



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

OS EFEITOS DA TEMPERATURA EM FILMES EVAPORADOS (PVD) DE FTALOCIANINA DE NIQUEL (NiPc)

Mariana Souza Teixeira¹; Antonio Aparecido Zanfolim²

¹Acadêmica de engenharia ambiental Bolsista do PIBIC.² Professor Doutor em Materiais.

RESUMO

A ciência e tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção nos últimos anos, pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados possam causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Espera-se que o avanço da nanociência e da nanotecnologia estimule não apenas a exploração de novos fenômenos e novas teorias, mas também conduza a uma revolução industrial, se tornando a nova força motora do crescimento econômico neste século. Por isso o interesse no uso de materiais como as ftalocianinas metálicas MPC's em diversos dispositivos eletrônicos tem aumentado devido sua alta estabilidade química e térmica e propriedades eletrônicas, ópticas e magnética que apresentam distintas dos seus similares convencionais devido ao seu reduzido tamanho (inferior a 100 nm.). Por isso, a aplicação de filmes finos de ftalocianinas metálicas em dispositivos, como alternativa ou complemento aos inorgânicos é bastante promissor. Neste trabalho utilizou-se das técnicas de espectroscopia UV-vis, FTIR e Raman para a caracterização de filmes finos de ftalocianina de Niquel em diversas espessuras e em várias temperaturas, evaporados a vácuo, sobre substratos de vidro metalizado com prata (espelho), quartzo e ZnSe, afim de verificar os efeitos que a temperatura causa na estrutura molecular dos filmes. Os resultados mostraram absorção linear e certo ordenamento, com as moléculas preferencial, na forma α , inclinadas formando um ângulo entre 70 e 90° em relação à superfície do substrato e arrançadas em agregados, dímeros e monômeros. O Tratamento térmico até 250°C, em filmes PVD de 40 nm e 400 nm de espessura, não indicou mudanças significativas nos ângulos de inclinação das moléculas em relação à superfície do substrato. Desta forma a NiPc mostrou-se termicamente estáveis podendo ser mais eficientes quando

utilizadas como semicondutores em circuitos eletrônicos.

Palavras-Chave: Semicondutores, Nanotecnologia, Materiais.

INTRODUÇÃO

A ciência e tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção nos últimos anos, pela expectativa dos impactos positivos que os materiais nanoestruturados possam causar na qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Espera-se que o avanço da nanociência e da nanotecnologia estimule não apenas a exploração de novos fenômenos e novas teorias, mas também conduza a uma revolução industrial, se tornando a nova força motora do crescimento econômico neste século (ROCO, 2001, p. 353-360). Por isso a busca por novos materiais que possam melhorar o desempenho e reduzir o custo de fabricação de dispositivos eletrônicos tem sido crescente nos últimos anos. Estes materiais apresentam propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e magnéticas distintas dos seus similares convencionais devido ao seu reduzido tamanho (inferior a 100 nm) (CHOW; NOSKOVA, 1999, p. 463). Neste sentido, os materiais orgânicos, como substitutos ou complemento aos produtos inorgânicos, tem fornecido resultados satisfatórios. Dentre a classe de compostos orgânicos existentes, as ftalocianinas metálicas (MPc's) são bem conhecidas pela alta estabilidade térmica e química, pelas propriedades semicondutoras que podem ser alteradas pela adsorção e dessorção de gases, por exibir estabilidade térmica e química, habilidade em formar filmes finos bem ordenados com dimensões nanométricas, pela larga faixa de absorção dentro da região visível (ZANFOLIM; VOLPATI; OLIVATI; JOB; CONSTATINO, 2010, v. 114, p. 12290–12299) e, por isso, tem sido amplamente aplicadas em dispositivos eletrônicos, tais como sensores (JAKUBIK, 2009, v. 517, p. 6188–6191), células solares (PFUETZNER; MEISS; PETRICH; RIEDE; LEO, 2009, v. 94, p. 253303), óptica não linear (MEDINA; CLAESSENS, 2009, v. 13, p. 446–454), diodos, transistores KATO; MORIYAMA; TAKAHASHI; PAC, 2009, v. 19, p. 8403–8410, 200) e fotodetectores (RAPP; DIALLO; ALLONCLE; VIDELOT-ACKERMANN; FAGES; DELAPORTE, 2009, v. 95, p. 171109). Suas propriedades dependem do tipo de metal inserido no macrociclo da molécula, já que este altera o comprimento das ligações entre o átomo metálico e os átomos de nitrogênio podendo se ajustar melhor ou não á cavidade do anel, alterando seu poder de oxidação e mudando assim suas propriedades físicas e químicas (ZANFOLIM, 2009). As MPc's tem capacidade em formar filmes finos bem ordenados com propriedades elétrico-ópticas que são profundamente dependentes das condições experimentais como taxa de evaporação, densidade, substrato e temperatura (GAFFO; CORDEIRO; FREITAS;

MOREIRA; GIROTTO; ZUCOLOTTI, 2010, p. 1366-1370, 2010). Além de que o arranjo estrutural das moléculas nos filmes tem um importante papel nas propriedades elétricas e ópticas (CLAESSENS; TORRES, 2008, p.75-97) . Sendo assim, a aplicação de filmes finos de ftalocianinas metálicas, como alternativa ou complemento aos inorgânicos é bastante promissor.

Este trabalho visa à preparação por evaporação térmica a vácuo (*PVD - physical vapor deposition*) de filmes finos de ftalocianinas de níquel (NiPc) e a caracterização destes filmes em várias temperaturas, com o objetivo de verificar os efeitos que a temperatura causa na estrutura (arquitetura) molecular dos filmes visando gerar subsídios para possíveis aplicações, especialmente dispositivos eletrônicos e sensores de gás. Entende-se por arquitetura molecular do filme sua espessura controlada em escala nanométrica, morfologia em escalas micro e nanométrica, organização molecular e arranjo cristalino. Em relação às propriedades ópticas, busca-se conhecer o intervalo de energia de absorção e emissão de luz no ultravioleta e visível (ZANFOLIM, 2009).

As ftalocianinas são compostos macrociclos altamente conjugados, constituídos de quatro unidades isoindóis ligadas por nitrogênios em posição aza. Elas têm como características gerais uma estrutura molecular plana, centrossimétrica, fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$ e exibem várias formas polimórficas (LEZNOFF; LEVER, 1989) A descoberta das ftalocianinas se deu acidentalmente em 1907 por Braun e Tcherniac, sendo um subproduto da síntese da 0-cianobenzamida (BRAUN; TCHERNIAC, 1907 p. 2709-2718, 1907). A palavra ftalocianina (do grego ftalo = óleo de rocha, cianina = azul) foi utilizada pela primeira vez por Linstead e colaboradores em 1933 para descrever essa nova classe de compostos orgânicos. Na década de 30, Linstead e Robertson determinaram as estruturas das ftalocianinas de base livre esquematizada na Figura 1 (Linstead; ROBERTSON, 1936, p. 1736-1738).

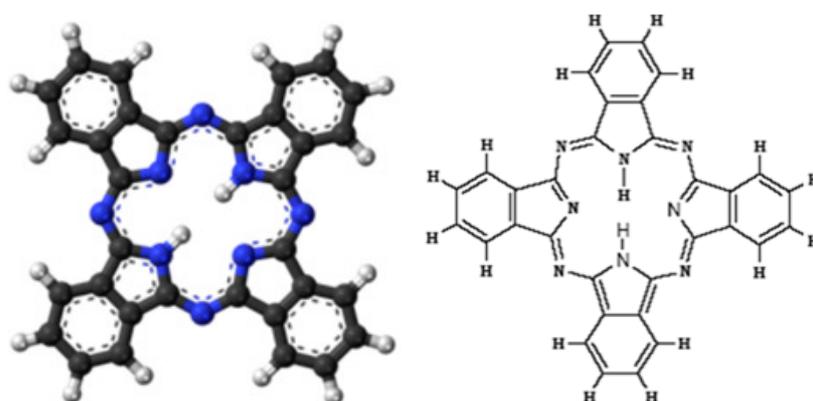


Figura 1 – Estrutura molecular da ftalocianina de base livre.

A substituição dos átomos de hidrogênio, do macro ciclo da ftalocianina, por um átomo metálico leva a formação das MPC's, como ilustra a Figura 2, as quais são de difícil solubilidade em solventes orgânicos convencionais. Porém, esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao macro ciclo (WIBER; BUSCH, 1965, p. 469-471). As MPC's absorvem luz na região do visível e tem a estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante Pc conferida pelos 18 elétrons. Elas possuem alta estabilidade química e térmica e exibem propriedades semicondutoras, fotocondutoras, atividades fotoquímicas, fotossintéticas, eletrocromicas, luminescência (NYOKONG; ISAGO, 2004, p. 1083-1090), ótica não-linear e armazenamento ótico (KATO; MORIYAMA; TAKAHASHI; PAC, 2009, p. 8403–8410), quando fracamente dopadas são semicondutores do tipo P, com um gap de energia de aproximadamente 1,8 eV (VALLI, 2005, p. 13-44). Particularmente relevante para aplicações é sua possibilidade de formar filmes, sejam eles Langmuir-Blodgett (LB) (CHEN et al., 2006, p. 1236-1240), automontados (ZUCOLOTTO et al., 2003, p. 3733-3737), evaporados à vácuo (GAFFO et al., 2002, p. 833-837) ou *casting* (TREACHER et al., 1996, p. 73-75, January, 1996).

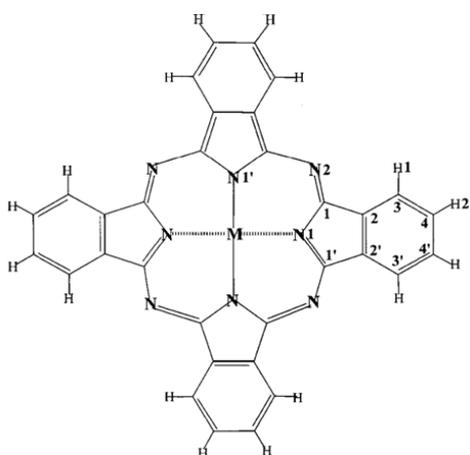


Figura 2 – Estrutura molecular das MPC's.

As ftalocianinas são de grande interesse na ciência e indústria devido a suas propriedades físicas e químicas. Algumas exibem fotossensibilidade no infravermelho próximo e podem ser usadas em conjunções com o diodo a laser em impressoras de alta velocidade (LOUTFY et al., 1988, p. 1047-1053). Na área de eletrocatalise as MPC's possuem uma larga aplicação na modificação de superfícies de eletrodos, principalmente grafite e carbono, por apresentarem singular atividade eletrocatalítica frente a diferentes reações importantes, em particular a redução de oxigênio (COUTANCEAU et al., 1995, p. 173-182) e peróxido de hidrogênio

(FERNÁNDEZ; REVIEJO; PINGARRON, 1995, p. 319-324). Também são largamente utilizadas como corantes em plásticos e tecidos (ZHU; PETTY; HARRIS, 1990, p. 265-269) e na determinação eletrocatalítica de compostos importantes como herbicidas, cisteína (PEREZ et al., 1998, p. 1665-1673), carboidratos (SANTOS; BALDWIN, 1987, p. 1766-1770), aminas alifáticas (COOKEAS; EFSTATHIOU, 2000, p. 1147-1150) e fenóis. Tem crescido as pesquisas voltadas para a aplicação das ftalocianinas em dispositivos para óptica não linear, fotocopiadoras, materiais para armazenamento óptico, células solares, *displays* eletrocromicos, células de combustível, materiais antimicóticos, semicondutores, fotocondutores, catalisadores e sensores de gás (ZHU; PETTY; HARRIS, 1990, p. 265-269). Um sensor de ftalocianina consiste de um eletrodo planar interdigitado coberto com uma fina camada de ftalocianina. Se uma substância for absorvida pelo filme e esta absorção afeta as suas propriedades ópticas, então a presença da substância poderá ser detectada pela mudança na absorção UV-vis, absorção FTIR, fluorescência e espalhamento Raman. Se um gás em particular é adsorvido pelo filme e esta adsorção afeta sua condutividade, então a presença do gás pode ser detectada pela alteração da condutividade (ZHU; PETTY; HARRIS, 1990, p. 265-269).

METODOLOGIA

O estudo consistiu basicamente de amostras de filmes finos de NiPc evaporados por evaporação a vácuo (PVD- physical vapor deposition).

Os métodos que foram empregados consistem de:

- **Evaporação a vácuo** - Os filmes finos de ftalocianinas foram obtidos utilizando-se a técnica de evaporação térmica a vácuo, em uma evaporadora Boc Edwards Auto 306. A fabricação consistiu em colocar o pó da ftalocianina em um cadinho metálico de tântalo, com ponto de fusão de 3017°C, por onde circulou uma corrente elétrica. O substrato foi posicionado a 15 cm acima do cadinho contendo a ftalocianina, assim como o sensor do medidor de espessura (balança de cristal de quartzo). O processo de evaporação foi feito em vácuo (10^{-7} Torr) no interior da campânula de vidro da evaporadora, onde todo o processo é desenvolvido. A corrente elétrica foi ajustada em 2,2 A (10V) para aquecer o cadinho a uma temperatura de aproximadamente 410°C, a fim de que o material seja evaporado a uma taxa controlada. Nossa experiência na fabricação de filmes evaporados, principalmente de materiais orgânicos, mostra que o ajuste da corrente e o tempo entre cada ajuste são fundamentais para o controle da taxa de deposição, impedindo que explosões súbitas ocorram, culminando com a perda do controle da espessura e da morfologia.

- **Absorção no UV-vis** - A espectroscopia UV-vis foi realizada em um espectrofotômetro Varian Cary 50. Ela permite o estudo das transições eletrônicas dos materiais através da absorção da radiação incidente. Com ela é possível monitorar nos filmes: o crescimento e as mudanças na absorbância causadas pela temperatura.

- **Absorção no infravermelho (FTIR)** - A espectroscopia FTIR foi realizada em um espectrômetro Nicolet Nexus 670 e em um espectrômetro Bruker modelo Vector 22. Com o FTIR e utilizando-se as regras de seleção de superfície podem-se obter informações sobre a organização das moléculas em um filme devido à possível anisotropia induzida neste durante sua fabricação ou interação com substâncias de interesse. Também é possível obter através do FTIR a cristalinidade tanto do material em forma de pó e em forma de filme. Ainda é possível observar os efeitos causados pela temperatura, através de mudanças na intensidade e posições de picos e pela adsorção de vapores de gases pela mudança na intensidade de picos.

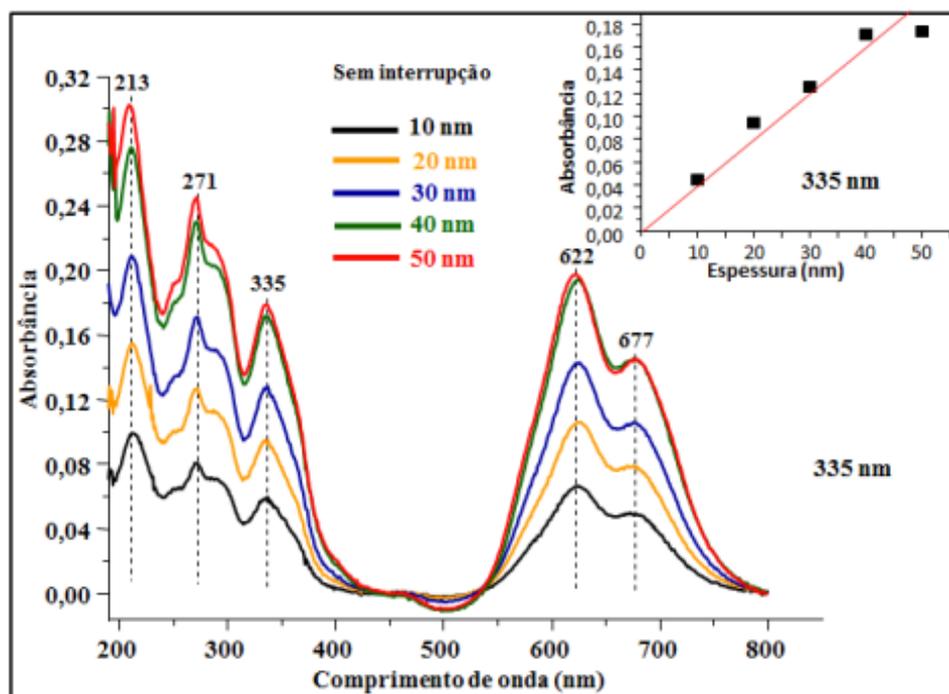
- **Espalhamento Raman** - Os espectros Raman foram obtidos a partir de um Raman montado na UEMS e um espectrógrafo micro-Raman Renishaw In-Via. No espalhamento Raman a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente (espalhamento inelástico da luz), de forma que a diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada está na região do espectro infravermelho. Este processo envolve uma variação na polarizabilidade induzida na molécula pela radiação incidente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Crescimento dos filmes.

É possível notar que a espessura e a organização molecular exercem grande influência nas propriedades dos filmes PVD, e o crescimento desses filmes com espessura controlada, possibilitam uma deposição em quantidades iguais de material evaporado com dimensões manométricas de espessura. Quando o crescimento não se dá linearmente, as propriedades mecânicas, químicas e ópticas ficam difíceis de serem controladas devido às irregularidades na espessura, mesmo para condições iguais de evaporação. Nesses filmes também nota-se a formação de agregados moleculares, moléculas unitárias (monômero) ou duplamente ligada (dímero) que podem ocorrer em quantidades desiguais. Já para os filmes crescidos linearmente estas variantes podem ser controladas de forma que a concentração de material e formação de dímeros e monômeros aumente a espessura de maneira constante a Figura 3 mostra os espectros de absorção UV-vis de 190 a 800 nm para os filmes PVD de 10, 20, 30, 40 e 50 nm evaporados, um de cada vez e sem interrupção sobre quartzo. No inset da Figura 3

está ilustrada a absorvância em função da espessura, (banda Soret, 335 nm). Pode-se observar que houve um crescimento praticamente linear da absorvância até a espessura de 40 nm, de forma que quantidades iguais de materiais são evaporadas por unidade de espessura (nm). Acima de 40 nm o crescimento já começa a perder a linearidade desejada.



Cristalinidade (FTIR e Raman)

Geralmente, em filmes finos, as moléculas de ftalocianina estão empilhadas formando colunas com o anel inclinado em relação ao eixo vertical da coluna, Figura 4. Os empacotamentos moleculares destas ftalocianinas no estado sólido mostram um grande polimorfismo e, em geral, as formas polimórficas mais comuns das MPC's são as metaestáveis α e estáveis β , mostradas na Figura 4. As principais diferenças entre as formas polimórficas estão no ângulo de inclinação da molécula em relação ao eixo vertical da coluna de empilhamento. As duas formas exibem distâncias interplanares de 3,4 Å, consistentes com a ligação de Van Der Waals, mas diferem na inclinação do ângulo sendo 26,5° na forma α e 45,8° na forma β . Além disso, os seus parâmetros de rede são diferentes, sendo $a = 23,9$ Å e $b = 3,8$ Å na forma α e $a = 19,4$ Å e $b = 4,79$ Å na forma β , assim como a distância metal-metal (RUOCCO, et al, 2003, p. 155408-1—155408-7). A estrutura cristalina para a forma β das ftalocianinas é 65 monoclinica com duas moléculas por célula unitária (DEBE; FIELD, 1991, p. 1265-1271). Para a forma α existem diferentes propostas sobre a sua estrutura cristalina: Robinson e Klein (ROBINSON; KLEIN, 1952, p. 6294) sugerem uma estrutura tetragonal;

(HASSAN; GOULD, 1992, v. 132, p. 91-101) propôs a ortorrômbica enquanto que *Ashida* sugere a monoclínica, a qual é a mais aceita.

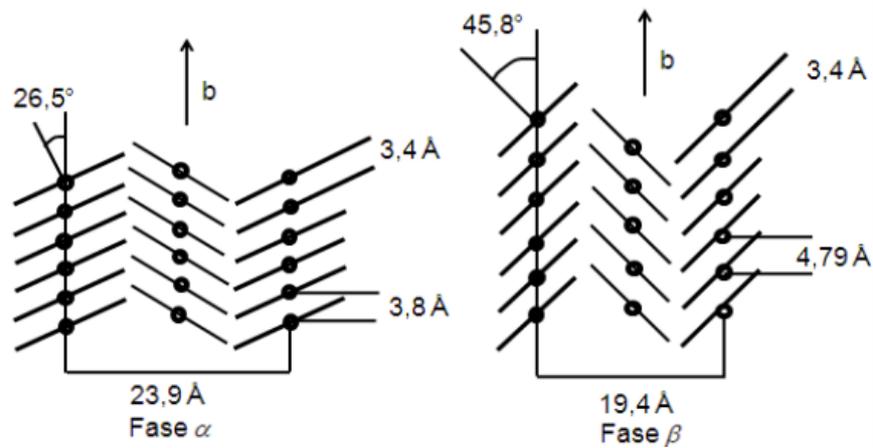


Figura 4 – Estrutura cristalina das MPC's nas formas α e β .

Espectroscopia de infravermelho FTIR

A técnica de FTIR foi usada para confirmar a existência de formas polimórficas na NiPc (HASSAN; GOULD, 1992, p. 91-101). A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR da NiPc para o pó disperso em pastilha de KBr e para os filmes PVD com 40 nm evaporado sem interrupção e 400 nm evaporados em camadas de 40 nm sobre ZnSe.

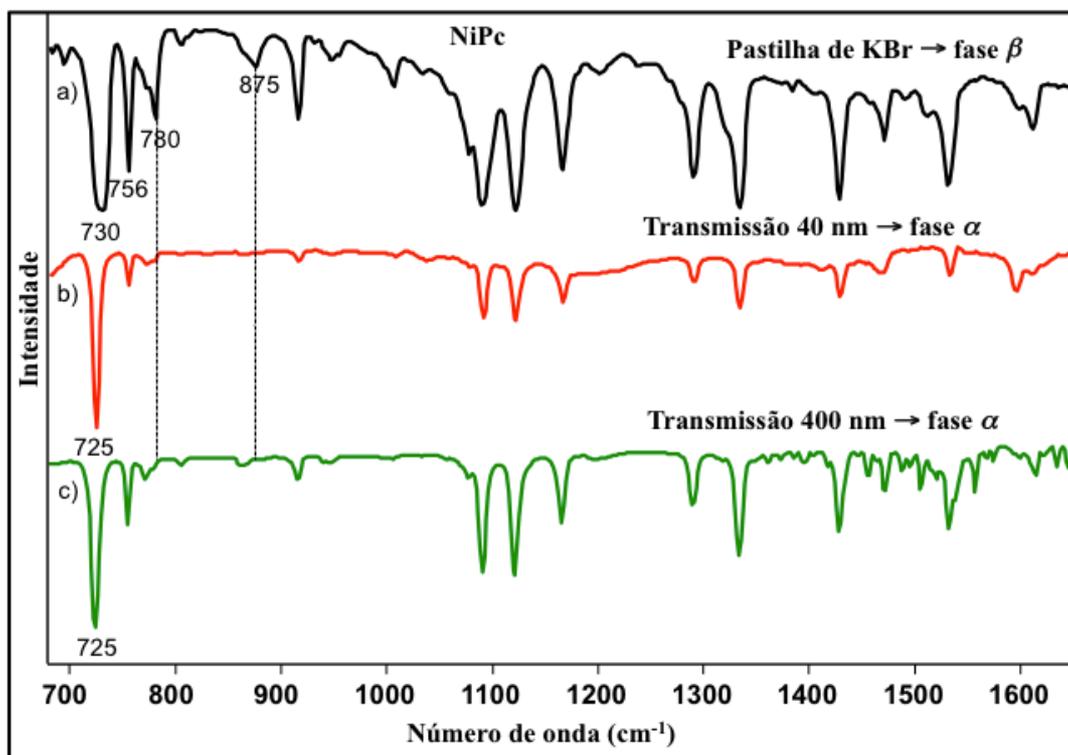


Figura 5 – Espectros de FTIR para a NiPc: a) pó em pastilha de KBr; b) filme PVD de 40 nm evaporado sem interrupção sobre ZnSe; c) filme PVD de 400 nm evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe.

O forte pico em 730 cm^{-1} para o pó disperso em pastilha de KBr corresponde à deformação C-H fora do plano e sua posição indica a fase β [40]. Os picos em 780 cm^{-1} e em 875 cm^{-1} (deformação angular C-H fora plano) também indicam que o pó de NiPc se encontra na fase β (RUOCCO et al, 2003, p. 155408-1—155408-7). Porém, o pico em 725 cm^{-1} , deformação C-H fora do plano, nos filmes PVD de 40 e 400 nm indica a NiPc na fase α (HASSAN; GOULD, 1992, p. 91-101).

Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de espalhamento Raman também foi utilizada para confirmar as formas polimórficas na NiPc detectadas pelas técnicas de FTIR. Na Figura 6 pode-se observar a semelhança existente entre os espectros de espalhamento Raman dos filmes PVD de 40 e 400 nm (fase α pelo FTIR), os quais são diferentes dos espectros do pó. A semelhança entre os dois filmes PVD de 40 e 400 nm é indicação de que os dois se encontram na mesma fase, confirmando o que foi visto no FTIR.

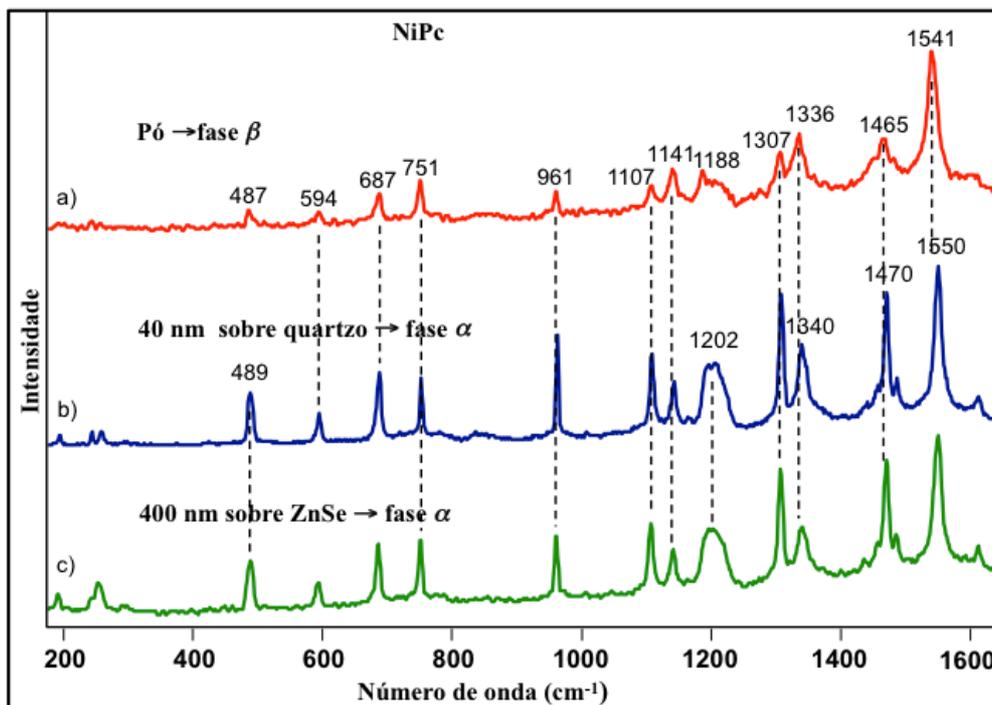


Figura 6 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a NiPc: a) pó; b) filme PVD de 40 nm de espessura evaporado sem interrupção sobre quartzo; c) filme PVD de 400 nm de espessura evaporado em camadas de 40 nm sobre ZnSe.

Organização molecular nos filmes (FTIR)

A organização das moléculas nos filmes de NiPc foram determinadas via espectros de FTIR nos modos de transmissão e reflexão-absorção.

Comparando os espectros dos filmes PVD de 40 nm no modo transmissão e reflexão-absorção, Figura 7 pode-se observar uma significativa inversão nas intensidades relativas dos modos de deformação C-H fora do plano e no plano do macrociclo. Isto revela, baseado nas regras de seleção de superfície, que a NiPc também possui uma anisotropia em relação ao ordenamento molecular nos filmes. A diferença mais notável entre os espectros está na intensidade relativa das bandas em 725, 756, 1122 e 1335 cm^{-1} . Observando que a banda em 725 cm^{-1} , deformação angular C-H fora do plano, domina completamente o espectro obtido por transmissão e que a banda 1122 cm^{-1} , deformação angular C-H no plano, domina o espectro de reflexão-absorção, pode-se afirmar que as moléculas nos filmes apresentam um ordenamento com o anel macrociclo inclinado em relação à superfície do substrato com um ângulo também próximo a 90°. Este fato pode ser confirmado pelas bandas em 756 e 1335 cm^{-1} no espectro de reflexão-absorção. A banda em 756 cm^{-1} , atribuída à deformação do anel macrociclo no plano e a banda 1335 cm^{-1} , estiramento do grupo pirrol, são fortes no espectro de reflexão-absorção.

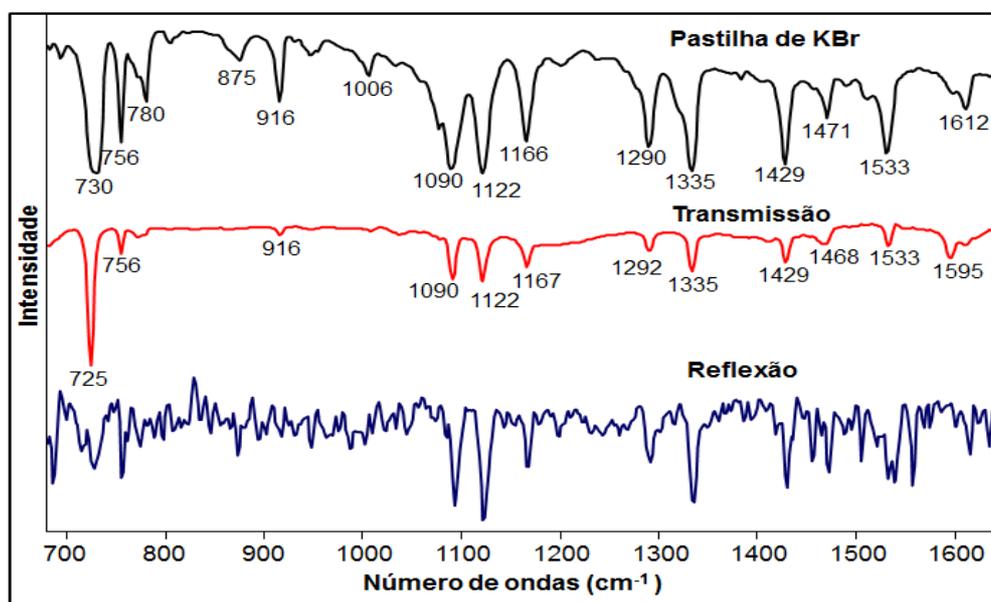


Figura 7 – Espectros de FTIR para a NiPc em pastilha de KBr e em filmes PVD de 40 nm nos modos de transmissão e reflexão-absorção evaporados sem interrupção.

Efeito da temperatura até 200°C (FTIR, UV-is e RAMAN).

O efeito que o aquecimento provoca nos filmes PVD de NiPc, antes e após o aquecimento até 200°C em estufa por 2 h, foi investigado via espectros de FTIR, de absorção

UV-vis e de espalhamento Raman. O objetivo é determinar as consequências da temperatura sobre propriedades tais como a organização molecular, estrutura cristalina dos filmes e o equilíbrio entre monômeros e agregados moleculares.

Organização Molecular

A Figura 8 mostra os espectros de FTIR de um filme de 40 nm de NiPc, evaporado sem interrupção sobre vidro metalizado com Ag (espelho), antes e após o aquecimento a 200°C em estufa por 2 h. Analisando os espectros de FTIR de reflexão-absorção, antes e após o aquecimento, pode-se observar que não houve nenhuma mudança significativa entre os dois espectros. Diante disso conclui-se que a estrutura cristalina e a organização molecular do filme PVD de NiPc permanecem inalteradas após o aquecimento.

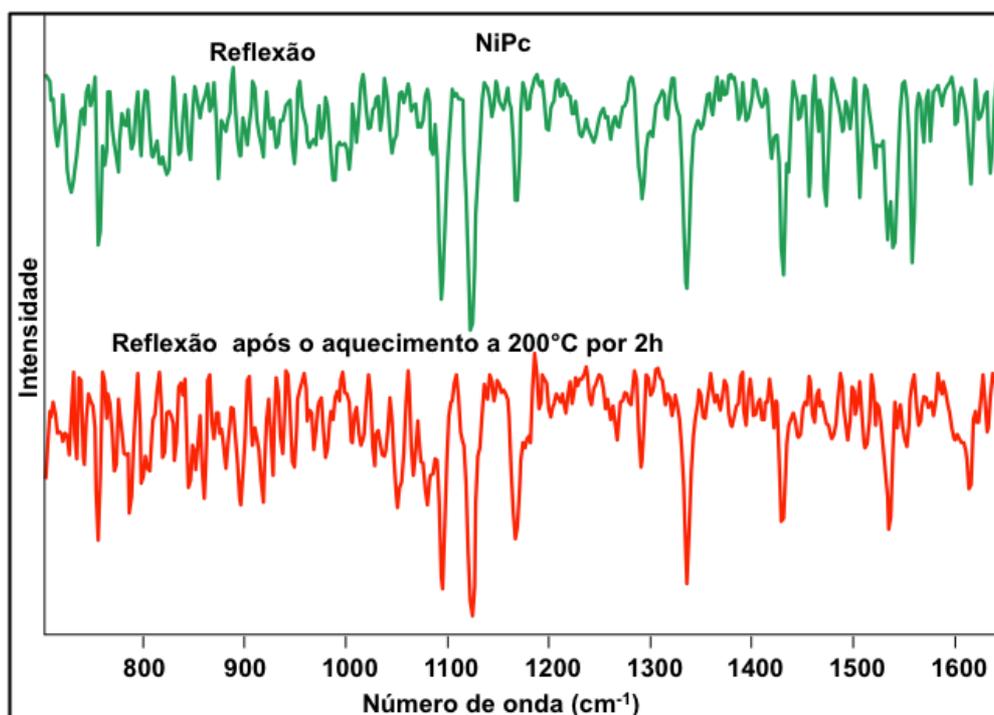


Figura 8 – Espectros de FTIR para a NiPc, em modo de reflexão-absorção, em filme PVD de 40 nm evaporado sem interrupção, sobre vidro metalizado com Ag (espelho), antes e após o aquecimento.

Agregados Moleculares

O efeito da temperatura sobre os monômeros e agregados moleculares foi investigado via espectroscopia de absorção UV-vis. A Figura 9 ilustra os espectros de absorção UV-vis de dois filmes de 40 nm de NiPc, evaporados sobre quartzo sem interrupção, antes e após o aquecimento em estufa por 2h a 200°C. Os espectros mostram pequenas diminuições na intensidade de absorbância nas bandas L e N e pequeno aumento na banda monomérica Q e ainda um pequeno deslocamento da banda dimérica e de agregados Q para o vermelho, no filme aquecido até 200°C. Por esta figura pode-se observar que as mudanças ocorridas, tanto

na banda Soret como na banda Q são desprezíveis. Portanto, nenhuma conclusão pode-se tirar sobre a estabilidade térmica da NiPc corroborando as já evidenciadas na seção anterior.

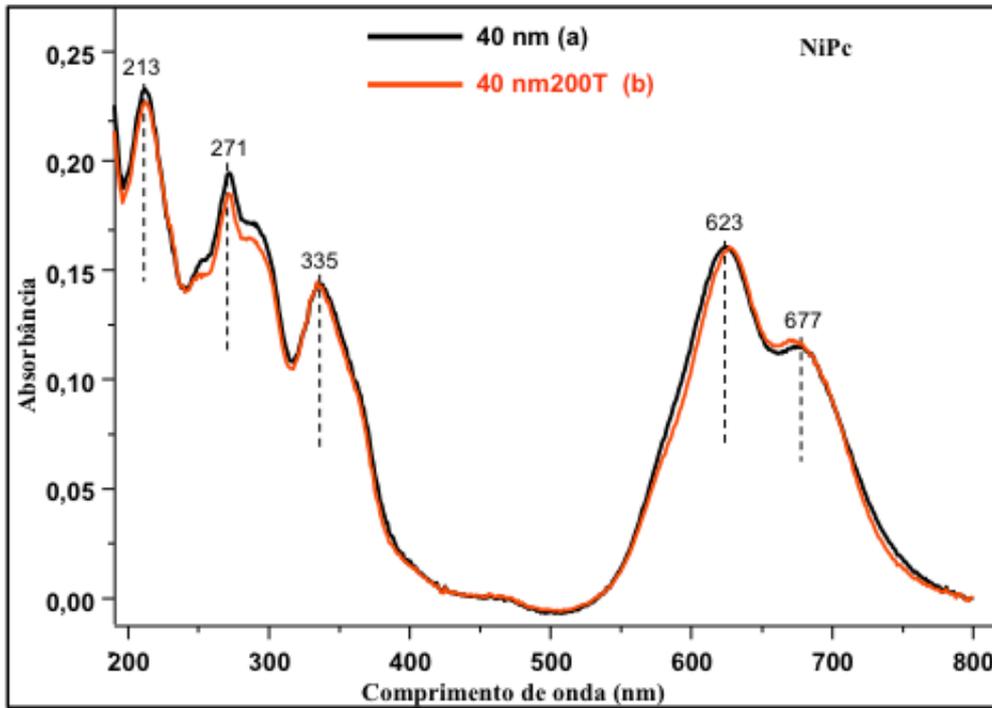


Figura 9 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc de 40 nm evaporados sobre quartzo sem interrupção: (a) após a evaporação; (b) aquecido a 200°C.

Cristalinidade

As medidas de FTIR no modo reflexão-absorção apresentadas anteriormente mostraram que no filme de 40 não sofre alteração de fase cristalina quando aquecido até 200°C. A figura 10 apresenta os espectros de FTIR da NiPc nos filmes com 40 e 400 nm evaporados sobre ZnSe de 40 em 40 nm e também no de 400 nm após o aquecimento por 2 h em estufa a 200°C.

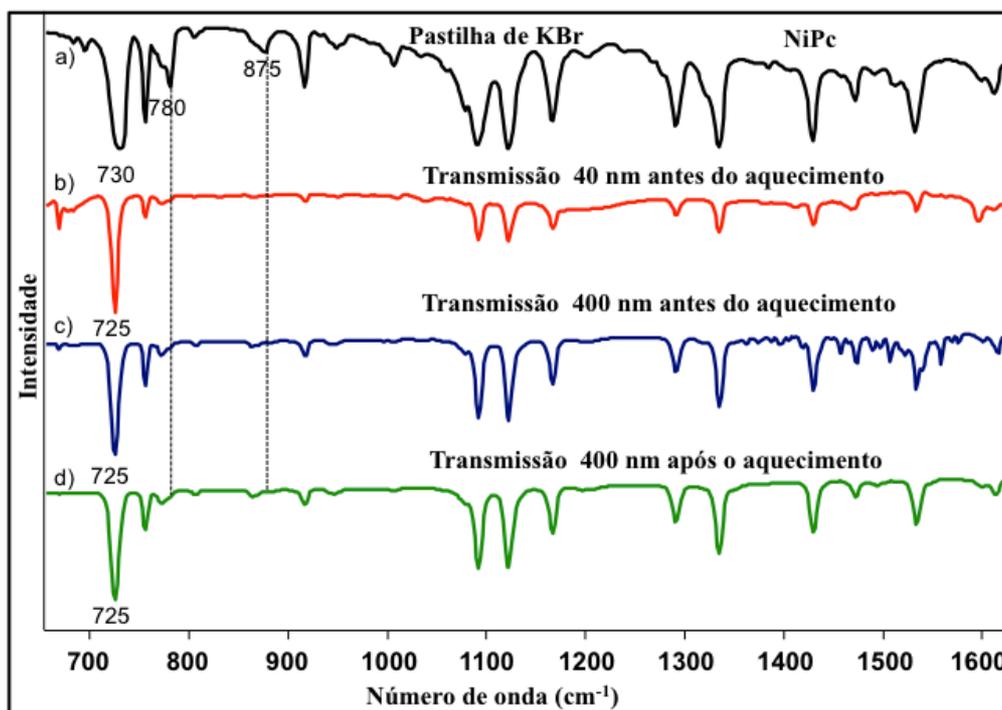


Figura 10 – Espectros de FTIR para a NiPc: a) pastilha de KBr; b) 40 nm antes do aquecimento; c) 400 nm antes do aquecimento; d) 400 nm após o aquecimento.

O pico de FTIR do modo vibracional C-H fora do plano em 730 cm^{-1} indica que a NiPc está na fase β (ASSOUR, 1965, p. 2295) e em 725 cm^{-1} na fase α . Os picos em 780 cm^{-1} e em 875 cm^{-1} , deformação angular C-H fora do plano, também indicam que a NiPc se encontra na fase β (RUOCCO et al., 2003, p. 155408-1—155408-7). Portanto, de acordo com a Figura 10, nos três filmes a NiPc está na fase α . Logo, no filme de 400 nm, após o aquecimento a 200°C , a NiPc não muda de fase e o mesmo ocorre com o filme de 40 nm.

A Figura 11 exibe os espectros de espalhamento Raman do pó da NiPc (temperatura ambiente) e dos filmes de 40 e 400 nm, antes e após o aquecimento a 200°C , com o objetivo de confirmar o que foi visto via FTIR.

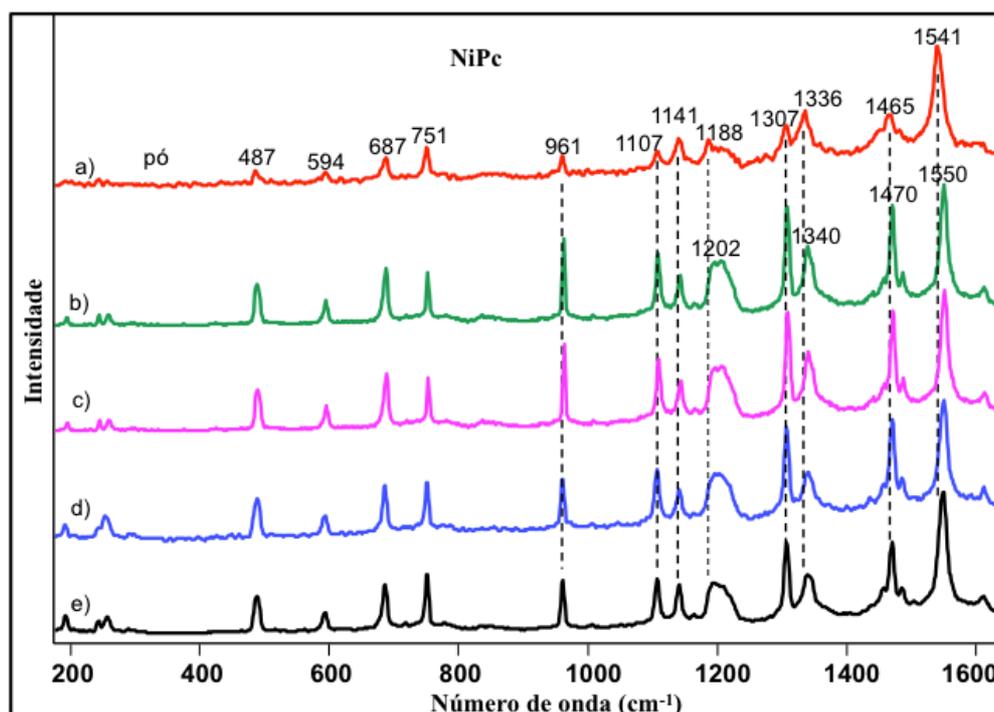


Figura 11 – Espectro de espalhamento Raman ressonante (633 nm) para a NiPc: a) pó; b) 40 nm evaporado sobre quartzo; c) 40 nm após o aquecimento; d) 400 nm evaporado sobre ZnSe; e) 400 nm após o aquecimento.

Pode-se observar na Figura 11 a semelhança existente entre os espectros de espalhamento Raman dos filmes de 40 e 400 nm, antes e após o aquecimento a 200°C, e que são diferentes dos espectros do pó. A semelhança é indicação de que os quatro filmes PVD de NiPc se encontram na mesma fase (fase α). Confirmando o que foi visto pelo FTIR, o aquecimento não provoca mudança de fase nos filmes de NiPc, independentemente da espessura do filme no intervalo estudado.

Efeitos da Temperatura até 250°C (FTIR, UV-vis e RAMAN).

A fim de observar efeitos que não ocorreram até 200°C, tais como mudança de fase e oxidação, os filmes foram submetidos à temperatura de até 250°C. Para estas análises foram obtidos espectros Raman em filmes de 40 nm de NiPc evaporados sem interrupção, nas temperaturas 200 e 250°C. Também foram realizados espectros de absorção UV-vis nos filmes aquecidos a 250°C, após o retorno a temperatura de 22°C.

Com o laser 785 nm foram obtidos espectros Raman, até a temperatura de 250°C, para um filme de 40 nm de NiPc, evaporado sem interrupção, a fim de se observar o efeito que a temperatura provoca em sua estrutura, de acordo com a Figura 12. O aquecimento do filme foi realizado no próprio Raman.

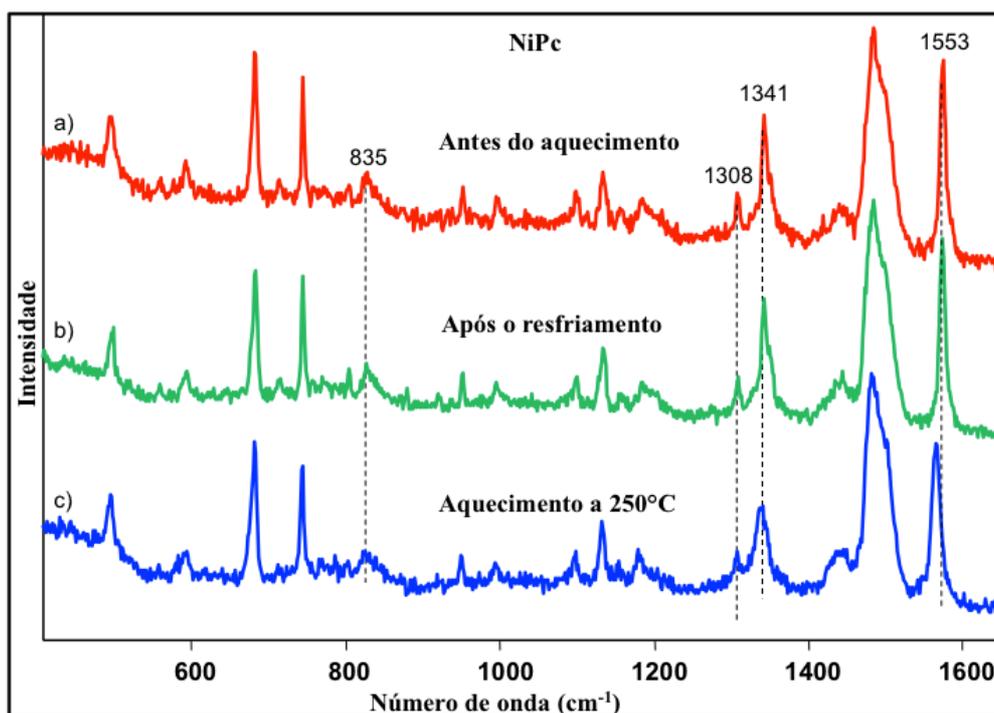


Figura 12 - Espectro Raman, laser 785 nm, para NiPc em filme de 40 nm evaporado sobre quartzo sem interrupção: (a) 22°C antes do aquecimento; (b) 22°C após o resfriamento; (c) 250 °C.

Analisando os espectros Raman da Figura 12 pode-se observar que ocorreram pequenas diminuições nas intensidades relativas das bandas em 835 cm^{-1} , deformação C-H e 1308 cm^{-1} , estiramento pirrol, a 250°C. Ocorreram também pequenas diminuições nas intensidades relativas, com deslocamento para o azul nas bandas em 1341 cm^{-1} , estiramentos pirrol e 1553 cm^{-1} , isoindol, a 250°C. Porém, após o resfriamento até a temperatura ambiente (22°C) as intensidades dos espectros praticamente retornaram aos valores iniciais.

A Figura 13 ilustra os espectros de absorção UV-vis de três filmes de 40 nm de NiPc, evaporados sobre quartzo sem interrupção, sendo um após a evaporação, o outro após o aquecimento até 200°C em estufa por 2 h e o terceiro em que antes do UV-vis foram realizados espectros Raman em função da temperatura até 250°C, sendo que antes da obtenção de cada espectro se aguardava um tempo de 20 min em cada temperatura. Os espectros mostram diferenças desprezíveis nas bandas dimérica e de agregados e monomérica tanto no aquecido a 200° como no filme aquecido a 250°C.

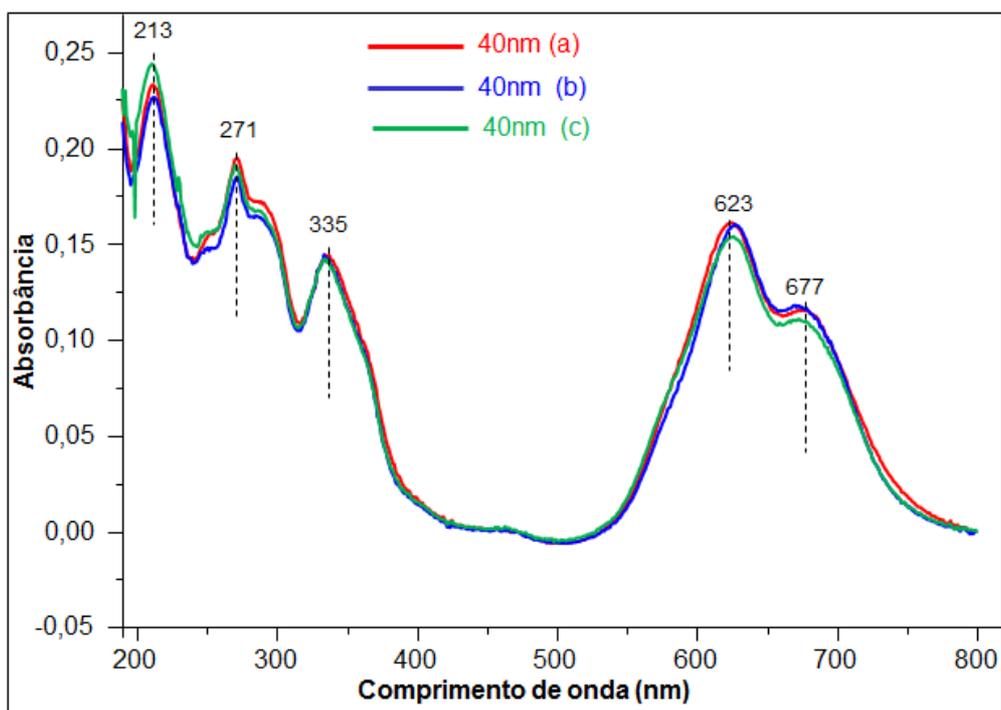


Figura 13 – Espectros de absorção UV-vis para os filmes PVD de NiPc 40 nm sobre quartzo: (a) evaporado sobre quartzo sem interrupção; (b) aquecido a 200°C; (c) aquecido a 250°C.

CONCLUSÃO

Os estudos realizados comprovaram que a evaporação controlada dos filmes possibilita um crescimento ordenado facilitando os estudos das propriedades físico-químicas. A técnica de UV-vis permitiu observar que houve um crescimento praticamente linear da absorbância até 40 nm, obedecendo a lei de Beer.

A NiPc em forma de pó e filme PVD mostrou: Alta estabilidade térmica na forma de pó e aumento da estabilidade térmica com a diminuição da espessura do filme PVD; As moléculas nos filmes em suma maioria estão na fase α e se organizam preferencialmente de forma inclinada formando um ângulo próximo de 90° em relação a superfície do substrato; Nenhuma mudança significativa até 200°C e 250°C na estrutura do filme; Não apresentou nenhum tipo de fluorescência.

O estudo mostrou que a NiPc pode ser eficiente como semicondutor em circuitos eletrônicos devido a sua estabilidade térmica, no entanto o desenvolvimento deste projeto não é suficiente para identificar as diversas propriedades das ftalocianinas metálicas, além da caracterização a várias temperaturas, pode-se estudar as características elétricas e óticas do material.

REFERÊNCIAS

ASHIDA, M.; UYEDA, N.; SUITO, E. **Unit cell metastable-form constants of various phthalocyanines**. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 39, p. 2616- 2624, December, 1966.

ASSOUR, J.M. **On the polymorphic modifications of phthalocyanines**. The Journal of Physical Chemistry, v. 69. p. 2295, July, 1965.

BRAUN, A.E.; TCHERNIAC, J. **“Phthalocyanines: Synthesis”**, v. 40, Ann. Ber., p. 2709-2718, 1907.

CHEN, S. et al. **Langmuir-Blodgett film of new phthalocyanine containg oxadiazol**. Synthetic Metals, v. 156, p. 1236-1240, September, 2006.

CHOW, G. M; NOSKOVA, N. I. **NOTA Advanced Institute on Nanostructured Materials: Science and Techonology** 1 edition. Washington, NATO Advanced Study Institute, 463 p, 1999.

CLAESSENS, C. G; TORRES, U. H.T. **“Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications”**, *Chem. Rec.* v. 8, p.75-97, 2008.

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

COUTANCEAU, C. et. al. **“Spectroscopic investigation of polymer-modified electrodes containing cobalt phthalocyanine-application to the study of oxygen reduction at such electrodes”**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 386, p. 173-182, April, 1995.

DEBE, M.K.; FIELD, D.R. **Variable angle spectroscopic ellipsometry studies of oriented phthalocyanine films**. Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films, v. 9, p. 1265-1271, May-June, 1991.

EL-NAHASS, M.M.; ABD-EL-RAHMAN, K.F.; DARWISH, A.A.A. **Fourier transform infrared and UV–vis spectroscopes of nickel phthalocyanine thin films**. Materials Chemistry and Physics, v. 92, p. 185-189, July, 2005.

FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A.J.; PINGARRON, J.M. **“Voltammetric determinatoin of the herbicides thiram and disulfiram with a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode”**. *Analisis*, v. 23, p. 319-324, September, 1995.

GAFFO, L; CORDEIRO, M. R ; FREITAS, A. R. ; MOREIRA, W. C ; GIROTTO, E. M. ; ZUCOLOTTTO, V. . **The Effects of Temperature on the Molecular Orientation of Zinc Phthalocyanine Films**. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 1366-1370, 2010.

GAFFO, L. et al. **Vibrational spectra and surface-enhanced resonance Raman scattering of palladium phthalocyanine evaporated films**. *Journal of Ramans Spectroscopy*, v.33, p. 833-837, July, 2002.

HASSAN, A.K.; GOULD, R.D. **Structural studies of thermally evaporated thin-films of copper phthalocyanine**. *Physical Status Solid A-applied Research*, v. 132, p. 91-101, July, 1992.

JAKUBIK, W. P. **Hydrogen gas-sensing with bilayer structures of WO₃ and Pd in SAW and electric systems**. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 6188–6191, 2009.

KATO, S.; MORIYAMA, H.; TAKAHASHI, K.; PAC, C. Fabrication of titanium oxide/phthalocyanine hybrid multilayers and their application to interface control for an organic diode. *J. Mater. Chem.*, v. 19, p. 8403–8410, 2009.

LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines: Properties and applications**, v. 1. New York: V. C.H. Publishers, 1989.

LINSTEAD, R.P.; ROBERTSON, J.M. **“The stereochemistry of metallic phthalocynine”**, v.3. London: Chem. Soc., p. 1736-1738, 1936.

LOUTFY, R.O. et al. **“Organic photoconductive materials”**. *Pure Appl. Chem.*, v. 60, p. 1047-1053, 1988.

MEDINA, A.; CLAESSENS, C. G. J. **Porphyrins Phthalocyanines**, v. 13, p. 446–454, 2009.

NYOKONG, T.; ISAGO, H. **The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins**. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, v. 8, issue 9, p. 1083-1090, January, 2004.

PEREZ, F.E. et al. **“Anodic oxidation of cysteine catalysed by nickel tetrasulphonated phthalocyanine immobilized on silica gel modified with titanium (iv) oxide”**. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 1665-1673, May, 1998.

PFUETZNER, S.; MEISS, J.; PETRICH, A.; RIEDE, M.; LEO, K. **Thick C₆₀:ZnPc bulk heterojunction solar cells with improved performance by film deposition on heated substrates**. *APPL. PHYS. LETT*, v. 94, p. 253303, 2009.

RAPP, L.; DIALLO, A. K.; ALLONCLE, A. P.; VIDELOT-ACKERMANN, C.; FAGES, F.; DELAPORTE, P. **Pulsed-laser printing of organic thin-film transistors**. *Appl. Phys. Lett*, v. 95, p. 171109, 2009.

ROBINSON, M.T.; KLEIN, G.E. **Unit cell constants of α -copper phthalocyanine**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 74, p. 6294, August, 1952.

ROCO, M. C. **International strategy for Nanotechnology Research**. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 3, p. 353-360, 2001.

RUOCCO, A. et al. **Relevance of the electron energy-loss spectroscopy for in situ studies of the growth mechanism of copper phthalocyanine molecules on metal surfaces: Al(100)**. *Physical Review*, v. 67, p. 155408-1—155408-7, April, 2003.

SANTOS, L.M.; BALDWIN, R.P. **“Liquid-chromatography electrochemical detection of carbohydrates at a cobalt phthalocyanine containing chemically modified electrode”**. *Anal. Chem.*, v. 59, p. 1766-1770, April, 1987.

TREACHER, K. E. et al. **Solvent cast films derived from amphiphilic phthalocyanines: an alternative to the Langmuir-Blodgett technique for the preparation of ordered multilayer films**. *Chemical Communications*, v. 1, p. 73-75, January, 1996.

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

WIBER, J.H.; BUSCH, D.H. **Complexes derived from strong field ligands**. *Inorganic Chemical*, v. 4, p. 469-471, April, 1965.

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

ZANFOLIM, A. A; VOLPATI, D; OLIVATI, C. A; JOB, A. E; CONSTATINO, C. J. **L.Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects.** J. Phys. Chem, v. 114, p. 12290–12299, 2010.

ZANFOLIM, A. P. “**Fabricação e Caracterização Estrutural de Filmes Evaporados de Ftalocianinas**” Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2009.

ZHU, D.G.; PETTY, M.C.; HARRIS, M. “**An optical sensor for nitrogen-dioxide based on a copper phthalocyanine langmuir-blodgett-film**”. Sensor Actuators. B. chem., v. 4, p. 265-269, October, 1990.

ZUCOLOTTO, V. et al. **Unusual interactions binding iron tetrasulfonated phthalocyanine and poly(allylamine hydrochloride) in layer-by-layer films.** Journal of Physical Chemistry B, v. 107, p. 3733-3737, November, 2003.