cal.	1,394	1,399	1,396	1,396	1,397, 1,399	1,397, 1,394
	Exp.	1,390	1,401		1,377	1,391, 1,369	1,380, 1,399
$R_{C4-C4'}$	Cal.	1,412	1,407	1,410	1,409	1,408, 1,399	1,406, 1,408
	Exp.	1,394	1,405		1,400	1,396, 1,383	1,395, 1,412
R_{C-H}	Cal.	1,090	1,090	1,090	1,090	1,090, 1,086	1,090, 1,086
	Exp.		1,08			1,122	1,121
$\theta_{C1-N1-C1'}$	Cal.	106,7	107,0	107,2	109,1	110,0, 109,6	109,7, 109,9
	Exp.	107,2	107,1	(99)	107,3	109,1, 106,6	108,4, 109,5
$\theta_{N2-C1-N1}$	Cal.	127,6	127,8	128,0	128,1	127,9, 127,6	127,5, 127,5
	Exp.	127,9	127,9	(126)	127,6	125,4, 125,7	127,7, 125,9
$\theta_{N1-C1-C2}$	Cal.	110,1	110,0	110,0	108,8	108,3, 108,7	108,6, 108,4
	Exp.	110,0	109,7	(115)	110,4	108,8, 113,0	109,6, 108,9

2 - Propriedades ópticas

As ftalocianinas são macromoléculas coloridas com espectros de absorção típicos. O espectro de absorção das MPc's (simetria D_{4h}) na região do UV-vis é caracterizado por duas bandas na região entre 230 e 800 nm. Estas bandas são atribuídas às transições de orbital π HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o orbital π^* LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do anel conjugado do macrociclo. A primeira banda, na região de 300 a 400 nm, é referente à transição de um nível $a_{2u} \rightarrow e_g^*$ e é chamada de banda B ou Soret. A segunda banda, na região

de 600 a 700 nm, é referente à transição $a_{1u} \rightarrow e_g^*$ e é conhecida como banda Q, sendo esta absorção responsável pela intensa cor destes compostos, Figura 3 [1].

Além de bandas na região do visível, as MPC's também apresentam bandas na região do infravermelho próximo associadas às transições por transferências de carga (CT), usualmente atribuída entre o ligante e o metal; transferência de carga metal→ligante (MLCT) ou transferência de carga ligante→metal (LMTC) [25], Figura 3. A banda Q pode ser influenciada pelo metal central e pelos ligantes axiais, sua posição nos espectros de absorção de UV-vis refere-se à formação de dímeros e monômeros [1] ou dímeros-oligômeros e monômeros [26] e sua intensidade (absorbância) ao equilíbrio dímero/monômero ou dímero-oligômeros/monômero. Como as transições por CT envolvem orbitais moleculares (MOs) do anel π , podem ocorrer transições mescladas entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ e o ligante-metal e metal-ligante.

É conhecido que nas MPC's há uma retrodoação π (*back-donation*) de elétrons do orbital d do metal para os orbitais π^* do macrociclo [27]. A energia de transição $\pi\text{-}\pi^*$ e a banda Q são fortemente influenciadas por essa retrodoação π [28]. A introdução de ligantes axiais modifica a retrodoação π para o macrociclo e então a energia de transição $\pi\text{-}\pi^*$ é afetada [29]. Entretanto, esta região do espectro eletrônico das ftalocianinas é pouco explorada na literatura. O estudo desta região do espectro torna-se difícil devido a superposições das vibrações C-H da maioria dos solventes orgânicos empregados no preparo de soluções para o registro dos espectros.

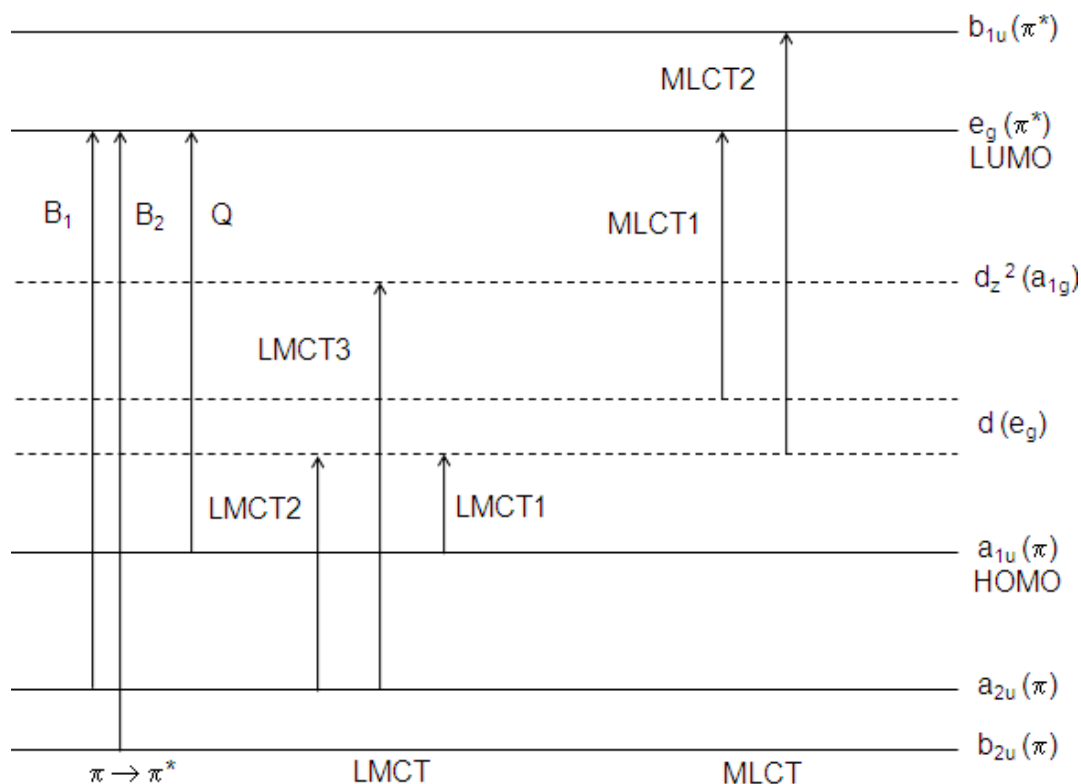


Figura 3 – Diagrama mostrando a origem de absorção na região das duas primeiras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e possíveis direções para transições de transferência de carga entre o metal e o anel Pc.

3 - Propriedades elétricas

As propriedades elétricas de filmes finos de ftalocianinas são dependentes da orientação das moléculas, da estrutura cristalina, da temperatura do substrato no momento da evaporação, da natureza do substrato, da espessura do filme, das diferentes técnicas de preparação e de defeitos que aparecem durante o processo de deposição [30,31,32].

Uma das principais constatações para os filmes finos de ftalocianinas é que o modelo de bandas de energia de condução é aplicável [33,34]. Uma regra comum nesta consideração é o uso de um valor de mobilidade de $10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, acima da qual a teoria de banda é considerada aplicável e abaixo a condutividade tipo *hopping* (saltos) é mais apropriada. Porém, Ahmad e Collins [34] alegam que

para valores muito baixos de mobilidade, na ordem de $10^{-10} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, os modelos de banda e *hopping* não são diretamente apropriados.

Segundo Simmons [35] os vários mecanismos de condução podem ser divididos em duas classes: limitada pelo volume e limitada pelo eletrodo. Na condutividade limitada pelo volume, os portadores de carga são gerados no volume do material. Na condutividade limitada pelo eletrodo, a interface entre o eletrodo e semicondutor apresenta uma barreira de potencial para o fluxo de carga, que efetivamente limita a corrente. Em geral, os contatos podem ser Ôhmicos ou bloqueantes (*blocking*), sendo os bloqueantes conhecidos como barreira de Schottky.

Em filmes finos de ftalocianinas podem ocorrer vários processos de condução, tais como:

a) Condutividade limitada por carga espacial (SCLC)

Considere um arranjo eletrodo/semicondutor-intrínseco/eletrodo, no qual os contatos formados são de tipo ôhmico, isto é, funcionam como um reservatório infinito de portadores de carga a serem injetados (elétrons, por exemplo) [36]. Considere ainda que os eletrodos sejam constituídos de um mesmo metal, de modo a permitir a injeção de um único tipo de portador de carga. Em baixas voltagens a condução ocorre através de portadores intrínsecos e a densidade de corrente J é determinada por uma forma da lei de Ohm.

$$j = qn_0\mu\frac{V}{L} \quad (1)$$

sendo n_0 a densidade de portadores no equilíbrio, L é a espessura do filme, q é a carga eletrônica, μ a mobilidade e V a voltagem aplicada. Quando a tensão aplicada é suficientemente grande, portadores são injetados e uma carga em excesso irá se formar nas proximidades do eletrodo injetor. Assim existe uma carga espacial

próxima ao eletrodo que limita o transporte dos portadores naquele local e com isso limita também a corrente elétrica do dispositivo. A situação descrita é chamada de corrente limitada por carga espacial (*space charge limited current: SCLC*). Neste caso, a expressão para a densidade de corrente é dada pela lei de Mott-Gurney [37].

$$j = \frac{9}{8} q \epsilon_0 \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2)$$

sendo q a carga, ϵ_0 a permissividade do vácuo, ϵ a constante dielétrica do material, μ a mobilidade do portador, L a espessura e V a tensão aplicada.

Se as armadilhas (é comum chamar o estado quântico dentro da banda proibida de armadilha, pelo fato dele poder capturar um portador) estão presentes na camada semicondutora, a densidade de corrente aumenta abruptamente até certo valor crítico de tensão. A mobilidade nesse caso passa então a ser descrita pela mobilidade efetiva:

$$\mu_e = \mu \frac{n}{n + n_t} \quad (3)$$

sendo n e n_t as densidades de cargas livres e armadilhadas, respectivamente. A densidade de corrente SCLC neste caso pode ser escrita em função da mobilidade efetiva:

$$j = \frac{9}{8} q \epsilon_0 \epsilon \mu_e \frac{V^2}{L^3} \quad (4)$$

A SCLC é o processo de condução mais importante em filmes finos de ftalocianinas [38].

b) Efeito Schottky

Este efeito consiste numa redução da altura da barreira efetiva para a injeção do portador, devido à combinação do campo elétrico e do potencial da carga imagem sentido pela partícula emitida [39]. A altura da barreira de potencial no lado

do metal, em uma junção metal-semicondutor, não é exatamente constante, sendo ligeiramente afetada pela voltagem aplicada. Um abaixamento da barreira é observado devido à carga imagem produzida no metal pelos elétrons no semicondutor. De acordo com a teoria eletrostática, quando uma carga está próxima de um condutor “perfeito” (metal), uma carga imagem de mesma magnitude, mas de sinal oposto é criada dentro do condutor a uma distância igual à distância entre a carga inicial e a superfície do condutor. Como consequência, a carga é atraída para as proximidades do metal e no caso do contato metal-semicondutor a barreira de potencial é diminuída [40]. A barreira de potencial na interface metal-semicondutor é reduzida por um valor $\Delta\phi_S$, que é determinado por [38]:

$$\Delta\phi_S = \beta_S E^{1/2} \quad (5)$$

sendo:

$$\beta_S = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ o coeficiente Schottky, } \epsilon_r \text{ a permissividade do material, } \epsilon_0 \text{ a}$$

permissividade do vácuo e E o campo elétrico.

A densidade de corrente é determinada por:

$$J = AT^2 \text{Exp}\left(-\frac{\phi - \beta_S \sqrt{E}}{kT}\right) \quad (6)$$

A é a constante de Richard-Dushman ($A = 1,2 \times 10^{-6} \text{ A/m}^2\text{K}$). O efeito Schottky tem sido observado em filmes de ftalocianinas [38,41].

4 - Aplicações

As ftalocianinas são de grande interesse na ciência e indústria devido a suas propriedades físicas e químicas. Em termos industriais algumas exibem fotossensibilidade no infravermelho próximo e podem ser usadas em conjunções com o diodo a laser em impressoras de alta velocidade [42,43]. Também são

largamente utilizadas como corantes em plásticos e tecidos [44]. Tem crescido as pesquisas voltadas para a aplicação das ftalocianinas em dispositivos para óptica não linear, fotocopiadoras, materiais para armazenamento óptico, células solares, *displays* eletrocromicos, células de combustível, materiais antimicóticos, semicondutores, fotocondutores, catalisadores e sensores de gás [44,45,46,47,48]. Além disso, as ftalocianinas também estão sendo intensivamente investigadas quanto às suas potencialidades como agentes em terapia fotodinâmica (*PDT*), uma nova modalidade no tratamento de câncer [4,49]. Neste caso, as ftalocianinas são adsorvidas pelos tecidos e posteriormente são fotossensibilizadas (excitadas) usando laser, gerando radicais livres citotóxicos e oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) matando seletivamente as células cancerígenas.

Na área de eletrocatalise as MPC's possuem uma larga aplicação na modificação de superfícies de eletrodos, principalmente grafite e carbono, por apresentarem singular atividade eletrocatalítica frente a diferentes reações importantes, em particular a redução de oxigênio [50,51] e peróxido de hidrogênio [52]. Também são muito aplicadas na determinação eletrocatalítica de compostos importantes como herbicidas [52], cisteína [53], carboidratos [54], aminas alifáticas [55] e fenóis.

4.1 - Sensores

Um sensor é um dispositivo que detecta estímulos, tais como calor, luz e pressão, e produz sinais elétricos correspondentes que podem ser medidos e interpretados [56]. Entre os materiais orgânicos de maior importância na investigação de materiais para sensores, a família das ftalocianinas é uma das mais intensamente investigadas na forma de películas delgadas. Elas oferecem

excelentes propriedades de crescimento, alta estabilidade térmica e química [56]. Ademais, tem se encontrado efeitos elétricos importantes na conversão de parâmetros físicos ou químicos em sinais elétricos [57].

No estado sólido, as moléculas de ftalocianinas se empilham formando colunas intercaladas num arranjo que exhibe propriedades anisotrópicas [58]. O descobrimento de que as propriedades semicondutoras das ftalocianinas podem ser alteradas pela adsorção e dessorção de gases despertou o interesse de muitos pesquisadores para a sua utilização em sensores químicos [59]. Além disso, as ftalocianinas apresentam bom potencial para o desenvolvimento de especificidade gasosa [59]. Acredita-se que esta especificidade possa ser ajustada pela substituição do metal na cavidade e/ou pela substituição de grupos orgânicos periféricos na estrutura das ftalocianinas. Um sensor de ftalocianina consiste de um eletrodo planar interdigitado coberto com uma fina camada de ftalocianina. Se um gás em particular é adsorvido pelo filme e esta adsorção afeta sua condutividade, então a presença do gás pode ser detectada pela alteração da condutividade [59]. Em eletrodos convencionais, as ftalocianinas são, geralmente, materiais fracamente condutores ($\sim 10^{-10}$ S/m) e uma voltagem elevada é geralmente requerida para se detectar mudanças na condutividade, o que pode causar decomposição da interface ftalocianina-eletrodo. No entanto, com o desenvolvimento dos eletrodos planares com dimensões micrométricas é possível fazer medidas da mudança de condutividade com uma diferença de potencial de menos de 1,0 V [59].

4.2 - Nariz eletrônico

Narizes artificiais são dispositivos capazes de detectar e classificar odores, vapores e gases automaticamente, sendo compostos por um conjunto de

sensores químicos e físicos, responsável pela medição dos estímulos odorantes no ambiente; um módulo de pré-processamento e um sistema de reconhecimento de padrões que responde pela classificação dos estímulos adquiridos no sistema sensor [60]. O nariz eletrônico pode ser projetado para reconhecer odores, tais como de frutas, verduras, café, legumes, carnes, gases, temperos, maus cheiros em lixões e etc. Com ele é possível detectar cheiros muito além da capacidade do nariz humano, podendo assim ajudar a indústria a melhorar produtos, desenvolver odores artificiais para alimentos e detectar a ação de bactérias, por exemplo [60].

Através deste dispositivo as empresas de combustíveis e fábricas de componentes químicos conseguiriam monitorar vazamentos de gases ou líquidos inflamáveis; as empresas automobilísticas poderiam controlar a quantidade de combustível no ambiente evitando um incêndio; a indústria de alimentos ganharia um sistema de controle de qualidade de seus produtos, empresas de perfumes buscariam fragrâncias que não causem alergias ou irritações e na área de vigilância sanitária seria um auxiliar para averiguar a qualidade de frutas e verduras em supermercados e feiras de alimentos [61,62]. Com o nariz eletrônico, ainda seria possível procurar sinais de materiais explosivos e de outras substâncias ilegais [61,62] e detectar combinações particulares de gases tóxicos prejudiciais à saúde animal e odores de doenças transmissíveis [63].

CAPÍTULO II

Técnicas experimentais

2.1 – Filmes PVD

O processo *physical vapor deposition* (PVD) refere-se a um conjunto de métodos de deposição no qual o material é depositado átomo por átomo ou molécula por molécula. Os materiais são vaporizados de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos ou moléculas e são transportados na forma de vapor por atmosfera de baixa pressão gasosa ou vácuo solidificando ao contato com o substrato [64]. Normalmente os métodos PVD permitem altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato devido à baixa energia das espécies incidentes. Habitualmente os processos PVD possuem um sistema de monitoração da espessura que atua durante o processo (cristal piezelétrico) [65]. Tipicamente os processos PVD são usados para depositar filmes com espessuras de alguns nanômetros a micrometros e também podem ser aplicados na produção de muitas camadas. O processo PVD pode ser realizado por: a) evaporação a vácuo; b) deposição por *sputtering*; c) deposição por arco voltaico e outras.

A evaporação a vácuo (utilizado neste trabalho) é um tipo de processo PVD em que o material vaporiza de uma fonte térmica e alcança o substrato com pouca ou nenhuma colisão com moléculas de gases no espaço entre a fonte e o substrato. No método de evaporação, o ambiente a vácuo reduz a baixos níveis a contaminação gasosa. Caracteristicamente, a evaporação a vácuo ocorre para pressões entre 10^{-5} e 10^{-6} Torr dependendo do nível de contaminação gasosa que

pode ser tolerado pelo sistema. A taxa de evaporação térmica pode ser considerada alta comparada a outros métodos de vaporização [64].

A evaporação a vácuo pode ser realizada por aquecimento resistivo (utilizado neste trabalho) em que o material fonte é colocado em um cadinho metálico ou em um filamento de tungstênio (W). Por efeito Joule dá-se então o aquecimento do suporte fundindo o material fonte. Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta várias restrições, tais como: metais refratários e muitos polímeros não podem ser evaporados devido ao alto ponto de fusão; a evaporação do material do filamento pode contaminar o filme e não se consegue controlar com precisão a espessura do mesmo nem a composição de ligas [65]. Outras possibilidades de evaporação são: a) por feixe de elétrons de alta energia, o qual é extraído de um ânodo e direcionado por um campo eletromagnético para bombardear o material a ser evaporado; b) por aquecimento indutivo produzido por uma fonte de rádio frequência (rf) [65].

2.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC mede a diferença de calor fornecido à amostra e a um material de referência enquanto a amostra e o material são submetidos a uma variação programada de temperatura [66]. Isto permite investigar alterações na cristalinidade do material em função da temperatura. As transições de fase são acompanhadas por alterações de calor da amostra, já que alterações na estrutura do material liberam ou absorvem energia. Fornece também a temperatura de cristalização e a de fusão. A temperatura de transição vítrea referente à fase amorfa de polímeros também pode ser identificada.

2.3 - Termogravimetria (TG)

No TG, a massa de uma amostra é medida em função da temperatura [66]. A curva TG apresenta informações sobre a estabilidade térmica do material, o efeito de aditivos na estabilidade térmica, a estabilidade térmica oxidativa, o perfil térmico, a cinética de degradação, estudo da decomposição térmica entre outros. A técnica TG é classificada como uma técnica quantitativa pelo fato de não identificar qual substância foi evaporada. Para tais identificações se faz necessário o uso de técnicas complementares, como por exemplo, o acoplamento do FTIR.

2.4 - Espectroscopias de absorção no UV-vis e emissão

Estas técnicas envolvem transições eletrônicas relacionadas à absorção e emissão de radiação eletromagnética cuja energia está na região do visível, podendo alcançar ainda o ultravioleta próximo ou o infravermelho próximo. A frequência da radiação absorvida é uma medida da energia requerida para ocorrer uma transição eletrônica, enquanto a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação 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. Este mecanismo de emissão de fótons tem algumas variantes e é chamado de fluorescência quando o decaimento da molécula ocorre a partir do estado excitado singleto (elétrons emparelhados) de menor energia. Neste caso, a frequência da radiação emitida independe da frequência da radiação absorvida, porém a intensidade da radiação emitida é proporcional à

intensidade da radiação absorvida (número de fótons absorvidos). A fluorescência é um processo relativamente rápido, ocorrendo cerca de 10^{-6} a 10^{-9} s após a absorção [67,68]. Na Figura 4 é mostrado 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 e transições vibracionais tanto via absorção IR como espalhamento Raman (estes dois últimos serão tratados mais adiante) [67,68].

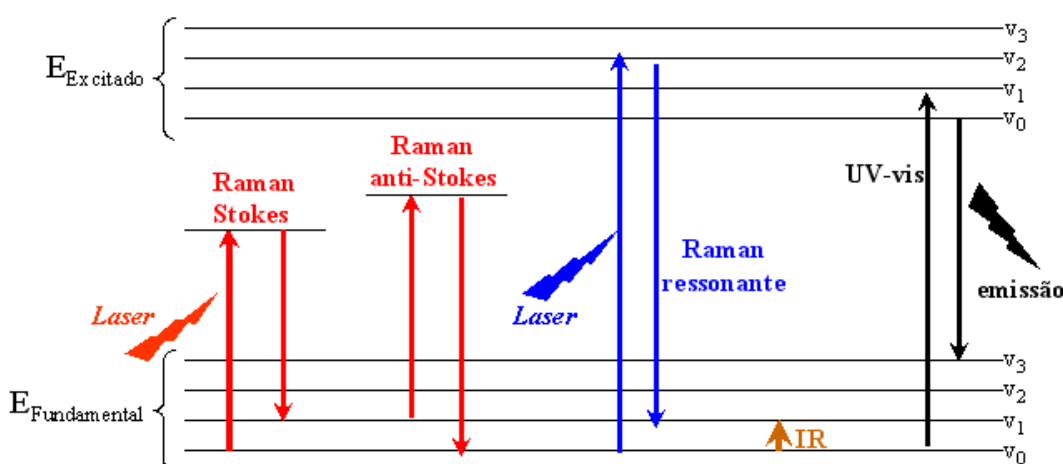


Figura 4 - Diagrama de energia mostrando transições eletrônicas e vibracionais de uma molécula para um modelo considerando dois estados eletrônicos de energia.

2.5 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Através do espectro da radiação eletromagnética pode-se inferir o mecanismo envolvido em cada técnica espectroscópica a partir da energia (que é proporcional à frequência) da radiação eletromagnética absorvida, espalhada ou emitida pelas moléculas que interagem com a radiação incidente. As formas das moléculas estocarem energia cinética envolvem não só a translação da molécula em si, mas também a movimentação de seus elétrons, a vibração de seus átomos e sua rotação [69]. Além das transições entre níveis eletrônicos ocorrem também as

transições oriundas de vibrações e rotações, cujas energias envolvidas decrescem nesta seqüência. Tipicamente, energias de transições eletrônicas são da ordem de 1,0 eV, de vibrações moleculares da ordem de 10^{-2} eV e de rotação algo em torno de 10^{-5} eV [68,70], tendo como tempos de relaxação, 10^{-12} s para as vibracionais, 10^{-5} a 10^{-8} s para fluorescência e 10^{-4} a 10 s para fosforescência.

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações do momento de dipolo da molécula, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, podem-se induzir transições entre os níveis vibracionais. 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 do espectro eletromagnético. Considerando uma descrição clássica, a equação (7) traz as diferentes contribuições ao momento de dipolo da molécula quando irradiada pelo feixe incidente de IR.

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \quad (7)$$

o primeiro termo (μ_0) refere-se ao momento de dipolo permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais = μ') é o responsável pela absorção da radiação IR e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais = μ'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de FTIR:

A absorção da radiação de IR pode ser também compreendida considerando as relações de ressonância entre as energias da radiação incidente e aquela requerida pela molécula nos processos de absorção, veja a Figura 4, item 2.4. Quando a energia da radiação incidente está em ressonância com a energia de

vibração de uma determinada ligação química da molécula, a radiação incidente é absorvida por esta ligação [68,70]. Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: vibrações de estiramento (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Figura 5. As deformações de estiramento são classificadas como simétricas e assimétricas enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações no plano ou fora dele. As deformações angulares podem ser divididas ainda em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*, Figura 5, cujas traduções são geralmente omitidas [68,70].

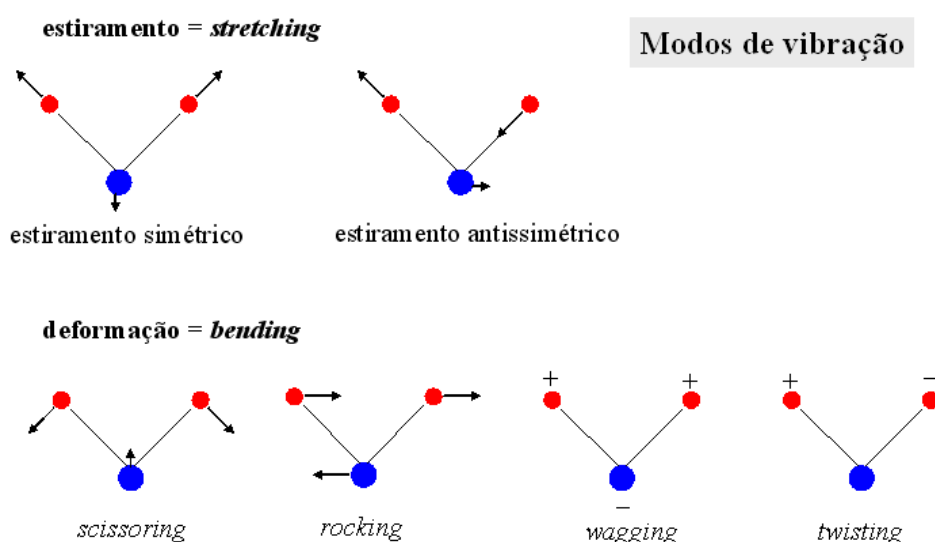


Figura 5 - Modos de vibração molecular. Os sinais + e - indicam movimentos para fora e para dentro do plano do desenho, respectivamente.

Uma potencialidade da espectroscopia FTIR utilizada nesta pesquisa 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 durante sua fabricação [71,72]. 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 um 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 melhor compreendido considerando, de forma simplificada, a interação entre o campo elétrico da radiação incidente (E) e os momentos de dipolo (μ') das moléculas do filme. No modo transmissão, o campo elétrico da radiação incidente é paralelo à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão, considerando o metal utilizado (Ag) e o ângulo de incidência ($\sim 80^\circ$), o campo elétrico é polarizado preferencialmente perpendicular à superfície do substrato. Desta forma, considera-se que a intensidade (I) da absorção é dada pelo produto escalar $I = \vec{\mu}' \cdot \vec{E}$. A absorção é máxima quando μ' e E são paralelos. Conseqüentemente, no modo transmissão a absorção será máxima para as vibrações moleculares cujos momentos de dipolo são paralelos à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão a absorção será máxima para os momentos de dipolo perpendiculares à superfície do substrato. A Figura 6 ilustra tal situação [71].

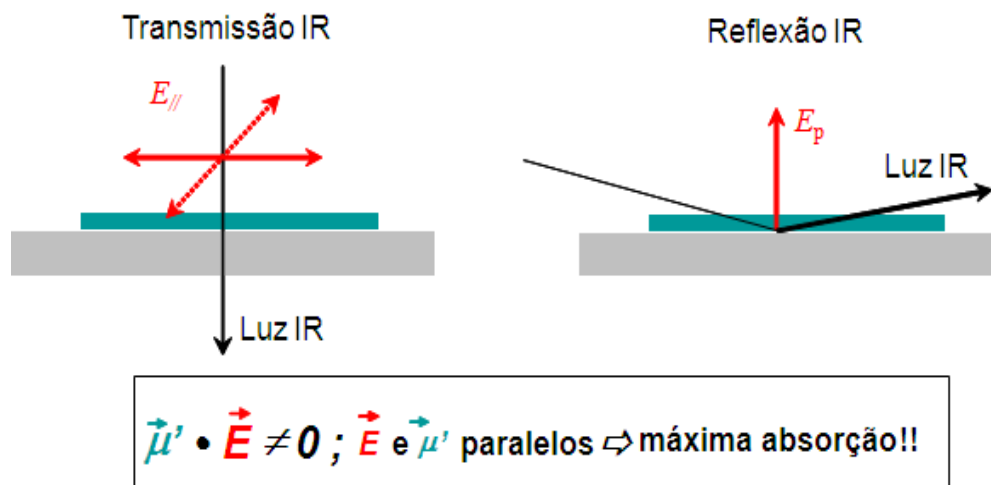


Figura 6 - Espectroscopia de absorção via FTIR nos modos transmissão e reflexão evidenciando a polarização do campo elétrico da radiação incidente em cada caso.

2.6 - Espectroscopia de espalhamento Raman

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. Modos de vibração que podem ser observados via absorção no infravermelho podem não ser via espalhamento Raman e vice-versa, o que é determinado pelas regras de seleção [73]. Porém, ambas as técnicas espectroscópicas envolvem mecanismos físicos diferentes. 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 [74]. A diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do espectro infravermelho. Seguindo o modelo clássico utilizado 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 $\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$,

sendo E o campo elétrico da radiação incidente e α a polarizabilidade molecular. A polarizabilidade α é dada pela equação 8, em que o primeiro termo (α_0) refere-se à polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada em relação às coordenadas normais = α') é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada em relação às coordenadas normais = α'') é o responsável pela presença de frequências dobradas e combinações nos espectros de Raman.

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 + \dots \quad (8)$$

Na técnica de espalhamento Raman, 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, diz-se que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as frequências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a frequência 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 frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes [74] também mostrado na figura 4.

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. No caso Raman anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas situadas em um estado vibracional excitado 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 uma transição eletrônica da molécula

que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, 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) [74,75]. A intensidade do espalhamento Raman depende da intensidade do laser (I_{laser}), da frequência do laser incidente (ν) e da polarizabilidade da molécula segundo a equação (9):

$$I_{Raman} = I_{laser} \cdot \nu_{laser}^4 \cdot \alpha'^2 \quad (9)$$

2.7 – Espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS)

A amplificação do sinal Raman para moléculas adsorvidas sobre as superfícies de determinados metais é atribuída à intensificação do campo eletromagnético na superfície destes metais (EM - mecanismo eletromagnético) [76,77,78]. Em alguns casos, pode envolver uma mudança nas propriedades ópticas da espécie adsorvida ou até mesmo a interação química desta espécie com a superfície, o que também contribuiria para a amplificação do sinal Raman (Efeito Químico) [79]. Este fenômeno, SERS, foi observado por Fleischmann e colaboradores, trabalhando com eletrodos de Ag em 1973 [80] e 1974 [81]. Porém, implicações mais significativas destas observações não foram reconhecidas até 1977. Dois grupos, Jeanmaire e Van Duyne [82] e Albrecht e Creighton [83] publicaram trabalhos independentes nos quais resultados experimentais indicavam um ganho no sinal Raman de 4 a 6 ordens de grandeza para piridina sobre eletrodos de Ag. Van Duyne fez uma revisão nos trabalhos deste período [84] e a partir de então inúmeros estudos passaram a ser publicados relatando este fenômeno.

a) Mecanismo eletromagnético (EM)

O espalhamento Raman tem sua origem no dipolo molecular induzido (p) produzido pela interação da radiação eletromagnética experimentada pela molécula (E_{Local}) com a polarizabilidade molecular (α') conforme a equação $\vec{p} = \tilde{\alpha}' \cdot \vec{E}_{Local}$ [85,86]. A teoria eletromagnética de Maxwell prevê a intensificação do campo elétrico na superfície das ilhas metálicas onde as moléculas estão adsorvidas. A superfície de um condutor possui ressonâncias eletromagnéticas chamadas plasma de superfície cuja origem está na oscilação coletiva da nuvem eletrônica do metal. Um *plasmon* corresponde a um *quantum* de energia proveniente do plasma de superfície excitado pela radiação eletromagnética. O campo elétrico próximo à superfície pode ser intensificado se o plasma de superfície excitado pela luz incidente puder irradiar, o que é conseguido no caso de uma superfície rugosa. Havendo um acoplamento da oscilação coletiva dos elétrons da superfície metálica com a radiação eletromagnética produz-se um forte campo eletromagnético local, o qual é responsável pela intensificação do sinal do espalhamento Raman [87]. A intensificação dependerá da constante dielétrica do metal na frequência de excitação, da constante dielétrica do meio que envolve a superfície e do formato, dimensão e empacotamento das partículas metálicas. No caso de uma partícula muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente, o campo pode ser considerado uniforme e o plasma de superfície como um dipolo variando com o tempo, de forma que a aproximação eletrostática de Rayleigh (despreza-se os efeitos magnéticos) é satisfatória [88]. De modo geral, tanto a amplificação em superfície do espalhamento Raman quanto da luminescência, absorção e efeitos não lineares são beneficiados por este efeito de intensificação do campo local [89].

b) Efeito químico

O mecanismo químico de amplificação em superfície prevê um aumento na polarizabilidade da molécula adsorvida em virtude da sua interação com a superfície metálica. Existem muitas variantes para o mecanismo químico, tais como adsorção química, transferência de carga e criação de pares elétron-buraco, os quais, ao contrário do mecanismo EM, requerem cálculos de mecânica quântica e, via de regra, são mais difíceis de serem observados experimentalmente. Os mecanismos químicos proporcionam um ganho em torno de 10^{-10^2} , o que é pequeno comparado com o ganho proporcionado pelo mecanismo EM (10^2-10^7). É difícil separar a contribuição de cada mecanismo, daí mais uma dificuldade de determiná-los isoladamente.

2.8 - Difração de raios-X

Quando sobre uma superfície de um material se incide radiação eletromagnética, podem ocorrer fenômenos de absorção, reflexão e refração, que dependem não só da radiação incidente como também do material irradiado. Se a radiação utilizada apresentar comprimentos de onda da ordem dos 10^{-2} a 10^2 Å, que correspondem à região dos raios-X pode produzir-se fenômenos de difração dos feixes refletidos provocados pela existência de distâncias fixas entre planos de átomos que são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Estes fenômenos só surgirão em materiais que apresentem uma ordem espacial dos seus átomos como é o caso dos materiais cristalinos. Materiais amorfos irão refletir o feixe de raios-X em todas as direções sem interferência construtiva [90].

A condição necessária para existir difração foi definida por W.L Bragg, em 1913. Suponhamos que um feixe de raios-X incida sobre um cristal e seja refletido

especularmente por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete apenas uma pequena fração da radiação nele incidente. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, como está esquematizado na Figura 7. Considera-se somente o espalhamento elástico para o qual a energia dos raios-X não varia com a reflexão.

A diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes é $2.d.\sin\theta$, onde θ é medido a partir do plano e d é a distância entre os planos paralelos da rede. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimentos de onda λ , de modo que a equação de Bragg é definida por:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (10)$$

Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de θ somar-se-ão as reflexões provenientes de todos os planos paralelos, por estarem elas em fase, e fornecerão um forte feixe refletido. Naturalmente, se cada plano fosse um espelho perfeito, só o primeiro plano do conjunto de planos paralelos deveria ser responsável pela reflexão, podendo refletir qualquer comprimento de onda. Porém, cada plano reflete somente cerca de 10^{-3} a 10^{-5} da radiação incidente. A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede [91].

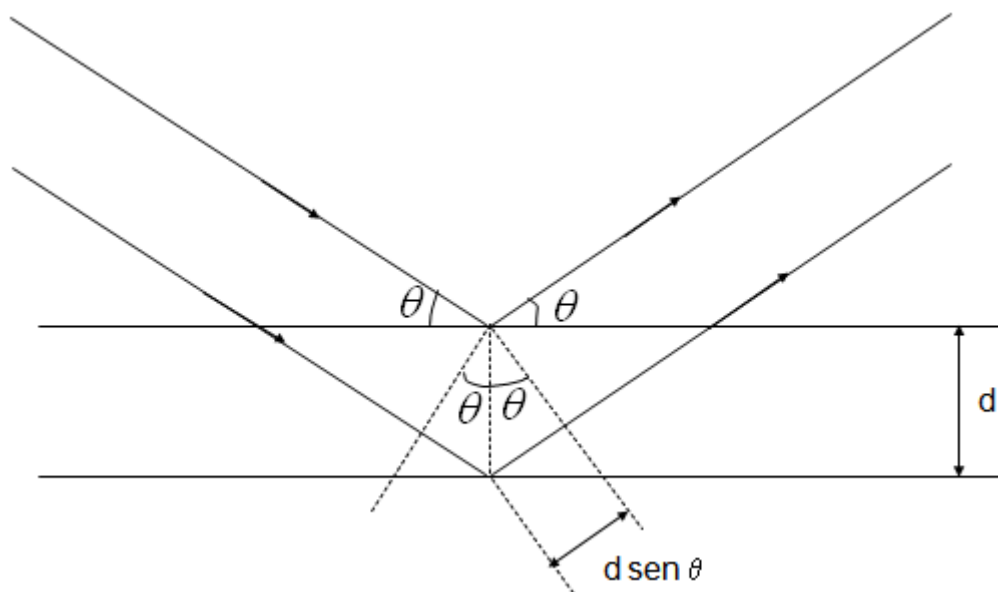


Figura 7 – Representação esquemática da radiação incidente e refletida num cristal, sendo d o parâmetro de rede.

2.9 - Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de AFM mede as interações entre uma ponta de contato e a superfície a ser analisada. Tais interações se dão 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. Na escala de frações de ângstrons prevalecem as forças eletrostáticas de repulsão, enquanto que na escala de ângstrons as forças de atração de Van der Waals passam a predominar [92]. Esta técnica 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 mesmo. As aplicações desta técnica no estudo de materiais orgânicos e análises estruturais de filmes finos têm evoluído bastante desde sua invenção em 1986 [93]. Na AFM as medidas são feitas localmente, varrendo áreas de centenas de ângstrons quadrados. A técnica AFM não requer que a superfície estudada seja condutora eletricamente, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações.

O microscópio de força atômica é um sistema constituído basicamente por uma haste e uma agulha, um sistema de varredura piezelétrico, um sistema de detecção do deslocamento da haste e um sistema de controle e realimentação [92]. A haste e a agulha são os elementos sensoriais responsáveis pela interação com o filme, sendo que a agulha mapeia a superfície e a haste 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 haste é detectado pelas alterações no ângulo de reflexão de um feixe de laser que incide na ponta livre e espelhada da própria haste. 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 [92].

Os principais modos de operação de um microscópio de força atômica são os modos contato, não contato e contato intermitente [92]. No modo contato procura-se manter a agulha à menor distância possível da superfície do filme sem que haja danificação da amostra. As forças envolvidas são de repulsão eletrostática e estão por volta de 10^{-6} a 10^{-9} N [92]. Já no modo não contato, 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^{-12} N, o que minimiza o contato da agulha com a amostra e, portanto, possíveis danos à mesma. Neste modo, ao invés de se medir a deflexão da haste, este é colocado a vibrar próximo à sua frequência de ressonância, de forma que alterações nesta frequência são provocadas pela

interação agulha/amostra [92]. No modo contato intermitente a haste também é posta a vibrar próximo de sua frequência de ressonância, porém a distância da agulha à amostra é ajustada para que a agulha toque a superfície do filme por breves períodos de tempo [92]. Este modo de operação tem a vantagem de eliminar a força lateral que surge no modo contato e que pode danificar a amostra. O modo contato intermitente permite também varrer áreas maiores que o modo não contato, além de alguns aparelhos possibilitarem a realização de medidas de fase na amostra [92].

CAPÍTULO III

Procedimento experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais realizados com amostras das ftalocianinas de ZnPc e NiPc para cada técnica experimental. As ftalocianinas foram adquiridas da Kodak (Produtos e Serviços de Fotografia) e fornecidas pelo professor Dr. Ricardo Aroca da *Universidade de Windsor* no Canadá. A ZnPc e a NiPc tem as fórmulas $C_{32}H_{16}N_8Zn$ e $C_{32}H_{16}N_8Ni$ e massas molares de 577,91 g/mol e de 571,24 g/mol, respectivamente. As medidas de raios-X foram realizadas na FC-UNESP de Bauru, as de AFM na Universidade de *Windsor* e as elétricas no IGCE-UNESP de Rio Claro. Os demais experimentos foram realizados em equipamentos disponíveis no Departamento de Física, Química e Biologia da UNESP de Presidente Prudente. Os procedimentos experimentais para cada técnica estão relacionados a seguir.

3.1 - Filme PVD

Os filmes PVD de ftalocianinas foram obtidos utilizando-se a técnica de evaporação térmica a vácuo, em uma evaporadora Boc Edwards Auto 306, mostrada na Figura 8. A fabricação consiste em colocar o pó da ftalocianina em um cadinho metálico de tantálio ou tântalo, com ponto de fusão de 3017°C, no qual circula uma corrente elétrica. O substrato é posicionado a 15 cm acima do cadinho contendo a ftalocianina, assim como o sensor do medidor de espessura (balança de cristal de quartzo). O processo de evaporação foi feito em vácuo (10^{-7} Torr) no interior da campânula de vidro da evaporadora, onde todo o processo é

desenvolvido. A corrente elétrica foi ajustada em 2,2 A e a tensão em 10 V para aquecer o cadinho a uma temperatura de aproximadamente 410°C, a fim de que o material fosse evaporado a uma taxa controlada. Teve-se o cuidado de evitar evaporações não controladas do material que produz a perda do controle da espessura e da morfologia [17,71,94]. Antes da evaporação os substratos de quartzo e vidro foram mergulhados em uma mistura de 35 mL de água ultrapura (18,2 MΩ.cm) fornecido por um sistema Milli-Q modelo Simplicity, 7 mL de hidróxido de amônia e com 7 mL de peróxido de hidrogênio. A mistura com o substrato foi aquecida a aproximadamente 80°C durante 10 min. Os substratos de ZnSe, vidro metalizado com Ag, ITO e interdigitados de Au foram limpos com álcool isopropílico. Os eletrodos de Au 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.

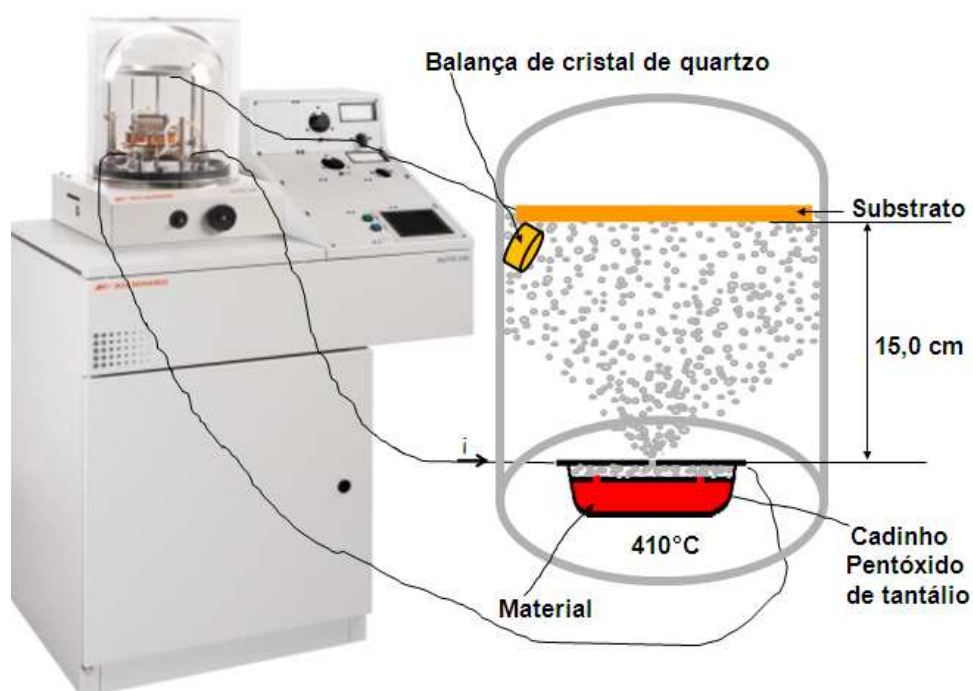


Figura 8 – Diagrama da fabricação dos filmes PVD via evaporação térmica a vácuo.

Foram preparados filmes PVD para as medidas de:

i) UV-vis: a) filmes de ZnPc e NiPc nas espessuras de 10, 20, 30, 40, e 50 nm evaporados sem interrupção (o material era evaporado de uma única vez) e nas mesmas espessuras evaporados em camadas de 10 nm (colocava-se no cadinho o material necessário para evaporar 10 nm, após a primeira evaporação acrescentava-se material para evaporar mais 10 nm, assim sucessivamente até chegar a espessura desejada) sobre quartzo, para o acompanhamento do crescimento; b) filmes de ZnPc e NiPc de 40 nm evaporados sem interrupção e de ZnPc de 40 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre quartzo e vidro metalizado com Ag (espelho), para analisar o efeito da temperatura; c) filmes de ZnPc evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e de NiPc evaporados sobre quartzo sem interrupção nas espessuras de 10, 20, 30, 40 e 50 nm para a exposição a vapores de gasolina. A exposição dos filmes aos vapores de gasolina foi realizada em um béquer, com volume de 1000 mL, contendo 300 mL de gasolina. Na parte superior do béquer era colocada uma tampa e os filmes ficavam presos na parte de baixo da tampa.

ii) FTIR: a) filmes de 40 nm de ZnPc e de NiPc evaporados sem interrupção sobre ZnSe para medidas no modo transmissão e sobre vidro metalizado com Ag para medidas no modo reflexão-absorção (os filmes de mesmo material foram evaporados simultaneamente); b) filmes de ZnPc de 40 e 400 nm, evaporados, em camadas de 10 nm sobre ZnSe e sobre vidro metalizado com Ag, para as medidas de transmissão e reflexão-absorção; c) filmes de 40 e 400 nm de NiPc evaporados, em camadas de 40 nm, sobre ZnSe e sobre vidro metalizado com Ag, para medidas de transmissão e reflexão-absorção. Estes filmes foram preparados a fim de observar a organização das moléculas nos mesmos, a cristalinidade, os efeitos da temperatura e a adsorção dos vapores de gasolina.

iii) Micro-Raman: a) filmes de ZnPc de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em camadas de 10 nm e de 400 nm, sobre ZnSe, em camadas de 10 nm; b) filmes de NiPc de 40 nm evaporados sobre quartzo, sem interrupção e de 400 nm sobre ZnSe, em camadas de 40 nm. Os filmes foram preparados para verificar a cristalinidade, a organização molecular dos mesmos e adsorção dos vapores de gasolina.

iv) Raios-X: filmes de 40 nm e de 400 nm de ZnPc evaporados sobre vidro em camadas de 10 nm. Também foram preparados de 40 e de 400 nm de NiPc evaporados sobre vidro em camadas de 40 nm com o objetivo de se determinar a cristalinidade.

v) AFM: filmes de ZnPc e NiPc de 40 nm evaporados sobre vidro sem interrupção e em camadas de 10 nm, para estudar a morfologia da superfície dos mesmos.

vi) Elétricas: filmes de 40 nm de ZnPc evaporado em camadas de 10 nm sobre ITO e de 100 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre eletrodo interdigitado de Au e filmes de 40 nm de NiPc evaporado sem interrupção sobre ITO e de 100 nm evaporado em camadas de 20 nm sobre eletrodo interdigitado de Au, a fim de se determinar a condutividade elétrica destes materiais, de checar se apresentam propriedades fotoelétricas e de verificar a possibilidade de se determinar o mecanismo de condução.

3.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)

As análises de DSC foram realizadas utilizando o equipamento da marca NETZSCH, modelo 204 do laboratório de análise térmica, coordenado pelo Professor Dr. Aldo Eloizo Job, com razão de aquecimento de 10°C/min, em cadinho

de Al com referência de cadinho vazio de Al. Utilizou-se aproximadamente 5,0 mg de cada amostra em cada análise térmica, sem ser compactada; atmosfera de ar com fluxo de 20 mL/min e temperatura máxima de 550°C. Nos ensaios de termogravimetria foi usado o equipamento da marca NETZSCH modelo 209 do mesmo laboratório, que opera numa faixa de temperatura até 1000°C e utiliza o termopar de Chromel-Alumel, em cadinho de alumina com aproximadamente 5,0 mg de amostra em cada análise, sem compactar; atmosfera inerte de N₂, com fluxo de 20 mL/min e razão de aquecimento de 10°C/min em temperatura máxima de 900°C.

3.3 - Espectroscopia de absorção UV-vis

A espectroscopia de absorção no UV-vis foi realizada com o espectrofotômetro Varian Cary 50 na região de 190 a 800 nm. Foram obtidos espectros com filmes PVD de ZnPc evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm sobre substratos de quartzo nas espessuras de 10, 20, 30, 40 e 50 nm. Também foram obtidos espectros dos filmes de 10 e 40 nm de ZnPc após a exposição aos vapores de gasolina durante 20 min, do filme de 10 nm após 80 min e dos dois filmes após 8 dias. Além disso, foram obtidos espectros dos filmes de NiPc evaporados sobre quartzo sem interrupção e em camadas de 10 nm nas espessuras de 10, 20, 30, 40 e 50 nm e dos de 10 e 40 nm evaporados sem interrupção após a exposição durante 40 min aos vapores de gasolina e depois de 8 dias.

Para se medir os efeitos que o aquecimento provoca na estrutura dos filmes foram obtidos espectros UV-vis de absorção de quatro filmes de ZnPc de 40 nm evaporados sobre quartzo. Um deles foi evaporado sem interrupção e outro em camadas de 10 nm e aquecidos em uma estufa até 200°C durante 2 h e os outros dois, com um deles evaporado sem interrupção e o outro em camadas de 10 nm,

sendo que antes de obter os espectros de UV-vis foram realizados espectros Raman de temperatura, até 250°C. Também foram obtidos espectros UV-vis de absorção de dois filmes, de NiPc com 40 nm, evaporados sobre quartzo sem interrupção. Sendo um após a evaporação e depois de aquecidos através de uma estufa até 200°C durante 2 h e o outro em que antes de obter os espectros de UV-vis foram realizados espectros Raman de temperatura até 250°C.

3.4 - Espectroscopia de absorção FTIR

A espectroscopia FTIR foi realizada com o espectrômetro Bruker modelo Vector 22 do laboratório de análise térmica coordenado pelo Professor Dr. Aldo Eloizo Job. Foram obtidos espectros de transmissão com filmes PVD de ZnPc e NiPc evaporados sem interrupção sobre ZnSe e de ZnPc evaporados em camadas de 10 nm com 40 nm de espessura e após serem expostos aos vapores de gasolina. Também foram obtidos espectros de reflexão em filmes PVD de ZnPc e NiPc evaporados sobre vidro metalizado com Ag (espelho) sem interrupção e de ZnPc evaporados em camadas de 10 nm com 40 nm de espessura e após serem aquecidos em estufa até 200°C por 2 h. Ainda foram obtidos espectros de transmissão com filmes de ZnPc evaporados sobre ZnSe em camadas de 10 nm e NiPc evaporado sobre ZnSe em camadas de 40 nm, com 400 nm de espessura, em temperatura ambiente e após ser aquecidos em estufa por 2 h a 200°C. Também foram obtidos espectros de transmissão do pó da ZnPc e NiPc que foram misturados com KBr na proporção de 1:330, em mg, para a obtenção das pastilhas e de filmes de H₂Pc de 40 nm evaporados sem interrupção sobre ZnSe e sobre vidro metalizado com Ag, para as medidas de transmissão e reflexão-absorção, respectivamente. A região de comprimento de onda utilizada foi de 600 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4

cm^{-1} e 128 varreduras. Nos filmes PVD purgou-se a câmara do porta-amostra com N_2 para diminuir a interferência do vapor d'água e CO_2 da atmosfera. No modo reflexão a medida foi realizada utilizando o acessório Bruker modelo A518/Q, no qual o ângulo de incidência do feixe de luz é fixo em 80° , sendo as condições da medida iguais às utilizadas no modo de transmissão.

3.5 - Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos com o espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo In-Via, acoplado a um microscópio Leica, utilizando uma objetiva de 50X, proporcionando uma resolução espacial da ordem de 1 a $3 \mu\text{m}^2$, laser 514,5, 633 e 785 nm e rede de difração de 1200 e 1800 linhas/mm, proporcionando uma resolução espectral de cerca de 4 cm^{-1} . Foram utilizadas várias potências do laser incidente na amostra (de μW a mW) e vários números de acumulação visando uma melhor relação sinal/ruído.

Foram obtidos espectros Raman de filmes PVD de:

a) ZnPc evaporados a vácuo sem interrupção de 10 nm de espessura sobre vidro metalizado com 6 nm de Ag e de 40 nm sobre quartzo e sobre vidro metalizado com Ag (espelho) com o laser 514,5nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina. Também foram obtidos espectros de fluorescência de filmes PVD, com o laser 785 nm, de 40 nm evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm sobre quartzo, antes e após a exposição aos vapores de gasolina. Ainda foram obtidos espectros de fluorescência de filmes PVD na espessura de 40 nm evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm sobre quartzo nas temperaturas de 22, 50, 75, 100, 150 e 200°C , antes e após a exposição a vapores de gasolina, com o laser 785 nm, do pó e de dois filmes de 400 nm, um evaporado

sobre vidro e o outro sobre ZnSe em camadas de 10 nm, na temperatura ambiente e após ser aquecido em estufa a 200°C por 2 h, com a laser 633 nm.

b) NiPc evaporados sem interrupção com 40 nm de espessura sobre quartzo, com o laser 785 nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina. Além disso, foram obtidos espectros Raman do pó e de filmes PVD de 40 nm evaporado sem interrupção sobre quartzo, e de 400 nm evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe, antes e após serem aquecidos a 200°C em estufa por 2 h, com o laser 633 nm. Do mesmo modo foram obtidos espectros Raman de filmes PVD de 40 nm sobre quartzo nas temperaturas de 22, 50, 75, 100, 150, 200 e 250°C, com o laser 785 nm.

3.6 - Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada com o equipamento Siemens D5000 com radiação $k\alpha$ (1,54179Å) de alvo de Cu na Faculdade de Ciências da UNESP, Bauru, no laboratório coordenado pelo Professor Dr. Paulo Noronha Filho. Com a ZnPc foram obtidos espectros do pó e de um filme PVD de 400 nm de espessura, evaporado em camadas de 10 nm, sobre substrato de vidro, ambos na temperatura ambiente. Com a NiPc foram obtidos espectros do pó e de um filme PVD de 400 nm de espessura evaporado em camadas de 40 nm, sobre substrato de vidro, ambos na temperatura ambiente.

3.7 - Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de AFM foram obtidas utilizando-se o microscópio Digital Instrument, modelo Nanoscope IV, via contato intermitente (*tapping mode*). Foram obtidas imagens de filmes PVD de 40 nm de ZnPc e NiPc evaporados sem

interrupção e em camadas de 10 nm sobre vidro previamente aquecido a 600°C por 2 h para diminuir a rugosidade. Estas medidas foram realizadas pelo Professor Dr. Aldo Eloizo Job durante seu pós-doutoramento na Universidade de *Windsor*, Canadá, sob a supervisão do Professor Dr. Ricardo Aroca.

3.8 - Medidas elétricas

As medidas elétricas em tensão contínua de corrente vs tensão (I vs V) foram realizadas em um equipamento Keithkey 238 pela Dra Clarissa Olivati no IGCE da UNESP de Rio Claro. Foram feitas medidas com filmes de 40 nm, de ZnPc e NiPc, evaporados sobre substrato de ITO. O outro eletrodo foi depositado por evaporação de Al sobre os filmes de ZnPc e NiPc com uma área de 2 μm^2 dando origem a um sistema com arquitetura ITO/ZnPc/Al e ITO/NiPc/Al. Também foram realizadas medidas de I vs V em filmes PVD de 100 nm, de ZnPc e NiPc, evaporados sobre eletrodos interdigitados de Au (capacitores), a fim de se determinar a condutividade dos materiais. Ainda, os filmes de 100 nm, de ZnPc e NiPc foram iluminados com uma lâmpada halógena, com intensidade de 17 mW/cm^2 , para testar o comportamento fotocondutor.

CAPÍTULO IV

Estabilidade térmica, crescimento e morfologia

4.1 - Introdução

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos sobre estabilidade térmica, crescimento controlado de filmes PVD com espessura em escala nanométrica e morfologia em níveis nano e micrométrico para as ZnPc e NiPc através de análise térmica (TG e DSC), espectroscopia de absorção no UV-vis, microscopia (óptica e AFM) e espectroscopia micro-Raman. Os resultados também são comparados com a literatura existente.

4.2 – Estabilidade térmica (TG e DSC)

A técnica de TG foi utilizada para determinar a estabilidade térmica e a de DSC para observar as transições de fase que podem ocorrer com o aumento da temperatura para as ZnPc e NiPc em pó, uma vez que a preparação dos filmes PVD destes materiais se dá pelo aquecimento do pó. A Figura 9 mostra a curva TG e a primeira derivada desta curva (DTG) para a ZnPc e a Tabela 2 exhibe os valores das perdas de massa com as respectivas atribuições [2]. Através da curva TG da Figura 9 pode-se observar a alta estabilidade térmica da ZnPc, pois a perda de massa, referente ao anel macrociclo, inicia-se a temperaturas superiores a 497°C, sendo o máximo de perda à temperatura de 652°C (DTG). A Figura 10 mostra a curva DSC para a ZnPc na qual se observa um pico endotérmico em torno de 404°C, possivelmente devido ao evento térmico, referente alguma impureza, que provocou a perda de massa que aparece na curva TG em 415,5°C, como mostra a Figura 9.

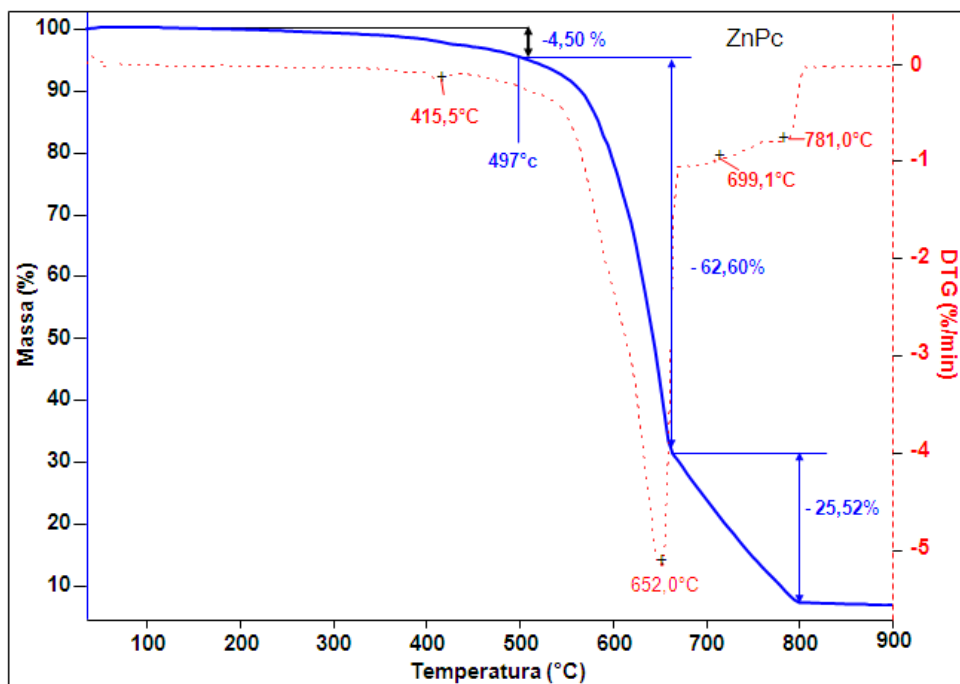


Figura 9 – Curvas TG e DTG para a ZnPc em pó de 25 a 900°C (aquecimento de 10°C/min).

Tabela 2 – Perdas de massa e atribuições para a curva TG da ZnPc.

Faixa de temperatura °C	Perda de massa	Atribuições
300 - 497	4,5 %	
497 - 662	62,60 %	Perda do material orgânico: $C_{32}H_{16}N_8$
662- 800	25,52 %	Resíduo: Zn_3N_2

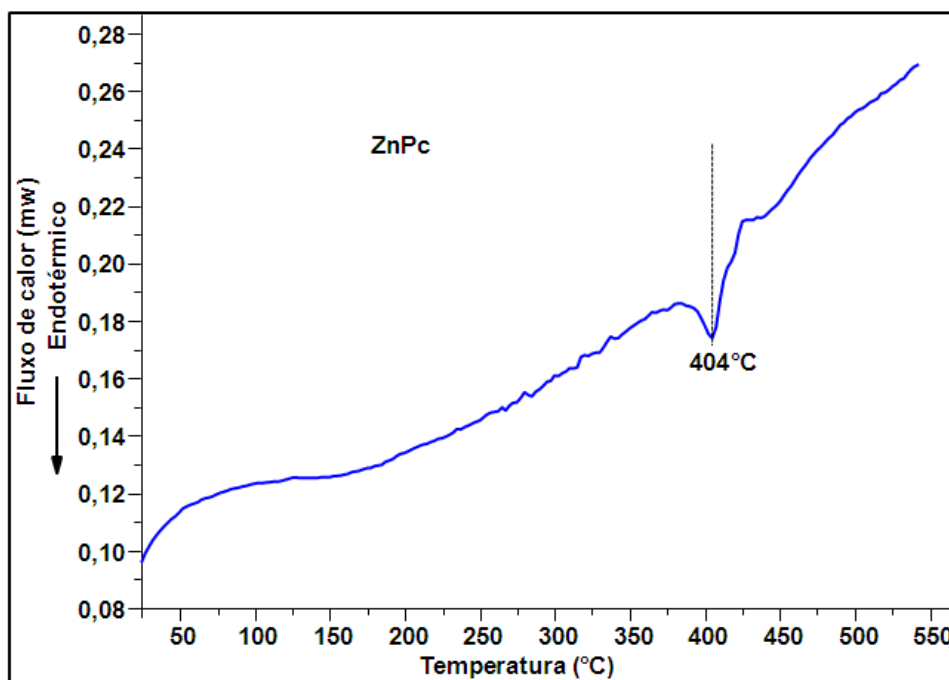


Figura 10 – Curva DSC para ZnPc em pó de 25 a 550°C (aquecimento de 10°C/min).

A Figura 11 mostra as curvas TG e DTG para a NiPc e a Tabela 3 exibe os valores das perdas de massa, com as respectivas atribuições [2]. Pode-se observar através da curva TG da Figura 11, a alta estabilidade térmica da NiPc, sendo ela ainda um pouco mais estável que a ZnPc. A perda do material orgânico, referente ao anel macrociclo, inicia-se a 503°C, sendo o máximo de perda a 625°C (DTG). A Figura 12 mostra a curva DSC para a NiPc, para a qual não foi observado nenhum evento endotérmico ou exotérmico na faixa de temperatura analisada. Desta forma, pode-se concluir que nenhuma transição de fase e degradação térmica que impossibilite a preparação dos filmes PVD de ZnPc e NiPc foram observadas na faixa de temperatura do processo de evaporação térmica.

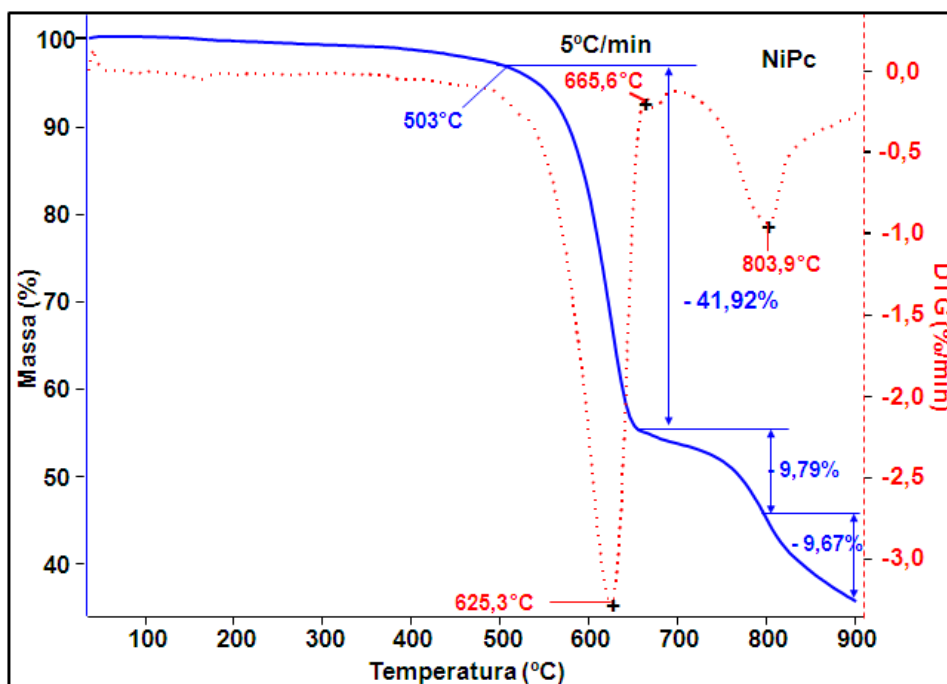


Figura 11 – Curvas TG e DTG para a NiPc em pó de 25 a 900°C (aquecimento de 10°C/min).

Tabela 3 – Perda de massas e atribuições para a curva TG da NiPc.

Faixa de temperatura/°C	Perda de massa	Atribuições
215 – 503	3,17 %	
503 - 660	41,92 %	Perda do material orgânico: $C_{32}H_{16}N_8$
660 - 900	19,46 %	Resíduos

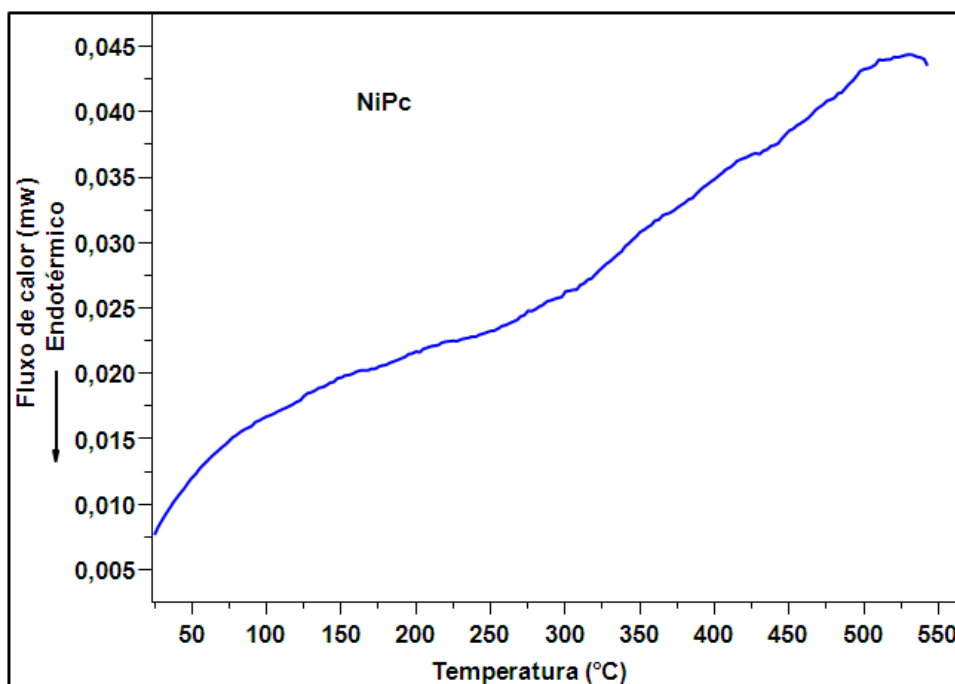


Figura 12 – Curva DSC para NiPc em pó de 25 a 550°C (aquecimento de 10°C/min).

4.3 – Crescimento dos filmes PVD (UV-vis)

4.3.1 - ZnPc

Levando-se em consideração que a espessura e a organização molecular exercem grande influência nas propriedades finais de filmes PVD nanométricos, é desejável que estes filmes tenham crescimento e espessura controlados de forma que quantidades iguais de material sejam evaporadas por unidade de espessura (nm). Quando o crescimento não é linear, as propriedades elétricas, químicas, mecânicas e ópticas ficam difíceis de serem controladas em virtude de variações na espessura ainda que para as mesmas condições de evaporação. Também a formação de agregados, dímeros e monômeros pode ocorrer em quantidades desiguais. Já no crescimento linear estas variáveis podem ser melhor controladas, pois a concentração de material e a formação de agregados, dímeros e monômeros se alteram de maneira reprodutível com o aumento da espessura.

A Figura 13 ilustra os espectros de absorção UV-vis de 190 a 800 nm para os filmes PVD de ZnPc de 10, 20, 30, 40 e 50 nm evaporados um de cada vez e sem interrupção sobre quartzo.

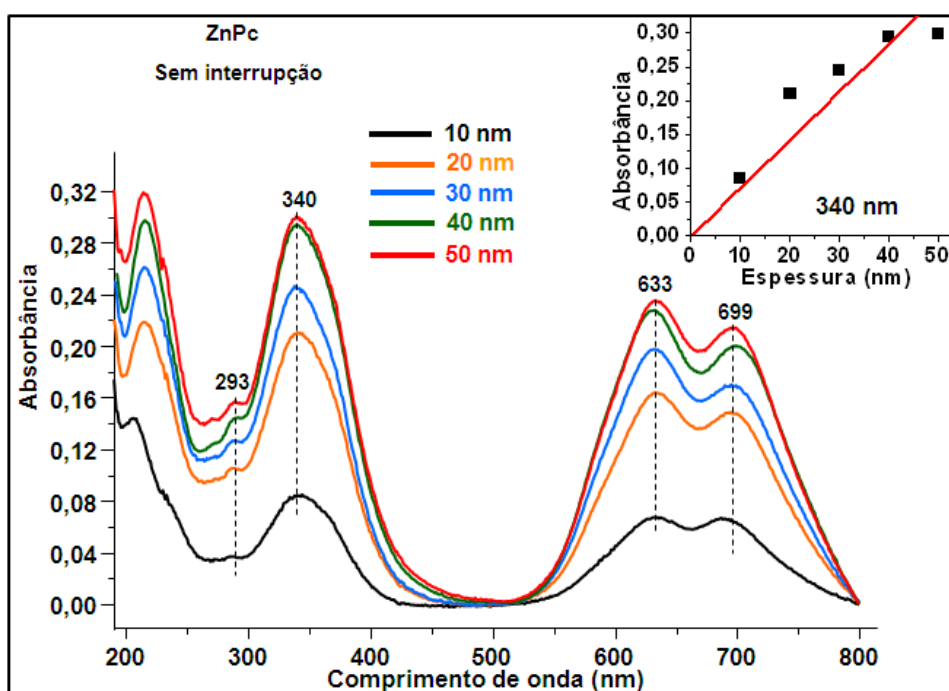


Figura 13 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc evaporados sobre quartzo, um de cada vez, sem interrupção.

É possível observar na Figura 13 as bandas típicas da ftalocianina: a) a banda Soret ou banda B, na região de 340 nm, com a presença de um ombro em 293 nm que aponta a coexistência de monômeros e dímeros (ou agregados) [95]; b) a região da banda Q que em torno de 633 nm refere-se à forma dimérica e de agregados [96] e em 699 nm à forma monomérica [97]. O pequeno gráfico da Figura 13 ilustra a absorbância em função da espessura dos filmes evaporados sobre quartzo que foram acompanhados por espectroscopia de absorção UV-vis através do crescimento da banda Soret, com comprimento de onda $\lambda = 340$ nm. Pode-se observar no pequeno gráfico que a intensidade da absorção não é tão linear com o

aumento da espessura do filme, indicando que quantidades desiguais de materiais são evaporadas por unidade de espessura (nm).

Tendo em vista o crescimento não tão linear dos filmes evaporados sem interrupção e diante da necessidade de que o crescimento seja controlado, filmes de 10, 20, 30, 40 e 50 nm foram evaporados sobre quartzo, um de cada vez, porém em camadas de 10 nm, com espectros UV-vis mostrados na Figura 14. No pequeno gráfico da Figura 14 está ilustrada a absorbância em função da espessura, (banda Soret, 340 nm). Pode-se observar que usando a metodologia de evaporação em camadas de 10 nm (deposições por camadas) para a preparação dos filmes PVD de ZnPc a absorbância cresce de maneira linear com o aumento da espessura.

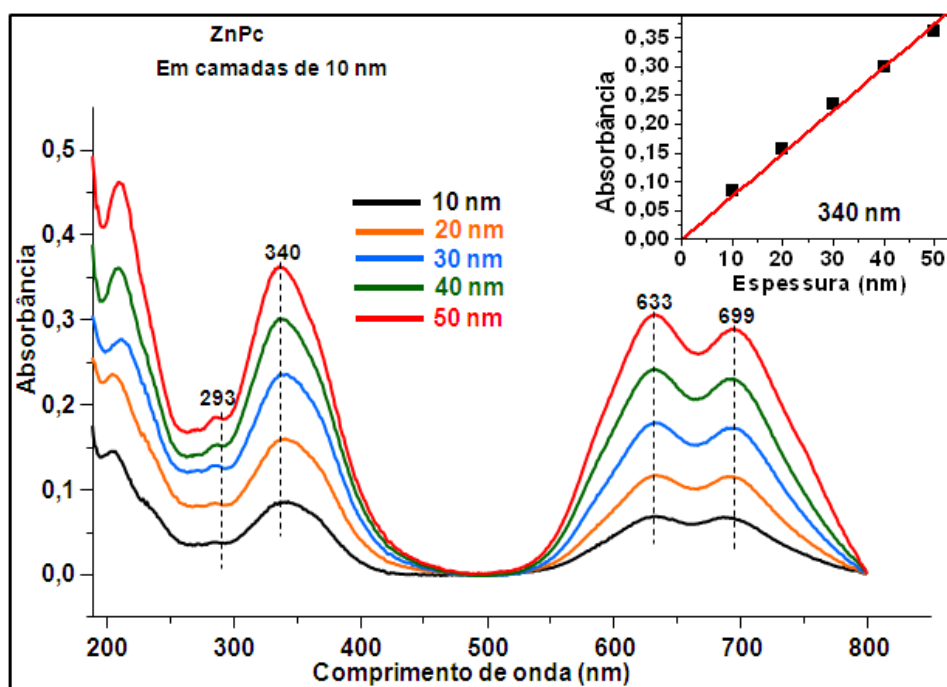


Figura 14 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc evaporados sobre quartzo, um de cada vez, em camadas de 10 nm.

As diferenças nos filmes PVD induzidas pelas duas maneiras de crescê-los foram investigadas de forma mais detalhada. As Figuras 15, 16 e 17 referem-se

a filmes PVD de ZnPc evaporados em dias diferentes com as amostras e o detector de massa (balança de cristal de quartzo) nas mesmas posições.

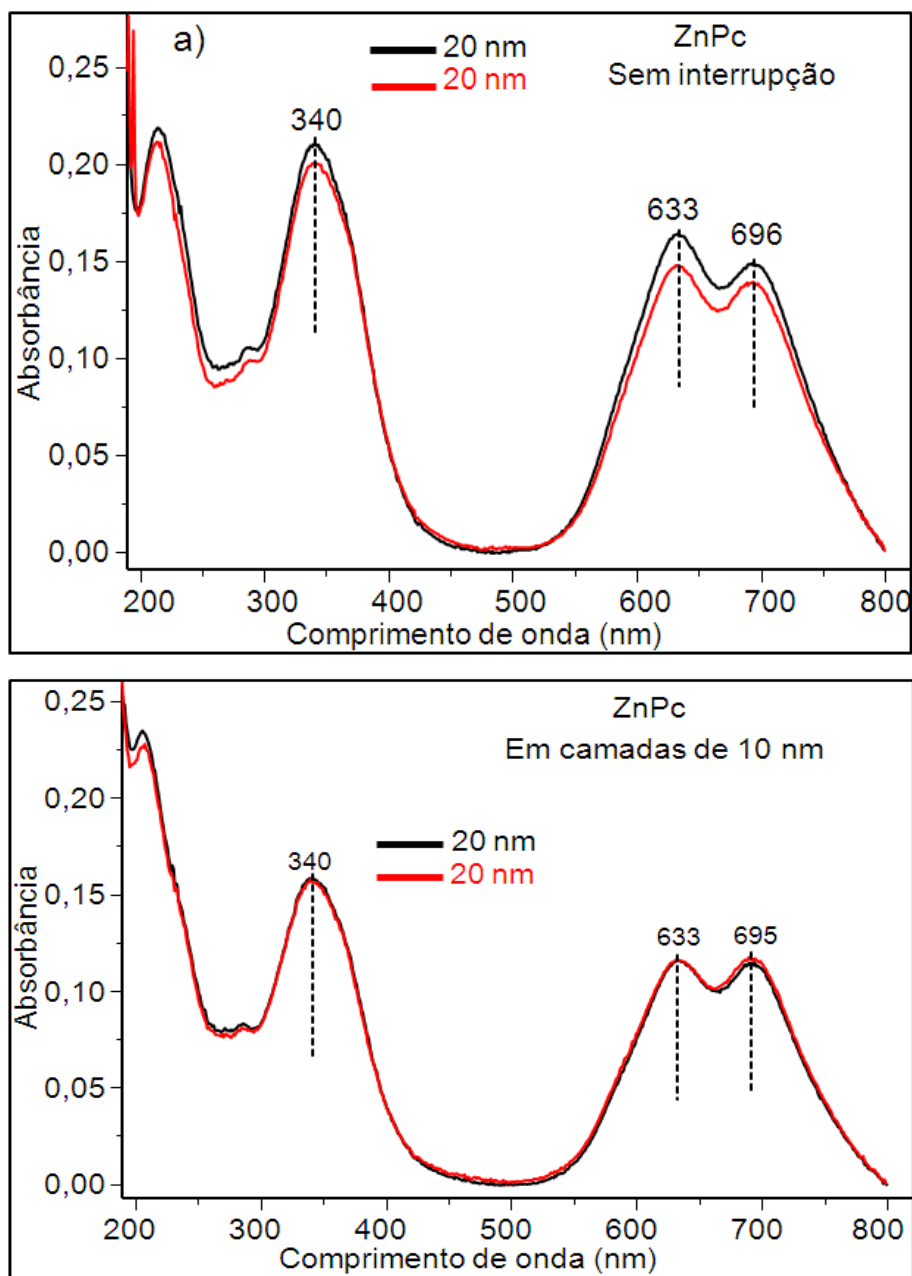


Figura 15 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc: a) filmes de 20 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em dias diferentes; b) filmes de 20 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e em dias diferentes.

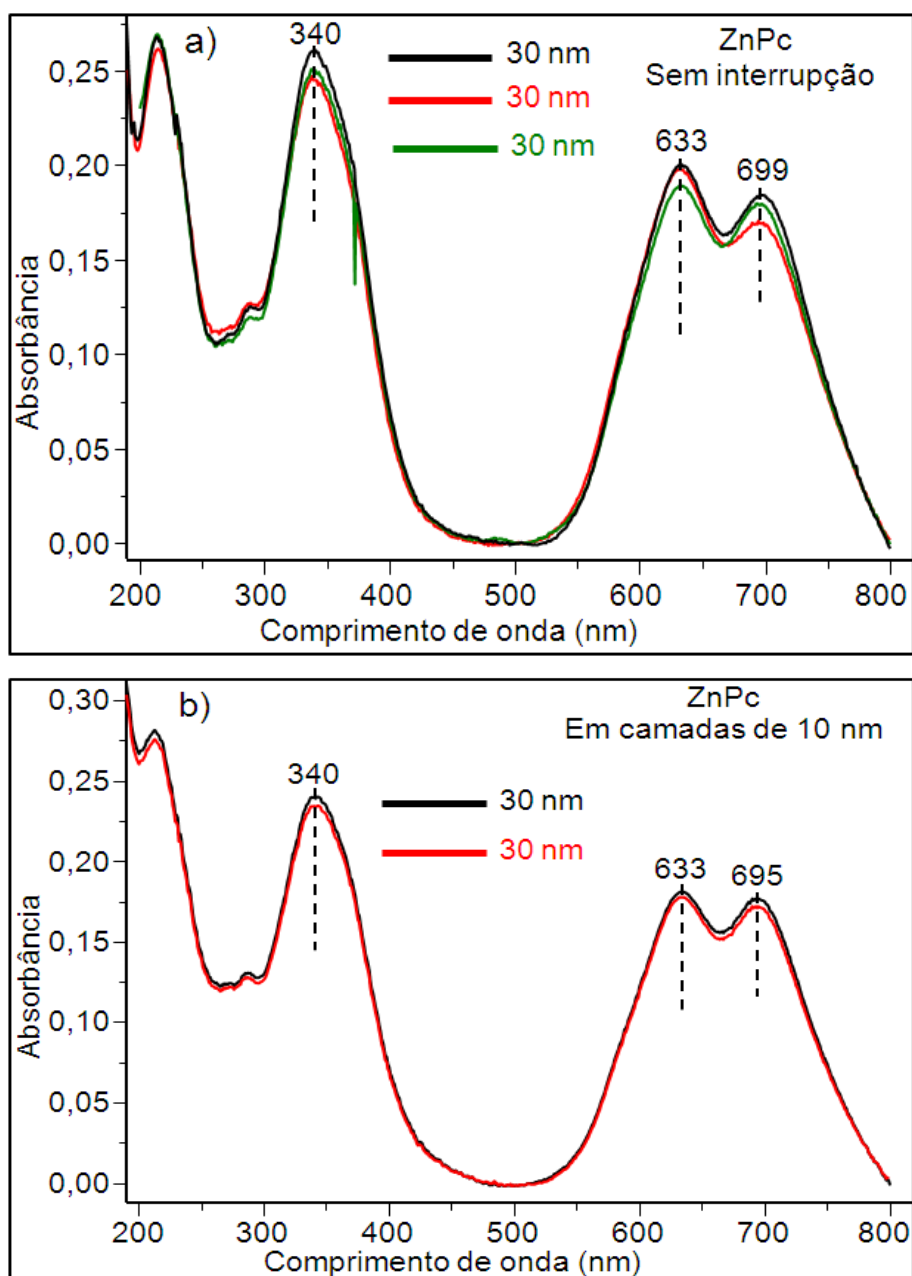


Figura 16 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc: a) filmes de 30 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em dias diferentes; b) filmes de 30 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e em dias diferentes.

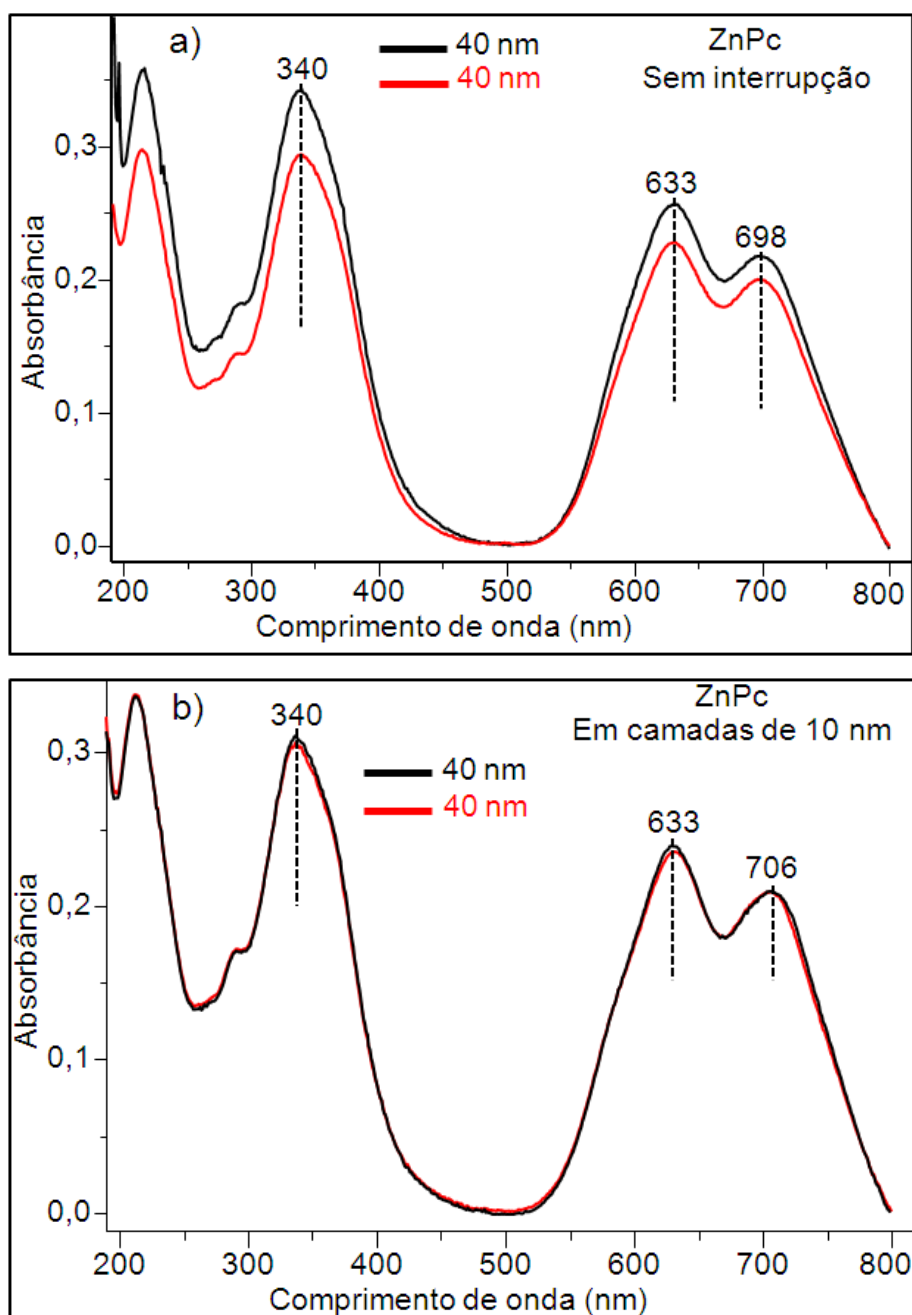


Figura 17 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de ZnPc: a) filmes de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em dias diferentes; b) filmes de 40 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm e em dias diferentes.

É possível observar que os filmes evaporados em camadas de 10 nm possuem maior uniformidade no crescimento, tanto na concentração de material, como na formação de agregados, dímeros e monômeros. Em tais filmes, desde que a evaporação seja realizada nas mesmas condições, existe pouquíssima diferença entre os espectros dos filmes de mesma espessura, mesmo que tenham sido

evaporados em dias diferentes. Isto mostra que neste material (ZnPc) a evaporação em camadas de 10 nm é um processo reprodutível, permitindo assim o crescimento controlado da espessura, variável fundamental para as propriedades finais dos filmes PVD nanométricos. Nestes filmes a evaporação sempre ocorre com a mesma quantidade de material no cadinho e com o mesmo tempo de evaporação. Portanto, não há mudança na taxa de evaporação para uma dada corrente elétrica e a quantidade de material que chega ao substrato em sua espessura é a mesma que chega ao detector de massa.

Por outro lado, nos filmes evaporados sem interrupção ocorrem variações tanto na concentração de material como na formação de agregados, dímeros e monômeros, mesmo em filmes de mesma espessura. Tais variações devem ser provocadas pelo processo de evaporação. Nestes filmes, possivelmente, a maior quantidade de material no cadinho e o maior tempo sob aquecimento ao longo da evaporação causam um afunilamento, que ocorre de maneira variável, do material que chega até o substrato devido um aumento, com variações, na taxa de deposição. Tal afunilamento pode levar mais material ao substrato e menos ao detector de massa tornando a espessura real do filme diferente da indicada pelo detector, em virtude da geometria do sistema, conforme mostra a figura 8.

4.3.2 – NiPc

A preparação dos filmes PVD de NiPc seguiu o mesmo procedimento adotado para a ZnPc. A Figura 18 ilustra os espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc de 10, 20, 30, 40 e 50 nm evaporados um de cada vez e sem interrupção sobre quartzo.

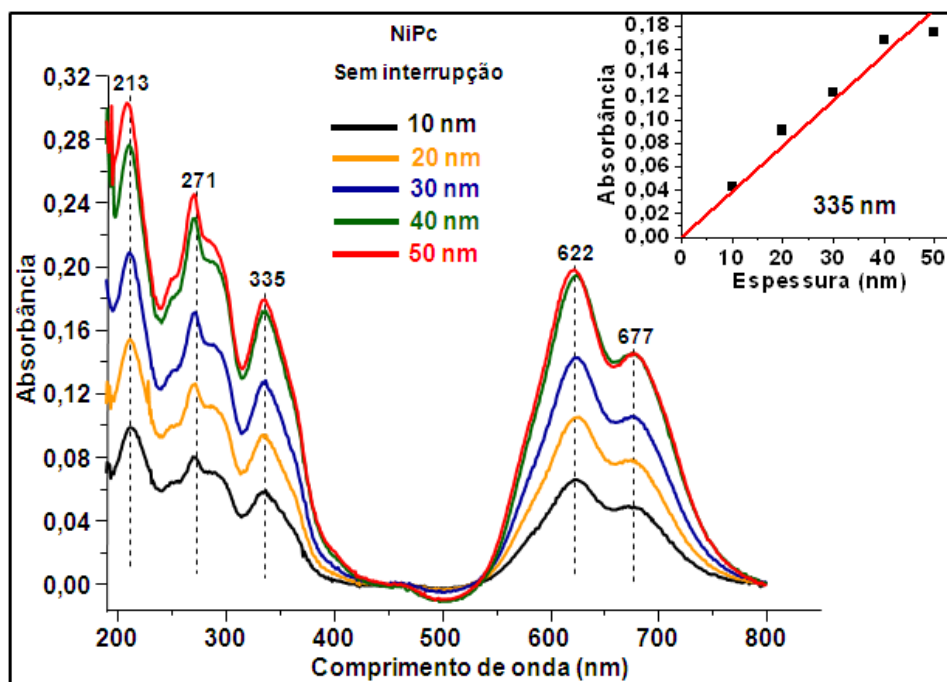


Figura 18 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de NiPc evaporados sobre quartzo, um de cada vez, sem interrupção.

Um exame das bandas de absorção na Figura 18 revelam que a NiPc apresenta a banda Soret ou banda B na região de 335 nm e duas outras bandas de menor comprimento, a banda N em torno de 271 nm, resultado principalmente de uma transição $b_{2U}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$, e a banda L em 213 nm, resultado da combinação das transições $a_{2U}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ e $b_{2U}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. A banda Q em torno de 622 nm refere-se à forma dimérica e de agregados [96] e em 677 nm à forma monomérica [98]. O pequeno gráfico da Figura 18 ilustra a absorbância em 335 nm em função da espessura dos filmes evaporados sobre quartzo. Pode-se observar que houve um crescimento praticamente linear da absorbância até a espessura de 40 nm, obedecendo a Lei de Beer, de forma que quantidades iguais de materiais são evaporadas por unidade de espessura (nm). Acima de 40 nm o crescimento já começa a perder a linearidade desejada.

Tendo em vista possíveis necessidades de se produzir filmes com crescimento linear acima de 40 nm, filmes de 10, 20, 30, 40 e 50 nm foram evaporados sobre quartzo, sem interrupção e em camadas de 10 nm, conforme mostra a Figura 19. O pequeno gráfico da Figura 19 ilustra a absorbância em 335 nm em função da espessura e mostra um crescimento linear da absorbância até a espessura de 50 nm, o que indica que quantidades iguais de materiais são evaporadas por unidade de espessura (nm). Tendo em vista o crescimento linear dos filmes PVD de NiPc até 40 nm, a partir da Figura 23, os filmes de NiPc utilizados neste trabalho serão evaporados sem interrupção ou em camadas de 10 nm.

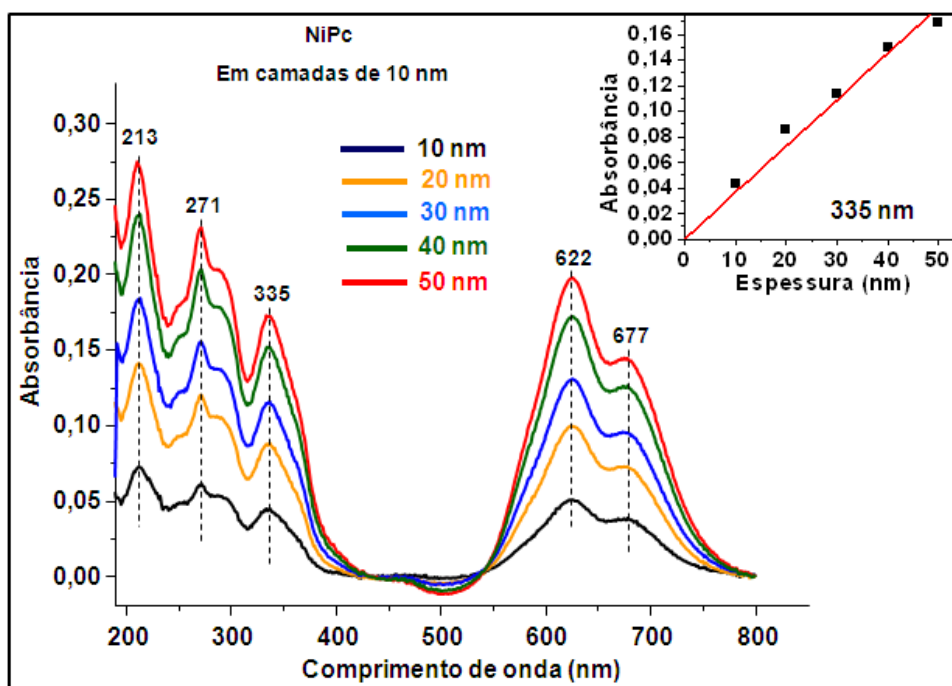


Figura 19 – Espectros de absorção UV-vis para filmes PVD de NiPc evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm.

4.4 – Morfologia dos filmes (AFM e micro-Raman)

4.4.1 - Escala nanométrica (AFM)

A morfologia da superfície dos filmes PVD de ZnPc e NiPc evaporados sobre substratos de vidro comum foi estudada em escala nanométrica por AFM. Antes da evaporação os substratos foram aquecidos em um forno tipo mufla durante 2 h a 600°C, a fim de eliminar impurezas e deixar sua superfície mais lisa. Neste caso, a rugosidade da superfície do vidro medida após o tratamento térmico foi de 0,23 nm. Nas Figuras 20 e 21 em (a) e (b) são mostradas as imagens de altura e amplitude, respectivamente, revelando a topografia da superfície dos filmes e em (c) e (d) é apresentado em duas e três dimensões, respectivamente, o perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha permitindo inferir a espessura média do filme para a ZnPc.

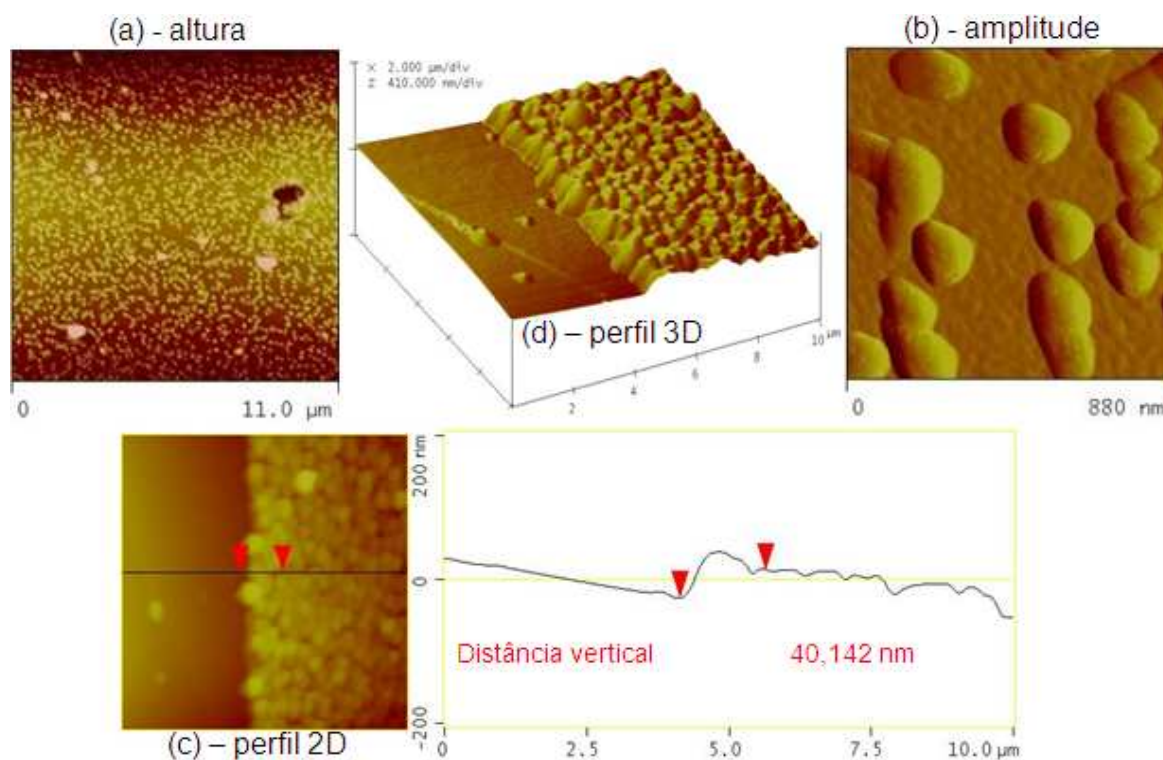


Figura 20 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de ZnPc de 40 nm evaporado sobre vidro sem interrupção: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.

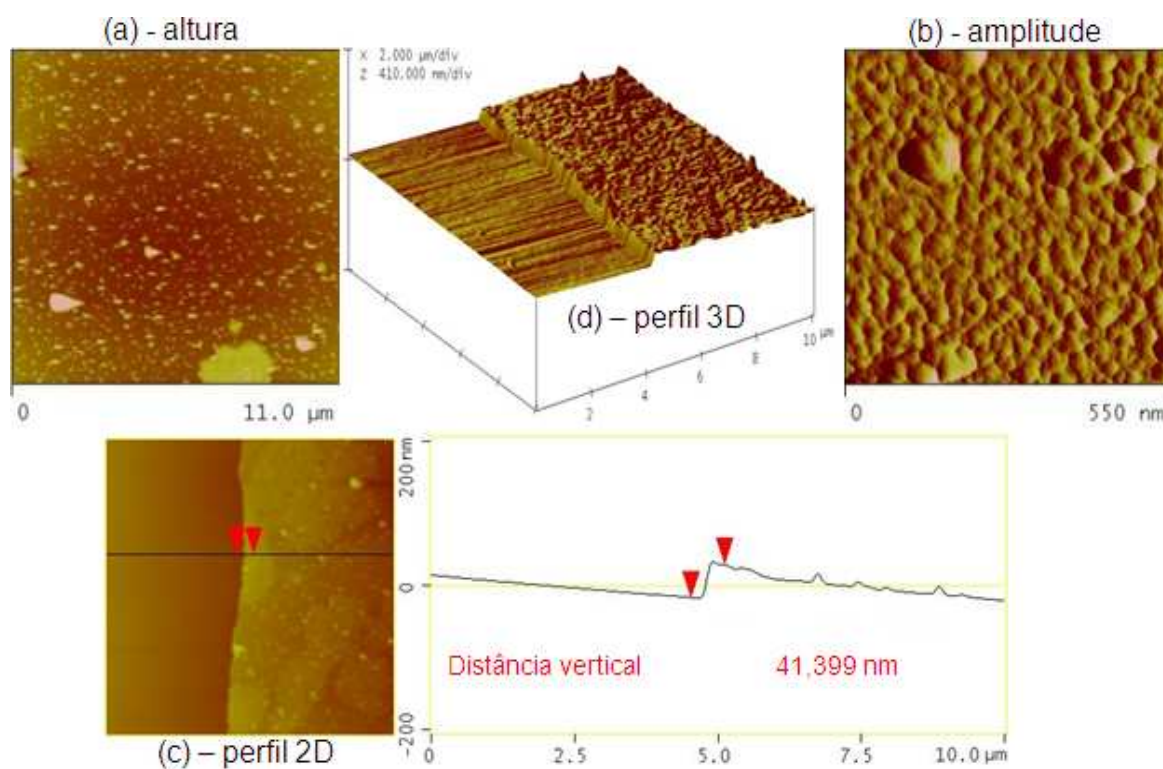


Figura 21 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de ZnPc de 40 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.

Pode-se observar nas Figuras 20 e 21 que os filmes apresentam agregados moleculares com diâmetro médio variando entre intervalos próximos, ou seja, de 20 a 70 nm para o filme evaporado sem interrupção e de 15 a 65 nm para o evaporado em camadas de 10 nm. A rugosidade da superfície é cerca de 13 nm para o filme evaporado sem interrupção e diminui para 9 nm para o evaporado em camadas de 10 nm. As espessuras dos filmes evaporados estão consistentes com a medida do sensor do medidor de espessura da evaporadora (microbalança de cristal de quartzo). As rugosidades das superfícies dos filmes foram calculadas seguindo a equação (11):

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{N - 1}} \quad (11)$$

sendo Z a altura dos pontos, $\bar{Z}$ a média dos valores de Z dentro de uma área determinada, Z_N a altura do enésimo ponto e N o número de pontos considerados dentro da área determinada.

Nas Figuras 22 e 23 em (a e b) são dadas imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície dos filmes e em (c) e (d) é apresentado em 2 e 3 dimensões, respectivamente, um perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha permitindo inferir a espessura média do filme para a NiPc.

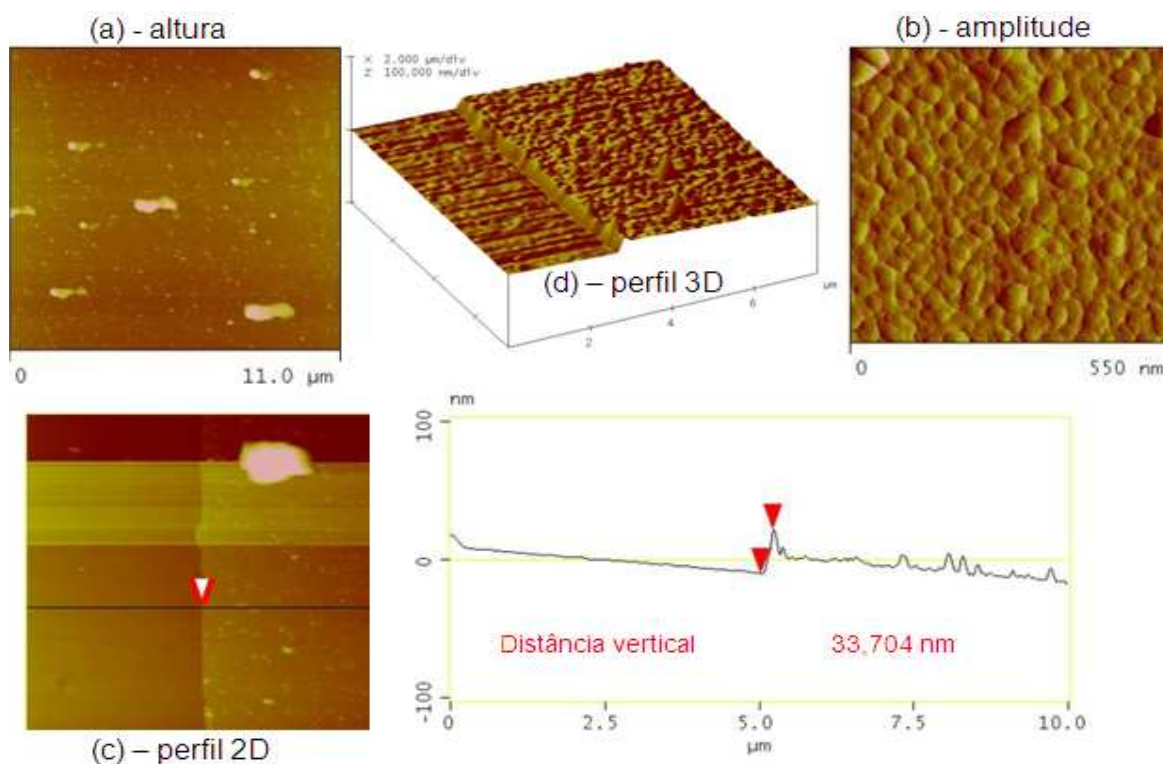


Figura 22 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de NiPc de 40 nm evaporado sobre vidro sem interrupção: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.

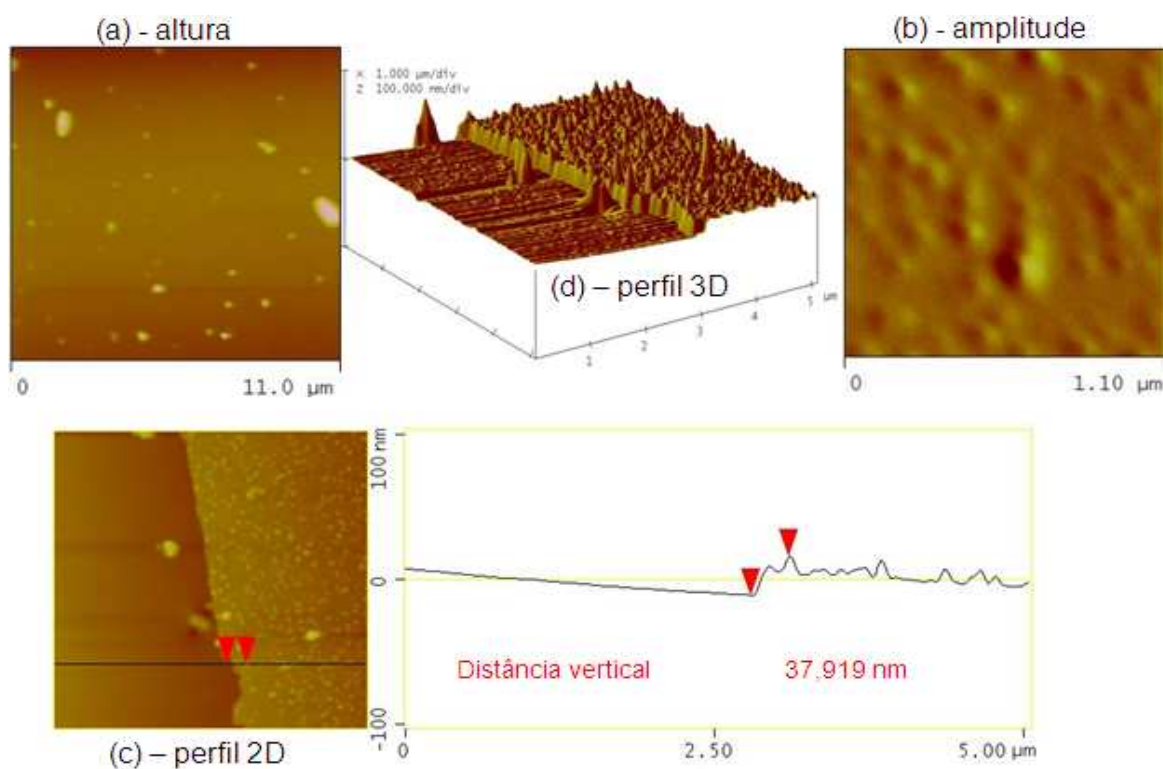


Figura 23 – Imagem de AFM da superfície do filme PVD de NiPc de 40 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm: (a e b) imagens de altura e amplitude revelando a topografia da superfície do filme; (c e d) perfil produzido removendo o filme ao longo de uma linha.

Pode-se observar nas Figuras 22 e 23 que, diferentemente do encontrado para a ZnPc, os filmes de NiPc apresentam agregados moleculares com diâmetros médios distintos dependendo do método de preparação, estando entre 20 e 75 nm para o filme evaporado sem interrupção e entre 50 e 110 nm para o evaporado em camadas de 10 nm. Como a ZnPc, a NiPc também apresenta rugosidade média distinta que depende do método de preparação e é de 7 nm para o filme evaporado sem interrupção e de 11 nm para o evaporado em camadas de 10 nm, obtidas segundo os mesmos cálculos da ZnPc utilizando a equação 11. Porém, ao contrário do observado para a ZnPc, nos filmes PVD de NiPc a rugosidade aumenta para filmes crescidos em camadas de 10 nm. Já a espessura medida via AFM mantém certa consistência com aquela medida pelo sensor do medidor de espessura da evaporadora (microbalança de quartzo).

4.4.2 – Escala micrométrica (micro-Raman)

Utilizando a técnica de micro-Raman foi realizado um estudo de mapeamento morfológico e químico em escala micrométrica da superfície de filmes de 40 nm de ZnPc evaporados sobre quartzo sem interrupção e em camadas de 10 nm e de NiPc evaporado sobre quartzo sem interrupção. Para a excitação foi utilizado o laser 633 nm ao longo de uma linha de 100 μm coletando espectros a cada 1 μm . Nas Figuras 24 (a) e 25 (a) estão os espectros Raman dos filmes de 40 nm de ZnPc e em 24 (b) e 25 (b) as imagens ópticas (50x) com a distribuição em duas dimensões da intensidade da banda 1502 cm^{-1} ao longo da linha destacada, sendo a cor branca pontos de maior intensidade da banda (maior concentração de material) e a preta de menor. As Figuras 24 (c) e 25 (c) mostram a distribuição em três dimensões dos espectros registrados ao longo da linha de 100 μm .

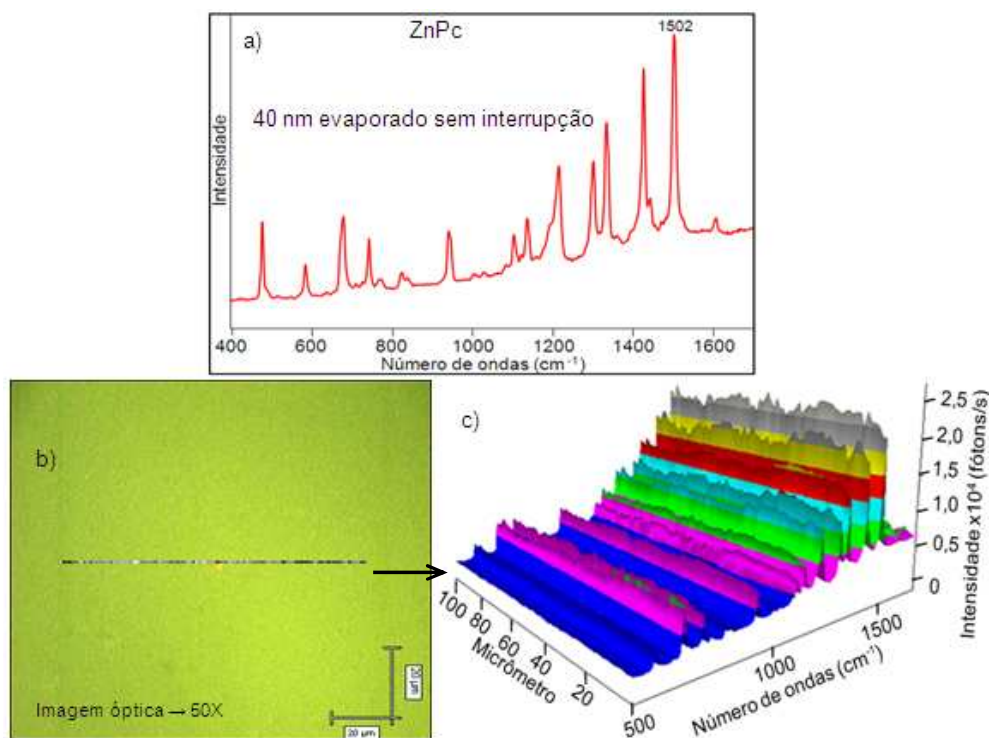


Figura 24 – a) Espectros Raman ressonante (633 nm), filme de 40 nm de ZnPc evaporado sobre quartzo sem interrupção; b) imagem óptica com a distribuição 2D da intensidade da banda 1502 cm^{-1} ao longo da linha de 100 μm em destaque; c) distribuição em 3D ao longo da linha de 100 μm em destaque.

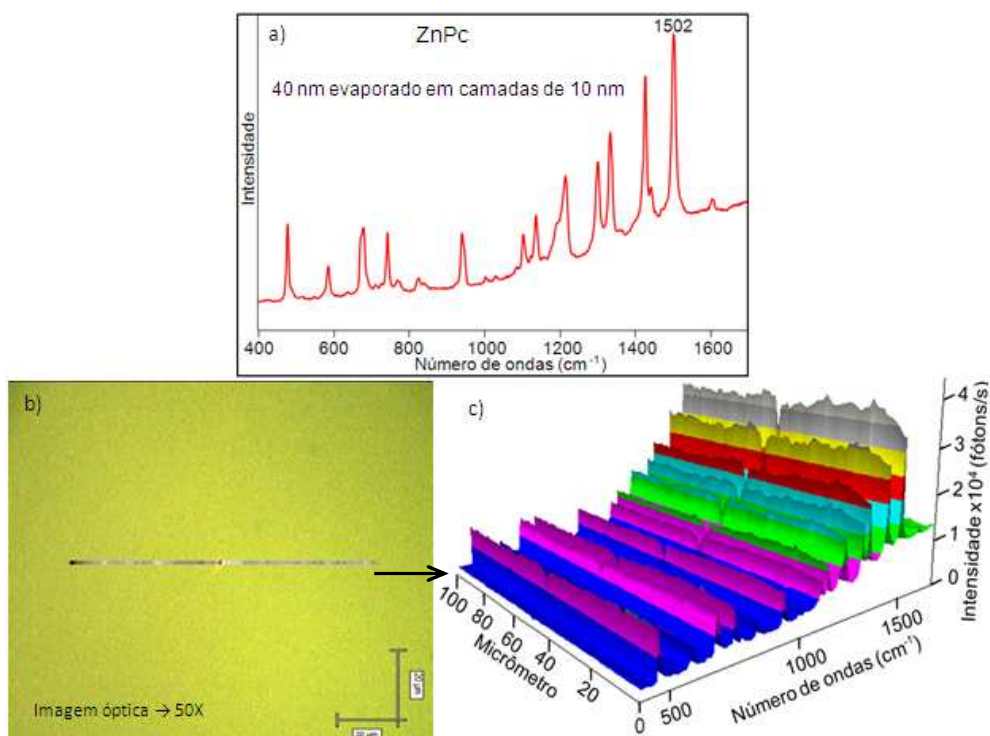


Figura 25 – a) Espectros Raman ressonante (633 nm), filme de 40 nm de ZnPc evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm; b) imagem óptica com a distribuição 2D da intensidade da banda 1502 cm^{-1} ao longo da linha de 100 μm em destaque; c) distribuição em 3D ao longo da linha de 100 μm em destaque.

A diferença de intensidade entre os pontos brancos e pretos no filme de ZnPc evaporado sem interrupção (Figura 24b) é de 12,0% e no em camadas de 10 nm (Figura 25b) é de 8,5%, o que é consistente em escala micrométrica com o que fora observado em escala nanométrica para a rugosidade medida via AFM. Pode-se observar ainda, tanto pela imagem óptica quanto pelo mapeamento Raman (imagem química) que, em escala micrométrica, os filmes são bastante homogêneos, morfologicamente e quimicamente.

A Figura 26 (a) mostra os espectros Raman do filme de 40 nm de NiPc e em 26 (b) a imagem óptica (50x) com a distribuição em duas dimensões da intensidade da banda 1546 cm^{-1} ao longo da linha destacada, sendo a cor branca pontos de maior intensidade da banda (maior concentração de material) e a preta de menor. A Figura 26 (c) mostra a distribuição em três dimensões dos espectros registrados ao longo da linha de $100\text{ }\mu\text{m}$.

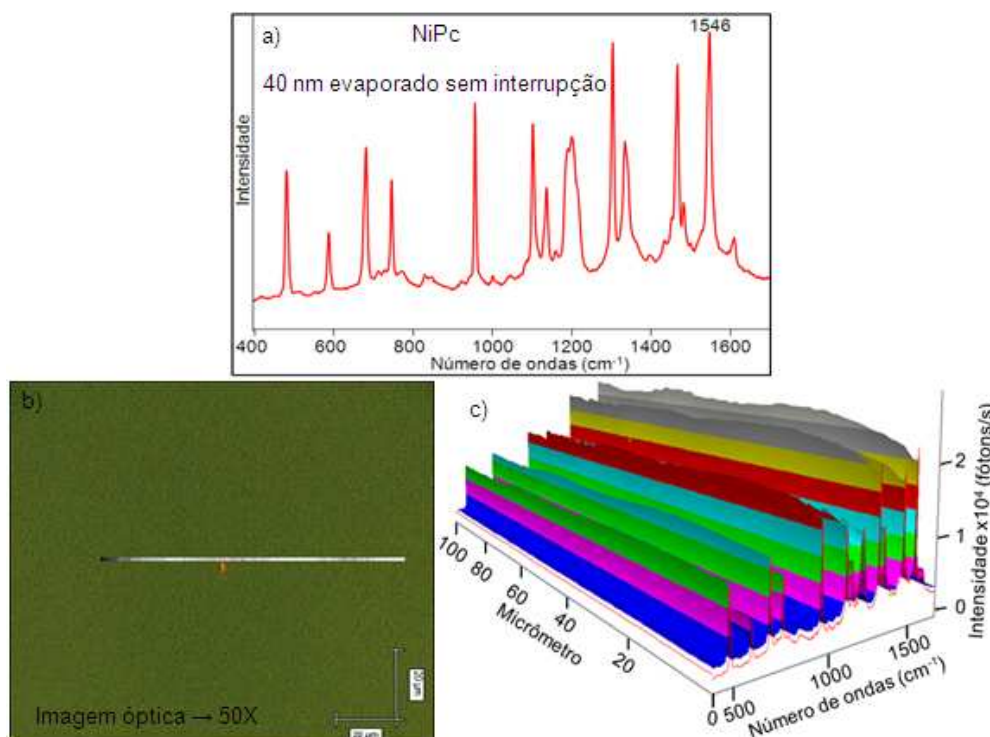


Figura 26 – a) espectros Raman ressonante (633 nm), filme de 40 nm de NiPc evaporado sobre quartzo sem interrupção; b) imagem óptica com a distribuição 2D da intensidade da banda 1546 cm^{-1} ao longo da linha destacada; c) distribuição em 3D ao longo da linha de 100 μm em destaque.

Pode-se observar tanto pela imagem óptica quanto pelo mapeamento Raman (imagem química) que o filme de NiPc é bastante homogêneo, morfológica e quimicamente, conforme Figuras 26 (b) e 26 (c) respectivamente, em escala micrométrica. A diferença de intensidade entre os pontos brancos e pretos no filme de NiPc evaporado sem interrupção mostrados na linha da Figura 26 (b) é de 15,0%, ligeiramente maior que os 12% encontrado para o filme de ZnPc também evaporado sem interrupção. Porém, os 15% de diferença para a NiPc deve-se a menor intensidade do sinal nos primeiros 20 μm do mapeamento conforme Figura 26 (c) enquanto os 12% no caso da ZnPc deve-se a uma variação na intensidade do sinal ao longo de todo o mapeamento visto na Figura 24 (c). Esta variação observada para a ZnPc em escala micrométrica é consistente com a maior rugosidade em

escala nanométrica encontrada para este filme, 13 nm, contra os 7 nm encontrado para o filme de NiPc crescido sem interrupção.

CAPÍTULO V

Cristalinidade, organização molecular e caracterização elétrica

5.1 - Introdução

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos sobre cristalinidade, organização molecular e medidas elétricas para a ZnPc e NiPc através das técnicas experimentais de difração de raios-X, espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) e medidas elétricas de tensão vs corrente no modo contínuo. Os resultados também são comparados com a literatura existente.

5.2 – Cristalinidade (raios-X, FTIR e Raman)

Geralmente, em filmes finos, as moléculas de ftalocianina estão empilhadas formando colunas com o anel inclinado em relação ao eixo vertical da coluna, Figura 27. Os empacotamentos moleculares destas ftalocianinas no estado sólido mostram um grande polimorfismo e, em geral, as formas polimórficas mais comuns das MPC's são as metaestáveis α e estáveis β , mostradas na Figura 27. As principais diferenças entre as formas polimórficas estão no ângulo de inclinação da molécula em relação ao eixo vertical da coluna de empilhamento. As duas formas exibem distâncias interplanares de 3,4 Å, consistentes com a ligação de Van Der Waals, mas diferem na inclinação do ângulo sendo 26,5° na forma α e 45,8° na forma β . Além disso, os seus parâmetros de rede são diferentes, sendo $a = 23,9$ Å e $b = 3,8$ Å na forma α e $a = 19,4$ Å e $b = 4,79$ Å na forma β , assim como a distância metal-metal [99]. A estrutura cristalina para a forma β das ftalocianinas é

monoclínica com duas moléculas por célula unitária [100]. Para a forma α existem diferentes propostas sobre a sua estrutura cristalina: Robinson e Klein [101] sugerem uma estrutura tetragonal; Assour [102] propôs a ortorrômbica enquanto que Ashida [103] sugere a monoclínica, a qual é a mais aceita.

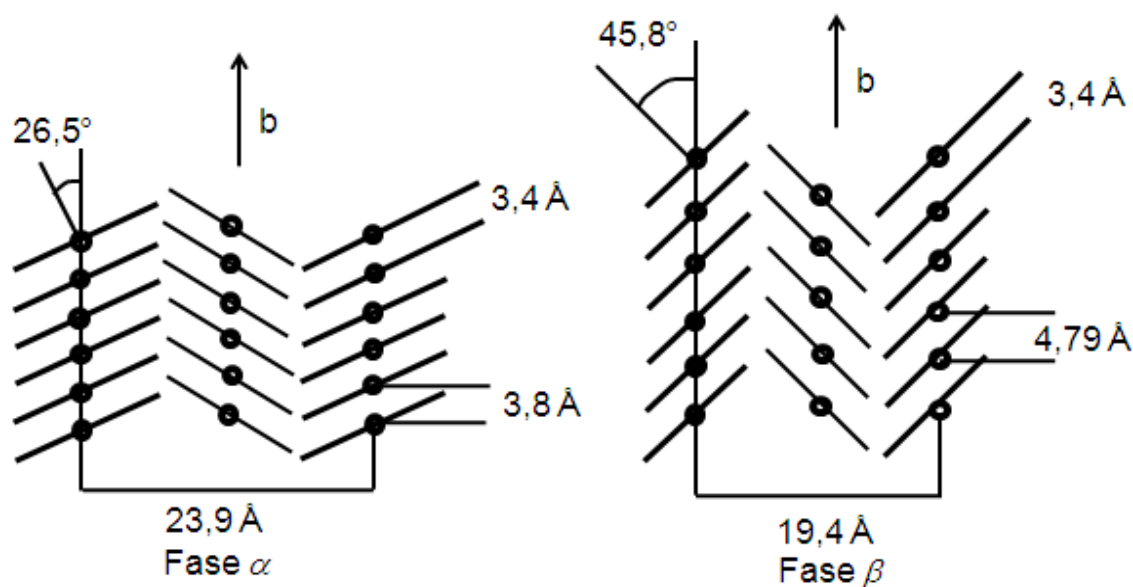


Figura 27 – Estrutura cristalina das MPC's nas formas α e β .

5.2.1 – ZnPc

5.2.1.1 - Difração de raios-X

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios-X do pó de ZnPc e do filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm. Foram feitas também medidas de raios-X de dois filmes de 40 nm evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm, porém, provavelmente devido a pouca espessura, não se conseguiu obter os difratogramas. Portanto, o filme de 400 nm foi utilizado com o objetivo de junto com os filmes de 40 nm, auxiliados pelas técnicas de FTIR e Raman, se chegar à forma cristalina dos filmes de 40 nm.

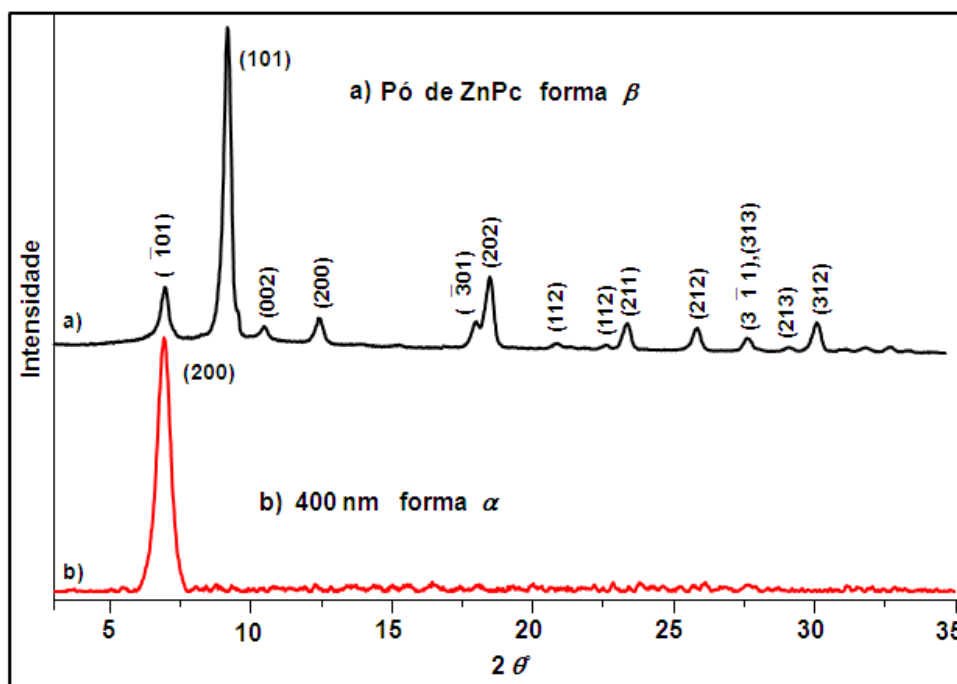


Figura 28 – Difração de raios-X para a ZnPc: a) pó; b) filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm.

Os difratogramas do pó da ZnPc foram identificados como fases β em comparação com o trabalho de EL-Nahass [104]. No filme de 400 nm há somente um pico em torno de $2\theta = 6,94^\circ$ correspondendo ao plano (200), o qual sugere a forma α considerando os trabalhos de Udeya e colaboradores [103,105] e Debe e colaboradores [106]. Estes autores mostraram que a estrutura de filmes de ZnPc evaporados a vácuo é monoclinica e que o espaçamento de 1,3 nm dos planos (200) correspondem a ZnPc na fase α .

5.2.1.2 – Espectroscopia de absorção FTIR

A técnica de FTIR também pode ser usada para identificar formas polimórficas [107]. As principais características do espectro que distinguem as diferentes formas cristalinas das MPc's se encontram na região de 700 a 800 cm^{-1} [107,108]. A Figura 29 apresenta os espectros de FTIR da ZnPc para o pó disperso

em pastilha de KBr e para filmes PVD com 40 e 400 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre ZnSe.

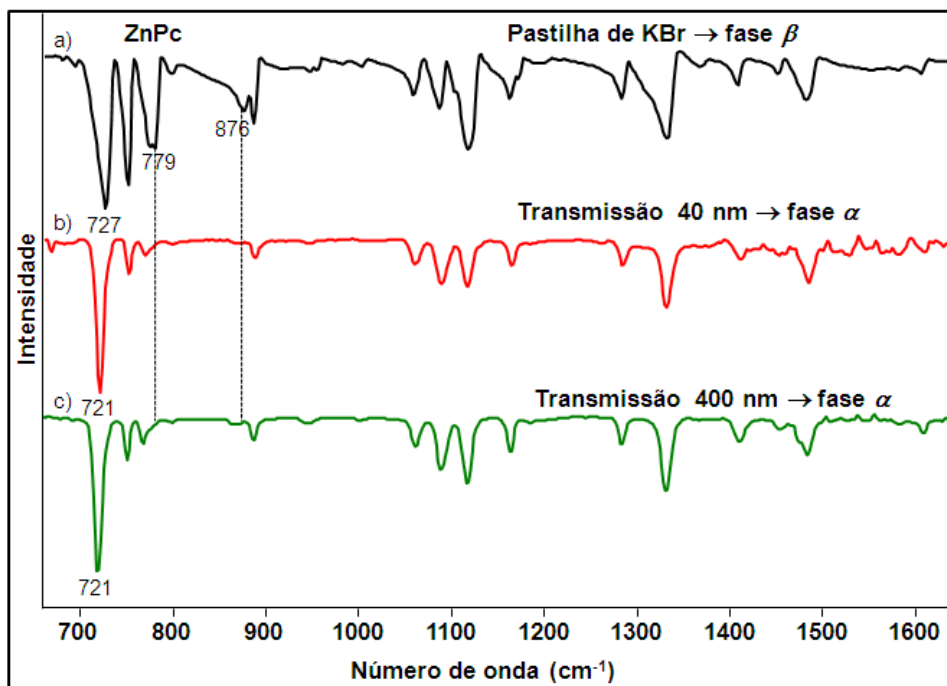


Figura 29 – Espectros de FTIR para a ZnPc: a) pó em pastilha de KBr; b) filme PVD de 40 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre ZnSe; c) filme PVD de 400 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre ZnSe.

O pico intenso em 727 cm^{-1} para o pó, corresponde à deformação angular C-H fora do plano e a posição deste pico indica que o pó de ZnPc se encontra na fase β [104,109]. Os picos em 779 cm^{-1} e em 876 cm^{-1} (deformação angular C-H fora do plano) também indicam que o pó de ZnPc se encontra na fase β [72], em acordo com as medidas de raios-X. O pico em 721 cm^{-1} nos filmes PVD de 40 e 400 nm corresponde à deformação angular C-H fora do plano e sua posição indica a ZnPc na fase α [72,110], confirmando o que foi sugerido pelas medidas de raios-X para o filme PVD de 400 nm.

5.2.1.3 – Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espalhamento Raman também foi utilizada para confirmar a existência de formas polimórficas nas MPC's detectadas pelas técnicas de raios-X e FTIR. Na Figura 30 pode-se observar algumas diferenças existentes entre os espectros de espalhamento Raman do pó da ZnPc (fase β pelo raios-X e FTIR) e dos filmes PVD de 40 e 400 nm (fase α pelo raios-X e FTIR). Por outro lado, a semelhança entre os espectros dos dois filmes de 40 e 400 nm é indicação de que eles se encontram na mesma fase e as diferenças existentes entre os filmes e o pó são um forte indício de que o pó e os filmes se encontram em fases diferentes. Porém, nada foi encontrado na literatura que identifique as fases das MPC's com o auxílio dos espectros Raman.

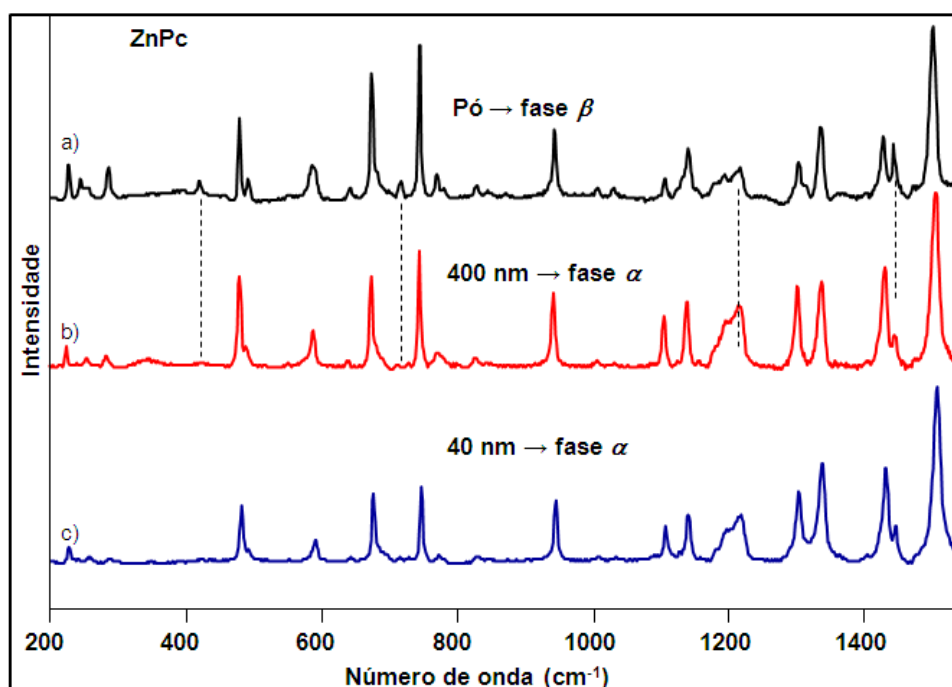


Figura 30 – Espectros de espalhamento Raman ressonante realizados com o laser 633 nm para a ZnPc: a) pó; b) filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 10 nm; c) filme PVD de 40 nm de espessura evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm.

5.2.2 - NiPc

5.2.2.1 – Difração de raios-X

A Figura 31 mostra os difratogramas de raios-X do pó de NiPc e do filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 40 nm. Também foram realizadas medidas de raios-X de dois filmes de 40 nm evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm, porém, assim como ocorreu com a ZnPc, não se conseguiu obter difratogramas. Portanto, o filme de 400 nm foi utilizado com o objetivo de determinar a forma cristalina dos filmes de 40 nm.

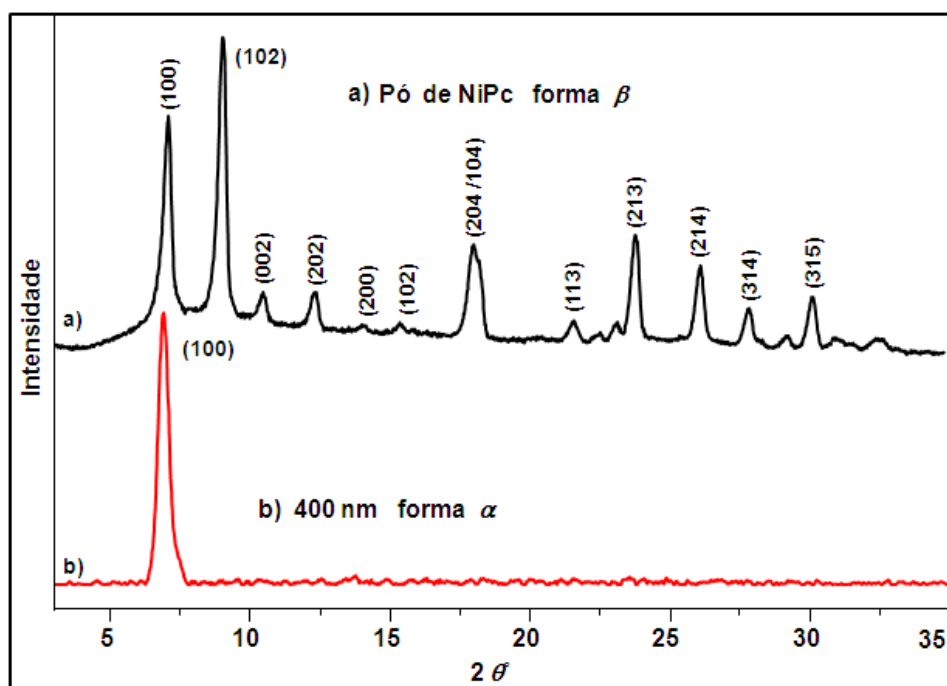


Figura 31 – Difração de raios-X para a NiPc: a) pó; b) filme PVD de 400 nm evaporado sobre vidro em camadas de 40 nm.

Os difratogramas do pó da NiPc foram identificados como fase β em comparação com os trabalhos de EL-Nahass [111] e Collins [112]. No filme de 400 nm há somente um pico em torno de $2\theta = 6,84^\circ$ correspondendo ao plano (100), o

qual sugere uma forma cristalina que provavelmente seja a forma α , considerando o trabalho de EL-Nahass [111].

5.2.2.2 – Espectroscopia de absorção FTIR

A técnica de FTIR foi usada para confirmar a existência de formas polimórficas identificadas pela técnica de difração de raios-X na NiPc [107]. A Figura 32 apresenta os espectros de FTIR da NiPc para o pó disperso em pastilha de KBr e para os filmes PVD com 40 nm evaporado sem interrupção e 400 nm evaporados em camadas de 40 nm sobre ZnSe.

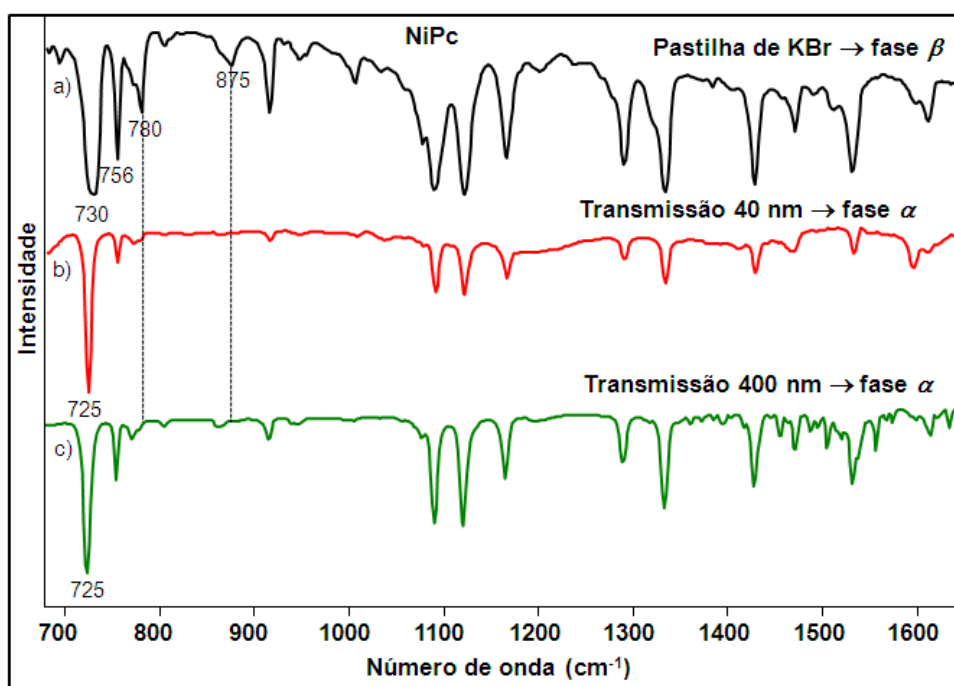


Figura 32 – Espectros de FTIR para a NiPc: a) pó em pastilha de KBr; b) filme PVD de 40 nm evaporado sem interrupção sobre ZnSe; c) filme PVD de 400 nm evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe.

O forte pico em 730 cm^{-1} para o pó disperso em pastilha de KBr corresponde à deformação C-H fora do plano e sua posição indica a fase β [111,113]. Os picos em 780 cm^{-1} e em 875 cm^{-1} (deformação angular C-H fora do

plano) também indicam que o pó de NiPc se encontra na fase β [72], em acordo com as medidas de raios-X. Porém, o pico em 725 cm^{-1} , deformação C-H fora do plano, nos filmes PVD de 40 e 400 nm indica a NiPc na fase α [107,111], confirmando o que fora sugerido por raios-X para o filme PVD de 400 nm.

5.2.2.3 – Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espalhamento Raman também foi utilizada para confirmar as formas polimórficas na NiPc detectadas pelas técnicas de raios-X e FTIR. Na Figura 33 pode-se observar a semelhança existente entre os espectros de espalhamento Raman dos filmes PVD de 40 e 400 nm (fase α pelo raios-X e FTIR), os quais são diferentes dos espectros do pó (fase β pelo raios-X e FTIR). A semelhança entre os dois filmes PVD de 40 e 400 nm é indicação de que os dois se encontram na mesma fase, confirmando o que foi visto nos raios-X e FTIR.

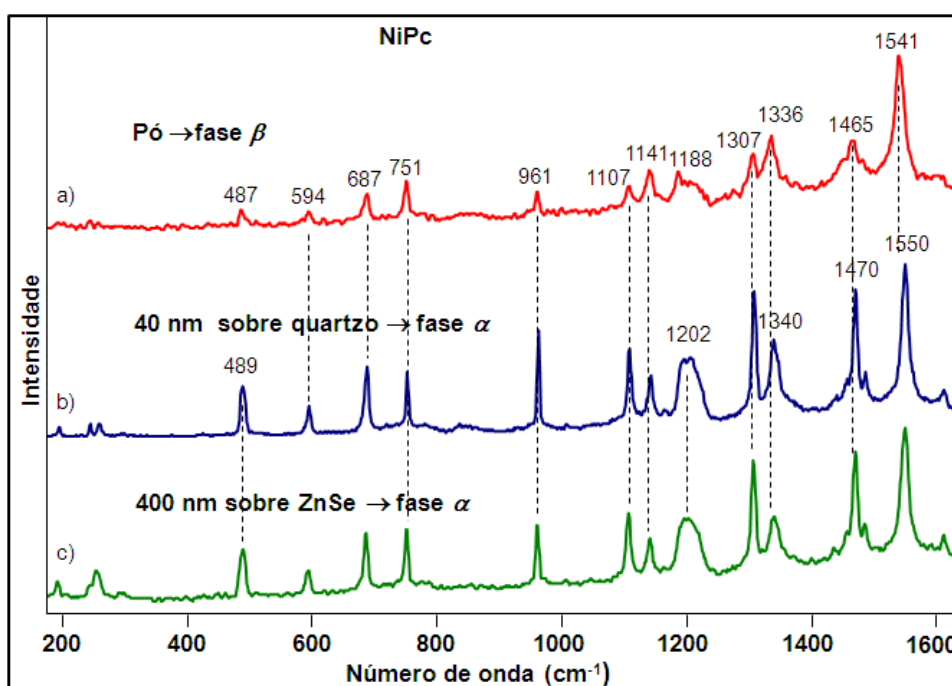


Figura 33 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a NiPc: a) pó; b) filme PVD de 40 nm de espessura evaporado sem interrupção sobre quartzo; c) filme PVD de 400 nm de espessura evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe.

5.3 – Organização molecular nos filmes (FTIR)

5.3.1 - ZnPc

A organização das moléculas nos filmes de ZnPc e NiPc foram determinadas via espectros de FTIR nos modos de transmissão e reflexão-absorção. A Tabela 4 mostra as atribuições das bandas de absorção no infravermelho e a Figura 34 apresenta os espectros de FTIR da ZnPc em pastilha de KBr e da H₂Pc (livre de metal) e da ZnPc em filmes com 40 nm de espessura evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm, respectivamente, sobre ZnSe para medidas no modo transmissão e sobre vidro metalizado com Ag (espelho) para medidas no modo reflexão-absorção.

Tabela 4 – Atribuição das principais bandas de FTIR para a ZnPc em pastilha de KBr e H₂Pc e ZnPc em filmes PVD de 40 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre ZnSe.

H ₂ Pc Sobre ZnSe (cm ⁻¹)	ZnPc Pastilhas de KBr (cm ⁻¹)	ZnPc Sobre ZnSe (cm ⁻¹)	Atribuições por tentativa
713	-	-	Deformação angular C-H fora do plano [114,115]
735	727	721	Deformação angular C-H fora do plano [2,18,109, 116,117,118]
-	752	752	Anel Pc [2,18,117,119,120]; Deformação angular C-H no plano [109] Deformação angular C-H fora do plano [72,114]
-	779	-	Deformação angular C-H fora do plano [72,109] Estiramento C-N [114, 115]; Respiração benzeno [2,117]
873	876	-	Deformação angular C-H fora do plano [2,114]
-	887	888	Deformação M-Pc [2,118]; Deformação e vibração asa [109]
1006	-	-	Deformação NH [114,115]
-	1059	1062	Deformação angular C-H no plano [2,117]; C-N estiramento pirrol [114] Deformação isoindol e estiramento asa [119]
1094	1087	1091	Deformação angular C-H no plano [2, 114,115,120]; Estiramento pirrol no plano [121]
1119	1117	1119	Deformação angular C-H no plano [2,109,114,115,118,122]
1158	1164	1165	Deformação angular C-H no plano [2,13,109] C-N deformação no plano [114,115]
1277	1285	1286	Deformação angular C-H no plano [2,13]; C-C no plano [109] C-N estiramento isoindol [114,115]
1320	-	-	N-H deformação [115]
1335	1332	1333	Estiramento pirrol [2,114, 115,117,123,124]
-	1409	1417	Estiramento isoindol [2,119] ; C-C no plano [109]
1434	-	-	C-C isoindol [114,115]; Estiramento isoindol [117,125]
1456	1453	1456	Estiramento isoindol [2,125]; Deformação angular C-H no plano [114,115]
-	1482	1487	Estiramento isoindol [2,120]; Estiramento benzeno C-C [117]
1505	-	1506	C=N estiramento [115]; Estiramento isoindol [18] Estiramento pirrol. [126]
1520	-	-	Estiramento asa [117,119,127]; Estiramento isoindol [120]
1539	-	-	Estiramento benzeno [119,127]
1558	-	1558	Estiramento benzeno [119,127]

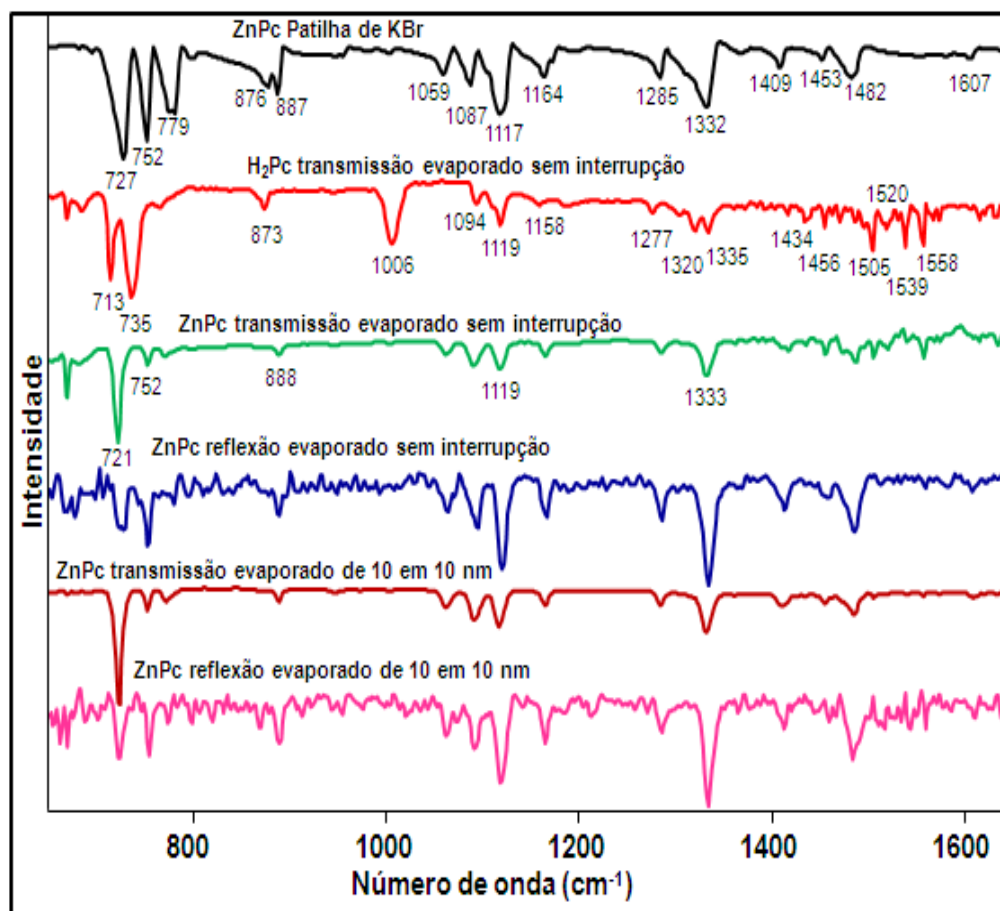


Figura 34 - Espectros de FTIR para a ZnPc em pastilha de KBr e em modos de transmissão e reflexão-absorção para filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm e para a H₂Pc em filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção.

O espectro da ZnPc é caracterizado pelos modos vibracionais presentes no macrociclo. De acordo com a maioria dos relatos da literatura, na pastilha de KBr podem-se observar as bandas atribuídas aos modos vibracionais C–H em 727, 876, 1087, 1117, 1164 e 1285 cm^{-1} . As bandas em 727 e 876 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação angular fora do plano que contém os anéis benzeno e as bandas em 1087, 1117, 1164 e 1285 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação angular no plano. As bandas referentes aos modos vibracionais C–C e C–N presentes no anel Pc podem ser observadas na região de 1300 a 1600 cm^{-1} . As bandas em 1409, 1453 e 1482 são atribuídas ao estiramento do grupo isoindol. A banda em 1332 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo pirrol, a banda em 752 cm^{-1}

é atribuída à deformação do anel ftalocianina. As MPC's apresentam uma banda na região de 800 a 950 cm^{-1} (ausente no espectro da ftalocianina livre de metal, H_2Pc). Esta banda encontra-se em 887 cm^{-1} no espectro da ZnPc da Figura 34.

Todas as bandas observadas nos espectros da ZnPc na pastilha de KBr também foram observadas nos modos de transmissão e reflexão-absorção nos filmes PVD de 40 nm. Comparando os espectros dos filmes PVD de 40 nm no modo transmissão e reflexão-absorção observa-se que há uma significativa inversão na intensidade relativa das bandas em 721 e 1119 cm^{-1} . Isto revela, baseado nas regras de seleção de superfície (item 2.5), que a ZnPc possui uma anisotropia em relação ao ordenamento molecular nos filmes. A principal diferença entre os espectros está na intensidade relativa das bandas em 721, 752, 1119 e 1333 cm^{-1} . As bandas em 721 e 1119 cm^{-1} são referentes à deformação angular da ligação C-H fora do plano e no plano do macrociclo, respectivamente, enquanto as bandas em 752 e 1333 cm^{-1} são referentes à deformação do anel macrociclo e estiramento do grupo pirrol no plano do macrociclo, respectivamente.

No modo transmissão, o campo elétrico da radiação incidente é paralelo à superfície do substrato, enquanto no modo reflexão, considerando o metal utilizado (Ag) e o ângulo de incidência ($\sim 80^\circ$), o campo elétrico é polarizado preferencialmente perpendicular à superfície do substrato. Portanto, se as moléculas de ZnPc se organizarem numa posição paralela ao plano do substrato, o campo no modo transmissão que é paralelo ao plano do substrato irá atuar na mesma direção da deformação C-H no plano, e o campo no modo reflexão-absorção que é perpendicular ao plano do substrato atuará numa direção perpendicular a deformação C-H no plano. Logo, para a ZnPc paralela ao plano do substrato, a intensidade de absorção será máxima na transmissão e praticamente nula na

reflexão-absorção, mas com C-H fora do plano, a intensidade será máxima na reflexão e praticamente nula na transmissão. Isto sugere que nos filmes, as moléculas encontram-se com o anel macrociclo inclinado formando um ângulo próximo de 90° em relação à superfície do substrato, pois a banda C-H (721 cm^{-1}) domina o espectro obtido por transmissão, porém ainda está presente no espectro de reflexão-absorção, indicando que o modo de vibração do C-H não está totalmente perpendicular ao plano do substrato. Isto é confirmado pelas bandas 1119 e 1333 cm^{-1} no espectro de reflexão-absorção. A banda 1119 cm^{-1} , deformação angular da ligação C-H no plano do macrociclo, e a banda 1333 cm^{-1} , estiramento do grupo pirrol, dominam o espectro de reflexão-absorção, mas também estão presentes no espectro de transmissão.

5.3.2 - NiPc

Adotando a mesma metodologia utilizada para a ZnPc, a Tabela 5 mostra as atribuições e a Figura 35 apresenta os espectros de FTIR da NiPc em pastilha de KBr e da H₂Pc e da NiPc em filmes com 40 nm de espessura evaporados simultaneamente sobre ZnSe para medidas no modo transmissão e sobre vidro metalizado com Ag (espelho) para medidas no modo reflexão-absorção.

Tabela 5 – Atribuição das principais bandas de FTIR para a NiPc em pastilha de KBr e em filmes PVD de 40 nm evaporado sobre ZnSe sem interrupção e para a H₂Pc em filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção sobre ZnSe.

H ₂ Pc Sobre ZnSe (cm ⁻¹)	NiPc Pastilhas de KBr (cm ⁻¹)	NiPc Sobre ZnSe (cm ⁻¹)	Atribuições por tentativas
713	-	-	Deformação angular C-H fora do plano [114,115]
735	730	725	Deformação angular C-H fora do plano [2,18,109, 116,117,118]
-	756	756	Anel Pc [2,18,117,119,120]; Deformação angular C-H no plano [109]; Deformação angular C-H fora do plano) [72,114]
-	780	-	Deformação angular C-H fora do plano [72,109] Estiramento C-N [114,115]; Respiração benzeno [2,117]
873	875	-	Deformação angular C-H fora do plano [2,114,115]
-	916	916	Deformação M-Pc [72,115]; deformação angular C-H fora do plano [114]
1006	1006	-	Deformação NH [114,115]
1094	1090	1092	Deformação angular C-H no plano [2,114,115,120]; Estiramento pirrol no plano [121]
1119	1122	1122	Deformação angular C-H no plano [2,109,114,115,118,122]
1158	1166	1167	Deformação angular C-H no plano [2,13,109] C-N deformação no plano [114,115]
1287	1290	1292	Deformação angular C-H no plano [2,13]; C-C no plano [109] C-N estiramento isoindol [114,115]
1320	-	-	N-H deformação [115]
1335	1335	1335	Estiramento pirrol [2,114,115,117,123,124]
1434	1429	1429	C-C isoindol [114,115]; Estiramento isoindol [117,125]
1456	-	-	Estiramento isoindol [2,125]; Deformação angular C-H no plano [114,115]
1471	1471	1468	Estiramento isoindol [2,120,127]; Deformação angular C-H no plano [115]
1505		-	C=N estiramento [115]; Estiramento isoindol [18] Estiramento pirrol [126]
1520		-	Estiramento asa [117,119,127]; Estiramento isoindol [120]
-	1533	1533	C-N estiramento pirrol [122]
1539	-	-	Estiramento benzeno [119,127]
1558	-	-	Estiramento benzene [119,127]
-	-	1595	Estiramento benzene [119,124,125,126,127]
-	1612	-	Estiramento isoindol [18]; Estiramento benzeno [120]; C-C vibração de estiramento [114]

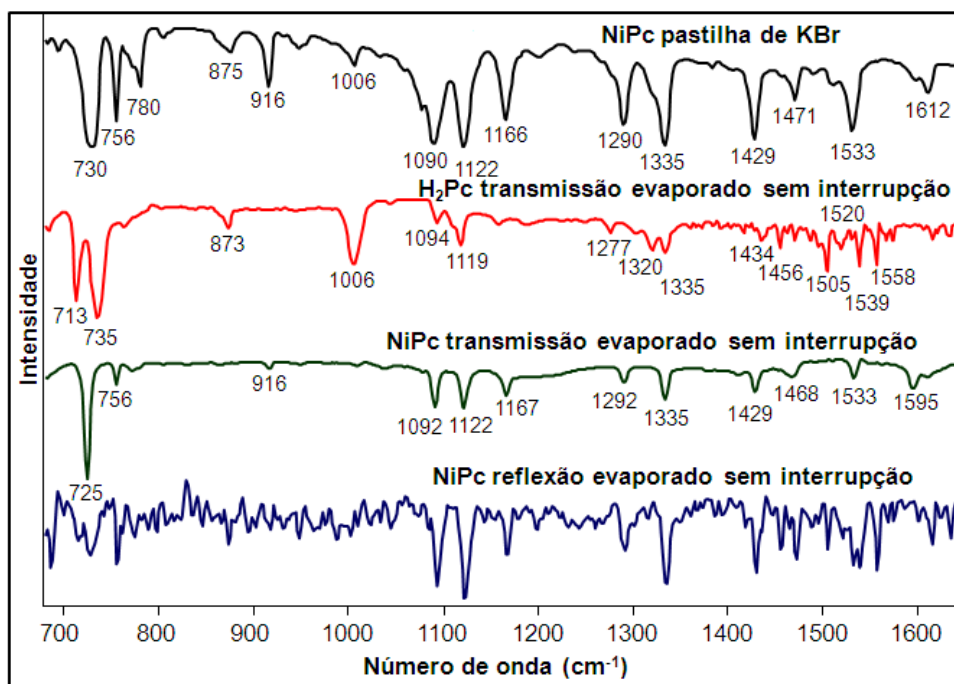


Figura 35 – Espectros de FTIR para a NiPc em pastilha de KBr e em filmes PVD de 40 nm nos modos de transmissão e reflexão-absorção evaporados sem interrupção e para a H₂Pc em filme PVD de 40 nm no modo de transmissão evaporado sem interrupção.

Assim como para a ZnPc, o espectro da NiPc também se caracteriza pelos modos vibracionais no macrociclo. Nestes espectros, de acordo com a maioria dos relatos da literatura podem-se observar os modos vibracionais C-H: a banda em 725 cm^{-1} atribuída à deformação angular fora do plano e as bandas 1092 , 1122 , 1167 e 1292 cm^{-1} atribuída à deformação angular C-H no plano. Na região de 1300 a 1600 cm^{-1} observam-se as bandas relativas aos modos vibracionais das ligações C-C e C-N no anel Pc. Esta é a região em que aparecem as diferenças mais marcantes entre os espectros das MPc's, pois a mudança do centro metálico provoca diferenças entre a ligação metal-macrociclo. A banda em 1335 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo pirrol, as bandas em 1429 e 1470 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo isoindol e a banda em 756 cm^{-1} é atribuída à deformação do anel Pc. A banda em 916 cm^{-1} é consistente com as bandas de ligação do metal (M-N), observadas na região de 800 a 950 cm^{-1} nos espectros

vibracionais das MPc's indicando a estabilidade da MPc devido a forte união entre o íon metálico e os quatro átomos de nitrogênio circunvizinhos nos anéis pirrólicos.

Comparando os espectros dos filmes PVD de 40 nm no modo transmissão e reflexão-absorção pode-se observar uma significativa inversão nas intensidades relativas dos modos de deformação C-H fora do plano e no plano do macrociclo. Isto revela, baseado nas regras de seleção de superfície (item 2.5), que a NiPc também possui uma anisotropia em relação ao ordenamento molecular nos filmes. A diferença mais notável entre os espectros está na intensidade relativa das bandas em 725, 756, 1122 e 1335 cm^{-1} . Observando que a banda em 725 cm^{-1} , deformação angular C-H fora do plano, domina completamente o espectro obtido por transmissão e que a banda 1122 cm^{-1} , deformação angular C-H no plano, domina o espectro de reflexão-absorção, pode-se afirmar que as moléculas nos filmes apresentam um ordenamento com o anel macrociclo inclinado em relação à superfície do substrato com um ângulo também próximo a 90°, a exemplo do que fora encontrado para os filmes evaporados de ZnPc. Este fato pode ser confirmado pelas bandas em 756 e 1335 cm^{-1} no espectro de reflexão-absorção. A banda em 756 cm^{-1} , atribuída à deformação do anel macrociclo no plano e a banda 1335 cm^{-1} , estiramento do grupo pirrol, são fortes no espectro de reflexão-absorção.

A presença dos metais Zn e Ni, no macrociclo da molécula de ftalocianina, em substituição aos átomos de H, praticamente não alteraram a organização das moléculas nos filmes (aproximadamente 90° com a superfície do substrato). Porém, a ausência dos metais muda a organização reduzindo o ângulo de inclinação com a superfície do substrato, Figuras 34 e 35.

5.4 – Caracterização elétrica

Medidas de corrente (I) x tensão (V) no modo contínuo foram realizadas para os filmes PVD de ZnPc e NiPc, para se determinar a condutividade elétrica dos mesmos, verificar se apresentam propriedades fotoelétricas e se determinar o mecanismo de condução através desses materiais. Segundo Varghese e Menon [128], o processo de condução depende da natureza dos contatos metálicos.

5.4.1 - Medidas com eletrodos interdigitados

As Figuras 36 e 37 apresentam, respectivamente, as curvas I x V para os filmes de 100 nm de ZnPc (evaporado em camadas de 10 nm) e NiPc (evaporado em camadas de 20 nm) sobre eletrodo interdigitado de Au.

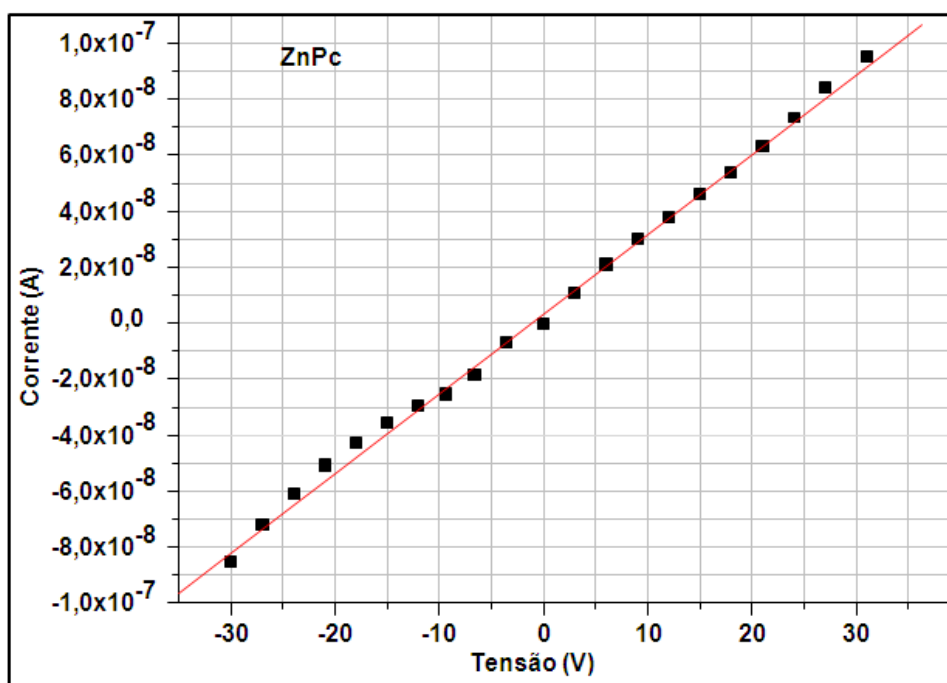


Figura 36 - Curva I x V de um filme PVD de 100 nm de ZnPc evaporado em camadas de 10 nm sobre eletrodo interdigitado de Au.

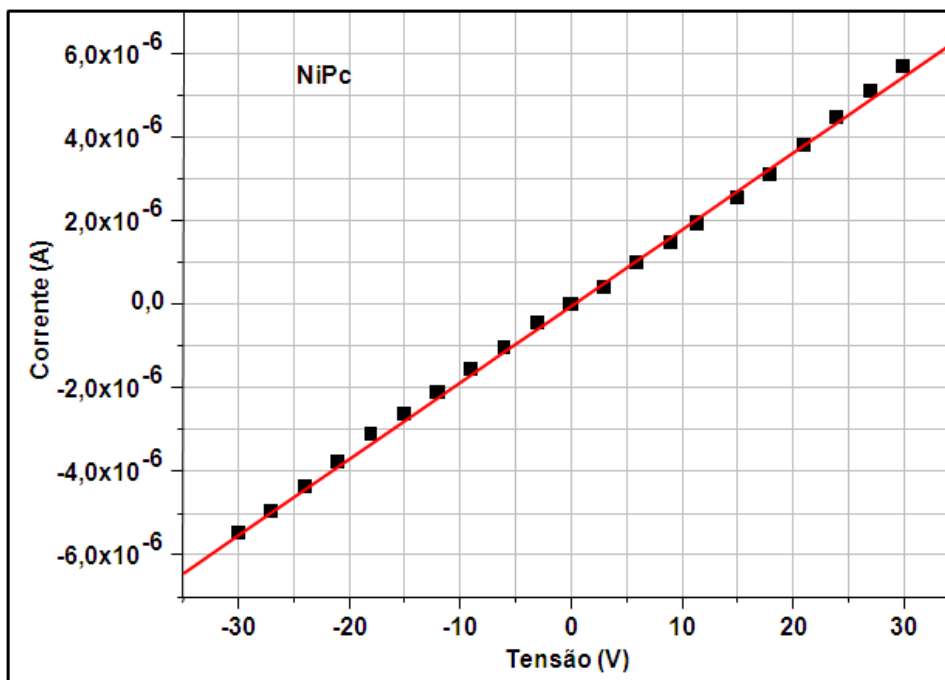


Figura 37 - Curva I x V de um filme PVD de 100 nm de NiPc evaporado em camadas de 20 nm sobre eletrodo interdigitado de Au.

Pode-se observar nas Figuras 36 e 37 que os filmes PVD de ZnPc e NiPc apresentam um comportamento ôhmico quando os contatos elétricos são de um mesmo tipo de metal (ouro), fato também observado por Rajesh e Menon [129] no estudo das propriedades elétricas e ópticas de filmes PVD de MnPc.

A resistência da amostra foi calculada a partir do ajuste linear dos valores de I x V, a partir da qual se calculou a condutividade elétrica, σ , como é descrito a seguir.

A resistência elétrica entre os eletrodos interdigitados foi obtida segundo o modelo de Olthuis e colaboradores [130] usando a relação dada na equação 12.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \rho = \frac{R}{K^R} \quad (12)$$

sendo R a resistência medida e K^R a constante do eletrodo interdigitado (constante de cela, em cm^{-1}) que depende da geometria do eletrodo. Ela é dada como:

$$K^R = \frac{2K(k)}{(N-1)LK(k')} \quad (13)$$

sendo K uma integral elíptica de 1ª grandeza, N o número de dígitos do eletrodo interdigitado e L é o comprimento dos dígitos.

$$K = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1-t^2)(1-kt^2)]^{1/2}} \quad (14)$$

com

$$k = \cos \frac{\pi W}{(2W + s)} ; N > 2 \quad (15)$$

S é o espaçamento entre os dígitos, W é a largura dos mesmos e $k' = \sqrt{1-k^2}$.

Os resultados obtidos para as condutividades para os filmes de ZnPc e NiPc foram respectivamente de $1,2 \times 10^{-10}$ e $72,0 \times 10^{-10}$ S/m, em acordo com o que foi descrito pela referência [59]. É interessante salientar que o comportamento de condução ôhmico ($I \times V$) linear, foi obtido utilizando-se os eletrodos preparados com o mesmo metal.

5.4.2 - Fotocondução

O caráter fotocondutor da ZnPc e NiPc foi investigado utilizando-se os mesmos filmes de 100 nm de ZnPc (evaporado em camadas de 10 nm) e NiPc (evaporado em camadas de 20 nm) sobre eletrodo interdigitado de Au. Segundo a referência [131] quanto mais um material é condutor menor o efeito de fotocondução. As Figuras 38 e 39 mostram, respectivamente, a variação da corrente em função do tempo ($I \times t$) para os filmes de ZnPc e NiPc submetidos a um potencial de 5 V, a medida que se iluminam os mesmos com uma lâmpada halogênia de intensidade 17 mW/cm^2 .

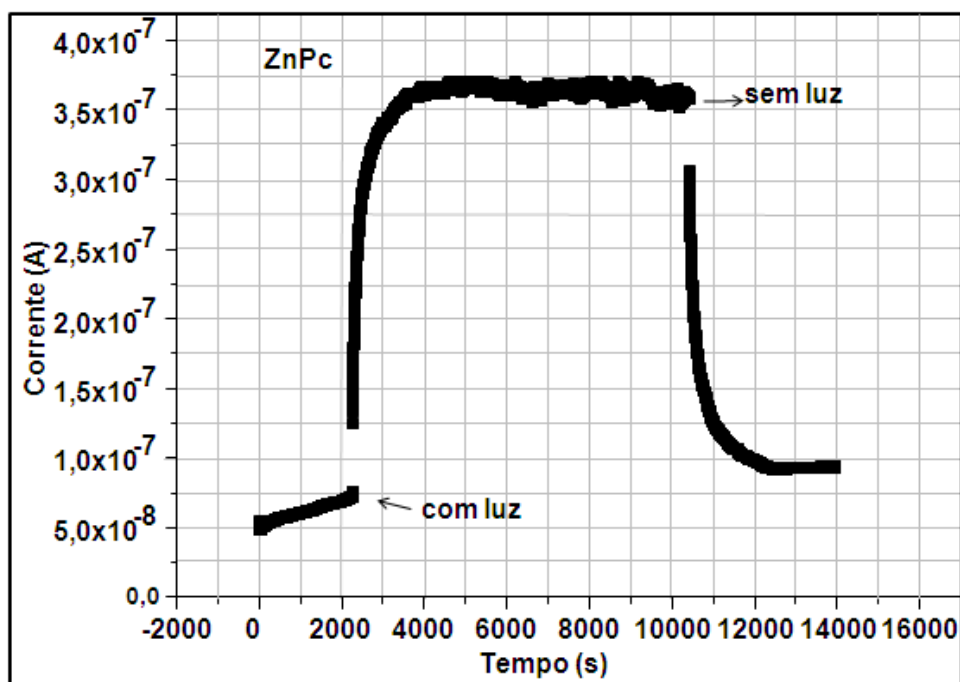


Figura 38 - $I \times t$ de um filme PVD de 100 nm de ZnPc evaporado em camadas de 10 nm, sobre eletrodo interdigitado de Au.

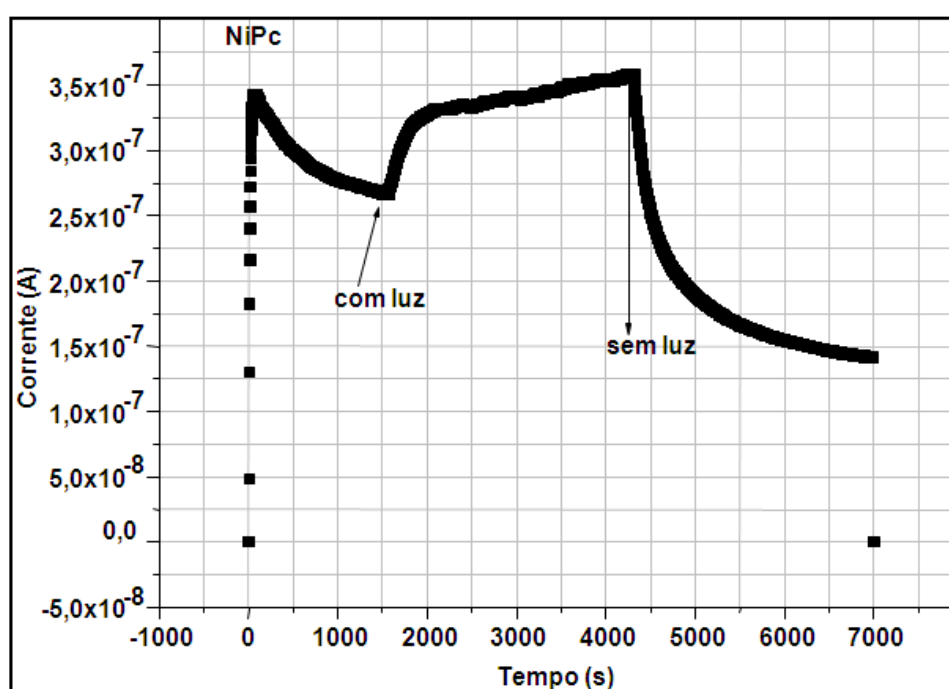


Figura 39 - $I \times t$ de um filme PVD de 100 nm de NiPc evaporado em camadas de 20 nm, sobre eletrodo interdigitado de Au.

Na Figura 38 (ZnPc) pode-se notar que sob uma tensão 5 V a corrente aumenta para $7,5 \times 10^{-8}$ A em 2.200 s. A partir da incidência de luz a corrente

aumenta para $3,62 \times 10^{-7}$ A em 1200 s e permanece praticamente constante. Quando se interrompe a iluminação a corrente sofre uma queda para $0,9 \times 10^{-7}$ A em 200 s permanecendo constante, com um valor maior que o inicial. Este comportamento sugere que os filmes de ZnPc possam ser aplicados como fotocélula devido ocorrência de um grande aumento da corrente no início da incidência de luz e a permanência em corrente constante sob luz incidente.

Na Figura 39 (NiPc), pode-se notar que sob uma tensão de 5 V a corrente tem um pico, aumentando para $3,47 \times 10^{-7}$ A em 53 s e uma diminuição para $2,60 \times 10^{-7}$ A em 1500s. Com a incidência de luz a corrente aumento para $3,54 \times 10^{-7}$ A em 2800 s. Interrompendo-se a iluminação a corrente sofre uma queda para $1,42 \times 10^{-7}$ A em 2700 s. Tais medidas revelam que os filmes PVD de ZnPc são mais fotocondutores que os de NiPc.

5.4.3 - Medidas de condução através de filmes (estrutura sanduíche)

As Figuras 40 e 41 mostram as curvas $\log I \times \log V$ obtidas para os filmes de 40 nm de ZnPc (evaporado em camadas de 10 nm) e NiPc (evaporado sem interrupção) sobre ITO com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al e ITO/NiPc/Al. O Al foi evaporado sobre os filmes de ZnPc e NiPc com uma área de $0,12 \text{ cm}^2$.

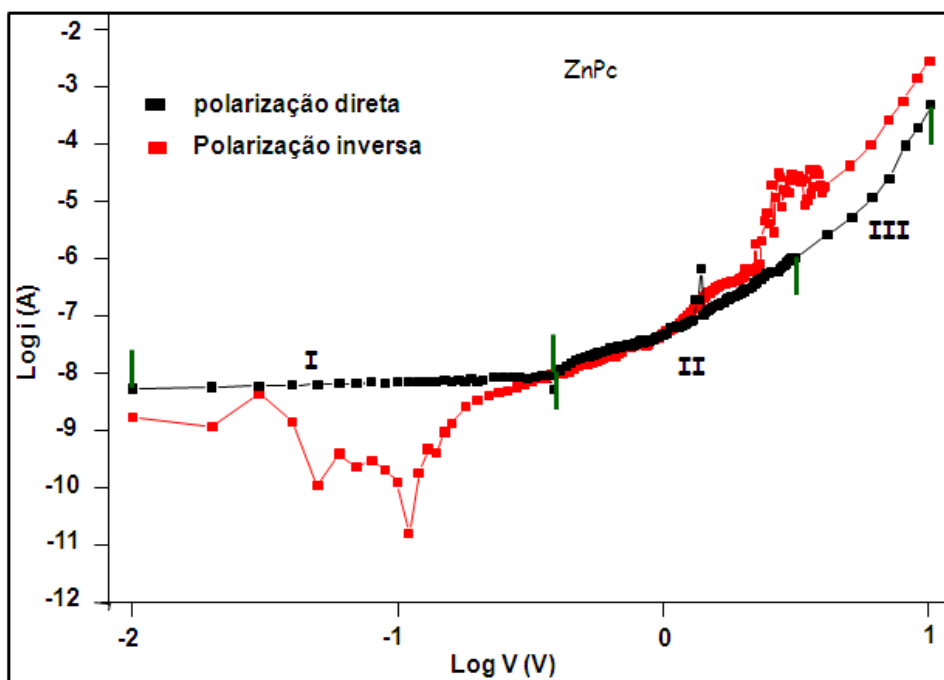


Figura 40 – $\text{Log } i$ x $\text{Log } V$ para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO em camadas de 10 nm, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al.

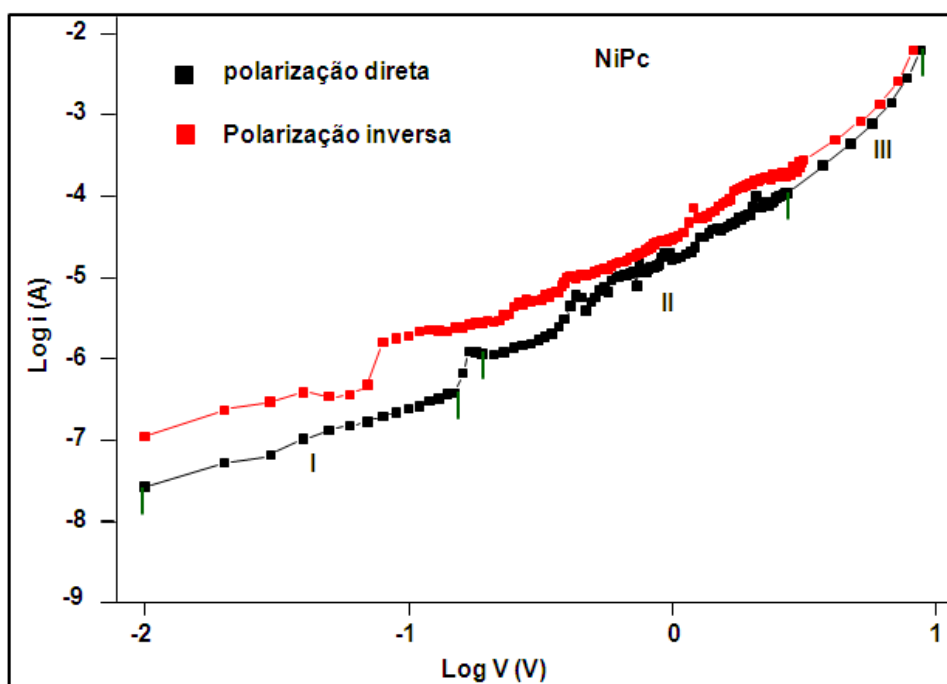


Figura 41 – $\text{Log } i$ x $\text{Log } V$ para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO sem interrupção, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/NiPc/Al.

De acordo com a literatura a ZnPc e a NiPc são semicondutores do tipo p [132]. Nas Figuras 40 e 41 pode-se notar que nos filmes de ITO/ZnPc/Al e de

ITO/NiPc/Al o mecanismo de condução está dividido em três regiões com três expoentes n , na forma $I \propto V^n$. O valor de n (declividade das curvas) está associado com a natureza das armadilhas existentes dentro da banda de energia proibida. Para a ZnPc entre 0 a 0,4 V o valor da corrente é desprezível. Entre 0,4 a 3,3 V, tem-se $n \cong 2,2$ e no intervalo de 3,3 a 10,0 V, tem-se $n \cong 5,7$. Tem-se a evidência que é uma condução de corrente limitada por carga espacial. A NiPc de 0 a 0,15 V a indicação é uma condução Ôhmica, pois $n \cong 1$. Entre 0,16 a 2,7 V, obtém-se $n \cong 1,8$ e entre 2,7 a 9,0 V obtém-se $n \cong 3,65$, ou seja, há também a evidência de que é uma condução de corrente limitada por carga espacial.

A outra possibilidade é que a condução seja determinada pelo efeito de Schottky nos eletrodos dos filmes ou por condução de Poole-Frenkel [133]. As Figuras 42 e 43 mostram as curvas $\log I \times \sqrt{V}$ obtidas para os filmes de 40 nm de ZnPc (evaporado em camadas de 10 nm) e NiPc (evaporado sem interrupção) sobre ITO com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al e ITO/NiPc/Al.

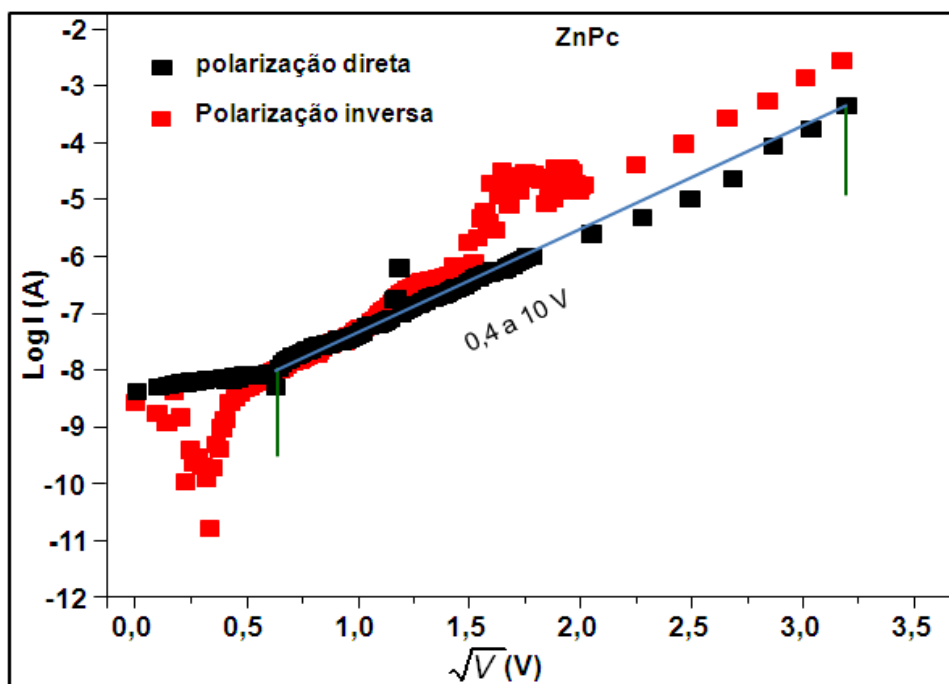


Figura 42 – $\text{Log } i \times \sqrt{V}$ para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO em camadas de 10 nm, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al.

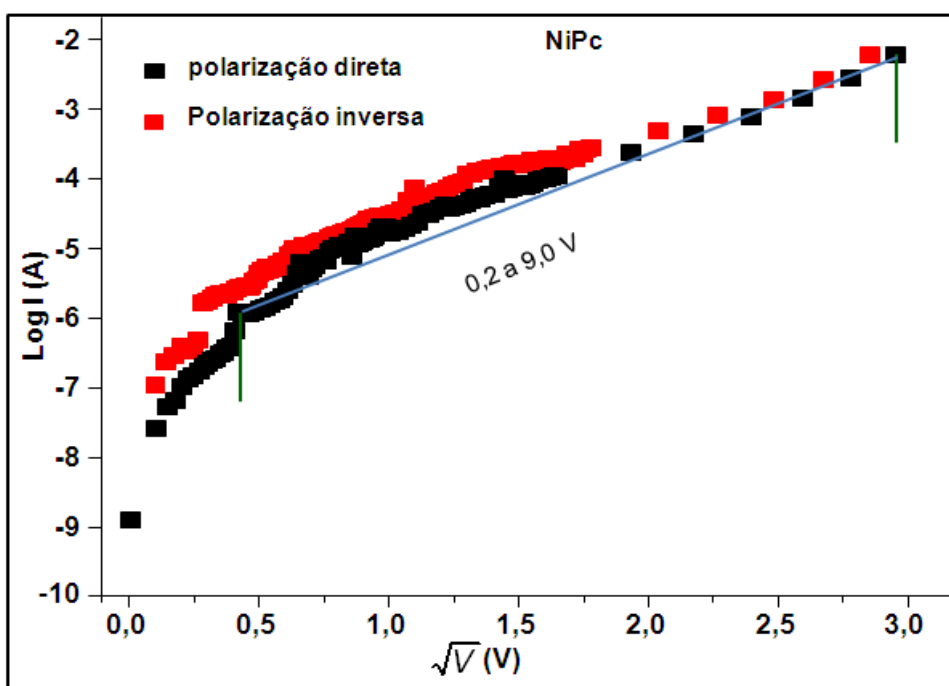


Figura 43 – $\text{Log } i \times \sqrt{V}$ para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO sem interrupção, com arquitetura do tipo sanduíche ITO/NiPc/Al.

Nas figuras 42 e 43 entre 0,4 a 10 V (ZnPc) e entre 0,2 a 9,0 V (NiPc) pode-se observar que $i \propto \sqrt{V}$ é praticamente linear. Isto é indicação de que entre estas tensões ocorrem o efeito Schottky, tanto na ZnPc como na NiPc.

Os resultados mostram que o mecanismo de condução, tanto para os filmes da ZnPc como para os da NiPc requerem uma análise mais aprofundada, pois as curvas $\text{Log } I \times \text{Log } V$ indicam a possibilidade de corrente limitada por carga espacial e curvas $\log I \times \sqrt{V}$ a possibilidade do efeito de Schottky nos eletrodos ou uma condução do tipo Poole-Frenkel.

Para concluir, as figuras 44 e 45 mostram as curvas de $I \times V$ obtidas para os filmes de 40 nm de ZnPc (em camadas de 10 nm) e NiPc (sem interrupção) evaporado sobre ITO com arquitetura do tipo sanduíche ITO/ZnPc/Al e ITO/NiPc/Al, apenas com o intuito de mostrar que nestas medidas, o efeito de retificação da corrente é praticamente inexistente apesar dos eletrodos serem de diferentes metais.

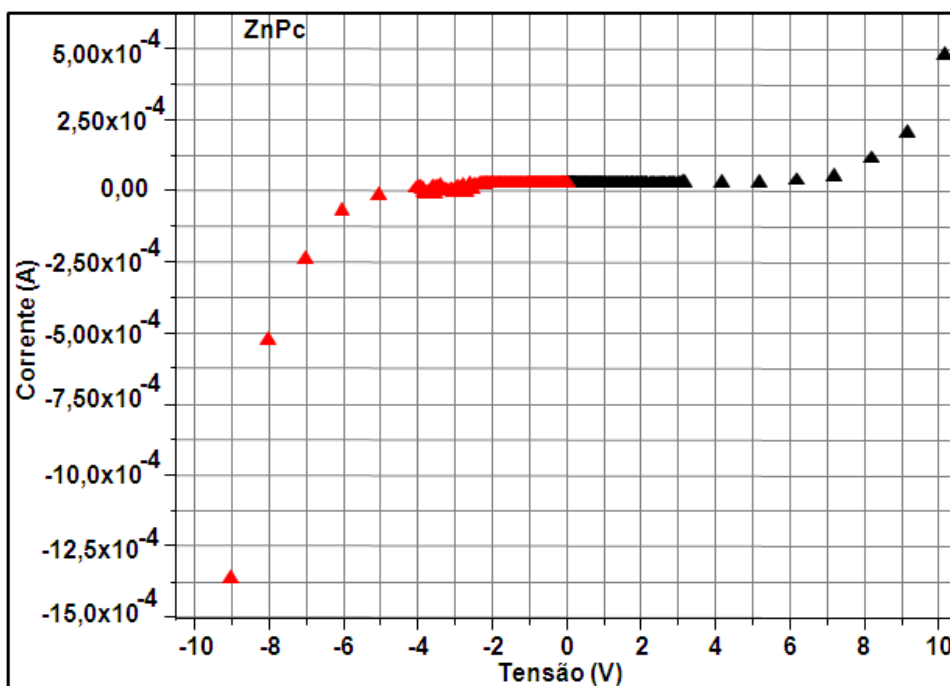


Figura 44 - Curva I x V para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO em camadas de 10 nm, com arquitetura do tipo sanduíche para a medida ITO/ZnPc/Al.

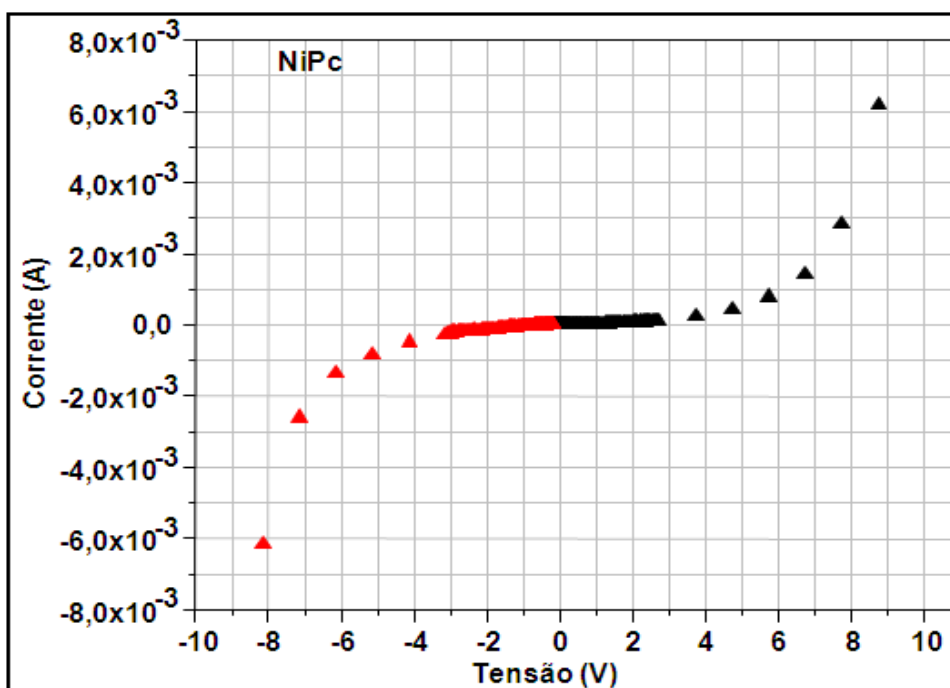


Figura 45 - Curva de I x V para o filme PVD de 40 nm evaporado sobre ITO sem interrupção, com arquitetura do tipo sanduíche para a medida ITO/NiPc/Al.

CAPÍTULO VI

Efeitos da temperatura e exposição a vapores de gasolina

6.1 - Introdução

Neste capítulo são descritos e discutidos os resultados experimentais obtidos para a ZnPc e NiPc, na forma de filmes PVD, sob tratamento térmico e expostos a vapores de gasolina, através das técnicas de UV-vis, FTIR, Raman e Fluorescência, com o objetivo de se vislumbrar possíveis aplicações tecnológicas, especialmente dispositivos eletrônicos e sensores de gás. Os resultados também são comparados com a literatura existente.

6.2 - Efeitos da temperatura até 200°C (FTIR, UV-vis e Raman)

O efeito que o aquecimento provoca nos filmes PVD de ZnPc e NiPc, antes e após o aquecimento até 200°C em estufa por 2 h, foi investigado via espectros de FTIR, de absorção UV-vis e de espalhamento Raman. O objetivo é determinar as conseqüências da temperatura sobre propriedades tais como a organização molecular e estrutura cristalina dos filmes e o equilíbrio entre monômeros e agregados moleculares.

6.2.1 – Organização molecular nos filmes

As Figuras 46 e 47 mostram os espectros de FTIR de dois filmes de 40 nm de ZnPc, evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm sobre vidro metalizado com Ag (espelho), antes e após serem aquecidos.

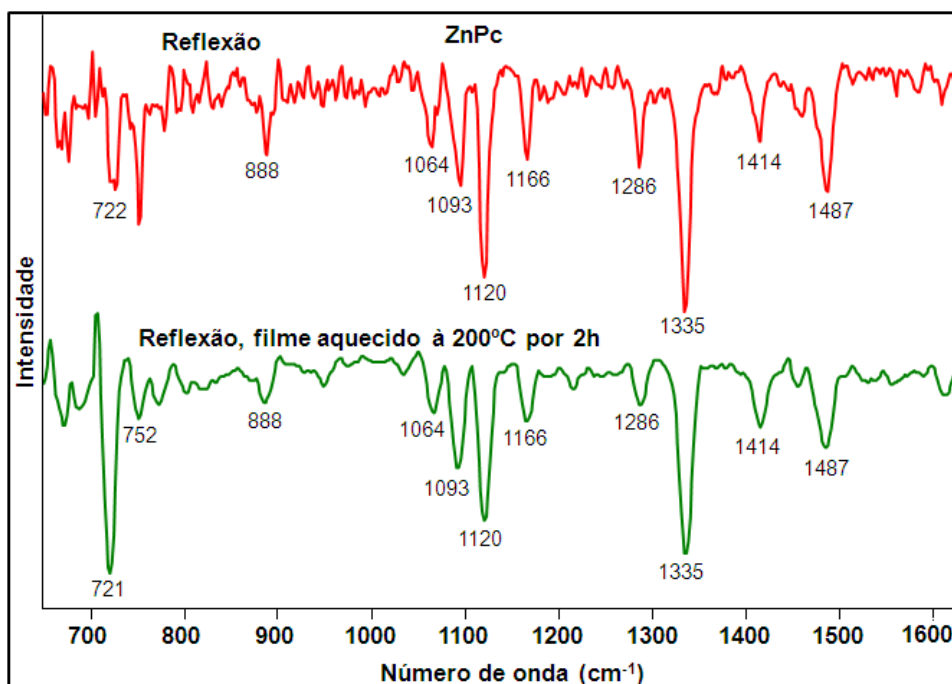


Figura 46 – Espectros de FTIR para a ZnPc, no modo reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sobre vidro metalizado com Ag (espelho) sem interrupção, antes e após o aquecimento.

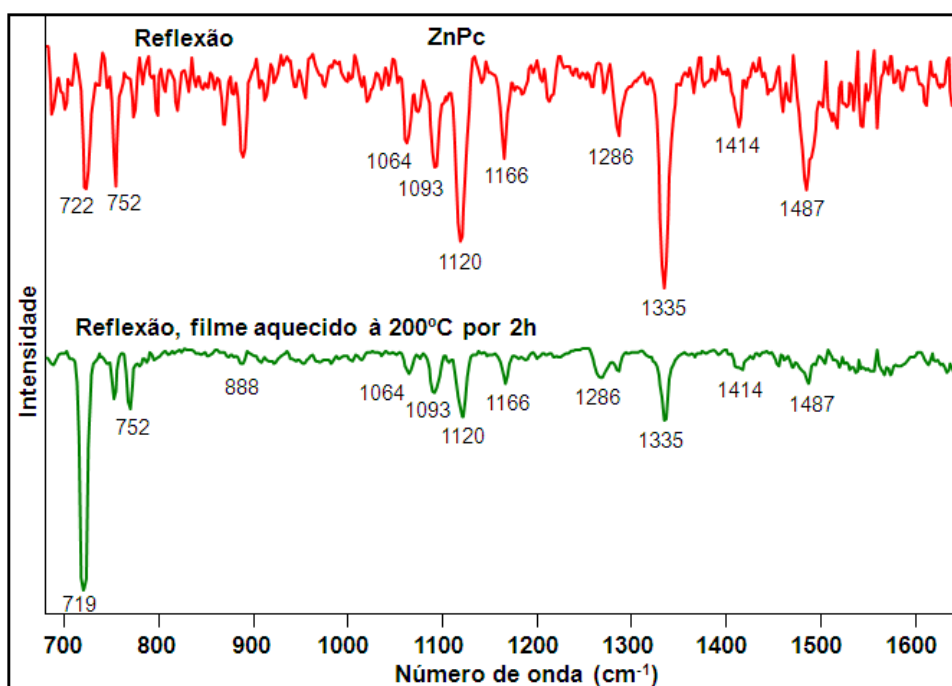


Figura 47 – Espectros de FTIR para a ZnPc, em modo de reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sobre vidro metalizado com Ag (espelho) em camadas de 10 nm, antes e após o aquecimento.

Analisando os espectros de FTIR de reflexão-absorção, antes e após o aquecimento, pode-se observar para ambos os filmes um forte aumento na intensidade relativa da banda em 722 cm^{-1} (deformação angular C-H fora do plano) e forte diminuição de intensidade relativa da banda em 752 cm^{-1} (deformação do anel macrociclo) após o aquecimento. As bandas em 1064 , 1093 , 1120 , 1166 e 1286 cm^{-1} (deformação angular C-H no plano) e a banda 1335 cm^{-1} (estiramento pirrol no plano) sofreram uma pequena diminuição no filme de 40 nm evaporado sem interrupção e forte diminuição no evaporado em camadas de 10 nm .

Considerando tais mudanças e as regras de seleção de superfície, após o aquecimento dos dois filmes conclui-se que nos dois filmes houve uma forte redução nos ângulos formados entre as moléculas e o plano do substrato. No filme evaporado sem interrupção ocorreu redução para ângulos abaixo de 45°C . Porém, no filme evaporado em camadas de 10 nm as moléculas praticamente ficaram paralelas ao plano do substrato. Pode-se observar ainda que a banda em 722 cm^{-1} sofreu um deslocamento desprezível para 721 cm^{-1} (fase α) [110] no filme evaporado sem interrupção e para 719 cm^{-1} [110] no evaporado em camadas de 10 nm após o aquecimento. Isto é indicativo de que não houve mudança na estrutura cristalina dos filmes PVD, permanecendo a fase α .

A Figura 48 mostra os espectros de FTIR de um filme de 40 nm de NiPc, evaporado sem interrupção sobre vidro metalizado com Ag (espelho), antes e após o aquecimento a 200°C em estufa por 2 h . Analisando os espectros de FTIR de reflexão-absorção, antes e após o aquecimento, pode-se observar que não houve nenhuma mudança significativa entre os dois espectros. Diante disso conclui-se que a estrutura cristalina e a organização molecular do filme PVD de NiPc permanecem inalteradas após o aquecimento.

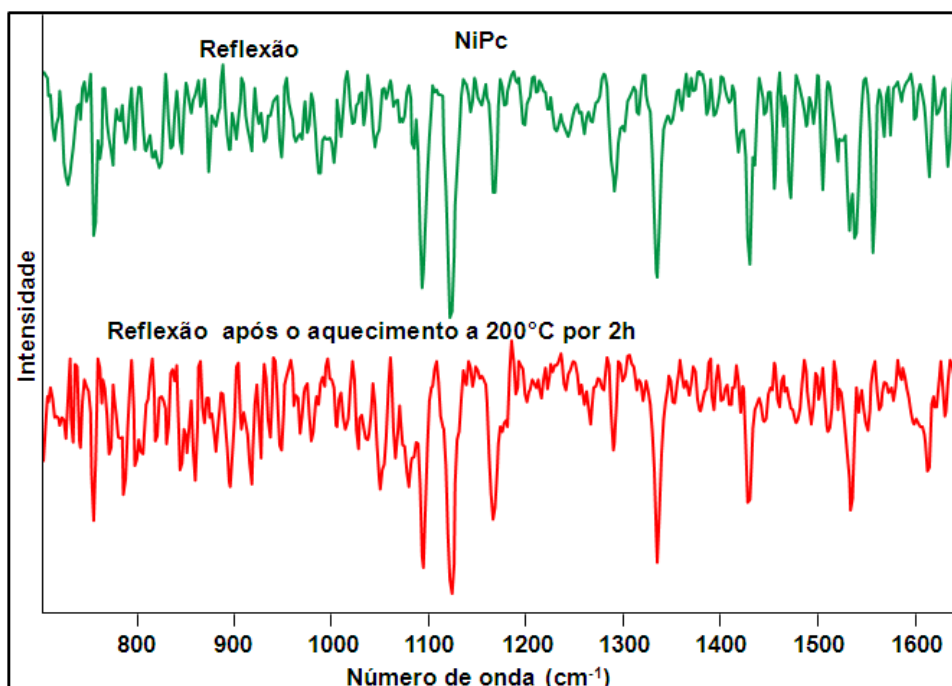


Figura 48 – Espectros de FTIR para a NiPc, em modo de reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sem interrupção, sobre vidro metalizado com Ag (espelho), antes e após o aquecimento.

6.2.2 – Agregados moleculares

O efeito da temperatura sobre os monômeros e agregados moleculares foi investigado via espectroscopia de absorção UV-vis. A Figura 49 ilustra os espectros de UV-vis de dois filmes de ZnPc de 40 nm, evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm sobre quartzo, antes e após serem aquecidos em estufa a 200°C por 2 h. Os espectros desta figura mostram que os dois filmes de 40 nm sofreram redução de intensidade de absorção, tanto na banda Soret, como na Q, nas formas dimérica e de agregados e monomérica, após o aquecimento, com pequeno deslocamento para o azul na forma dimérica e de agregados e para o vermelho na forma monomérica. Pode-se observar pela figura que tanto a banda Soret como a banda Q diminuíram de intensidade, o equilíbrio monômero/dímeros-agregados não se alterou. O filme parece ter perdido massa (evaporado).

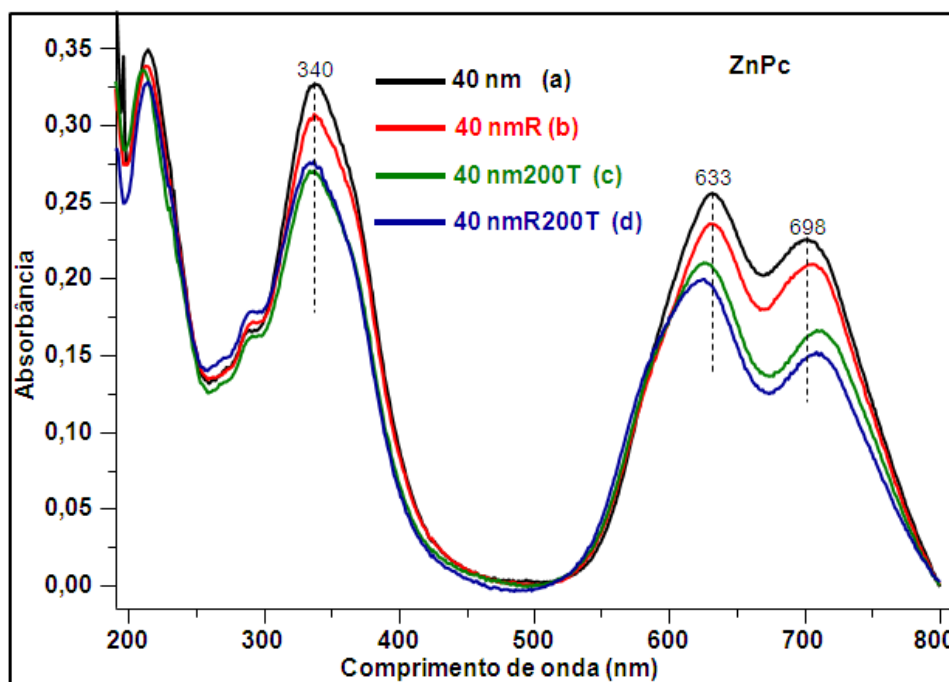


Figura 49 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de ZnPc 40 nm sobre quartzo: (a) evaporado sem interrupção; (b) evaporado em camadas de 10 nm; (c) evaporado sem interrupção e aquecido a 200°C; (d) evaporado em camadas de 10 nm e aquecido a 200°C.

A Figura 50 ilustra os espectros de absorção UV-vis de dois filmes de 40 nm de NiPc, evaporados sobre quartzo sem interrupção, antes e após o aquecimento em estufa por 2h a 200°C. Os espectros mostram pequenas diminuições na intensidade de absorbância nas bandas L e N e pequeno aumento na banda monomérica Q e ainda um pequeno deslocamento da banda dimérica e de agregados Q para o vermelho, no filme aquecido até 200°C. Por esta figura pode-se observar que as mudanças ocorridas, tanto na banda Soret como na banda Q são desprezíveis. Portanto, nenhuma conclusão pode-se tirar sobre a estabilidade térmica da NiPc corroborando as já evidenciadas na seção anterior.

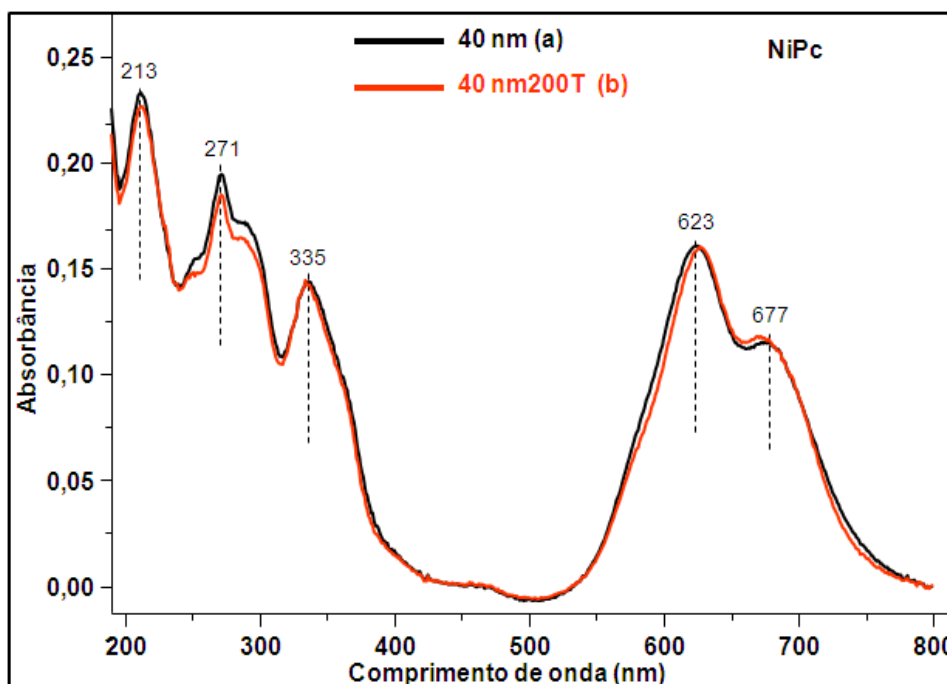


Figura 50 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção: (a) após a evaporação; (b) aquecido a 200°C.

6.2.3 – Cristalinidade nos filmes

As medidas de FTIR no modo reflexão-absorção discutidas na seção 6.2.1 mostraram que os filmes de 40 nm, tanto de ZnPc quanto de NiPc, não sofrem alteração de fase cristalina quando aquecidos até 200°C. Porém, mudanças importantes são observadas para o filme de 400 nm. A Figura 51 apresenta os espectros de FTIR da ZnPc em pastilha de KBr e em filmes com 40 e 400 nm evaporados sobre ZnSe em camadas de 10 nm e também em filme de 400 nm após o aquecimento por 2 h em estufa a 200°C.

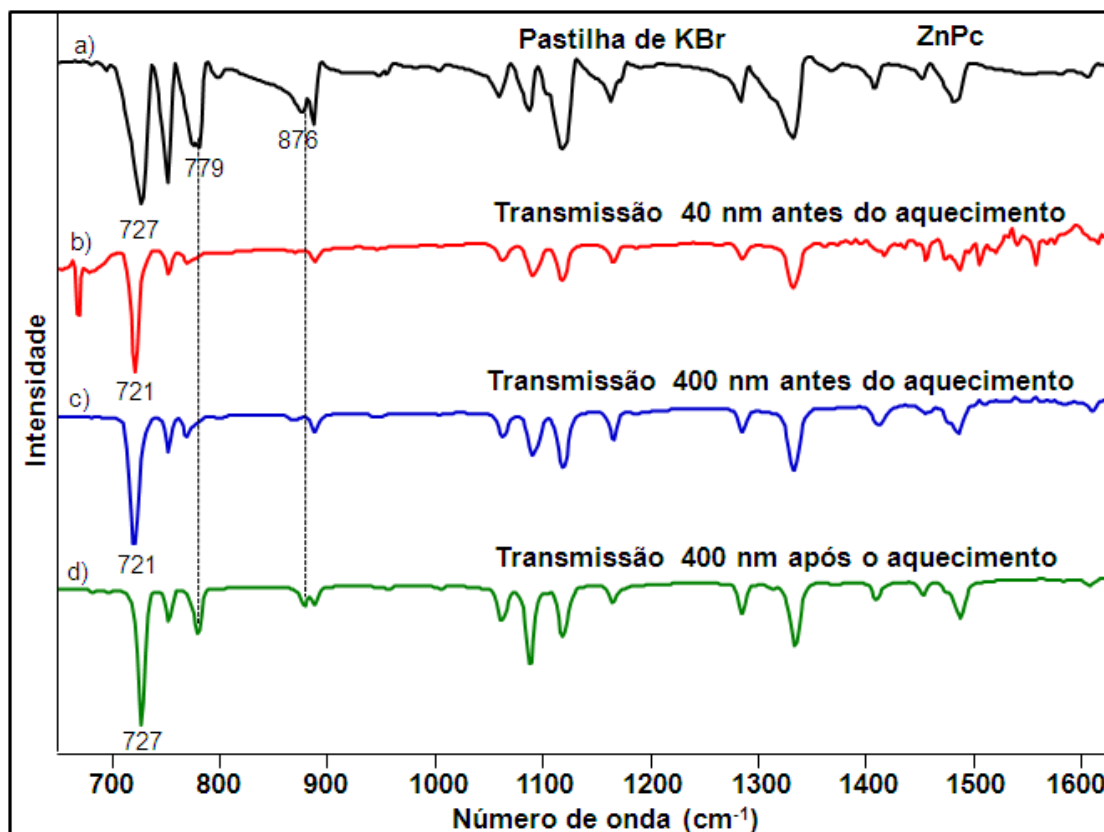


Figura 51 – Espectros de FTIR para a ZnPc: a) pastilha de KBr; b) 40 nm antes do aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 400 nm após o aquecimento.

Como já foi visto no item 5.2.1.2 e confirmado por difração de raios-X, o pico de FTIR referente ao modo vibracional C-H fora do plano em 727 cm^{-1} corresponde a ZnPc na fase β [104,109] e em 721 cm^{-1} à fase α [72,110]. Os picos em 779 cm^{-1} e em 876 cm^{-1} , deformação angular C-H fora do plano, também indicam que a ZnPc se encontra na fase β [72]. Portanto, na Figura 51 pode-se observar que os filmes de ZnPc de 40 e 400 nm estão na fase α antes do aquecimento. Porém, o filme de 400 nm passa à fase β após o aquecimento com o espectro assemelhando-se ao da ZnPc em pastilha de KBr. Isto revela uma diminuição da estabilidade térmica do filme em função do aumento de sua espessura.

Objetivando confirmar o que foi visto via FTIR, a Figura 52 exibe os espectros de espalhamento Raman do pó da ZnPc (temperatura ambiente) e dos filmes de 40 e 400 nm, antes e após o aquecimento a 200°C.

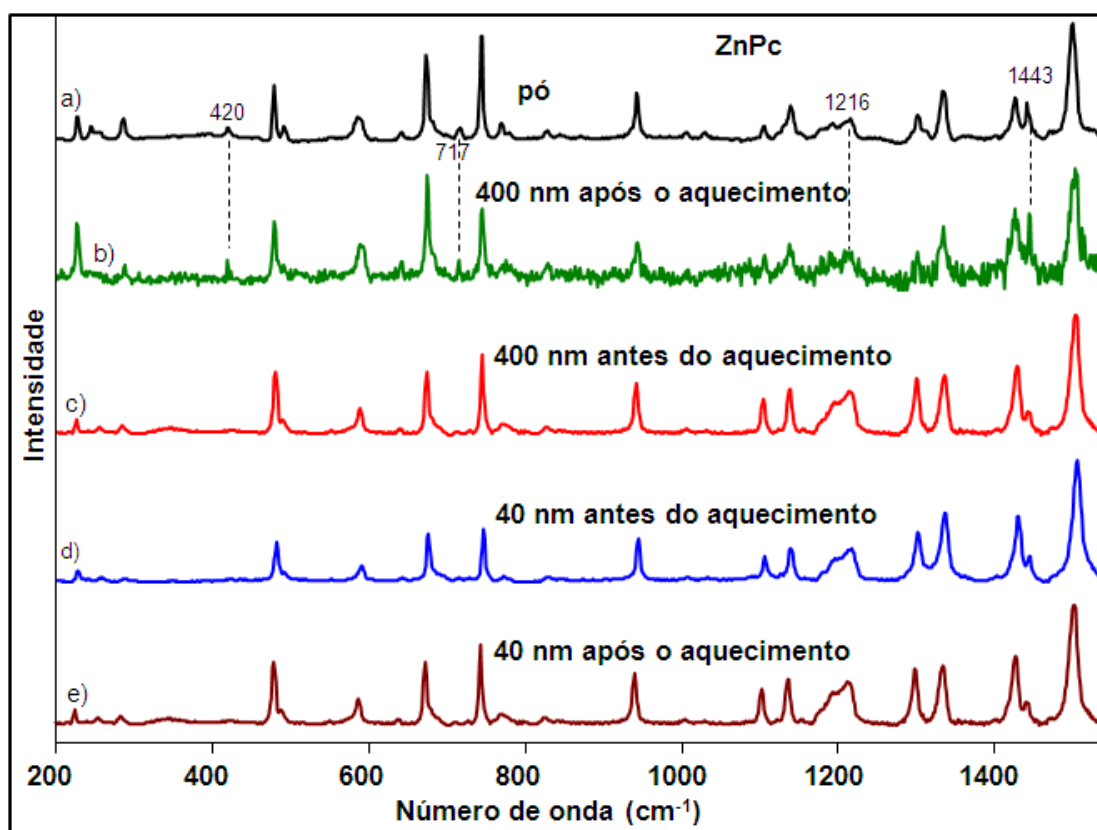


Figura 52 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a ZnPc: a) pó; b) 400 nm após o aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 40 nm antes do aquecimento; e) 40 nm após o aquecimento.

Pode-se observar na Figura 52 a semelhança nos espectros de espalhamento Raman entre o pó e o filme de 400 nm após o aquecimento. Isto é a indicação de que os dois estão na mesma fase (fase β). Os espectros dos filmes de 40 nm, antes e após o aquecimento, e o de 400 nm, antes do aquecimento, também são semelhantes, o que é uma forte indicação de que os três se encontram na mesma fase (fase α). Tais resultados confirmam o que foi visto via FTIR, ou seja,

com o aquecimento no filme de 400 nm a ZnPc muda de fase, mas não no de 40 nm.

Este mesmo estudo foi realizado para o filme PVD de 400 nm de NiPc. A Figura 53 apresenta os espectros de FTIR da NiPc nos filmes com 40 e 400 nm evaporados sobre ZnSe de 40 em 40 nm e também no de 400 nm após o aquecimento por 2 h em estufa a 200°C.

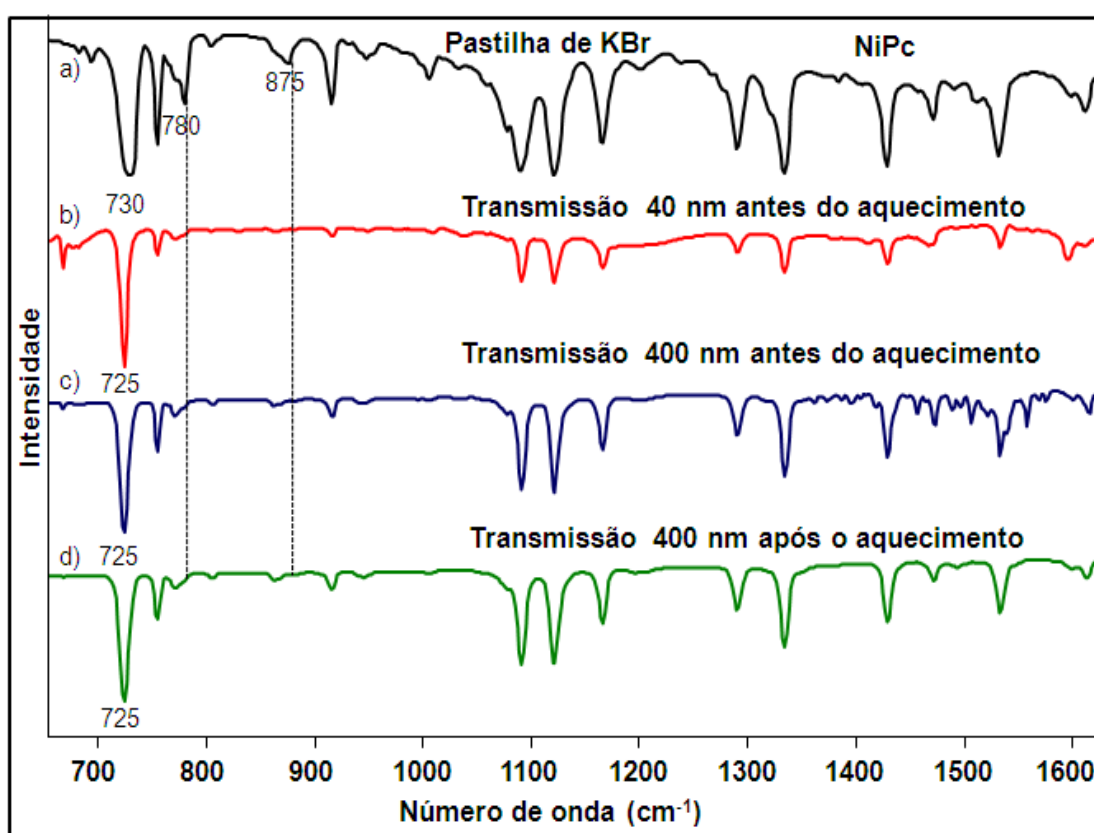


Figura 53 – Espectros de FTIR para a NiPc: a) pastilha de KBr; b) 40 nm antes do aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 400 nm após o aquecimento.

Conforme o item 5.2.2.2 e confirmado pela difração de raios-X, o pico de FTIR do modo vibracional C-H fora do plano em 730 cm^{-1} indica que a NiPc está na fase β [102,113] e em 725 cm^{-1} na fase α [107,111]. Os picos em 780 cm^{-1} e em 875 cm^{-1} , deformação angular C-H fora do plano, também indicam que a NiPc se

encontra na fase β [72], Portanto, de acordo com a Figura 53, nos três filmes a NiPc está na fase α . Logo, no filme de 400 nm, após o aquecimento a 200°C, a NiPc não muda de fase e o mesmo ocorre com o filme de 40 nm (item 6.2.1).

A Figura 54 exibe os espectros de espalhamento Raman do pó da NiPc (temperatura ambiente) e dos filmes de 40 e 400 nm, antes e após o aquecimento a 200°C, com o objetivo de confirmar o que foi visto via FTIR.

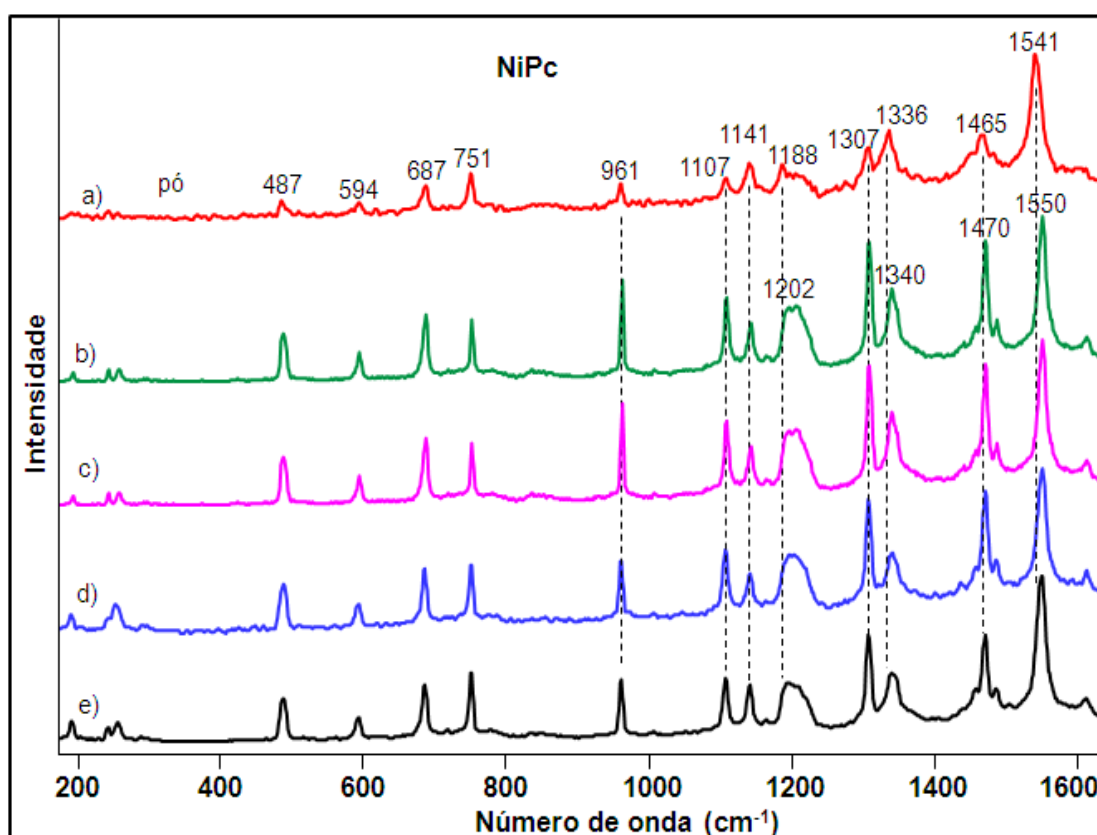


Figura 54 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a NiPc: a) pó; b) 40 nm evaporado sobre quartzo; c) 40 nm após o aquecimento; d) 400 nm evaporado sobre ZnSe; e) 400 nm após o aquecimento.

Pode-se observar na Figura 54 a semelhança existente entre os espectros de espalhamento Raman dos filmes de 40 e 400 nm, antes e após o aquecimento a 200°C, e que são diferentes dos espectros do pó. A semelhança é indicação de que os quatro filmes PVD de NiPc se encontram na mesma fase (fase

α). Confirmando o que foi visto pelo FTIR, o aquecimento não provoca mudança de fase nos filmes de NiPc, independentemente da espessura do filme no intervalo estudado.

6.3 - Efeitos da temperatura até 250°C (FTIR, UV-vis e Raman)

A fim de observar efeitos que não ocorreram até 200°C, tais como mudança de fase e oxidação, os filmes foram submetidos à temperatura de até 250°C. Para estas análises foram obtidos espectros Raman e de fluorescência em filmes de 40 nm de ZnPc, evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm, e de Raman em filmes de 40 nm de NiPc evaporados sem interrupção, nas temperaturas de 22, 75, 100, 200 e 250°C. Também foram realizados espectros de absorção UV-vis nos filmes aquecidos a 250°C, após o retorno a temperatura de 22°C. A Tabela 6 mostra as atribuições dos espectros Raman para o filme PVD de 40 nm de ZnPc evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm, laser 514,5 nm. As bandas em 1408, 1423, 1433, 1448 e 1460 cm^{-1} (estiramentos isoindóis) são vibrações específicas de cada tipo de ftalocianina, muito sensíveis à presença do íon metálico. Todas as interpretações dos resultados para os espectros de espalhamento Raman da ZnPc estão baseados nos relatos da literatura.

Tabela 6 – Atribuição das principais bandas de espalhamento Raman para a ZnPc em filmes PVD de 40 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre quartzo, laser 514,5 nm.

ZnPc Bandas observadas Sobre quartzo (cm ⁻¹)	Atribuições
590	Deformação benzeno [125,134,135]
677	Respiração Pc [13,18,125,134]
747	Deformação isoindol [134]; Estiramento do anel macrociclo [117,124, 135,136]
773	Respiração Pc [124,126]
831	Estiramento do anel macrociclo [136]
945	Deformação isoindol [134]; Deformação angular C-H fora do plano [12]
1008	Deformação angular C-H no plano [12,13,125,134]
1033	Deformação angular C-H no plano [12,126,137]
1107	Deformação angular C-H no plano [13,18,122]
1141	Respiração pirrol [13,117,122,125,137]
1339	Estiramento isoindol [136,137] Estiramento pirrol [13,122,125]
1408	Estiramento isoindol [119,137]
1423	Estiramento isoindol [12,122,137]
1433	Estiramento isoindol [136]
1448	Estiramento isoindol [12, 13,117, 125,136,137]
1460	Estiramento isoindol [127]
1476	Estiramento isoindol [127]
1509	Estiramento pirrol e asa [127] Estiramento isoindol [18]; C=C pyrrole [117]
1586	Estiramento benzeno [120,125]
1611	Estiramento benzeno [120,135]; Estiramento isoindol [18]

A Figura 55 mostra os espectros Raman, em filme de 40 nm de ZnPc, evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes do aquecimento (22°C), a 250°C e após o resfriamento (22°C). O filme foi aquecido no próprio Raman.

Analisando os espectros Raman da Figura 55 pode-se observar que ocorreram pequenos deslocamentos para o azul nas bandas 1033 cm^{-1} , deformação angular C-H no plano e 1407 cm^{-1} , estiramento isoindol, a 250°C . Ocorreram também pequenas diminuições nas intensidades relativas, com deslocamento para o azul, nas bandas em 1339 cm^{-1} , estiramento pirrol, isoindol e 1509 cm^{-1} , estiramento pirrol, isoindol e houve ainda um aumento na intensidade da banda 1423 cm^{-1} estiramento isoindol, a 250°C . Porém, após o resfriamento até a temperatura ambiente (22°C) os espectros praticamente retornaram aos valores iniciais, com pequenas diminuições na intensidade das bandas em 1339 e 1407 cm^{-1} .

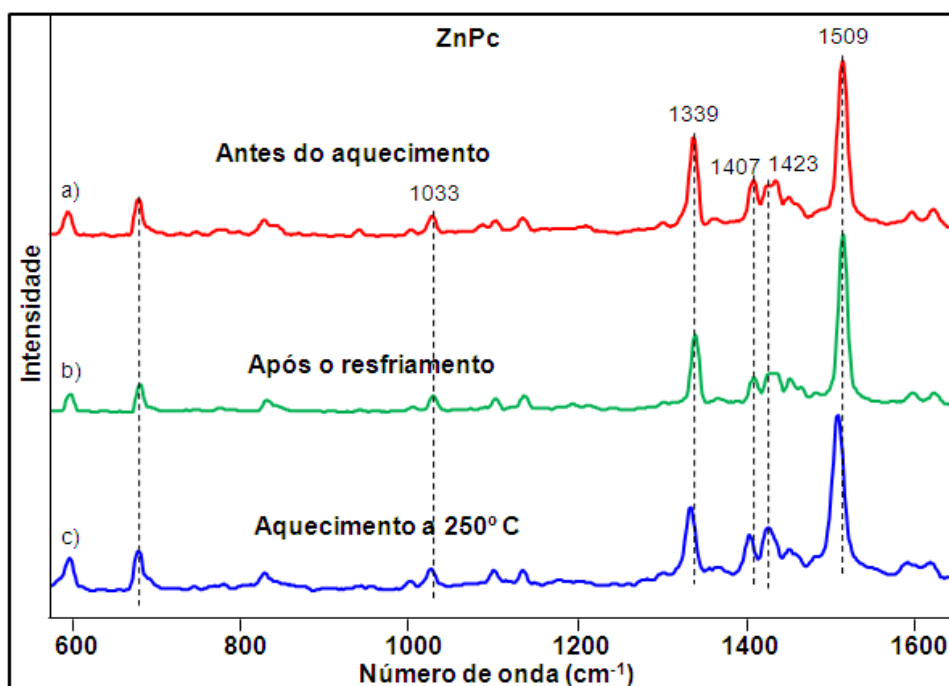


Figura 55 - Espectro Raman para a ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, laser 514,5 nm: (a) 22°C antes do aquecimento; (b) 22°C após o resfriamento; (c) 250°C .

A Tabela 7 mostra as atribuições das principais bandas de espalhamento Raman para os filmes PVD de 40 nm de NiPc evaporados sobre quartzo sem interrupção, laser 633 nm. Todas as interpretações dos resultados para os espectros de espalhamento Raman da NiPc estão baseados nos relatos da literatura.

Tabela 7 – Atribuição das principais bandas de espalhamento Raman para a NiPc em filmes PVD de 40 nm evaporados sem interrupção sobre quartzo, laser 633 nm.

Bandas observadas (cm ⁻¹) Sobre quartzo	Atribuições
594	Deformação benzeno [125,134]
687	Respiração Pc [120,124,135]
751	Deformação do anel Pc [18,117,127,136]; Deformação angular C-H fora do plano [13]
961	Deformação C-H [117]
1107	Deformação angular C-H no plano [12,13,18,122,136]
1141	Respiração pirrol [13,122,125,137]; Estiramento pirrol [136]
1188	Deformação C-H [122,137]
1307	Deformação angular C-H no plano [13,18]
1336	Estiramento pirrol [13,117]; Estiramento isoindol [136,137]
1465	Estiramento isoindol [137]
1541	Estiramento benzeno [127]; Estiramento aza [138]

Com o laser 785 nm foram obtidos espectros Raman, até a temperatura de 250°C, para um filme de 40 nm de NiPc, evaporado sem interrupção, a fim de se observar o efeito que a temperatura provoca em sua estrutura, de acordo com a Figura 56. O aquecimento do filme foi realizado no próprio Raman.

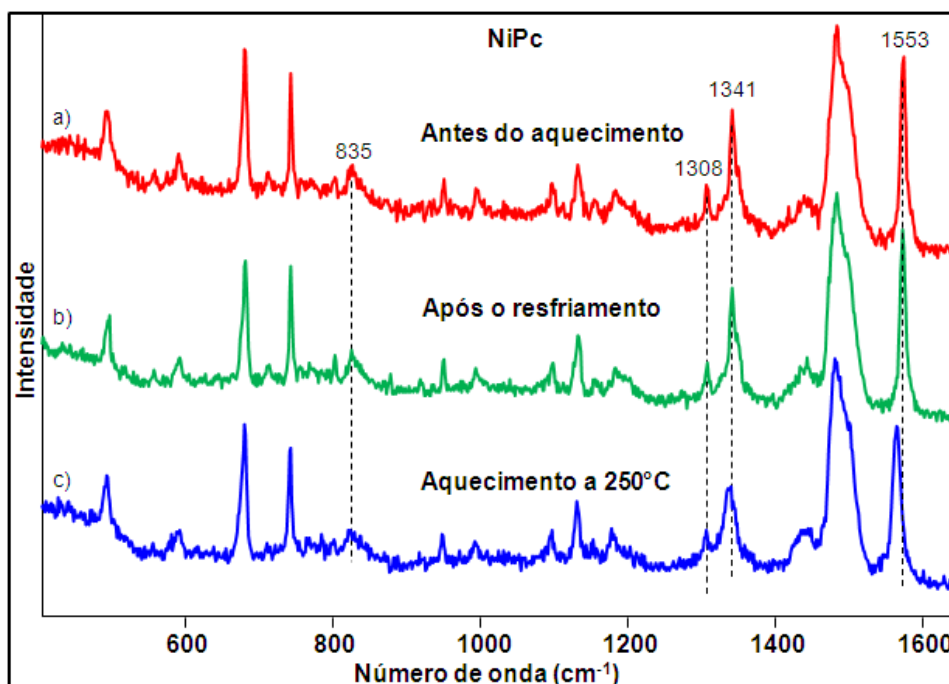


Figura 56 - Espectro Raman, laser 785 nm, para NiPc em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo sem interrupção: (a) 22°C antes do aquecimento; (b) 22°C após o resfriamento; (c) 250 °C.

Analisando os espectros Raman da Figura 56 pode-se observar que ocorreram pequenas diminuições nas intensidades relativas das bandas em 835 cm^{-1} , deformação C-H e 1308 cm^{-1} , estiramento pirrol, a 250°C. Ocorreram também pequenas diminuições nas intensidades relativas, com deslocamento para o azul nas bandas em 1341 cm^{-1} , estiramentos pirrol e 1553 cm^{-1} , estiramento isoindol, a 250°C. Porém, após o resfriamento até a temperatura ambiente (22°C) as intensidades dos espectros praticamente retornaram aos valores iniciais.

A Figura 57 ilustra os espectros de absorção UV-vis de quatro filmes de 40 nm de ZnPc, evaporados sem interrupção e em camadas de 10 nm sobre quartzo, dois após a evaporação e os outros dois na temperatura de 22°C, depois de ter sido realizado espectros Raman a 250°C.

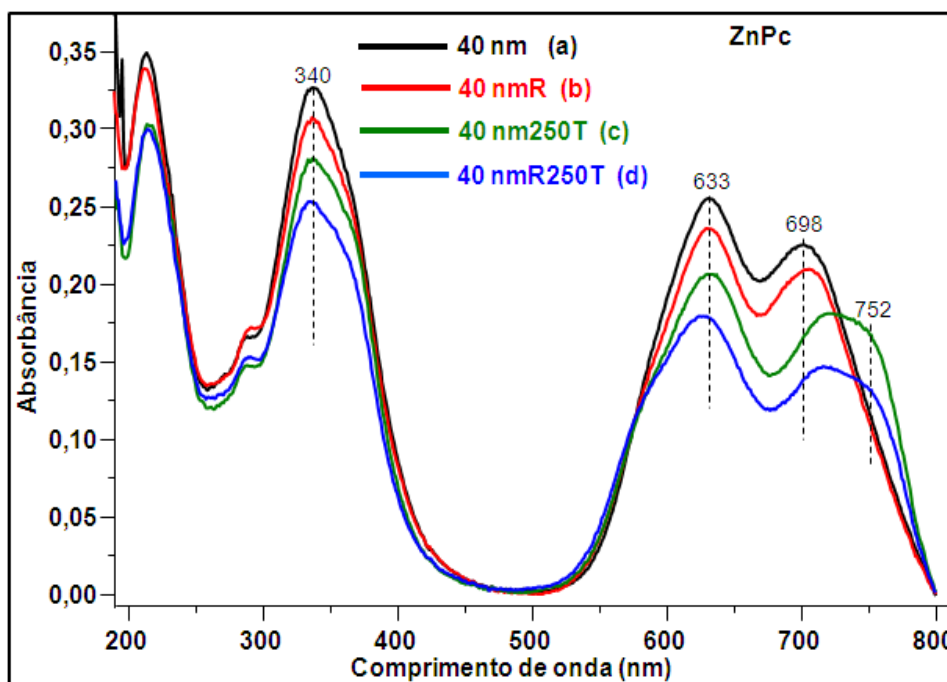


Figura 57 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de ZnPc de 40 nm sobre quartzo: (a) evaporado sem interrupção; (b) evaporado em camadas de 10 nm; (c) evaporado sem interrupção e aquecido a 250°C; (d) evaporado em camadas de 10 nm e aquecido a 250°C.

O espectro da Figura 57 mostra que os dois filmes em que se realizou espectros Raman a 250°C sofrem redução da absorbância na banda Soret e na banda Q nas formas dimérica e de agregados e monomérica, com um pequeno deslocamento para o azul na forma dimérica e de agregados para o filme evaporado em camadas de 10 nm. Ocorreu ainda um deslocamento da forma monomérica para o vermelho nos dois filmes com o surgimento de uma nova banda em 752 nm. Lever [1] atribuiu uma banda nesta mesma região à forma oxidada das ftalocianinas. Porém, o filme evaporado sem interrupção apresentou maior absorbância, tanto na banda Soret, com na banda Q, nas formas dimérica e de agregados e monomérica.

A Figura 58 ilustra os espectros de absorção UV-vis de dois filmes de 40 nm de NiPc, evaporados sobre quartzo sem interrupção, sendo um após a evaporação e o outro em que antes do UV-vis foram realizados espectros Raman em função da temperatura até 250°C, sendo que antes da obtenção de cada

espectro se aguardava um tempo de 20 min em cada temperatura. Os espectros mostram diferenças desprezíveis nas bandas dimérica e de agregados e monomérica no filme aquecido a 250°C e nenhuma oxidação como ocorreu nos filmes de ZnPc de 40 nm.

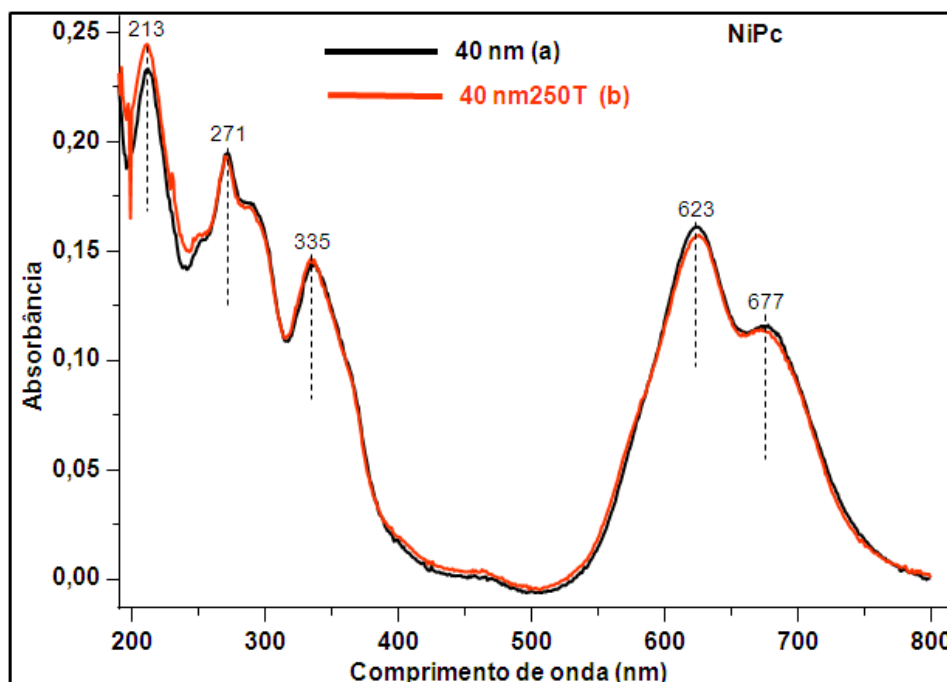


Figura 58 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção: (a) após a evaporação; (b) aquecido a 250°C.

A Figura 59 mostra intensa fluorescência nos filmes de ZnPc, tanto nos evaporados sem interrupção como nos evaporados em camadas de 10 nm usando excitação com o laser 785 nm. Pode-se notar que o aumento no máximo de intensidade fica mais evidente no filme evaporado em camadas de 10 nm. Segundo Ogunsipe Abimbola e colaboradores [139], ao estudarem fluorescência em derivados de ftalocianinas atribuíram a fluorescência a espécie monomérica.

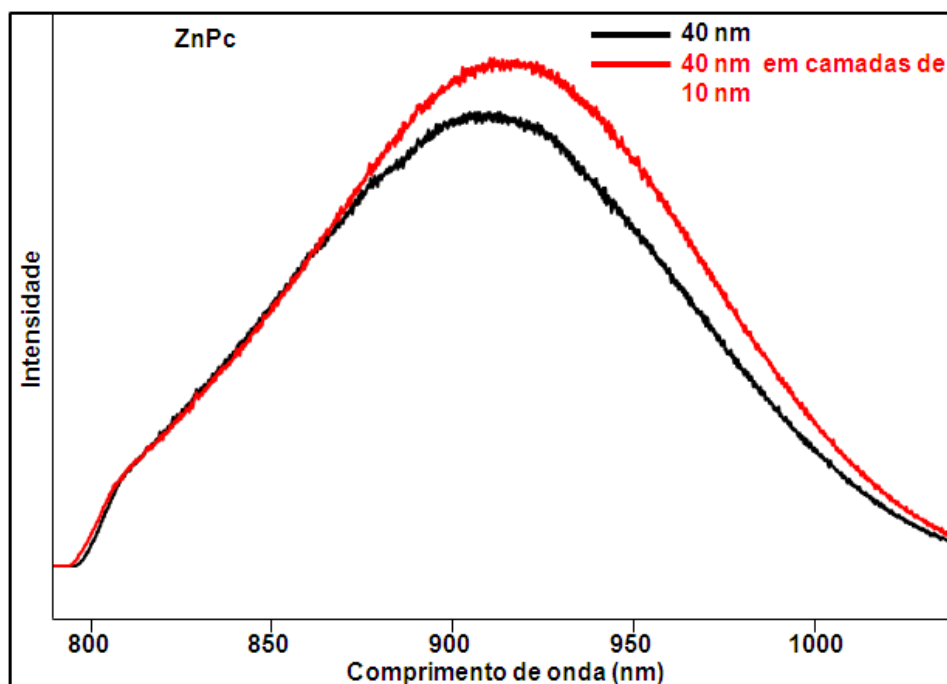


Figura 59 – Espectro de fluorescência para ZnPc, em filmes de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção e em camadas de 10 nm, laser 785 nm.

Com o laser 785 nm foram obtidos espectros de fluorescência a diversas temperaturas nos filmes de 40 nm de ZnPc evaporados sobre quartzo sem interrupção e em camadas de 10 nm, apresentados nas Figuras 60 e 61, respectivamente. Os espectros de fluorescência foram obtidos em 75, 100, 150, 200 e 250°C, sendo que antes da obtenção de cada espectro se aguardava um tempo de 20 min em cada temperatura.

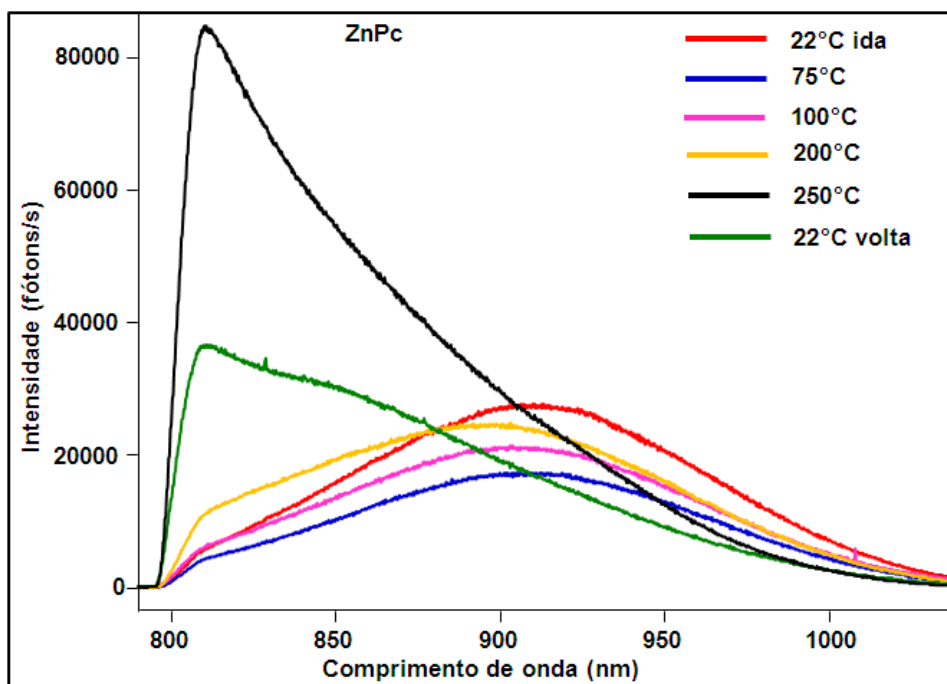


Figura 60 – Espectro de fluorescência a diversas temperaturas para ZnPc de 40 nm evaporado sobre quartzo sem interrupção, laser 785 nm.

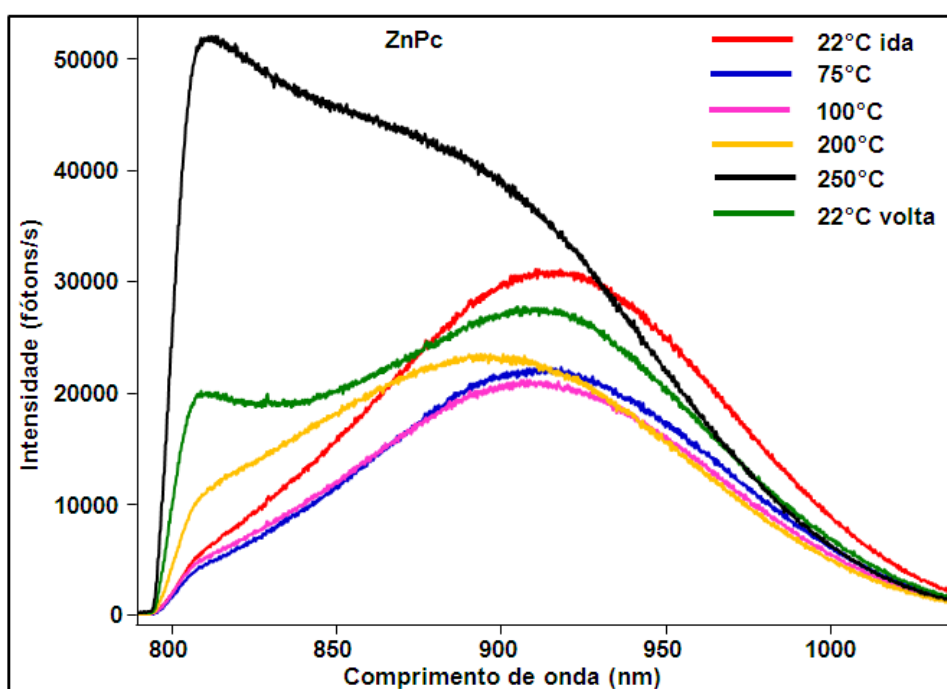


Figura 61 – Espectro de fluorescência a diversas temperaturas para ZnPc de 40 nm evaporados sobre quartzo em camadas de 10 nm, laser 785 nm.

Pode-se observar na Figura 60 que no filme de 40 nm evaporado sem interrupção a fluorescência diminui com o aumento da temperatura até 75°C. Acima

desta temperatura há aumento da fluorescência e deslocamento do máximo para a região de maior energia. No filme de 40 nm evaporado em camadas de 10 nm, Figura 61, a fluorescência diminui com o aumento da temperatura até 100°C. Acima desta temperatura há aumento da fluorescência e deslocamento do máximo para a região de maior energia. A 250°C ocorreram mudanças bem acentuadas nos espectros de fluorescência dos dois filmes e no retorno a temperatura ambiente não houve recuperação dos espectros.

As mudanças ocorridas nos espectros de absorção UV-vis e de espalhamento Raman, em cada filme de ZnPc e NiPc, após o aquecimento até 250°C podem ser explicadas pela mudança da simetria molecular de D_{4h} para C_{4v} relacionada com a posição do íon metálico no anel da molécula e suas distorções de planaridade com a temperatura [140], a qual é responsável pelos deslocamentos da posição dos picos, pela ocorrência de divisão de bandas, pelo surgimento de novas bandas e aumento e diminuição da intensidade de absorção no UV-vis e da intensidade relativa no Raman [141]. A estrutura mais provável das MPC's em temperatura ambiente é D_{4h} , simetria planar [3,142,143]. Porém, quando o íon metálico está fora do plano do anel a simetria muda para C_{4v} [144]. No caso da ZnPc, em temperatura baixa o átomo de Zn adota a posição fora do plano do anel, com predomínio entre -133°C e -53°C, dando à molécula simetria C_{4v} . Porém, em altas temperaturas (acima de 147°C), o átomo de Zn está bem deslocado para fora do plano do macrociclo [140], ou seja, a simetria das moléculas de ZnPc muda de D_{4h} para C_{4v} abaixo de -53°C e acima de 147°C. Porém, as alterações ocorridas nos espectros de fluorescência a 250°C e a banda em 752 nm nos espectros de UV-vis a 250°C da ZnPc, após o retorno a temperatura ambiente podem estar relacionadas a um processo de oxidação térmica. Ainda existe a possibilidade da mudança de uma

determinada fração de ZnPc na fase α para a β . Segundo Senthilarasu e colaboradores [145] a mudança da fase α para a fase β em filmes finos de ZnPc *flash-evaporated* nas espessuras de 28 a 168 Å começa em 232°C e a 280°C toda a fase α terá se transformado em β . Pode-se observar pelos espectros de absorção UV-vis, de espalhamento Raman e de fluorescência até a temperatura de 250°C, que as mudanças devido ao aquecimento são bem mais acentuadas nos filmes da ZnPc, o que indica ser a ZnPc muito mais sensível ao aquecimento.

6.4 - Exposição da ZnPc e NiPc a vapores de gasolina

6.4.1 - Espectroscopia de absorção UV-vis

As Figuras 62 e 63 mostram os espectros UV-vis para filmes PVD de ZnPc nas espessuras de 10 e 40 nm evaporados em camadas de 10 nm sobre quartzo, antes e depois de expostos a vapores de gasolina.

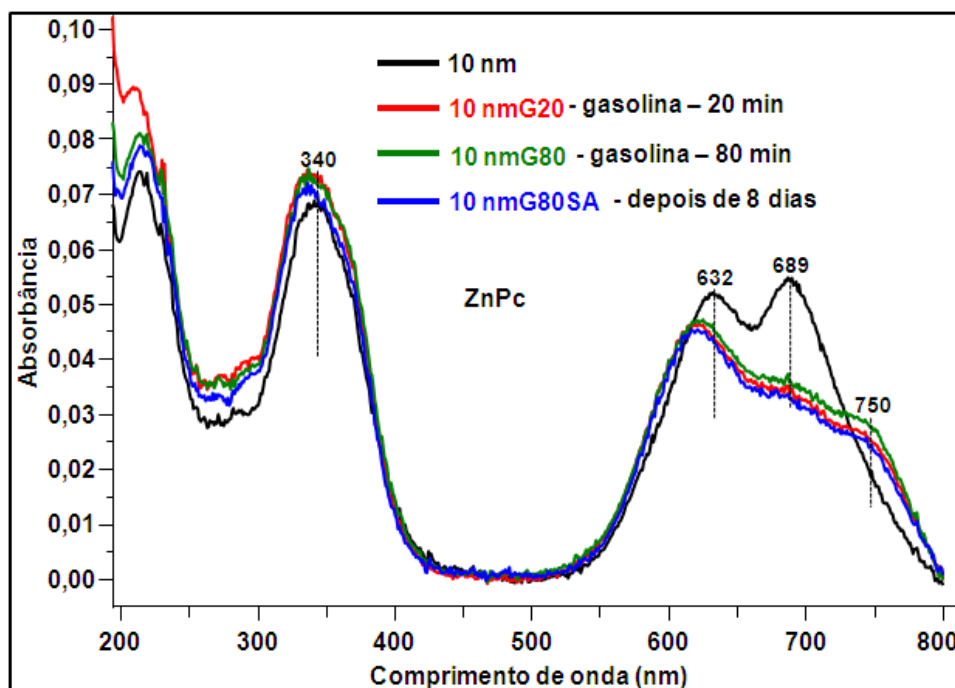


Figura 62 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de ZnPc de 10 nm evaporado sobre quartzo e exposto a vapores de gasolina.

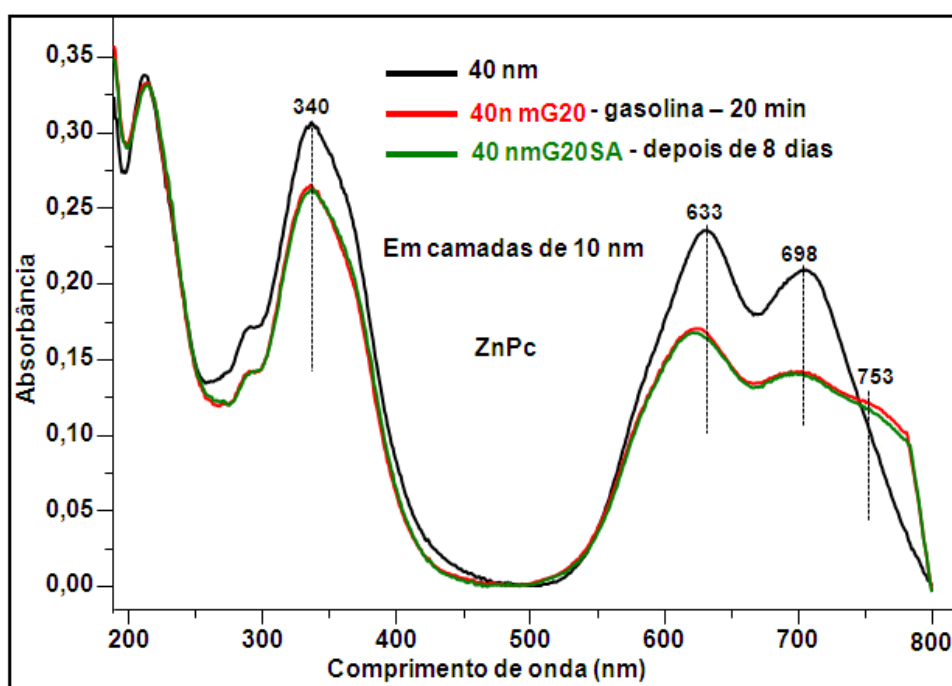


Figura 63 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de ZnPc de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm e exposto a vapores de gasolina.

Pode-se observar que logo após a exposição aos vapores de gasolina e depois de 8 dias ocorreu um aumento na absorbância da banda Soret para o filme

de 10 nm e para o de 40 houve uma diminuição. Na banda Q houve redução na intensidade da absorbância para os dois filmes, com aumento da forma dimérica e de agregados em relação a monomérica. Pode-se observar ainda uma banda em torno de 750 nm nos espectros dos dois filmes após a exposição aos vapores de gasolina. Lever [1] atribui uma banda nesta mesma região à forma oxidada das ftalocianinas. Isto poderia indicar que, o centro metálico poderia estar favorecendo a oxidação parcial do anel Pc, levando o anel a sua forma oxidada $[Pc]^{-1}$.

As mudanças nos espectros de absorção UV-vis, em cada filme de ZnPc, provavelmente, foi devido à interação dos gases evaporados da gasolina com o sistema MPc, resultado da presença de um processo de oxidação cooperativo que envolve o metal e o macrociclo (Battisti e Aroca [94]). Tais mudanças apontam para a interação π - π entre o gás evaporado da gasolina e o anel da MPc. As MPc's têm ordinariamente dois possíveis locais para adsorção do gás: a) o átomo do metal central; b) o sistema de conjugação π -elétron [146,147].

De acordo com os dados de vários pesquisadores, a principal razão que explica o bom desempenho das ftalocianinas em sensores é a formação de um complexo de transferência de carga entre a ftalocianina e a molécula do gás oxidante [148,149]. O gás oxidante em contato com a rede de elétrons da ftalocianina causa a transferência de um elétron do anel da ftalocianina para a molécula do gás. Conseqüentemente, o gás adsorvido age comoceptor na rede Pc e o anel Pc é carregado positivamente pelo seguinte processo [148,149].



A Figuras 64 e 65 mostram os espectros de absorção UV-vis para o filme PVD de NiPc de 10 e 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção, antes e depois de expostos a vapores de gasolina.

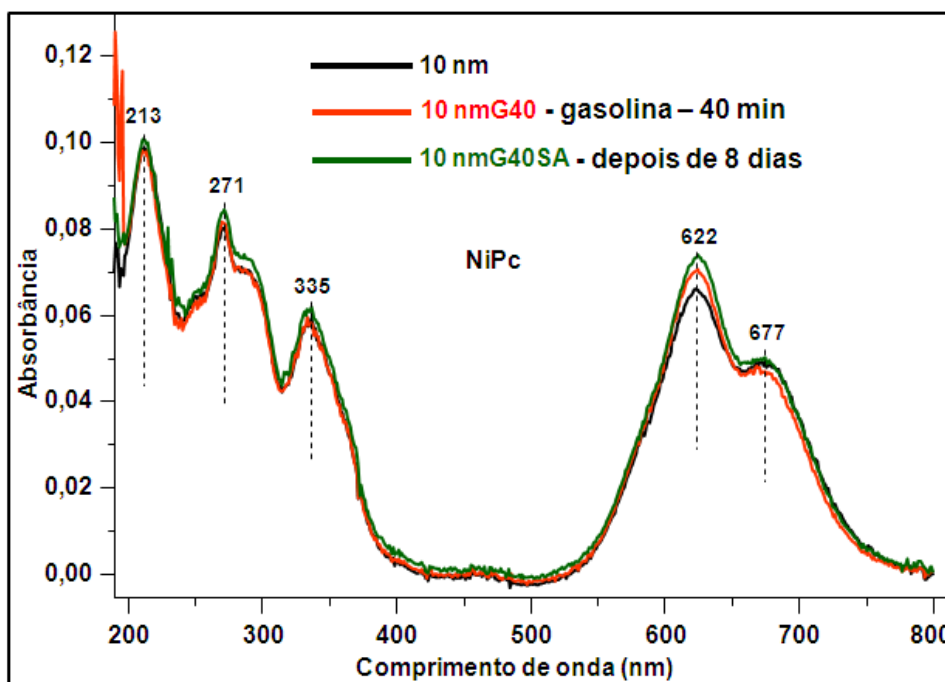


Figura 64 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de 10 nm de NiPc evaporado sobre quartzo e exposto a vapores de gasolina.

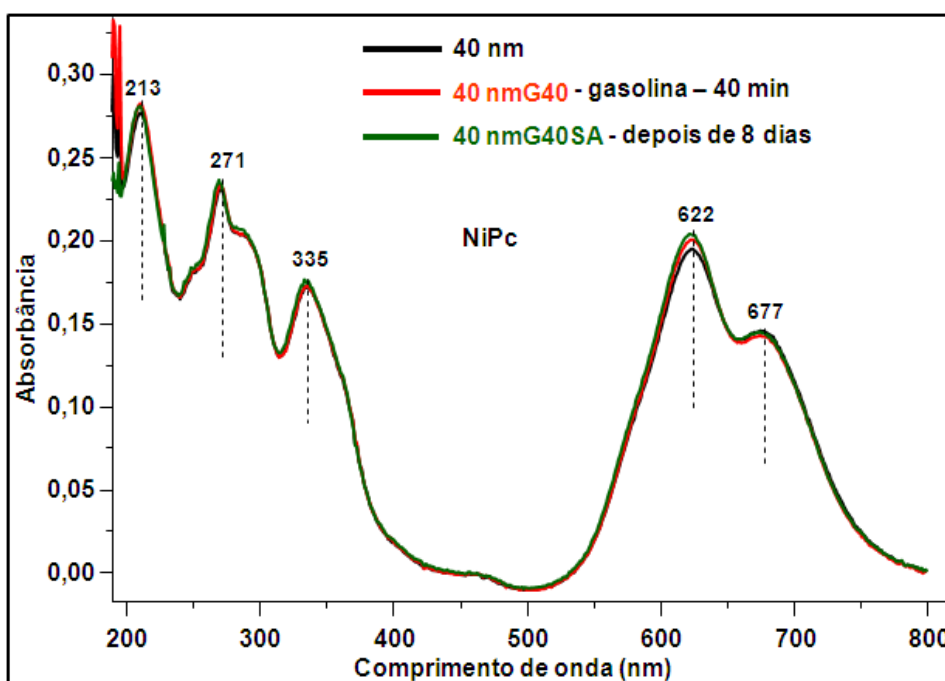


Figura 65 – Espectros de absorção UV-vis para o filme de 40 nm de NiPc, evaporado sobre quartzo sem interrupção e exposto a vapores de gasolina.

Os filmes de NiPc após a exposição em vapores de gasolina não apresentaram deslocamentos das bandas B, N e L e poucas variações nos valores

de absorbância, mesmo depois de 8 dias. Na banda Q pode-se observar um aumento na absorbância, na forma dimérica e de agregados, para os dois filmes logo após a exposição aos vapores de gasolina e depois de 8 dias, entretanto o aumento foi maior para o filme de 10 nm. Na forma monomérica ocorre pouquíssima diminuição na absorbância para o filme de 10 nm e nenhuma para o de 40 nm. As mudanças nos espectros de absorção de UV-vis, em cada filme de NiPc, foi devido uma limitada oxidação do macrociclo, não envolvendo o metal central (Alagna e colaboradores [150]).

6.4.2 - Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Comparando-se os espectros de FTIR do filme PVD de ZnPc de 40 nm evaporado sobre ZnSe em camadas de 10 nm, antes e após a exposição durante 20 min aos vapores de gasolina ilustrados na Figura 66, observa-se que houve pequenas mudanças nas intensidades relativas das vibrações do macrociclo da ftalocianina (721, 752, 1091, 1119, 1333 e 1487 cm^{-1}). Porém, mesmo que pequenas tais mudanças apontam para a interação π - π entre o gás combustível e o anel da ftalocianina (fato observado nos espectros de absorção UV-vis). Foi realizado FTIR em um filme de 10 nm evaporado sem interrupção, porém, provavelmente devido a pouca espessura do mesmo não se conseguiu obter espectro.

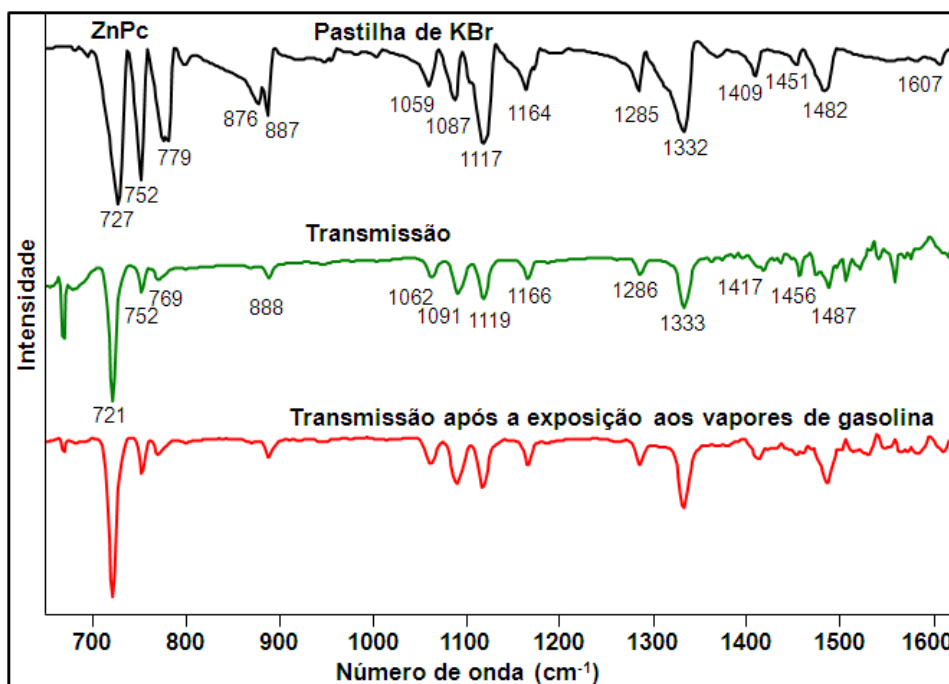


Figura 66 – Espectro de FTIR para a ZnPc, em pastilha de KBr e em filme de 40 nm evaporado em camadas de 10 nm sobre ZnSe, no modo de transmissão, antes e após a exposição aos vapores de gasolina.

Comparando-se os espectros de FTIR do filme PVD de 40 nm de NiPc evaporado sobre ZnSe sem interrupção, antes e após a exposição durante 40 min aos vapores de gasolina (Figura 67), observa-se que não há praticamente nenhuma diferença entre os dois espectros. Isto mostra a estabilidade da NiPc, o que a torna não interessante para aplicação em sensores de combustível. Foi realizado FTIR em um filme de 10 nm evaporado sem interrupção, porém, provavelmente devido a pouca espessura do mesmo não se conseguiu obter espectro.

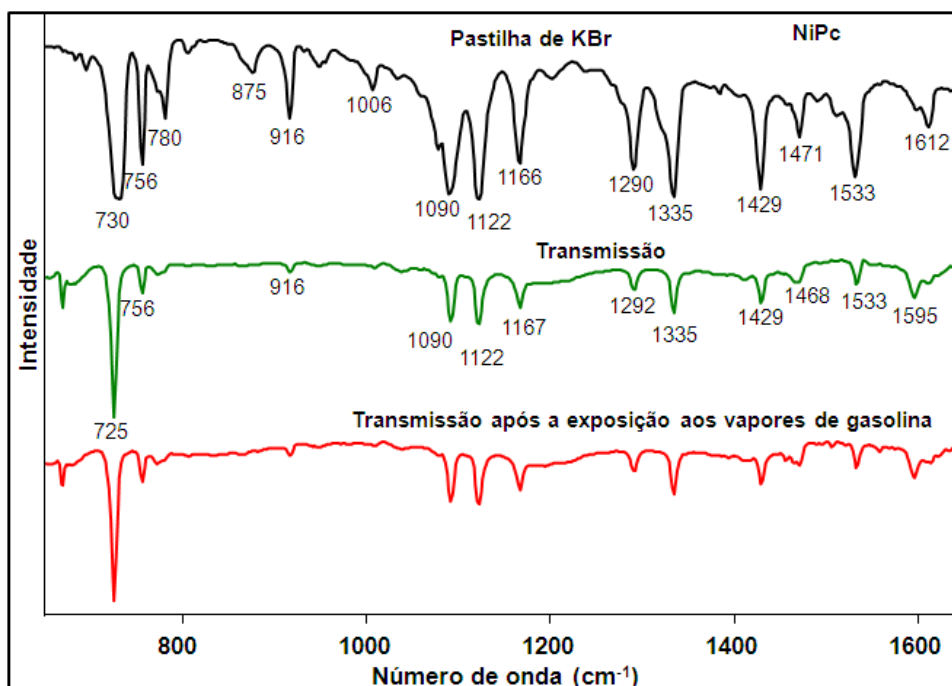


Figura 67 – Espectro de FTIR para a NiPc, em pastilha de KBr e em filme de 40 nm evaporado sem interrupção sobre ZnSe, no modo de transmissão, antes e após a exposição aos vapores de gasolina.

6.4.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman

A Figura 68 ilustra os espectros de espalhamento Raman para a ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes e após a exposição durante 20 min aos vapores de gasolina, realizados com o laser 514,5 nm. A Figura 69 mostra os espectros de espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) para a ZnPc, em filme de 10 nm evaporado sobre vidro metalizado com 6 nm de Ag, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, realizados com o laser 514,5 nm.

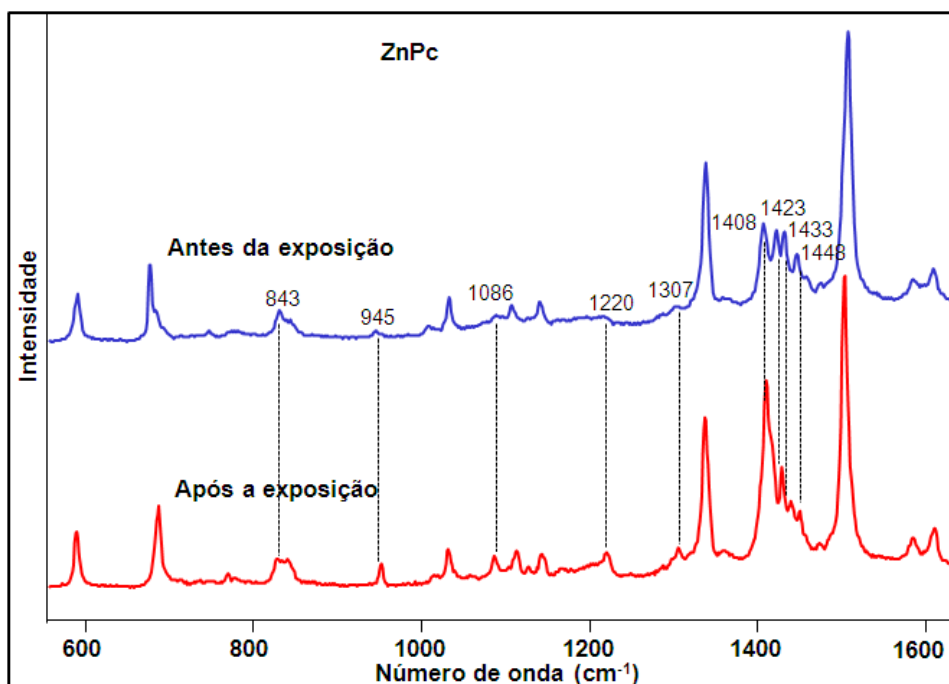


Figura 68 – Espectros de espalhamento Raman para a ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, realizados com o laser 514,5 nm.

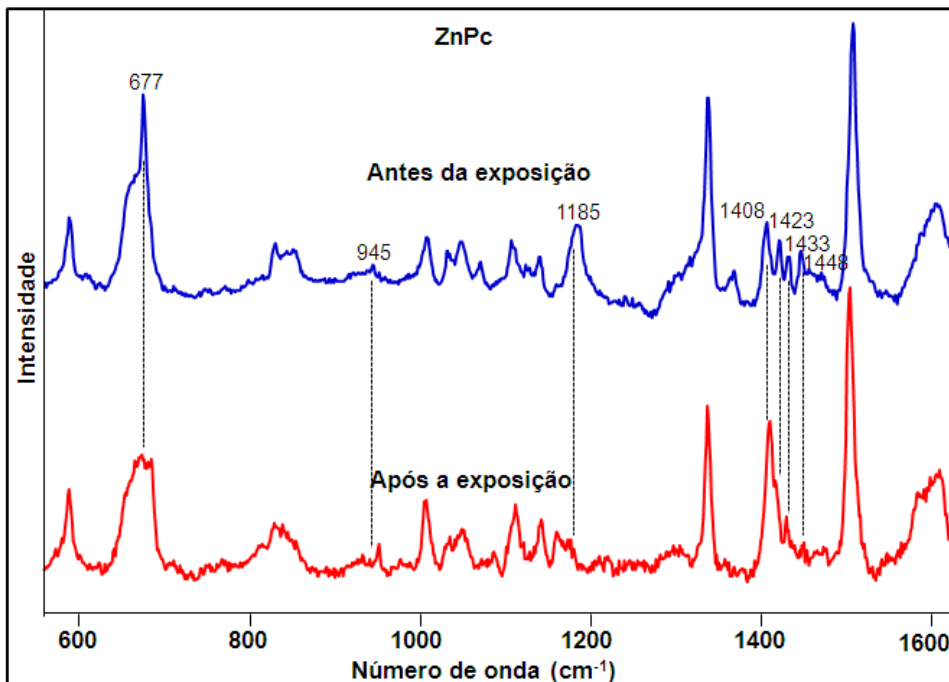


Figura 69 – Espectros de espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS) para a ZnPc, em filme de 10 nm evaporado sobre vidro metalizado com 6 nm de Ag, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, realizados com o laser 514,5 nm.

Comparando-se os espectros de espalhamento Raman das Figuras 68 e 69 observa-se que em ambos houve mudanças, principalmente nas intensidades relativas das bandas referentes ao macrociclo da MPc e deslocamento para o vermelho nas bandas 1408, 1423, 1433 e 1448 cm^{-1} (estiramentos isoindóis) específicas de cada tipo de ftalocianina e muito sensível a presença do íon metálico. Pode-se observar também mudança na intensidade relativa e deslocamento para o vermelho na banda 945 cm^{-1} (estiramento isoindol) e nas intensidades relativas das bandas 843 cm^{-1} (deformação C-C-C), 1086 cm^{-1} (C-H no plano), 1185 cm^{-1} (deformação C-H), 1220 cm^{-1} (deformação C-H) e 1307 cm^{-1} (deformação C-H). Tais mudanças apontam a interação π - π entre as moléculas do gás do combustível e o anel da MPc, fato também observado nos espectros de absorção de UV-vis e FTIR. Contudo, as mudanças ocorridas nos espectros Raman após a exposição aos vapores de gasolinas são bem mais significativas do que aquelas observadas via UV-vis e FTIR.

A Figura 70 ilustra os espectro de espalhamento Raman de filmes PVD de NiPc de 40 nm evaporado sem interrupção sobre quartzo, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, com o laser 785 nm.

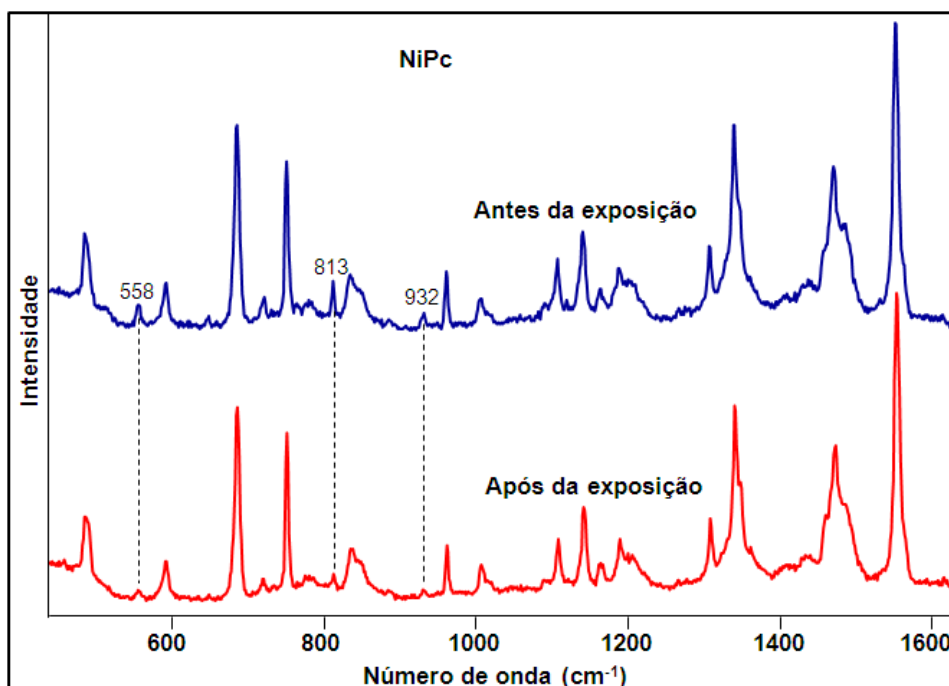


Figura 70 – Espectros de espalhamento Raman de filme PVD de NiPc de 40 nm evaporado sem interrupção sobre quartzo, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, com o laser 785 nm.

Comparando-se os espectros de espalhamento Raman do filme PVD de NiPc de 40 nm, evaporado sobre quartzo sem interrupção, com o laser 785 nm, antes e após a exposição, durante 8 horas aos vapores de gasolina pode-se observar que ocorreu pequenas mudanças principalmente nas intensidades relativas dos modos em 558 e 813 cm^{-1} (respiração Pc), e 932 cm^{-1} (deformação C-H). Isto é indicação de que houve uma interação muito limitada entre os gases evaporados da gasolina e as moléculas da NiPc, feito que também foi observado nos espectros vibracionais de UV-vis, tais observação tornam os filmes PVD de NiPc praticamente insuficientes com sensor de gasolina.

6.4.4 - Fluorescência

A Figura 71 mostra os espectros de fluorescência para ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, com o laser 785 nm. Porém, após a exposição aos vapores

de gasolina observou-se um aumento na intensidade, com deslocamento hipsocrômico (deslocamento para o azul) no máximo de fluorescência. Provavelmente, o gás adsorvido diminuiu a interação dos grupos aromáticos, provocando o aumento da intensidade e o deslocamento hipsocrômico da fluorescência [151].

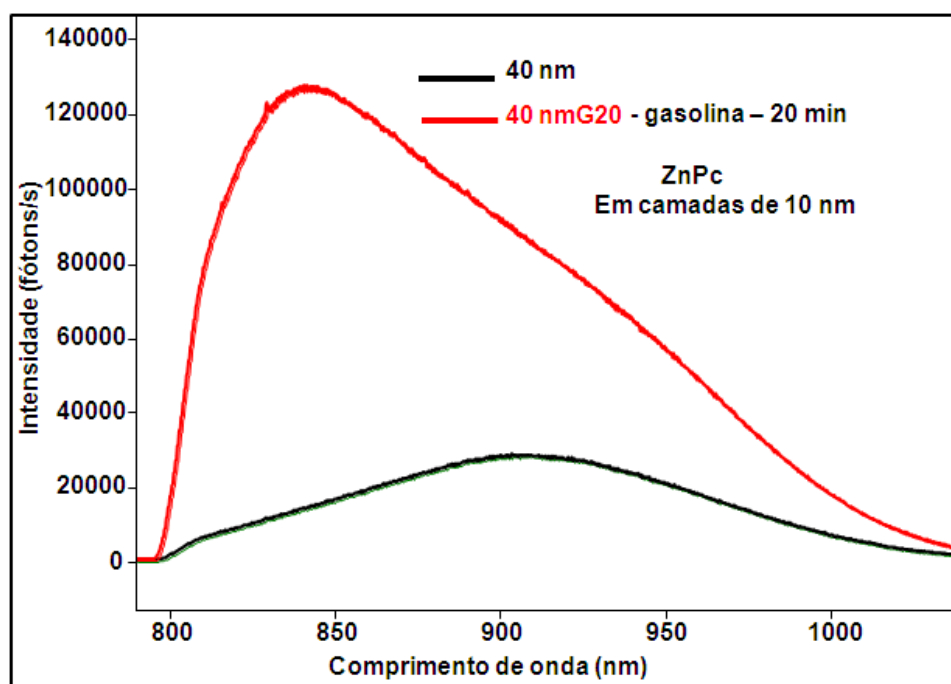


Figura 71 – Espectro de fluorescência para ZnPc, em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo em camadas de 10 nm, antes e após a exposição aos vapores de gasolina, com o laser 785 nm.

CAPÍTULO VII

Conclusão

Filmes ultrafinos foram fabricados por evaporação térmica a vácuo (*physical vapour deposition* - PVD) depositando-se ftalocianinas de zinco e níquel (ZnPc e NiPc) sobre diferentes tipos de substratos de acordo com as caracterizações e aplicação desejadas. A estabilidade térmica foi monitorada por TG e DSC, o crescimento dos filmes foi controlado por espectroscopia de absorção no UV-vis, a cristalinidade por raios-X, FTIR e Raman. A morfologia foi investigada por AFM e mapeamento micro-Raman e a organização molecular das ftalocianinas nos filmes foi determinada pelas regras de seleção de superfície aplicada à espectroscopia FTIR nos modos transmissão e reflexão-absorção. Os efeitos que a temperatura causa nos filmes foram investigados por UV-vis, FTIR, Raman e fluorescência e a adsorção dos vapores da gasolina foi estudada por UV-vis, FTIR e Raman.

Os resultados obtidos para a ZnPc e NiPc, em forma de pó e de filmes PVD, com cada técnica de caracterização mostraram:

- ✓ Alta estabilidade térmica da ZnPc e NiPc em forma de pó e em forma de filmes PVD que aumenta com a diminuição da espessura dos filmes, sendo a NiPc um pouco mais estável em pó e bem mais estável em forma de filmes.
- ✓ Crescimento linear dos filmes de ZnPc evaporados em camadas de 10 nm e dos de NiPc evaporados sem interrupção até 40 nm. Maior equilíbrio dímero/monômero ou dímero-agregados/monômero nos filmes da ZnPc.

- ✓ A morfologia em escala nanométrica apresenta agregados moleculares com rugosidade menor para os filmes de ZnPc do que para os de NiPc evaporados em camadas de 10 nm e em escala micrométrica os filmes são bastante homogêneos morfologicamente e quimicamente para a ZnPc e NiPc.
- ✓ Tanto nos filmes de ZnPc como nos de NiPc as moléculas apresentam-se com estrutura cristalina na forma α .
- ✓ Nos filmes as moléculas de ZnPc e NiPc estão organizadas preferencialmente inclinadas formando um ângulo próximo de 90° em relação à superfície do substrato.
- ✓ Medidas elétricas em filmes PVD de ZnPc e NiPc sobre eletrodos interdigitados de Au indicaram comportamento ôhmico, com condutividade dc de $1,2 \times 10^{-10}$ S/m para a ZnPc e de 72×10^{-10} S/m para a NiPc.
- ✓ Medidas de fotocondutividade revelaram ser os filmes PVD de ZnPc mais fotocondutores e com possibilidade de ser usados como fotocélulas.
- ✓ Tratamento térmico até 200°C , por duas horas em estufa, em filmes PVD de 40 nm de espessura, indicou mudanças nos ângulos de inclinação das moléculas em relação à superfície do substrato para a ZnPc. Porém, no filme evaporado em camadas de 10 nm as moléculas ficaram praticamente paralelas em relação à superfície do substrato e nenhuma mudança para os de NiPc. Em 250°C ocorreu a oxidação térmica com a possibilidade de mudança de uma fração de ZnPc, da fase α para a β , o mesmo não ocorreu nos filmes de NiPc.

- ✓ Na presença de vapores de gasolina os filmes PVD de ZnPc adsorvem os gases evaporados da gasolina. Já nos filmes de NiPc há uma adsorção muito limitada desses gases. Porém, devido a boa adsorção dos gases evaporados da gasolina e a baixa resistência a altas temperaturas os filmes de ZnPc são mais indicados na aplicação como sensores de gás. Já os filmes PVD de NiPc adsorvem muito menos os gases e são bem mais resistente a altas temperaturas, sendo mais indicados em dispositivos eletrônicos como semicondutores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines: Properties and applications**, v. 1. New York: V. C.H. Publishers, 1989.
- [2] CORDEIRO, M.R. “**Estudo das etapas sintéticas de complexos mistos de ftalocianinas de zinco e cobalto com tetrafenilporfirina de zinco**”. Dissertação de mestrado apresentada no Instituto de Química de São Carlos/UFScar, 2004.
- [3] SHENG, M.L.; SCHEINER, S. **Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines. Metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg**. Journal of Chemical Physics, v.114, p. 9780-9791, June, 2001.
- [4] BRAUN, A.E.; TCHERNIAC, J. “**Phthalocyanines: Synthesis**”, v. 40, Ann. Ber., p. 2709-2718, 1907.
- [5] LINSTEAD, R.P.; ROBERTSON, J.M. “**The stereochemistry of metallic phthalocynine**”, v.3. London: Chem. Soc., p. 1736-1738, 1936.
- [6] WIBER, J.H.; BUSCH, D.H. **Complexes derived from strong field ligands**. Inorganic Chemical, v. 4, p. 469-471, April, 1965.
- [7] KASUGA K.; TSUTSUI, M. **Some new development in the chemistry of metallophthalocyanines**. Coordination Chemistry Reviews, v. 32, p. 67-95, May, 1980.
- [8] NYOKONG, T.; ISAGO, H. **The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins**. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, v. 8, issue 9, p. 1083-1090, January, 2004.
- [9] HANACK, M.; SUBRAMANIAN, L.R. **HandBook of organic conductive molecules and polymers**, v.1. Chichester: H. S. Nalwa, 1997.
- [10] DINI, D.; HANACK, M. **Phthalocyanines as materials for advanced technologies**. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, v. 8, issue 7, p. 915 – 933, 2004.
- [11] CHEN, S. et al. **Langmuir-Blodgett film of new phthalocyanine containing oxadiazol**. Synthetic Metals, v. 156, p. 1236-1240, September, 2006.
- [12] GAFFO, L. et al. **Atomic force microscopy and micro-Raman imaging of mixed Langmuir-Blodgett films of ytterbium bisphthalocyanine and stearic acid**. Langmuir, v. 18, p. 3561-3566, April, 2002.
- [13] GAFFO, L. **Surface-enhanced Raman scattering and micro-Raman imaging of Langmuir-Blodgett films of rhodium phthalocyanine**. Spectrochimica Acta A, v.60, p. 321-327, January, 2004.
- [14] COOPER, T.M.; CAMPBELL, A.L.; CRANE, R.L. **Formation of polypeptide-dye multilayers by an electrostatic self-assembly technique**. Langmuir, v. 11, p. 2713-2718, April, 1995.

- [15] ZUCOLOTTI, V. et al. **Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films.** Journal of Physical Chemistry B, v. 107, p. 3733-3737, November, 2003.
- [16] BURGHARD, M. et al. **Well-organized phthalocyanine Langmuir-blodgett-films incorporated into symmetrical (metal/thin Organic film/metal) sandwich structures.** Synthetic Metals, v. 67, p.193-195, November, 1994.
- [17] SOUTO, J. et al. **Langmuir-Blodgett and vacuum sublimed films of terbium bisphthalocyanine.** Synthetic Metals, v. 54, p. 229-235, March, 1993.
- [18] GAFFO, L. et al. **Vibrational spectra and surface-enhanced resonance Raman scattering of palladium phthalocyanine evaporated films.** Journal of Ramans Spectroscopy, v.33, p. 833-837, July, 2002.
- [19] TREACHER, K.E. et al. **Solvent cast films derived from amphiphilic phthalocyanines: an alternative to the Langmuir-Blodgett technique for the preparation of ordered multilayer films.** Chemical Communications, v. 1, p. 73-75, January, 1996.
- [20] KIRNER, J.F.; DOW, W.; SCHEIDT, W.R. **Molecular stereochemistry of two intermediate-spin complexes. Iron (II) phthalocyanine and manganese(II) phthalocyanine.** Inorg. Chem., v. 15, p.1685-1690, April, 1976.
- [21] ASSMANN, B. et al. **Magnesium phthalocyanines: Synthesis and properties of halophthalocyaninatomagnesate, [Mg(X)Pc(2-)](-) (X=F, Cl, Br); crystal structure of bis(triphenylphosphine)iminiumchloro-(phthalocyaninato)magnesate acetone solva.** Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, v. 622, p.1085-1090, June, 1996.
- [22] BAERENDS, E.J.; ELLIS, D.E.; ROS, P. **ADF program package, version 2.0.1:** Chem. Phys, v. 2, p. 41, 1973; VELDE, G.T.; BAERENDS, E.J. J. Comput. Phys., v. 99, p. 84, 1992.
- [23] ROBERTSON, J.M.; WOODWARD, I. **Nickel Phthalocyanine.** J. Chem. Soc., v. 59, p. 219-230, February, 1937.
- [24] RUAN, C.Y.; MASTRYUKOV, V.; FINK, M. J. **"Electron diffraction studies of metal phthalocyanine. M = Sn, Mg, and Zn (reinvestigation)".** J. Chem. Phys., v. 111, p. 3035-3041, August, 1999.
- [25] GAFFO, L. **Síntese, caracterização e formação de filmes Langmuir-Blodgett das ftalocianinas de itérbio e samário.** Dissertação de mestrado apresentada no Instituto de Química de São Carlos/USP, 1998.
- [26] SIELCKEN, O.E. et al. **Synthesis and aggregation behavior of hosts containing phthalocyanine and crown ether subunits.** Journal of the American Chemical Society, v. 109, p 4261-4265, July, 1987.
- [27] CARIATI, F.; MORAZZONI, F.; ZOCCHI, M. **Coordination bond properties in phthalocyaninatometal (II) complexes. I. stereochemistry and bond properties in Bis(4- Methylpyridine)-phthalocyaninatometal(II)-4-methylpyridine (1/2)**

(**metal = cobalt or iron**). Journal of the Chemical Society-dalton Transactions, p. 1018 – 1024, 1978.

[28] ANDZELM, J. et al. **Optical properties of phthalocyanine and naphthalocyanine compounds**. Journal chemical, v.3, p. 870-877, May-Jun., 2007.

[29] OUEDRAOGO, G.V. et al. **Charge-transfer and Mossbauer-spectra of axially substituted iron phthalocyanines**. Inorg. Chem., v. 20, p. 4387 – 4393, December, 1981.

[30] BALA, W. et al. **Temperature dependence of FT-IR absorption and Raman scattering of copper phthalocyanine thin layers deposited on silicon substrate**. Journal of Molecular Structure, v. 782, p. 177-182, January, 2006.

[31] UNNI, K.N.N.; MENON, C.S. **Electrical and optical studies on europium diphthalocyanine thin films**. Journal of Materials Science Letters, v. 20, p. 1203-1205, July, 2001.

[32] SALEH, M.; HASSAN, A.K.; GOULD, R.D. “ **dc conduction processes and electrical parameters of the organic semiconducting zinc phthalocyanine, ZnPc, thin films**”. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 64, p. 1297-1303, August, 2003.

[33] GUTMANN, F.; LYONS, L.R. **Organic semiconductors**. New York: Wiley-interscience, 1967.

[34] AHMAD, A.; COLLINS, R.A. **The effect of oxygen on the electrical characteristic of triclinic lead phthalocyanine**. Thin Solid Films, v. 217, p. 75-82, September, 1992.

[35] SIMMONS, J.G. “**Conduction in thin dielectric films**”. J. Phys. D: Appl. Phys., v. 4, p. 613-657, May, 1971.

[36] KAO, K.C.; HWANG, W. **Electrical transport in solids: with particular reference to organic semiconductors**. Oxford: Pergamon Press, 1981.

[37] MURGATROYD, P.N. **Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect**. J. Phys. D: Appl. Phys., v.3, p.151-156, February, 1970.

[38] GOULD, R.D. **Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films**. Coordination Chemistry Reviews, v. 156, p. 237-274, December, 1996.

[39] DALVEN, R. **Introduction to applied solid state physics**. New York: Plenum 2ª Edição, 1990.

[40] COLINGE, J.P.; COLINGE, C.A. **Physics of semiconductor devices**. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.

[41] SHAFI, T.S.; GOULD, R.D. **Electrical characteristics of lead phthalocyanine thin films using aluminium Schottky barriers and gold ohmic contacts**. International Journal of Electronics, v.73, p.1043-1045, November, 1992.

- [42] LOUTFY, R.O.; HOR, A.M.; RUCKLIDGE, A. **“Near-infrared photoreceptor devices incorporating evaporated chloroincium phthalocyanine”**. Journal of Imaging Science, v. 31, p. 31-37, 1987.
- [43] LOUTFY, R.O. et al. **“Organic photoconductive materials”**. Pure Appl. Chem., v. 60, p. 1047-1053, 1988.
- [44] ZHU, D.G.; PETTY, M.C.; HARRIS, M. **“An optical sensor for nitrogen-dioxide based on a copper phthalocyanine langmuir-blodgett-film”**. Sensor Actuators. B. chem., v. 4, p. 265-269, October, 1990.
- [45] SAJI, T. **“Phthalocyanine: properties applications”**. New York: VCA, 1993.
- [46] RELLA, R. et al. **NO₂ gas detection by Langmuir-Blodgett films of copper phthalocyanine multilayer structures**. Supramolecular Science, v. 4, p. 461-464, January, 1997.
- [47] ZHANG, Y. et al. **Comparative density functional theory study of the structures and properties of metallophthalocyanines of group IV B**. Vibrational Spectroscopy, v. 40, p. 289-298, March, 2006.
- [48] SPADAVECCHIA, J.; CICCARELLA, G.; RELLA, R. **Optical characterization and analysis of the gas/surface adsorption phenomena on phthalocyanines thin films for gas sensing application**. Sensors and Actuators B: Chemical, v.106, p. 212 – 220, April, 2005.
- [49] CONCEIÇÃO, C.C. **Construção e aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono modificada com ftalocianina de cobalto para determinação de analitos de interesse**. Tese de doutorado apresentada no Instituto de Química de São Carlos/USP, 2004.
- [50] ZAGAL, J.H. **“Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions”**. Coordin. Chem. Rey., v. 119, p. 89-136, October, 1992.
- [51] COUTANCEAU, C. et. al. **“Spectroscopic investigation of polymer-modified electrodes containing cobalt phthalocyanine-application to the study of oxygen reduction at such electrodes”**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 386, p. 173-182, April, 1995.
- [52] FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A.J.; PINGARRON, J.M. **“Voltammetric determinatoin of the herbicides thiram and disulfiram with a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode”**. Analisis, v. 23, p. 319-324, September, 1995.
- [53] PEREZ, F.E. et al. **“Anodic oxidation of cysteine catalysed by nickel tetrasulphonated phthalocyanine immobilized on sílica gel modified with titanium (iv) Oxide”**. Electrochimica Acta, v. 43, p. 1665-1673, May, 1998.
- [54] SANTOS, L.M.; BALDWIN, R.P. **“Liquid-chromatography electrochemical detection of carbohydrates at a cobalt phthalocyanine containing chemically modified electrode”**. Anal. Chem., v. 59, p. 1766-1770, April, 1987.

[55] COOKEAS, E.G.; EFSTATHIOU, C.E. **“Flow injection-pulse amperometric detection of ephedrine a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode”**. Analyst, v. 125, p. 1147-1150, May, 2000.

[56] MAYNÉ, J. **Sensores – acondicionadores y procesadores de sinal**. Silica Avnet Division, p. 1-59, 2003.

[57] LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. **Phthalocyanines**, v. 4. Germany: VCH Publishers Weinheim, 1996.

[58] SIMON, J.; ANDRÉ, J.J. **Molecular semiconductors: photoelectrical properties and solar cells**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.

[59] WOHLTJEN, H. **Chemical microsensors and microinstrumentation**. Analytical Chemistry, v. 56, p. A87-&, January, 1984.

[60] ZANCHETTIN, C.; LUDERMIR, T. B. **Hybrid neural systems for pattern recognition in artificial noses**. International Journal of Neural Systems, v. 15, p. 1–13, Feb-Apr., 2005.

[61] DEISINGH, A.K.; STONE, D. C.; THOMPSON, M. **Applications of electronic noses and tongues in food analysis**. International Journal of Food Science & Technology, v. 39, n. 6, p. 587-604, February, 2004.

[62] HAUPTMANN, P. et al. **Artificial electronic tongue in comparison to the electronic nose - state of the art and trends**. 2000 IEEEUEIA International Frequency Control Symposium and Exhibition, p. 22-29, September, 2000.

[63] KELLER, P.E. et al. **Electronic noses and their application**. Box 999, K1-87 Richland, WA 99352, p. 116-119, October, 1995.

[64] MATTOX, D.M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. Noyes Publications, 1998.

[65] TATSCH, P.T, 1996. **V oficina de microeletrônica**. Disponível em: < [HTTP://www.ccs.unicamp.br/cursos/free107/download/cap11.pdf](http://www.ccs.unicamp.br/cursos/free107/download/cap11.pdf) >. Acessado em: 13 Abril 2008.

[66] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmica, v. 26, nº121, p. 17-24, 1980.

[67] CHRISTIAN, G.D. **“Analytical chemistry”**, 6th edition. Toronto: John Wiley & Sons, 1994.

[68] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **“Princípios de análise instrumental”**, 5^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

[69] NUSSENZVEIG, H.M. **“Curso de física básica”**, 4^a edição, v. 3 e 4. Rio de Janeiro: Edgard Blücher Ltda, 2002.

[70] ATKINS, P.W. **“Físico-Química”**, 6^a edição, v. 2. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.

- [71] ANTUNES, P.A. et al. **Reflection absorption infrared spectra of thin solid films. molecular orientation and film structure.** Applied Spectroscopy, v. 55, p. 1341-1346, October, 2001.
- [72] EL-NAHASS, M.M.; ABD-EL-RAHMAN, K.F.; DARWISH, A.A.A. **Fourier transform infrared and UV-vis spectroscopes of nickel phthalocyanine thin films.** Materials Chemistry and Physics, v. 92, p. 185-189, July, 2005.
- [73] SALA, O. **"Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho".** São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- [74] LASERNA, J.J. **"Modern techniques in Raman spectroscopy".** Toronto: John Wiley & Sons, 1996.
- [75] MCCREERY, R.L. **"Raman spectroscopy for chemical analysis".** Toronto: Wiley-Interscience, 448pp, 2000.
- [76] CHANG, R.K.; FURTAK, T.E. **"Surface-enhanced Raman scattering".** New York: Plenum Press, 1982.
- [77] VO-DINH, T. **Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures.** Trends in Analytical Chemistry, v. 17, p. 557-582, August, 1998.
- [78] OTTO, A. **Surface-enhanced Raman-scattering of adsorbates.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 22, p. 743-752, December, 1991.
- [79] OTTO, A. **Surface enhanced Raman-scattering (sers), what do we know.** Applied Surface Science, v. 57, p. 309-355, 1980.
- [80] FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P.J.; MCQUILAN, A.J. **Raman spectra from electrode surfaces.** Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, p. 80-81, 1973.
- [81] FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P.J.; MCQUILAN, A.J. **Raman spectra of pyridine at a silver electrode.** Chemical Physics Letters, v. 26, p. 163-166, May, 1974.
- [82] JEANMAIRE, D.L.; VAN DUYNE, R.P. **Surface Raman spectroelectrochemistry. part I : heterocyclic, aromatic and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode.** Journal Electroanal Chemical, v. 84, p. 1-20, November, 1977.
- [83] ALBRECHT, M.G.; CREIGHTON, J.A. **Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode.** Journal of the American Chemical Society, v. 99, p. 5215-5217, July, 1977.
- [84] VAN DUYNE, R.P. **"Chemical and biochemical applications of lasers",** v. 4. New York: C. Bradley Moore, Academic Press, 1979.
- [85] MOSKOVITS, M. **"Surface-enhanced spectroscopy".** Rev. Mod. Phys., v. 57, p. 783-826, July, 1985.

- [86] BROLO, A.G.; IRISH, D.E.; SMITH, B.D. **"Applications of surface enhanced Raman scattering to the study of metal-adsorbate interactions"**. Journal of Molecular Structure, v. 405, p. 29-44, March, 1997.
- [87] METIU, H. **Surface enhanced spectroscopy**. Progress in Surface Science, v. 17, p. 153-320, 1984.
- [88] CAMPION, A.; KAMBHAMPATI, P. **Surface-enhanced Raman scattering**. Chemical Society Reviews, v. 27, p. 241-250, July, 1998.
- [89] LIVER, N.; NITZAN, A.; GERSTEN, J.I. **Local fields in cavity sites of rough dielectric surfaces**. Chemical Physics Letters, v. 111, p. 449-454, November, 1984.
- [90] VAN VLACK, L.A. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1985.
- [91] KITTEL, C. **introdução à física do estado sólido**, 5ª edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- [92] HERRMANN, P.S.P. et al. **Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros**. Polímeros, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 7, n. 4, p. 51-61, October-November, 1997.
- [93] BINNING, G.; QUATE, C.F.; GERBER, C. **Atomic force microscope**. Physical Review Letters, v. 56, p. 930-933, March, 1986.
- [94] BATTISTI, D.; AROCA, R. **Reversible adsorption on a single Langmuir-Blodgett monolayer**. Journal of the American Chemical Society, v. 114, p. 1201-1204, February, 1992.
- [95] HIDALGO, A.A.; TABAK, M.; OLIVEIRA JR, O.N. **The interaction of meso-tetraphenylporphyrin with phospholipid monolayers**. Chemistry and Physics of Lipids, v.134, p.97-108, April, 2005.
- [96] BERTONCELLO, P.; PERUFFO, M. **An investigation on the self-aggregation properties of sulfonated copper(II) phthalocyanine (CuTsPc) thin films**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 321, p.106-112, May, 2008.
- [97] LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. **Phthalocyanines: properties and applications**, v. 1. New York: VCH, 1993.
- [98] JANCZAK, J.; KUBIAK, R. **Synthesis and characterisation of dipyridinated magnesium phthalocyaninato(2-) complex**. Polyhedron, v. 21, p. 265-274, February, 2002.
- [99] RUOCCO, A. et al. **Relevance of the electron energy-loss spectroscopy for in situ studies of the growth mechanism of copper phthalocyanine molecules on metal surfaces: Al.100**. Physical Review, v. 67, p. 155408-1—155408-7, April, 2003.

- [100] DEBE, M.K.; FIELD, D.R. **Variable angle spectroscopic ellipsometry studies of oriented phthalocyanine films**. Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films, v. 9, p. 1265-1271, May-June, 1991.
- [101] ROBINSON, M.T.; KLEIN, G.E. **Unit cell constants of α -copper phthalocyanine**. J. Am. Chem. Soc., v. 74, p. 6294, August, 1952.
- [102] ASSOUR, J.M. **On the polymorphic modifications of phthalocyanines**. The Journal of Physical Chemistry, v. 69. p. 2295, July, 1965.
- [103] ASHIDA, M.; UYEDA, N.; SUITO, E. **Unit cell metastable-form constants of various phthalocyanines**. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 39, p. 2616-2624, December, 1966.
- [104] EL-NAHASS, M.M. et al. **Structural and optical properties of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films**. Optical Materials, v. 27, p. 491-498, December, 2004.
- [105] UYEDA, N.; ASHIDA, M.; SUITO, E. **Orientation overgrowth of condensed polycyclic aromatic compounds vacuum-evaporated onto cleaved face of mica**. Journal of Applied Physics, v. 36, p. 1453-1460, April, 1965.
- [106] DEBE, M.K.; POIRIER, R.J.; KAM, K.K. **Organic-thin-film-induced molecular epitaxy from the vapor phase**. Thin Solid Films, v. 197, p. 335-347, March, 1991.
- [107] HASSAN, A.K.; GOULD, R.D. **Structural studies of thermally evaporated thin-films of copper phthalocyanine**. Physical Status Solid A-applied Research, v. 132, p. 91-101, July, 1992.
- [108] SOLIMAN, H.S. **Structural and transport properties of evaporated iron phthalocyanine (FePc) thin films**. European Physical Journal-applied Physics, v. 21, p. 187-193, March, 2003.
- [109] SINDU LOUIS, J. et al. **Study of dependence of molecular orientation and optical properties of zinc phthalocyanine grown under two different pressure conditions**. Journal of Applied Physics, v.101, p. 1-7, January, 2007.
- [110] GORDAN, O.D.; FRIEDRICH, M.; ZAHN, D.R.T. **The anisotropic dielectric function for copper phthalocyanine thin films**. Organic Electronics, v. 5, p. 291-297, December, 2004.
- [111] EL-NAHASS, M.M. et al. **Dispersion studies and electronic transitions in nickel phthalocyanine thin films**. Optics & Laser Technology, v. 37, p. 513-523, October, 2005.
- [112] COLLINS, R.A.; KRIE, A.; ABASS, A.K. **Optical properties of lead phthalocyanine (PbPc) thin films**. Thin Solid Films, v. 229, p. 113-118, June, 1993.
- [113] SHARP, J.H.; ABKOWITZ, M. **Dimeric structure of a copper phthalocyanine polymorph**. Journal of Physical Chemistry, v. 77, p. 477-481, February, 1973.

- [114] SEOUDI, R.; EL-BAHY, G.S.; EL SAYED, Z.A. **FTIR, TGA and dc electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes.** Journal of Molecular Structure, v.753, p.119-126, October, 2005.
- [115] VERMA, D. et al. **Role of coordinated ions on the orientation of phthalocyanine based coatings.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.70, p. 1180-1186, October, 2008.
- [116] FARAG, A.A.M. **Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films.** Optics & Laser Technology, v.39, p. 728-732, June, 2007.
- [117] GAFFO, L. et al. **Structural aspects of Langmuir–Blodgett and cast films of zinc phthalocyanine and zinc hexadecafluorophthalocyanine.** Thin Solid Films, v. 515, p. 7307-7312, June, 2007.
- [118] AHMAD, A.; COLLINS, R.A. **FTIR characterization of triclinic lead phthalocyanine.** Journal of Physics D: Applied Physics, v.24, p.1894-1897, October, 1991.
- [119] SU, W.; BAO, M.; JIANG, J. **Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes Part 12. The infrared characteristics of phthalocyanine in heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes.** Vibrational Spectroscopy, v. 39, p. 186-190, October, 2005.
- [120] GOBERNADO, M.I.; AROCA, R.; DESAJA, J.A. **Vibrational spectra of Langmuir Blodgett monolayers of magnesium and palladium tetra- tert butylphthalocyanine.** Langmuir, v. 9, p. 2185-2189, August, 1993.
- [121] KATO, H. et al. **X-ray photoemission spectroscopy and Fourier transform infrared studies of electrochemical doping of copper phthalocyanine molecule in conducting polymer.** Journal of Vacuum Science & Technology A, v.25, p. 1147-1151, July, 2007.
- [122] AROCA, R.; THEDCHANAMOORTHY, A. **Vibrational studies of molecular organization in evaporated phthalocyanine thin solid films.** Chemistry of Materials, v.7, p. 69-74. January, 1995.
- [123] TACKLEY, D.R.; DENT, G.; SMITH, W.E. **IR and Raman assignments for zinc phthalocyanine from DFT calculations.** Physical Chemistry Chemical Physics, v.2, p. 3949-3955, August, 2000.
- [124] MENDEZ, M.L.R.; AROCA, R. **Electrochromic and gas adsorption properties of Langmuir-Blodgett films of lutetium bisphthalocyanine complexes.** Chem. Mater., v.5, p.933-937, July, 1993.
- [125] KAM, A.P.; AROCA, R. **Perylene tetracarboxylic-phthalocyanine mixed thin solid films. surface-enhanced resonance raman scattering imaging studies.** Chem. Mater., v. 13, p. 4463-4468, March, 2001.
- [126] WANIA, C.M.; AROCA, R. **Spectroscopic and gas adsorption properties of thulium bisphthalocyanine Langmuir-Blodgett films.** Spectrochimica Acta

part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.51, p. 2325-2334, November, 1995.

[127] LU, F. et al. **Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. Part 3. The effects of substituents and molecular symmetry on the infrared characteristics of phthalocyanine in bis(phthalocyaninato) rare earth complexes.** Spectrochimica Acta part A-molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 59, p.3273-3286, December, 2003.

[128] VARGHESE, A.C.; MENON, C.S. **Electrical properties of nickel phthalocyanine thin films using gold and lead electrodes.** Journal of Materials Science. Materials in Electronics, v. 17, p 149-153, February, 2006.

[129] RAJESH, K. R.; MENON, C.S. **Electrical and optical properties of vacuum deposited MnPc thin films.** The European Physical Journal B, v. 47, p. 171-176, October, 2005.

[130] OLTHUIS, W.; STREEKSTRA, W.; BERGVELD, P. **Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors.** Sensors and Actuators, v. 24, p. 252-256, March, 1995.

[131] FROM WIKIPIDIA THE FREE INCYCLOPEDIA. **Photoresistor.** Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/photoresistor>>. Acessado em: 01 de Novembro 2008.

[132] VALLI. L. **Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 116, p. 13-44, August, 2005.

[133] LAMB, D.R. **Electrical conduction mechanisms in thin insulating films.** London: Methuen and co Ltd, 1970.

[134] DING, H.; WANG, S.; XI, S. **Vibrational spectra and structure of zinc phthalocyanine.** Journal of Molecular Structure, v. 475, p. 175-180, February 1999.

[135] AROCA, R. et al. **Surface-enhanced Raman scattering of Langmuir-Blodgett monolayers of phthalocyanine by indium and silver island films.** The Journal of Physical Chemistry, v.89, p.4051-4054, September, 1985.

[136] CAO, T.D. et al. **Langmuir–Blodgett mixed films of titanyl(IV) phthalocyanine and arachidic acid. Molecular orientation and film structure.** Langmuir, v.19, p.3747-3751, April, 2003.

[137] BAO, M. et al. **Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: Part 13. The Raman characteristics of phthalocyanine in unsubstituted and peripherally octa(octyloxy)-substituted homoleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes.** Polyhedron, v.25, p. 1195–1203, March, 2006.

[138] BIAN, Y. et al. **Raman spectroscopic characteristics of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes Part 4. Raman spectroscopic characteristics of**

naphthalocyanine in mixed (octaethylporphyrinato)(naphthalocyaninato) rare earth double-deckers. *Vibrational Spectroscopy*, v.31, p.173-185, May, 2003.

[139] OGUNSIPE, A.; MAREE, D.; NYOKONG, T. **Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives.** *Journal of Molecular Structure*, v. 650, p 131-140, January, 2003.

[140] SZYBOWICZ, M. et al. **Temperature study of Raman, FT-IR and photoluminescence spectra of ZnPc thin layers on Si substrate.** *Journal of Molecular Structure*, v. 830, p. 14–20, March, 2007.

[141] WOJDYLA, M. et al. **Absorption and photoreflectance spectroscopy of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films grown by thermal evaporation.** *Materials Letters*, v. 60, p. 3441-3446, December, 2006.

[142] JANCZAK, J.; RUBIAK, R. **X-ray single crystal investigations of magnesium phthalocyanine. The 4+1 coordination of the Mg ion and its consequence.** *Polyhedron*, v. 20, p. 2901-2909, November, 2001.

[143] MASON, R.; WILLIAMS, G.A.; FIELDING, P.E. **Structural chemistry of phthalocyaninato-cobalt(II) and -manganese(II).** *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*, p. 676-683, January, 1979.

[144] PEETERS, K. **“Tetrasulphonated phthalocyanine thin films deposited on gold electrodes: a study using voltammetry and synchrotron micro X-ray fluorescence”.** Tese de doutorado apresentada na Universiteit Gent Faculty of science department of analytical chemistry, Belgica, 2007.

[145] SENTHILARASU, S. et al. **Characterization of zinc phthalocyanine (ZnPc) for photovoltaic applications.** *Applied Physics A*, v. 77, p. 383-389, August, 2003.

[146] BASOVA, T. et al. **Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing.** *Sensors and Actuators*, v. 113, p. 127-134, January, 2006.

[147] HUO, L.H. et al. **Gas sensitivity of composite Langmuir Blodgett films of Fe₂O₃ nanoparticle-copper phthalocyanine.** *Sensors and Actuators*, v. 71, p. 77-81, November, 2000.

[148] RELLA, R. et al. **Effects of NO₂ oxidizing gas on a novel phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin film.** *Thin Solid Films*, v. 286, p. 256-258, September, 1996.

[149] PASSARD, M. et al. **Doping mechanisms of phthalocyanines by oxidizing gases: application to gas sensors.** *Thin Solid Films*, v. 237, p. 272-276, January, 1994.

[150] ALAGNA, L. et al. **The effect of NO₂ on spectroscopic and structural properties of evaporated ruthenium phthalocyanine dimer.** *Thin Solid Films*, v. 515, p. 2748-2753, December, 2006.

[151] FERNANDO, H. et al. **Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio**. Química Nova, v. 28, p. 964-967, 2005.