

Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”- UNESP
Faculdade de Ciências e Tecnologia

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



José Diego Fernandes

**Estrutura supramolecular de um derivado de perileno em filmes
finos fabricados por evaporação térmica a vácuo**

Presidente Prudente/SP

2015

José Diego Fernandes

**Estrutura supramolecular de um derivado de perileno em filmes finos fabricados por
evaporação térmica a vácuo**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino

Presidente Prudente

2015

Fernandes, José Diego.

Estrutura supramolecular de um derivado de perileno em filmes finos fabricados por evaporação térmica a vácuo/ José Diego Fernandes, 2015
67 f.

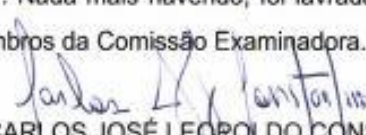
Orientador: Carlos José Leopoldo Constantino

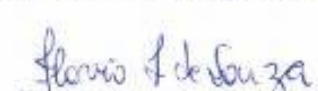
Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015

1. Arranjo supramolecular. 2. Filmes finos. 3. Derivado de perileno. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. II. Título.

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

Aos 28 dias do mês de agosto do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Sala de Reuniões do Departamento de Física Química e Biologia da Unesp Campus 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, Prof. Dr. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. FABIO DE LIMA LEITE do(a) Departamento de Física Química e Matemática / Ufscar Campus de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOSÉ DIEGO FERNANDES, intitulado "Estrutura supramolecular de um derivado de perileno em filmes finos fabricados por evaporação térmica a vácuo". 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


Prof. Dr. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA


Prof. Dr. FABIO DE LIMA LEITE

Agradecimentos

A minha mãe, Tereza, que não mediu esforços para que eu pudesse continuar estudando e conseguisse alcançar meus objetivos. Não conheço mulher mais forte que você mãe, obrigado. Ao meu pai, Valentim, que ao saber de minha existência, procurou me ajudar financeiramente e foi fundamental para a escolha de vida que fiz. Obrigado pai, você estava certo.

Ao prof. Casé, sua orientação transcende os limites da ciência, aflora nosso lado social, nos torna pessoas melhores. Paciência, dedicação, humildade e generosidade são características de poucos, você faz parte deste grupo seletivo. Como diria Walter Falcão: a generosidade é uma característica indissociável dos homens sábios.

Aos meus amigos de república que fizeram parte da melhor fase de minha vida. Obrigado Osmar, Wagner, Lucas K., Taubaté, Marcelão, Gomyde, Bomba, Pilon, Ubatuba, Lucas T. e Digão. Aos meus amigos de infância que continuam ao meu lado apesar da distância. Obrigado Pinguim, Pretti, Cotonete, Cesar, Fernando, Pacotão Gordo, Paulinho e George.

Ao grupo Noix. Obrigado Pedreira, Sabrina, Priscila, João, Léo, Cibeliy, Gabi, Rafa, Matheus Santos, Matheus Rodrigues, Mateus Dassie e Luiz. Espero que nós possamos conviver juntos por muito tempo ainda.

Ao colégio Presbiteriano que me deu oportunidade de lecionar e transmitir o pouco que sei.

A CAPES, CNPq e FAPESP.

*Dentro da noite que me rodeia
Negra como um poço de lado a lado
Agradeço aos deuses que existem
por minha alma indomável*

*Sob as garras cruéis das circunstâncias
eu não tremo e nem me desespero
Sob os duros golpes do acaso
Minha cabeça sangra, mas continua erguida*

*Mais além deste lugar de lágrimas e ira,
Jazem os horrores da sombra.
Mas a ameaça dos anos,
Me encontra e me encontrará, sem medo.*

*Não importa quão estreito o portão
Quão repleta de castigo a sentença,
Eu sou o senhor de meu destino
Eu sou o capitão de minha alma.*

Invictus

William Ernest Henley

Resumo

O arranjo supramolecular de filmes finos orgânicos é um fator que influencia as propriedades ópticas e elétricas destes filmes e, conseqüentemente, nas aplicações tecnológicas que envolvem eletrônica orgânica. Nesta dissertação de mestrado, filmes finos de um derivado de perileno (bis butilimido perileno – acrônimo BuPTCD) foram produzidos via deposição por evaporação física (PVD) através de evaporação térmica a vácuo. O objetivo principal foi investigar o arranjo supramolecular do BuPTCD nesses filmes PVD, o que implica em controlar a sua espessura em escala nanométrica, determinar sua organização molecular, morfologia em escalas micro e nanométrica, e cristalinidade, bem como a estabilidade, ou não, deste arranjo supramolecular em função da temperatura. Propriedades ópticas (absorção e emissão) e elétricas (condutividade e fotocondutividade) destes filmes PVD de BuPTCD também foram determinadas. A absorção no ultravioleta-visível revelou um crescimento controlado (uniforme) dos filmes PVD. As imagens de microscopia de força atômica e óptica mostraram uma superfície homogênea do filme em escalas nano e micrométrica, respectivamente. A difração de raios-X indicou que tanto o pó quanto o filme PVD possuem estruturas cristalinas distintas, estando as moléculas de BuPTCD orientadas preferencialmente nos filmes PVD posicionadas verticalmente, apoiadas na superfície do substrato a partir do grupo latera (FTIR). Tal estruturação favorece a emissão de luz (fotoluminescência) a partir da formação de excímeros nos filmes PVD. O tratamento térmico (200 °C por 10 minutos) não afetou a organização molecular dos filmes, revelando a estabilidade térmica do arranjo supramolecular de BuPTCD nos filmes PVD nestas condições. As medidas elétricas (DC) mostraram um aumento da corrente em função da tensão que segue uma relação linear, característico de comportamento ôhmico. Além disso, os filmes apresentaram um aumento de 2 ordens de magnitude na corrente quando expostos à luz (propriedades de fotocondutores). Finalmente, os filmes de BuPTCD foram expostos ao ácido trifluoroacético na fase gasosa para verificar a sensibilidade do BuPTCD a este analito, visando uma aplicação sensorial. Um aumento de 4 ordens de magnitude na presença de TFA foi observado.

Palavras chave: Estrutura supramolecular, derivado de perileno, filmes finos, propriedades ópticas e elétricas, sensor.

Abstract

The supramolecular arrangement of organic thin films is a factor that influences both optical and electrical properties of these films and, consequently, the technological applications involving organic electronics. In this dissertation, thin films of a perylene derivative (bis butylimido perylene, acronym BuPTCD) were produced by physical vapor deposition (PVD) using vacuum thermal evaporation. The aim of this work was to investigate the supramolecular arrangement of BuPTCD films, which implies to control the thickness at nanometer scale and to determine the molecular organization, the morphology (at nano and micrometer scales) and the crystallinity, besides the stability of this arrangement as a function of the temperature. Optical properties (such as absorption and emission) and electrical properties (such as conductivity and photoconductivity) were also determined. The UV-Vis absorption spectra revealed a controlled growth (uniform) of the BuPTCD films. Atomic force and optical microscopy images showed a homogeneous surface of the film at nano and micrometer scales, respectively. The X-ray diffraction showed that the BuPTCD powder and PVD film have different crystalline structures, with the BuPTCD molecules head-on oriented in the PVD films, supported on the substrate surface by the side group (FTIR). This structure favors the light emission (photoluminescence) by the formation of excimers. The thermal treatment (200°C for 10 min) does not affect the molecular organization of the PVD films, showing a thermal stability of the BuPTCD supramolecular arrangement under these circumstances. The electrical measurements (DC) showed a linear increase of the current as a function of the tension, which is characteristic of ohmic behavior. Also, the films exhibited an increase of current by 2 orders of magnitude when exposed to light (photoconductive properties). Finally, BuPTCD films were exposed to vapor of trifluoroacetic acid (TFA) to verify the sensitivity of the BuPTCD to this analyte, seeking for a sensor application. An increase of 4 orders of magnitude of current was observed when PVD films were exposed to TFA.

Key words: supramolecular structure, perylene derivative, thin films, electrical and optical properties, sensor.

Sumário

Apresentação	16
1. Introdução	19
1.1. Materiais orgânicos e arranjo supramolecular	19
1.2. Derivados de perileno e suas aplicações	19
1.3. Evaporação térmica a vácuo	20
1.4. Aplicação sensorial na detecção do ácido trifluoroacético	21
2. Objetivos	23
3. Metodologia	24
3.1. Fabricação dos filmes PVD de BuPTCD	24
3.2. Análise termogravimétrica	25
3.3. Espectroscopia de absorção no UV-Vis	26
3.4. Fluorescência e Espalhamento Raman	26
3.5. Microscopia óptica e de força atômica	26
3.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho	27
3.7. Difração de raios-X	28
3.8. Medidas elétricas DC (condutividade e fotocondutividade)	28
3.9. Exposição do Filme PVD de BuPTCD ao TFA	30
4. Resultados e discussões	32
4.1. Estabilidade térmica do BuPTCD	32
4.2. Crescimento do filme PVD	34
4.3. Propriedades ópticas	35
4.3.1. Absorção no UV-Vis	35
4.3.2. Fluorescência	39
4.4. Morfologia	42
4.5. Organização molecular	44

4.6 Cristalinidade	53
4.6. Propriedades elétricas	57
4.6.1 Condutividade	57
4.6.2 Fotocondutividade	58
4.7. Aplicação sensorial	60
5. Conclusão	65
6. Perspectivas futuras	66
7. Referências	67

Lista de Figuras

Figura 1: ilustração do processo de evaporação térmica a vácuo.

Figura 2: representação de um eletrodo interdigitado com 5 pares de dígitos, sendo h a altura (100 nm), L o comprimento (8 mm) e w a largura dos dígitos (100 μm), os quais são separados por 100 μm um do outro. Neste projeto foram utilizados eletrodos interdigitados de Au com estas características, porém com 25 pares de dígitos.

Figura 3: imagem do sistema experimental usado para as medidas de fotocondutividade.

Figura 4: imagem do sistema experimental empregado nas medidas sensoriais do filme de BuPTCD exposto ao TFA. Na imagem o sistema está aberto.

Figura 5: imagem ilustrativa do aparato experimental utilizado para a exposição do filme de 100 nm de BuPTCD ao TFA.

Figura 6: curvas de TG e DTG para o pó de BuPTCD com uma variação de temperatura de 20 a 800 °C a uma razão de aquecimento de 10°C/min. Detalhe: estrutura molecular do BuPTCD.

Figura 7: (a) espectro Raman ressonante do pó de BuPTCD antes do processo de evaporação para a obtenção do filme PVD e do filme de 100 nm de BuPTCD sobre substrato de quartzo, laser 514,5 nm. (b) Espectros de FTIR no modo transmissão para o pó de BuPTCD em pastilha de KBr e para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD.

Figura 8: espectros de absorção no UV-Vis para filmes PVD com 20, 40, 60, 80 e 100 nm de espessura. Na inserção A é apresentada a absorbância em 465 nm em função da espessura do filme. Na inserção B é exibido o espectro de absorção no UV-Vis para o filme PVD de 100 nm e solução com concentração de 10^{-6} mol/l.

Figura 9: representação do diagrama de energia que ilustra a transição eletrônica do nível fundamental para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado excitado.

Figura 10: representação dos deslocamentos de energia das transições eletrônicas do estado fundamental (E_f) para os estados excitados (E_1 e E_2) para os agregados moleculares (b) J e (c) H e disposição dos momentos de dipolo dos respectivos agregados.

Figura 11: espectros de absorção no UV-Vis e de fluorescência utilizando o laser de excitação em 514,5 nm. Ambos para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre quartzo.

Figura 12: (a) espectro de fluorescência do bis pentilimido perileno (5C-PTCD) utilizando o laser 514,5 nm em solução a 10^{-6} e 10^{-7} mol/L. (b) espectro de absorção no UV-Vis para solução (10^{-6} mol/L) do bis pentilimido perileno (5C-PTCD).

Figura 13: (a) diagramas de energia ilustrativo para a absorção e (b) a emissão (fluorescência) de um derivado de perileno em baixas concentrações (predomínio de monômeros). E_F representa o estado eletrônico fundamental, E_E o estado eletrônico excitado e Δt o período de tempo para cada respectiva transição.

Figura 14: (a) imagem óptica do filme obtida com uma câmera digital. (b) Imagem obtida com um microscópio óptico. (c) Imagem topográfica em 2D obtida com um microscópio de força atômica.

Figura 15: (a) imagem topográfica obtida com um microscópio de força atômica na região riscada pelo estilete. (b) Perfil obtido na região riscada (degrau).

Figura 16: espectros de FTIR para o BuPTCD em pó disperso em pastilha de KBr (modo transmissão) e para o filme PVD de BuPTCD(100 nm) em substrato de ZnSe (modo transmissão) e em substrato espelhado de Ag (modo reflexão).

Figura 17: representação dos momentos de dipolo estiramento C=O simétrico, estiramento C=O antissimétrico e deformação angular fora do plano C-H (*wagging*).

Figura 18: orientação preferencial das moléculas de BuPTCD sobre o substrato quando depositadas na forma de filme PVD.

Figura 19: representação hipotética das moléculas de BuPTCD com o plano do cromóforo orientado na direção X.

Figura 20: imagem ilustrativa da radiação eletromagnética polarizada nos ângulos 0° , 30° , 60° e 90° ao incidir no filme no modo transmissão.

Figura 21: espectros de FTIR polarizado com 0° , 30° , 60° e 90° no modo transmissão para o filme em substrato de ZnSe. Intensidade normalizada.

Figura 22: representação das moléculas de BuPTCD no filme PVD com o plano do cromóforo distribuído de maneira aleatória em relação a direção X.

Figura 23: espectros de FTIR no modo reflexão para o filme PVD de BuPTCD em espelho de Ag antes e após ser submetido a um tratamento térmico de 200⁰C por 10 minutos.

Figura 24: difratograma de raios-X para o pó de BuPTCD e 100 nm de filme PVD depositado sobre quartzo. A inserção mostra a organização preferencial do BuPTCD em filmes PVD.

Figura 25: difratograma de raios-X do filme PVD de 100 nm de BuPTCD depositado em substrato de quartzo (linha preta) e do substrato de quartzo (linha vermelha).

Figura 26: (a) gráfico de I x V para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au via PVD. A inserção ilustra o eletrodo interdigitado de Au coberto pelo filme PVD de BuPTCD.

Figura 27: Gráfico de I x t para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au via PVD quando irradiado com uma lâmpada de halogênio de 150 mW/cm².

Figura 28: gráfico de I x t para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au e exposto a injeções de TFA (1500 µL) na fase gasosa em filmes distintos (duas medidas distintas).

Figura 29: (a) espectro de EDS para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au e exposto ao TFA. (b) Imagem com aumento de 100x da superfície do filme de BuPTCD evidenciando os elementos químicos Au e F (Mix); apenas Au; apenas F.

Figura 30: espectros de FTIR para o filme de 100 nm de BuPTCD antes da exposição ao TFA; após 1 minuto de exposição; após 30 minutos de exposição. Os espectros foram realizados no modo transmissão.

Lista de siglas

AFM	Microscopia de força atômica
Ag	Prata
Al₂O₃	Óxido de alumínio
Alq3	tris-8-hidroxiquinolina alumínio
Au	Ouro
AzoPTCD	Bis benzimidazo perileno
BCP	2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina
BuPTCD	Bis butilimido perileno
CFC	Cloro flúor carbono
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CoPc	Ftalocianina de cobalto
C₆₀	Fulereo
DC	Corrente contínua
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
IR	Infravermelho
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
KBr	Brometo de potássio
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	Layer-by-Layer
LEDs	Diodos emissores de luz
Me-PTCDI	Dimetil perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida)
PhPTCD	Bis fenetilimido perileno
PTCDA	Perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidro
PTCDI	Perileno tetracarboxílico diimida
PVD	Deposição por evaporação física (evaporação térmica a vácuo)
Si	Silício
TA	Tântalo
TCTA	Tris (4-carbazoyl-9-ylphenyl) amine
TFA	Ácido trifluoroacético
TG	Análise termogravimétrica
UV-Vis	Absorção no ultravioleta-visível

ZnBTZ	bis (2- (2-hidroxifenil) benzothiazolate) de zinco
ZnSe	Seleneto de zinco
5C-PTCD	Bis pentilimido perileno
10C-PTCD	Bis decilimido perileno
15C-PTCD	Bis pentadecolimido perileno
20C-PTCD	Bis eicosilimido perileno

Apresentação

A busca para aprimorar as propriedades dos materiais com objetivo de aplicá-los em finalidades específicas tem sido alvo de estudos realizados em conjunto por químicos, físicos, matemáticos e engenheiros. Geralmente, busca-se aperfeiçoar as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, mecânicas e/ou térmicas, dependendo da aplicação que se deseja. Isto pode ser constatado pelo crescente número de trabalhos publicados na literatura científica, em que as propriedades ou dimensões dos dispositivos são medidas em escala atômica e/ou molecular. Quando a estrutura molecular exerce grande efeito nas propriedades finais destes materiais (moléculas) e sobre seu arranjo supramolecular (estruturação destas moléculas) ao fabricarem-se filmes finos, diz-se, então, que estamos diante da nanotecnologia, e essa se encontra presente em vários setores da física, química, biologia, engenharia, medicina e computação.

Neste contexto, os materiais orgânicos destacam-se como alternativa ou complemento aos inorgânicos. Dentro desta classe de materiais, os derivados de perileno recebem atenção por suas propriedades características de um semicondutor, além de estabilidade térmica e química. Estes derivados possuem características semicondutoras do tipo-N e propriedades eletroativas, tornando-o de grande interesse na atual tecnologia de dispositivos eletro-ópticos. A possibilidade dos perilenos formarem filmes finos é outra característica relevante, uma vez que os materiais orgânicos utilizados como elementos transdutores em dispositivos eletrônicos são processados na forma de filmes finos, cujo arranjo supramolecular depende fundamentalmente do método de fabricação destes filmes. Vem sendo constatado nos trabalhos com perileno em nosso grupo de pesquisa que, além do efeito do método de fabricação de filmes

finos sobre o arranjo supramolecular, existe também a dependência deste fator (arranjo supramolecular em filmes finos) com a estrutura molecular do perileno. Tal fato foi observado recentemente comparando-se os arranjos supramoleculares de três filmes de perilenos distintos, fabricados via deposição por evaporação física (PVD) através de evaporação térmica a vácuo nas mesmas condições. O primeiro, bis fenetilimido perileno (acrônimo PhPTCD), não é organizado, nem cristalino. O segundo, o bis benzimidazo perileno (acrônimo AzoPTCD), demonstrou possuir organização, porém não é cristalino. Contudo, o terceiro, bis butilimido perileno (acrônimo BuPTCD), objeto de análise neste projeto de mestrado, apresentou ser tanto organizado quanto cristalino. Dessa forma, conclui-se que com pequenas alterações na estrutura molecular do perileno podem-se produzir grandes alterações no arranjo supramolecular dos respectivos filmes PVD. Isto implica em propriedades elétricas e/ou ópticas distintas e justifica o desenvolvimento deste projeto de mestrado, no qual foram fabricados, caracterizados estruturalmente (arranjo supramolecular) e determinadas propriedades ópticas e elétricas de filmes finos de BuPTCD produzidos através da técnica PVD.

Em relação ao arranjo supramolecular do perileno (BuPTCD) investigado neste projeto de mestrado, o crescimento dos filmes PVD foi monitorado por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). A morfologia foi analisada em escalas nano e micrométricas através de microscopia de força atômica (AFM) e micro-Raman, respectivamente. A cristalinidade foi inferida por difração de raios-X. A organização molecular foi extraída a partir de espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtidos em modos de transmissão e reflexão, utilizando as regras de seleção de superfície. Medidas de condutividade e fotocondutividade foram realizadas no modo DC (corrente contínua) para filmes PVD de BuPTCD depositados

sobre eletrodos interdigitados de Au, bem como as medidas sensoriais em relação à detecção dos gás ácido trifluoroacético (TFA).

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Materiais orgânicos e arranjo supramolecular

A aplicação de materiais orgânicos por meio de filmes finos em dispositivos eletrônicos vem sendo empregada visando melhorar o desempenho dos mesmos¹. A flexibilidade², fácil processamento³ e baixo custo⁴ são alguns fatores que tornam atrativa a utilização destes materiais. Além disso, o uso dos materiais orgânicos torna-se relevante devido à expectativa de suas propriedades serem ajustadas para funções específicas de interesse¹. Os estudos têm mostrado que alguns fatores são determinantes no processo de otimização dos dispositivos eletrônicos orgânicos; tais como: i) efeitos de interface eletrodo-filme orgânico, ii) estrutura molecular, iii) pureza química dos compostos orgânicos e iv) arranjo supramolecular⁵, sendo este último parâmetro o foco de estudo deste mestrado. O arranjo supramolecular desempenha um papel importante nas propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos, interfere no aprimoramento do dispositivo e no seu desempenho⁶ e, portanto, justifica a relevância do presente estudo.

1.2. Derivados de perileno e suas aplicações

Filmes nanoestruturados de materiais orgânicos têm desempenhado um papel importante na concepção de novos dispositivos eletrônicos. Neste contexto, os derivados de perilenos se destacam por suas propriedades ópticas e elétricas, além do baixo custo de processamento em comparação com os materiais semicondutores convencionais⁷⁻¹¹. Vale ressaltar a sua significativa absorção e emissão da radiação eletromagnética na região do visível e infravermelho próximo¹²⁻¹³. Dessa forma, uma ampla gama de aplicações baseia-se em filmes finos de perileno, tais como diodos

emissores de luz (LEDs)¹⁴, transistores¹⁵, células solares¹² e uma variedade de sensores para a detecção de dopamina¹⁶, pesticidas¹³ e íons metálico¹⁷⁻¹⁸.

1.3. Evaporação térmica a vácuo

Langmuir¹⁹⁻²⁰, Langmuir-Blodgett (LB)²¹⁻²², *Layer-by-Layer* (LbL)^{21, 23}, *spin-coating*²⁴⁻²⁵, *casting*²⁶⁻²⁷ e PVD^{15, 28} são as técnicas mais frequentemente utilizadas na fabricação de filmes finos orgânicos nanoestruturados. Em particular, a técnica PVD é uma das tecnologias de deposição mais comuns de pequenas moléculas orgânicas, exibindo um alto controle sobre o arranjo supramolecular dos filmes²⁹⁻³⁰. Registros indicam que esta técnica já era empregada pelo físico Michael Faraday, na época, por volta de 1856, professor de física da *Royal Institution*. Faraday utilizou-se da técnica para produzir filmes finos de Au. O objetivo era compreender e por a prova a teoria ondulatória da luz baseando-se na interação da radiação eletromagnética com os filmes de Au.³¹

O vácuo produzido pelas bombas empregadas nas evaporadoras era pobre (em torno de 10 torr). Atualmente, a técnica de fabricação utiliza um sistema de vácuo operando a baixa pressão (em torno de 10^{-7} torr), facilitando assim o processo de evaporação térmica do material, o qual é submetido a temperaturas que dependem diretamente da corrente aplicada. Portanto, é importante que o material possua uma boa estabilidade térmica (pelo menos no intervalo de temperatura no qual o material será submetido), para que se possa garantir que as moléculas não sejam degradadas e, sua estrutura química no pó seja mantida no filme. A relevância da técnica PVD pode ser entendida a partir dos resultados encontrados na fabricação de diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)³² e transistores³³, por exemplo. Maior mobilidade de carga foi encontrada para os filmes de *Tris (4-carbazoyl-9-ylphenyl) amine* (TCTA) produzidos

via PVD comparado com *spin-coating*. Tal fato foi atribuído pelos autores como uma consequência direta do arranjo supramolecular, determinado pelo empilhamento das moléculas depositadas face-a-face³² nos filmes PVD.

1.4. Aplicação sensorial na detecção do ácido trifluoroacético

A ciência foi desenvolvida ao longo dos séculos pelo homem devido a sua angustia de compreender o universo e o seu propósito. Na medida em que a ciência evoluiu, ela se tornou uma ferramenta extremamente importante para resolver problemas que afligem a humanidade. Deste modo, os físicos, químicos e engenheiros vêm empregando esta ferramenta em busca de soluções de problemas³⁴.

O engenheiro Thomas Midgley Jr., por volta da década de 20 do século XX, na *General Motors Research Corporation*, interessado em desenvolver aplicações industriais na química, trabalhou na implementação de dois produtos. O primeiro foi o chumbo tetraetila, aplicado como aditivo à gasolina para reduzir uma vibração, denominada barulho do motor. O segundo, ligado fundamentalmente ao interesse dessa aplicação sensorial, são os clorofluorcarbonos (CFCs), utilizados como substitutos de gases perigosos empregados nos refrigeradores da época³⁵.

No entanto, meio século depois, foi descoberta a natureza danosa dos CFCs à camada de ozônio. Dessa forma, nos últimos anos os CFCs começaram a ser substituídos por 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC) e 2,2-dicloro 1,1,1-trifluoroetano (HCFC). Contudo, observou-se que os HFCs e HCFCs em contato com o ambiente podem vir a sofrer um processo de degradação e oxidação, liberando o TFA como subproduto destes processos. Esse ao ser exposto ao ambiente é extremamente nocivo aos ecossistemas e a saúde humana, devido a sua toxicidade, efeito acumulativo, e por não ser suscetível à degradação. O HFC tem sido muito utilizado por indústrias de

refrigerantes e de ar condicionado automotivo, e estima-se que em 2015 o consumo anual apenas nas indústrias automotivas chegará em torno de 35×10^3 toneladas, ressaltando a importância no desenvolvimento de um dispositivo capaz de detectar essa classe de moléculas.³⁶⁻³⁷

Capítulo 2

2. Objetivos

- I. Determinar o arranjo supramolecular de um derivado de perileno (BuPTCD) em filmes finos depositados por meio da técnica PVD: espessura em escala nanométrica, morfologia em escalas nano e micrométrico, organização molecular e cristalinidade.
- II. Investigar algumas propriedades ópticas (absorção e emissão) e elétricas (condutividade e fotocondutividade) do BuPTCD nestes filmes PVD.
- III. Expor os filmes PVD de BuPTCD depositados sobre microeletrodos ao ácido trifluoracético (TFA) visando uma aplicação sensorial.

Capítulo 3

3. Metodologia

3.1. Fabricação dos filmes PVD de BuPTCD

O BuPTCD ($M = 445,49 \text{ g/mol}$) foi sintetizado pelo Dr. J. Duff do centro de Pesquisa da Xerox/Canadá e fornecido pelo professor Dr. Ricardo F. Arouca da universidade de Windsor/Canadá. Os filmes de BuPTCD foram fabricados com diferentes espessuras em escala nanométrica através da técnica de evaporação térmica a vácuo (PVD) utilizando uma evaporadora Boc Edwards, modelo 306. A cada etapa de evaporação utilizou-se 5,0 mg de BuPTCD em pó, que foi colocado em um cadinho de Ta por onde circula uma corrente elétrica da ordem de 1,4 A. O substrato é posicionado acima do cadinho contendo o material, porém fica protegido por um *shutter* até que se estabilize o fluxo de material evaporado. O processo de evaporação é facilitado pelo vácuo (10^{-6} Torr) no interior da câmara onde é desenvolvido todo este processo. A taxa de evaporação registrada pela microbalança de cristal de quartzo foi de 0,15 nm/s com algumas variações para 0,05 nm/s e 0,25 nm/s. Processo ilustrado na Figura 1.

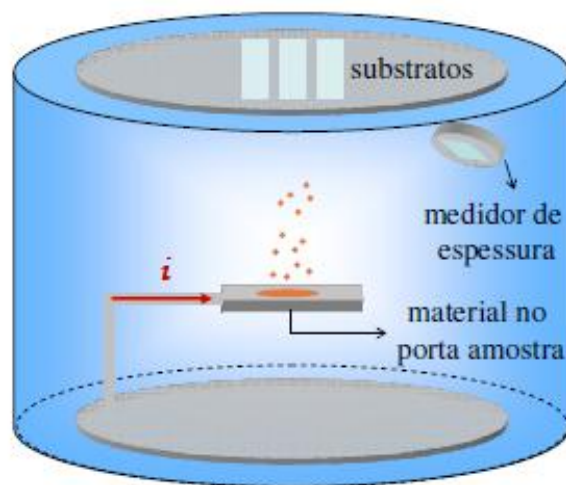


Figura 1: ilustração do processo de evaporação térmica a vácuo³⁸.

O processo de deposição dos filmes consiste em evaporar 20 nm (valor medido pela micro balança de cristal de quartzo) sobre diferentes substratos. Tal valor se deve ao fato de que para espessuras superiores, a taxa de evaporação torna-se significativamente instável para a quantidade de 5,0 mg de material. Aumentando a quantidade de pó de BuPTCD no cadinho pode-se obter filmes mais espessos. Porém, devido ao aquecimento do material no cadinho por um longo período de tempo as moléculas podem se fundir comprometendo a taxa de evaporação, consequentemente a organização e a morfologia do filme. Este fato foi comprovado no trabalho de Volpati *et al.*³⁹ no qual observou-se que para filmes de AzoPTCD fabricados via PVD com espessura acima de 40 nm (por etapa de evaporação) não houve um crescimento uniforme. Entretanto, evaporando filmes de menor espessura várias vezes, a uniformidade na quantidade de material depositada é mantida e filmes mais espessos podem ser obtidos. Diferentes substratos foram utilizados em virtude das diferentes técnicas de caracterização dos filmes PVD de BuPTCD. Porém, estes substratos não interferem na orientação de derivados de perileno⁴⁰.

3.2. Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica do pó do BuPTCD foi investigada por meio de análise termogravimétrica (TG) usando um equipamento TA Instruments, modelo SDT Q600, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Aproximadamente 14 mg de BuPTCD foram adicionados em cadinho de Al₂O₃, sob atmosfera de ar, e fluxo de 100 mL/min.

3.3. Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Os filmes PVD de BuPTCD de 100 nm de espessura foram evaporados sobre substratos de quartzo. A cada etapa de evaporação foi obtido um espectro de absorção no UV-Vis. Para a realização das medidas utilizou-se um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50 entre 190-1100 nm com uma taxa de varredura de 600 nm/min. O crescimento do filme é monitorado plotando a absorbância de diferentes máximos de absorção em função da espessura obtida pelas medidas de AFM. Utiliza-se a lei de Beer⁴¹, como uma aproximação, para analisar o crescimento linear, ou não, do filme PVD de BuPTCD.

3.4. Fluorescência e Espalhamento Raman

Realizaram-se medidas de espalhamento Raman e fluorescência por meio de um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, acoplado com um microscópio Leica, utilizando uma lente objetiva de 50x, possibilitando uma resolução espacial de 1 μm^2 . O laser empregado foi o 514,5 nm, e a rede de difração de 1800 linhas/mm. Tais medidas foram realizadas no pó e no filme de 100 nm de BuPTCD.

3.5. Microscopia óptica e de força atômica

Investigou-se a morfologia dos filmes de BuPTCD a partir de imagens em escala micrométrica (captada por um microscópio óptico) e nanométrica (via AFM). As imagens na escala micro foram obtidas via espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, equipado com microscópio ótico Leica, com um aumento de 500x. No caso das imagens em escala micro o filme foi depositado em substrato de quartzo. Em escala nano empregou-se em modo *tapping* um microscópio AFM Digital Instrument,

modelo Nanosurf e constante de mola de 0,12 N/m. Complementarmente, a partir da técnica AFM também se obteve a espessura do filme. Para medir a espessura do filme, a área recoberta do substrato foi cuidadosamente riscada por um estilete e foi feita uma varredura na interface da região riscada (interface com e sem filme). Para as imagens em escala nano, utilizou-se o filme depositado em substrato de Si.

3.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho

As medidas de FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker modelo Tensor 27 que opera de 600 a 4000 cm^{-1} e obtidas com 128 varreduras (*scans*) e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Realizou-se essas medidas para o pó de BuPTCD disperso em pastilha de brometo de potássio (KBr), filme de BuPTCD depositado sobre substrato de seleneto de zinco (ZnSe), antes e após ser exposto ao TFA, e sobre espelho de Ag, antes e após ser submetido a um tratamento térmico. Para a pastilha de KBr e substrato de ZnSe as medidas foram feitas no modo transmissão. No caso do espelho de Ag as medidas foram realizadas no modo reflexão utilizando o acessório A318 (ângulo de incidência de 80°). A fabricação da pastilha consiste em misturar KBr em pó com o pó de BuPTCD em um almofariz com uma proporção de 200 KBr para 1 de BuPTCD, evitando a saturação do detector do espectrômetro. Com o auxílio de um pistilo, homogeneizou-se a mistura colando-a posteriormente em um pastilhador, onde foi aplicado por uma prensa hidráulica uma pressão de 2 ton durante 2 min. Os filmes de BuPTCD de 100 nm fabricados via PVD foram depositados, simultaneamente, em ZnSe e espelho de Ag. O espelho de Ag foi obtido evaporando-se 60 nm de Ag em um substrato de vidro BK-7 (lâmina de microscópio). As condições para a evaporação da Ag são similares ao descrito em 3.1, exceto pela corrente aplicada de 2,4 A e a taxa de

evaporação que ficou por volta de 0,02 a 0,04 nm/s (no caso do espelho de Ag). O tratamento térmico foi realizado no filme de BuPTCD sobre espelho de Ag utilizando-se um forno EDG600 com uma razão de aquecimento de 10 °C/min, até atingir a temperatura de 200 °C, onde permaneceu durante 10 minutos, sendo resfriado naturalmente dentro do forno.

3.7. Difração de raios-X

A cristalinidade do pó e do filme de 100 nm de BuPTCD, juntamente com o tamanho médio dos cristalitos, foi determinada por difração de raios-X usando um difratômetro (Shimadzu), modelo XRD-6000, com radiação Cu- $\kappa\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) e Cu- $\kappa\alpha_2$ ($\lambda = 1,5444\text{\AA}$), 40 kV, 30 mA. A análise foi feita em intervalos de 2θ para ângulos de 5° a 70° com uma velocidade de varredura de 2°/minuto. O pó foi cuidadosamente colocado em um porta amostra de alumínio. No caso do filme, o mesmo foi depositado sobre substrato de quartzo mantendo as mesmas condições de fabricação do filme PVD apresentada na seção 3.1.

3.8 Medidas elétricas DC (condutividade e fotocondutividade)

A caracterização elétrica foi realizada mediante a deposição de 100 nm de filme de BuPTCD via PVD sobre eletrodos interdigitados de Au. Os eletrodos interdigitados foram fabricados no Laboratório de Micro fabricação do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) por fotolitografia com os seguintes parâmetros: 25 pares de dígitos com 100 nm de altura, 8 mm de comprimento, 100 μm de largura, e separados uns dos outros por 100 μm . Na Figura 2 é ilustra um eletrodo interdigitado com 5 pares de dígitos.

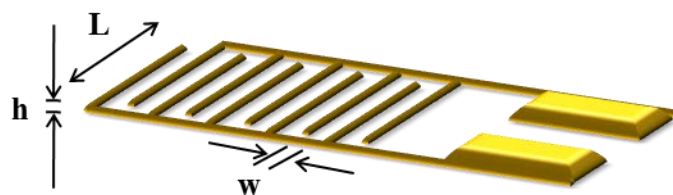


Figura 2: representação de um eletrodo interdigitado com 5 pares de dígitos, sendo h a altura (100 nm), L o comprimento (8 mm) e w a largura dos dígitos (100 μm), os quais são separados por 100 μm um do outro. Neste projeto foram utilizados eletrodos interdigitados de Au com estas características, porém com 25 pares de dígitos.

Uma fonte de tensão Keithley 238 foi utilizada para obter medidas de corrente versus tensão ($I \times V$), possibilitando calcular a condutividade elétrica do filme de BuPTCD sobre os eletrodos interdigitados de Au. Além disso, a propriedade fotocondutividade do filme de BuPTCD foi investigada por meio de medidas de corrente em função do tempo ($I \times t$), no qual aplicou-se uma tensão constante de 5 V no escuro, e sob iluminação de uma lâmpada de halogênio. A intensidade fornecida pela lâmpada foi de 150 mW/cm^2 , utilizando o sistema experimental visto na Figura 3.



Figura 3: imagem do sistema experimental usado para as medidas de fotocondutividade.

3.9 Exposição do Filme PVD de BuPTCD ao TFA

A propriedade sensorial do filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodos interdigitados de Au foi verificada por meio de medidas de corrente em função do tempo ($I \times t$), onde aplicou-se uma tensão constante de 5 V, e com uma seringa de 1500 μ L, injetou-se TFA na fase gasosa dentro de um porta amostra (ambiente fechado) em períodos regulares de tempo (~8 minutos) Figura 4.

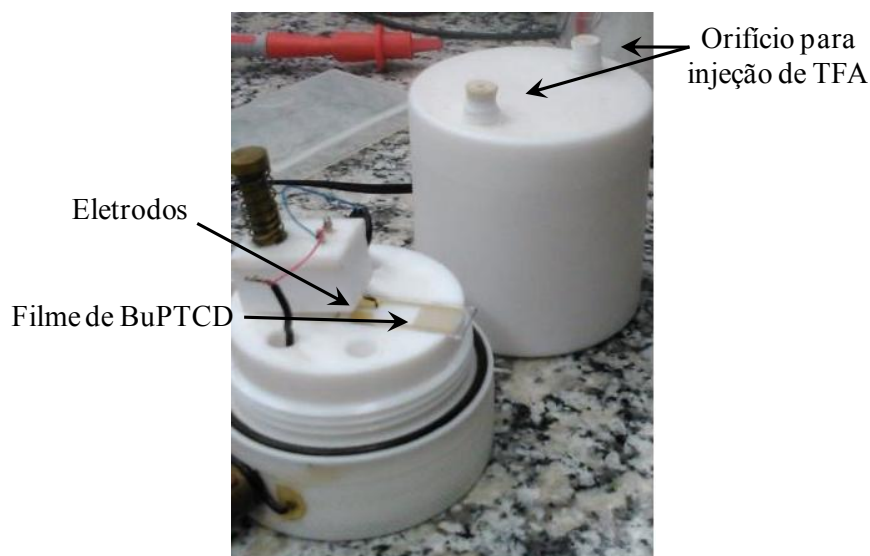


Figura 4: imagem do sistema experimental empregado nas medidas sensoriais do filme de BuPTCD exposto ao TFA. Na imagem o sistema está aberto.

Após o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodos interdigitados ser expostos ao TFA, foram realizadas medidas de EDS no mesmo. Para isto, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15. Utilizou-se o detector de elétrons secundários (SE) e espectros de energia dispersiva (EDS - OXFORD) em alto vácuo a temperatura constante. Os filmes PVD de 100 nm de BuPTCD depositados sobre eletrodos interdigitados de Au foram fixados por uma fita condutora de dupla face de carbono no *stub* (porta amostra). Posteriormente, metalizou-

se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150R ES.

Complementarmente, o estudo da interação TFA/BuPTCD foi realizado por meio de medidas de FTIR como descrito em 3.6. O filme de 100 nm de BuPTCD fabricado via PVD e depositado sobre substrato de ZnSe foi exposto ao TFA em ambiente fechado. O processo consistiu em adicionar uma quantidade de 5 ml de TFA em um recipiente. Tal recipiente foi fechado por uma tampa, onde o substrato com o filme foi fixado Figura 5. O filme foi exposto por um período de tempo de 1 e 30 minutos.

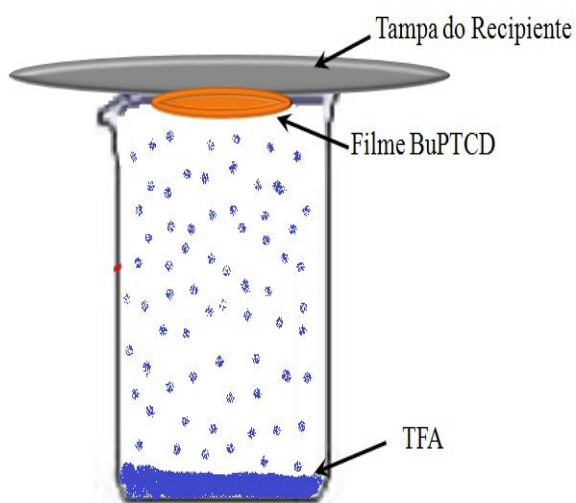


Figura 5: imagem ilustrativa do aparato experimental utilizado para a exposição do filme de 100 nm de BuPTCD ao TFA.

Capítulo 4

4. Resultados e discussões

4.1. Estabilidade térmica do BuPTCD

A análise térmica (TG e DTG) foi realizada com objetivo de investigar a estabilidade térmica do BuPTCD, cujos resultados são apresentados na Figura 6.

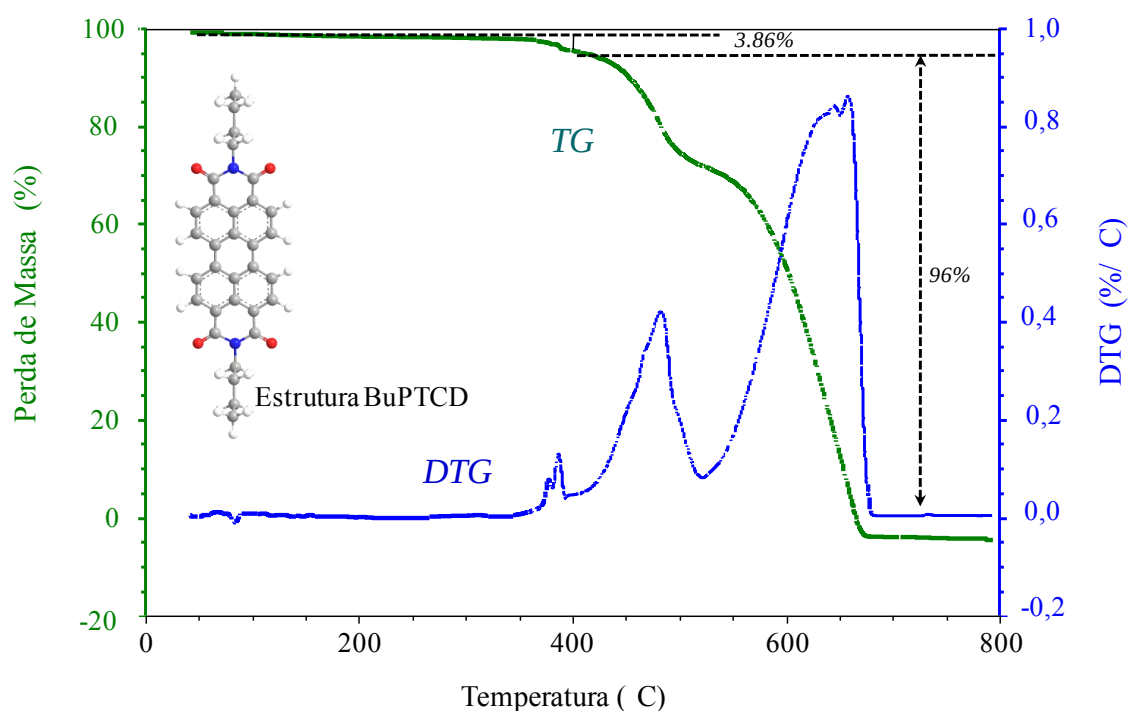


Figura 6: curvas de TG e DTG para o pó de BuPTCD com uma variação de temperatura de 20 a 800 °C a uma razão de aquecimento de 10°C/min. Detalhe: estrutura molecular do BuPTCD.

Os resultados de TG e a sua primeira derivada (DTG) (Figura6) revelaram uma elevada estabilidade térmica, com uma perda de massa de 3,86% entre 25 e 400 °C, provavelmente devido a água adsorvida no material, e outra perda de massa de 96% entre 400-673 °C, com máximo em 644 °C (DTG), relacionada à degradação total do BuPTCD. A perda de massa registrada a partir de 390 °C poderia deixar dúvidas quanto uma possível degradação das moléculas de BuPTCD. Isto porque o processo de

evaporação para derivados de PTCd geralmente acontece em torno de 400 °C⁴². Porém, é importante ressaltar que as medidas de TG foram realizadas em atmosfera ambiente, e os filmes foram fabricados em um vácuo de 10⁻⁶ Torr, retardando o processo de degradação.

Complementarmente, medidas de espalhamento Raman e de FTIR (modo transmissão) foram feitas tanto para o pó quanto para o filme de BuPTCD, mostradas na Figura 7. O objetivo foi investigar a estabilidade térmica das moléculas de BuPTCD por meio da suas ligações moleculares, e dessa forma complementar os resultados de TG e DTG.

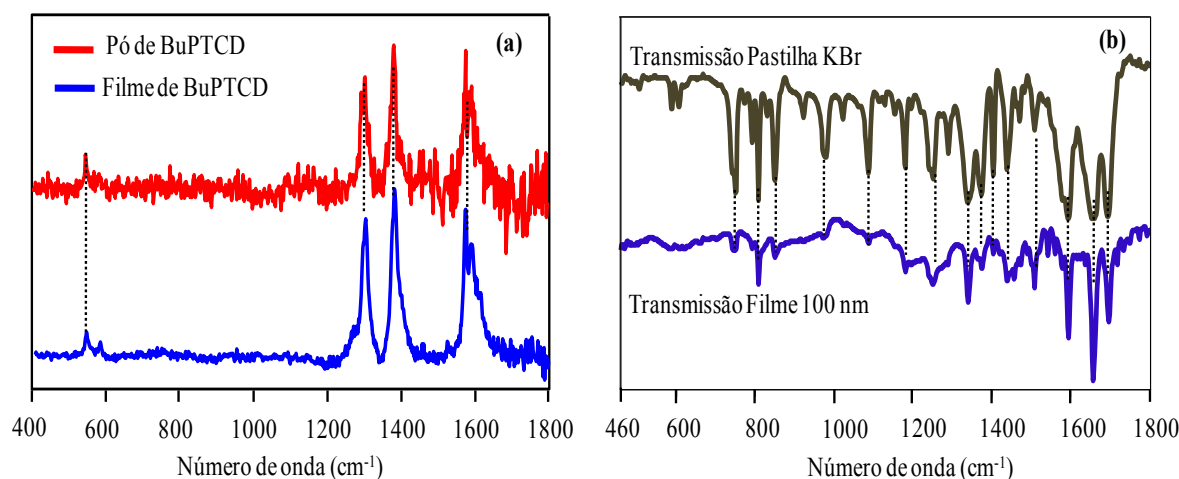


Figura 7: (a) espectro Raman ressonante do pó de BuPTCD antes do processo de evaporação para a obtenção do filme PVD e do filme de 100 nm de BuPTCD sobre substrato de quartzo, laser 514,5 nm. (b) Espectro de FTIR no modo transmissão para o pó de BuPTCD em pastilha de KBr e para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD.

Os resultados de Raman (Figura 7a) e de FTIR (Figura 7b) mostram a semelhança entre os espectros obtidos do pó e do filme de BuPTCD nas suas respectivas medidas. Tal fato indica que não houve quebra de ligações químicas durante o processo de fabricação do filme, ou seja, a estrutura química da molécula de BuPTCD

foi preservada não ocorrendo degradação. Portanto, a degradação térmica que impediria a preparação de filmes de BuPTCD pela técnica PVD não acontece para este material nesta gama de temperatura, o que viabiliza a fabricação dos filmes.

4.2. Crescimento do filme PVD

O crescimento de filmes finos de BuPTCD fabricados via PVD foi monitorado pela técnica de absorção na região do UV-Vis. Os filmes foram depositados sobre substrato de quartzo durante etapas subsequentes (5 etapas de 20 nm) até atingir a espessura pretendida (100 nm). No final de cada etapa, medidas de absorção no UV-Vis foram realizadas e os respectivos espectros são exibidos na Figura 8.

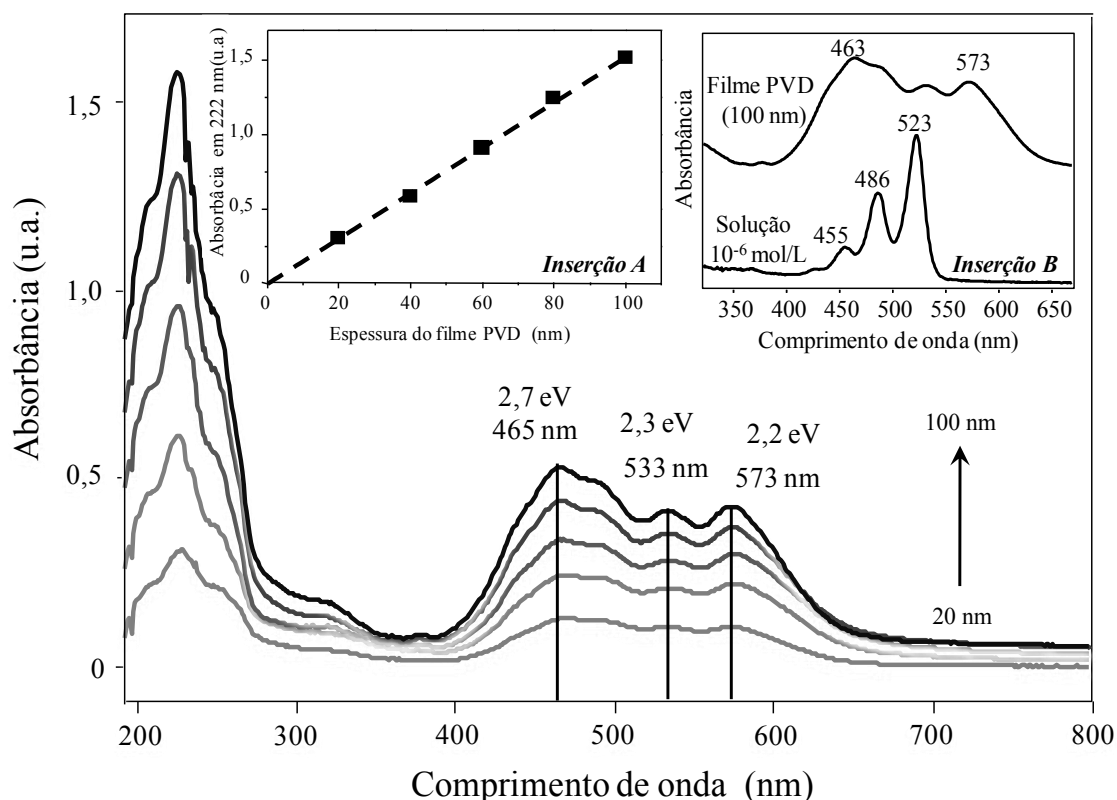


Figura 8: espectros de absorção no UV-Vis para filmes PVD com 20, 40, 60, 80 e 100 nm de espessura. Na inserção A é apresentada a absorbância em 465 nm em função da espessura do filme. Na inserção B é exibido o espectro de absorção no UV-Vis para o filme PVD de 100 nm e solução com concentração de 10^{-6} mol/l.

A espectroscopia de absorção no UV-Vis traz informações sobre uma ou mais bandas de absorção eletrônica, e com isso permite monitorar o crescimento dos filmes através da absorbância, além de fornecer a variação na concentração de uma determinada substância⁴³. A lei de Beer⁴¹ é utilizada como uma boa aproximação no monitoramento do crescimento de filmes finos. Esta lei estabelece que a absorbância cresce linearmente com o caminho óptico percorrido pela luz e com a concentração de moléculas existentes no caminho óptico. Portanto, permite monitorar o crescimento (a espessura) do filme. Na inserção A da Figura 8, pode-se observar que o gráfico de absorbância em função da espessura é uma reta, o que está de acordo com a lei de Beer, e confirma que quantidades iguais (ou muito próximas) de materiais estão sendo depositadas por unidade de espessura. Contudo, o fato do filme estar crescendo com quantidades semelhantes de moléculas por camada não garante uma boa deposição. É necessário também que a deposição do material seja homogênea sobre a superfície que se deseja recobrir, o que foi investigado por medidas de microscopia seção 4.4.

4.3. Propriedades ópticas

4.3.1. Absorção no UV-Vis

A absorção na faixa do UV-Vis para compostos orgânicos é característica de moléculas que apresentam grupos funcionais denominados cromóforos⁴³. A natureza das transições eletrônicas dos derivados de perileno que possui um ou dois cromóforos geralmente consiste em uma transição do estado fundamental para diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico excitado e são do tipo $\pi \rightarrow \pi^{*44-45}$. No caso dos filmes PVD de BuPTCD, tais bandas são observadas com máximos em 573 nm, referente à

transição 0-0, em 533 nm, transição 0-1, e 465 nm, transição 0-2, cujos índices 0, 1 e 2 referem-se aos diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado. Figura 9. Isto é confirmado a partir das diferenças de energias entre os picos de absorção, as quais estão na ordem do IR e podem ser encontrados através da Figura 8. Os valores de energia dos respectivos estados vibracionais foram encontrados por cálculos relativamente simples, e utilizou-se como ferramenta para a obtenção dos mesmos a equação $E = (h c)/\lambda$, em que E é energia, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo (neste caso foi usado a aproximação de 3×10^8 m/s) e λ o comprimento de onda, neste caso referente a cada um dos máximos de absorção dos espectros de UV-Vis.

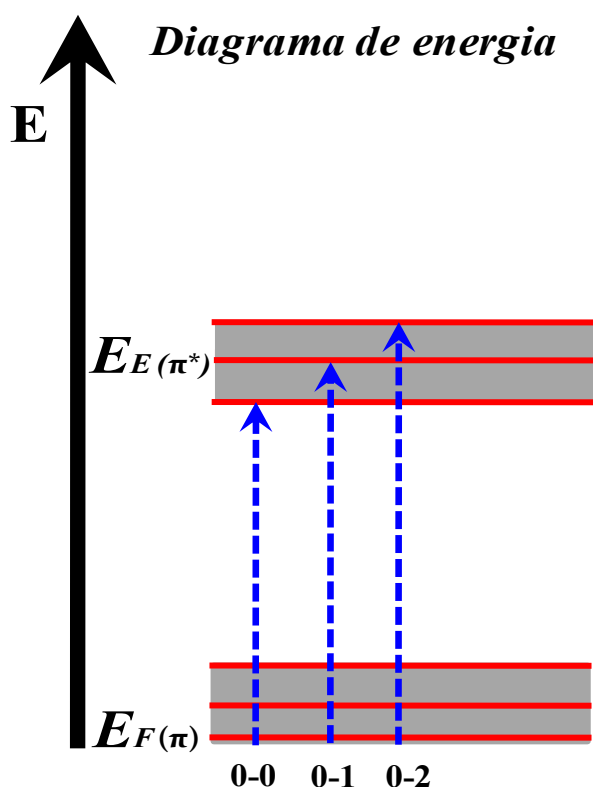


Figura 9: representação do diagrama de energia que ilustra a transição eletrônica do nível fundamental para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado excitado.

Complementarmente, na inserção B da Figura 8 é apresentado o espectro de absorção do filme PVD de BuPTCD de 100 nm em relação à solução de BuPTCD a 10^{-6} mol/L. Ambos os espectros expõem a banda referente ao primeiro estado eletrônico excitado e seus respectivos níveis vibracionais, similar ao que foi discutido anteriormente Figura 9. Pode-se observar no espectro do filme um deslocamento para azul com um máximo em 463 nm e outro desvio para o vermelho com máximo em 573 nm, ambos em comparação aos picos da solução 486 e 523 nm, respectivamente. Para compreender tais deslocamentos nas bandas de absorção aplicou-se como fundamento teórico o modelo *point-dipole* de Kasha⁴⁶. Este modelo prevê uma divisão do estado excitado para um dímero (duas moléculas interagindo entre si). Consequentemente, a partir desta divisão, abrem-se duas possibilidades de ocorrer a absorção do fóton: um estado de menor energia e outro de maior energia. Essa divisão está relacionada com a maneira com que os momentos de dipolo moleculares interagem entre si. O estado de menor energia é atribuído a uma orientação do tipo "cabeça-calda" (agregados-J) dos dipolos elétricos das moléculas (Figura 10b). O estado de maior energia é atribuído a uma orientação do tipo "cartas empilhadas" (agregados-H) dos dipolos elétricos das moléculas (Figura 10c). Portanto, o deslocamento para o vermelho pode estar relacionado com arranjo dos dipolos na forma de agregados-J e para o azul ao arranjo dos dipolos na forma de agregados-H. Dessa forma, os deslocamentos das bandas observados para o azul e para o vermelho nos espectros de absorção no UV-Vis do filme PVD indicam a coexistência dos agregados moleculares H e J. Isto sugere que moléculas de BuPTCD podem estar dispostas uma em cima da outra, formando

multicamadas com agregados moleculares H e J, semelhante ao observado para AzoPTCD em filmes PVD⁴².

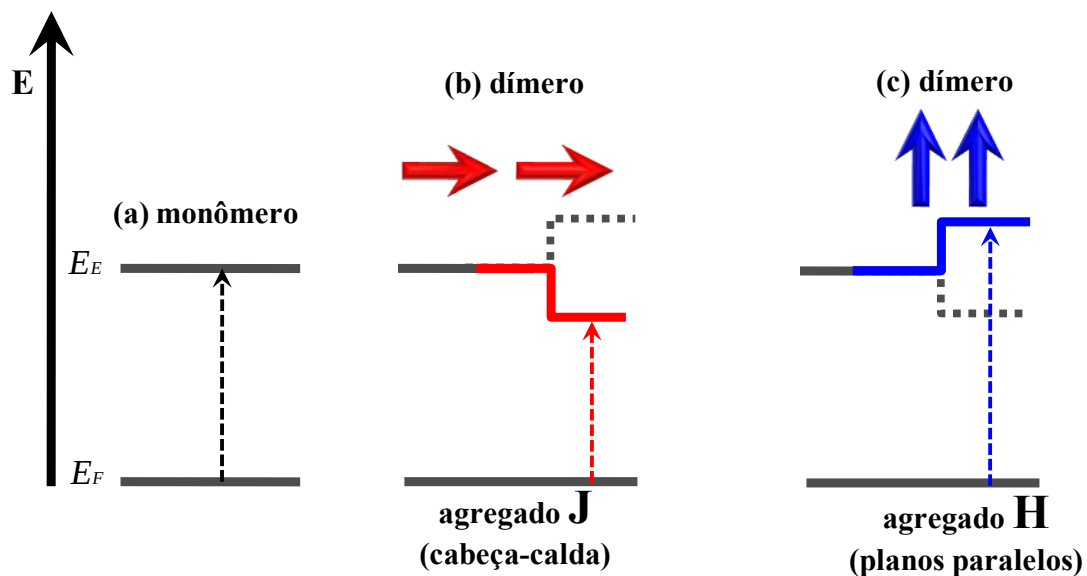


Figura 10: representação dos deslocamentos de energia das transições eletrônicas do estado fundamental (E_F) para o estado excitado (E_E) dos monômeros (a), para os agregados moleculares (b) J e (c) H e disposição dos momentos de dipolo dos respectivos agregados. Adaptado de Volpati et. al.³⁹.

4.3.2. Fluorescência

A investigação do espectro de fluorescência (absorção/emissão) do filme de 100 nm de BuPTCD expôs o comportamento quântico que ocorrem nas transições eletrônicas ao absorver ou emitir radiação eletromagnética. Tal fato foi verificado comparando-se os espectros de fluorescência e de absorção na faixa do UV-Vis, como ilustrado na Figura 11.

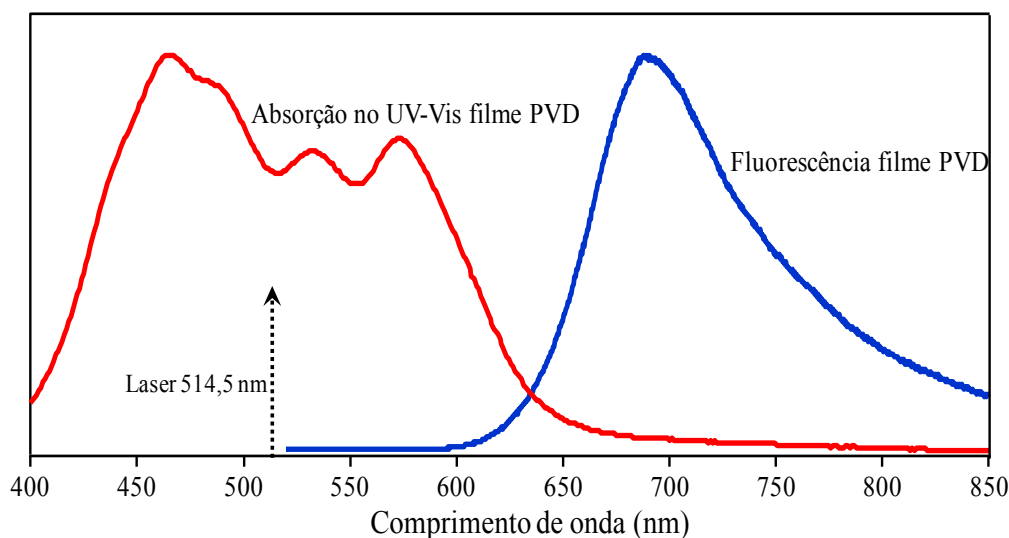


Figura 11: espectros de absorção no UV-Vis e de fluorescência utilizando o laser de excitação em 514,5 nm. Ambos para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre quartzo.

O espectro de fluorescência na Figura 11 mostra que a emissão ocorre em valores menores de energia quando comparado ao de absorção no UV-Vis, e exibe um máximo em 688 nm. Além disso, observou-se que o espectro de fluorescência não apresenta picos relacionados às transições vibracionais como ocorre no espectro de absorção no UV-Vis. Tal fato (fluorescência) é atribuído à formação de excímeros⁴⁷, que consiste na interação de duas moléculas (dímeros), estando pelo menos uma em seu estado excitado. A emissão em valores menores de energia é devido ao gasto energético que

ocorre durante o processo de formação dos excímeros. Portanto, as moléculas voltam ao seu estado fundamental emitindo um comprimento de onda maior⁴⁸.

No caso de soluções, por exemplo, para baixas concentrações (10^{-6} a 10^{-7} mol/L) as moléculas se distanciam de tal forma que a formação de excímeros é comprometida. Portanto, passa a prevalecer a emissão a partir de monômeros, cujas transições entre os estados vibracionais são perceptíveis. Os resultados de Antunes *et al.*⁴⁹ evidenciam este comportamento para o bis pentilimido perileno (5C-PTCD) em soluções com concentração de 10^{-6} e 10^{-7} mol/L, Figura 12a. Observou-se que espectro de fluorescência também ocorre para valores menores de energia, resultado da relaxação vibracional ser mais rápida que a relaxação eletrônica⁴³. Contudo, diferente do espectro de fluorescência do filme PVD (Figura11) deste mestrado, os picos relacionados a transições vibracionais são observados.

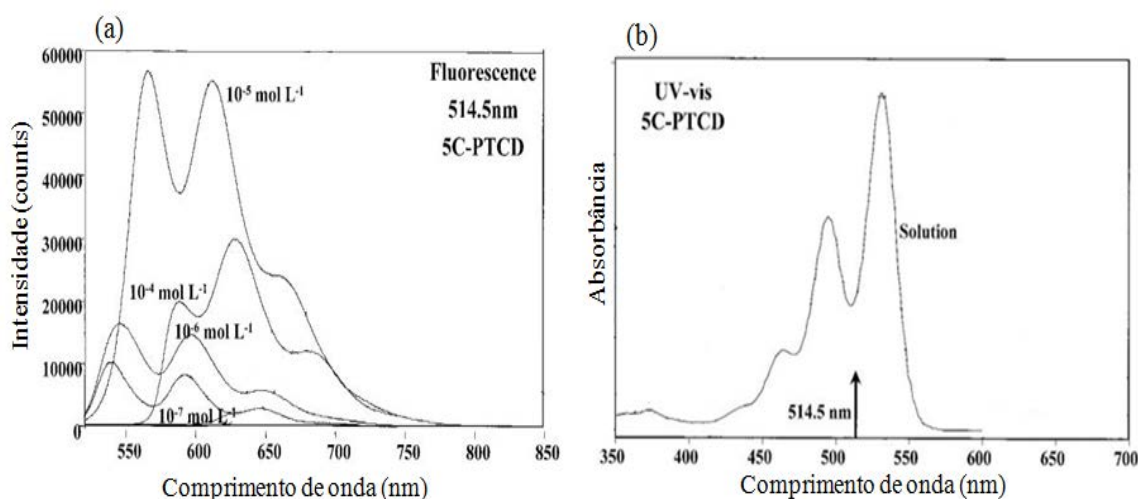


Figura 12: (a) espectro de fluorescência do bis pentilimido perileno (5C-PTCD) utilizando o laser 514,5 nm em solução a 10^{-6} e 10^{-7} mol/L. (b) espectro de absorção no UV-Vis para solução (10^{-6} mol/L) do bis pentilimido perileno (5C-PTCD). Adaptado de Antunes *et al.*⁴⁹.

O resultado de Antunes *et al.*⁴⁹ pode ser compreendido analisando o processo de absorção e emissão por fluorescência de um monômero. O espectro de absorção na faixa do UV-Vis apresentado na Figura 12b mostra uma banda de absorção que é atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁴⁵. Tal banda também pode ser associada à transição do estado eletrônico fundamental (E_F) para o estado eletrônico excitado (E_E). É importante ressaltar que em temperatura ambiente grande parte dos elétrons do E_F está no estado vibracional fundamental⁴³. Portanto, um número significativo de elétrons sairá do estado vibracional fundamental do E_F para um estado vibracional do E_E quando irradiado pelo laser de 514,5 nm, como ilustrado na Figura 13a. Além disso, o tempo de relaxação entre os níveis vibracionais é menor do que os eletrônicos, $\sim 10^{-12}$ s e 10^{-9} s, respectivamente⁴³. Sendo assim, os elétrons quase sempre decaem para o estado vibracional fundamental do E_E antes de sofrer a relaxação eletrônica para o E_F , onde podem decair para qualquer nível vibracional (Figura 13b). Consequentemente, os fótons emitidos devido à relaxação eletrônica (fluorescência) possuem energia menor que o fóton do laser de excitação (514,5 nm), além de evidenciarem as transições para diferentes níveis vibracionais do E_F devido a não formação de excímeros.

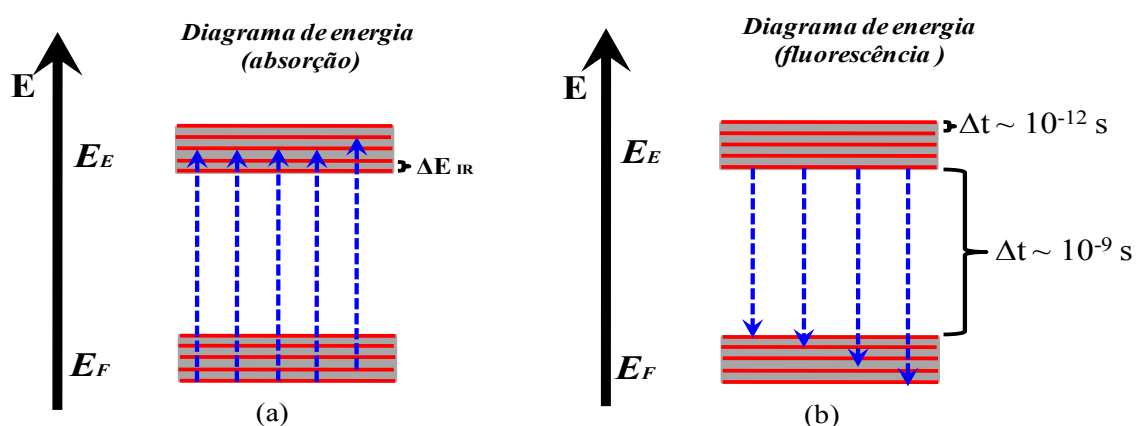


Figura 13: (a) diagramas de energia ilustrativo para a absorção e (b) a emissão (fluorescência) de um derivado de perileno em baixas concentrações (predomínio de monômeros). E_F representa o estado eletrônico fundamental, E_E o estado eletrônico excitado e Δt o período de tempo para cada respectiva transição.

4.4. Morfologia

O estudo da morfologia dos filmes PVD de 100 nm de BuPTCD foi realizado em diferentes escalas, como ilustra a Figura 14: macrométrica ((a) imagem obtida com uma câmera digital), micrométrica ((b) imagem obtida com um microscópio óptico com aumento de 500x), e nanométrica em 2D ((c) imagem topográfica obtida com um microscópio de força atômica).

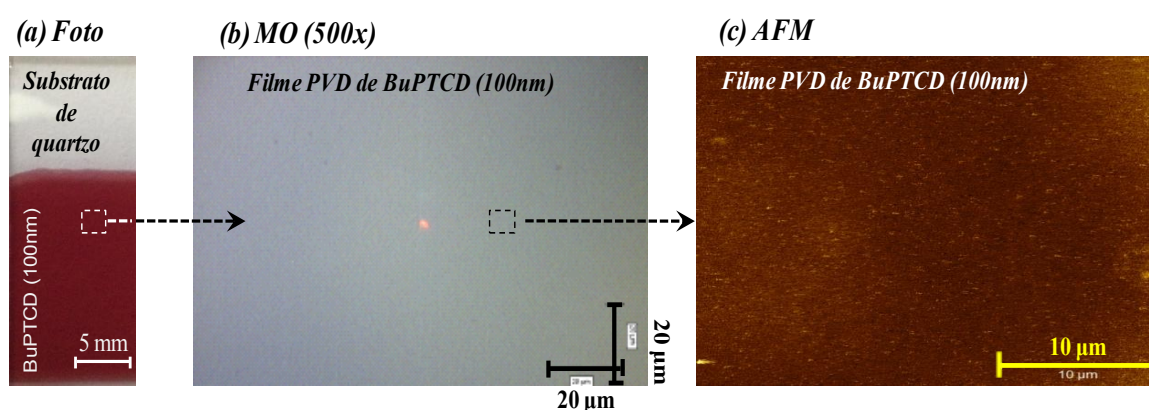


Figura 14: (a) imagem óptica do filme PVD de 100 nm de BuPTCD obtida com uma câmera digital. (b) Imagem obtida com um microscópio óptico. (c) Imagem topográfica em 2D obtida com um microscópio de força atômica.

A partir das imagens da Figura 14 pode-se concluir que o filme é homogêneo em escalas (a) macrométrica, (b) micrométrica e (c) nanométrica. Além disso, realizou-se um estudo complementar para determinar-se a rugosidade do filme via AFM usando como ferramenta o programa WSxM 4.0. O valor da rugosidade (RMS, *root mean square*) é encontrado a partir da equação matemática de desvio padrão, que consiste em:

$$R_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \text{ onde } \bar{z} \text{ é a média dos valores de } Z \text{ dentro da área determinada, } z_n \text{ é}$$

a altura do enésimopixel e N é o número de pixels considerado⁵⁰. A rugosidade obtida foi de 2,6%, e é apresentada em forma de porcentagem, calculada a partir da espessura do filme, que neste caso é de 100 nm.

Encontrou-se na literatura filmes finos fabricados via PVD com condições experimentais similares (taxa de evaporação e espessura do filme) as aplicadas neste mestrado. A rugosidade medida dos filmes produzidos a partir de alguns derivados de perileno como o perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidro (PTCDA) e N,N'-dimetil-perileno-3,4,9,10-bis (dicarboximida) (Me-PTCDI)⁵¹ foi de 2,77% e 9,52%, respectivamente. De acordo com Ferguson *et al.*⁵¹, o fato do filme de Me-PTCDI possuir uma rugosidade maior que a do PTCDA deve-se ao tamanho dos cristalitos. Para os filmes de Me-PTCDI os cristalitos possuem diâmetro entre 50 – 150 nm e no PTCDA 50 – 100 nm, ambos medidos via AFM. Nos filmes de BuPTCD, o tamanho médios dos cristalitos encontrado por meio do difratograma de raios-X foi de 72 nm, como discutido em 4.6. Portanto, observa-se uma maior proximidade entre os tamanhos dos cristalitos do BuPTCD (72 nm) e do PTCDA (50 – 100 nm), cujos filmes possuem rugosidades de 2,6 e 2,7%, respectivamente. Dessa forma, os resultados sugerem que o tamanho dos cristalitos é um fator importante para rugosidade do filme. Para filmes PVD de lignina⁵² e de ftalocianina de cobalto (CoPc)⁵³ os valores de rugosidade foram de 6 % e 5%, respectivamente, que é uma pequena diferença em relação ao filme PVD de BuPTCD, apesar das moléculas serem completamente distintas. Deste modo, além dos resultados confirmarem a boa uniformidade dos filmes de BuPTCD (menor valor de rugosidade), também indicam que não há mudanças significativas na rugosidade para moléculas com diferentes estruturas quando os filmes são depositados pela técnica PVD.

Complementarmente, através da técnica AFM mediu-se também a espessura do filme. Na Figura 15 ((a) imagem em 2D e 3D obtida via AFM), pode-se observar a região do filme que foi riscada (parte escura) por um estilete com uma lâmina fina.

Nesta região as moléculas que compõem o filme foram arrancadas do substrato pela lâmina do estilete para formar um degrau, correspondente à espessura do filme. A Figura 15 (b) ilustra o local do filme após este processo. O valor encontrado via AFM para a espessura do filme foi de aproximadamente 100 nm.

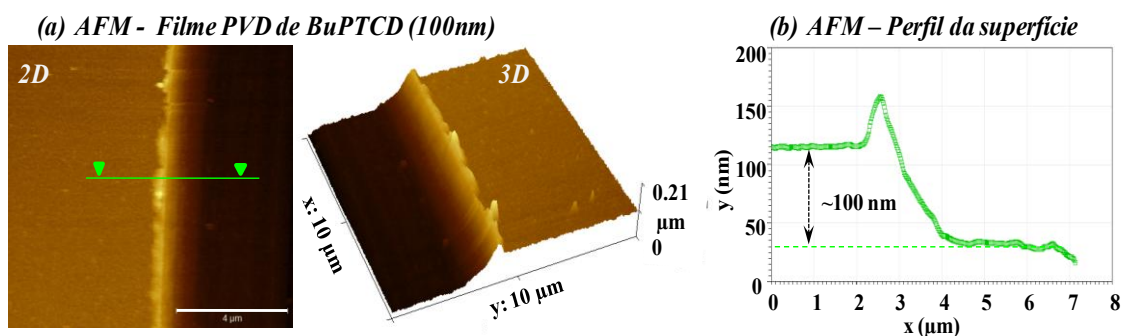


Figura 15: (a) imagem topográfica obtida com um microscópio de força atômica na região riscada pelo estilete para um filme PVD de 100 nm de BuPTCD. (b) Perfil obtido na região riscada (degrau).

4.5 Organização molecular

A organização molecular do BuPTCD nos filmes PVD foi investigada utilizando a técnica de FTIR. Como ferramenta de estudo utilizou-se as variações nas intensidades relativas das bandas de absorção, relacionadas às vibrações intramoleculares, combinada com as regras de seleção de superfície⁵⁴⁻⁵⁶. As diferentes intensidades são atribuídas à interação do campo elétrico da radiação IR incidente no filme com os momentos de dipolo das ligações intramoleculares. Tal intensidade de absorção (I) é determinada pelo produto escalar, $I = \vec{E} \cdot \vec{\mu}$ sendo $\vec{E}$ o campo elétrico da radiação incidente e $\vec{\mu}$ a variação do momento de dipolo induzida pela radiação incidente. Portanto, conhecendo a orientação de determinados momentos de dipolo da molécula e sabendo que as direções do campo elétrico nos modos reflexão e transmissão são,

respectivamente, perpendicular e paralelo à superfície do substrato, é possível identificar a orientação das moléculas nos filmes de BuPTCD. No modo reflexão é importante destacar que o campo elétrico orienta-se preferencialmente perpendicular ao substrato para determinados ângulos de incidência e determinadas superfícies metálicas (80° e superfície de Ag, no nosso caso). As diferenças observadas nas intensidades relativas de absorção para os modos transmissão e reflexão para o BuPTCD na forma de pó e filme PVD podem ser vistas na Figura 16.

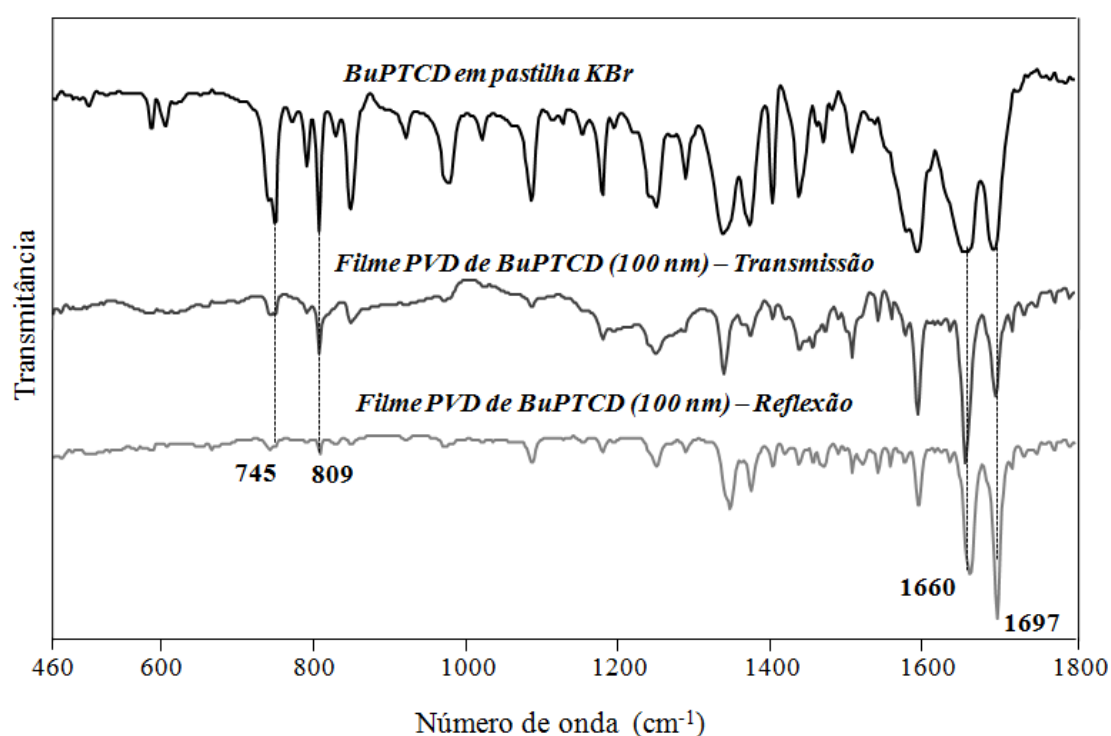


Figura 16: espectros de FTIR para o BuPTCD em pó disperso em pastilha de KBr (modo transmissão) e para o filme PVD de BuPTCD(100 nm) em substrato de ZnSe (modo transmissão) e em substrato espelhado de Ag (modo reflexão). Intensidade normalizada.

Analisando a Figura 16, constata-se uma mudança significativa nas intensidades relativas dos espectros de transmissão para o BuPTCD em pastilha de KBr e no filme de 100 nm. Tal variação sugere uma diferença na organização das moléculas de

BuPTCD em ambos os sistemas. O BuPTCD disperso em pastilha de KBr é um sistema isotrópico quanto à organização molecular, sugerindo, portanto, uma anisotropia para o filme PVD, ou seja, as moléculas de BuPTCD adquirem uma organização preferencial neste sistema.

A organização do BuPTCD nos filmes PVD pode ser determinada comparando-se a intensidade relativa de determinadas bandas nos espectros de transmissão e reflexão e aplicando-se as regras de seleção de superfície. Observam-se algumas inversões de bandas para os espectros dos filmes, e as diferenças mais significativas são encontradas nos picos 1660 e 1697 cm^{-1} relacionados aos modos de vibração C=O estiramento antissimétrico e C=O estiramento simétrico, respectivamente⁵⁷. Tais vibrações estão associadas a momentos de dipolo no plano da molécula, porém, para o estiramento antissimétrico (1660 cm^{-1}) o momento de dipolo é paralelo à base menor do cromóforo, enquanto no caso simétrico (1697 cm^{-1}) o momento de dipolo é perpendicular à base menor do cromóforo, como ilustrado na Figura 17. Outra importante mudança é observada para os picos em 809 e 745 cm^{-1} , ambas associadas ao modo vibracional C-H *wagging* (deformação angular fora do plano da molécula), cujo momento de dipolo é perpendicular ao plano do cromóforo do BuPTCD⁵⁸, também ilustrado na Figura 17.

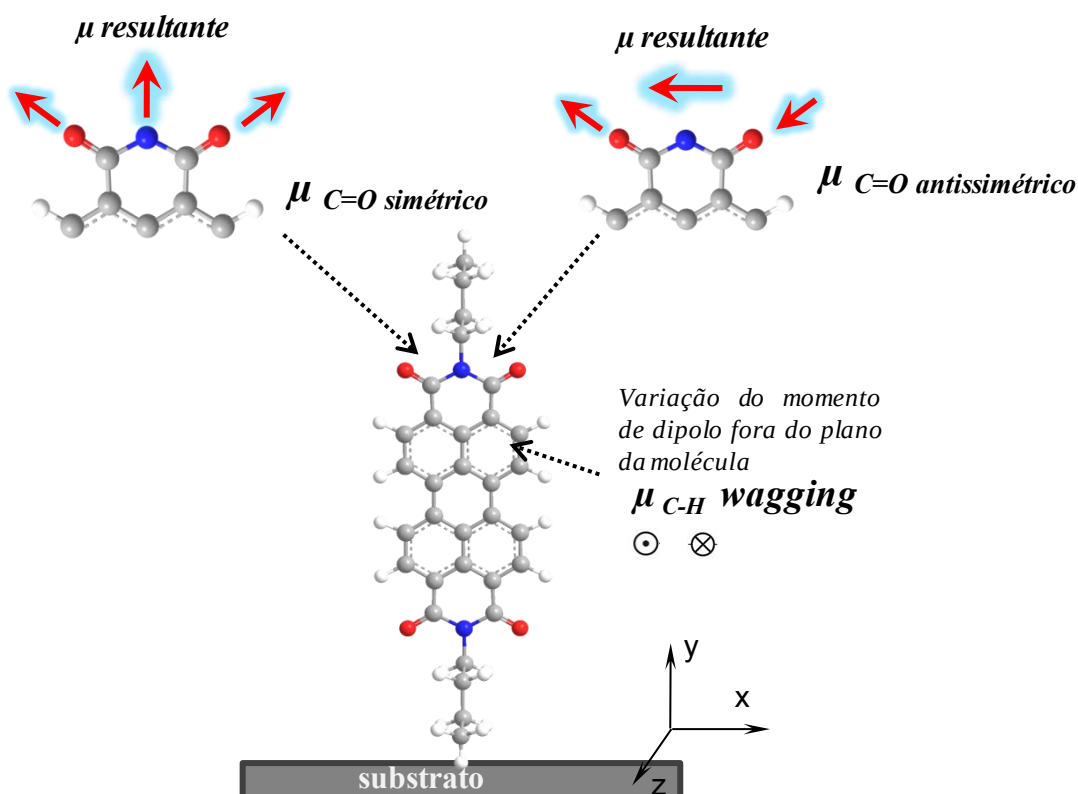


Figura 17: representação dos momentos de dipolo estiramento C=O simétrico, estiramento C=O antissimétrico e deformação angular fora do plano C-H (*wagging*).

Devido à maior intensidade relativa de absorção para o pico 809 cm^{-1} (momento de dipolo perpendicular ao plano do cromóforo da molécula) no modo transmissão (campo elétrico paralelo ao substrato) e com a intensidade relativa praticamente nula na reflexão (campo elétrico perpendicular ao substrato), de acordo com as regras de seleção de superfície, conclui-se que a molécula está orientada de maneira que o plano de seu cromóforo é perpendicular ao plano do substrato. No entanto, não é possível afirmar qual é a base de apoio da molécula, se a base maior ou a menor (cromóforo). Considerando o pico em 1697 cm^{-1} (momento de dipolo perpendicular à base menor do cromóforo), observa-se uma maior intensidade de absorção para o modo reflexão (campo elétrico perpendicular ao substrato). A partir das regras de seleção de

superfície, isso pode ser explicado considerando a molécula posicionada com sua base menor paralela ao substrato, com um ligeiro desvio em relação à Normal do substrato, como é ilustrado na Figura 18. Decompondo o vetor momento de dipolo C=O simétrico (1697 cm^{-1}) nas direções perpendicular e paralelo ao substrato, chega-se a conclusão que a componente do vetor perpendicular à superfície é maior que a componente paralela, implicando em uma maior absorção no modo reflexão, como é observado na Figura 16. Esta orientação é consistente fazendo-se a mesma análise para o pico em 1660 cm^{-1} , cujo momento de dipolo, paralelo à base menor do cromóforo, deve ter maior intensidade no modo transmissão e menor no modo reflexão, comparando-se ao estiramento C=O simétrico (1697 cm^{-1}).

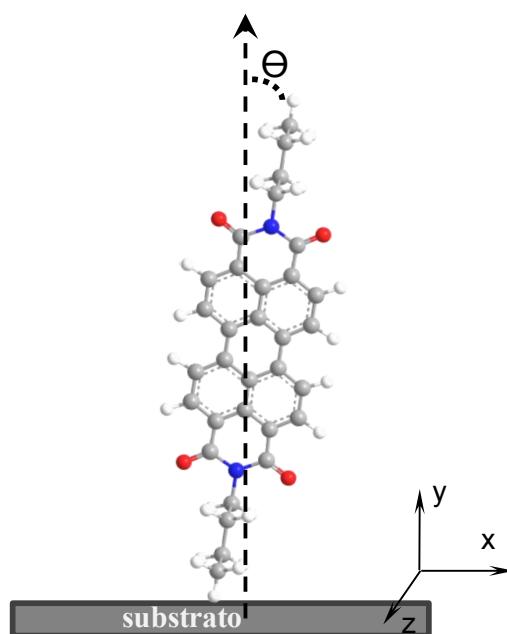


Figura 18: orientação preferencial das moléculas de BuPTCD sobre o substrato quando depositadas na forma de filme PVD.

Os resultados obtidos em relação à orientação molecular são consistentes com os encontrados na literatura para derivados de perileno semelhantes ao BuPTCD. No

estudo realizado por Antunes *et al.*⁴⁹ com alguns derivados de perileno, bis pentilimido perileno (5C-PTCD), bis decilimido perileno (10C-PTCD), bis pentadecolimido perileno (15C-PTCD) , e bis eicosilimido perileno (20C-PTCD), mostrou-se que as moléculas se orientam com sua base menor junto ao substrato e com seu cromóforo perpendicular a ele, também com um ângulo em relação a Normal ao plano do substrato, resultado semelhante ao encontrado para o BuPTCD (Figura 18). Além disso, observou-se que tal ângulo está diretamente relacionado com os grupos laterais, constituídos neste caso por uma cadeia de carbonos. Esta cadeia de carbono está ligada às bases menores do cromóforo destas moléculas. Quanto maior o número de carbonos ligados ao cromóforo, maior o ângulo de inclinação da molécula em relação a Normal do substrato. Por outro lado, ao invés de cadeias alquílicas ligadas ao cromóforo, no caso de grupos laterais formados por anéis benzeno (AzoPTCD) observou-se outra orientação para o derivado do perileno; neste caso com a molécula apoiada pela base maior do cromóforo e este perpendicular ao plano do substrato⁴².

Complementarmente foram realizadas medidas de FTIR polarizado no modo transmissão para os filmes PVD de BuPTCD. O objetivo foi investigar se há uma direção preferencial do plano do cromóforo das moléculas na direção X ou Z. A Figura 19 ilustra um caso hipotético no qual os planos do cromóforo do BuPTCD possuem uma direção preferencial no eixo X, ou seja, paralelos ao plano YZ.

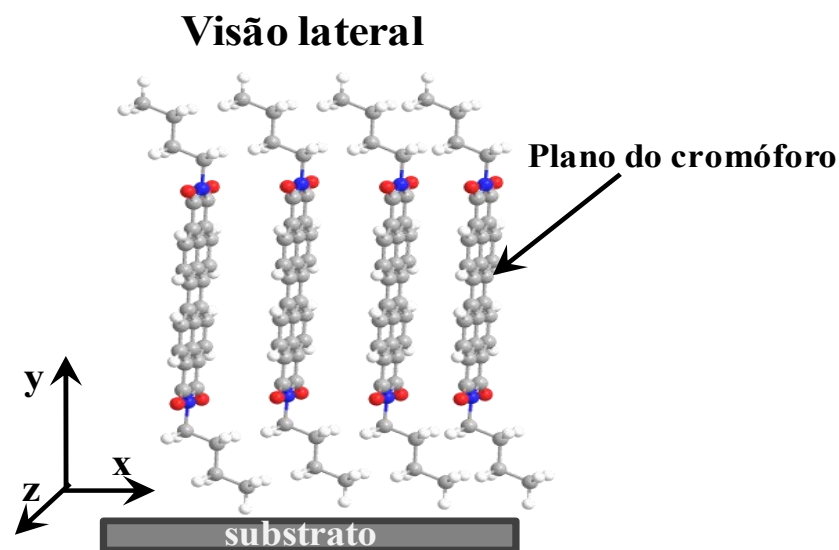


Figura 19: representação hipotética das moléculas de BuPTCD com seu plano do cromóforo orientado na direção X.

Para investigar a possível orientação preferencial do plano do cromóforo, um filtro polarizador foi utilizado para “subtrair” da radiação eletromagnética as componentes do $\vec{E}$ para determinadas direções (polarização). Assim, pode-se direcionar o $\vec{E}$ para direções específicas do filme como é ilustrado na Figura 20. Os resultados de FTIR polarizado no modo transmissão para os filmes PVD de BuPTCD nos ângulos 0° , 30° , 60° e 90° são apresentados na Figura 21.

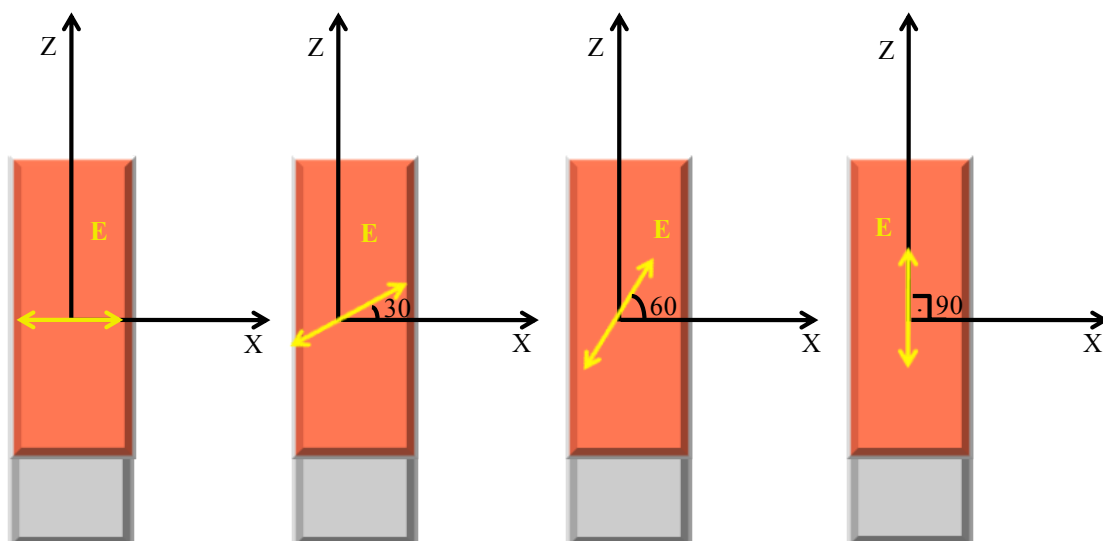


Figura 20: imagem ilustrativa da radiação eletromagnética polarizada nos ângulos 0° , 30° , 60° e 90° ao incidir no filme no modo transmissão.

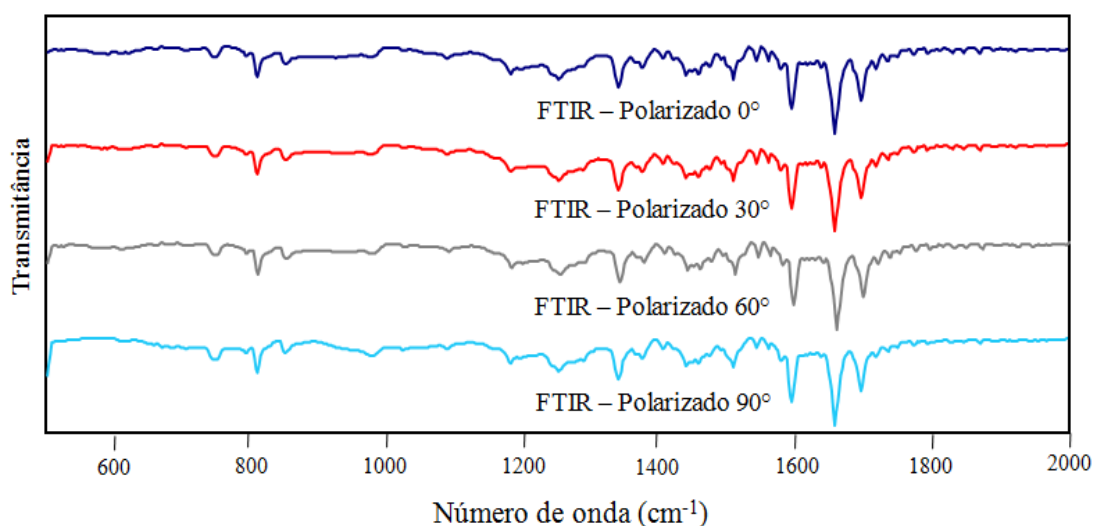


Figura 21: espectros FTIR polarizado com 0° , 30° , 60° e 90° no modo transmissão para o filme em substrato de ZnSe. Intensidade normalizada.

Pode-se observar que o perfil dos espectros (intensidade relativa das bandas) não se altera com a direção de polarização da radiação incidente. Estes resultados indicam que as moléculas não possuem uma direção preferencial para o plano de seu cromóforo em relação à direção X, ou seja, as mesmas estão orientadas conforme descrito

anteriormente Figura 18, porém com o plano do cromóforo podendo rotacionar em relação ao eixo Y, como ilustrado na Figura 22.

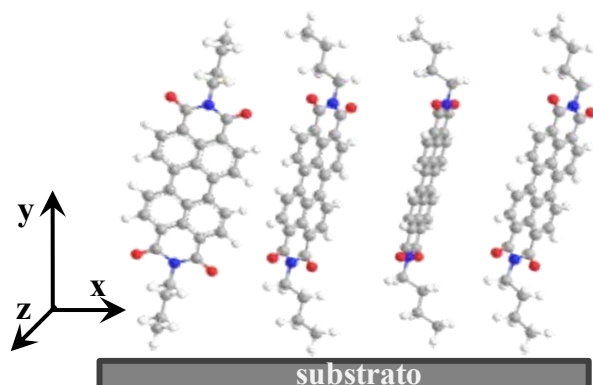


Figura 22: representação das moléculas de BuPTCD no filme PVD com o plano do cromóforo distribuído de maneira aleatória em relação a direção X.

Por fim, medidas de FTIR foram realizadas no modo reflexão em filmes PVD de BuPTCD sobre espelho de Ag após um tratamento térmico de 200 °C por 10 minutos. O intuito foi investigar uma possível alteração na organização molecular após o tratamento térmico, o que poderia implicar em mudanças nas propriedades ópticas e elétricas do filme. O resultado é apresentado na Figura 23.

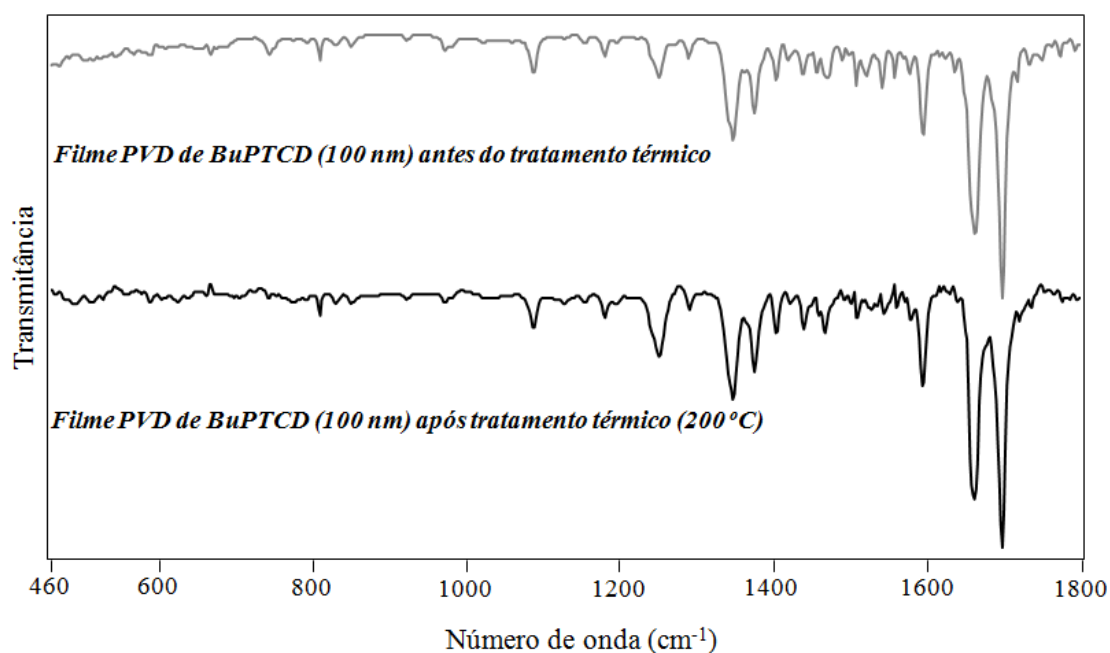


Figura 23: espectros de FTIR no modo reflexão para o filme PVD de BuPTCD em espelho de Ag antes e após ser submetido a um tratamento térmico de 200⁰C por 10 minutos. Intensidade normalizada.

Os espectros de FTIR no modo reflexão para o filme PVD de BuPTCD antes e após o tratamento térmico não apresentaram alterações relevantes. Tal fato indica que as moléculas de BuPTCD permaneceram com a mesma organização no filme após o tratamento térmico, revelando a estabilidade da organização das moléculas de BuPTCD no filme PVD no intervalo de temperatura a que foi submetido.

4.6 Cristalinidade

O estudo da cristalinidade do pó e do filme PVD de 100 nm de BuPTCD foi realizado via difração de raios-X. Utilizou-se para este estudo a lei de Bragg⁵⁹, a qual relaciona o espalhamento dos feixes de raios-X com arranjos regulares atômicos ou moleculares. Tal espalhamento é causado pela interação da radiação eletromagnética com íons ou átomos que estão na trajetória do feixe. Dessa forma, a interação espalha a

onda eletromagnética, e no caso de arranjos regulares dos centros de espalhamento, formam-se padrões de interferência em que os picos intensos são relacionados a interferências construtivas (lei de Bragg é satisfeita). Isto é ilustrado na Figura 24.

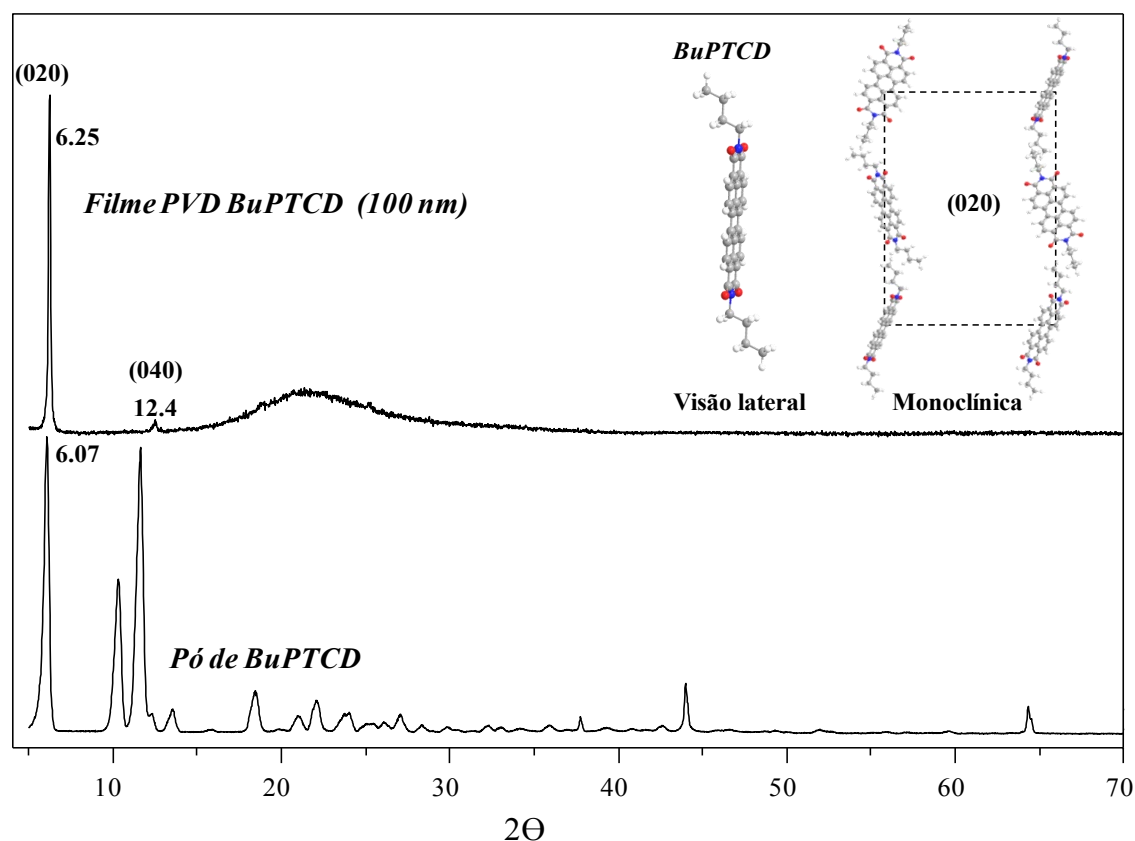


Figura 24: difratogramas de raios-X para o pó de BuPTCD e 100 nm de filme PVD depositado sobre quartzo. A inserção mostra a organização preferencial do BuPTCD em filmes PVD.

Na Figura 24 observam-se mudanças no número de picos do difratograma de raios-X do pó em relação ao filme. Esta mudança se deve ao fato do pó possuir planos cristalográficos distribuídos em diferentes direções e ter um plano predominante na forma de filme fino. Isto indica que na fabricação do filme via PVD houve uma deposição ordenada preferencial dos planos cristalográficos nos substratos, cujo plano referente ao pico $2\theta \approx 6$ é o (020). Além disso, observou-se um segundo pico de

menor intensidade em $2\theta \approx 12^\circ$, o qual possui o dobro do ângulo do primeiro. Tal fato sugere que este é um pico de segunda ordem, ou seja, $2\theta \approx 12^\circ$ está relacionado ao plano (040).

Segundo Yanagi *et al.*⁶⁰, filmes finos de BuPTCDI fabricados via PVD apresentaram um plano cristalográfico preferencial (020) apenas quando foram depositados sobre substrato de KCl aquecido a 150°C , e que, este plano (020), é aproximadamente paralelo a superfície do substrato. Portanto, além do resultado encontrado na literatura estar de acordo com o obtido neste mestrado, o mesmo ainda sugere que o plano preferencial (020) do filme de BuPTCD também é aproximadamente paralelo a superfície do substrato.

Complementarmente realizou-se um estudo quantitativo da porcentagem cristalina presente no filme PVD de 100 nm de BuPTCD. O objetivo foi investigar a % de cristalinidade do filme, pois, como pode ser observado na Figura 24, além dos dois picos de cristalinidade, o difratograma também apresenta uma banda amorfa. A Figura 25 apresenta dois difratogramas de raios-X: do filme de BuPTCD sobre substrato de quartzo (linha preta) e do substrato de quartzo (linha vermelha).

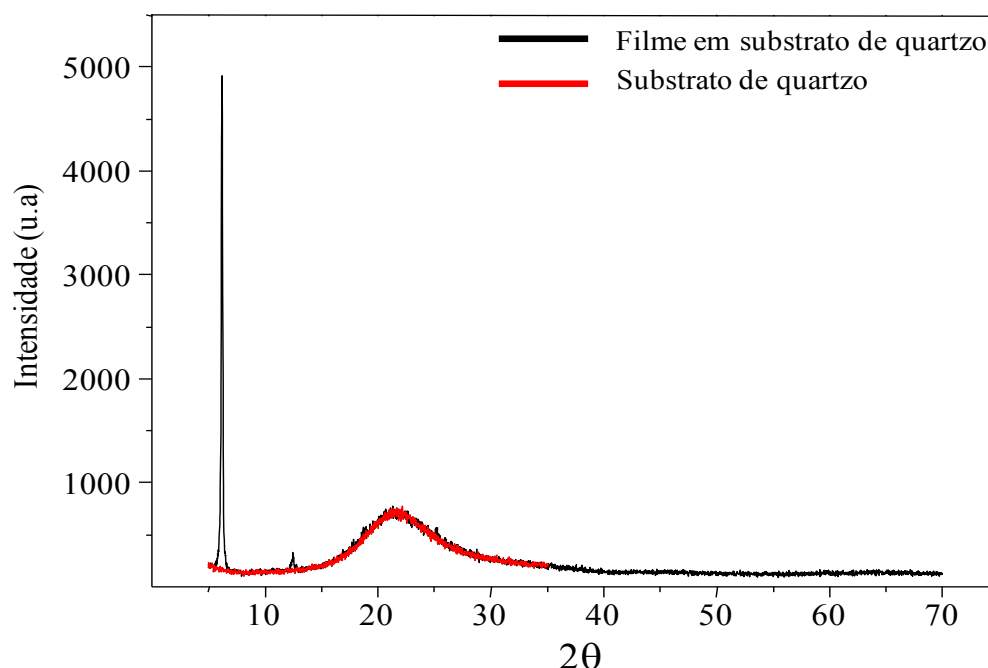


Figura 25: difratograma de raios-X do filme PVD de 100 nm de BuPTCD depositado em substrato de quartzo (linha preta) e do substrato de quartzo (linha vermelha).

Comparando-se os difratogramas dos substratos, com e sem filme, nota-se que as bandas referentes à região amorfa do espectro possuem intensidades idênticas. Isto indica que a mesma está relacionada com o substrato e não com o filme de BuPTCD. Dessa forma, conclui-se que o filme PVD de BuPTCD é praticamente 100 % cristalino.

Por fim, foi feito um estudo do tamanho médio dos cristalitos presentes tanto no pó quanto no filme PVD de 100 nm de BuPTCD depositado sobre quartzo. Este estudo foi feito medindo-se a intensidade máxima na posição central do pico e sua largura a meia altura, denominada *full with at half maximum* (FWHM)⁶¹. Utilizou-se para isso a equação de Scherrer⁶¹: $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$; onde D é o tamanho médio dos cristalitos; k é uma constante adimensional, denominada fator de forma (constante de Scherrer), a qual varia com a configuração geométrica do cristalito e o plano de difração (hkl), neste caso k = 1; λ é o comprimento de onda da radiação (CuK α) com o valor de 0,154 nm ; θ é o

ângulo de difração, aproximadamente $2\theta \approx 6^\circ$, e β é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso que neste caso é 2×10^{-12} . As dimensões dos cristalitos e/ou tamanhos médios encontrados para o pó e para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD foram de 26 e 76 nm, respectivamente.

4.6. Propriedades elétricas

4.6.1 Condutividade

A condutividade elétrica para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodos interdigitados de Au (inserção na Figura 26) foi determinada por curvas de tensão x corrente ($I \times V$) em ambiente na ausência de luz, Figura 26.

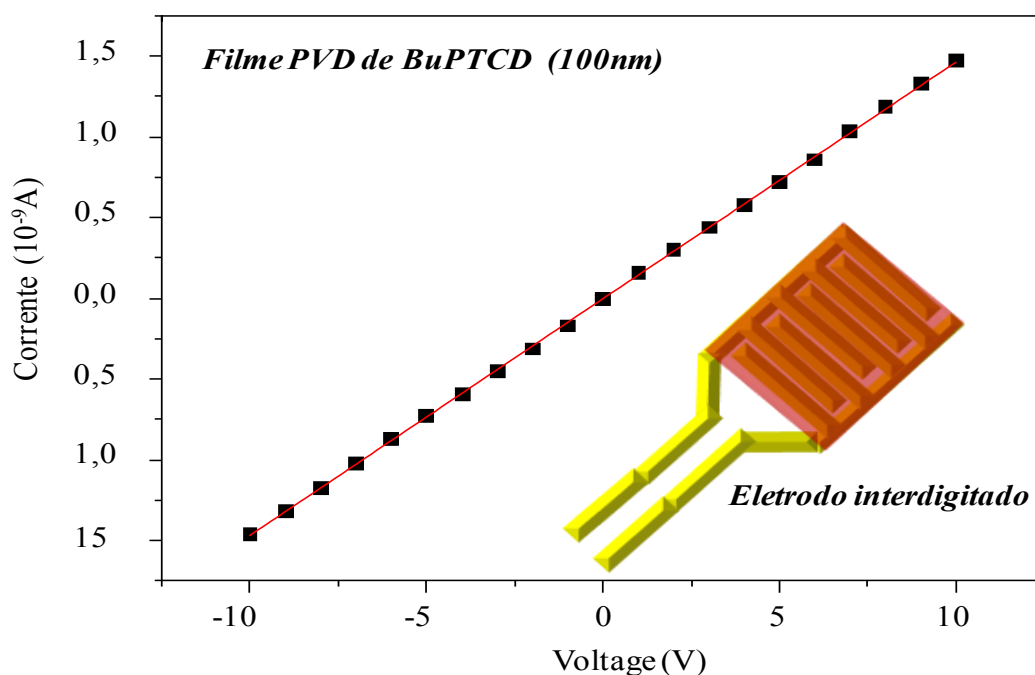


Figura 26: gráfico de $I \times V$ para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au via PVD. A inserção ilustra o eletrodo interdigitado de Au coberto pelo filme PVD de BuPTCD.

Observou-se um aumento na corrente em função da tensão de corrente contínua (DC). Tal aumento segue uma relação linear, o que é característico de comportamento ôhmico⁶², pois a resistência do dispositivo independe da intensidade e da polaridade da tensão aplicada⁶³. A resistência do filme foi extraída a partir do coeficiente angular da reta de $I \times V$. Utilizou-se para isso a equação linear de 1º grau ($y=ax + b$), onde b ($b=0$) é a corrente inicial, a é a inclinação da reta e fisicamente atribuído como inverso da resistência ($a = \frac{1}{R} = 1,46 \times 10^{-10} \text{ S}$). Usando um modelo de Olthuis *et al.*⁶⁴, a condutividade elétrica do filme PVD de BuPTCD foi obtida. Para isto, considerou-se a inclinação da reta (a) e a constante de cela do eletrodo interdigitado de Au, estimada em $5,1 \text{ m}^{-1}$ no nosso caso⁵². Portanto, a condutividade elétrica do filme PVD de BuPTCD é estimado em cerca de $7,45 \times 10^{-10} \text{ S/m}$.

4.6.2 Fotocondutividade

Os mesmos filmes PVD de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodos interdigitados de Au foram usados para medidas de fotocondutividade. Uma melhora na condutividade (o que implica em um aumento na corrente) do BuPTCD é observada sob iluminação de uma lâmpada de halogênio ($\sim 150 \text{ mW/cm}^2$), conforme mostrado pela curva $I \times t$ (aplicando uma tensão de 5 V), Figura 27.

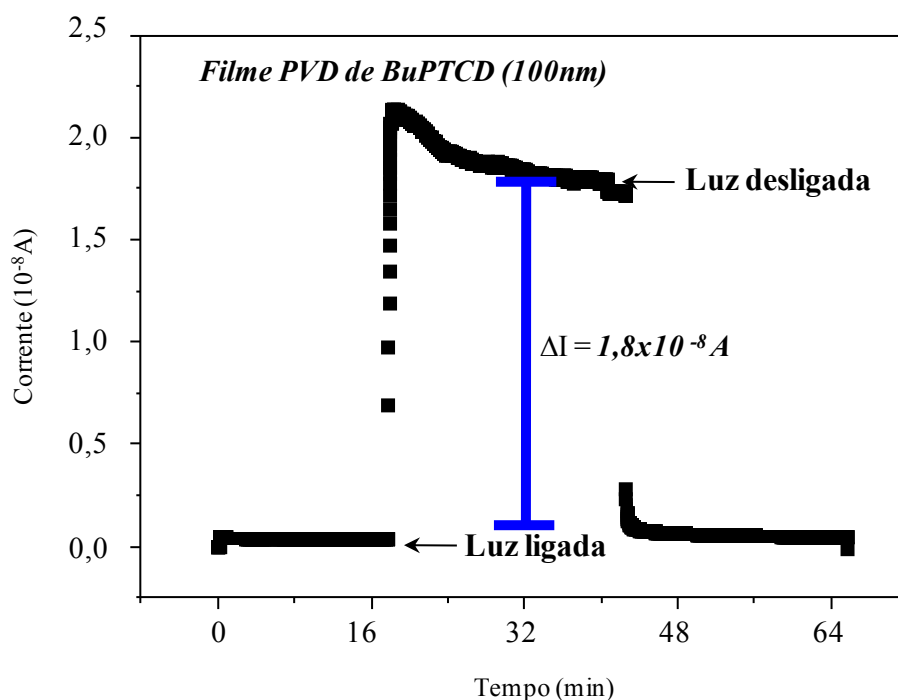


Figura 27: gráfico de $I \times t$ para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au via PVD quando irradiado com uma lâmpada de halogênio de 150 mW/cm^2 .

O efeito de fotocondução é revelado pelo aumento na corrente elétrica do dispositivo na presença de luz, que foi de 2 ordens de magnitude, de $4,3 \times 10^{-10}$ a $1,9 \times 10^{-8} A$. Este resultado é consistente com o que Tkachenko *et al.*⁶⁵ encontrou para filmes PVD de perileno tetracarboxílico diimida (PTCDI). Além disso, sugere que o filme PVD de 100 nm de BuPTCD possui considerável propriedade de fotocondução, pois, apresenta o mesmo aumento de corrente (2 ordens de magnitude) que o melhor semicondutor do tipo N (PTCDI) medido por Tkachenko *et al.*⁶⁵, entre eles tris-8-hidroxiquinolina alumínio (Alq3), 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (BCP), bis (2- (2-hidroxifenil) benzothiazolate) de zinco (ZnBTZ) e Fulereno (C_{60}).

4.7. Aplicação sensorial

O filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au foi exposto ao TFA na fase gasosa. O objetivo foi investigar uma possível interação entre as moléculas do filme de BuPTCD com o TFA, e dessa forma, estudar seu potencial como sensor deste gás. O estudo foi realizado por meio de medidas elétricas DC ($I \times t$) aplicando uma tensão constante de 5 V. Injetou-se TFA com uma seringa de 1500 μL na fase gasosa em períodos regulares de tempo (~ 8 min), Figura 28.

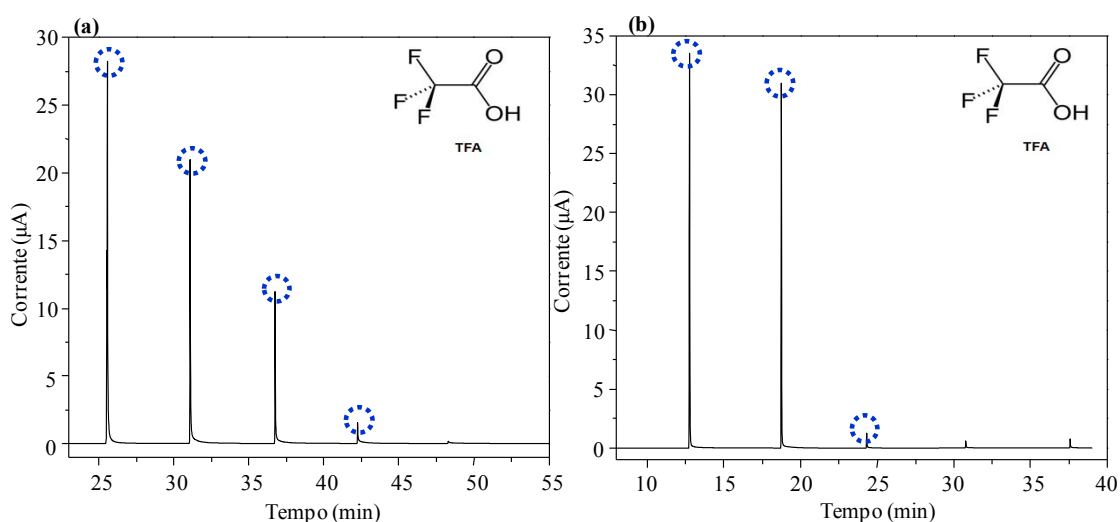


Figura 28: gráfico de $I \times t$ para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au e exposto a injeções de TFA (1500 μL) na fase gasosa em filmes distintos (duas medidas distintas).

A injeção de TFA na fase gasosa produz um aumento praticamente imediato de corrente, e, conseqüentemente, da condutividade elétrica, o qual tende a decrescer com as subseqüentes injeções. Além disso, na Figura 28 observam-se dois filmes de BuPTCD que foram expostos ao TFA sobre as mesmas condições experimentais (duas medidas distintas). Aparentemente os filmes apresentam comportamentos distintos de resposta (corrente). Contudo, ao somar os valores de corrente obtidos a cada injeção de

TFA para os filmes da Figura 28a e 28b, encontraram-se 60×10^{-6} e 66×10^{-6} A, respectivamente.

O aumento de corrente com a exposição de materiais semicondutores orgânicos por meio de unidades de sensor de gás está relacionado a alguns fatores importantes, tais como: i) área de superfície, que pode proporcionar melhor difusão das moléculas de analito ⁶⁶⁻⁶⁷; ii) natureza química dos materiais semicondutores, como o potencial redox, que está associado com a formação de transportadores de carga ⁶⁸; iii) transporte eficiente de cargas através do material ⁶⁸. No nosso caso, especificamente, a protonação do BuPTCD com a exposição ao TFA deve ser considerada. Outro ponto que deve ser ponderado é o espaçamento interplanar entre os núcleos de perileno, que é fundamental para o transporte eficiente das cargas, e, por conseguinte, a distância de empilhamento π - π pode desempenhar um papel importante no exercício de detecção para derivados de perileno⁶⁹.

A rápida subida da corrente com a injeção de TFA e a posterior diminuição dos valores de pico da corrente com as sucessivas injeções de TFA sugerem que a interação TFA/BuPTCD se dê, preferencialmente, na superfície do filme. Uma vez ocorrida a interação entre o TFA e o BuPTCD da superfície do filme, contribuindo deste modo para o aumento de corrente, as áreas superficiais tornam-se inativas, provocando queda no pico de corrente para a injeção seguinte em virtude da diminuição dos sítios de interação TFA/BuPTCD na superfície do filme. Encontrou-se resultado similar na literatura, em que, de acordo com S. Ji *et al.* ⁷⁰, a diminuição da resposta (corrente) pode ser atribuída à saturação da área superficial do filme. A proximidade dos valores totais de corrente obtidos para ambos os filmes reforça que a interação das moléculas de TFA está associada com a superfície, uma vez que a área de ambos os filmes são aproximadamente iguais.

Complementarmente, a técnica EDS foi empregada com o objetivo de investigar a adsorção, ou não, do TFA na superfície do filme de 100 nm de BuPTCD após a exposição, Figura 29. A técnica consiste em acelerar um feixe de elétrons a superfície da amostra com energia suficiente para remover elétrons mais internos dos átomos da amostra⁷¹. Dessa forma, para que os átomos ionizados retornem ao seu estado fundamental, é necessário que outro elétron de uma camada mais externa decaia e preencha a vacância. Neste processo, o átomo emite um fóton com energia da ordem de raios-X, a qual é característica de cada elemento químico⁷².

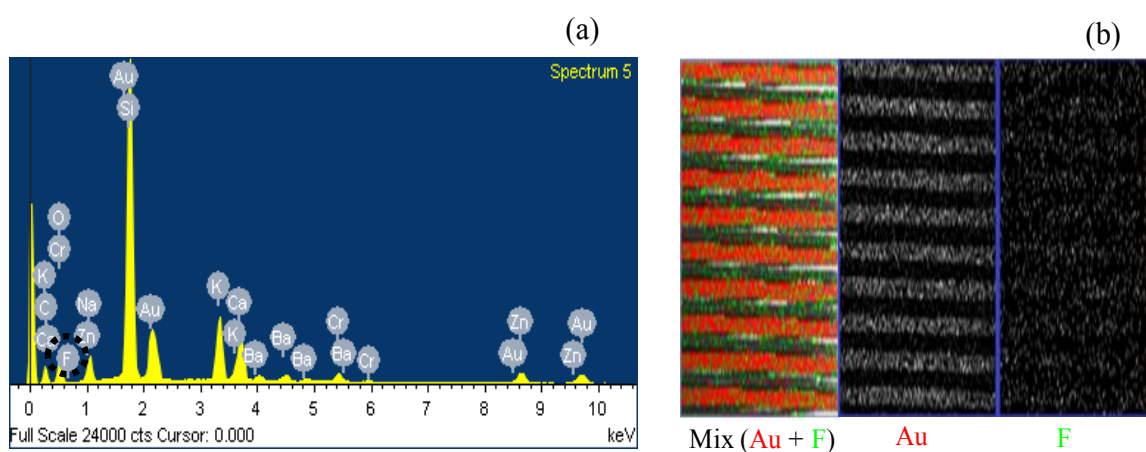


Figura 29: (a) espectro de EDS para o filme de 100 nm de BuPTCD depositado sobre eletrodo interdigitado de Au e exposto ao TFA. (b) Imagem com aumento de 100x da superfície do filme de BuPTCD evidenciando os elementos químicos Au e F (Mix); apenas Au; Apenas F.

De acordo com os resultados de EDS, Figura 29a, pode-se constatar a presença do elemento químico flúor (F) no filme de BuPTCD. Sabe-se que a molécula de BuPTCD não possui tal elemento em sua estrutura molecular. Isto indica que o TFA (que dispõe o flúor em sua estrutura molecular) está presente na superfície do filme. Além disso, pode-se observar o TFA distribuído de maneira homogênea sobre tal superfície como é ilustrado na Figura 29b. Os resultados de EDS são consistentes com a hipótese de que a

interação TFA/BuPTCD se dê, preferencialmente, na superfície dos filmes PVD, e vão de acordo com o que foi discutido sobre a saturação da superfície do filme pelas medidas elétricas DC.

Por fim, foram realizadas medidas de FTIR (transmissão) para o filme PVD de 100 nm de BuPTCD exposto ao TFA. O intuito foi investigar a interação TFA/BuPTCD em nível molecular. A Figura 30 mostra o resultado do espectro de FTIR.

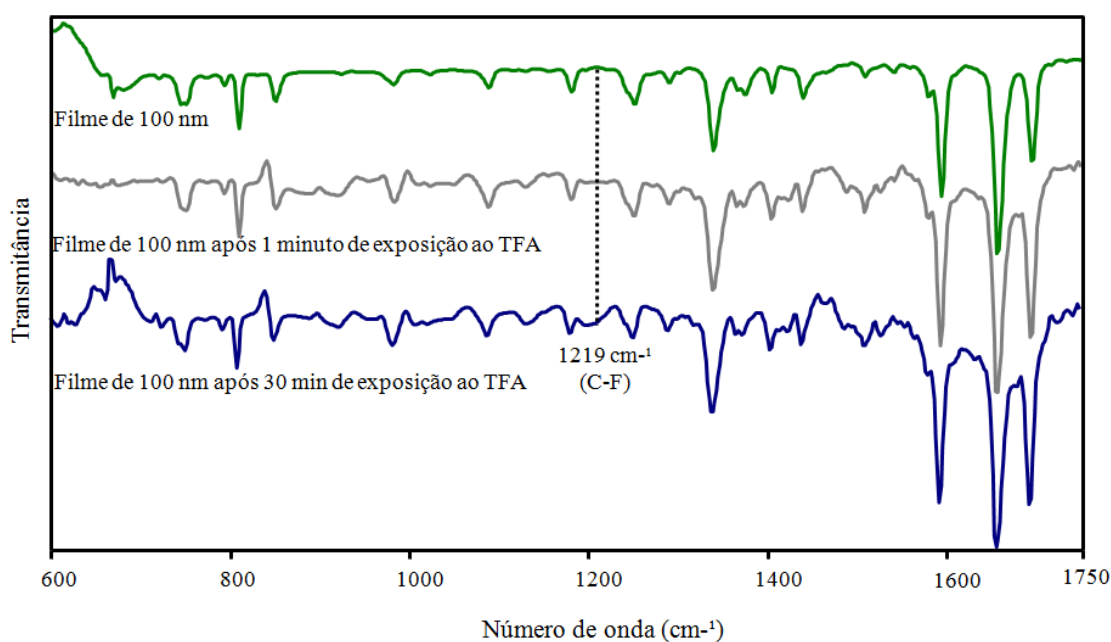


Figura 30: espectros de FTIR para o filme de 100 nm de BuPTCD antes da exposição ao TFA; após 1 minuto de exposição; após 30 minutos de exposição. Os espectros foram realizados no modo transmissão. Intensidade normalizada.

Os espectros de FTIR revelam que não houve mudanças nas bandas de absorção para o filme de 100 nm de BuPTCD antes e depois de 1 minuto exposto ao TFA. Tais mudanças poderiam ser em termos de surgimento/desaparecimento de bandas, alteração em intensidades relativas, deslocamento em cm⁻¹ do centro de bandas e/ou alteração na largura de bandas (bandas relacionadas à interação TFA/BuPTCD). O tempo de 1 minuto foi escolhido pressupondo que o filme seria saturado de maneira que alguma

mudança poderia ser notada. Contudo, foi necessária a exposição do filme em atmosfera de TFA durante 30 minutos para que alguma mudança espectral fosse observada: uma banda em 1219 cm^{-1} apareceu no espectro. Tal banda está relacionada ao modo vibracional C-F⁷³. No entanto, como o TFA apresenta a ligação C-F em sua estrutura molecular, e, não houve mudanças significativas no espectro de FTIR, além do surgimento da banda em 1219 cm^{-1} , pode-se concluir apenas sobre a presença da molécula de TFA adsorvida no filme, e não a maneira como ela interage com o BuPTCD.

Capítulo 5

5. Conclusão

Filmes finos de bis butilimido perileno (BuPTCD) foram produzidos com sucesso pela técnica de evaporação térmica a vácuo. A análise termogravimétrica e a espectroscopia vibracional asseguram que as moléculas não são degradadas durante o processo de deposição. As imagens ópticas e de microscopia de força atômica mostram uma superfície homogênea do filme em escala micro e nanométrica, respectivamente, e com uma rugosidade de cerca de 2,6 % em relação à espessura do filme (100 nm). As medidas de raios-X revelam uma estrutura cristalina bem definida com um plano cristalográfico predominante (para o filme), sugerindo uma orientação preferencial de moléculas de BuPTCD no filme PVD. Esta orientação é confirmada considerando os resultados de FTIR nos modos de transmissão e reflexão analisados via regras de seleção de superfície, sendo que as moléculas de BuPTCD estão preferencialmente orientadas com o plano do cromóforo praticamente perpendicular ao plano do substrato, apoiadas neste pela cadeia alquílica. Esta organização molecular não foi afetada pelo tratamento térmico aplicado no filme (200 °C por 10 min). As medidas elétricas DC mostram que o filme de BuPTCD possuem uma condutividade de $7,45 \times 10^{-10}$ S/m e que, sob a iluminação de uma lâmpada de halogênio, um aumento de 2 ordens de magnitude na corrente elétrica (fotocondutividade) é observado. Complementarmente, as medidas elétricas revelam um aumento significativo de corrente quando o filme de BuPTCD é exposto ao TFA na fase gasosa. Além disso, a corrente diminui com as subsequentes injeções de TFA. As medidas de EDS confirmam a permanência do TFA na superfície do filme após a exposição, porém a interação em nível molecular entre o BuPTCD e o TFA não foi determinada.

Capítulo 6

6. Perspectivas futuras

Esta dissertação de mestrado constituiu na fabricação, caracterização da estrutura supramolecular, e aplicação sensorial de filmes PVD de BuPTCD. A partir destes estudos, surgiram questões que podem ser utilizadas como ponto de partida para trabalhos futuros, tais como: i) investigar se há uma correlação entre o arranjo supramolecular (orientação, cristalinidade, crescimento, morfologia) dos filmes PVD e a estrutura molecular dos derivados de perileno ii) pesquisar a possibilidade de se induzir arranjos supramoleculares distintos em filmes PVD variando-se a taxa de evaporação do BuPTCD iii) compreender em nível molecular a interação entre o TFA e o filme de BuPTCD.

7. Referências

1. Heimel, G.; Salzmann, I.; Duhm, S.; Koch, N., Design of organic semiconductors from molecular electrostatics. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (3), 359-377.
2. Sekitani, T.; Someya, T., Stretchable, Large-area organic electronics. *Advanced Materials* **2010**, 22, (20), 2228-2246.
3. Bao, Z. N.; Feng, Y.; Dodabalapur, A.; Raju, V. R.; Lovinger, A. J., High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques. *Chemistry of Materials* **1997**, 9, (6), 1299-&.
4. Klauk, H., Organic thin-film transistors. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, (7), 2643-2666.
5. Salzmann, I.; Nabok, D.; Oehzelt, M.; Duhm, S.; Moser, A.; Heimel, G.; Puschnig, P.; Ambrosch-Draxl, C.; Rabe, J. P.; Koch, N., Structure solution of the 6,13-pentacenequinone surface-induced polymorph by combining X-ray diffraction reciprocal-space mapping and theoretical structure modeling. *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, (2), 600-606.
6. Rebarz, M.; Wojdyla, M.; Bala, W.; Lukasiak, Z., Study of excited states in thin films of perylene derivatives by photoluminescence and absorption spectroscopy. *Optical Materials* **2008**, 30, (5), 774-776.
7. El-Nahass, M. M.; Hassanien, A. M.; Khusayfan, N. M., Optical characterizations of thermally evaporated perylene-66 (dye content 40%) thin films. *Solid State Communications* **2013**, 154, 51-55.
8. Chang, Y.-F.; Chiu, Y.-C.; Chang, H.-W.; Wang, Y.-S.; Shih, Y.-L.; Wu, C.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, Y.-S.; Meng, H.-F.; Chi, Y.; Huang, H.-L.; Tseng, M.-R.; Lin, H.-W.; Zan, H.-W.; Horng, S.-F.; Juang, J.-Y., Interface and thickness tuning for blade coated small-molecule organic light-emitting diodes with high power efficiency. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114, (12), 123101.
9. Yadav, S.; Srivastava, P. K.; Ghosh, S., Small pi-conjugated organic molecules based transistor and inverter with Cu electrodes. *Organic Electronics* **2013**, 14, (12), 3415-3422.
10. Williams, G.; Aziz, H., The effect of charge extraction layers on the photo-stability of vacuum-deposited versus solution-coated organic solar cells. *Organic Electronics* **2014**, 15, (1), 47-56.
11. Castro-Carranza, A.; Nolasco, J. C.; Estrada, M.; Gwoziecki, R.; Benwadih, M.; Xu, Y.; Cerdeira, A.; Marsal, L. F.; Ghibaud, G.; Iniguez, B.; Pallares, J., Effect of density of states on mobility in small-molecule n-type organic thin-film transistors based on a perylene diimide. *Ieee Electron Device Letters* **2012**, 33, (8), 1201-1203.
12. Kozma, E.; Catellani, M., Perylene diimides based materials for organic solar cells. *Dyes and Pigments* **2013**, 98, (1), 160-179.
13. Li, H.; Li, J.; Xu, Q.; Yang, Z.; Hu, X., A derivative photoelectrochemical sensing platform for 4-nitrophenolate contained organophosphates pesticide based on carboxylated perylene sensitized nano-TiO₂. *Analytica Chimica Acta* **2013**, 766, 47-52.
14. Chu, X.; Guan, M.; Zhang, Y.; Li, Y.; Liu, X.; Zhu, Z.; Wang, B.; Zeng, Y., Influences of organic-inorganic interfacial properties on the performance of a hybrid near-infrared optical upconverter. *Rsc Advances* **2013**, 3, (45), 23503-23507.
15. Keil, C.; Graaf, H.; Baumgaertel, T.; Trenkmann, I.; Schlettwein, D., Intralayer vs. interlayer electronic coupling in perylene imide thin films. *Organic Electronics* **2013**, 14, (11), 2833-2839.

16. Niu, X.; Yang, W.; Guo, H.; Ren, J.; Gao, J., Highly sensitive and selective dopamine biosensor based on 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid functionalized graphene sheets/multi-wall carbon nanotubes/ionic liquid composite film modified electrode. *Biosensors & Bioelectronics* **2013**, 41, 225-231.
17. Zhong, L.; Xing, F.; Bai, Y.; Zhao, Y.; Zhu, S., Aspartic acid functionalized water-soluble perylene diimide as "Off-On" fluorescent sensor for selective detection Cu²⁺ and ATP. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, 115, 370-375.
18. Ramesh, M.; Lin, H.-C.; Chu, C.-W., Organic thin film transistors as selective sensing platforms for Hg²⁺ ions and the amino acid cysteine. *Biosensors & Bioelectronics* **2013**, 42, 76-79.
19. Nakahara, H.; Hirano, C.; Fujita, I.; Shibata, O., Interfacial properties in Langmuir monolayers and LB films of dppe with partially fluorinated alcohol (F8H7OH). *Journal of Oleo Science* **2013**, 62, (12), 1017-1027.
20. Song, J.; Tian, Q.; Gao, J.; Wu, H.; Chen, Y.; Li, X., Controlled preparation of CdS nanoparticle arrays in amphiphilic perylene tetracarboxylic diimides: organization, electron-transfer and semiconducting properties. *Crystengcomm* **2014**, 16, (7), 1277-1286.
21. Lee, S. H.; Jamison, A. C.; Hoffman, D. M.; Jacobson, A. J.; Lee, T. R., Preparation and characterization of polymeric thin films containing gold nanoshells via electrostatic layer-by-layer self-assembly. *Thin Solid Films* **2014**, 558, 200-207.
22. Bauman, D.; Hertmanowski, R.; Stefanska, K.; Stolarski, R., The synthesis of novel perylene-like dyes and their aggregation properties in Langmuir and Langmuir-Blodgett films. *Dyes and Pigments* **2011**, 91, (3), 474-480.
23. Chen, Q.; Worfolk, B. J.; Hauger, T. C.; Al-Atar, U.; Harris, K. D.; Buriak, J. M., Finely tailored performance of inverted organic photovoltaics through Layer-by-Layer interfacial engineering. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2011**, 3, (10), 3962-3970.
24. Tippo, T.; Thanachayanont, C.; Muthitamongkol, P.; Junin, C.; Hietschold, M.; Thanachayanont, A., The effects of solvents on the properties of ultra-thin poly (methyl methacrylate) films prepared by spin coating. *Thin Solid Films* **2013**, 546, 180-184.
25. Mao, L.-K.; Gan, J.-Y.; Hwang, J.-C.; Chang, T.-H.; Chueh, Y.-L., The role of water in the device performance of n-type PTCDI-C-8 organic field-effect transistors with solution-based gelatin dielectric. *Organic Electronics* **2014**, 15, (4), 920-925.
26. Luo, L.; Bozyigit, D.; Wood, V.; Niederberger, M., High-quality transparent electrodes spin-cast from preformed antimony-doped tin oxide nanocrystals for thin film optoelectronics. *Chemistry of Materials* **2013**, 25, (24), 4901-4907.
27. Ito, F.; Kogasaka, Y.; Yamamoto, K., Fluorescence spectral changes of perylene in polymer matrices during the solvent evaporation process. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, 117, (13), 3675-3681.
28. Sanchez-Vergara, M. E.; Rivera, M.; Alonso-Huitron, J. C.; Rodriguez, A.; Alvarez-Bada, J. R., Electrical and optical properties of copper-complexes thin films grown by the vacuum thermal evaporation technique. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, 138, (1), 392-398.
29. Vasseur, K.; Rolin, C.; Vandezande, S.; Temst, K.; Froyen, L.; Heremans, P., A growth and morphology study of organic vapor phase deposited perylene diimide thin films for transistor applications. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (6), 2730-2737.

30. Ali, M.; Syed, W. A. A.; Zubair, M.; Shah, N. A.; Mehmood, A., Physical properties of Sb-doped CdSe thin films by thermal evaporation method. *Applied Surface Science* **2013**, 284, 482-488.
31. Faraday, M., Experimental relations of gold (and other metals) to light. In *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, **1857**.
32. Xing, X.; Zhong, L.; Zhang, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Chen, E.; Xiao, L.; Gong, Q., Essential differences of organic films at the molecular level via vacuum deposition and solution processes for organic light-emitting diodes. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, (48), 25405-25408.
33. Hofmockel, R.; Zschieschang, U.; Kraft, U.; Roedel, R.; Hansen, N. H.; Stolte, M.; Wuerthner, F.; Takimiya, K.; Kern, K.; Pflaum, J.; Klauk, H., High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing. *Organic Electronics* **2013**, 14, (12), 3213-3221.
34. Gleiser, M., *O fim da Terra e do Céu*. 1 ed.; editora Companhia das Letras; São Paulo, **2001**.
35. Bryson, B., *Breve história de quase tudo*. 11 ed.; editora Schwarcz; São Paulo, **2003**.
36. Tang, X.; Wilson, S. R.; Solomon, K. R.; Shao, M.; Madronich, S., Changes in air quality and tropospheric composition due to depletion of stratospheric ozone and interactions with climate. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2011**, 10, (2), 280-291.
37. Hu, X.; Wu, J.; Zhai, Z.-H.; Zhang, B.-Y.; Zhang, J.-B., Determination of Gaseous and Particulate Trifluoroacetic Acid in Atmosphere Environmental Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2013**, 41, (8), 1140-1146.
38. Aléssio, P. Poliuretana contendo corante azóico e espaçador tipo biscarbonato como material para fabricação de filmes nanoestruturados. Mestrado, Universidade Estadual Paulista Presidente Prudente **2008**.
39. Volpati, D. Fabricação e caracterização de filmes finos de perileno: arquitetura molecular e aplicações sensoriais. Mestrado, Universidade Estadual Paulista Presidente Prudente/SP **2008**.
40. Aroca, R.; Johnson, E.; Maiti, A. K., Molecular-orientation and stacking of perylenetetracarboxylic diimide derivatives in langmuir-blodgett monolayers .1. *Applied Spectroscopy* **1995**, 49, (4), 466-471.
41. Pavia, D. L., *Introdução à espectroscopia*. 4 ed.; editora Cengage Learning; Vol. 4; São Paulo, **2010**.
42. Volpati, D.; Job, A. E.; Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L., Molecular and morphological characterization of bis benzimidazo perylene films and surface-enhanced phenomena. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (13), 3894-3902.
43. S. Skoog, *Princípios de análise instrumental*. 6 ed.; editora Bookman; Vol. 6; Porto Alegre, **2009**.
44. Mercadante, R.; Trsic, M.; Duff, J.; Aroca, R., Molecular orbital calculations of perylenetetracarboxylic monoimide and bisimide. Alkyl derivatives and heteroatom analogs. *Theochem-Journal of Molecular Structure* **1997**, 394, (2-3), 215-226.
45. Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L., Surface-enhanced Raman scattering: Imaging and mapping of Langmuir-Blodgett monolayers physically adsorbed onto silver island films. *Langmuir* **2000**, 16, (12), 5425-5429.
46. Ramamurthy, V., *Photochemistry in organized and constrained media*. editora VCH; New York, **1991**.

47. Constantino, C. J. L.; Lemma, T.; Antunes, P. A.; Aroca, R., Single molecular detection of a perylene dye dispersed in a Langmuir-Blodgett fatty acid monolayer using surface-enhanced resonance Raman scattering. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2002**, 58, (3), 403-409.
48. Pope M., S. C. E., *Electronic Process in Organic Crystals*. 1ed.; editora Oxford University; Oxford, **1982**.
49. Antunes, P. A.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R.; Duff, J., Reflection absorption infrared spectra of thin solid films. Molecular orientation and film structure. *Applied Spectroscopy* **2001**, 55, (10), 1341-1346.
50. Aoki, P. H. B.; Volpati, D.; Riul, A., Jr.; Caetano, W.; Constantino, C. J. L., Layer-by-Layer technique as a new approach to produce nanostructured films containing phospholipids as transducers in sensing applications. *Langmuir* **2009**, 25, (4), 2331-2338.
51. Ferguson, A. J.; Jones, T. S., Photophysics of PTCDA and Me-PTCDI thin films: effects of growth temperature. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (13), 6891-6898.
52. Volpati, D.; Machado, A. D.; Olivati, C. A.; Alves, N.; Curvelo, A. A. S.; Pasquini, D.; Constantino, C. J. L., Physical vapor deposited thin films of lignins extracted from sugar cane bagasse: morphology, electrical properties, and sensing applications. *Biomacromolecules* **2011**, 12, (9), 3223-3231.
53. Alessio, P.; de Oliveira, R. F.; Aoki, P. H. B.; Pereira, J. D. A. S.; Braunger, M. L.; Furini, L. N.; Vieira, M.; Teixeira, S. R.; Job, A. E.; Saenz, C. A. T.; Alves, N.; Olivati, C. A.; Constantino, C. J. L., Molecular architecture and electrical properties in evaporated films of cobalt phthalocyanine. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, 12, (9), 7010-7020.
54. Bradshaw, A. M.; Schweizer, E.; Clark, R. J. H.; Hester, R. E., *Spectroscopy of surface*. editora John Wiley & Sons; Toronto, **1988**.
55. Wolf, M. B. A. E., *Principles of optics*. editora Pergamon Press; Oxford, **1987**.
56. Debe, M. K., Optical probes of organic thin-films - photons-in and photons-out. *Progress in Surface Science* **1987**, 24, (1-4), 1-282.
57. Rodriguez-Llorente, S.; Aroca, R.; Duff, J., Spectroscopic characterization of thin solid films of a bis(chlorobenzylimidoperyleneimido)octane derivative. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, 8, (3), 629-632.
58. Kam, A.; Aroca, R.; Duff, J.; Tripp, C. P., Evolution of the molecular organization in bis(n-propylimido)perylene films under thermal annealing. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, (1), 172-176.
59. William D. Callister, J., *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. editora LCT; 8ed.; Rio de Janeiro, **2011**.
60. Yanagi, H.; Toda, Y.; Noguchi, T., Photoelectrochemical behaviors of orientation-controlled thin-films of n,n'-substituted perylene-3,4/9,10-bis(dicarboximide). *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **1995**, 34, (7B), 3808-3813.
61. Langford, J. I.; Wilson, A. J. C., Scherrer after 60 years - survey and some new results in determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, 11, (APR), 102-113.
62. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. editora John Wiley & Sons; New Jersey, **2007**.
63. Halliday, D., *Fundamentos de física 3*. 6 ed.; 2003; Vol. 3.

64. Olthuis, W.; Streekstra, W.; Bergveld, P., Theoretical and experimental-determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical* **1995**, 24, (1-3), 252-256.
65. Tkachenko, N. V.; Chukharev, V.; Kaplas, P.; Tolkki, A.; Efimov, A.; Haring, K.; Viheriäla, J.; Niemi, T.; Lemmetyinen, H., Photoconductivity of thin organic films. *Applied Surface Science* **2010**, 256, (12), 3900-3905.
66. Huang, Y.; Fu, L.; Zou, W.; Zhang, F.; Wei, Z., Ammonia Sensory Properties Based on Single-Crystalline Micro/Nanostructures of Perylenediimide Derivatives: Core-Substituted Effect. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (21), 10399-10404.
67. Jiang, B.-P.; Guo, D.-S.; Liu, Y., Reversible and selective sensing of aniline vapor by perylene-bridged bis(cyclodextrins) assembly. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76, (15), 6101-6107.
68. Huang, Y.; Fu, L.; Zou, W.; Zhang, F., Probing the effect of substituted groups on sensory properties based on single-crystalline micro/nanostructures of perylenediimide dyes. *New Journal of Chemistry* **2012**, 36, (4), 1080-1084.
69. Huang, Y.; Zhang, W.; Wang, J.; Wei, Z., Probing the sensory property of perylenediimide derivatives in hydrazine gas: core-substituted aromatic group effect. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, (12), 9307-9313.
70. Ji, S.; Wang, H.; Wang, T.; Yan, D., A high-performance room-temperature NO₂ sensor based on an ultrathin heterojunction film. *Advanced Materials* **2013**, 25, (12), 1755-1760.
71. Brundle, C. R.; Evans, C. A.; Wilson, S., *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Butterworth-Heinemann: **1992**.
72. Smit, C.; van Swaaij, R.; Donker, H.; Petit, A.; Kessels, W. M. M.; van de Sanden, M. C. M., Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. *Journal of Applied Physics* **2003**, 94, (5), 3582-3588.
73. Redington, R.; Lin, K. C., Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular Spectroscopy* **1971**, A 27, (12), 2445-&.