

UNESP – Universidade Estadual Paulista

“Júlio de Mesquita Filho”

Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT

MAGNO VIEIRA

**“FILMES EVAPORADOS DE FTALOCIANINA DE COBALTO:
ARQUITETURA MOLECULAR E APLICAÇÃO SENSORIAL”**

Presidente Prudente - SP

2013

MAGNO VIEIRA

**FILMES EVAPORADOS DE FTALOCIANINA DE COBALTO:
ARQUITETURA MOLECULAR E APLICAÇÃO SENSORIAL**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

Presidente Prudente - SP

2013

Vieira, Magno.

Filmes evaporados de ftalocianina de cobalto: arquitetura molecular e aplicação sensorial / Magno Vieira, 2013
91 f.

Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino

Dissertação (Mestrado)—Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2013

1. Filmes PVD. 2. CoPc. 3. Morfologia. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.

ATA DE DEFESA



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAGNO VIEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de fevereiro do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VI da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. KAREN WOHNATH do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Ponta Grossa, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAGNO VIEIRA, intitulado "FILMES NANOESTRUTURADOS DE FTALOCIANINA DE COBALTO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Carlos José Constantino", written over a horizontal line.

Profa. Dra. ANA MARIA PIRES

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ana Maria Pires", written over a horizontal line.

Profa. Dra. KAREN WOHNATH

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Karen Wohnath", written over a horizontal line.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa: Dayara Ramos Bonfim Vieira.

Pelo apoio incondicional dedicado a mim.

AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais José e Grécia, meus irmãos, minha sogra Euza e companhia, pelos valores ensinados e pelo incentivo em todos os momentos.

Ao meu orientador Casé pela confiança e compreensão. Com certeza é alguém que eu aprendi a admirar, cuja orientação não se limitou ao conhecimento mas rompeu a fronteira dos valores. Espero conseguir passar parte disto para outros. Obrigado casé...

Aos amigos do NOIX, em especial a Priscila, Leonardo, Pedro, Diogo, Álvaro e João pela paciência e por me ajudarem a compreender um pouco do universo da espectroscopia e nanotecnologia.

Aos professores Clarissa, Aldo, Neri, Silvio Carlos Tello que além da amizade ajudaram em minha formação.

Aos amigos de DFQB, em especial a Maria Luiza (Malu) pela amizade e ajuda nas medidas elétricas, Edilene, Rafael e tantos outros que fizeram parte do nosso convívio dia após dia.

À UFRN e todos os professores responsáveis pela minha sólida formação durante graduação.

Ao amor da minha vida, Day... pelo companheirismo e apoio incondicional. “Põe-me como selo sobre o teu coração, porque o amor é forte. As suas brasas são brasas de fogo, com veementes labaredas. As muitas águas não podem apagar este amor, nem os rios afogá-lo...”

*“Algo só é impossível até que
alguém duvide e prove o contrário.”*

Albert Einstein

RESUMO

Filmes finos de ftalocianina de cobalto (CoPc) foram fabricados por evaporação térmica à vácuo (PVD, do inglês *physical vapor deposition*) com o objetivo de determinar sua arquitetura molecular e propriedades elétricas, além de explorar uma aplicação sensorial. Por arquitetura molecular entende-se o crescimento controlado do filme com espessura em escala nanométrica, sua morfologia em escalas micro e nanométrica, organização molecular e cristalinidade. Tais parâmetros são determinantes sobre as propriedades elétricas do filme e, conseqüentemente, sobre o desempenho de dispositivos baseados neste tipo de filme. Daí a justificativa do trabalho desenvolvido nesta dissertação de mestrado.

Inicialmente o pó da CoPc foi caracterizado por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, mostrando estabilidade térmica até cerca de 400° C. O crescimento linear dos filmes foi monitorado por espectroscopia de absorção no UV-Vis e balança de cristal de quartzo. A morfologia do filme em escalas micro e nanométrica foi caracterizada por espectroscopia micro-Raman e microscopia de força atômica, respectivamente, revelando uma superfície homogênea, cuja rugosidade não ultrapassou 5% da espessura do filme. A cristalinidade foi determinada por difração de raios X e FTIR, mostrando uma transição da fase β (pó) para a fase α (filme) após a evaporação. A organização molecular foi estudada combinando FTIR e regras de seleção de superfície e observou-se um ângulo próximo a 45° entre a molécula de CoPc (plano do macrociclo) e a superfície do substrato. Os filmes foram ainda submetidos a aquecimento (200°C por 3 horas), outro parâmetro que pode afetar o desempenho de dispositivos opto-eletrônicos, e mostraram-se estáveis termicamente (a arquitetura molecular não se alterou).

A caracterização elétrica foi realizada via medidas elétricas DC (curvas corrente vs tensão) para eletrodos com duas geometrias diferentes. O eletrodo tipo sanduiche (ITO/CoPc/Al) indicou um comportamento de diodo Schottky com fator de retificação 4,2. O eletrodo interdigitado permitiu determinar a condutividade DC do filme ($5,5 \times 10^{-10}$ S/m). O filme PVD depositado sobre eletrodos interdigitados foi então aplicado com sucesso como unidade sensorial na detecção de ácido trifluoracético (gás) via medidas elétricas DC (corrente vs tempo), sendo inclusive observada a reversibilidade no processo de adsorção/dessorção do gás. Finalmente foi estudada a interação do gás com a CoPc a partir de análises de absorção no UV-Vis, Raman e FTIR, sugerindo uma interação química ocorrendo preferencialmente com o átomo de nitrogênio localizado na posição asa da CoPc (ligação C=N).

Palavras chave: Filme PVD, CoPc, morfologia e sensores.

ABSTRACT

Thin films of cobalt phthalocyanine (CoPc) were fabricated through physical vapor deposition (PVD) technique by thermal evaporation to determine their molecular architecture and electrical proprieties, besides applying as gas sensor. The molecular architecture is understood here as the controlled growth of the film thickness in nanometer range, the film morphology at micro and nanometer scales, its molecular organization and crystallinity. These parameters are determinant on the electrical properties of the film and, consequently, on the performance of devices based on this type of film, justifying the main objective of this dissertation.

In the first step, the powder was characterized using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC), showing thermal stability until around 400° C. The linear growth of the PVD films was monitored using ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and quartz crystal microbalance. The morphology at micro and nanometer scales was studied using micro-Raman and atomic force microscopy (AFM), respectively. It was found a homogeneous surface with the roughness around 5% of the film thickness. The crystallinity was studied by X-ray diffraction and Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectroscopy, revealing a transition from β -phase (powder) to α -phase (film) after evaporation. The molecular organization was investigated combining FTIR and surface selections rules, indicating that the CoPc molecules might be oriented forming ca. 45° in relation to the substrate surface. The PVD films were heated for 3 hours at 200° C to check their thermal stability, another parameter that can affect the performance of optoelectronic device. The films were found stable under those heating conditions, i. e., the molecular architecture was not affected.

The electrical characterization was carried out via DC electrical measurement (I vs. V curves) for electrodes built with two distinct geometric structures. The sandwich-type structure (ITO/CoPc/Al) showed a Schottky diode behavior with a rectification factor of 4.2. The interdigitated electrodes (IDE) allowed determining the DC conductivity of the film (5.5×10^{-10} S/m). The CoPc PVD film deposited onto IDE was applied as gas sensor toward trifluoroacetic acid (TFA) detection via DC electrical measurement (I vs. t curve). It was observed a reversible adsorption/desorption process of the gas. Finally, the interaction between CoPc and THF was studied by UV-Vis absorption, micro-Raman and FTIR, revealing a chemical interaction preferentially with the nitrogen atom at the wing position of CoPc (C=N bond).

Keywords: PVD film, CoPc, morphology and sensor.

FIGURAS

- Figura 01 – Fórmula estrutural da ftalocianina de base livre. Em azul átomos de N, em preto C e em cinza H. Detalhe: Orto-cianobenzamida. (imagem wikipedia <<http://it.wikipedia.org/wiki/Ftalocianina>>. Acesso em: 13 fevereiro 2013)..... 24
- Figura 02 – Desdobramentos dos orbitais d em um campo octaédrico para o Co(III) e Co(II)..... 26
- Figura 03 – Ilustração dos modos vibracionais moleculares. Os sinais + e – indicam os movimentos para fora e dentro do plano, respectivamente [STORTI, 2008] [SKOOG, 2009]. 32
- Figura 04 – Espectroscopia de absorção no infravermelho evidenciando a polarização do campo da radiação incidente em cada caso. a) modo transmissão e b) modo reflexão. A intensidade é máxima quando μ e E são paralelos [AROCA, 2006]. 33
- Figura 05 – Espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes [SKOOG, 2009]. 34
- Figura 06 – Ilustração do efeito SERS: a) momento de dipolo p_1 da molécula induzido apenas pelo laser; b) incidência do laser na nanopartícula de Ag; c) E_{local} em torno da nanopartícula de Ag oriundo do campo elétrico do laser e da nanopartícula; d) efeito SERS, a molécula adsorvida na nanopartícula é polarizada pelo E_{local} , produzindo um momento de dipolo induzido p_1 . Este momento pode polarizar a nanopartícula metálica induzindo um momento p_2 com a mesma frequência de p_1 . [METIU, 1984] [ALESSIO, 2010] 38
- Figura 07 – Representação da radiação incidente e refletida em um cristal, onde “d” representa o parâmetro de rede [SKOOG, 2009]..... 39
- Figura 08 – Vista lateral de detector de deflexão de feixe ótico [SKOOG, 2009]. 41
- Figura 09 – Fórmula estrutural da molécula da CoPc..... 42
- Figura 10 – Equipamento utilizado para obtenção de filmes PVD por evaporação térmica a vácuo. 43
- Figura 11 – Equipamento onde foram realizadas as medidas elétricas DC: a) local onde o sensor é conectado aos eletrodos para a realização das análises; b) tampa do equipamento; c) orifícios para a injeção de gás por meio de microseringas; d) conectores para aplicação de corrente elétrica no sensor..... 47
- Figura 12 – Ilustração da exposição do filme de CoPc ao vapor de TFA para avaliação da interação entre o filme de CoPc e o gás: a) becker contendo TFA na fase líquida; b) vapores de TFA; c) filme de CoPc com 100 nm depositado sobre o vidro (para análises de UV-Vis e Raman Ressonante), com 100 nm depositado sobre espelho de Ag (para análises de FTIR) e com 10 nm depositado sobre ilhas de Ag (para análises de SERRES)..... 49
- Figura 13 – Curvas TG e DTG para o pó de CoPc com a temperatura variando entre 25 e 800°C, razão de aquecimento de 10°C/min. Detalhe: estrutura molecular da CoPc. .. 50

Figura 14 – Curva DSC para CoPc em pó de 25 a 550°C (razão de aquecimento de 10°C/min).....	51
Figura 15 – Espectro Raman ressonante para o pó da CoPc antes do processo de evaporação para a obtenção do filme PVD e do resíduo remanescente no cadinho após a evaporação, laser 633 nm.	52
Figura 16 – Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes PVD de CoPc evaporados sobre lâmina de quartzo em quatro etapas.	53
Figura 17 – Relação entre a absorbância em 618 nm medida em cada etapa de evaporação (5,0 mg de CoPc), indicando crescimento linear do filme.....	54
Figura 18 – a) Imagem óptica para o filme PVD de CoPc com um mapeamento de linha gerado a partir da coleta de espectros Raman ressonante ponto a ponto a cada 1 μm e plotando-se a intensidade da banda 1463 cm^{-1} . Detalhe: foto obtida por câmera digital do filme de CoPc depositado sobre substrato de quartzo. O fundo branco na foto refere-se à folha de sulfite colocada em baixo do filme para mostrar o contraste. (b) Todos os 101 espectros Raman coletados ao longo da linha de 100 μm	55
Figura 19 – Imagens topográficas via AFM para o filme PVD de CoPc evaporado em substrato de quartzo: a) 2 dimensões e b) 3 dimensões. c) Imagens topográficas via AFM (2D e 3D) para o filme evaporado em substrato de Ge mostrando a borda onde o filme foi riscado para medir sua espessura (perfil).....	56
Figura 20 – Ilustração da estrutura cristalina da CoPc nas fases α (esquerda) e β (direita) [BALLIRANO,1998].	59
Figura 21 – Difrátogramas de raios X para o pó e o filme PVD de CoPc com 60 nm de espessura.....	59
Figura 22 – Espectros FTIR do pó de CoPc disperso em pastilha de KBr e do filme PVD com 60 nm depositado sobre Ge (modo transmissão).	61
Figura 23 – Espectro Raman ressonante para o pó da CoPc antes do processo de evaporação para a obtenção do filme PVD e do resíduo remanescente no cadinho após a evaporação (já mostrados anteriormente – Figura 15) e para o filme PVD com 60 nm de espessura, laser 633 nm.	62
Figura 24 – (a) espectros FTIR do pó de CoPc disperso em pastilha de KBr e do filme PVD com 60 nm depositado sobre Ge (modo transmissão) e sobre espelho de Ag (modo reflexão). (b) esquema da organização molecular proposta para a CoPc no filme.....	64
Figura 25 – Curva I vs. V para o dispositivo ITO/CoPc/Al (filme PVD de CoPc com 60 nm de espessura).....	66
Figura 26 – Diagrama de energia para o dispositivo ITO/CoPc/Al [KAO, 2006] [OUYANG, 2010].....	67
Figura 27 – Curva I vs. V para o dispositivo IDE (filme PVD de CoPc com 120 nm de espessura).	68

Figura 28 – Espectros de FTIR realizados em filme PVD (100 nm) aquecido até 200°C sobre substrato de vidro: a) filme sem aquecimento; b) filme aquecido por uma hora; c) filme aquecido por mais duas horas; d) espectro do filme aquecido à temperatura ambiente.	69
Figura 29 – Espectros de absorção no UV-Vis para o filme PVD de CoPc sem aquecimento (verde), aquecido por um hora (marrom) e depois por mais duas horas (azul). Detalhe: espectros sobrepostos demonstrando que não houve variação na espessura do filme durante o aquecimento.....	71
Figura 30 – Espectros Raman ressonante para o filme PVD de CoPc sem aquecimento (verde), aquecido por um hora (marrom) e depois por mais duas horas (azul).	72
Figura 31 – Difrátogramas de raios X para o filme PVD com 100 nm de espessura antes e após o aquecimento a 200°C por duas horas.	73
Figura 32 – Injeções sucessivas de gás TFA (1500 µL) no porta-amostra evidenciando o crescimento da corrente com o tempo. Detalhes: estrutura molecular do TFA e representação da unidade sensorial (IDE + filme PVD de CoPc).	75
Figura 33 – Espectros de absorção no UV-Vis para sucessivas etapas de exposição do TFA sobre o filme PVD depositado sobre o vidro, variando o tempo de exposição entre 0 e 15 minutos.....	76
Figura 34 - Espectros de espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) para o filme PVD de CoPc com 10 nm de espessura evaporado sobre ilhas de Ag antes e após a exposição ao TFA, laser 663 nm. a) Diferença de intensidade dos espectros (espectros em escala, obtidos sob as mesmas condições experimentais); b) perfil dos espectros (espectros normalizados).	77
Figura 35 – Espectros Raman ressonante para o filme PVD de CoPc antes e após a exposição ao TFA (espectros verde e marrom, respectivamente). Detalhe: a) mapeamento da densidade eletrônica para a célula unitária de CoPc em monocamada (visão planar); b) densidade eletrônica para a célula unitária em monocamada (plano vertical) [BIALEK, 2006].	79
Figura 36 – Espectros de FTIR do filme PVD com 100 nm de espessura depositado sobre espelho de Ag. Espectros no modo reflexão colhidos antes e após a exposição ao TFA. Os comprimentos de onda indicados em vermelho corresponda às bandas da CoPc e os comprimentos de onda indicados em roxo correspondem às bandas do TFA.	80
Figura 37 - Imagens óticas para o filme PVD (10 nm de espessura). a) sobre o vidro. b) sobre o vidro metalizado com Ag formando ilhas. c) exposto ao TFA (sem Ag). d) e exposto ao TFA (com Ag).	81

TABELAS

Tabela 4.1: Rugosidade RMS para diferentes áreas do filme sobre substrato quartzo.. 57

Tabela 4.2: Atribuições dos espectros de espalhamento Raman [AROCA, 2001]. 63

Tabela 4.3: Atribuições das bandas dos espectros de absorção na região do IV [ENOKIDA, 1991] [LU, 2003]. 70

LISTA DE SIGLAS

AC – corrente alternada

AFM – *atomic force microscopy* (microscopia de força atômica)

AlClPc – ftalocianina de cloro-alumínio

CFCs – clorofluorocarbonos

CoPc – ftalocianina de cobalto(II)

CuPc – ftalocianina de cobre

CuTsPc – ftalocianina tetrassulfonada de cobre

DC – corrente contínua

DSC – *differential scanning calorimetry* (calorimetria exploratória diferencial)

DTG – primeira derivada da curva TG

FeTsPc – ftalocianina tetrassulfonada de ferro

FePc – ftalocianina de ferro

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)

GaFPc – ftalocianina de flúor-gálio

GOD – *glucose oxidase*

H₂Pc – ftalocianina de base livre

HOMO – *highest occupied molecular orbital* (mais alto orbital molecular ocupado)

HCFC – hidroclorofluorcarbono

HFC – hidrofluorcarbono

IDE – *interdigitated electrodes* (eletrodos interdigitados)

InClPc – ftalocianina de cloro-índio

ITO – óxido de estanho dopado com índio

IV – infravermelho

LB – Langmuir-Blodgett

LbL – *Layer-by-Layer*

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LT – baixa temperatura

LUMO – lowest unoccupied molecular orbital (mais baixo orbital molecular ocupado)

SEM – scanning electron microscopy (microscopia eletrônica de varredura)

MPc – metaloftalocianina

OLED – *organic light-emitting diode*

PbPc – ftalocianina de chumbo

PVD – *physical vapor deposition* (deposição por vaporização física)

RMS – *root mean square* (raiz quadrática média)

SERS – *surface-enhanced Raman scattering* (espalhamento Raman amplificado em superfície)

SERRS – *surface-enhanced resonance Raman scattering* (espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície)

STM – *scanning tunneling microscopy* (microscopia de tunelamento com varredura)

TFA – ácido trifluoroacético

TG – termogravimetria

UV-Vis – ultravioleta-visível

UHV – ultra alto vácuo

ZnPc – ftalocianina de zinco

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO.....	20
CAPÍTULO I.....	23
INTRODUÇÃO	23
CAPÍTULO II	29
TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
2.1 – Filmes PVD.....	29
2.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)	29
2.3 – Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	30
2.4 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	30
2.5 – Espectroscopia de espalhamento Raman.....	34
2.6 – Difração de raios X	38
2.7 – Microscopia de força atômica (AFM)	40
CAPÍTULO III	42
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1 – Obtenção do filme PVD	42
3.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)	44
3.3 – Espectroscopia de absorção no UV-Vis	44
3.4 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
3.5 – Espectroscopia de espalhamento Raman.....	45
3.6 – Difração de raios X	45
3.7 – Microscopia de força atômica (AFM)	46
3.8 – Medidas elétricas DC	46
3.9 – Tratamento térmico no filme PVD de CoPc.....	47

3.10 – Exposição do filme PVD de CoPc ao TFA	48
CAPÍTULO IV	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Estabilidade térmica da CoPc – análises via TG, DSC e Raman	50
4.2 – Crescimento do filme PVD – análise via absorção no UV-Vis	52
4.3 Morfologia do filme PVD – análises via micro-Raman e AFM.....	55
4.4 Cristalinidade e organização molecular do filme PVD – análises via Raman, difração de raios X, FTIR.....	58
4.5 Propriedades elétricas do filme PVD – medidas DC	66
4.6 Efeitos da temperatura do filme PVD de CoPc	69
4.7 Aplicação do filme PVD: sensor de gás – estrutura IDE e medidas DC	74
CAPÍTULO V	83
CONCLUSÕES.....	83
Perspectivas futuras.....	84

APRESENTAÇÃO

Com o passar dos tempos houve um grande avanço na tecnologia relacionada a dispositivos eletrônicos. Desta forma, estudos relacionados à ciência e engenharia de materiais têm se intensificado de forma a obter dispositivos com características distintas ou mesmo um melhor desempenho dos já existentes. Pesquisas têm sido realizadas buscando otimizar características óticas, elétricas e mecânicas, que em geral podem estar relacionadas à temperatura e às dimensões do dispositivo. Neste contexto, a nanotecnologia aplicada a materiais semicondutores é um campo muito promissor e seu reflexo pode ser visto pelo volume de publicações e pesquisas relacionadas. Dispositivos tecnológicos baseados em compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos têm sido aplicados no desenvolvimento de materiais semicondutores e estudados geralmente na forma de filmes finos. A literatura mostra que a arquitetura molecular destes filmes finos, em grande parte determinada pela técnica de fabricação dos filmes, influencia suas propriedades óticas e elétricas, que por sua vez afetam o desempenho dos dispositivos opto-eletrônicos obtidos a partir destes filmes finos. Dentre estes compostos, as ftalocianinas têm sido intensamente estudadas por tratar-se de um composto de coordenação com propriedades semicondutoras, estabilidade térmica e química e por sua possibilidade de formar filmes finos.

Objetivo

O objetivo desta pesquisa em nível de mestrado foi otimizar o processo de fabricação de filmes finos de ftalocianina de cobalto (CoPc) por evaporação térmica à vácuo (PVD, do inglês *physical vapor deposition*), determinar sua arquitetura molecular e propriedades elétricas, e explorar a aplicação destes filmes como elementos

transdutores em sensores de gás. A otimização do processo de fabricação consiste em obter o crescimento controlado destes filmes e então determinar sua arquitetura molecular: morfologia, organização molecular e cristalinidade. Determinada a arquitetura molecular, sua estabilidade térmica foi investigada mediante aquecimento controlado dos filmes PVD de CoPc. Finalmente estes filmes foram aplicados com êxito como sensores de ácido trifluoracético (TFA), sendo também determinado o processo de interação entre o ácido e a CoPc.

A caracterização destes filmes foi realizada por técnicas de espectroscopia eletrônica utilizando absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional por espalhamento micro-Raman e por absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*), além de microscopias óptica e de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*). A cristalinidade foi determinada via difração de raios X e FTIR. A determinação das propriedades elétricas como condutividade e fator de retificação e a aplicação dos filmes finos como sensores de TFA foram realizadas por meio de curvas corrente vs. tensão DC. A investigação do mecanismo de interação entre o TFA e a CoPc foi realizada via absorção no UV-Vis, espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS, do inglês *surface-enhanced resonance Raman scattering*) e FTIR.

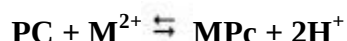
Desta forma, esta dissertação está estruturada em cinco capítulos: o capítulo I apresenta uma introdução sobre as ftalocianinas e suas aplicações, com ênfase na CoPc. Aponta os vários tipos de filmes finos de ftalocianina coordenada a um metal (ácido de Lewis) que podem ser fabricados em laboratório, com ênfase nos filmes obtidos por evaporação térmica a vácuo, e termina com uma introdução sobre sensores. Uma breve descrição das técnicas utilizadas: UV-Vis, FTIR, Raman, SERRS, AFM e difração de

raios X é realizada no capítulo II. O capítulo III contém o procedimento experimental para a fabricação e caracterização dos filmes PVD. O capítulo IV apresenta os resultados e discussões, o capítulo V contém as conclusões e as perspectivas futuras.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Dispositivos tecnológicos eletrônicos baseados em compostos orgânicos coordenados a metais geralmente são aplicados no desenvolvimento de materiais semicondutores na forma de filmes finos. Dentre estes materiais, as metalofalocianinas (MPcs) surgem como compostos de coordenação macrocíclicos altamente conjugados com boa estabilidade térmica, química e atrativas propriedades semicondutoras [LEZNOFF, 1989]. As MPcs podem ser obtidas pela substituição dos átomos de H do macrociclo da ftalocianina geralmente por um íon metálico bivalente (M^{2+}).



A estrutura altamente conjugada do ligante é devido aos 18 elétrons π , o que possibilita diversas aplicações [LEZNOFF, 1989]. As ftalocianinas têm como características gerais uma estrutura molecular plana, centrossimétrica e exibem várias formas polimórficas. São macromoléculas, formadas por quatro unidades isoindóis ligadas por N em posição aza. Possuem fórmula $C_{32}H_{16}N_8$ com estrutura molecular plana (Figura 01) e baixa solubilidade em solventes orgânicos convencionais, porém esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao macrociclo [LEZNOFF, 1989]. Os primeiros registros de ftalocianina datam de 1907 quando Braun e Tcherniac aqueceram orto-cianobenzamida a alta temperatura (Figura 01: detalhe). Sua estrutura foi definida anos mais tarde [LEZNOFF, 1989].

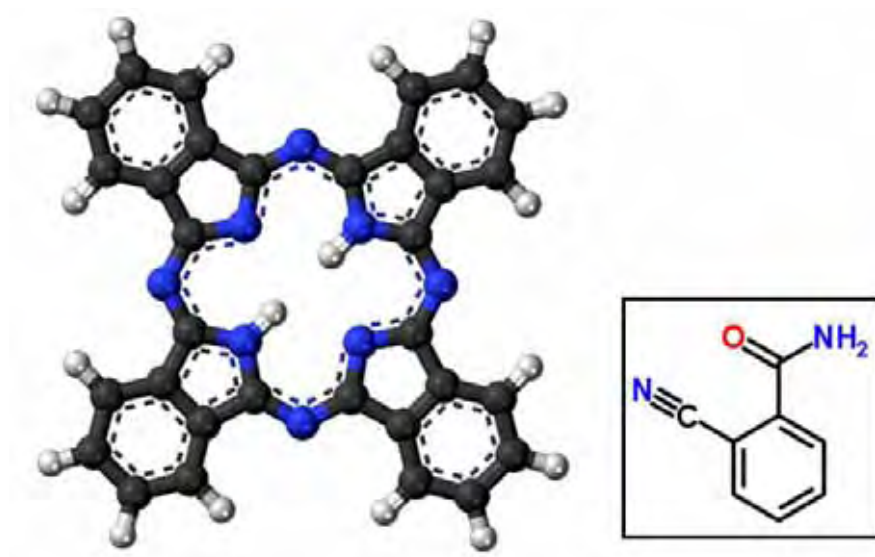


Figura 01 – Fórmula estrutural da ftalocianina de base livre. Em azul átomos de N, em preto C e em cinza H. Detalhe: Orto-cianobenzamida. (imagem wikipedia <<http://it.wikipedia.org/wiki/Ftalocianina>>. Acesso em: 13 fevereiro 2013)

A possibilidade de formar filmes é uma de suas aplicações relevantes, sejam os filmes Langmuir-Blodgett (LB) [VOLPATI, 2008] [VAZQUEZ, 1999], automontados (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*) [ALESSIO, 2010] [OLIVEIRA JR, 2006], Langmuir-Schaefer [GIANCANE, 2011] [VAZQUEZ, 1999], PVD [EL-NAHASS, 2003] [LIU, 2004] [VOLPATI, 2008], *spin-coating* [YAHIA, 2012] [GUL, 2011], *casting* ou eletrodepositados [TRACZ, 2007]. As propriedades destes filmes têm sido fortemente investigadas [SINGH, 2010] [VERGARA, 2010] [BASOVA, 2010] e pode-se encontrar até mesmo estudos envolvendo sistemas miméticos de biomembrana para obtenção de informações das interações moleculares [ALESSIO, 2010]. Volpati *et al.* [VOLPATI, 2008] estudaram a influência da arquitetura molecular induzida pelas diferentes formas de preparação destes filmes. Eles trabalharam com ftalocianina de ferro (FePc) aplicando como dispositivo para detecção de traços de íons de cobre em água. Os filmes foram fabricados por técnicas PVD, LB e LbL. No caso da técnica LbL foi utilizada ftalocianina tetrassulfonada de ferro (FeTsPc), cujo grupo sulfônico promove hidrofília

ao complexo, propriedade essencial à técnica de fabricação aplicada. As diferenças encontradas nas propriedades óticas e elétricas por Volpati *et al.* foram atribuídas as diferentes organizações morfológicas e moleculares apresentadas por estes filmes. Desta forma, é importante a determinação da arquitetura molecular do filme fino antes de possíveis aplicações tecnológicas.

As ftalocianinas apresentam absorção na região do visível [GUL, 2011], fotocondutividade [DAY, 1982], atividade fotoquímica [ZHANG, 2011], eletrocromismo [KOLBASOV, 2009], luminescência [MACCAFFREY, 2011], ótica não linear [LEZNOFF, 1989] e armazenamento ótico [TORRES, 2001]. Há registros de mais de 70 tipos de MPcs, elas apresentam papel relevante como pigmentos na área têxtil, de plásticos, superfícies metálicas e impressoras [LEZNOFF, 1989] [FU, 2012] [FU, 2012], é aplicada em terapia fotodinâmica [ROMERO, 2011] [LAM, 2011] e *display* de eletroforese [LI, 2011]. Ftalocianina de chumbo (PbPc) e ftalocianina de zinco (ZnPc) possuem aplicações em células solares devido suas características fotovoltaicas [VASSEUR, 2011] [TAI, 2011]; ZnPc pode ainda ser aplicada em sensores de vapor de gasolina baseados na boa absorção e sensibilidade que os filmes evaporados deste material possuem em relação a estes gases [ZANFOLIM, 2010]. Ftalocianina de cobre(II) tetrassulfonada (CuTsPc) é utilizada para detectar neurotransmissores [DE JESUS, 2011] e fármacos [JESUS, 2011], ftalocianina de cobre (CuPc) como transistor orgânico devido à suas características semicondutoras [ROTH, 2011] e sensores de detecção de NO₂ [MÜLLER, 2000]. Wang *et al.* [WANG, 2005] obtiveram biossensores para a detecção de glicose, “CoPc-glucose oxidase (GOD)”. Eles estudaram as propriedades superficiais das nanopartículas de CoPc na imobilização do GOD e sua atividade eletrocatalítica através do H₂O₂ gerado por catálise enzimática da glicose. Dehnath *et al.* [DEBNATH, 2009] estudaram eletrodos de carbono

modificados com CoPc para análise de artemesinina em plantas *Artemisia annua*. Artemesinina é um importante fármaco antimalárico, também é aplicado na terapia contra *Plasmodium falciparum*. Kao *et al.* [KAO, 2006] utilizaram filmes finos de CoPc como camada de injeção de buracos para melhorar o desempenho de OLEDs.

O cobalto tende a coordenar com as ftalocianinas na forma de Co^{2+} , Co(II) . Os estados de oxidação II e III são de longe os mais importantes para o cobalto [LEE, 1999]. Os íons de Co(II) são muito estáveis e dificilmente são oxidados, diferente dos íons Co(III) que são facilmente reduzidos na presença de água, em compostos mais simples são oxidantes e relativamente instáveis. Entretanto, o Co(III) manifesta grande capacidade de formação de complexos, por isso são mais numerosos e apresentam maior estabilidade que os complexos de Co(II) [LEE, 1999] [OHLWEILER, 1973]. O Co(II) manifesta certa capacidade de formação de complexos, embora menor que o Co(III) . O que pode ser explicado pela teoria do campo cristalino ilustrado na Figura 02.

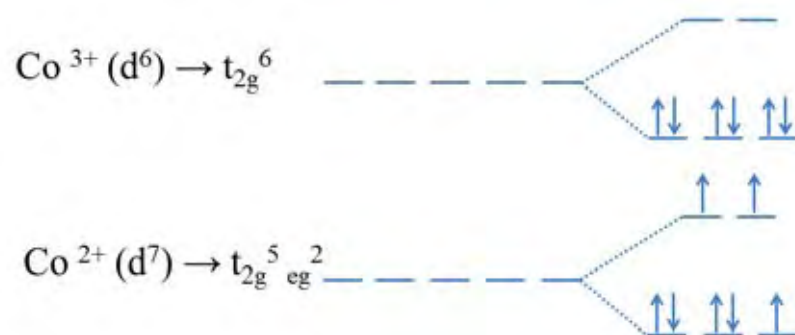


Figura 02 – Desdobramentos dos orbitais *d* em um campo octaédrico para o Co(III) e Co(II) .

Pela teoria do campo cristalino, devido a alta energia envolvida na terceira ionização do cobalto, o íon Co(III) não é estável em meio aquoso e é facilmente reduzido para formar Co(II) . Entretanto, na presença de ligantes de campo forte, complexos de Co(II) são oxidados a Co(III) , visto que a facilidade de oxidação depende

do número de elétrons bem como dos orbitais em que estes elétrons se encontram [LEE, 1999]. Seus complexos apresentam geralmente número de coordenação 4, mas as vezes também 6 e outros valores [OHLWEILER, 1973]. A literatura mostra uma predominância de ftalocianina coordenada a Co(II) [LEZNOFF, 1989], o que pode ser justificado pelo número de coordenação 4. A estrutura central da ftalocianina apresenta alta estabilidade e os átomos de N favorecem uma geometria quadrática planar. Segundo Leznoff *et al.* [LEZNOFF, 1989], ftalocianinas de Co(III) podem ser obtidas a partir da oxidação de ftalocianina de Co(II).

A CoPc possui alta cristalinidade, alta orientação molecular e forte estabilidade eletrônica. Possui ainda boa atividade catalítica em termos da oxidação eletroquímica do grupo tiol ou da redução do oxigênio molecular [BASOVA, 2010]. Esta propriedade oxidorreductiva imprime à CoPc inúmeras aplicações, inclusive como sensores de gás [EL-BOSATY, 2006]. Sensores são dispositivos capazes de detectar estímulos relacionados à variação de pressão, calor, luz, etc. produzindo sinais elétricos que podem ser medidos, cujas interpretações indicam a modificação de um sistema. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* define sensor químico como um dispositivo que transforma informação química em um sinal analiticamente útil [HULANICKI, 1991]. Esta informação química pode ser originada de uma reação química ou a partir de mudanças nas propriedades físicas do sistema investigado. Uma simples adsorção de gases pode afetar as propriedades semicondutoras de um dispositivo eletrônico. São inúmeras as aplicações de CoPc em unidades sensoriais. Gilbert *et al.* [GILBERT, 2010] fabricaram biossensores de CoPc e obtiveram bons resultados na detecção de fosfato em urina e amostras de água. Gould e Ibrahim [GOULD, 2001] depositaram filmes PVD de CoPc em eletrodos interdigitados. Eles estudaram o efeito da exposição de vapor de NO₂ sobre o dispositivo e observaram o

crescimento da corrente elétrica. Bohrer *et al.* [BOHRER, 2007] trabalharam com filmes finos de CoPc (50 nm) depositados sobre eletrodos interdigitados de ouro utilizados como unidade sensorial. Eles expuseram o sensor à vários gases, obtendo respostas diferentes para cada gás. Com isso foi possível investigar a interação entre o filme e os gases, obtendo inclusive respostas da cinética de interação. Estes trabalhos impulsionam o estudo da CoPc na forma de filme fino e bem como a sua aplicação sensorial.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 – Filmes PVD

A fabricação de filmes PVD consiste em uma deposição molécula por molécula em um substrato mantido no vácuo. O material é vaporizado de uma fonte sólida ou líquida em ambiente de vácuo, de tal forma que os átomos ou moléculas vão se depositando e solidificando no substrato de forma organizada, obtendo-se um filme bastante uniforme. A espessura pode ser controlada por meio de uma balança de cristal de quartzo. Os filmes PVD geralmente possuem uma espessura na faixa nanométrica e micrométrica podendo ser depositados em várias camadas [ZANFOLIM, 2009] [STORTI, 2008].

2.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura. A energia é medida enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura [IONASHIRO, 1980]. Como as alterações na estrutura do material liberam ou absorvem energia, as transições de fase podem ser acompanhadas pela alteração de calor na amostra.

A termogravimetria (TG) consiste em medir a massa da substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura [IONASHIRO, 1980]. Na curva TG a massa do material deve ser colocada no eixo das ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura

(T) em abscissas, com valores crescentes da direita para a esquerda. A curva TG fornece informações sobre a estabilidade térmica do material, a cinética de degradação e o perfil térmico da amostra.

2.3 – Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A técnica se baseia na detecção de absorções relacionadas à transições eletrônicas, em que a variação de energia está na região do ultravioleta e visível, podendo alcançar o ultravioleta próximo ou o infravermelho próximo. As moléculas absorvem radiação em diferentes comprimentos de onda e, pela lei de Lambert-Beer, a absorbância é diretamente proporcional ao caminho ótico, à concentração e a absortividade molar. A frequência da radiação absorvida é a energia requerida para que ocorra uma transição eletrônica, porém, a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer [SKOOG, 2009].

2.4 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A região espectral do infravermelho (IV) compreende a radiação com número de onda variando entre 12800 e 10 cm^{-1} subdividido em três regiões: IV-próximo, IV-médio e IV-distante. Os espectros de absorção, emissão e reflexão no IV originam-se de numerosas variações de energia produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro. Para absorver a radiação IV, é necessária uma variação no momento de dipolo durante o movimento rotacional ou vibracional da molécula. Apenas assim, o campo elétrico da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de seus movimentos [SKOOG, 2009].

Usando o cloreto de hidrogênio (HCl) como exemplo, pode-se observar que a distribuição de carga ao longo da molécula não é simétrica, pois a eletronegatividade do cloro é maior, o que proporciona uma densidade eletrônica mais elevada entorno dele. Desta forma, o HCl possui um momento de dipolo significativo e a molécula é denominada polar. Quando a molécula de HCl vibra, ocorre uma oscilação regular em seu momento de dipolo, gerando um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência de radiação é exatamente igual à frequência de vibração natural da molécula, ocorre absorção da radiação, causando uma variação na amplitude da vibração molecular. O mesmo ocorre com a rotação de moléculas assimétricas em torno de seus centros de massa resultando em oscilações periódicas do momento de dipolo, o que possibilita interação com o campo da radiação [SKOOG, 2009]. É importante mencionar que não é preciso haver um momento de dipolo permanente para que ocorra a absorção da radiação.

A partir de uma descrição clássica, a equação (01) traz as diferentes contribuições ao momento de dipolo da molécula irradiada por um feixe de radiação IV [STORTI, 2008].

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0 \delta Q + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q^2} \right)_0 \delta Q^2 \quad (\text{eq. 01})$$

O primeiro termo (μ_0) corresponde ao momento de dipolo permanente, o segundo termo refere-se à primeira derivada (μ') e este é o termo responsável pela absorção da radiação no infravermelho. O terceiro termo refere-se à segunda derivada (μ''), representa frequências dobradas nos espectros de absorção no IV.

De forma geral, a literatura classifica as vibrações moleculares em dois tipos: vibrações de estiramento (*stretching*) e vibrações de deformação angular (*bending*). Uma vibração de estiramento envolve uma variação axial na distância intermolecular ao

longo do eixo da ligação entre dois átomos e são classificadas como simétricas e antissimétricas. As vibrações de deformação angular caracterizam-se por variações no ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: deformação simétrica no plano (*scissoring*), deformação antissimétrica no plano (*rocking*), deformação simétrica fora do plano (*wagging*) e deformação antissimétrica fora do plano (*twisting*). Todos estes tipos de vibrações podem ocorrer em uma molécula contendo mais de dois átomos. A Figura 03 ilustra as vibrações em uma molécula com três átomos.

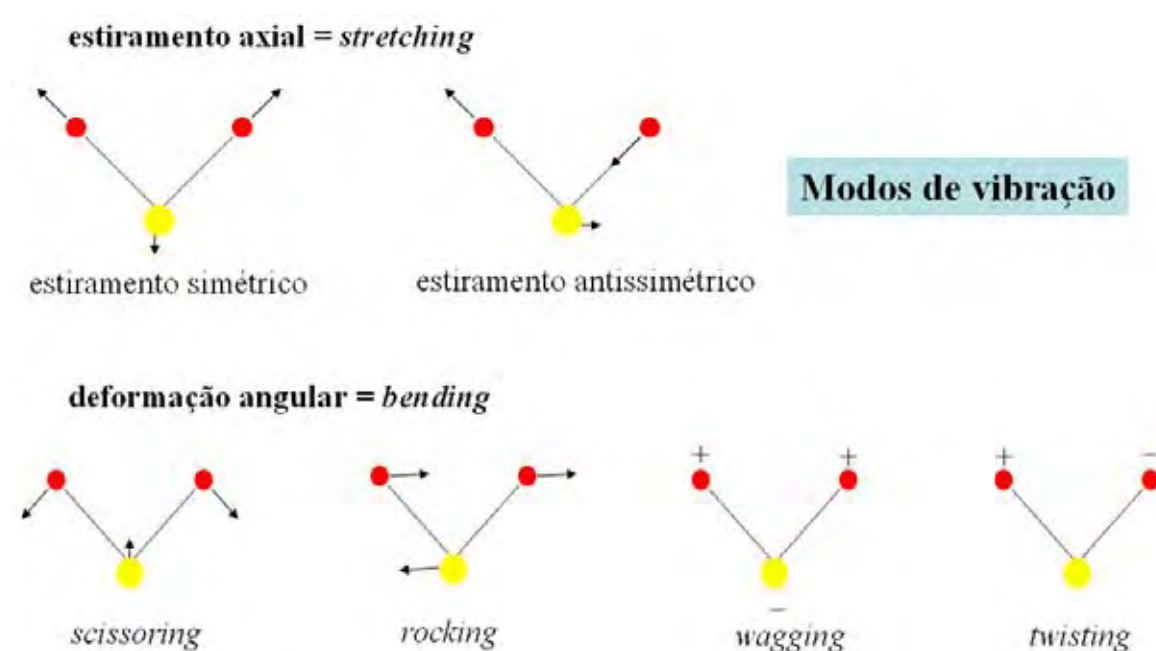


Figura 03 – Ilustração dos modos vibracionais moleculares. Os sinais + e – indicam os movimentos para fora e dentro do plano, respectivamente [STORTI, 2008] [SKOOG, 2009].

A aplicação da regra da seleção de superfície para obter informações do arranjo estrutural da molécula no filme, devido à possível anisotropia induzida durante sua fabricação, corresponde a uma potencialidade da espectroscopia no IV e é utilizada neste trabalho, conforme breve descrição a seguir [ANTUNES, 2001] [EL-NAHASS, 2005] [DEBE, 1987].

(i) nas medidas FTIR no modo transmissão, o campo elétrico da radiação incidente é paralelo à superfície do substrato ($E_{//}$) uma vez que o feixe de radiação é perpendicular ao substrato (Figura 04a);

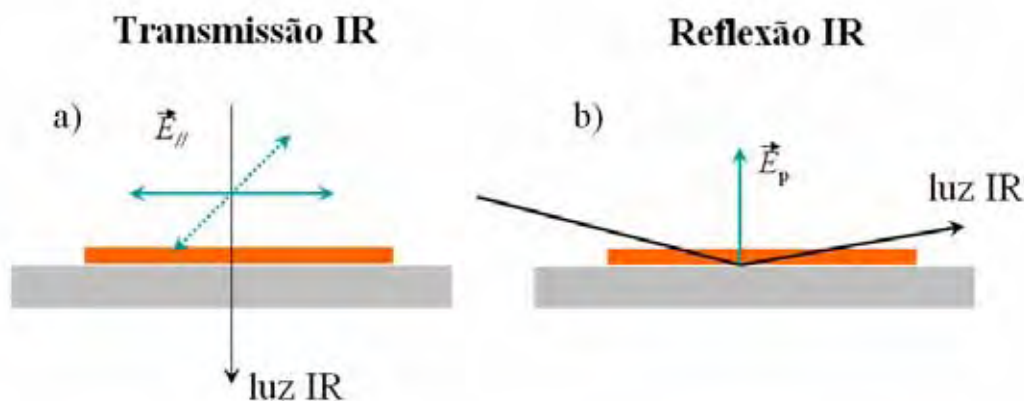


Figura 04 – Espectroscopia de absorção no infravermelho evidenciando a polarização do campo da radiação incidente em cada caso. a) modo transmissão e b) modo reflexão. A intensidade é máxima quando μ e E são paralelos [AROCA, 2006].

(ii) no modo reflexão, utilizando o filme depositado sobre espelho de Ag e o ângulo da radiação incidente (80°), o campo elétrico é polarizado preferencialmente perpendicular à superfície do substrato ($E_{\perp}$, Figura 04b);

(iii) a intensidade (I) da radiação absorvida é dada pelo produto escalar entre o campo elétrico (E) e a variação do momento de dipolo molecular (μ'), conforme equação (02) abaixo [AROCA, 1995] [ANTUNES, 2001].

$$I = \vec{\mu}' \cdot \vec{E} \quad (\text{eq. 02})$$

Desta forma, variações nos momentos de dipolo paralelas à superfície do substrato são mais fortes no modo transmissão ($E_{//}$ é paralelo ao μ') e variações nos momentos de dipolo perpendiculares à superfície do substrato são mais fortes no modo reflexão ($E_{\perp}$ é paralela à μ');

(iv) o espectro do material na forma de pó disperso em pastilha de KBr é utilizado como referência para sistema de orientação molecular aleatória.

2.5 – Espectroscopia de espalhamento Raman

Embora haja certa similaridade entre os espectros Raman e os espectros IV, existem diferenças entre os tipos de grupos que são ativos no IV e no espalhamento Raman, o que torna as duas técnicas complementares. Os espectros Raman são obtidos irradiando-se a amostra com uma fonte de radiação monocromática. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido a algum ângulo (frequentemente 90°) com um espectrômetro apropriado [SKOOG, 2009]. Sendo assim, uma técnica refere-se ao espalhamento da luz enquanto a outra à absorção desta radiação. No espalhamento Raman, a radiação incidente é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, por isto ele é geralmente chamado de espalhamento inelástico da luz. A Figura 05 ilustra o espalhamento Raman [SKOOG, 2009].

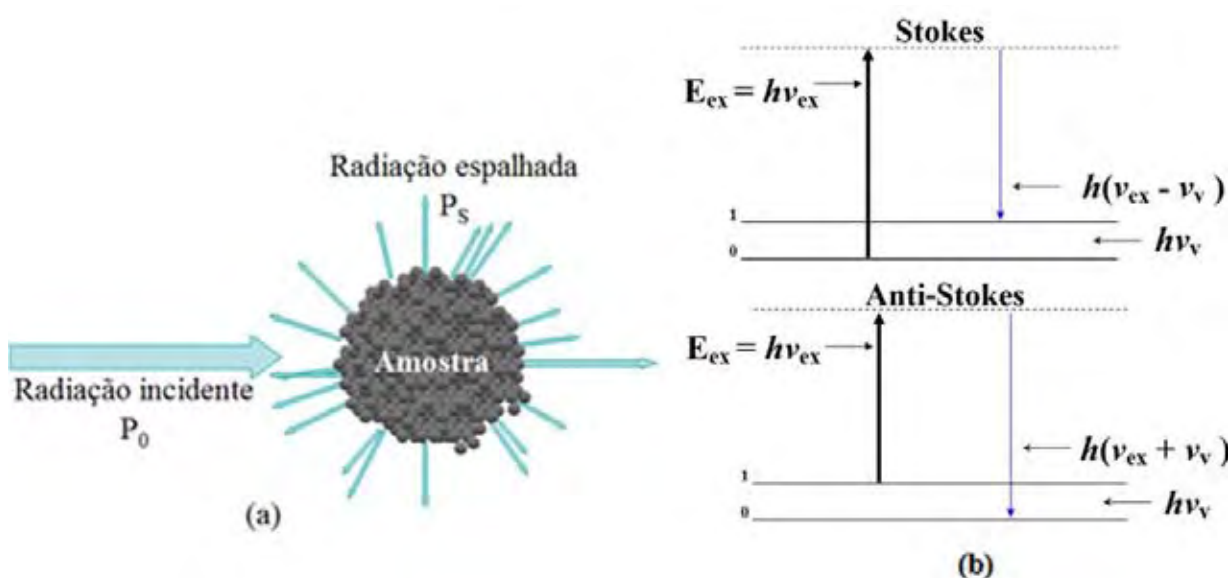


Figura 05 – Espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes [SKOOG, 2009].

À medida que a radiação incidente ν_{ex} incide sobre a amostra, as moléculas da amostra são excitadas de um de seus estados vibracionais fundamentais para um estado de energia mais elevado (estado virtual) indicado pela linha tracejada em (b). Quando as moléculas relaxam, elas podem retornar ao estado vibracional inicial, como indicado, e emitir um fóton de energia $E = h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, onde ν_{v} é a frequência da transição vibracional. Alternativamente, se a molécula está no primeiro estado vibracional, ela pode absorver um quantum da radiação incidente, ser excitada a um estado virtual e relaxar de volta para um estado fundamental vibracional. Esse processo produz um fóton espalhado de energia $E = h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$. Em ambos os casos, a radiação espalhada difere da radiação incidente pela frequência vibracional da molécula ν_{v} [SKOOG, 2009].

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 (Figura 05b). Quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes (Figura 05b). À temperatura ambiente o Raman Stokes é mais intenso que o Raman anti-Stokes, pois sua probabilidade de ocorrer é maior, visto que ele se dá para as moléculas situadas no estado fundamental de energia. No anti-Stokes, o espalhamento ocorre para moléculas situadas em um estado vibracional excitado, cuja população é menor do que no estado fundamental a temperatura ambiente, por isso a menor probabilidade [SKOOG, 2009].

Quando a energia de radiação incidente coincide com a transição eletrônica da molécula que espalha a luz tem-se o espalhamento Raman ressonante, o qual aumenta fortemente a probabilidade de uma transição que resulta em um espalhamento Raman (aumenta a seção de choque do espalhamento Raman por um fator em torno de até 10^6) [ZANFOLIM, 2009] [LASERNA, 1996]. 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 (03).

$$I_{Raman} = I_{laser} \cdot \nu_{laser}^4 \cdot \alpha'^2 \quad (\text{eq. 03})$$

Seguindo o modelo apresentado na descrição da absorção no IV, o espalhamento Raman está intimamente relacionado com o momento de dipolo induzido ($\vec{p}$) pela radiação incidente segundo o produto escalar:

$$\vec{p} = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (\text{eq. 04})$$

Sendo $\vec{E}$ o módulo do campo elétrico da radiação incidente e α o módulo da polarizabilidade molar. A polarizabilidade molar é dada pela equação (05). O primeiro termo (α_0) refere-se a polarizabilidade permanente, o segundo termo (primeira derivada) é o responsável pelo espalhamento Raman e o terceiro termo (segunda derivada) representa frequências dobradas e combinadas nos espectros Raman [AROCA, 2006].

$$\alpha = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0 \delta Q + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right|_0 \delta Q^2 + \dots \quad (\text{eq. 05})$$

2.6 – Espalhamento Raman amplificado em superfície (SERS)

A amplificação do sinal Raman em moléculas depositadas na superfície de nanopartículas metálicas pode se dar, basicamente, pela intensificação do campo eletromagnético ao redor destas nanopartículas [SCHATZ, 2002]. O efeito SERS foi descoberto nos anos setenta [ALBRECHT, 1977]. A amplificação dos espectros pode ocorrer principalmente devido a dois efeitos que estão relacionados à interação entre a molécula e o metal. O efeito eletromagnético, responsável por ganhos de 2 a 7 ordens de grandeza no sinal Raman e o efeito químico, responsável por ganhos de 1 a 2 ordens de

grandeza. Estes efeitos podem ocorrer isoladamente ou combinados [RYDER, 2005] [SCHATZ, 2002] [OTTO, 1991].

O efeito SERS é obtido a partir da amplificação do campo eletromagnético entorno da superfície das nanopartículas metálicas [LIU, 2010]. Esta amplificação depende da função dielétrica, forma, tamanho e empacotamento das nanopartículas. Depende ainda da constante dielétrica do meio envolvente [ALESSIO, 2010]. A Figura 06 ilustra o efeito SERS em uma molécula adsorvida sobre uma nanopartícula de Ag (Ag). A Figura 06a representa o dipolo p_1 referente ao espalhamento Raman onde o sinal é proporcional apenas ao campo elétrico do laser. Quando um laser é aplicado em uma nanopartícula metálica (Figura 06b), o campo elétrico do laser incidente se combina ao campo elétrico irradiado pela nanopartícula metálica, produzindo um campo elétrico local ao redor da nanopartícula (E_{local}) conforme Figura 06c. Este campo elétrico formado, afeta de forma direta a intensidade do momento de dipolo induzido p_1 da molécula adsorvida sobre a nanopartícula metálica (Figura 06d). O dipolo induzido da molécula (p_1) pode ainda polarizar o metal, isto irá induzir um dipolo nas nanopartículas do metal (p_2) que oscilará com a mesma frequência de p_1 . Desta forma, pode-se observar que a presença da nanopartícula gera um forte campo eletromagnético local, que é responsável pela intensificação do espalhamento Raman, efeito SERS [METIU, 1984] [ALESSIO,2010].

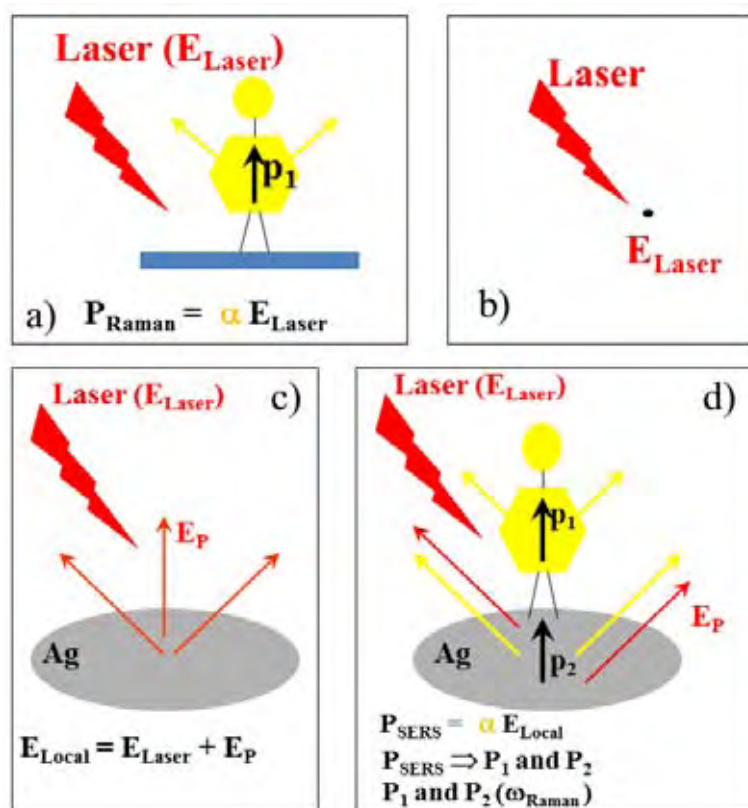


Figura 06 – Ilustração do efeito SERS: a) momento de dipolo p_1 da molécula induzido apenas pelo laser; b) incidência do laser na nanopartícula de Ag; c) E_{local} em torno da nanopartícula de Ag oriundo do campo elétrico do laser e da nanopartícula; d) efeito SERS, a molécula adsorvida na nanopartícula é polarizada pelo E_{local} , produzindo um momento de dipolo induzido p_1 . Este momento pode polarizar a nanopartícula metálica induzindo um momento p_2 com a mesma frequência de p_1 . [METIU, 1984] [ALESSIO, 2010]

2.6 – Difração de raios X

Quando se incide sobre a superfície de um material uma radiação eletromagnética, fenômenos de absorção, reflexão e refração podem ser observados. Quando a radiação X passa por uma amostra, o vetor elétrico da radiação interage com os elétrons da matéria para produzir espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, pois as distâncias dos centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza do comprimento da radiação. Como resultado deste processo, temos a difração [SKOOG, 2009].

Quando um feixe de raios X incide na superfície de um cristal a um ângulo θ , parte dele é espalhado pela camada de átomos na superfície. A parte do feixe não espalhada penetra na segunda camada de átomos quando, novamente, uma fração é espalhada e o restante passa para uma terceira camada e assim sucessivamente, como pode ser visto na Figura 07.

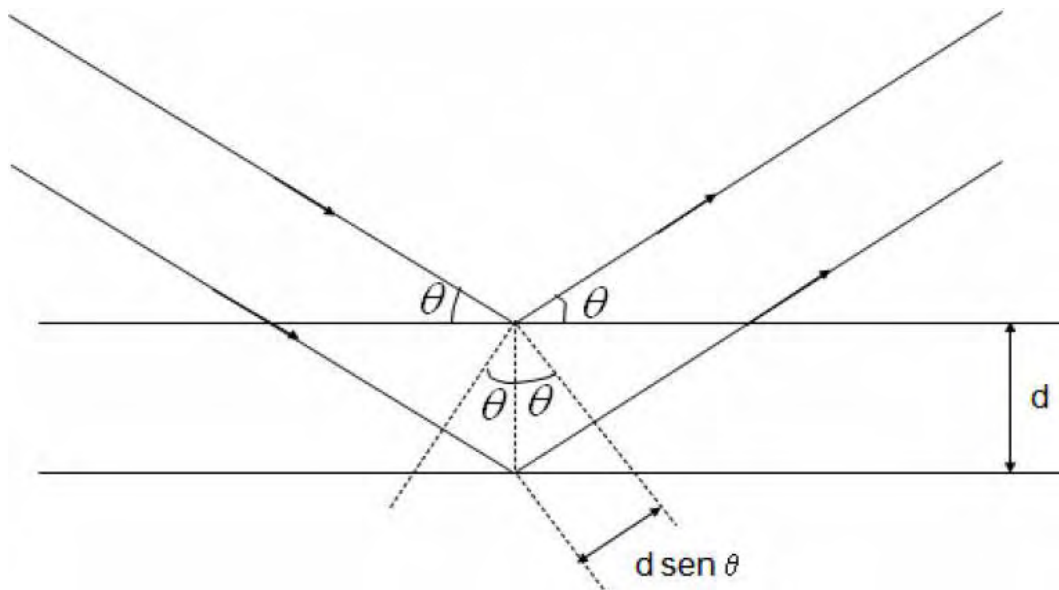


Figura 07 – Representação da radiação incidente e refletida em um cristal, onde “d” representa o parâmetro de rede [SKOOG,2009].

O efeito cumulativo destes centros de espalhamento regularmente espalhados no cristal é a difração do feixe. As condições para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos devem ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros de espalhamento devem ser espacialmente distribuídos em um arranjo regular [SKOOG, 2009]. Devido a estas condições, a difração de raios X só é possível para materiais cristalinos. Materiais amorfos refletem o feixe de raios X em todas as direções sem a possibilidade de interferência construtiva.

Em 1912, W. L. Bragg tratou da difração de raios X para materiais cristalinos. Conforme mostrado na Figura 07, a diferença de caminho para raios refletidos por

planos adjacentes é $2.d.\sin\theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano e d corresponde à distância entre os planos paralelos da rede. Quando a diferença de caminho for um número inteiro n de comprimento de onda λ , a interferência da radiação proveniente de planos sucessivos será construtiva. A equação (06) define a Lei de Bragg [SKOOG, 2009].

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda \quad (\text{eq. 06})$$

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (\text{eq. 07})$$

A equação (06) é de fundamental importância. Como pode ser observado, os raios X são refletidos pelo cristal ocorrendo uma interferência construtiva somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição da equação (07). Para todos os demais ângulos ocorre interferência destrutiva [SKOOG, 2009].

2.7 – Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica baseia-se na varredura de uma superfície em uma amostra em um padrão contínuo xy realizada com uma ponta muito aguda que se move para cima e para baixo ao longo do eixo z , conforme a mudança na topografia da superfície. Este movimento é medido e traduzido por ferramenta computacional em uma imagem da topografia da superfície onde detalhes em escala atômica podem ser obtidos nestas imagens [SKOOG, 2009].

Desenvolvido em 1986, o microscópio de força atômica tem como vantagem a possibilidade de mapear a superfície tanto de materiais condutores como isolantes. Possibilita a medida direta de suas alturas e profundidades, assim como a rugosidade do material analisado. A força que atua entre o braço e a superfície da amostra causa diminutas deflexões no mesmo e estas deflexões são detectadas por meios óticos.

Durante a varredura, a força sobre a ponta é mantida constante e pelo movimento para cima e para baixo da ponta são fornecidas as informações topográficas. A Figura 08 ilustra esquematicamente o método mais comum para detectar a deflexão do braço que suporta a ponta.

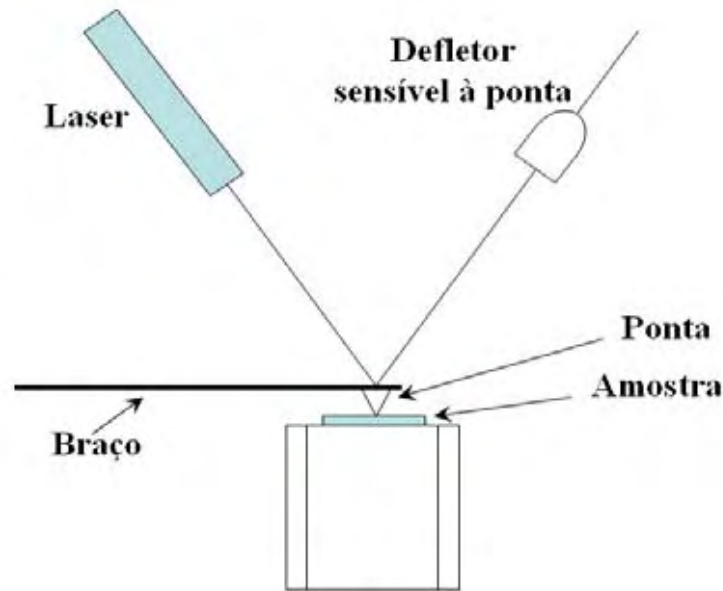


Figura 08 – Vista lateral de detector de deflexão de feixe óptico [SKOOG, 2009].

Um feixe de laser é refletido por uma ponta no braço defletor para um fotodiodo que detecta o movimento da sonda. O sinal de saída do fotodiodo controla a força aplicada à ponta para que esta permaneça constante. O sistema de movimentação é um dispositivo piezoelétrico que move a amostra nas direções x , y e z sob a ponta. O sinal do detector do laser realimenta o transdutor piezoelétrico da amostra, causando sua movimentação para cima e para baixo e mantendo constante a força entre a ponta e a amostra [SKOOG, 2009].

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais realizados para a preparação e caracterização de filmes PVD de ftalocianina. A CoPc, massa molar 568,38 g/mol, foi adquirida da Kodak e fornecida pelo professor Dr. Ricardo Aroca da *Universidade de Windsor* no Canadá e utilizada como adquirida. A fórmula estrutural da molécula é ilustrada na Figura 09. Todos os experimentos foram realizados em equipamentos disponíveis no Departamento de Física, Química e Biologia da *Universidade Estadual Paulista*, campus de Presidente Prudente.

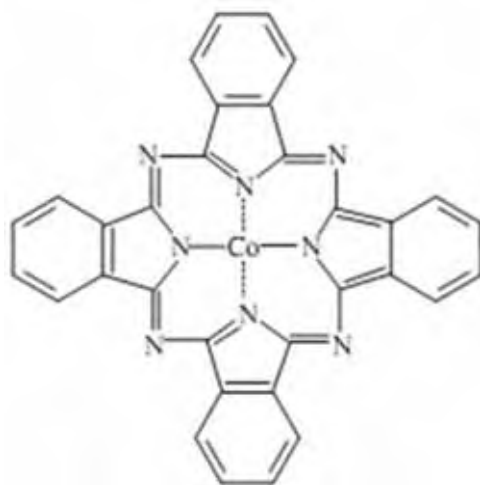


Figura 09 – Fórmula estrutural da molécula da CoPc.

3.1 – Obtenção do filme PVD

A técnica utilizada na obtenção do filme PVD foi a evaporação térmica a vácuo. Foi utilizada uma evaporadora Boc Edwards modelo Auto 306 conforme ilustrado na Figura 10.

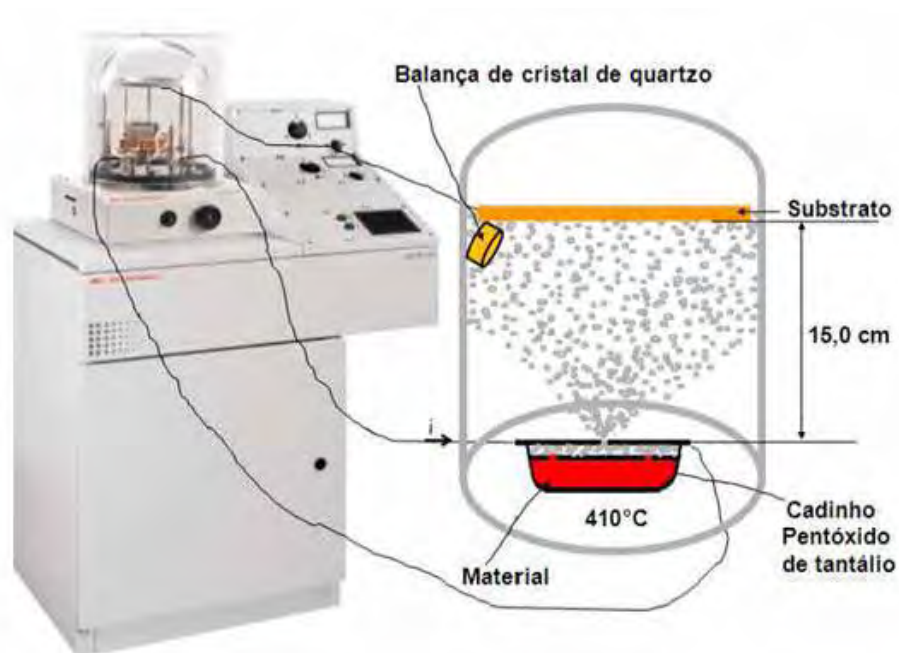


Figura 10 – Equipamento utilizado para obtenção de filmes PVD por evaporação térmica a vácuo.

Os substratos foram limpos com álcool isopropílico e acetona antes da evaporação. O quartzo e Ge foram adquiridos pela DYKROM INDÚSTRIA OPTOELETRÔNICA. O processo de evaporação foi realizado em vácuo de 10^{-6} Torr obtido no interior de uma campânula de vidro. O método consiste em colocar a ftalocianina na forma de pó em um cadinho metálico de tântalo (ou tantálio, ponto de fusão 3017°C) onde uma corrente elétrica é aplicada para promover evaporação do material. A corrente elétrica foi elevada lentamente e ajustada em torno de 1,4 A, conduzindo a uma razão de evaporação entre 0,1 e 0,5 nm/s. A razão de crescimento do filme foi monitorada por meio de uma balança de cristal de quartzo. O filme PVD foi depositado em quatro etapas de evaporação, para cada etapa, uma massa de aproximadamente 5,0 mg de CoPc foi pesada em uma balança analítica e posteriormente o material foi colocado no cadinho para a evaporação.

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

O pó da CoPc foi termicamente caracterizado por DSC e TG usando um equipamento NETZSCH, modelo 204 e 209 respectivamente, com uma razão de aquecimento de 10°C/min para ambos os testes. O equipamento encontra-se no Laboratório de Análises Térmicas coordenado pelo professor Dr. Aldo Eloizo Job. Nas medidas foram utilizados aproximadamente 5,0 mg de CoPc para cada ensaio, colocados em um cadinho de Al para o DSC e um cadinho de alumina (Al_2O_3) para TG. O DSC foi realizado sob atmosfera de ar e o TG sob atmosfera de N_2 , ambos com fluxo de 20 mL/min. A temperatura inicial era 25°C, chegando a 550°C para o DSC e 800°C para o TG.

3.3 – Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Para o monitoramento do crescimento do filme, a ftalocianina foi depositada em substrato de quartzo (1,3 cm x 3,5 cm x 0,10 cm) e o crescimento do filme PVD foi monitorado via espectroscopia de absorção no UV-Vis utilizando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 na região entre 190 a 1100 nm. Após cada etapa de crescimento, o filme era retirado da campânula e um espectro de absorção no UV-Vis era obtido. A espessura final atingida pelo filme foi 60 nm.

3.4 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A organização molecular do filme PVD foi determinada via espectroscopia de absorção no IV usando um espectrômetro Bruker, modelo Vector 22 do Laboratório de Análises Térmicas coordenado pelo professor Dr. Aldo Eloizo Job, na região de número

de onda entre 600 e 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. O filme PVD foi depositado simultaneamente em substrato de Ge para o modo transmissão e espelho de Ag para o modo reflexão. O pó da CoPc foi disperso em pastilha de KBr e também caracterizado via FTIR e usado como referência para um sistema de organização molecular aleatório.

3.5 – Espectroscopia de espalhamento Raman

O filme PVD evaporado em substrato de quartzo foi caracterizado morfologicamente em escala micrométrica combinando espalhamento Raman e microscopia ótica, utilizando um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, acoplado a um microscópio Leica, usando uma lente objetiva de 50X proporcionando uma resolução espacial na ordem de 1 μm^2 , laser 633 nm e rede de difração 1800 linhas/mm. Foram obtidos espectros Raman do filme PVD evaporado sobre substrato de quartzo (60 nm de espessura) e do pó antes e depois da evaporação. Para as medidas de SERRS foram evaporados 10 nm de CoPc sobre ilhas de Ag previamente depositadas sobre o vidro também por evaporação térmica em vácuo (6 nm).

3.6 – Difração de raios X

A cristalinidade da CoPc foi determinada via difração de raios X usando um difratômetro Shimadzu, modelo XDR-6000, do Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica coordenado pelo professor Dr. Silvio Rainho Teixeira. Nas análises foi utilizada radiação $K\alpha$ (0,1542 nm) tanto para o pó como para o filme PVD depositado sobre lâmina de vidro BK7. Inicialmente foi obtido o difratograma do filme PVD final com 60 nm de espessura, posteriormente foi obtido um difratograma para cada etapa de evaporação, o que possibilitou o cálculo do tamanho médio do cristalito.

3.7 – Microscopia de força atômica (AFM)

O filme PVD depositado sobre substrato de quartzo e Ge foi caracterizado morfologicamente em escala nanométrica por imagens AFM obtidas em um microscópio Nanosurf, modelo easyScan 2, com ponta de nitreto de silício no modo contato (*contact mode*). A imagem da topografia foi analisada usando o programa *Gwyddion 2.19* para obtenção de parâmetros como altura média dos picos e rugosidade. Após a deposição do filme em substrato de Ge, este foi riscado, possibilitando a medição de sua espessura.

3.8 – Medidas elétricas DC

A caracterização elétrica foi realizada com os eletrodos formando dispositivos com estruturas diferentes.

i) O contato perpendicular foi obtido depositando o filme PVD até atingir 60 nm de espessura sobre ITO (óxido de índio-estanho, empresa Asahi Glass Co., Japão). Então, um contato elétrico de Al foi evaporado termicamente a vácuo sobre o filme depositado no ITO, resultando em um dispositivo tipo sanduíche (ITO/CoPc/Al) com 0,12 cm² de área efetiva.

ii) O contato paralelo foi obtido depositando o filme PVD de CoPc até atingir 120 nm de espessura sobre eletrodos interdigitados de Au (IDE – *Interdigitated Electrodes*). O IDE foi fabricado por fotolitografia no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas e apresenta os seguintes parâmetros: 25 pares de dígitos com 100 nm de altura, 8 mm de comprimento e 100 μm de largura, separados uns dos outros por 100 μm. As medidas elétricas de corrente vs. tensão (I vs. V) foram realizadas em um

equipamento Keithley 238 no Laboratório de Materiais, Sensores, Compósitos e Dispositivos coordenado pela professora Dr^a Clarissa de Almeida Olivati.

Por meio de medições elétricas DC, foi estudada a possível aplicação dos filmes PVD de CoPc como sensores de ácido trifluoroacético (TFA), composto com acidez e toxicidade muito elevada [ZHANG, 2005] [CAHILL, 2001]. Como unidade de detecção, foi usado o filme de 120 nm de espessura depositado sobre o IDE. O TFA foi injetado com o auxílio de uma microseringa dentro do porta amostra onde o sensor estava fixado (Figura 11). Uma tensão de 5 V foi aplicada, sendo possível medir a corrente que passava pelo sensor como função do tempo (I vs. t). As medições foram realizadas após a adição de seis microseringas de 250 μL de gás no porta amostra, totalizando 1500 μL .

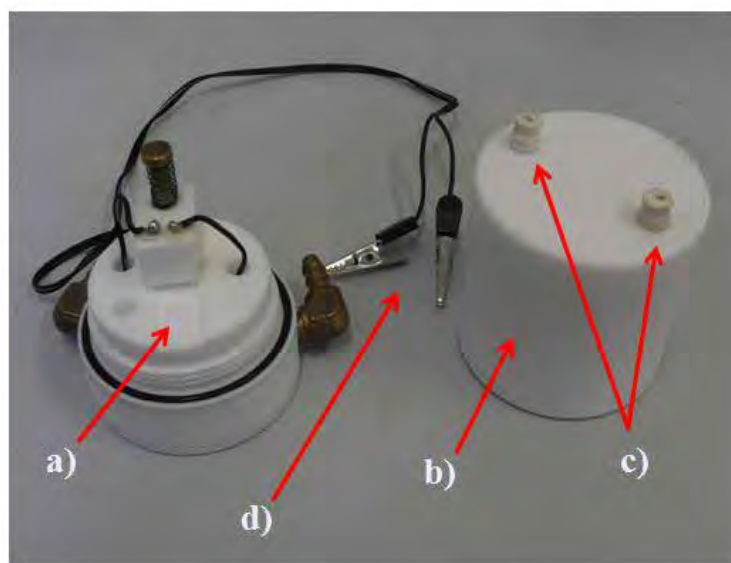


Figura 11 – Equipamento onde foram realizadas as medidas elétricas DC: a) local onde o sensor é conectado aos eletrodos para a realização das análises; b) tampa do equipamento; c) orifícios para a injeção de gás por meio de microseringas; d) conectores para aplicação de corrente elétrica no sensor.

3.9 – Tratamento térmico no filme PVD de CoPc

O filme PVD com 100 nm de espessura, evaporado em substrato de vidro, recebeu tratamento térmico em uma estufa modelo MOD-EL-1.0, potência de 465 W. Para a realização das análises, foram primeiro obtidos os espectros de absorção no UV-Vis, FTIR e espalhamento Raman do filme a temperatura ambiente. O filme foi posto na estufa para aquecimento e quando a temperatura de 200°C foi atingida, esperou-se uma hora para a retirada do filme da estufa e imediatamente foram obtidos novos espectros UV-Vis, FTIR e espalhamento Raman. Em seguida o filme foi colocado novamente na estufa por mais duas horas, totalizando três horas de exposição, e novas medidas foram realizadas seguindo o mesmo procedimento. É importante mencionar que as medidas não foram realizadas com os filmes a 200°C, a pesar do tempo entre a retirada do filme da estufa e a realização da medida ter sido o mais curto possível. Porém, sabemos que no momento em que o filme foi retirado da estufa a temperatura começou a diminuir e embora não se tenha a exata temperatura em que as medidas foram realizadas, sabe-se que a temperatura ambiente ainda não havia sido atingida. Realizadas as medidas no filme aquecido, estes foram reservados e após alguns minutos foram realizadas medidas à temperatura ambiente. As análises de difração de raios X não puderam ser realizadas no mesmo dia por questões de disponibilidade dos equipamentos. O filme com as mesmas características (100 nm depositado sobre o vidro) foi aquecido à 200°C por duas horas e foram realizadas as medidas antes e após o aquecimento com o filme esfriado até a temperatura ambiente mantendo-o fora da estufa.

3.10 – Exposição do filme PVD de CoPc ao TFA

Para verificar a interação do filme PVD de CoPc com o TFA, um filme de 100 nm de espessura depositado sobre o vidro foi exposto a 1500 µL de TFA seguindo a metodologia de injeção de gás explicada no item 3.8. Análises de absorção no UV-Vis e

espalhamento Raman no filme exposto indicaram a ausência de TFA no filme. Devido ao pequeno volume de gás, antes que a medida fosse realizada o material evaporava e a interação não era detectada. Foi realizada nova tentativa injetando o dobro do volume (3000 μL) que permaneceu insuficiente. Sendo assim, um filme com as mesmas características foi exposto diretamente ao vapor de TFA conforme Figura 12.

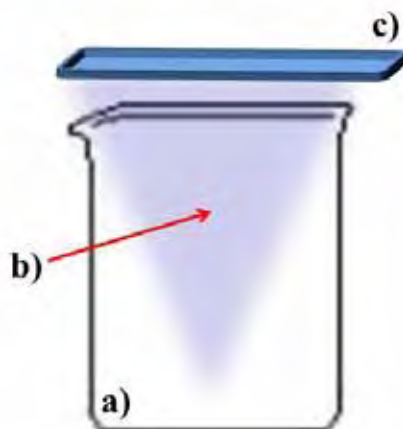


Figura 12 – Ilustração da exposição do filme de CoPc ao vapor de TFA para avaliação da interação entre o filme de CoPc e o gás: a) becker contendo TFA na fase líquida; b) vapores de TFA; c) filme de CoPc com 100 nm depositado sobre o vidro (para análises de UV-Vis e Raman Ressonante), com 100 nm depositado sobre espelho de Ag (para análises de FTIR) e com 10 nm depositado sobre ilhas de Ag (para análises de SERRES).

Para as análises de absorção no UV-Vis foram realizadas 10 medidas sucessivas com o tempo de exposição chegando a 15 minutos. Para as demais análises o filme foi exposto por cerca de 5 minutos ao vapor de TFA. Com este procedimento foi possível obter os espectros de absorção no UV-Vis, FTIR e espalhamento Raman a fim de analisar a interação do TFA com o filme PVD. A exposição foi realizada em uma capela no laboratório de Análises Térmicas do professor Dr. Aldo Eloizo Job.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estabilidade térmica da CoPc – análises via TG, DSC e Raman

O comportamento da CoPc em termos de estabilidade térmica e possíveis transições de fase foi determinado por análises de DSC e TG. A Figura 13 ilustra a curva TG e sua primeira derivada (DTG).

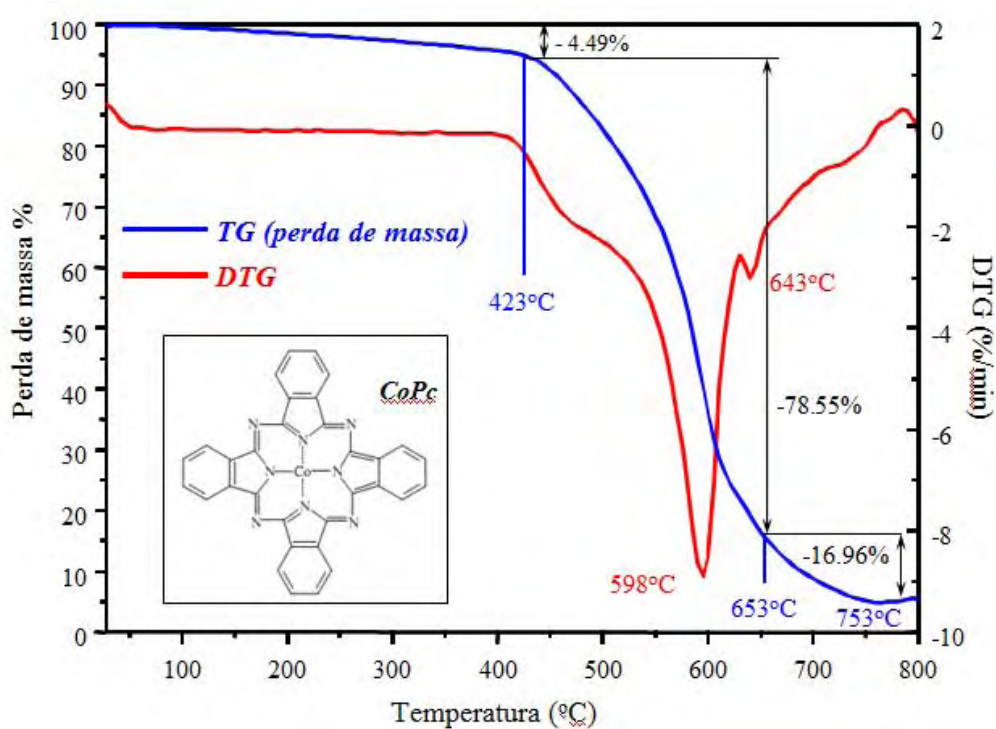


Figura 13 – Curvas TG e DTG para o pó de CoPc com a temperatura variando entre 25 e 800°C, razão de aquecimento de 10°C/min. Detalhe: estrutura molecular da CoPc.

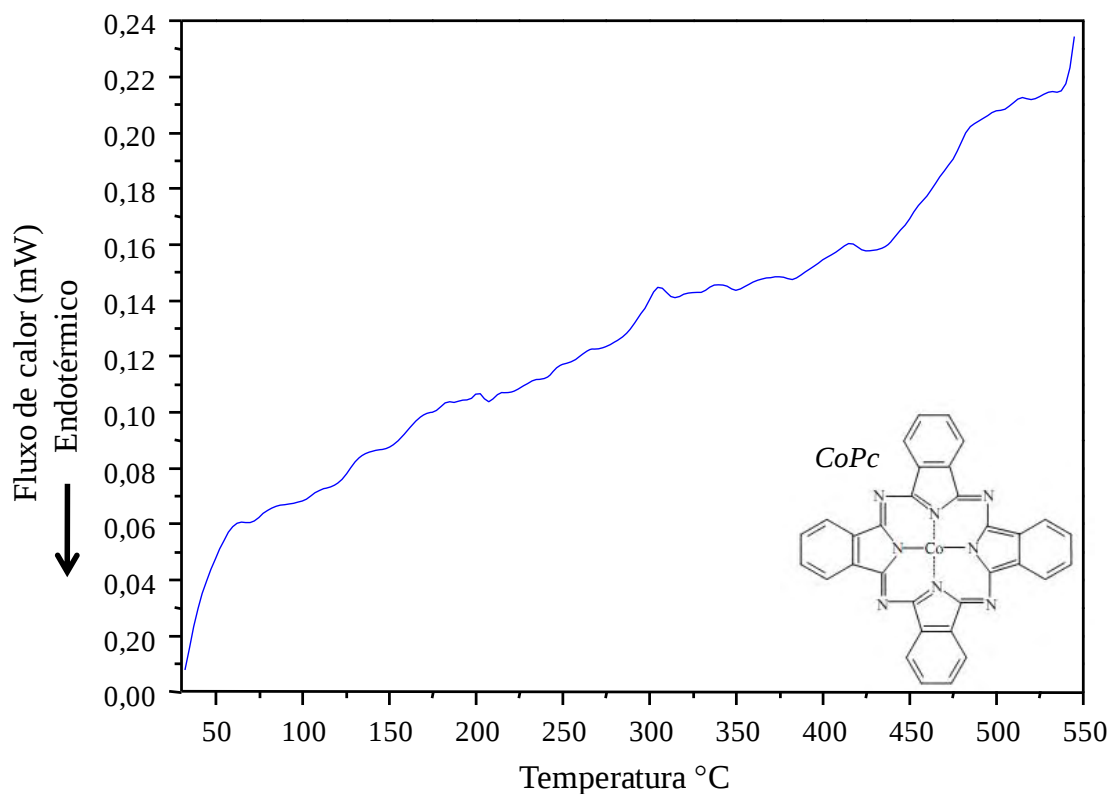


Figura 14 – Curva DSC para CoPc em pó de 25 a 550°C (razão de aquecimento de 10°C/min).

Os resultados indicam alta estabilidade térmica com uma perda de massa de 4,49% entre 25 e 423°C, valores semelhantes aos obtidos por Cordeiro e Moreira para CoPc [CORDEIRO, 2009] (4% de perda de massa). Eles atribuíram esta perda a moléculas de solventes adsorvidos ao material e não à degradação da MPC. Reddy e Lu [REDDY, 2007] também trabalhando com CoPc atribuíram esta pequena perda inicial a vapores de água. Uma perda de massa de 78,55% foi observada entre 423° e 653°C, com uma perda máxima a 598°C (DTG), que pode ser atribuída à degradação da fração orgânica do macrociclo do anel [REDDY, 2007]. A massa residual de 6,08% a 800°C pode ser atribuída ao óxido de cobalto remanescente (CoO) [CORDEIRO, 2004]. A curva DSC revelou a ausência de qualquer transição endotérmica ou exotérmica na faixa de temperatura estudada. Portanto, a caracterização térmica não mostrou qualquer

evento térmico que pudesse impedir a preparação de filmes de CoPc por evaporação térmica a vácuo.

Por ser uma propriedade essencial para a construção de filmes PVD, a estabilidade térmica da CoPc também foi estudada via espectroscopia de espalhamento Raman. A Figura 15 ilustra os espectros de espalhamento Raman ressonante para o pó antes e depois da evaporação (resíduo remanescente no cadinho). A semelhança entre os espectros do pó de CoPc antes e depois indicam que não houve degradação do material, demonstrando que a integridade química da molécula foi mantida após o processo térmico de fabricação do filme. Este resultado está de acordo com o comportamento observado nas análises de TG, em que o CoPc mostrou boa estabilidade a temperaturas elevadas em torno de 423°C (temperatura de evaporação da CoPc).

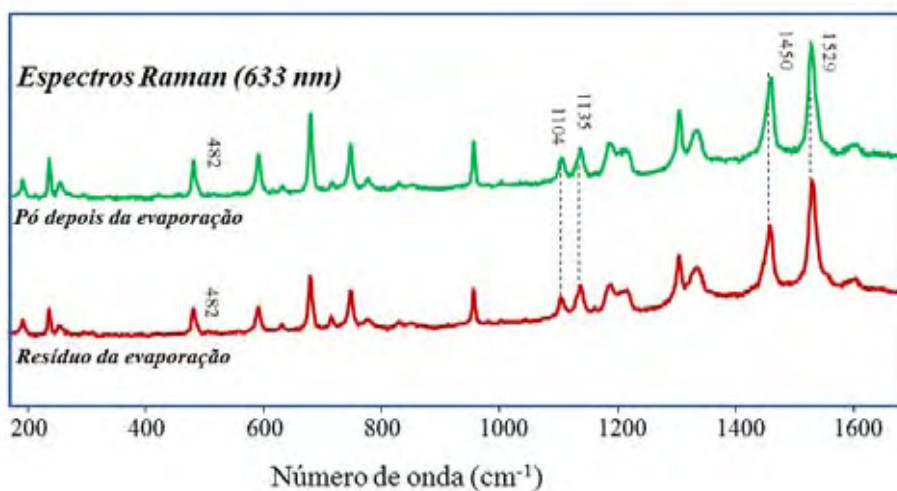


Figura 15 – Espectro Raman ressonante para o pó da CoPc antes do processo de evaporação para a obtenção do filme PVD e do resíduo remanescente no cadinho após a evaporação, laser 633 nm.

4.2 – Crescimento do filme PVD – análise via absorção no UV-Vis

No estudo de filmes finos PVD depositados em mais de uma etapa de evaporação, o controle do processo é feito camada por camada de forma a se obter um crescimento linear. Zanolim *et al.* [ZANFOLIM, 2010] obtiveram filmes PVD de ZnPc com 10, 20,

30, 40 e 50 nm, evaporados um de cada vez sem interrupção. Eles observaram que não houve linearidade no crescimento do filme, ou seja, quantidades desiguais de material eram evaporadas por unidade de espessura. Para obter linearidade foi necessário crescer o filme em etapas (a cada 10 nm). Eles efetuaram o mesmo procedimento com NiPc e observaram que até 40 nm o filme poderia ser obtido em uma única etapa de evaporação mantendo sua linearidade, a partir de então era necessário o crescimento em etapas. A Figura 16 mostra os espectros de absorção no UV-Vis do filme PVD de CoPc obtidos em quatro etapas de evaporação. Para cada etapa foram depositados aproximadamente 5,0 mg de CoPc na barquinha porta amostra. O crescimento linear da absorbância a 618 nm indica que quantidades semelhantes de material foram depositadas sobre o substrato em cada etapa (Figura 17).

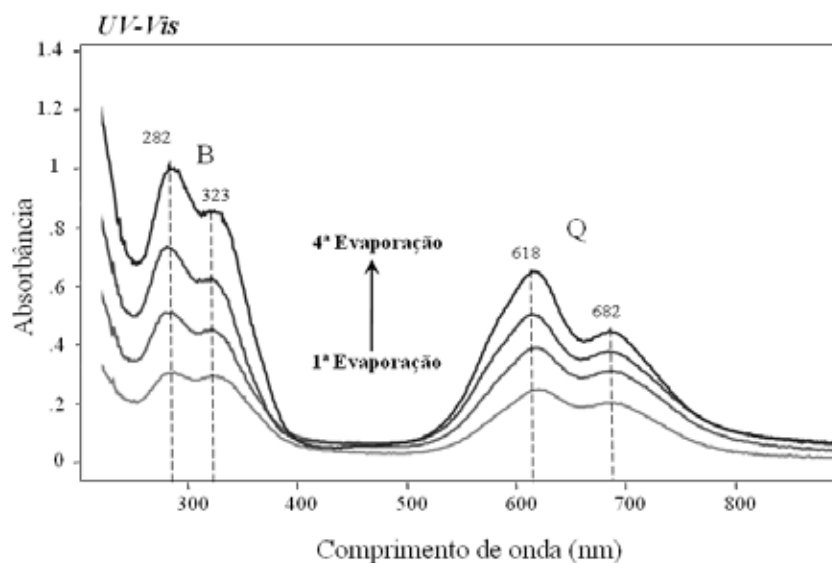


Figura 16 – Espectros de absorção no UV-Vis dos filmes PVD de CoPc evaporados sobre lâmina de quartzo em quatro etapas.

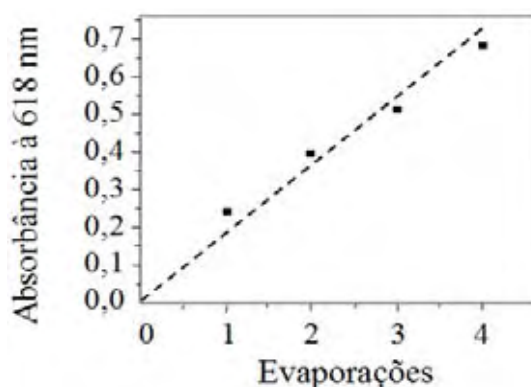


Figura 17 – Relação entre a absorbância em 618 nm medida em cada etapa de evaporação (5,0 mg de CoPc), indicando crescimento linear do filme.

Os espectros de absorção no UV-Vis na Figura 16 são característicos de ftalocianinas, apresentam a banda Soret (ou banda B), entre 300 e 400 nm e banda Q compreendida entre 550 e 800 nm, que são atribuídas às energias de transição $\pi - \pi^*$ entre orbitais moleculares ligante e antiligante [VERGARA, 2010]. Por exemplo, ftalocianinas de ferro(II), cobalto(II) e rutênio(II) apresentam banda Q com absorção máxima variando entre 630 e 650 nm [CLAESSENS, 2008]. É consolidado pela literatura que as moléculas de ftalocianina têm a tendência de formar agregados, apresentando associações coplanares e formando dímeros, trímeros e oligômeros [CLAESSENS, 2008] [NOLTE, 1987]. Em solução, geralmente a forma monomérica é observada em baixas concentrações e a elevadas concentrações é observada a formação de agregados [NOLTE, 1987]. Nolte *et al.* [NOLTE, 1987], trabalhando com CuPc, atribuiu as formas monoméricas e oligoméricas da ftalocianina às absorções máximas em 675 e 630 nm, respectivamente. Na Figura 16, os picos relacionados à banda Q em 618 e 682 nm podem ser atribuídos aos agregados e monômeros, respectivamente [CLAESSENS, 2008] [NOLTE, 1987]. Em relação à banda Soret, os máximos de absorção em 323 e 282 nm podem ser associados com monômeros e agregados, respectivamente [RUOCCO, 2003].

4.3 Morfologia do filme PVD – análises via micro-Raman e AFM

A morfologia do filme em escalas micrométrica e nanométrica foi estudada via mapeamento micro-Raman e AFM, respectivamente. A Figura 18a mostra uma imagem óptica com ampliação de 500X para o filme de CoPc, no detalhe tem-se a foto do filme depositado sobre placa de quartzo obtida com uma câmera digital.

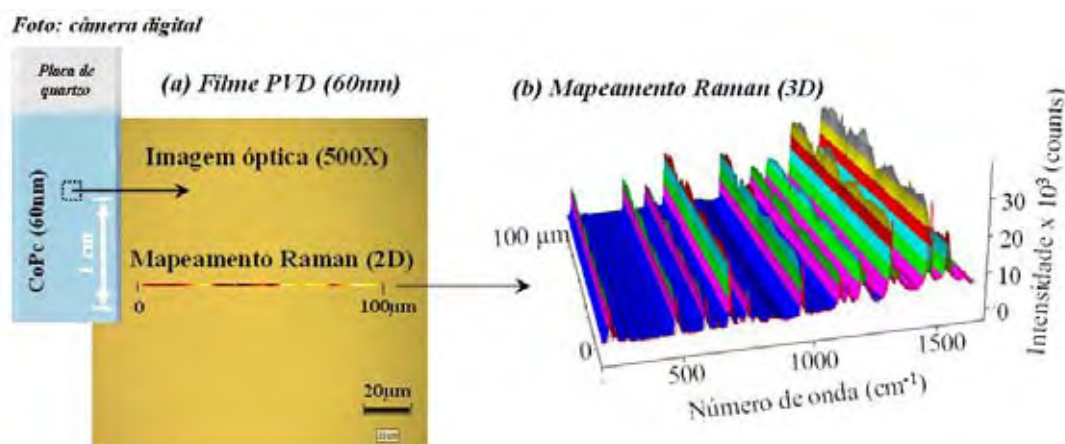


Figura 18 – a) Imagem óptica para o filme PVD de CoPc com um mapeamento de linha gerado a partir da coleta de espectros Raman ressonante ponto a ponto a cada 1 µm e plotando-se a intensidade da banda 1463 cm⁻¹. Detalhe: foto obtida por câmera digital do filme de CoPc depositado sobre substrato de quartzo. O fundo branco na foto refere-se à folha de sulfite colocada em baixo do filme para mostrar o contraste. (b) Todos os 101 espectros Raman coletados ao longo da linha de 100 µm.

Ambas as imagens mostram homogeneidade em escala micrométrica, sem a presença de agregados. Sobreposta à imagem óptica na Figura 18a, observa-se uma linha de 100 µm, a qual representa o mapeamento químico obtido coletando-se espectros Raman ressonante, ponto a ponto, a cada 1 µm e construindo um gráfico de intensidade da banda 1463 cm⁻¹ ao longo da linha destacada (o ponto mais claro refere-se ao sinal mais intenso). A banda refere-se ao estiramento do grupo pirrol [AROCA, 2001]. A Figura 18b apresenta a distribuição 3D dos espectros registrados ao longo da linha de

100 μm . A semelhança entre todos os 101 espectros na Figura 18b confirmam que não houve degradação térmica durante a evaporação, conforme discutido anteriormente. Além disso, o mapeamento químico confirma a homogeneidade em escala micrométrica do filme PVD de CoPc.

A morfologia do filme em escala nanométrica foi determinada via AFM no modo contato. As Figuras 19a e 19b mostram imagens topográficas de AFM para o filme PVD em 2D e 3D, respectivamente, para uma área de 15 μm x 15 μm . A Tabela 4.1 apresenta a rugosidade média quadrática RMS (do inglês *Root Mean Square*) para diferentes áreas.

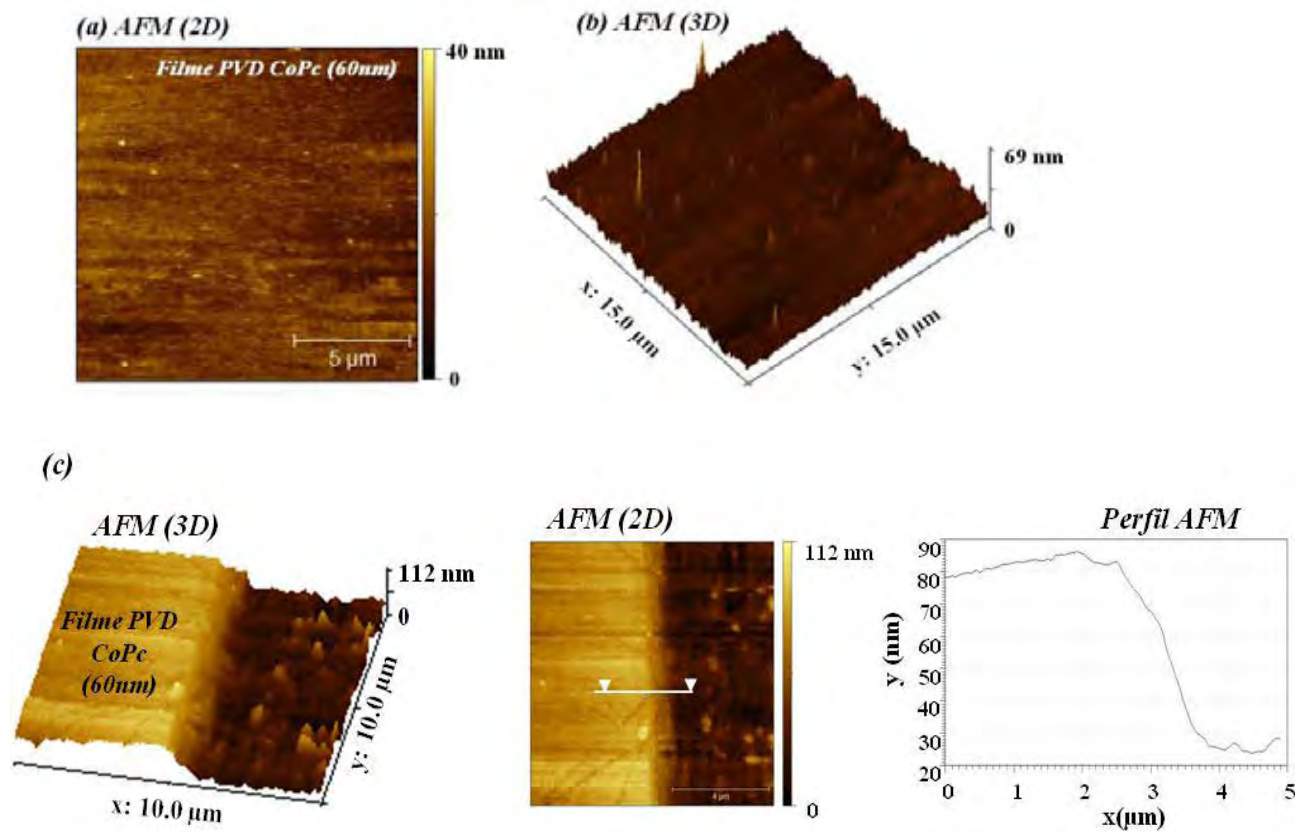


Figura 19 – Imagens topográficas via AFM para o filme PVD de CoPc evaporado em substrato de quartzo: a) 2 dimensões e b) 3 dimensões. c) Imagens topográficas via AFM (2D e 3D) para o filme evaporado em substrato de Ge mostrando a borda onde o filme foi riscado para medir sua espessura (perfil).

Tabela 4.1: Rugosidade RMS para diferentes áreas do filme sobre substrato quartzo.

Filme	Área (μm^2)	Rugosidade RMS (nm)
CoPc	5x5	3.08
	10x10	3.11
	15x15	3.16
quartzo (substrato)	5x5	0.85

As imagens AFM revelaram uma superfície bastante homogênea em escala nanométrica, o que é confirmado pelo baixo valor da rugosidade RMS encontrado para áreas diferentes do filme (em torno de 5% em relação à espessura do filme). Note que a rugosidade RMS da lâmina de quartzo (substrato) está em torno de 0,85 nm, e desta forma não interferem na medição da rugosidade da película. Através das medidas AFM foi possível também determinar a espessura do filme PVD. A Figura 19c mostra o perfil da superfície do filme depositado sobre placa de Ge, onde o relevo representa um risco realizado sobre o filme para determinação da espessura, cujo valor encontrado foi em torno de 60 nm. A placa de Ge foi utilizada neste caso, pois seu contraste possibilita encontrar o risco no filme mais facilmente.

Zanfolim *et al.* [ZANFOLIM, 2010] obtiveram filmes evaporados de ZnPc a temperatura ambiente sobre vidro BK7. O substrato recebeu previamente um tratamento térmico submetido a uma temperatura de 600°C por 2 horas levando a uma rugosidade RMS final de 0,23 nm. Após a evaporação da ftalocianina sobre este substrato, o filme obtido tinha 40 nm de espessura, com rugosidade RMS em torno de 9 nm. Grzadziel *et al.* [GRZADZIEL, 2003] obtiveram filmes evaporados de CuPc sobre substrato de Si (111) e reportaram que a temperatura do substrato pode afetar a rugosidade de filmes termicamente evaporados, encontrando rugosidade mais baixa para filmes obtidos a

temperatura ambiente. Eles obtiveram uma rugosidade RMS de 3 nm para filmes CuPc evaporados em substrato à temperatura ambiente, com um aumento para 10 nm aquecendo o substrato até 410 °C e mantendo a espessura do filme. Liu *et al.* [LIU, 2004] utilizaram evaporação térmica sob alto vácuo na obtenção de filmes finos de MPcs sobre substrato de vidro e placas de Si a temperatura ambiente. A taxa de deposição foi de 0,1 nm/s, obtendo espessuras de 48 nm para CoPc, 49 nm para CuPc, 56 nm para FePc, 45 nm para NiPc e 36 para ZnPc nm, com rugosidades de cerca de 2 nm para todos os filmes. Vergara *et al.* [VERGARA, 2010] cresceram filmes evaporados de CoPc, PbPc e FePc sobre substrato de vidro Corning 7059 e obtiveram espessuras variando de 80 até 115 nm, com rugosidade RMS de 7,55, 11,41 e 2,83 nm, respectivamente. As imagens de microscopia eletrônica destes filmes não revelaram a presença de agregados nas superfícies [VERGARA, 2010]. Desta forma, os resultados estão de acordo com a literatura que confirmam a homogeneidade do filme em escala manométrica com baixa rugosidade.

4.4 Cristalinidade e organização molecular do filme PVD – análises via Raman, difração de raios X, FTIR

Em filmes finos as moléculas de ftalocianina normalmente se empilham formando colunas com o anel inclinado com relação ao eixo vertical [ZANFOLIM, 2010] [INAN, 1967]. Além disso, o empacotamento molecular de ftalocianinas em estado sólido mostra um polimorfismo grande e, em geral, as estruturas polifórmicas mais comuns estão nas formas β (estáveis) e α (metaestável) [BALLIRANO, 1998]. A fase α tem uma estrutura triclinica com os parâmetros $a = 12,09 \text{ \AA}$; $b = 3,75 \text{ \AA}$; $c = 12,80 \text{ \AA}$ [BALLIRANO, 1998]. A fase β tem uma estrutura monoclinica com os parâmetros $a = 14,59 \text{ \AA}$; $b = 4,79 \text{ \AA}$; $c = 19,43 \text{ \AA}$. A Figura 20 ilustra a célula unitária das fases α e β da

CoPc [BALLIRANO, 1998]. Soliman *et al.*, por difração de raios X, obtiveram $2\theta = 6,8^\circ$ para a fase α e $2\theta = 7,072^\circ$ para a fase β da CoPc [SOLIMAN, 2007]. Enokida *et al.* também encontraram $2\theta = 6,8^\circ$ e $2\theta = 7,0^\circ$ para as fases α e β do mesmo material, respectivamente [ENOKIDA, 1991].

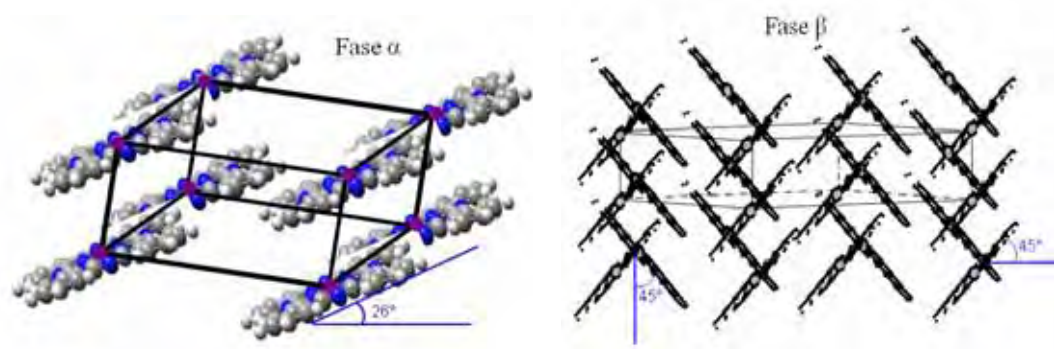


Figura 20 – Ilustração da estrutura cristalina da CoPc nas fases α (esquerda) e β (direita) [BALLIRANO,1998].

A Figura 21 ilustra os difratogramas obtidos das análises de raios X do pó e do filme PVD de CoPc evaporado sobre vidro.

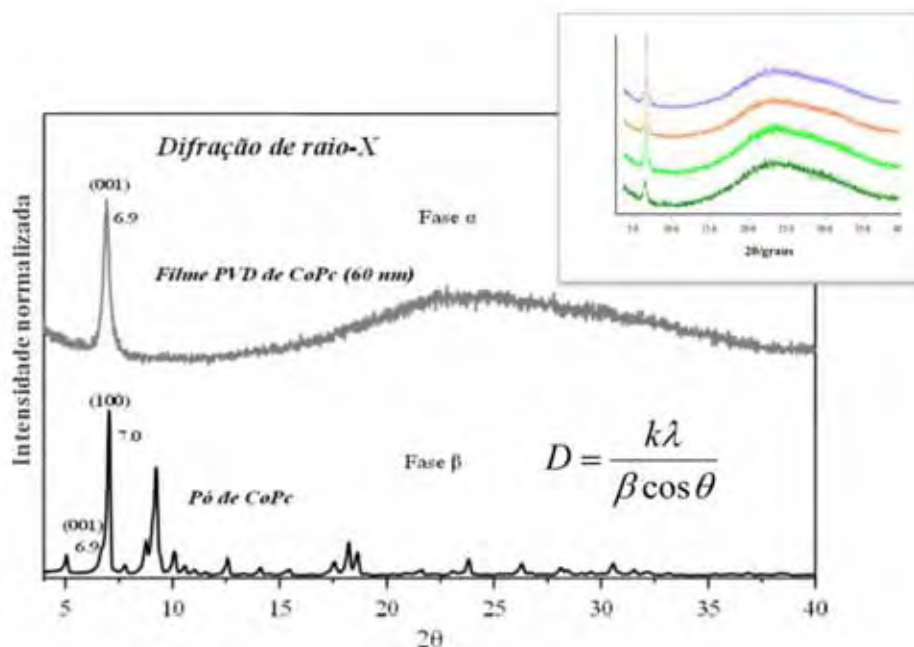


Figura 21 – Difratogramas de raios X para o pó e o filme PVD de CoPc com 60 nm de espessura.

Se comparados os difratogramas do pó e do filme, nota-se a deposição organizada do filme sobre o substrato após a evaporação. As medidas de raios X também foram realizadas em filmes de CoPc com espessuras diferentes, sendo encontrado um tamanho médio do cristalito em torno de 30 nm, independente da espessura do filme. Este valor pode ser calculado a partir da equação de Scherrer [LANGFORD, 1978]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{eq. 8})$$

Na equação (08), D é o tamanho médio do cristalito; k é uma constante adimensional, denominada fator de forma (constante de Scherrer), que varia com a configuração geométrica do cristalito e o plano de difração (hkl), foi utilizado $k = 0,9$ [EL-NAHASS, 2002] [EL-NAHASS, 2003]; λ é o comprimento de onda da radiação (K_α); θ é o ângulo de difração (posição do pico) e β é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso.

Com relação às fases cristalinas, o difratograma indica uma predominância da fase β no pó, com uma pequena fração da fase α . Com relação ao filme, observa-se apenas um único pico com $2\theta = 6,9^\circ$, o que corresponde ao plano (001) e característico da fase α , de acordo com Enokida *et al.* [ENOKIDA, 1991] e Soliman *et al.* [SOLIMAN, 2007].

As fases cristalinas das ftalocianinas também podem ser identificadas via técnica FTIR. As principais características nos espectros de FTIR que distinguem as formas cristalinas das ftalocianinas estão na região entre 700-900 cm^{-1} [ENOKIDA, 1991] [EL-NAHASS, 2004]. A Figura 22 ilustra os espectros FTIR do pó disperso em pastilha de KBr e do filme evaporado sobre substrato de Ge para as medidas de FTIR nos modos transmissão.

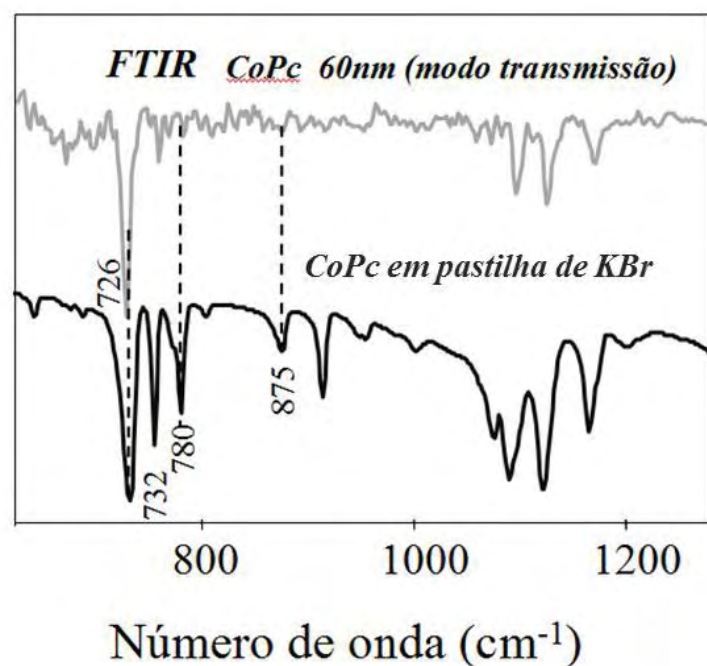


Figura 22 – Espectros FTIR do pó de CoPc disperso em pastilha de KBr e do filme PVD com 60 nm depositado sobre Ge (modo transmissão).

A banda situada em 732 cm^{-1} refere-se à deformação angular CH fora do plano e sua posição indica que o pó está na fase β [ENOKIDA, 1991]. As bandas em 780 e 875 cm^{-1} (deformação angular do CH fora do plano) [ENOKIDA, 1991] também indicam a predominância da fase β no pó [ENOKIDA, 1991], o que está de acordo com as medidas de raios X. Com relação ao espectro FTIR do filme, a banda localizada em 726 cm^{-1} corresponde à deformação da ligação CH fora do plano e sua posição indica a fase α no filme de CoPc [ENOKIDA, 1991]. As bandas 780 e 875 cm^{-1} características da fase β presentes no espectro do pó desaparece nos espectros do filme, porém, a banda 732 cm^{-1} ainda aparece no espectro do filme com intensidade bastante reduzida. Estes resultados confirmam a predominância da fase α na estrutura cristalina do filme, o que não elimina a possibilidade de uma pequena fração de fase β . Zanfolim *et al.* [ZANFOLIM, 2010] trabalhando com ZnPc, encontrou a mesma transição da fase β para a fase α quando o pó foi evaporado para obtenção dos filmes PVD.

A mudança de fase cristalina pode ainda ser observada por meio das medidas micro-Raman. A Figura 23 ilustra os espectros para o filme PVD e para o pó de CoPc antes e após a evaporação.

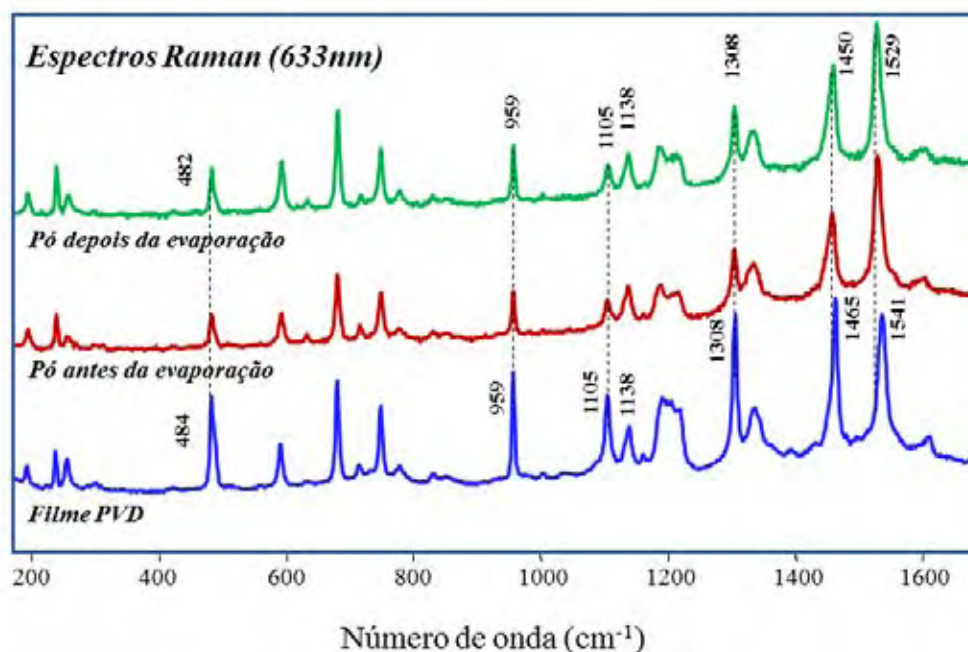


Figura 23 – Espectro Raman ressonante para o pó da CoPc antes do processo de evaporação para a obtenção do filme PVD e do resíduo remanescente no cadinho após a evaporação (já mostrados anteriormente – Figura 15) e para o filme PVD com 60 nm de espessura, laser 633 nm.

Os espectros do espalhamento Raman ilustrados na Figura 23 apresentam algumas diferenças quando comparados pó e filme, especialmente em termos do deslocamento em número de onda e intensidades relativas nos espectros. Como exemplo, as bandas localizadas em 1450 e 1529 cm^{-1} observadas no espectro do pó estão deslocadas para 1465 e 1541 cm^{-1} no filme PVD, respectivamente. Também foram observadas alterações na intensidade relativa das bandas 1105 e 1138 cm^{-1} se comparados pó e filme PVD. Essas alterações podem estar relacionadas às diferentes fases cristalinas das moléculas de CoPc no pó e no filme PVD e não às degradações térmicas (as bandas citadas estão marcados com linhas tracejadas na Figura 23). Szybowcs *et al.*

[SZYBOWICZ, 2011] estudaram filmes PVD de CoPc via micro-Raman e mostraram a dependência da orientação molecular, da simetria molecular e das fases polimórficas com a temperatura e a espessura do filme evaporado sobre substrato de sílica. A Tabela 4.2 mostra as atribuições dos espectros de espalhamento Raman.

Tabela 4.2: Atribuições dos espectros de espalhamento Raman [AROCA, 2001].

cm ⁻¹		atribuições
medido	literatura	
195	198	Deformação anel
241	238	Estiramento Co-N
484	483	Deformação anel
594	592	Benzeno radial
683	682	Respiração macrociclo
751	749	Estiramento do anel
959	958	Deformação angular C – H
1105	1108	Deformação angular C – H
1138	1137	Estiramento pirrol
1308	1307	Estiramento isoindol
1338	1341	Estiramento isoindol
1465	1464	Estiramento pirrol
1541	1542	Estiramento C=N

Com base nos resultados de raios X (Figura 21) que mostraram que o filme possui uma estrutura cristalina bem definida em um único plano cristalográfico, espera-se que as moléculas de CoPc tenham uma orientação preferencial ao longo do filme. Medidas de FTIR nos modos reflexão e transmissão foram realizadas para verificar esta possível anisotropia no filme. A orientação molecular específica pode ser determinada combinando dados de FTIR e regras de seleção de superfície, conforme descrito no capítulo II. Os espectros de FTIR são mostrados na Figura 24.

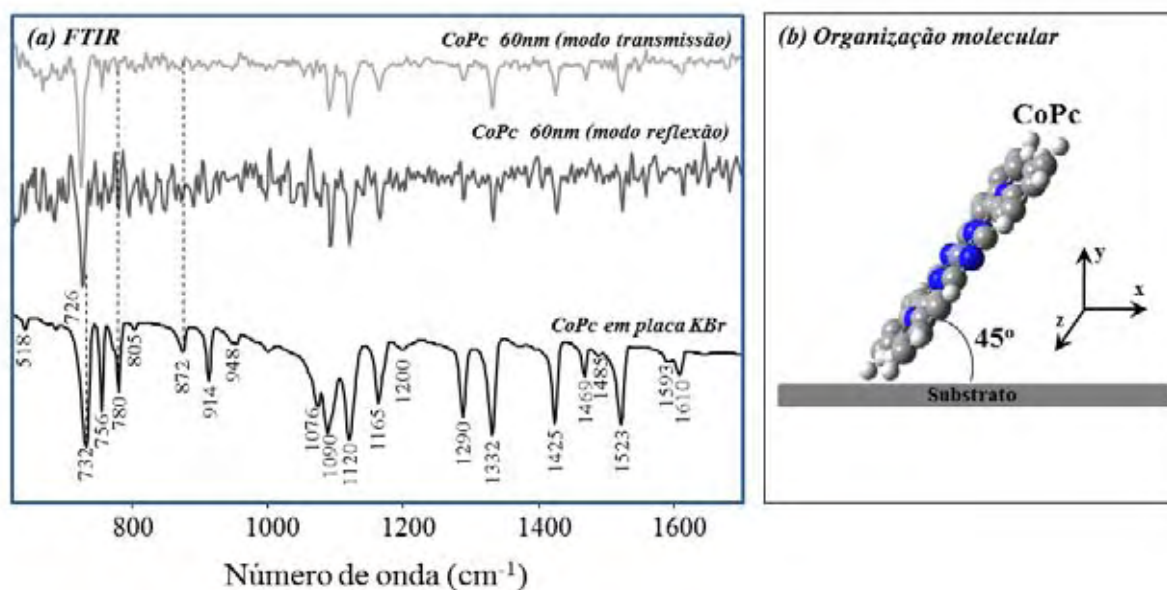


Figura 24 – (a) espectros FTIR do pó de CoPc disperso em pastilha de KBr e do filme PVD com 60 nm depositado sobre Ge (modo transmissão) e sobre espelho de Ag (modo reflexão). (b) esquema da organização molecular proposta para a CoPc no filme.

Os espectros FTIR na Figura 24a apresentam diferenças significativas em termos de intensidades das bandas relativas se comparado o modo transmissão, tanto para o pó como para o filme. Este resultado indica que a CoPc na forma de filme apresenta uma organização molecular preferencial (o pó representa um sistema aleatório em termos de organização molecular), concordando com os dados da difração de raios X. Por outro lado, comparando os espectros do filme nos modos transmissão e reflexão, as diferenças nas intensidades relativas das bandas não são significativas. Esta similaridade e a simetria da molécula nos leva a concluir que a CoPc pode estar disposta preferencialmente formando um ângulo em torno de 45° em relação à superfície do substrato, como mostrado na Figura 24b.

Volpati *et al.* [VOLPATI, 2008] trabalharam com filmes LB, LbL e PVD de FePc e, usando o mesmo princípio (espectros FTIR nos modos transmissão, reflexão e as regras de seleção de superfície), encontraram uma inclinação entre 45 e 90° em relação à superfície do substrato para os filmes PVD e entre 0 e 45° para os filmes LB. Nos

filmes LbL as moléculas se distribuíram de forma aleatória. Nos estudos de Zanolim *et al.* [ZANFOLIM, 2010] referentes a filmes PVD de ZnPc, encontraram o macrociclo do anel formando um ângulo em torno de 90° em relação a superfície do substrato. Basova *et al.* [BASOVA, 2011] cresceram filmes PVD de ftalocianina de cloroalúminio (AlClPc) na presença e na ausência de um campo elétrico. Foi observada uma inclinação das moléculas em torno de 80° em relação ao substrato (macrociclos AlClPc quase perpendiculares ao plano do substrato), quando os filmes foram crescidos na presença do campo elétrico e alinhado quase paralelo em relação ao substrato (ângulo em torno de 20°) se crescidos na ausência do campo. Aroca *et al.* [AROCA, 1995] estudaram a organização molecular de várias ftalocianinas em filmes PVD e verificaram que GaFPc e InClPc se depositam paralelamente à superfície do substrato (*face-on*) e a orientação molecular média para VOPc e TiOPc parece ser inclinada, descartando uma predominância paralela ou perpendicular em relação ao substrato (*face-on* ou *edge-on*). No caso de filmes PVD de CuPc com espessura entre 25 e 200 nm prevaleceu a orientação molecular paralela ao substrato (*face-on*), assim como para os filmes PVD de ftalocianina de base livre (H_2Pc) com 25 nm. Por outro lado, monocamadas de filmes PVD de CoPc depositadas sobre substrato de Sb (111) [SHE, 2012] e Cu (001) [GUO, 2010] foram estudadas em ambiente de ultravácuo a baixa temperatura via UHV LT-STM (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) e a evolução estrutural da CoPc depositada sobre os substratos apresentou uma dependência com as camadas de deposições para o Cu (001) e não para Sb (111). Sendo assim, a literatura mostra filmes obtidos por técnicas diferentes, em vários tipos de substratos em condições distintas, em que a mesma técnica foi aplicada para a determinação da orientação molecular, o que dá consistência ao resultado obtido.

4.5 Propriedades elétricas do filme PVD – medidas DC

i) Estrutura ITO/CoPc/Al

A Figura 25 mostra a curva corrente vs. tensão (I vs. V) resultado da medida elétrica DC no dispositivo ITO/CoPc/Al (filme PVD de CoPc com 60 nm de espessura), onde foi conectando o ITO ao terminal positivo e Al ao terminal negativo do equipamento.

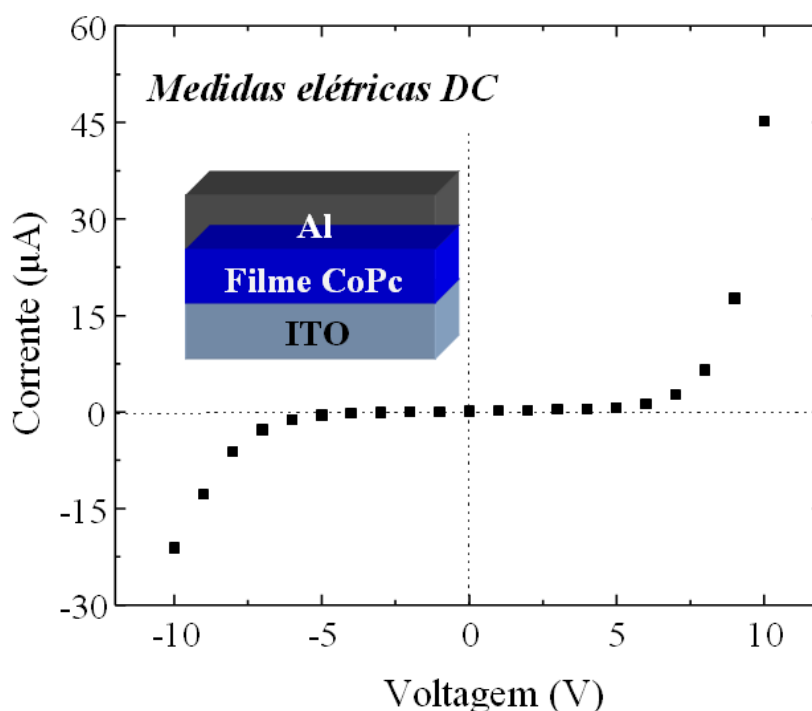


Figura 25 – Curva I vs. V para o dispositivo ITO/CoPc/Al (filme PVD de CoPc com 60 nm de espessura).

A curva indica um comportamento de diodo Schottky com fator de retificação em torno de 4,2 que está de acordo com fatores de retificação encontrados em outros dispositivos a base de MPcs. Sharma *et al.* obtiveram fator de retificação de 7,7 para a PbPc em dispositivo semelhante (ITO/PbPc/Al) [SHARMA, 2007]. A característica de diodo do dispositivo pode ser atribuída ao fato da CoPc ser um semiconductor tipo P [YAKUPHNOGLU, 2007] e, principalmente, à diferença na função trabalho dos

eletrodos de ITO e Al, causando uma barreira para a injeção de cargas [YAKUPHNOGLU, 2007] no material. Kao *et al.* [KAO, 2006] reportaram energias HOMO e LUMO para CoPc de 5,02 e 3,41 eV, respectivamente. Bialek *et al.* [BIALEK, 2006] estudaram a densidade eletrônica de CoPc em monocamadas. Eles também reportaram um *gap* de energia de 1,45 eV, bem como a função trabalho (5,01 eV) e o potencial de ionização (6,46 eV). Uma vez que as funções trabalho do ITO e do Al são 4,8 e 4,1 eV [OUYANG, 2010], respectivamente, há a formação de uma barreira ITO/CoPc de 0,22 eV e uma barreira Al/CoPc de 0,92 eV, conforme mostrado na Figura 26.

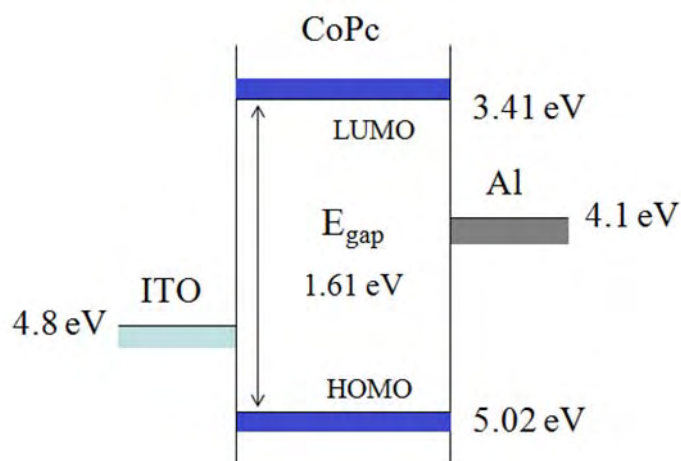


Figura 26 – Diagrama de energia para o dispositivo ITO/CoPc/Al [KAO, 2006] [OUYANG, 2010].

ii) Estrutura IDE

Para o filme de CoPc com 120 nm de espessura evaporado sobre o IDE, o aumento da corrente como função da tensão DC (I vs. V) é linear, caracterizando um comportamento ôhmico no dispositivo, como pode ser visto na Figura 27 [SZE, 2007].

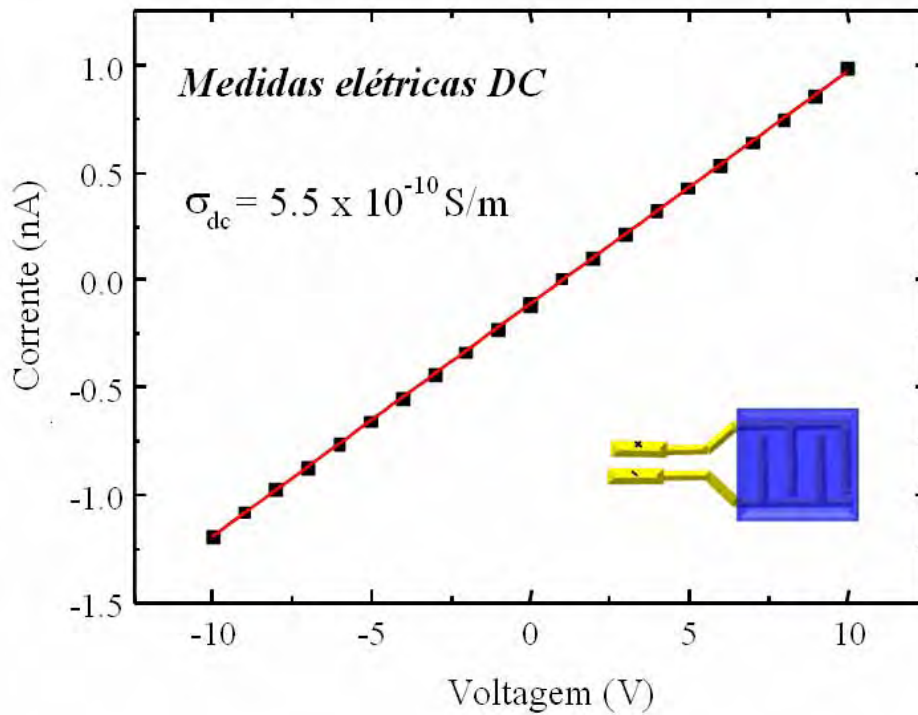


Figura 27 – Curva I vs. V para o dispositivo IDE (filme PVD de CoPc com 120 nm de espessura).

Partindo da linearidade da função ($y = a + bx$), a resistência do filme (R) foi obtida pela inclinação da curva, onde o coeficiente linear b representa $1/R$. A partir do modelo de Olthuis *et al.* [OLTHUIS, 1995], é possível obter a condutividade do dispositivo (IDE + filme CoPc) a partir da sua resistência, considerando o IDE uma célula constante e levando-se em conta a altura dos dígitos, comprimento, quantidade e distância entre os mesmos. A constante de cela para o dispositivo IDE utilizado pode ser calculada pela equação (09) [DANTAS, 2009].

$$\frac{1}{k_{cela}} = \frac{(n-1)L}{2} \quad (\text{eq. 09})$$

Na equação (09), $n-1$ é o número de capacitores (no nosso caso, $n = 50$) e L é igual ao comprimento dos dígitos (8 mm), desta forma, o valor da constante foi

determinado como sendo $5,1 \text{ m}^{-1}$ e a condutividade do dispositivo calculada, σ_{dc} , $5.5 \times 10^{-10} \text{ S/m}$.

4.6 Efeitos da temperatura do filme PVD de CoPc

A Figura 28 ilustra os espectros FTIR para o filme sem aquecimento, aquecido por uma hora, três horas e à temperatura ambiente.

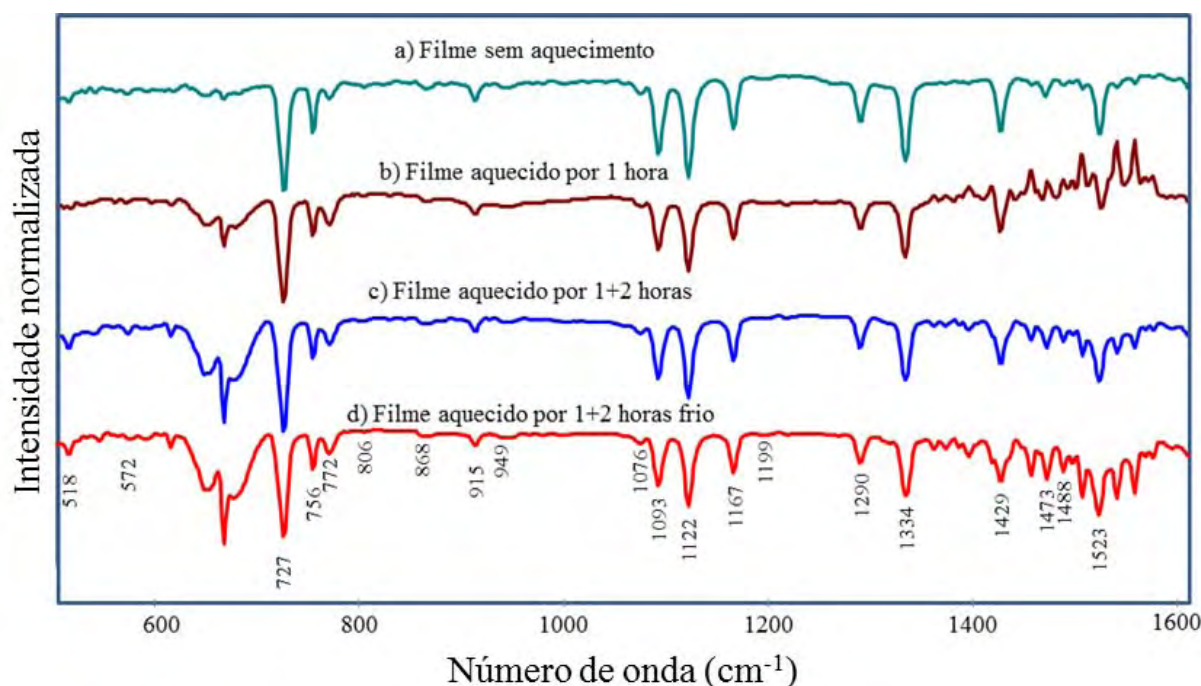


Figura 28 – Espectros de FTIR realizados em filme PVD (100 nm) aquecido até 200°C sobre substrato de vidro: a) filme sem aquecimento; b) filme aquecido por uma hora; c) filme aquecido por mais duas horas; d) espectro do filme aquecido à temperatura ambiente.

A Figura 28 ilustra que os espectros de FTIR do filme de CoPc não sofreram alteração após o aquecimento. A intensidade das bandas é mantida e não houve variação no número de onda. Para cada medida foi utilizado uma única linha base como padrão, que foi obtido na primeira análise do filme sem aquecimento. Isto pode explicar o aparecimento da banda entre os números de onda 572 e 727 cm^{-1} que não correspondem a bandas de CoPc, mas sim relacionadas a linha base utilizada na obtenção dos demais

espectros do filme aquecido. A literatura mostra que filmes de ftalocianina podem mudar sua arquitetura molecular por efeitos térmicos. ZANFOLIM *et al.* [ZANFOLIM, 2010] estudaram o efeito da temperatura sobre filmes PVD de ZnPc com 40 nm de espessura e observaram que após o aquecimento, as moléculas que à temperatura ambiente estavam depositadas formando um ângulo de 90° com o substrato, mudaram sua organização, passando à paralelas a sua superfície, o que não ocorreu com a CoPc. A Tabela 4.3 mostra as atribuições das bandas dos espectros de absorção na região do IV para o filme PVD aquecido.

Tabela 4.3: Atribuições das bandas dos espectros de absorção na região do IV [ENOKIDA, 1991] [LU, 2003].

cm ⁻¹			atribuições
medido	Literatura (Enokida)	Literatura (Lu)	
518	515-517	-	C-H deformação angular fora do plano (1)
732	726-732	724-729	C-H deformação angular fora do plano (1, (wag) 2)
756	755-756	753-762	C-H deformação angular fora do plano(1); anel Pc (2)
780	772-778	-	C-H deformação angular fora do plano (1)
805	804-806	-	Deformação metal – N (1)
872	865-874	876-887	C-H deformação angular fora do plano (1); coupling da deformação isoindol e estiramento asa (2)
914	913	-	Deformação metal – N (1)
948	944-952	-	C-H deformação angular fora do plano (1)
1076	1074	1057-1070	C-H deformação angular no plano (1); coupling da deformação isoindol e estiramento asa (2)
1090	1089-1093	1080-1095	C-N estiramento (1); C-H deformação angular no plano (2)
1120	1121-1123	1108-1116	C-H deformação angular no plano (1); respiração isoindol (2)
1165	1162-1167	1157-1162	C-H deformação angular no plano (1); C-H deformação angular no plano (2)
1200	1199-1202	-	C-H deformação angular fora do plano (1)
1290	1288-1290	1281-1287	C-H, C-H estiramento (1); C-H deformação angular no plano (2)
1332	1331-1332	1329	C-H, C-N estiramento (1); estiramento pirrol (2)
1425	1424-1426	1419-1424	C-H, C-N estiramento (1); estiramento isoindol (2)
1469	1466-1469	1467-1481	C-H, C-N estiramento (1); estiramento isoindol (2)
1485	1487	1484-1491	C-H, C-N estiramento (1); estiramento isoindol (2)
1523	1521-1523	1522-1523	C-H, C-N estiramento (1); estiramento asa (2)
1593	1589-1595	-	C-H, C-N estiramento (1)
1610	1606-1611	1606-1620	C-H, C-N estiramento (1); estiramento benzeno (2)

[Enokida, 1991] (1)

[Lu, 2003] (2)

A Figura 29 ilustra os espectros de absorção no UV-Vis para o filme antes e depois do aquecimento. A similaridade nos espectros confirma que não houve alteração na estrutura eletrônica, nem evaporação do filme durante o aquecimento.

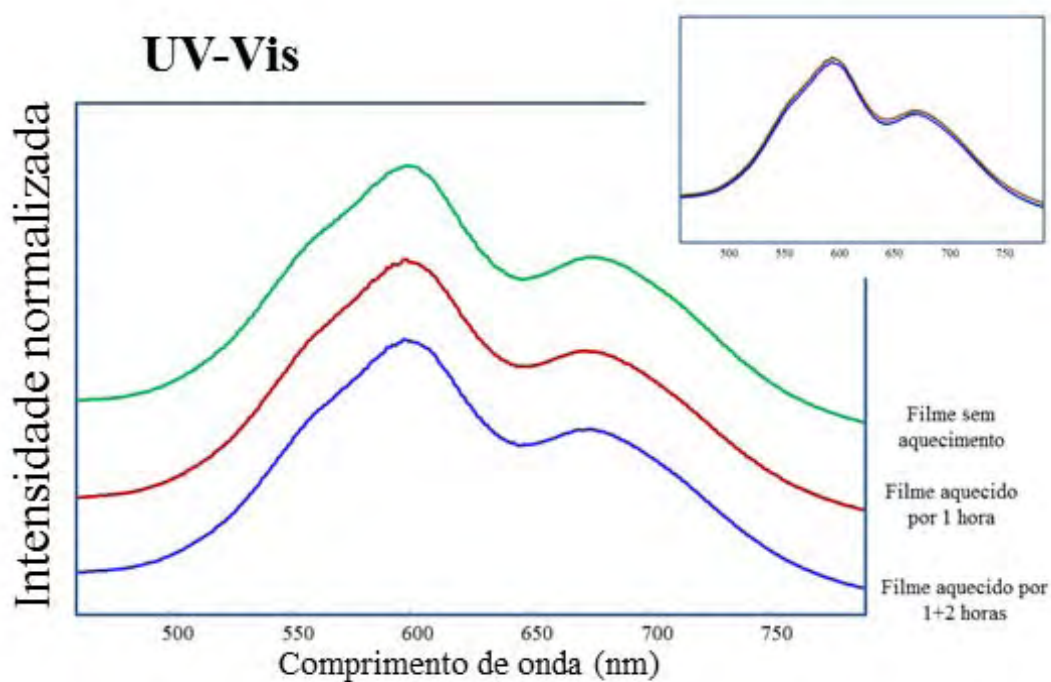


Figura 29 – Espectros de absorção no UV-Vis para o filme PVD de CoPc sem aquecimento (verde), aquecido por um hora (marrom) e depois por mais duas horas (azul). Detalhe: espectros sobrepostos demonstrando que não houve variação na espessura do filme durante o aquecimento.

A estabilidade química do filme frente à temperatura pode ser comprovada ao analisar a Figura 30, que mostra o espalhamento Raman ressonante para o filme sem aquecimento, aquecido por uma hora e por três horas.

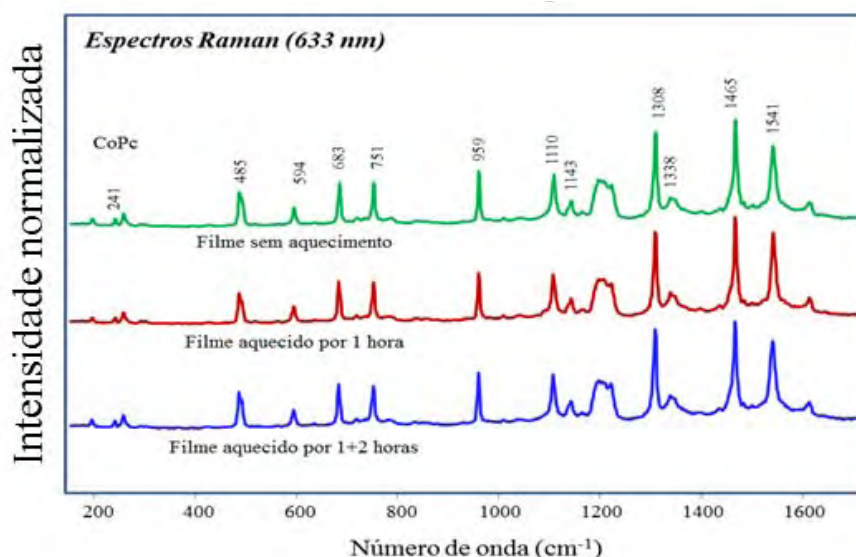


Figura 30 – Espectros Raman ressonante para o filme PVD de CoPc sem aquecimento (verde), aquecido por um hora (marrom) e depois por mais duas horas (azul).

Os espectros do filme coletados antes e depois do aquecimento não se alteraram, ou seja, não há formação ou desaparecimento de bandas, o que indica que não houve a geração ou a quebra de ligações covalentes, nem alterações nas intensidades relativas ou deslocamentos do centro da banda (número de onda). Estes resultados mostram que assim como o pó demonstrou boa estabilidade quando submetido aos ensaios de TG, a CoPc na forma de filme evaporado, também apresenta boa estabilidade quando submetida à temperaturas em torno de 200°C. As atribuições dos espectros podem ser vistas na Tabela 4.2 (pagina 62).

A Figura 31 ilustra a difração de raios X para o filme de 100 nm de espessura antes e após um aquecimento de 200°C por duas horas.

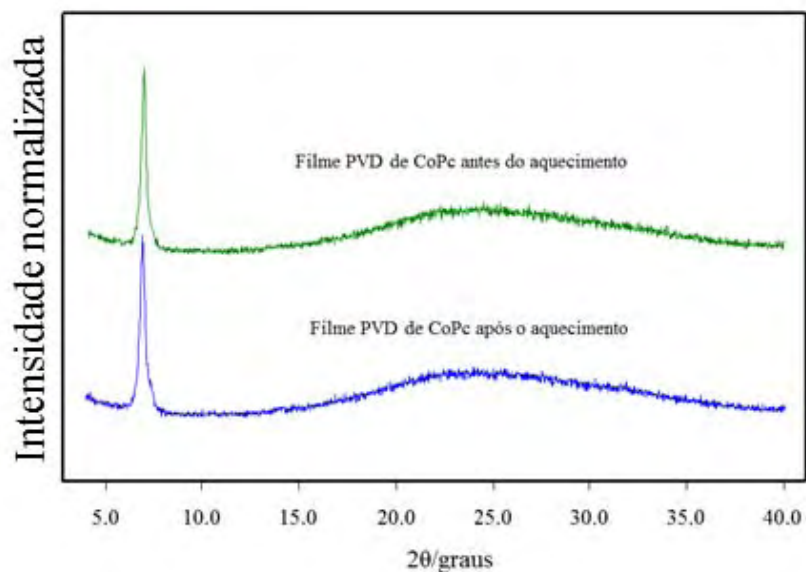


Figura 31 – Difratogramas de raios X para o filme PVD com 100 nm de espessura antes e após o aquecimento a 200°C por duas horas.

O pico único com $2\theta = 6,9^\circ$ não apenas confirma que o filme permaneceu organizado após o aquecimento como também caracteriza a fase α da CoPc no filme PVD [ENOKIDA, 1991] [SOLIMAN, 2007]. Voltando à Figura 28 referente aos espectros de FTIR, a banda a 727 cm^{-1} corresponde à deformação da ligação CH fora do plano e sua posição confirma a fase α no filme mesmo depois do aquecimento [ENOKIDA, 1991]. GAFFO *et al.* [GAFFO, 2010] estudaram o efeito da temperatura na organização molecular de filmes PVD de ZnPc com 80 nm de espessura. Eles observaram que com a elevação da temperatura até 200°C, por três horas, houve uma mudança na estrutura cristalina do material, passando da fase α para a fase β . Diferente do filme de CoPc.

Desta forma, verificou-se que o filme PVD de CoPc apresenta estabilidade térmica. Não houve alteração na organização molecular, não foi observada a degradação ou evaporação do material como consequência do aquecimento, a estrutura cristalina do filme foi mantida e não houve alterações na sua estrutura molecular.

4.7 Aplicação do filme PVD: sensor de gás – estrutura IDE e medidas DC

A utilização de filmes finos como sensores orgânicos pode ser observada em vários trabalhos [VOLPATI, 2011] [GONÇALVES, 2012] [SPADAYECCHIA, 2004] [BOHRER, 2007] já mencionados neste texto. Richardson *et al.* mostraram o efeito do gás de ácido trifluoroacético (TFA) sobre filmes finos de porfirina obtidos por técnica de Langmuir, avaliados por espectroscopia de absorção no UV-Vis [RICHARDSON, 2010] (sensores óticos do gás TFA). A toxicidade desta classe de moléculas justifica a importância na descoberta de sensores capazes de detectar seus traços. Além disso, um aumento global na utilização de hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) e hidrofluorcarbonos (HFCs) como substitutos dos clorofluorcarbonos (CFCs) é uma clara tendência. No entanto, a degradação dos HCFCs e HFCs na atmosfera leva à produção de TFA, que pode apresentar um efeito acumulativo nas águas ambientais e zonas úmidas [ZHANG, 2005] [CAHILL, 2001].

Nesta dissertação, o filme PVD de CoPc (120 nm de espessura) depositado sobre o IDE foi estudado como sensor de gás TFA por de medidas elétricas DC. A Figura 32 ilustra as curvas I vs. t (aplicada tensão DC de 5V constantemente no dispositivo) quando a unidade sensorial foi exposta ao TFA, revelando o crescimento da corrente e consequente aumento da condutividade elétrica com a injeção de 1500 μL do gás. Bohrer *et al.* [BOHRER, 2007] também observaram uma variação da corrente elétrica trabalhando com MPcs e H₂Pc como sensores de gás para diferentes analitos, tais como: diclorometano, nitrometano, acetonitrila, 2-butanona, éter di-n-butil, trimetil-fosfato, água, dimetil-metilfosfato, dimetil-sulfóxido, N,N-dimetilformamida e trietilâmina. Os autores explicam que a corrente do dispositivo muda na presença do gás de acordo com

a basicidade do analito: “Verificou-se que a resposta do dispositivo para CoPc aumentou significativamente no analito com basicidade de Lewis, e para a H₂Pc a resposta do sensor aumentou significativamente no analito com basicidade relacionada a ligação de hidrogênio.” [BOHRER, 2007]. Estes resultados mostraram que a interação está relacionada com o núcleo central da ftalocianina.

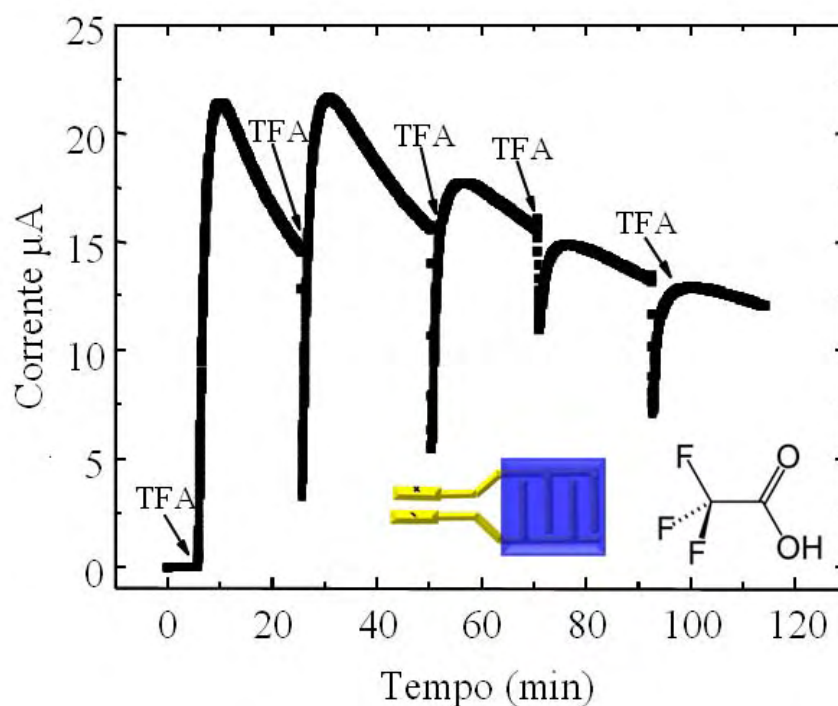


Figura 32 – Injeções sucessivas de gás TFA (1500 μL) no porta-amostra evidenciando o crescimento da corrente com o tempo. Detalhes: estrutura molecular do TFA e representação da unidade sensorial (IDE + filme PVD de CoPc).

Os resultados indicam que o TFA leva a um aumento da corrente na unidade sensorial, possivelmente porque o TFA, conforme a definição de Lewis, age como receptor de elétrons da CoPc. Sendo este um semicondutor do tipo p, quando a ftalocianina perde elétrons, há aumento dos portadores de carga, aumentando também a corrente elétrica através do sensor. Além disso, após expor o TFA sobre o dispositivo, foram realizadas medições ópticas (UV-Vis de absorção e espalhamento Raman) e a

resposta foi a mesma que a obtida antes da exposição do gás. Isto é consistente com os resultados de Bohrer *et al.* [BOHRER, 2009] em termos do tempo necessário para o sensor retornar ao estado estacionário, apresentando menor tempo os ácidos de Lewis (o maior tempo observado foi 160 minutos), indicando ainda que não houve alteração química ou física no filme formado após a exposição ao gás.

A interação entre o TFA e o macrociclo da CoPc foi confirmada via análises UV-Vis, SERRS, espalhamento micro-Raman e FTIR. A Figura 33 mostra os espectros de absorção no UV-Vis para sucessivas etapas de exposição do filme PVD ao gás de TFA, variando de 0 à 15min.

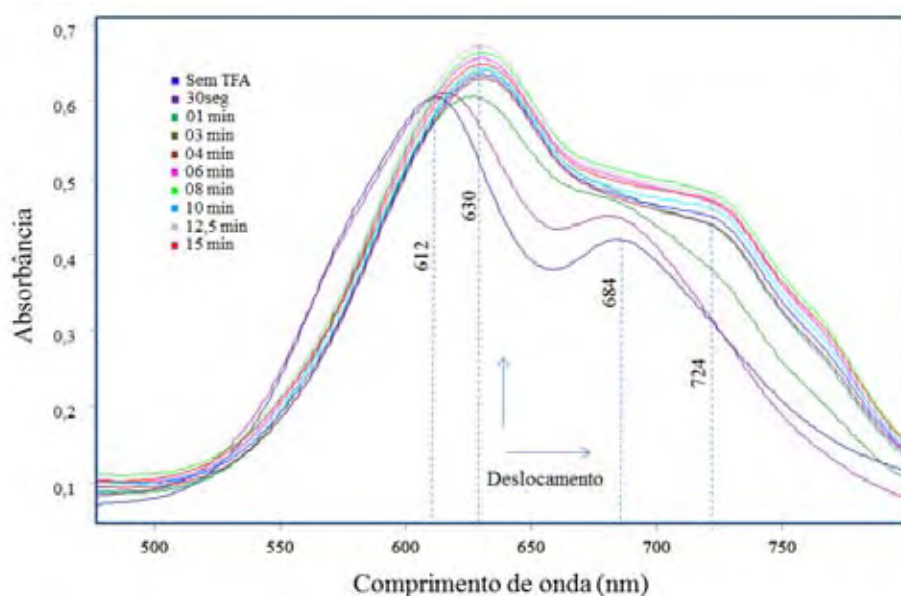


Figura 33 – Espectros de absorção no UV-Vis para sucessivas etapas de exposição do TFA sobre o filme PVD depositado sobre o vidro, variando o tempo de exposição entre 0 e 15 minutos.

O deslocamento no comprimento de onda para os máximos de absorção demonstra a interação entre o filme e o TFA. Os espectros indicam que o TFA afeta a estrutura eletrônica do filme de CoPc. Isto é esperado devido ao macrociclo do anel de CoPc ser rico em elétrons e o TFA possuir forte afinidade eletrônica, já que a molécula apresenta F e O, elementos com alta eletronegatividade. O deslocamento para

comprimentos de onda mais altos é denominado deslocamento *batocrômico* (para o vermelho). As moléculas do TFA podem estar interagindo com os elétrons π do macrociclo do anel, estabilizando o estado π^* , diminuindo a energia e aumentando os comprimentos de ondas [SKOOG, 2009].

A interação entre o filme e o TFA foi então estudada via SERRS. A Figura 34 ilustra o espalhamento SERRS de um filme PVD de CoPc com 10 nm de espessura, evaporado sobre o vidro metalizado formando ilhas de Ag, antes e após a exposição ao TFA. São mostradas as diferenças de intensidade (Figura 34a) e o perfil (Figura 34b) dos espectros amplificados e sem amplificação.

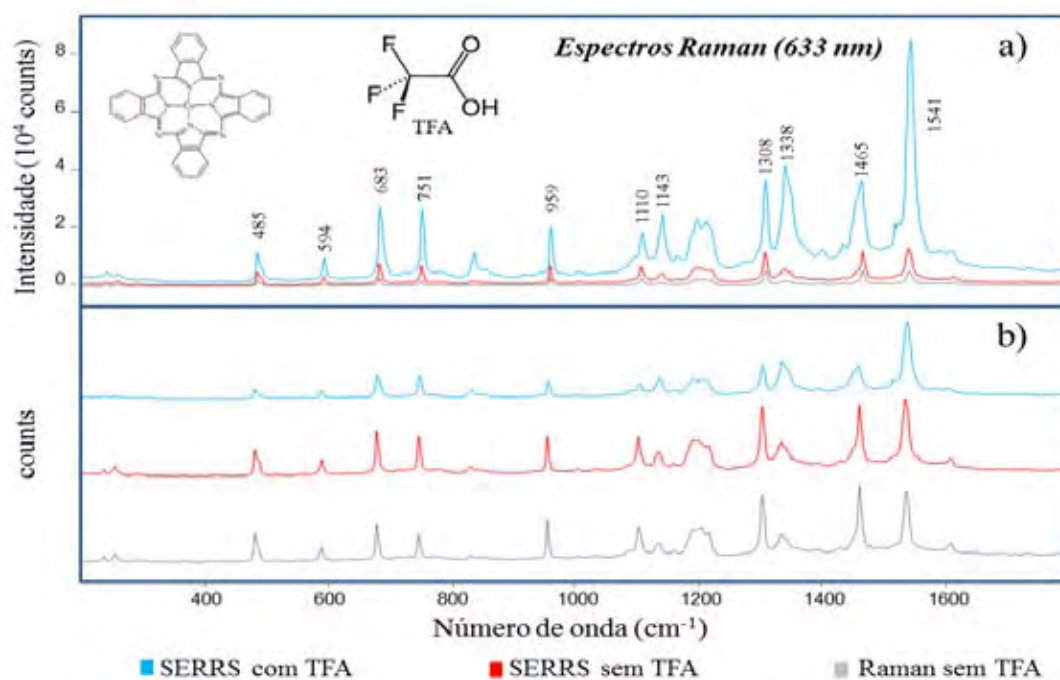


Figura 34 - Espectros de espalhamento Raman ressonante amplificado em superfície (SERRS) para o filme PVD de CoPc com 10 nm de espessura evaporado sobre ilhas de Ag antes e após a exposição ao TFA, laser 663 nm. a) Diferença de intensidade dos espectros (espectros em escala, obtidos sob as mesmas condições experimentais); b) perfil dos espectros (espectros normalizados).

Tomando como referência a banda 1465 cm^{-1} que representa o estiramento do grupo pirrol, pode-se verificar que a banda 1541 cm^{-1} referente à ligação C=N foi a que sofreu maior influência após a exposição ao gás. Sua intensidade mais do que dobra

quando comparada à banda 1465 cm^{-1} . A banda 1338 cm^{-1} referente ao estiramento isoindol também sofre um aumento significativo de intensidade. Pequenas diferenças ainda podem ser observadas nas demais bandas, porém pouco significativas. Estas diferenças são consistentes com a perturbação na densidade eletrônica do macrociclo da molécula observada por UV-Vis. É importante mencionar que não houve aparecimento de novas bandas ou desaparecimento das existentes antes da exposição, nem deslocamento dos picos. As mudanças nos espectros são apenas nas intensidades dos picos. A Tabela 4.2 resume as atribuições dos espectros de espalhamento Raman para o filme antes e depois da exposição ao TFA.

O efeito do TFA sobre o filme PVD pode ser observado mesmo nas análises de espalhamento Raman ressonante devido ao bom sinal que as MPc apresentam para estas medidas. A Figura 35 mostra os espectros para o filme PVD de CoPc antes e após a exposição ao TFA. Para facilitar as análises, o espectro do espalhamento no filme exposto foi normalizado com relação à banda 1465 cm^{-1} (banda dominante no espectro antes da exposição ao gás). Nos detalhes (a) e (b) da Figura 35 são representadas as densidades eletrônicas obtidas por BIALEK *et al.* [BIALEK, 2006] para a célula unitária de CoPc em monocamada em uma visão planar horizontal e vertical, respectivamente.

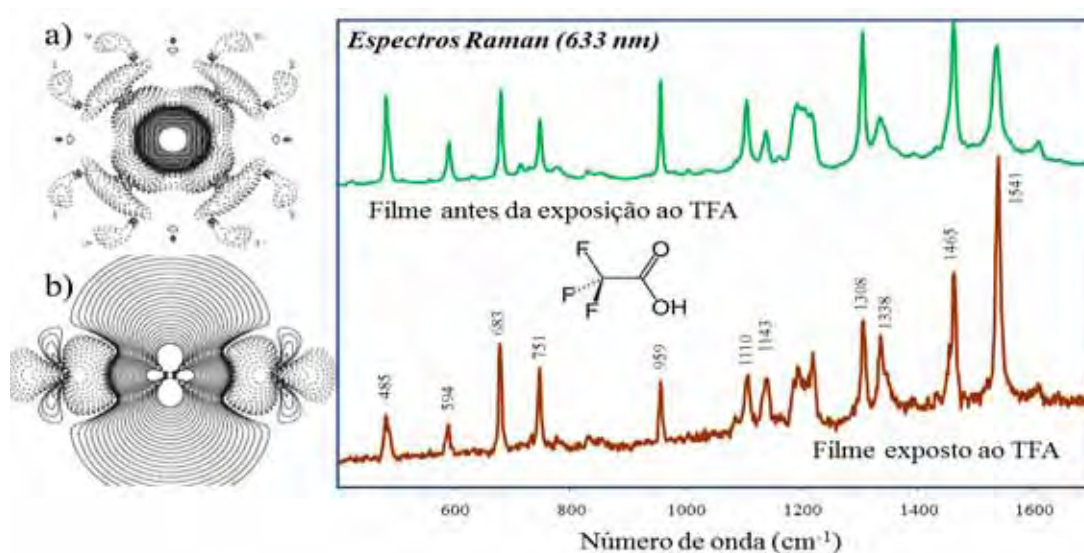


Figura 35 – Espectros Raman ressonante para o filme PVD de CoPc antes e após a exposição ao TFA (espectros verde e marrom, respectivamente). Detalhe: a) mapeamento da densidade eletrônica para a célula unitária de CoPc em monocamada (visão planar); b) densidade eletrônica para a célula unitária em monocamada (plano vertical) [BIALEK, 2006].

A análise dos espectros confirma as considerações feitas anteriormente referentes à interação do filme com o TFA via SERRS. Analisando a Figura 35 (detalhes a, b), observa-se que a densidade eletrônica além de ser maior no macrociclo da CoPc, também tende a ser maior nas extremidades do anel central, próximo aos átomos de N (elemento mais eletronegativo da molécula). Os átomos de F e O atribuem ao TFA forte afinidade por elétrons (ácido de Lewis), induzindo a interação com a molécula de CoPc próxima ao N onde a densidade eletrônica é maior. Esta interação influenciará diretamente na condutividade do filme, que aumenta com a presença do TFA como foi mostrado na Figura 32.

O efeito do TFA sobre o filme foi ainda investigado via análises de FTIR. A Figura 36 ilustra os espectros de FTIR para o filme PVD de CoPc antes e após a exposição ao TFA.

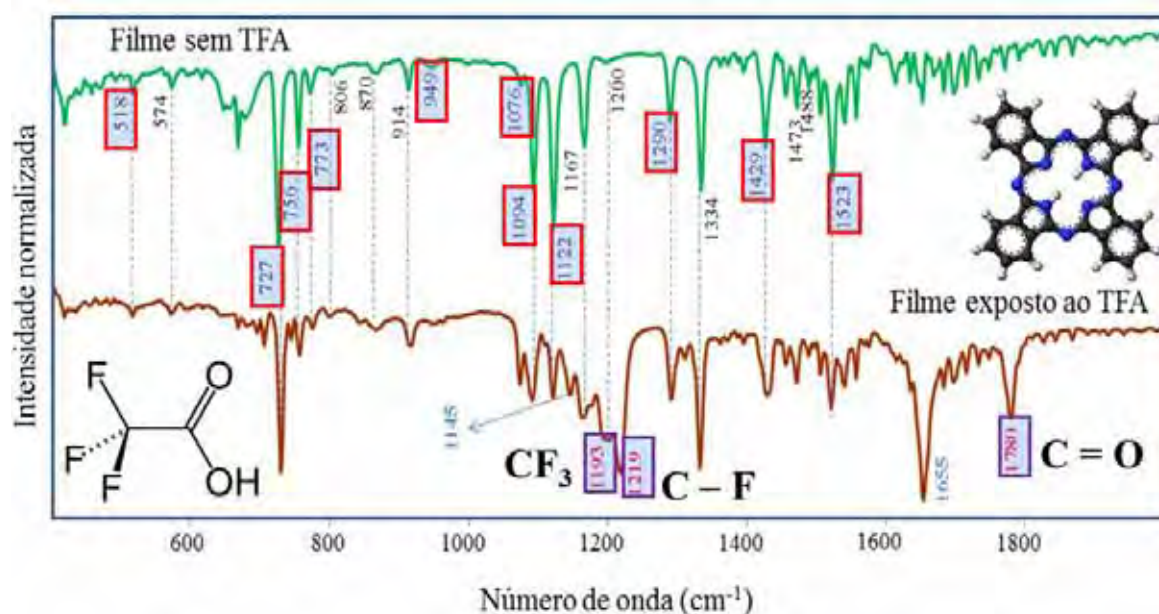


Figura 36 – Espectros de FTIR do filme PVD com 100 nm de espessura depositado sobre espelho de Ag. Espectros no modo reflexão colhidos antes e após a exposição ao TFA. Os comprimentos de onda indicados em vermelho correspondem às bandas da CoPc e os comprimentos de onda indicados em roxo correspondem às bandas do TFA.

Há diferenças significativas entre os espectros. Todas as bandas referentes à CoPc são mantidas, porém há o aparecimento de novas bandas. Ao analisar primeiro as bandas referentes à CoPc, pode-se observar que as diferenças mais significativas referem-se às ligações com o N. As bandas 518, 727, 773, 949 e 1290 cm^{-1} referem-se às vibrações C-H, as quais praticamente não sofrem alteração, o que indica que o TFA não interage com o H na molécula. A banda 756 cm^{-1} refere-se ao anel da CoPc e sofre uma diminuição após a exposição. A banda 1076 cm^{-1} referente à deformação isoindol e ao estiramento asa também sofreu um aumento significativo após a exposição. Pode-se observar uma pequena diminuição das bandas 1094 cm^{-1} (estiramento C-N), 1122 cm^{-1} (respiração isoindol), 1429 cm^{-1} (estiramento isoindol e/ou estiramento C-N) e 1523 cm^{-1} (estiramento asa e/ou estiramento C-N). Todas estas bandas estão relacionadas às ligações com o N, o que está de acordo com as análises de espalhamento Raman detalhadas anteriormente. Dentre as bandas que aparecem após a exposição ao TFA, a

banda 1193 cm^{-1} refere-se ao grupo CF_3 [REDINGTON, 1971] [KELLER, 2004], a banda 1219 cm^{-1} à ligação C–F [REDINGTON, 1971] e a banda 1780 cm^{-1} à ligação C=O [KELLER, 2004] [KAGARISE, 1957] da molécula do TFA. Estas bandas aparecem de forma bem evidente no espectro do filme exposto, o que indica que não houve alteração na estrutura química do TFA. As bandas 1145 e 1655 cm^{-1} não correspondem a bandas da CoPc ou do TFA, mas podem estar relacionadas à interação entre as moléculas.

A Figura 37 mostra as imagens óticas para o filme PVD sobre o vidro, sobre o vidro metalizado com Ag e o TFA sobre o filme PVD de CoPc.

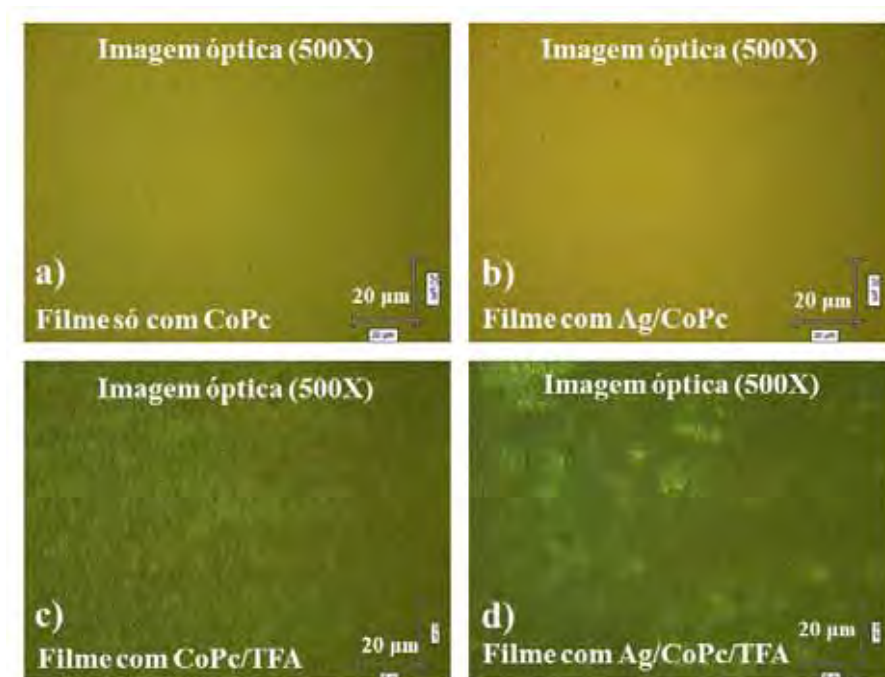


Figura 37 - Imagens óticas para o filme PVD (10 nm de espessura). a) sobre o vidro. b) sobre o vidro metalizado com Ag formando ilhas. c) exposto ao TFA (sem Ag). d) e exposto ao TFA (com Ag).

Como verificado nas Figuras 18 e 19 (paginas 54 e 55), o filme PVD mantém uma característica homogênea em escala micrométrica, mesmo no filme evaporado sobre o substrato metalizado, a homogeneidade permanece. Na imagem do filme exposto ao TFA, observa-se certa aglutinação do gás sobre o filme, o que foi responsável pelas

bandas características do TFA observadas nos espectros de FTIR do filme exposto (Figura 37).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os filmes finos de CoPc foram crescidos pela técnica PVD (evaporação térmica a vácuo) sobre diferentes substratos, conforme cada técnica de caracterização. A estabilidade térmica do pó até 423 °C foi determinada via técnicas DSC e TG, não sendo observadas transições de fase ou degradações térmicas que inviabilizassem a utilização da técnica PVD para a deposição dos filmes de CoPc, o que pode ser confirmado por medidas de espalhamento Raman ressonante no resíduo da evaporação (pó remanescente no cadinho). Por espectroscopia de absorção no UV-Vis foi observado um crescimento linear do filme PVD, bem como as características bandas B e Q das ftalocianinas. As imagens óticas e de AFM indicaram uniformidade na superfície em escala micrométrica e nanométrica, respectivamente. O mapeamento químico, realizado via espectroscopia de espalhamento Raman ressonante coletando-se espectros ponto a ponto, apontou a homogeneidade química do filme PVD. Ainda via AFM, foi observada baixa rugosidade RMS, onde os valores encontrados foram em torno de 3 nm, correspondendo a 5% da espessura do filme (60 nm). Por difração de raios X, FTIR e espalhamento Raman observou-se uma predominância da fase β no pó, com uma mudança para a predominância da fase α no filme PVD. Por técnicas de FTIR foi definida também a organização molecular do filme, onde, aplicando a regra da seleção de superfícies aos espectros de FTIR nos modos transição e reflexão, foi observado que as moléculas de CoPc demonstraram formar, preferencialmente, um ângulo em torno de 45° entre o macrocíclo do anel e a superfície do substrato. O tratamento térmico realizado à 200° C por 3 horas demonstrou a estabilidade do filme PVD. A partir das

análises de FTIR, UV-Vis, micro-Raman e raios X não foram observadas evaporações ou qualquer alteração na arquitetura molecular do filme após o aquecimento.

Com relação às medidas elétricas, o eletrodo com geometria tipo sanduíche (ITO/CoPc/Al) apresentou um comportamento de diodo Schottky com um fator de retificação de 4,2. Para o filme de CoPc com 120 nm de espessura evaporado sobre eletrodo interdigitado, foi possível determinar a condutividade DC, calculada em torno de $5,5 \times 10^{-10}$ S/m. Como aplicação, o eletrodo interdigitado foi utilizado como unidade sensorial para a detecção de gás para o TFA. Foi observado um aumento da corrente com a exposição ao gás. Destaca-se aqui a reversibilidade dos processos de adsorção/dessorção, propriedade interessante para dispositivos aplicados como sensores de gás. Por fim, a investigação da interação entre a CoPc e o TFA foi realizada a partir da exposição excessiva do filme PVD ao gás e análises de UV-Vis, SERRS e FTIR no filme exposto. Foi possível verificar uma interação química da CoPc com o TFA a partir do macrociclo do anel, próximo ao átomo de N na posição asa (ligação C=N). Estes resultados são importantes já que não foram encontrados na literatura processos envolvendo a utilização de filmes PVD de CoPc evaporados em eletrodos interdigitados e aplicados como sensores de TFA. Este trabalho não se restringiu apenas a mostrar esta aplicação como também apresentou detalhes sobre o processo de interação entre as moléculas, ampliando o leque para mais pesquisas nesta área.

Perspectivas futuras

Esta dissertação de mestrado consistiu na fabricação e caracterização da arquitetura molecular de filmes PVD de CoPc e suas aplicações sensoriais. Como perspectiva para a continuidade do trabalho, pode-se ainda realizar:

- i) O estudo mais detalhado da reversibilidade do processo. Verificar a possibilidade de purgar gás inerte entre as medidas elétricas ou ainda verificar o volume máximo de gás que o sensor suporta para manter esta reversibilidade.
- ii) A aplicação desta mesma unidade sensorial, nas mesmas condições, para a detecção de outros gases, como substâncias voláteis e/ou oxidantes.

A fabricação do filme fino de CoPc por outra técnica, como por exemplo Langmuir-Blodgett (LB). Repetir o processo de caracterização, aplicação sensorial e comparar com os resultados obtidos com o filme PVD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBRECHT, M. G.; CREIGHTON, J. A., **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p.5215, 1977.
- ALESSIO, P. *et al.*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 3972-3983, 2010.
- ALESSIO, P. *et al.*, **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 55, p. 469-478, 2010.
- ANTUNES, P. A. *et al.*, **Applied Spectroscopy**, v.55 (10), p. 1341-1346, 2001.
- AROCA, R.; THEDCHANAMOORTHY, A., **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 69-74, 1995.
- AROCA, R.; PIECZONKA, N.; KAM, A. P., **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 5, p. 25-32, 2001.
- AROCA, R.; *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, Toronto:John Wiley & Sons, 2006.
- BALLIRANO, P. *et al.*, **Journal American Chemical Society**, v. 120, p. 12798-12807, 1998.
- BASOVA, T.V., **Thin Solid Films**, v. 518, p. 7161–7166, 2010.
- BASOVA, T.V. *et al.*, **Chemical Physics**, v. 380, p. 40-47, 2011.
- BIALEK, B.; KIM, I.G.; LEE, J.I., **Thin Solid Films**, v. 513, p. 110–113, 2006.
- BOHRER, F. I., *et al.*, **Journal American Chemistry Society**, v. 129, p. 5640-5646, 2007.
- BOHRER, F. I., *et al.* **Journal American Chemistry Society**, v. 131, p. 478, 2009.
- CAHILL, 2001, *et al.*, **Environmental Science & Technology**, v.35 , p. 820, 2001.
- CLAESSENS, C. G; HAHN, U.; TORRES, T., **The Chemical Record**, v.8, p. 75-97, 2008.
- CORDEIRO, M.R.; MOREIRA, W.C., **Thermochimica Acta**, v. 486, p. 52-56, 2009.

CORDEIRO, M.R., **Estudo das etapas sintéticas de complexos mistos de ftalocianinas de zinco e cobalto com tetrafenilporfirina de zinco**. 2004. 123f. Dissertação (Mestrado em Química) - UFSCar, São Carlos.

DANTAS, C.A.R., **Fabricação de Microcanais para Integração de uma “Língua Eletrônica” em um Sistema Lab-on-a-chip**. 2009. 60f. Dissertação (Mestrado na área de Caracterização de Materiais) – UFSCar, Sorocaba.

DAY, P.; LANGTON, J., **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 78, p. 1633-1640, 1982.

DE JESUS, C.G. *et al.*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11 (4), p. 3499-3508, 2011.

DEBE, M.K., **Progress in Surface Science**, v. 24, p. 1-282, 1987.

DEBNATH, C.; SAHA, P.; ORTNER, A., **Electroanalysis**, v. 21(3-5), p. 657-661, 2009.

EL-NAHASS, M.M.; ABD-EL-RAHMAN, K.F.; DARWISH, A.A.A., **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 185-189, 2005.

EL-NAHASS, M.M. *et al.*, **Egyptian Journal of Solids**, v. 25, p. 307-321, 2002.

EL-NAHASS, M.M. *et al.*, **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 21, p. 187-193, 2003.

EL-NAHASS, M.M.; EL-GORARY, Z.; SOLIMAN, H.S., **Optics & Laser Technology**, v. 35, p. 523-531, 2003.

EL-NAHASS, M.M. *et al.*, **Optical Materials**, v. 27 (3), p. 491-498, 2004.

SOLIMAN, H. S. *et al.*, **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 37, p. 1-9, 2007.

ENOKIDA, T.; Hirohashi, R., **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 918-921, 1991.

FU, S. *et al.*, **Pigment & Resin Technology**, v. 41, p. 3-8, 2012.

FU, S. *et al.*, **Progress in Organic Coatings**, v.73 , p.149-154, 2012.

GAFFO, L., *et al.*, **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1366-1370, 2010.

GIANCANE, G. *et al.*, **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 199-205, 2011.

GOULD, R. D.; IBRAHIM, N. A., **Thin Solid Films**, v. 398, p. 432, 2001.

GILBERT, L. *et al.*, **Microchimica Acta**, v. 170 (3-4), p. 331, 2010.

GONÇALVES, V.C.; BALOGH, D. T., **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.162 (1), p. 307-312, 2012.

GRZADZIEL, L.; ZAK, J.; SZUBER, J., **Thin Solid Films**, v. 436, p. 70, 2003.

GUL, A.; OZCESMECI, I.; SORAR, I., **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, p. 1254-1257, 2011.

GUO, Q. *et al.*, **Langmuir**, v. 26 (14), p. 11804-11808, 2010.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F., **Pure & Appllied Chemistry**, v. 63 (9), p. 1247-1250, 1991.

INAN, C., **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 23, p. 131-143, 1967.

IONASHIRO, M., **Cerâmica**, v. 26 (121), p. 17-24, 1980.

KAGARISE, R. E., **THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, v. 27, p. 519-522, 1957.

KAO, P. *et al.*, **Thin Solid Films**, v. 498 (1-2), p. 249-253, 2006.

KELLER, J. W., **J. Phys. Chem. A**, v. 108, p. 4610-4618, 2004.

KOLBASOV, G.Y. *et al.*, **Solid State Ionics**, v. 180, p. 928-933, 2009.

JESUS, C. G. *et al.*, **Electroanalysis**, v. 23 (8), p. 1814-1820, 2011.

LAM, M. *et al.*, **Clinical and Experimental Dermatology**, v. 36(6), p. 645, 2011.

LANGFORD, J. I; WILSON, A.J.C., **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102-113, 1978.

LASERNA, J.J., *Modern techniques in Raman spectroscopy*, Toronto: John Wiley & Sons, 1996.

LEE, J.D., *Química Inorgânica não Tão Concisa*, Edgard Blucher, 1999.

LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P., *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH-Publishers, Vol 1-4, 1989.

LI, D. *et al.*, **Synthetic Metals**, v. 161, p. 1270-1275, 2011.

LUI, L. *et al.*, **Analytica Chimica Acta**, v. 673 (1), p. 88-94, 2010.

LIU, S. and Tang, Z., **Journal of materials Chemistry**, v. 20, p. 24-35, 2010.

LIU, Z.T.; KWOK, H.S.; DJURISIC, A.B., **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, p. 678-688, 2004.

LU, F. *et al.*, **spectrochimica acta part A**, v. 59 (14), p. 3273-3286, 2003.

MACCAFFREY, J. G. *et al.*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 17543-17554, 2011.

METIU, H., **Progress in Surface Science**, v. 17, p. 153-320, 1984.

MÜLLER, C. *et al.*, **Sensors and Actuators B**, v. 68 (1-3), p. 69-73, 2000.

NOLTE, R.J.M. *et al.*, **Journal American Chemical Society**, v. 109, p.4261-4265, 1987.

OHLWEILER, O. A., *Química Inorgânica*, Edgard Blucher LTDA, Vol. 2, 1973.

OLIVEIRA JR, O.N. *et al.*, **International Journal of Electrochemical Science**, v. 1, p. 151-159, 2006.

OLTHUIS, W.; STREEKSTRA, W.; BERGVELD, P., **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 24 (1-3), p. 252-256, 1995.

OTTO, A., **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 22, p. 743-752, 1991.

OUYANG, J. ; YANG, Y., **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 063506, 2010.

REDDY, R.G.; LU, Y., **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2562-2569, 2007.

REDINGTON, R. L.; LIN, K. C., **Spectrochimica Acta**, v. 27, p. 2445-2460, 1971.

RICHARDSON, T. H., *et al.*, **Soft Matter**, v. 6, p. 3157-3159, 2010.

ROTH, F.; HUTH, M., **Journal of Physics Applied D: Applied Physics**, v. 44, p. 375102, 2011.

ROMERO, M.P.; LOURO, S. R. W., **European Biophysics Journal with Biophysics Letters**, v. 40, p. 57, 2011.

RUOCCO, A. *et al.*, **Physical Review B**, v. 67, p. 155408, 2003.

RYDER, A. G., **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 9, p. 489 – 493, 2005.

SCHATZ, G. C. and DUYN, R. P. V., **Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy**, Electromagnetic Mechanism of Surface-enhanced Spectroscopy, 2002.

SHE, L. *et al.*, **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, p. 144707, 2012.

SINGH, P.; RAVINDRA, N. M., **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 4013-4020, 2010.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A., *Princípios de Análise Instrumental*, Toronto, Bookman, 2009.

SHARMA, G. D. *et al.*, **Materials Science-Poland**, v. 25(4), p. 1173-1191, 2007.

SPADAVECCHIA, J. *et al.* **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 100, p. 88, 2004.

STORTI, F.C., **Estudo da arquitetura molecular de filmes *Layer-by-Layer* de ftalocianina tetrassulfonada de cobre**. 2008. 67f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente.

SZE, S. M.; NG, K. K., *Physics of Semiconductor Devices*, Third Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.

SZYBOWICZ, M. *et al.*, **Thin Solid Films**, v. 520, p. 623-627, 2011.

VAZQUEZ, P. *et al.*, **Synthetic Metals**, v. 102 (1-3), p. 1476-1477, 1999.

- VERGARA, M.E.S. *et al.*, **Applied Surface Science**, v. 256, p. 3374-3379, 2010.
- VASSEUR, K. *et al.*, **Chemistry Materials**, v. 23, p. 886-895, 2011.
- VOLPATI, D. *et al.*, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 15275-15282, 2008.
- VOLPATI, D. *et al.*, **Biomacromolecules**, v. 12 (9), p. 3223-3231, 2011.
- YAHIA, I.S. *et al.*, **Optics Communications**, v. 285, p. 3122-3127, 2012
- TAI, Y.; ZONG-CI, G.; SHARMA, J., **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11 (12), p. 10813-10816, 2011.
- TORRES, T. *et al.*, **Monatshefte fur Chemie**, v. 132, p. 3-11, 2001.
- TRACZ, A. *et al.*, **Nanotechnology**, v. 18, p. 485303, 2007.
- WANG, K.; XU, J.; CHEN, H., **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20 (7), p. 1388-1396, 2005.
- ZANFOLIM, A.A., **Fabricação e caracterização estrutural de filmes evaporados de ftalocianinas**. 2009. 157f. Tese (Doutor em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente.
- ZANFOLIM, A.A. *et al.*, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 12290-12299, 2010.
- ZHANG, J. *et al.*, **Water Research**, p. 39, v. 1331, 2005.
- ZHANG, X.; GUO, W., **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 225, p. 117-124, 2011.