

**Arthur Graf de Sousa**

**Filmes de Ftalocianina de Cobre analisados por  
Espectroscopia de Fotoemissão (XPS e UPS)**

Rio de Janeiro

2017

Arthur Graf de Sousa

# **Filmes de Ftalocianina de Cobre analisados por Espectroscopia de Fotoemissão (XPS e UPS)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ  
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química

Orientadoras: Cássia Curan Turci e Maria Luiza Rocco

Rio de Janeiro

2017

Arthur Graf de Sousa

Filmes de Ftalocianina de Cobre analisados por Espectroscopia de Fotoemissão (XPS e UPS) / Arthur Graf de Sousa – Rio de Janeiro, 2017- 77

Orientadoras: Cássia C. Turci e Maria Luiza Rocco

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza

Instituto de Química, 2017.

1. Espectroscopia. 2. Química de Superfícies I. Universidade Federal do Rio de Janeiro. II. Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza. III. Filmes de Ftalocianina de Cobre analisados por Espectroscopia de Fotoemissão (XPS e UPS)

## AGRADECIMENTOS

Eu vou acabar cometendo uma atrocidade esquecendo de alguém. Então, de antemão: ME DESCULPEM! Mas não teria chegado até aqui se não fossem por vocês.

Inicialmente eu gostaria de dedicar um espacinho para Italo, Matheus, Campos e Sabi. Vocês foram embora cedo, todos no mesmo ano. Mas ainda penso em vocês.

Não posso deixar de agradecer às minhas orientadoras, afinal, deixei-as malucas nessa reta final e cheia de prazos apertados! Cássia e Luiza, pessoas maravilhosas que tive a honra de poder trabalhar junto, aprender e poder me inspirar. “Quando crescer quero ser igual a vocês”. Obrigado por cederem um pouco de seu espacinho e carinho.

Ao pessoal do laboratório, que se tornou minha grande família no Rio de Janeiro. Milton com seu sorriso desde 8h da manhã e toda sua positividade. Vanessa I pelo companheirismo. Vanessa II por sua amizade e sua felicidade contagiante. Ana, por ser a nossa Luciano e Camargo, alegre. Soheila, pela paz que você transmite. Fred e seu jeito único de ser. E, em especial, a uma pessoa que se tornou uma grande amiga. Risos, desabafos, mentora, me aturou aqui, em Campinas, e sempre foi a voz da sabedoria por perto. Obrigado Amanda. Que as pessoas tenham tanto coração como você tem.

Macaé também foi primordial né? Fantasminha, Brenda, Andressa, Duda, Juliana Milanez, Robson, Nelilma, Andrea, Jorge e Ana Lucia obrigado por terem me ensinado a engatinhar pela química, e mostrar que a gente também faz amigos por aqui. Camila, obrigado por estar sempre comigo. De Macaé para vida né? :) Eu tenho uns milhares de nomes para agradecer da lista de amigos, Yui, Ana, Victor, Isabel, Wilken, Wilton, Barbara, Vander, Drew, Zulu, Giulia, Valmir, Rodrigo, Hissis, Priscilla, Renata, Atilio, Lydia e Gabriel, Hino, Gui, Ju Perisse, e vou ficar aqui pra sempre. Meus mais sinceros, obrigado. Ao pessoal do IQ por estar comigo sempre. Mariana Figueiredo que me mostrou como ser forte. Leo pelas “aulas”, e pelos conselhos. Yasmim, por ser meu porto seguro. Tainara minha monitoranda favorita. Ana Lu, Gabriela. Aos professores que me apoiaram e que hoje considero-os amigos. Iracema, Rodolfo, Fernanda

Veronesi, Jessica, Maiara, Michel, Roberto, Wagner, Fernandinha Arruda, Grazieli, Priscila Martinhon.

Minha família. Mesmo estando tão longe de vocês, vocês sempre foram meu objetivo. Essa conquista é por vocês. Meus irmãos, aos quais me orgulho muito. Minhas avós, que sempre me ensinaram o carinho e a bondade e sempre me incentivaram a estudar. Minha mãe que foi sempre uma grande amiga, e uma torcedora fanática. E em especial a meu pai, que é a pessoa a qual me espelho e mais me orgulho. Obrigado pai. Você sempre foi, e sempre será o melhor.

Letícia, minha grande pequena amiga. Passamos por várias encrencas juntos, e você sempre vencendo e vencendo. Você sabe que é importante para mim, e o que isso significa. Laltany, meu melhor amigo, é uma pena morarmos tão longe. Mas eu nunca vou esquecer de todas as vezes em que pensei em desistir e você me fez rir logo em seguida. Estela, não tem como não te citar. Você é a pessoa mais incrível que conheço, e sou seu fã número 1. Obrigado pelo ombro, pelo sorriso e pelo incentivo.

Ao meu noivo, Jonathas, que aguentou minhas crises, chorou comigo, me fez ir além e me superar como pessoa e profissional. Eu agradeço por ter você comigo e por sempre me dizer “vai dar tudo certo”. E deu. E estamos aqui. Obrigado. E isso é melhor do que Nutella!

## RESUMO

As técnicas espectroscópicas de fotoemissão (*PES*) são poderosos meios de caracterização de amostras, especialmente úteis para superfícies, fornecendo dados sobre elétrons pertencentes a valência e a elétrons internos dos átomos que compõem o material. O trabalho aqui presente foca-se nas técnicas de XPS e UPS, ambas baseadas no efeito fotoelétrico, desenvolvido por Einstein, sendo a primeira referente à faixa de energia de raios-X e a segunda do ultravioleta. As informações obtidas dessas técnicas espectroscópicas são muitas: ambiente químico, energia de ligação, estequiometria do material, constituição elementar, gap energético, função trabalho, energia do orbital HOMO, entre outras. Dessa forma a química de materiais explora muito o uso dessas técnicas, pois propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais podem ser mais facilmente compreendidas. As metalocianinas pertencem a uma classe de compostos amplamente estudados pelas suas características interessantes e peculiares. São compostos bastante estáveis, de simetria  $D_{4h}$  e possuem estrutura plana, sendo excelentes candidatos a transportadores de energia. Mais especificamente, a ftalocianina de cobre (CuPc) possui importância histórica na utilização como um corante azul. O cobre é um metal do 4<sup>o</sup> período da tabela periódica, com suas transições, principalmente as d-d, muito estudadas pela literatura mundial. A sua utilização em células solares já vem sendo estudada. Dessa forma, uma análise de filmes e de propriedades optoeletrônicas é bastante enriquecedora. O foco do projeto desenvolvido aqui é a análise das propriedades de um filme de ftalocianina de cobre. Os Fullerenos pertencem a outra classe amplamente estudada. Eles possuem estruturas bem definidas e são bons condutores. Dessa forma, é feito um estudo inicial sobre um filme de Fullerenos depositado sobre outro de CuPc.

Utilizou-se então as técnicas de fotoemissão, XPS e UPS, e perda de energia de elétrons, REELS, para o estudo dos materiais acima descritos, incluindo as suas propriedades e composição, bem como valores da função trabalho e a análise das transições eletrônicas mais importantes.

Dessa forma obteve-se um resultado bastante satisfatório quanto as atribuições dos ambientes químicos, e os valores experimentais obtidos com as análises de energia.

## SUMÁRIO

<b>1) Introdução</b>	<b>13</b>
1.1) Considerações gerais	13
1.1.1) Espectroscopia de Fotoemissão	13
1.1.2) Instrumentação	14
1.1.3) Ftalocianina de Cobre	17
1.1.4) Fulereo	18
1.1.5) Análise de Dados	19
1.2) Objetivos	20
<b>2) Experimento</b>	<b>20</b>
<b>3) Resultados</b>	<b>21</b>
3.1) Ftalocianina de Cobre	21
- Survey	21
- Carbono	24
- Nitrogênio	28
- Cobre	31
- Oxigênio	34
- Flúor	38
- Silício	41
- Valência	44
- UPS	47
- REELS	49



3.2) Filme de C <sub>60</sub> e CuPc	51
- Survey	51
- UPS	51
- REELS	53
<b>4) Conclusão</b>	<b>54</b>
<b>5) Referências</b>	<b>55</b>

## TABELAS E FIGURAS

### **Tabelas**

Tabela 1 - Relação Atômica CuPc	22
Tabela 2- Relação Atômica Filme CuPc	22
Tabela 3- Percentagem de Contribuição Carbono	27
Tabela 4- Energias de Ligação Carbono	27
Tabela 5- Percentagem de Contribuição Nitrogênio	30
Tabela 6- Energias de Ligação Nitrogênio	30
Tabela 7- Percentagem de Contribuição Cobre	33
Tabela 8- Energias de Ligação Cobre	33
Tabela 9- Percentagem de Contribuição Oxigênio	36
Tabela 10- Energias de Ligação Oxigênio	36
Tabela 11- Percentagem de Contribuição Flúor	38
Tabela 12- Energias de Ligação Flúor	38
Tabela 13- Percentagem de Contribuição Silício	41
Tabela 14- Energias de Ligação Silício	41
Tabela 15- Relação Atômica Filme CuPc/C60	47

## **Figuras**

Figura 1- Esquematização Fotoemissão	13
Figuras 2,3- Escalab250Xi e Analisador de elétron	15
Figuras 4,5- Anodo XPS e Análise de Elétrons	16
Figura 6- Ftalocianina de Cobre	17
Figura 7- Desdobramento D <sub>4h</sub>	18
Figura 8- Fulereo	19
Figura 9- Survey CuPc	24
Figuras 10 e 11- Carbono Alta Res. 0 e 20nm	25
Figuras 12, 13 e 14- Carbono Alta Resolução 2,4,10nm	26
Figura 15- Nitrogênio Alta Resolução 0nm	28
Figuras 16, 17, 18, 19- Nitrogênio Alta Resolução 20,2,4,10nm	29
Figuras 20, 21- Cobre Alta Resolução 0 e 20nm	31
Figuras 22, 23 e 24- Cobre Alta Resolução 2,4 e 10nm	32
Figuras 25 e 26- Oxigênio Alta Resolução 0 e 20nm	34
Figuras 27, 28 e 29- Oxigênio Alta Resolução 2,4 e 10nm	35
Figuras 30 e 31- Flúor Alta Resolução 0nm e 20 nm	36
Figuras 32 e 33- Silício Alta Resolução 0 e 20nm	39
Figuras 34, 35 e 36- Silício Alta Resolução 2,4 e 10nm	40
Figura 37- Valência 0nm	42
Figura 38- Valência 20nm	43
Figuras 39 e 40- UPS On-set e Cut-off	44
Figura 41- REELS, REELS aproximado e On-Set	45
Figuras 44- Dispositivo Fotovoltaico	46
Figura 45- Survey CuPc + C60	48
Figuras 46 e 47- UPS On-Set e Cut-Off CuPc/C60	49
Figuras 48, 49 e 50- REELS, REELS aproximado e On-Set	50

## TABELA DE SIGLAS

- 1- PES – Espectroscopia de Fotoemissão
- 2- XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raios-X
- 3- UPS – Espectroscopia de Fotoelétrons na região do Ultravioleta
- 4- HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*
- 5- CuPc – Ftalocianina de Cobre
- 6- C60 – Fulereo
- 7- REELS – Espectroscopia de Perda de energia de elétrons refletidos
- 8- EELS- Espectroscopia de perda de energia de elétrons
- 9- ITO – Óxido de índio dopado com Estanho

## 1.1) Considerações Gerais

### 1.1.1) A espectroscopia de fotoemissão de fotoelétrons

A espectroscopia de fotoemissão baseia-se no efeito fotoelétrico. Ao se incidir um feixe de fótons em uma superfície, dependendo de sua frequência, elétrons são ejetados. Outros fatores importantes como ângulo de incidência e polarização também influenciam o processo em questão <sup>2</sup>.

A equação que rege o fenômeno é disposta abaixo, assim como um esquema representativo do fenômeno.

$$h\nu = \Phi + Ek + EL \quad (\text{Eq. 1})$$

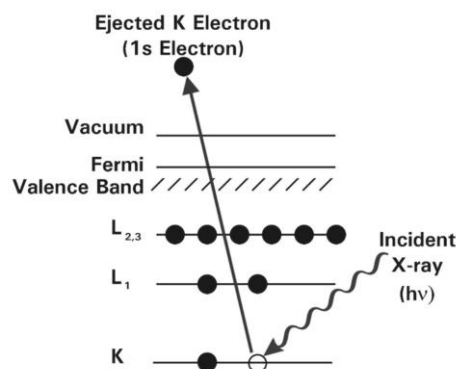


Figura 1- Esquema Fotoemissão<sup>1</sup>

Observa-se que há uma dependência da frequência e também da variável conhecida como função trabalho (no caso é a função trabalho do equipamento, a qual é fixa). Função trabalho é a energia mínima para que um elétron seja retirado. Ela equivale à energia de ionização quando uma banda de condução está preenchida. A diferença entre o nível de Fermi e o nível de vácuo equivale à função trabalho. Em um valor abaixo dela, o elétron permanece preso ao material.

XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raios-X) consiste no bombardeamento da amostra com raios X mole (faixa de menor energia dos Raios-X), que podem provocar a ejeção de elétrons de níveis internos, ou, elétrons de camada interna. Esses elétrons possuem alta energia, podendo ser analisados pela devida instrumentação (a qual será abordada adiante). Como elétrons de camada interna não participam de ligações químicas, suas energias são características do átomo a qual pertencem.

Pelo teorema de Koopman <sup>20</sup>, em caso do não rearranjo dos elétrons, a energia de ligação será igual ao valor negativo da energia orbital do estado inicial do elétron. A análise de elétrons de níveis internos fornece informações sobre o ambiente químico do material, assim como uma análise elementar, tanto qualitativa, quanto quantitativa <sup>1,3</sup>. Esta pode ser feita para a superfície do material ou para uma região mais profunda, denominada *Depth Profile*. Dessa forma é possível obter informações sobre o interior do material, assim como da interface de um material depositado sobre o outro, abrindo um novo leque de possibilidades para a técnica.

A técnica UPS (Espectroscopia de Fotoelétrons na região do Ultravioleta) utiliza fótons menos energéticos, com energia na região do Ultravioleta, sendo assim, menos energéticos. Dessa forma consegue-se obter informações em relação aos orbitais mais externos dos materiais, podendo então analisar com maior precisão energia de orbitais de fronteira. Em outras palavras, a técnica consiste na análise da região de valência. As análises de elétrons de valência fornecem dados sobre ligações químicas<sup>2</sup>.

REELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons Refletidos) é uma técnica pertencente ao grupo EELS (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons), que mede a energia cinética dos elétrons refletidos após colisões dos feixes de elétrons com os materiais em estudo. Essa técnica é bastante utilizada para a medição da energia de transições eletrônicas, principalmente as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ <sup>19</sup>. A técnica é de grande importância no estudo das propriedades de transferência de carga em materiais.

### 1.1.2) Instrumentação

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raios-X, localizado no Instituto de Química da UFRJ, com o equipamento UHV ESCALAB250XI da *Thermo Scientific* (figura 2). A instrumentação básica é composta de:

- Pré-câmara
- Câmara de vácuo
- Fonte de Raios-X
- Analisador de Elétrons
- Detector
- Computador

A figura 3 mostra uma esquematização do analisador de elétrons e da câmara de vácuo. A pré-câmara é incumbida de receber a amostra provinda do ambiente externo, sem necessidade de cuidados especiais com a pressão. Com um auxílio de uma haste de transporte é possível transferir a amostra da pré-câmara para a câmara de vácuo, após as pressões de ambas terem se igualado.

A análise é realizada dentro da câmara de vácuo, que possui bombas de vácuo para diminuir ao máximo a pressão, chegando a condição de ultra alto-vácuo, com pressões na faixa de  $10^{-9}$ mbar. A fonte de Raios-X é a responsável pela emissão de fotoelétrons e por bombardear a amostra. Na figura 4, há uma esquematização de uma fonte bastante utilizada <sup>4</sup>.

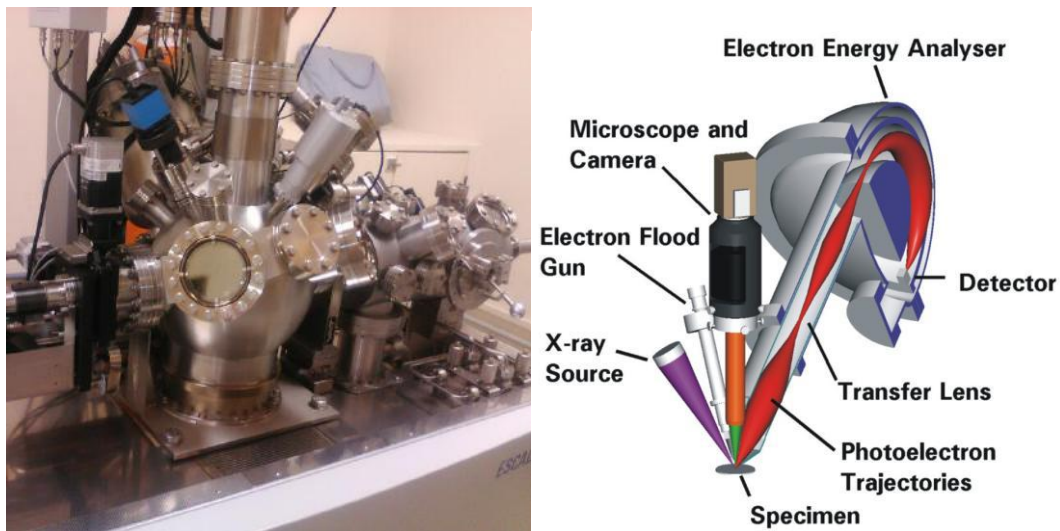


Figura 2- Escalab250Xi / Figura 3- Instrumentação Analisador<sup>1</sup>

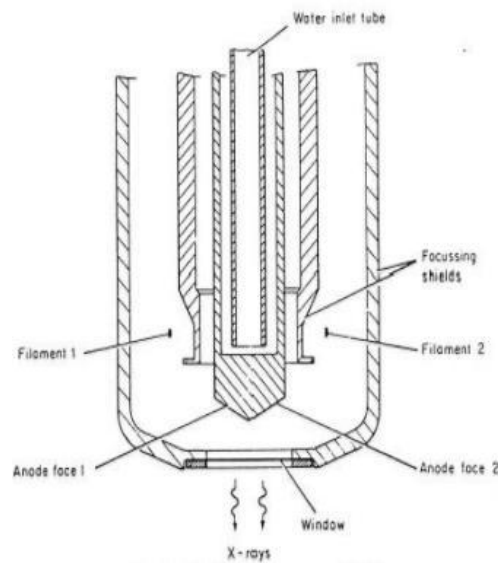


Figura 4- Esquematização Anodo<sup>4</sup>

O analisador de elétrons opera com base na energia cinética de cada elétron. Como a carga nuclear varia conforme a mudança dos átomos, a força que prende os elétrons varia, possibilitando a detecção de elétrons específicos através de suas energias cinéticas. A seleção das energias cinéticas é feita com auxílio de um campo elétrico no interior do analisador, selecionando por diferença de energia cinética, apenas aqueles elétrons determinados (figura 5). O ambiente químico que se encontra o átomo também faz com que ocorram variações dessa energia cinética (influência de



eletronegatividade, polaridade e até mesmo grupos pontuais). O detector, como o nome sugere, é aquele que detecta os elétrons através dessas variações.

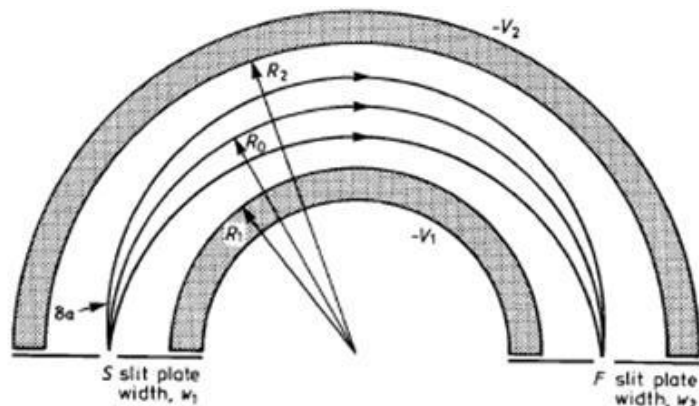


Figura 5<sup>4</sup> - Esquema de análise de elétrons através de um analisador hemisférico

### 1.1.3) Ftalocianina de Cobre

Da classe das porfirinas, as ftalocianinas são moléculas amplamente estudadas por diversos motivos (aplicação na indústria de pigmentos, no setor tecnológico e bom precursor de sínteses). A conjugação dos anéis em sua estrutura facilita a passagem de elétrons, seu grupo de pontos é  $D_{4h}$ , sendo bastante simétrica e plana.

A ftalocianina de cobre,  $C_{32}H_{16}N_8Cu$  (fig. 6), possui uma coloração azul e sua estrutura sólida é organizada majoritariamente em forma de camadas. Dessa forma é bastante comum a designação alfa e beta<sup>6</sup> para as suas formas cristalinas.

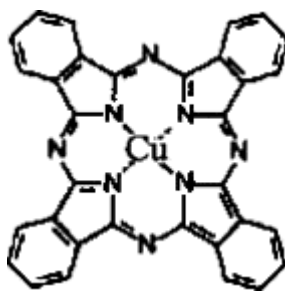


Figura 6<sup>5</sup> - Estrutura Química da CuPc

Essas características fazem das metalocianinas um importante grupo de moléculas a ser estudado, principalmente estudos de transferência e armazenamento de energia, como células solares, semicondutores, OLEDs, etc. Esse grupo possui uma grande estabilidade química e térmica, o que aumenta sua popularidade dentre os diversos materiais para tecnologia <sup>5,6</sup>.

As teorias de ligação mais comumente utilizadas para compostos metalorgânicos (Teoria do Campo Cristalino e Campo Ligante) preveem um desdobramento maior (maior energia) para os orbitais  $d_{x^2-y^2}$ , uma vez que não há ligantes ao longo do eixo Z na esfera de coordenação. No entanto, estudos confirmam que a ftalocianina de cobre possui esses orbitais um pouco mais acima do esperado, resultado de transferência de carga dentro da própria molécula, acentuadas interações coulômbicas e de energia de troca e um notável acoplamento spin-órbita (figura 7).<sup>18</sup>

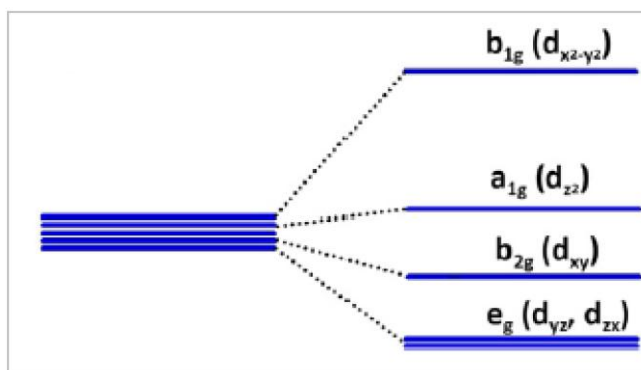


Figura 7- Desdobramento dos Orbitais d do Cobre - CuPc<sup>18</sup>

#### 1.1.4) Fulereo

A busca do entendimento de como cadeias carbônicas longas se comportam no meio interestelar era amplamente realizada por meio de vaporização de grafite com lasers. No meio das moléculas formadas, observou-se uma estrutura com 60 átomos de carbono, que posteriormente seria chamada de Fulereo (figura 8).

Os pioneiros dessa pesquisa foram os pesquisadores americanos H.W Kroto e J.R Heath, que tiveram seus resultados publicados em 1985 na revista *Nature*. A estrutura só foi comprovada mais tarde através de difração de Raios-X e infravermelho.

Hoje já foram sintetizados diversos tipos de fulereno, com diferentes números de átomos de carbono e geometrias <sup>7</sup>.

As propriedades apresentadas por essa classe de compostos, em especial o C<sub>60</sub>, são bastante importantes no que se diz respeito à transferência e armazenamento de energia. As ligações conjugadas da estrutura é um facilitador para a passagem de elétrons, assim como sua estrutura espacial e bem definida <sup>8</sup>.

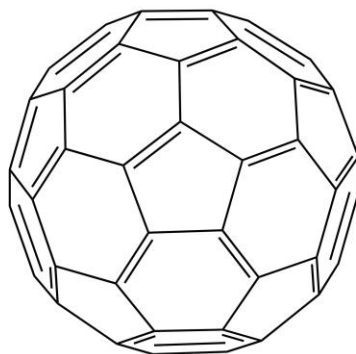


Figura 8- Estrutura Fulereno<sup>7</sup>

#### 1.1.5) Tratamento dos Dados

Os ajustes das curvas (*fittings*) dos espectros foram realizados utilizando o *software Advantage*, que acompanha o equipamento *ESCALAB250Xi* da *Thermo Scientific*. O programa utiliza combinações de curvas Gaussianas e Lorentzianas para fazer o ajuste das bandas dos espectros. A sugestão do *Advantage* é que o ajuste considere inicialmente uma contribuição de 70% Gaussiana e 30% Lorentziana, podendo ser modificado conforme necessidade. O ajuste ideal é aquele em que a combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas reproduza o espectro experimental, sem perder o significado físico de cada curva. Eventuais ruídos ou picos satélites foram desconsiderados na realização da análise de dados. Para os elementos que possuem acoplamento spin-órbita, o pico referente ao  $p_{3/2}$  (o de maior intensidade) foi a referência para o ajuste. As curvas referentes ao ajuste final foram tratadas com o programa OriginPro 8.0. Realizou-se a medida do *on-set* e *cut-off* para UPS e *on-set*

para REELS. A medida do *on-set* pode ser feita ao se traçar uma reta tangente ao início da primeira banda, cruzando-se com a linha base. O *cut-off* é o procedimento feito ao traçar-se uma tangente a “descida” da última banda, conforme será visto nos espectros de UPS e REELS.

## **1.2) Objetivos**

O projeto visa a utilização da espectroscopia de fotoelétrons para estudos de camada interna de um sistema de ftalocianinas de cobre (CuPc). Dentre as técnicas exploradas estão XPS, UPS e REELS, para análise de diversas bordas do material, como carbono, cobre, nitrogênio, oxigênio e valência. Análises de profundidade (*Depth Profile*) também foram realizadas.

O estudo foi realizado para 2 sistemas:

- Filme fino de CuPc, 30nm
- Filme fino de Fulereno 40nm, depositado sobre um filme de 20nm de CuPc

Os filmes foram fornecidos pelo professor Stergios Logothetidis do *Lab for Thin Films, Nanobiomaterials, Nanosystems & Nanometrology (LTFN), Physics Department, Aristotle University of Thessaloniki*, na Grécia, fruto de uma parceria com a Profa. Maria Luiza Rocco, do IQ-UFRJ.

Como ambos os sistemas possuem um bom histórico de condução e armazenamento de energia, o presente estudo tem como objetivo verificar as propriedades do filme de Ftalocianina de Cobre para possíveis aplicações tecnológicas, assim como o bem entendimento das técnicas envolvidas para a análise. O segundo sistema foi estudado de maneira inicial, porém visa-se ter noções sobre a interface dos dois filmes, para a composição de um dispositivo fotovoltaico do tipo bicamada.

## **2) Experimento**

As condições experimentais para os estudos de XPS são expostas abaixo:

- Uma fonte monocromatizada  $AlK\alpha$
- Energia de excitação  $h\nu = 1486,6$  eV
- Energia de passagem do analisador de elétrons de 25 eV (alta resolução) e 40 eV para a varredura (*Survey*)
- Fonte utilizada:  $Ar^+$
- Aplicação de BIAS de -5V para as análises de UPS

Especificamente, para as análises de UPS, foi utilizada uma fonte de He I (21,0 eV), com energia de passagem de 10 eV, enquanto para medidas REELS usou-se uma fonte de 1000 eV de energia. As amostras foram depositadas sobre uma plataforma de suporte com o auxílio de cola prata e colocada na pré-câmara, a qual efetuou-se a transferência para a câmara de análise. Para o *Depth Profile* utilizou-se bombardeamento por argônio e um ângulo de incidência fixo. Todas as energias apresentadas neste trabalho usam como referência o nível de Fermi.

## **3) Resultados**

### **a) Filme de Ftalocianina de Cobre**

O filme, com uma espessura de 30nm, foi depositado sobre um substrato de ITO e vidro. O ITO, óxido de índio dopado com estanho, é muito utilizado como anodo para dispositivos fotovoltaicos, onde a composição típica é de aproximadamente 75% Índio 12% Oxigênio e 8% Estanho. A primeira análise a ser feita no filme foi a chamada *Survey (Long Scan)*, que fornece a composição elementar do material e suas devidas porcentagens. O resumo dos dados pode ser encontrado nas tabelas abaixo.

A tabela 1 mostra as proporções entre os átomos que compõem a ftalocianina de cobre, enquanto a tabela 2 contém toda a composição atômica da amostra analisada.

**Tabela 1 - Relação Atômica CuPc**

Relação atômica %	Carbono	Nitrogênio	Cobre
0 nm	85,29	13,26	1,45
2 nm	85,21	12,27	2,52
4 nm	88,06	9,68	2,27
10 nm	90,31	7,57	2,11
20 nm	90,39	7,61	2

**Tabela 2- Relação Atômica Filme CuPc**

Relação atômica %	Carbono	Nitrogênio	Cobre	Flúor	Oxigênio	Silício	Argônio
0nm	79,43	12,35	1,35	1,37	0,06	4,78	0
2nm	82,19	11,83	2,43	0,23	0,79	2,53	0
4nm	85,71	9,42	2,21	0	0	1,7	0
10nm	88,17	7,39	2,06	0,11	0,48	0,8	0,98
20nm	88,04	7,42	1,95	0,07	0,47	1,05	0,97

Atentando-se aos dados da tabela 1 e, comparando-se a estrutura da molécula, os átomos de Carbono, Nitrogênio e Cobre perfazem um total de 41 átomos, sendo

78% de carbono, 19,5% de Nitrogênio e 2,44% de Cobre. Comparando com os dados obtidos, observa-se que a molécula não se encontra em proporção estequiométrica desde os 0nm e essas proporções ficam ainda mais díspares à medida que se aprofunda na molécula. As proporções indicam uma composição maior de carbono, menor de nitrogênio e menor de cobre do que aquele esperado. Nota-se um acréscimo da porcentagem de carbono à medida que é aprofundado no filme, assim como o decréscimo de nitrogênio. O aumento no cobre era esperado para manter a proporção com o carbono. A diminuição da proporção de nitrogênio pode indicar uma possível contaminação na superfície. Em nenhuma das profundidades foi constatada a proporção estequiométrica.

O panorama geral apresentado pela tabela 2 mostra alguns átomos não esperados em função da estrutura molecular, como no caso de oxigênio, flúor e silício. Flúor apresenta um decréscimo de porcentagem nas camadas mais internas da amostra, mostrando que a grande parte se encontra na superfície. Dessa forma, concluímos que se trata de elemento contaminante na superfície, cuja origem é desconhecida. A amostra é depositada sobre ITO e vidro; assim silício era esperado. No entanto, com o aumento da profundidade, verifica-se uma maior porcentagem do mesmo devido à proximidade da interface vidro-substrato. A análise de *Depth Profile* é feita através de bombardeamento com argônio. Dessa forma a presença deste átomo não causa estranheza. O grande destaque fica por conta do oxigênio, cujos valores comprovam a sua incorporação à estrutura. Uma abordagem mais minuciosa está presente na análise dos espectros de alta resolução. Abaixo encontram-se os espectros *survey* para as amostras de CuPc, nas profundidades de 0nm, 2nm, 4nm, 10nm e 20nm.

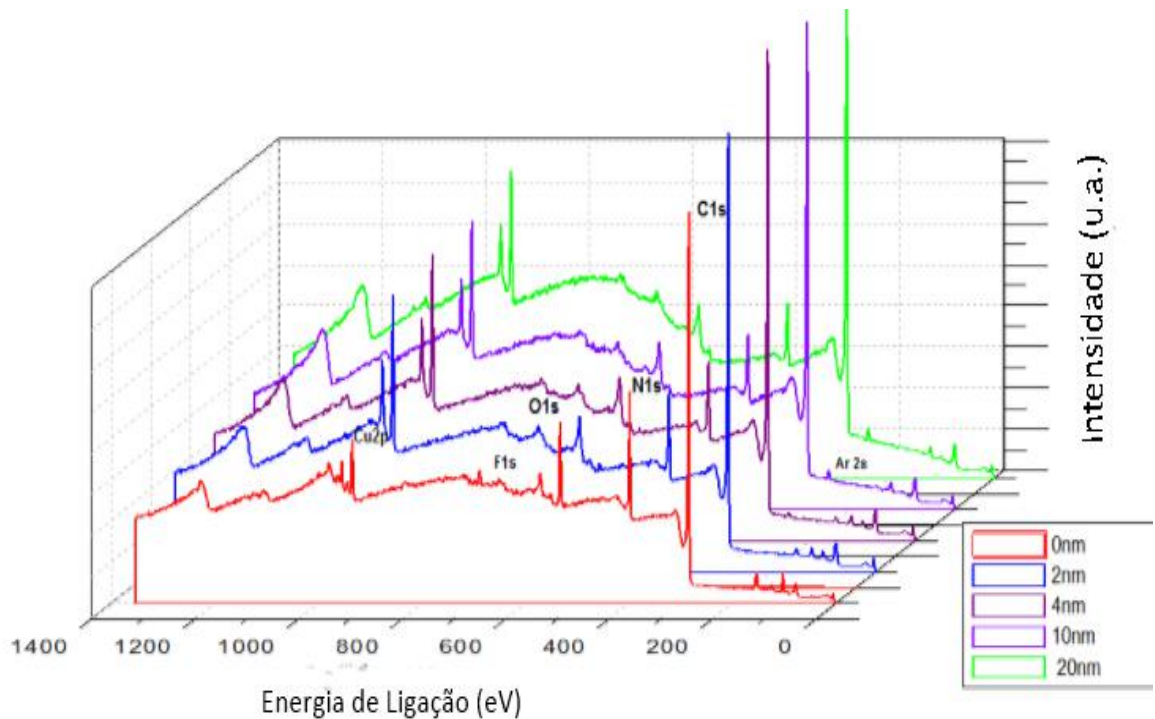


Figura 9 - *Surveys* do filme CuPc

- **Análise de Carbono**

A seguir encontram-se os respectivos espectros XPS de alta-resolução para o carbono. No primeiro, que se refere a 0nm de profundidade, é nítida a obtenção de 3 contribuições majoritárias. As ligações carbono-carbono e carbono-nitrogênio eram esperadas pela natureza estrutural da molécula. Observa-se que há uma contribuição atribuída a uma ligação com Oxigênio, e isso nos leva a algumas implicações. As contribuições de Oxigênio estão presentes de 0nm até 20 nm, o que indica possível oxidação da molécula, levando a incorporação de oxigênio em sua estrutura.

O espectro de 0nm é o único que mostra uma separação bem definida das contribuições, o que nos leva a acreditar que há uma quantidade maior de Nitrogênio e Oxigênio na superfície, fato tal que já foi constatado anteriormente neste estudo.



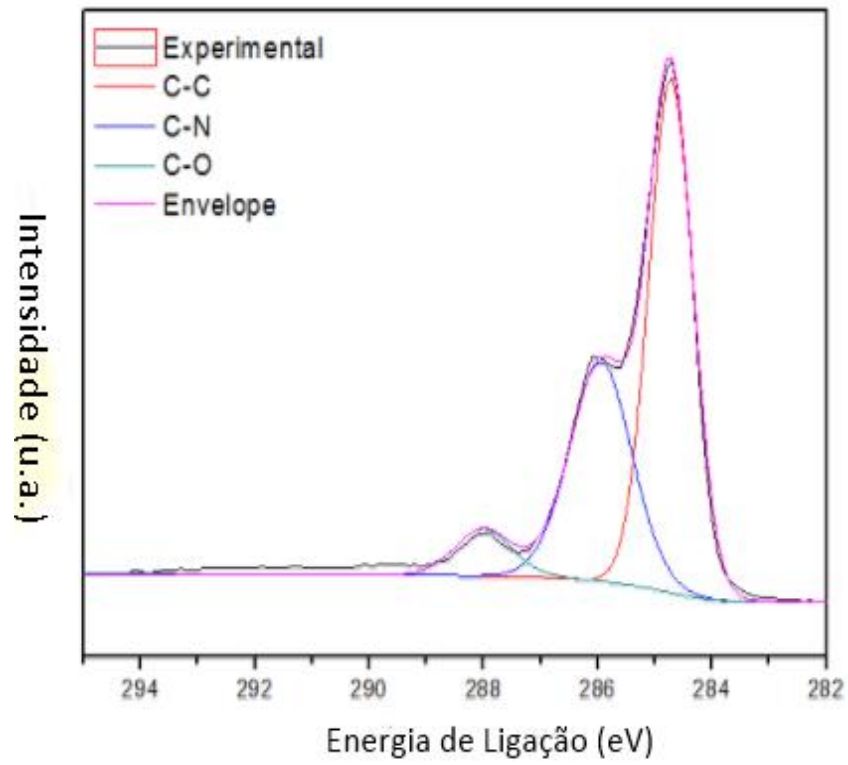


Figura 10- Carbono Alta Resolução - 0nm

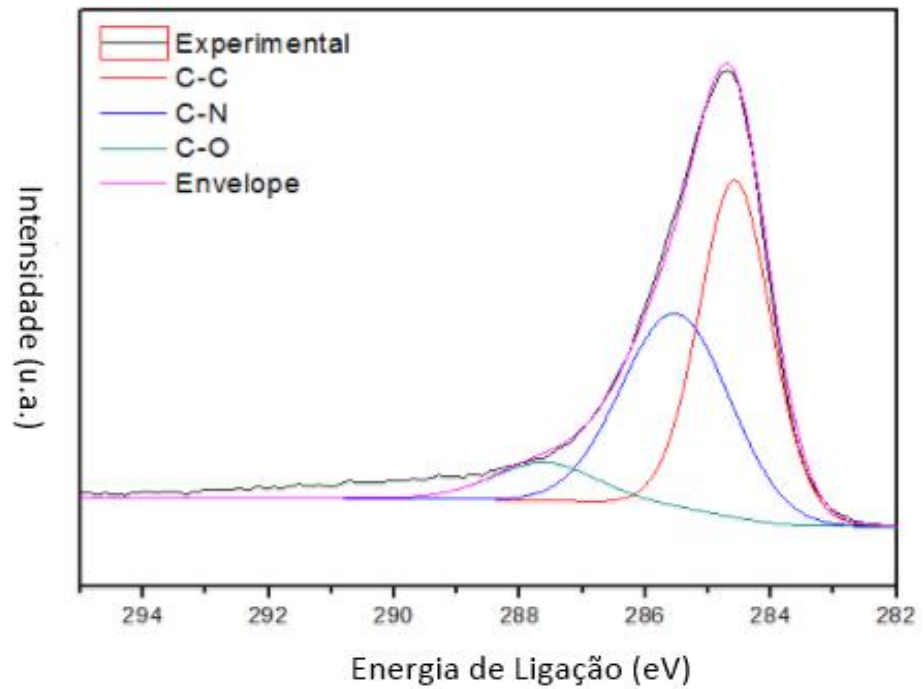
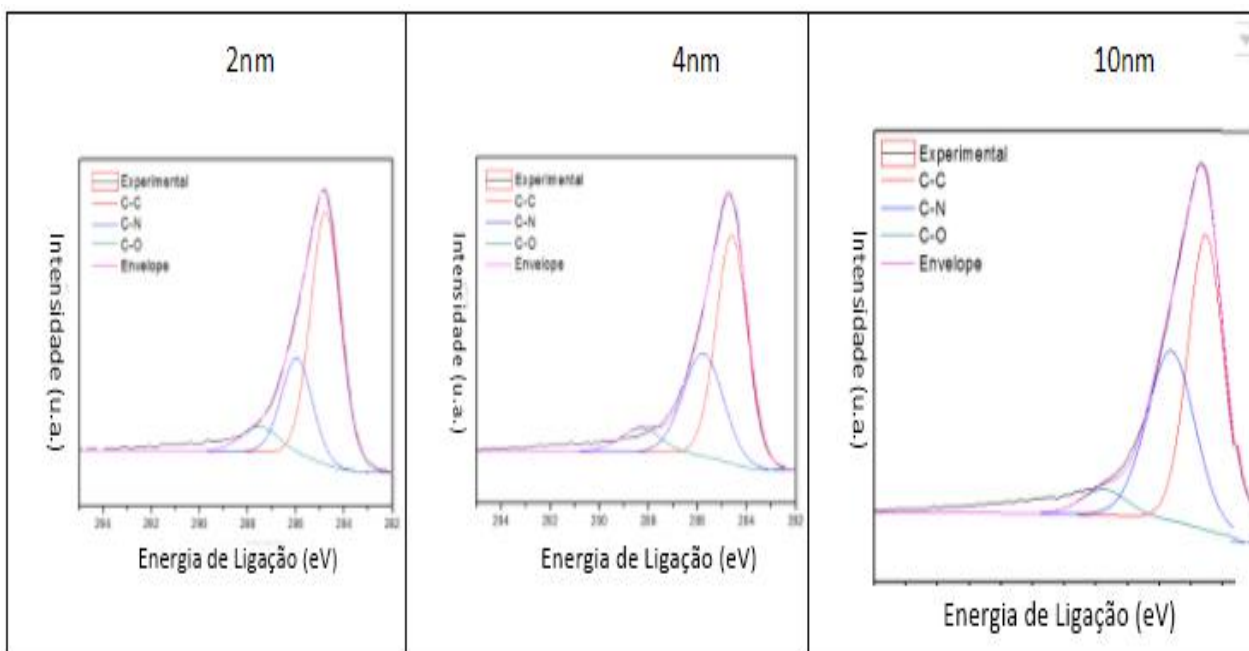


Figura 11 - Alta Resolução Carbono - 20nm

As figuras 10 e 11, na região do Carbono, superfície e camadas mais profundas, mostram, nitidamente, a diferença nas contribuições das diferentes ligações. Abaixo, espectros XPS na região do Carbono, em demais profundidades.



Figuras 12, 13 e 14 – Espectros XPS – Região do Carbono -Altas Resoluções – 2,4,10 nm respectivamente

A tabela 3 contém as contribuições do carbono ao longo da análise, enquanto a tabela 4 mostra as energias de ligação. Pela tabela 3 mostra uma ligeira queda na C-O, dado que corrobora com o apresentado até agora.

**Tabela 3- Percentagem de Contribuição**

Relação Atômica %	C-C	C-N	C-O
0nm	58,1	30,5	11,4
2nm	65,43	26,01	8,56
4nm	49,02	43,64	7,33
10nm	45,98	45,28	8,75
20nm	49,61	42,34	8,05

**Tabela 4- Energia de ligação (eV)**

	C-C	C-N	C-O
0nm	284,74	285,97	287,92
2nm	284,77	285,96	287,49
4nm	284,6	285,76	288,08
10nm	284,54	285,63	287,76
20nm	284,57	285,51	287,6

Os dados na tabela 4 confirmam a precisão da análise, e confirmam o ambiente químico do átomo de carbono.

## - Análise de Nitrogênio

Analisando a estrutura da molécula, espera-se 2 nitrogênios distintos, aqueles mais externos e aqueles ligados ao Cobre. Os ambientes químicos permitem dizer que o Nitrogênio ligado ao cobre possui menor energia. As energias relativas de Cu-N e N-C são relativamente próximas <sup>5</sup>, e nosso equipamento não conseguiu fazer a separação dos picos característicos.

Observa-se pelo espectro uma pequena contribuição, bastante larga, a qual consideramos pertencer a um *shake-up*. Após bombardeamentos, consegue-se uma separação de contribuições, características de amina <sup>11</sup>, ou seja, acredita-se que a análise de *Depth Profile* tenha danificado a amostra, o Nitrogênio se desligado do cobre e formado amina. Abaixo os espectros de alta resolução para o Nitrogênio.

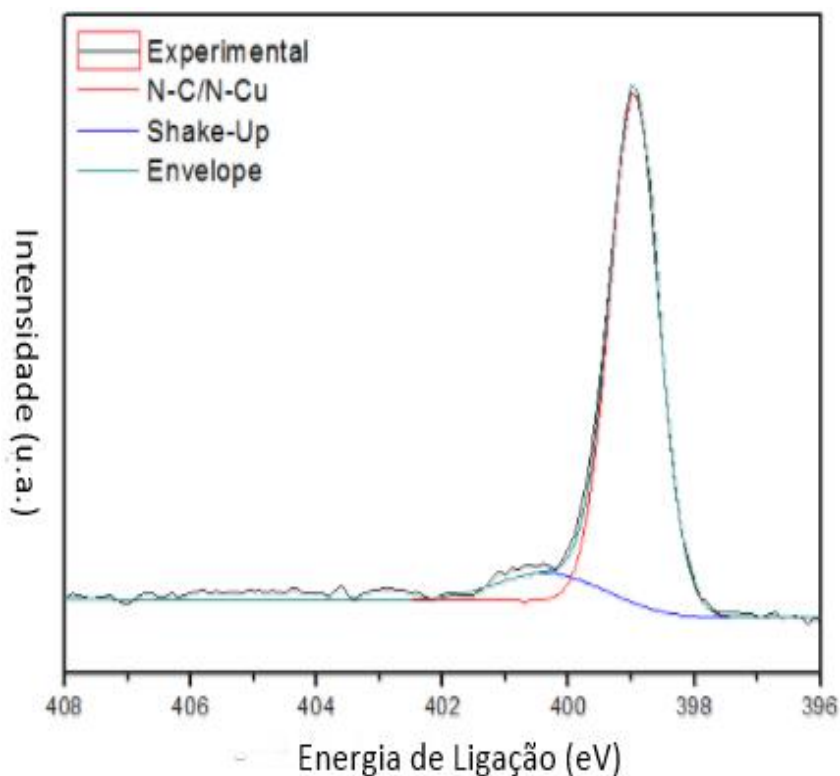


Figura 15 - Espectro XPS Alta Resolução Nitrogênio – 0nm.

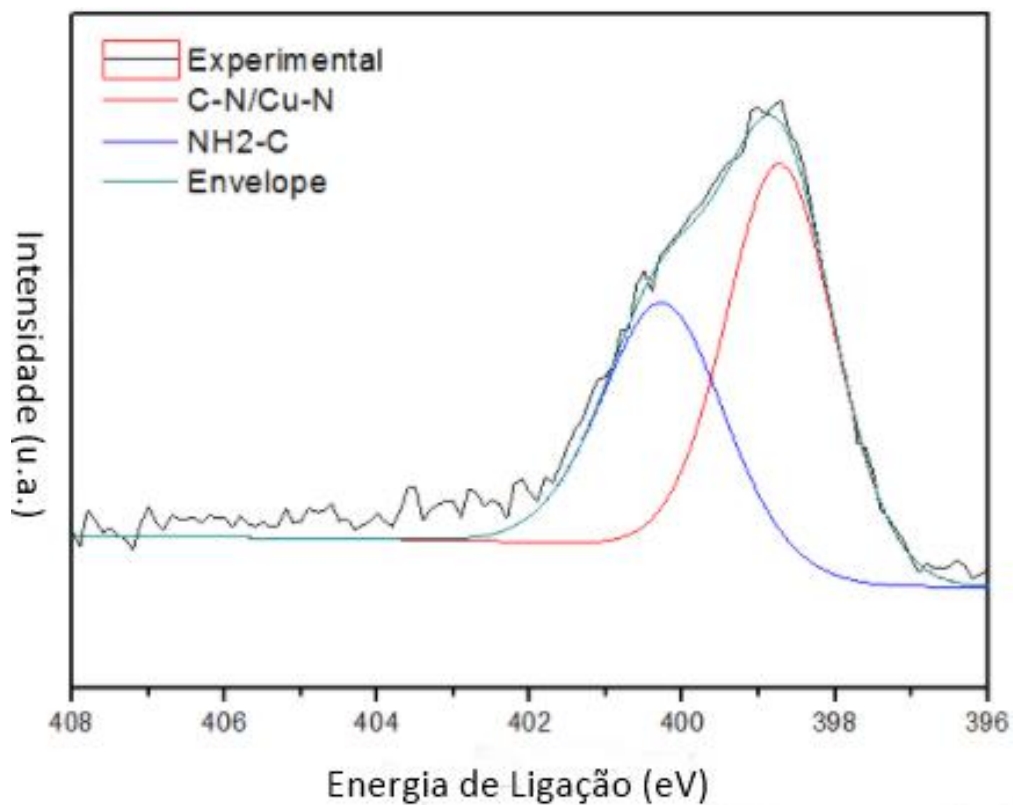
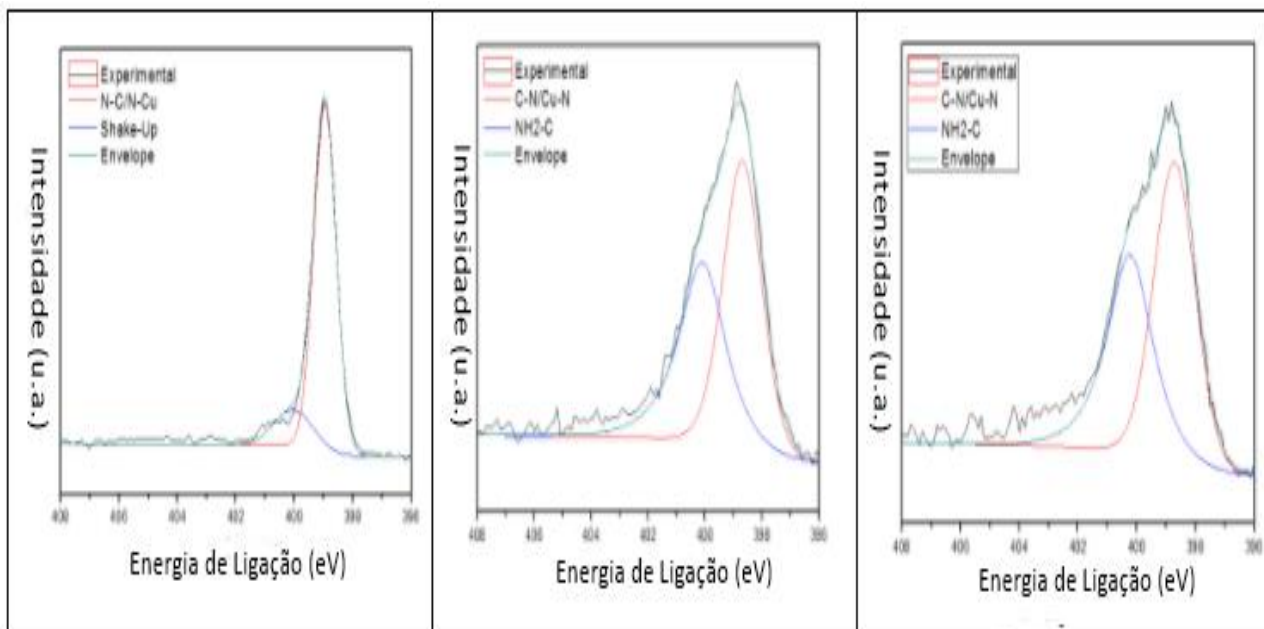


Figura 16- Espectro XPS Alta Resolução Nitrogênio - 20nm



Figuras 17,18 e 19 - Espectros XPS Alta Resolução Nitrogênio - 2,4 e 10 nm

Comparando-se os espectros é nítida a diferença entre o início e o final, mostrando a mudança ocorrida ao longo da molécula. Dessa forma pode-se relacionar a demasiada interferência do Oxigênio devido ao *sputtering* realizado de forma agressiva. Os dados das tabelas a seguir ajudam a entender o comportamento apresentado.

<b>Tabela 5 - Percentagem de Contribuição</b>			
Relação Atômica %	N-C/N-Cu	Shake-Up	C-NH2
0nm	89,79	10,21	-
2nm	84,94	15,06	-
4nm	54,72	-	45,28
10nm	55,4	-	44,6
20nm	59,78	-	40,22

<b>Tabela 6- Energia de Ligação (eV)</b>			
	C-N/Cu-N	Shake-Up	NH2-C
0nm	398,96	400,35	-
2nm	398,95	400,05	-
4nm	398,68	-	400,08
10nm	398,71	-	400,22
20nm	398,71	-	400,26

A tabela 5 mostra que as contribuições para 0 e 2nm são bastante baixas, enquanto a maior parte se concentra no primeiro pico. Dessa forma confirma-se a ideia de serem apenas picos shake-up. Outro dado que sugere isso é a pequena diferença de energia entre os picos, pouco maior que 1eV conforme tabela 6. A partir de 4nm

vemos então uma distribuição maior da segunda banda, e aliando essa observação a seu formato sugeriu-se então que esta é de fato uma contribuição referente a uma ligação química, ou seja, o ambiente químico está modificado e não apenas um Shake-Up.

- **Análise de Cobre**

Como a molécula possui apenas um ambiente químico para o Cobre (Cu-N) não eram esperadas outras contribuições. Porém o *sputtering* mostra ter causado certas interferências. Os picos característicos, provenientes do acoplamento spin-órbita do Cobre, foram bem aparentes da primeira à última análise (figuras 20 e 21). O pico do estado referente a  $p_{3/2}$  para ftalocianina de cobre (já tabelado) é de 935 eV<sup>9</sup>. Dessa forma os dados se apresentaram de forma estável e coerentes variando, majoritariamente, a intensidade e a quantidade de cobre, conforme analisado pela varredura (figuras 22,23 e 24). Abaixo encontram-se os espectros de alta resolução de cobre.

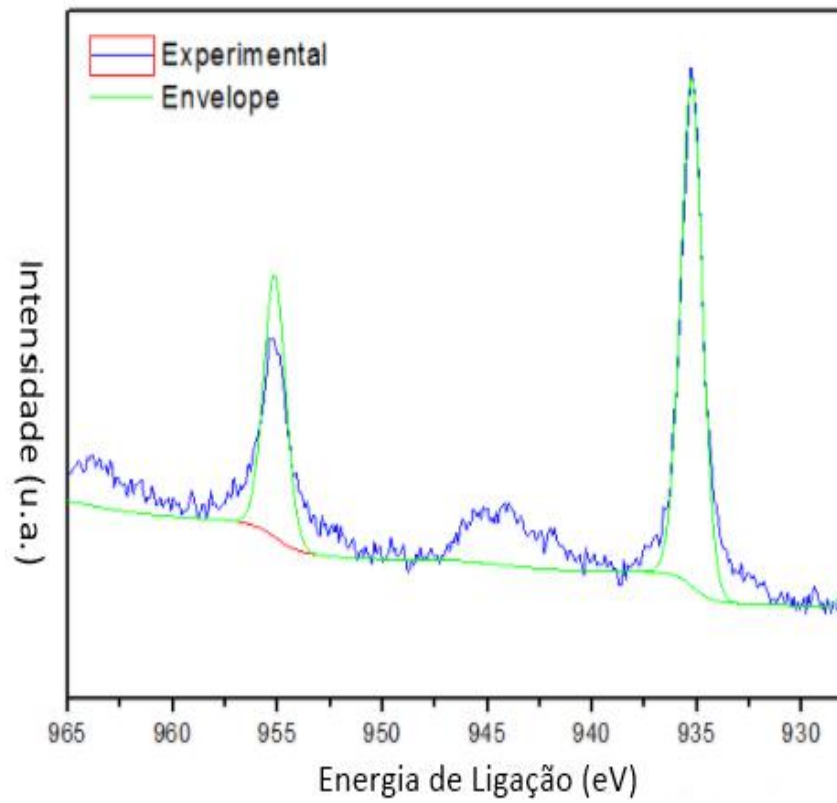


Figura 20 - Espectro XPS Cobre Alta Resolução 0nm

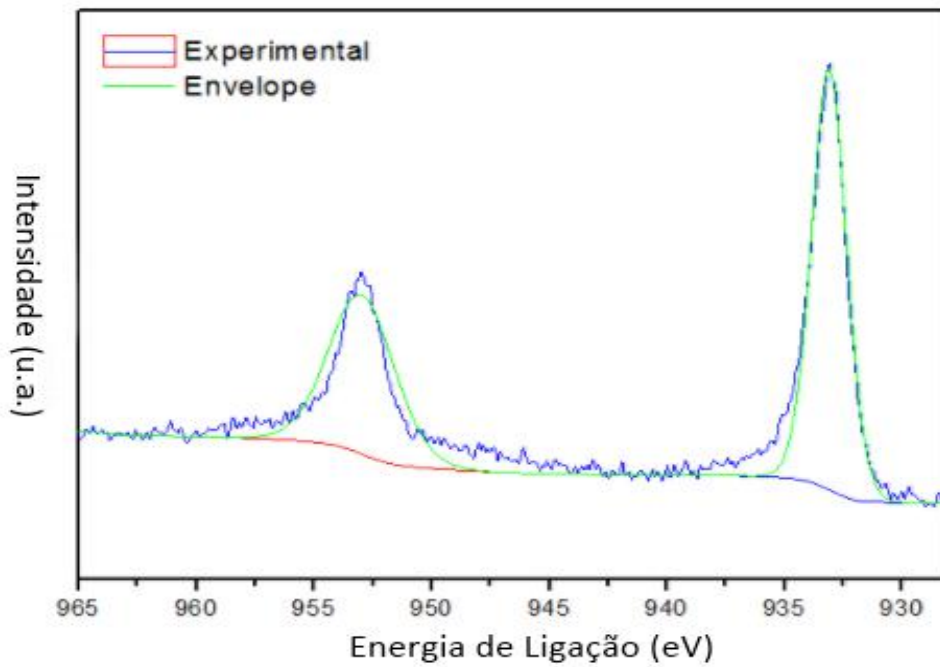
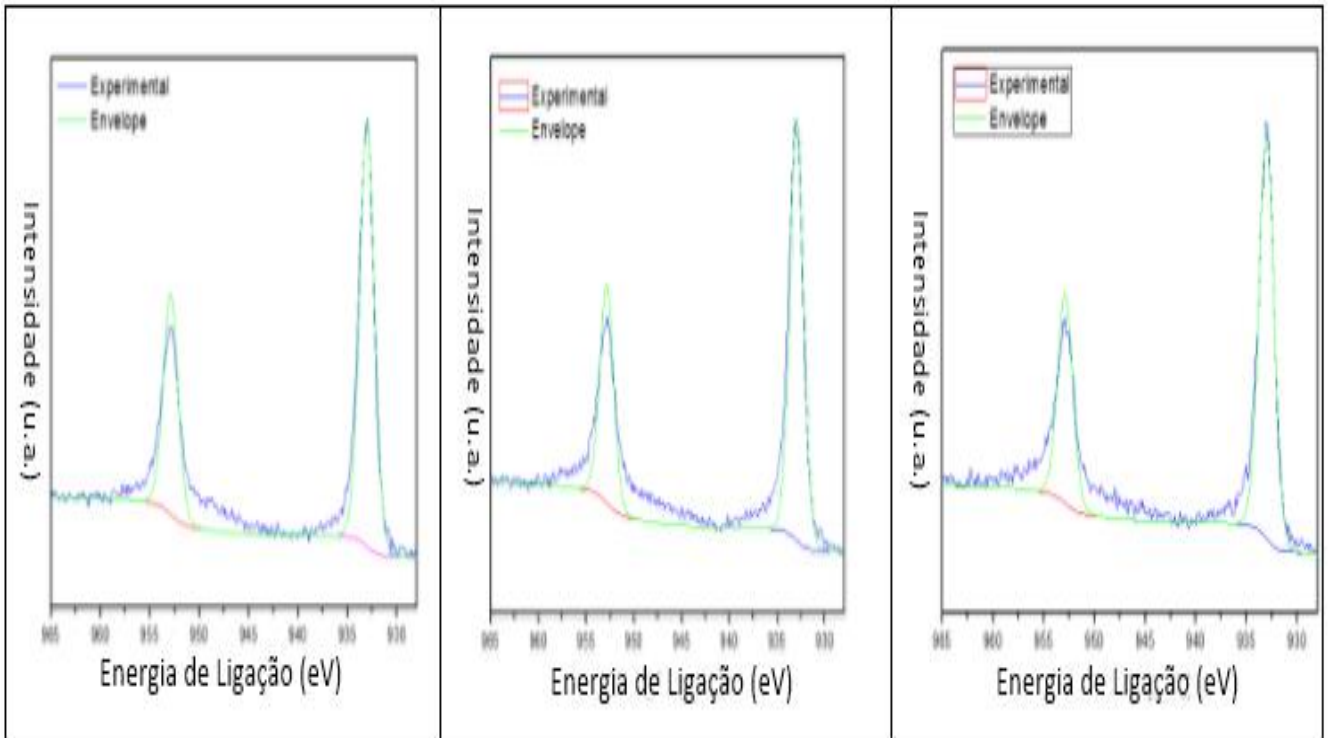


Figura 21 - Espectro XPS Alta Resolução Cobre 20nm





Figuras 22,23 e 24 - Espectros XPS Alta Resolução Cobre - 2,4 e 10 nm respectivamente.

Tabelas contendo os dados para o cobre encontram-se abaixo:

Tabela 7 - Percentagem de Contribuição		
Relação Atômica %	Cu p3/2	Cu p1/2
0nm	49,77	50,23
2nm	49,77	50,23
4nm	49,77	50,23
10nm	49,77	50,23

<b>Tabela 8- Energia de ligação (eV)</b>	<b>Cu p3/2</b>	<b>Cu p1/2</b>
0nm	935,26	955,14
2nm	933,11	952,89
4nm	933,07	952,85
10nm	933,02	952,88
20nm	933,14	952,97

A tabela 8 demonstra que o pico característico de ftalocianina aparece em torno de 935 eV em 0nm. Após isso, nota-se que o pico desloca-se em energia para 933 eV, que corresponde a Cu-O, demonstrando que o Oxigênio liga-se ao Cobre <sup>9;10</sup>. As proporções se mantêm em grande parte do filme erodido, conforme tabela 7.

- **Análise do Oxigênio**

Originalmente não pertencente a molécula, espera-se que com as análises dos ambientes químicos do elemento possa-se inferir de que maneira ele está ligado na molécula. A presença majoritária de sua ligação com carbono é esperada devido às análises anteriores. Conforme a tabela 10 atribuiu-se uma banda para C-O e outra, localizada em 533,63 eV, a C-OH para moléculas aromáticas <sup>9,11</sup>. O desaparecimento do elemento a partir de 2nm se dá de forma abrupta (figuras 25 e 26).

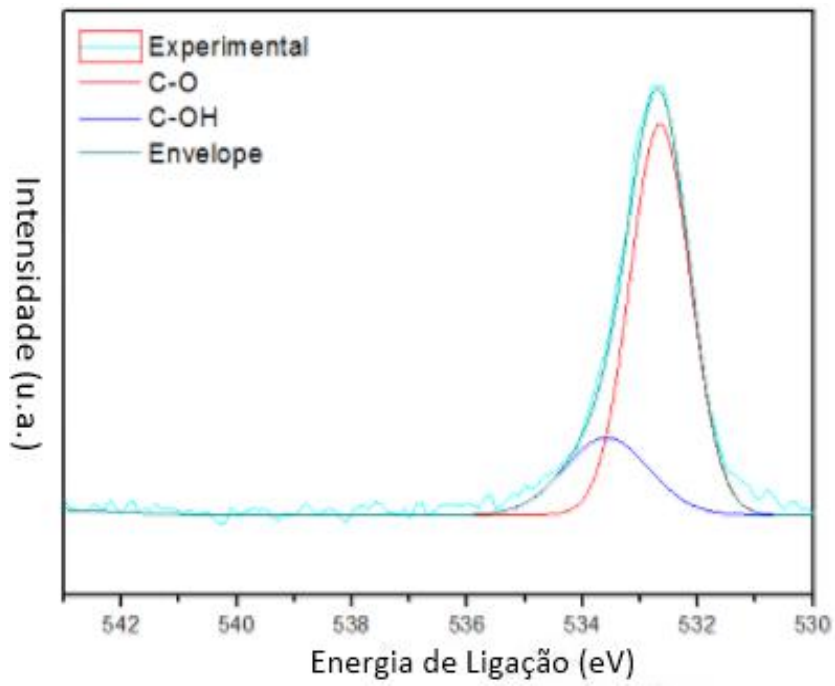


Figura 25- Espectro XPS Alta Resolução Oxigênio - 0nm

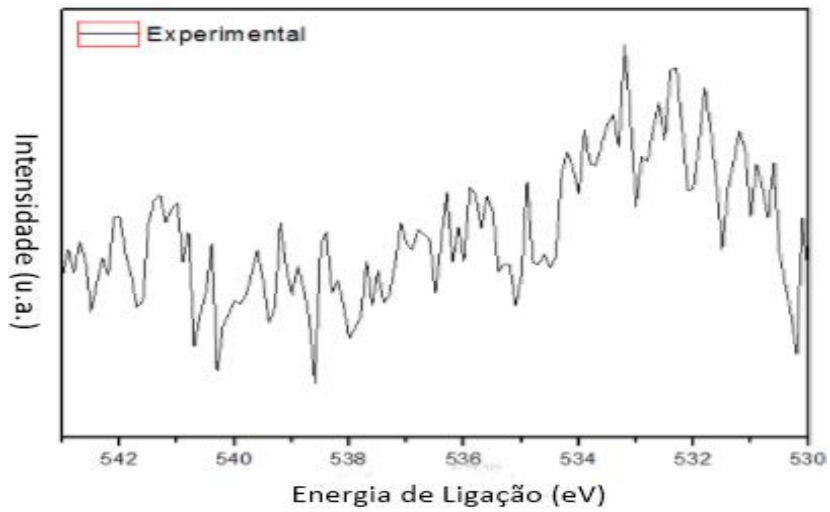
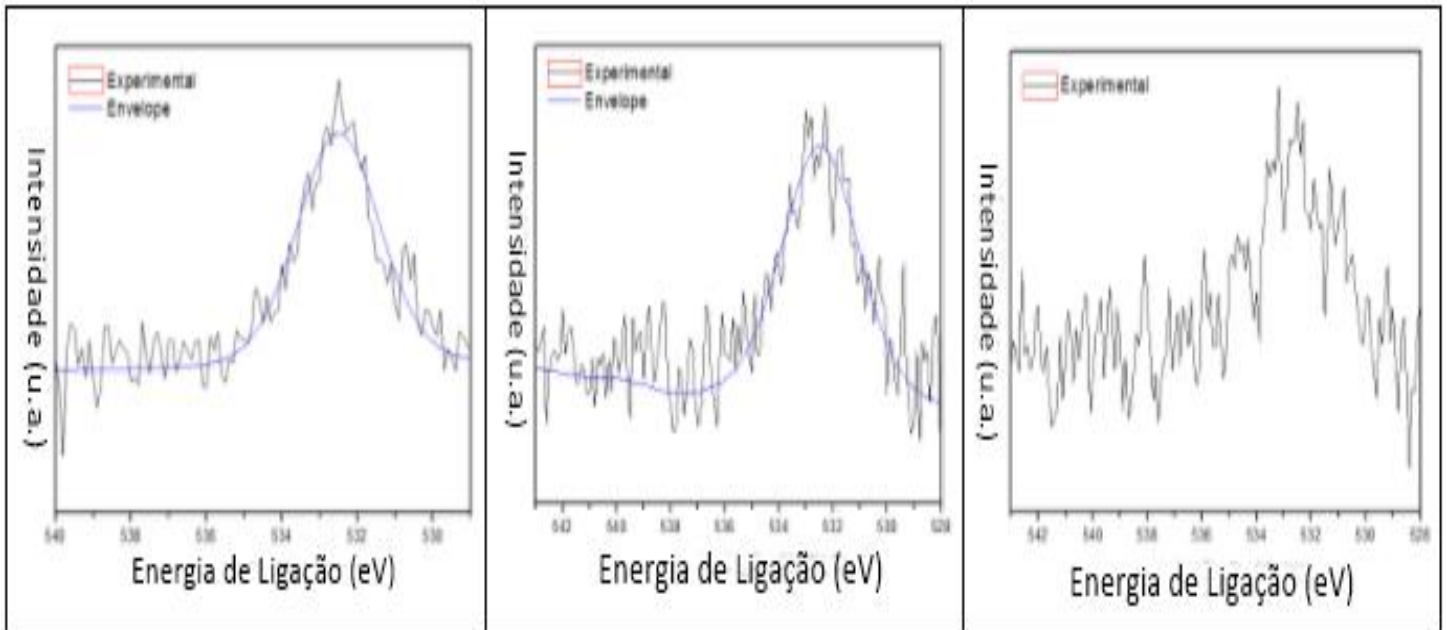


Figura 26- Espectro XPS Alta Resolução Oxigênio 20nm



Figuras 27,28 e 29 - Espectros XPS Alta Resolução Oxigênio - 2,4 e 10 nm respectivamente.

O ambiente químico do Oxigênio não indica a presença do CuO, onde sua energia era esperada estar entre 529-530 eV<sup>12</sup>. Porém os espectros de cobre fortemente indicam a presença do mesmo. Seguem abaixo as tabelas com os dados completos da análise do elemento em questão.

**Tabela 9- Percentagem de Contribuição**

Relação Atômica %	C-O	C-OH
0nm	78,41	21,59
2nm	100	-
4nm	100	-
10nm	-	-

**Tabela 10 -Energia de ligação (eV)**

	C-O	C-OH
0nm	532,65	533,63
2nm	532,5	-
4nm	532,25	-
10nm	-	-
20nm	-	-

#### - Análise do Flúor

Diferentemente do Oxigênio, um contaminante normalmente esperado, a detecção do Flúor foi uma surpresa, uma vez ele não é proveniente da síntese da molécula. Pelos espectros demonstrados abaixo verifica-se a corroboração com os dados do Survey, que indica apenas uma contaminação superficial e não proveniente do filme, levando a acreditar que o aparecimento do Flúor se dá por alguma contaminação na câmara de amostras. Seguem abaixo os espectros e dados obtidos. Observação: serão apresentados, apenas os espectros de 0nm e 2 nm, já que a partir de 2 nm verificam-se apenas ruídos (Figs. 30 e 31).

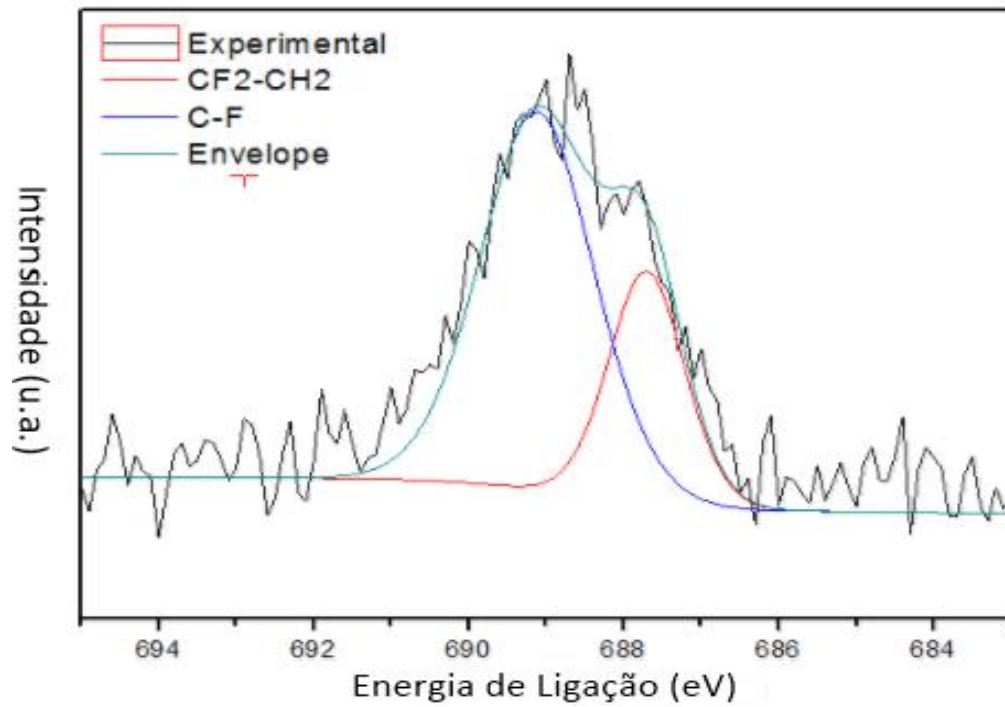


Figura 30 - Espectro XPS Alta Resolução Flúor - 0nm

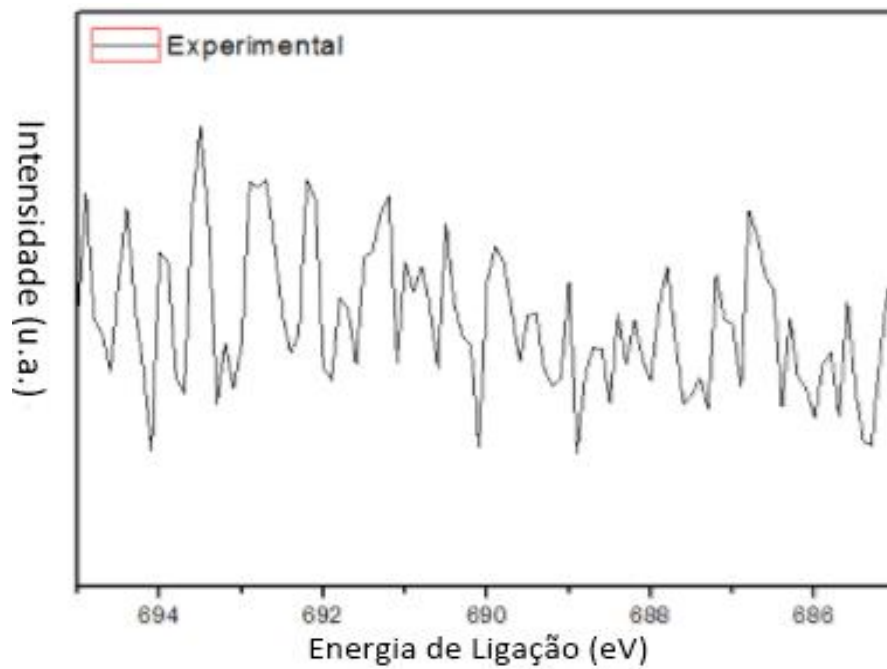


Figura 31- Espectro XPS Alta Resolução Flúor - 2nm

Como observado, assim que se analisa fora da superfície, o espectro de flúor mostra apenas ruídos. Seguem as tabelas referentes aos dados. A tabela 11 e 12 mostram que de fato não há mais do elemento presente em níveis profundos.

<b>Tabela 11 - Percentagem de Contribuição</b>		
Relação Atômica %	F-C	CF2-CH2
0nm	65,45	34,55
2nm	-	-
4nm	-	-
10nm	-	-

<b>Tabela 12 -Energia de ligação (eV)</b>		
	F-C	CF2-CH2
0nm	689,12	687,7
2nm	-	-
4nm	-	-
10nm	-	-
20nm	-	-

- **Análise Silício**

A composição típica de vidro, SiO, seria esperada para níveis mais profundos no filme. Porém não é esse o comportamento observado. Assim como o Cobre, o orbital analisado do silício é o orbital p. Uma vez que o filme está depositado sobre vidro esperava-se que a concentração de Si aumentasse com a profundidade, porém não é o que ocorre. A partir da profundidade de 4 nm não se encontra mais Silício.

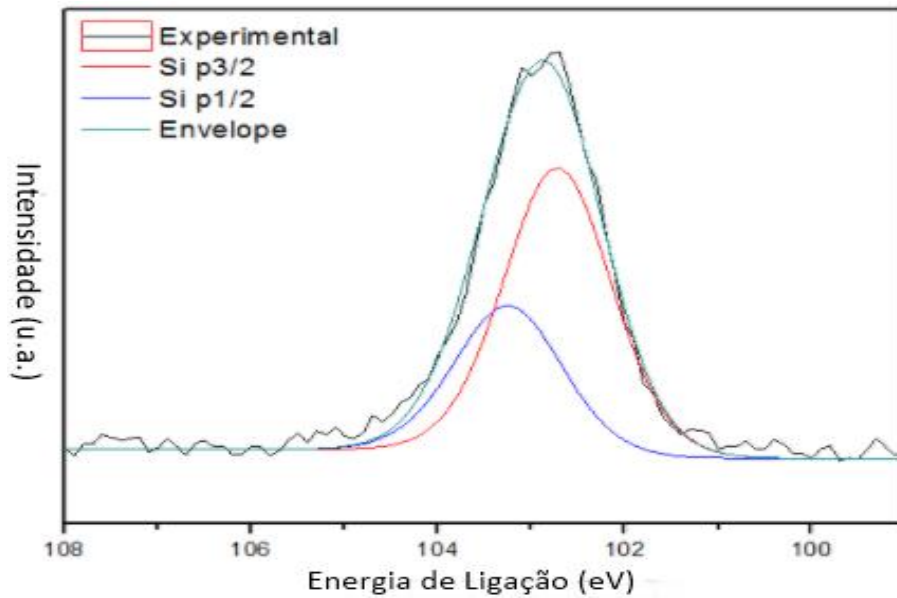


Figura 32-Espectro XPS Alta Resolução Silício - 0nm

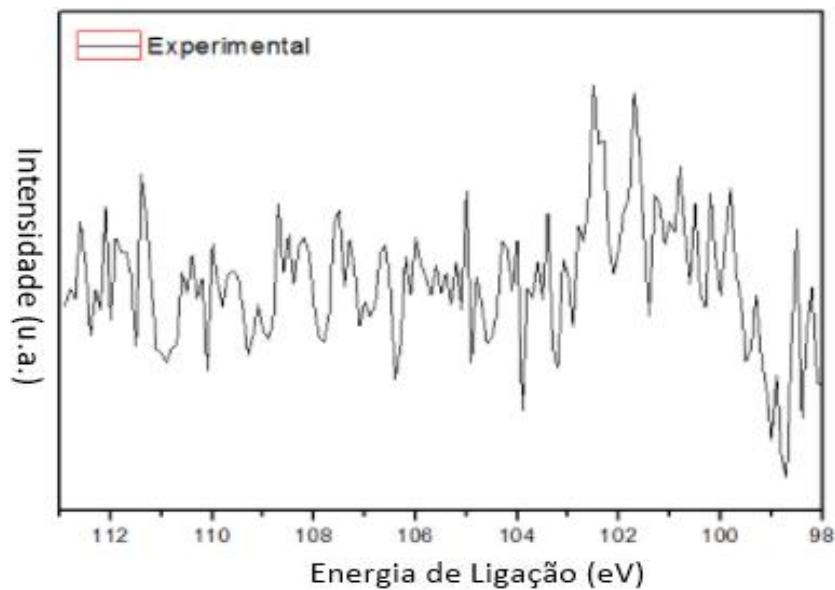
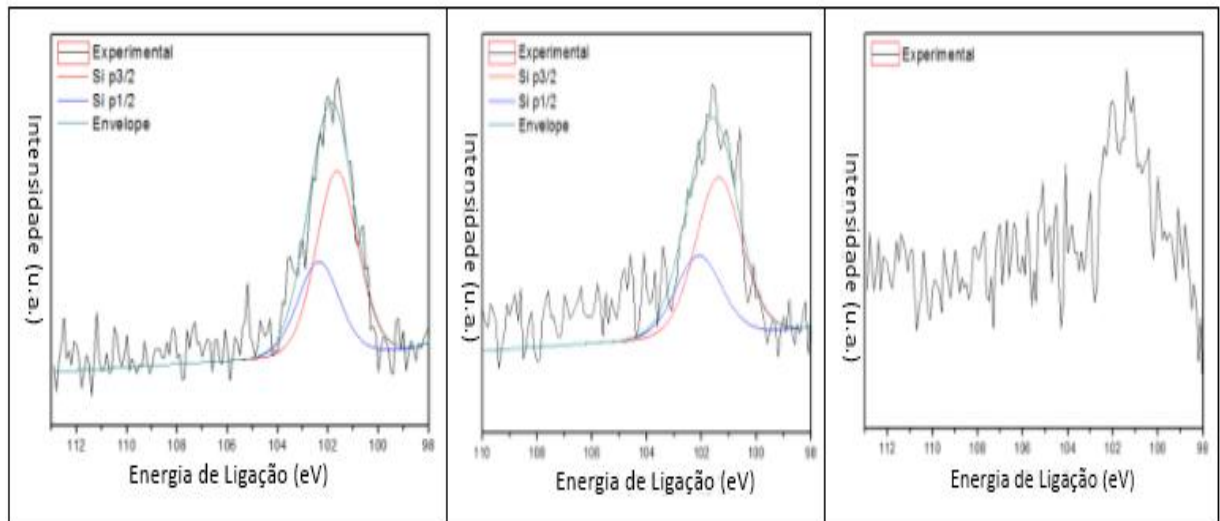


Figura 33- Espectro XPS Alta Resolução Silício - 20nm





Figuras 34, 35 e 36 - Espectros XPS Alta Resolução Silício - 2,4 e 10 nm respectivamente.

A atribuição a energia de 102,72 eV, tabela14, para o pico referente ao  $p_{3/2}$  é ao  $\text{Si-O}^{15}$ . As demais energias são distantes. Dessa forma conclui-se que o Silício não se ligou a nenhum elemento presente no filme de interesse. Dessa forma não há como atribuir se o  $\text{SiO}$  observado é proveniente do vidro, como esperado, ou do oxigênio atmosférico com silício de superfície. A partir de 2nm, tabela 14, verifica-se uma mudança de ambiente químico, que se aproxima da energia de ligação  $\text{Si-N}^{13}$ . Com isso infere-se que o Silício também é proveniente de uma contaminação proveniente da câmara, sendo desligada da síntese do filme.

<b>Tabela 13- Percentagem de Contribuição</b>		
Relação Atômica %	p3/2	p1/2
0nm	50	50
2nm	50	50
4nm	50	50
10nm	-	-

<b>Tabela 14- Energia de ligação (eV)</b>		
	p3/2	p1/2
0nm	102,72	103,25
2nm	101,85	102,8
4nm	101,38	102,11
10nm	-	-
20nm	-	-

### **- Região da Valência por XPS**

A região de valência caracteriza-se por possuir os elétrons mais externos, permitindo obter informações sobre o valor em energia do orbital de fronteira HOMO, importante para transferência de elétrons (informação importante pois o filme visa aplicação em dispositivos com fins energéticos).

Como a técnica de XPS é bastante energética, e a região de valência pertence a região de UV-Vis, é esperado uma alta interferência do substrato ITO/Vidro. Dessa forma podemos concluir que a análise é feita para o conjunto filme + ITO/Vidro. Para o

escopo deste estudo serão analisadas apenas as valências da superfície e dos 20 nm de profundidade. O valor esperado para a energia do HOMO referente a valência pode variar de 1,2 eV até um máximo de 1,6 eV para a ftalocianina de cobre <sup>16</sup>.

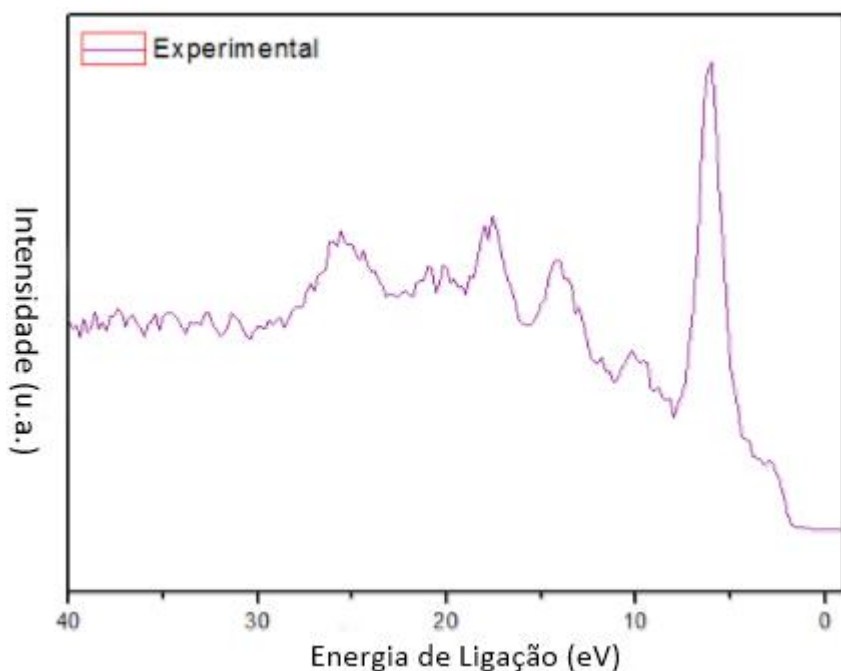


Figura 37 - Espectro XPS Valência - 0nm

O valor obtido para o *on-set* foi de 1,76 eV o que difere bastante daquele esperado. Dessa forma conclui-se que os contaminantes (principalmente Oxigênio) tenham interferido em demasia, provocando um deslocamento significativo na energia de ligação.

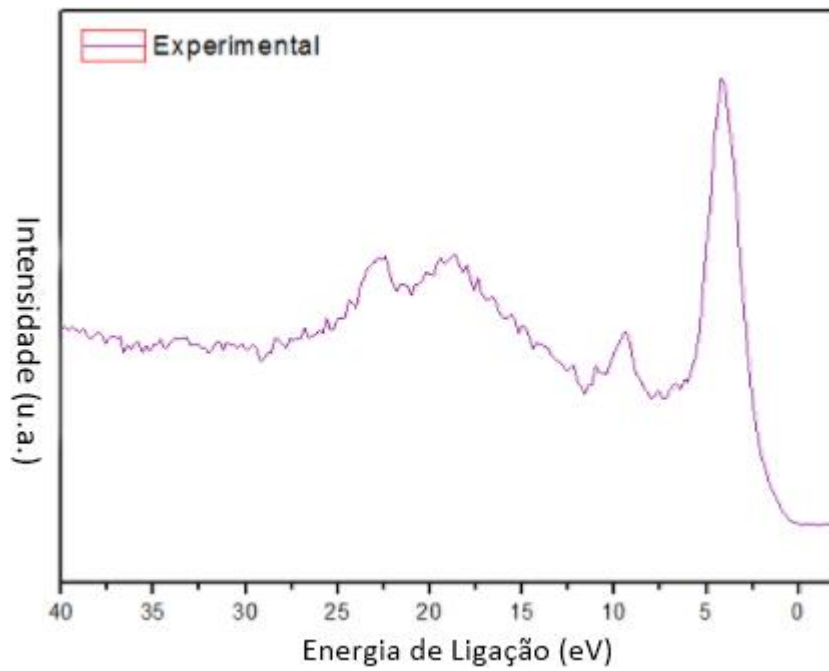
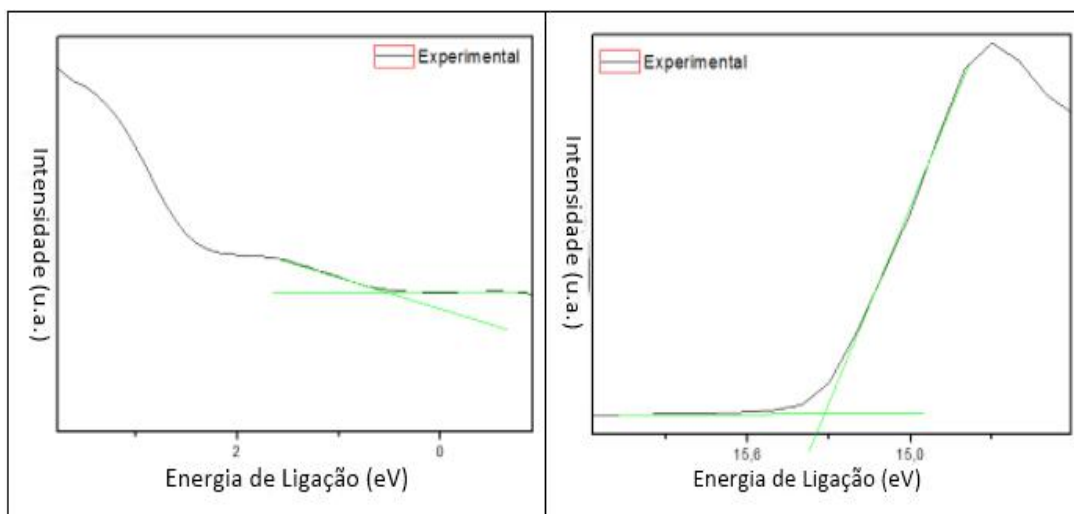


Figura 38- Espectro XPS Valência - 20nm

Nota-se um perfil de espectro bastante diferente da superfície (figura 38) para o interior do filme (figura 39). E isso se reflete na energia obtida para o *On-Set*, que foi a de 1,9 eV para esse último caso.

## - UPS

O espectro de valência por UPS é bastante semelhante ao encontrado na literatura<sup>17,18</sup>.



Figuras 39 e 40 - Espectros UPS aproximados, *On-set* e *cut-off* respectivamente

Utilizando a primeira subida e a intersecção das retas tangentes (*On-Set*) obteve-se um valor de 0,535 eV, chegando bem próximo a um valor esperado<sup>17</sup>. Os espectros encontrados acima (Figuras 39 e 40) mostram as regiões de onde as informações referentes a HOMO e função trabalho foram obtidas (39 e 40, respectivamente).

Para a função trabalho temos, primeiramente, um fluxo de fótons na energia de 21,21 eV. Assim o *cut-off* nos dá um valor de 15,3 eV. Desta forma obtemos uma função trabalho de  $21,21 - 15,3 = 5,91$  eV. A função trabalho encontrada na literatura está em aproximadamente 5.8 eV<sup>17</sup>, bastante próximo do valor encontrado neste trabalho.

## - REELS

A energia obtida para o *on-set* dos espectros de REELS referem-se a energia das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ <sup>19</sup>. Com isso podemos ter noções de como o material se comporta no quesito de transporte de carga. O espectro de REELS da CuPc encontra-se abaixo.

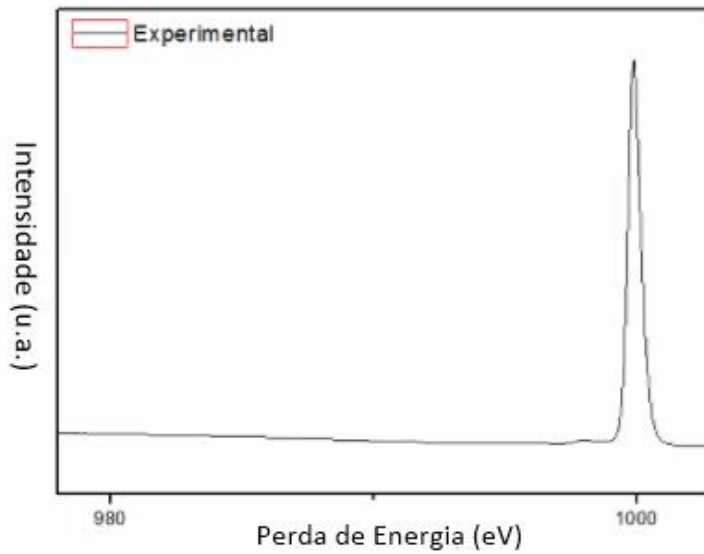
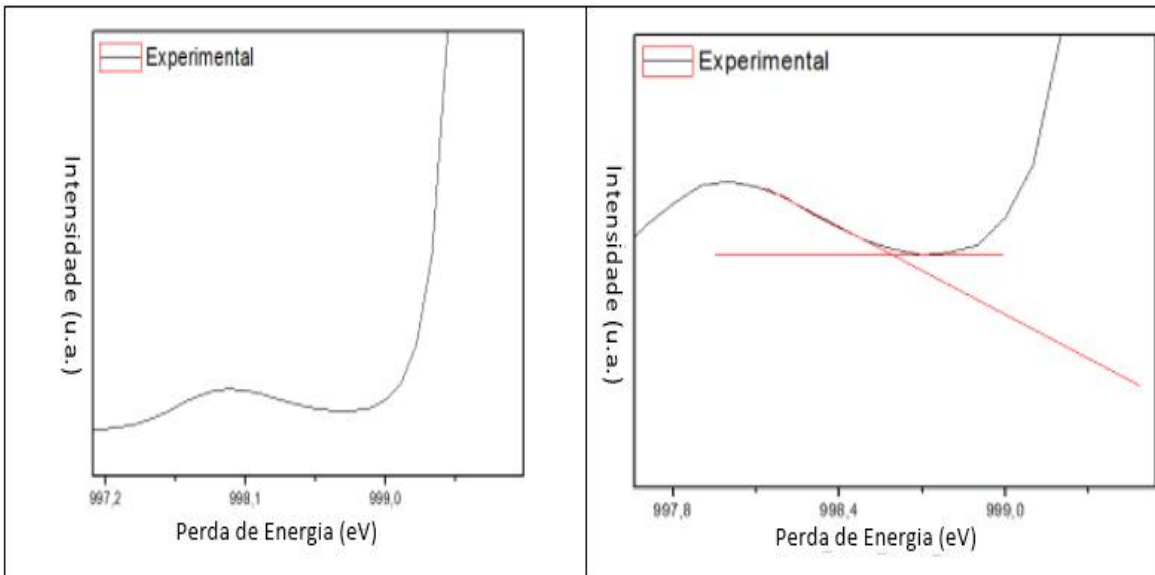


Figura 41- Espectro Reels CuPc



Figuras 42 e 43 - Espectros aproximado da região final e on-set de REELS para CuPc

A energia obtida para o *on-set* é de 998,58 eV aproximadamente. Como o pico está calibrado a 1000 eV, tem-se a energia da transição como  $1000 - 998,58 \text{ eV} = 1,42 \text{ eV}$ . O valor obtido na literatura para a molécula de CuPc é de 1,9eV.

## b) Filme de Ftalocianina de Cobre + Filme de C<sub>60</sub>

O filme de fulereno, possui uma espessura de 30 nm, enquanto o de ftalocianina apenas 20, e este encontra-se abaixo do de fulereno. Como dito anteriormente, uma das possíveis aplicações do sistema de filmes é visando células solares, através de dispositivos fotovoltaicos. Abaixo encontra-se um esquema do dispositivo do tipo Bicamada.

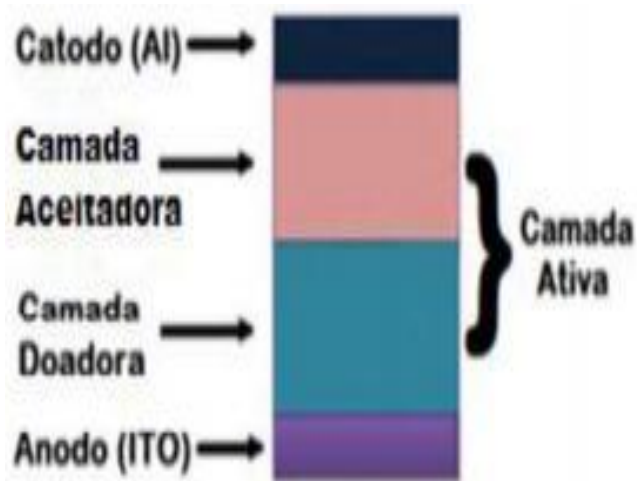


Figura 44- Dispositivo Fotovoltaico

O filme de CuPc, por suas propriedades já descritas seria então a camada doadora de elétrons, enquanto o fulereno, a aceitadora, e o ITO, como também descrito, o ânodo. A análise do filme espera-se bem pouco dos constituintes da ftalocianina. Assim como no sistema anterior, a análise foi feita até 20 nm, o que significa que não se chegou até a interface CuPc e C<sub>60</sub>, que seria a região de maior interesse. Uma vez que não se enxerga a ftalocianina (como os espectros e tabelas evidenciarão) não há necessidade de verificar a proporção estequiométrica.

**Tabela 15 - Relação Atômica Filme CuPc/C60**

Relação Atômica %	Carbono	Nitrogenio	Cobre	Flúor	Oxigênio	Silício	Argônio
0nm	86,32	-	-	0,62	10,24	2,82	-
2nm	95,19	-	-	-	2,41	0,81	1,59
4nm	95,09	-	-	-	1,88	0,66	2,38
10nm	95,28	-	-	-	1,93	-	2,79
20nm	95,35	-	-	-	1,75	-	2,9

Como salientado e mostrado na tabela 15, o carbono do filme de C<sub>60</sub> aparece em maior quantidade que os demais elementos e, em nenhum momento, os demais constituintes da ftalocianina apareceram. O Oxigênio, mostra-se bastante presente, principalmente na superfície do filme. Assim como no filme anterior, o Flúor também aparece, mas nesse caso ainda mais superficialmente, uma vez que não há indícios do mesmo a partir de 2 nm.

Dessa vez, com uma espessura total (soma dos dois filmes) é maior que a anterior, de fato esperava-se que o Silício não aumentasse, uma vez que o substrato (que também foi composto de vidro e ITO) está em porções ainda mais profundas. A figura 44 abaixo elucida os dados acima apresentados. Como dito, as análises para esse sistema precisam ser melhor trabalhadas, assim como as atribuições de suas bandas para os átomos que o compõem. Dessa forma, apenas uma análise superficial desse conjunto será apresentada neste trabalho.



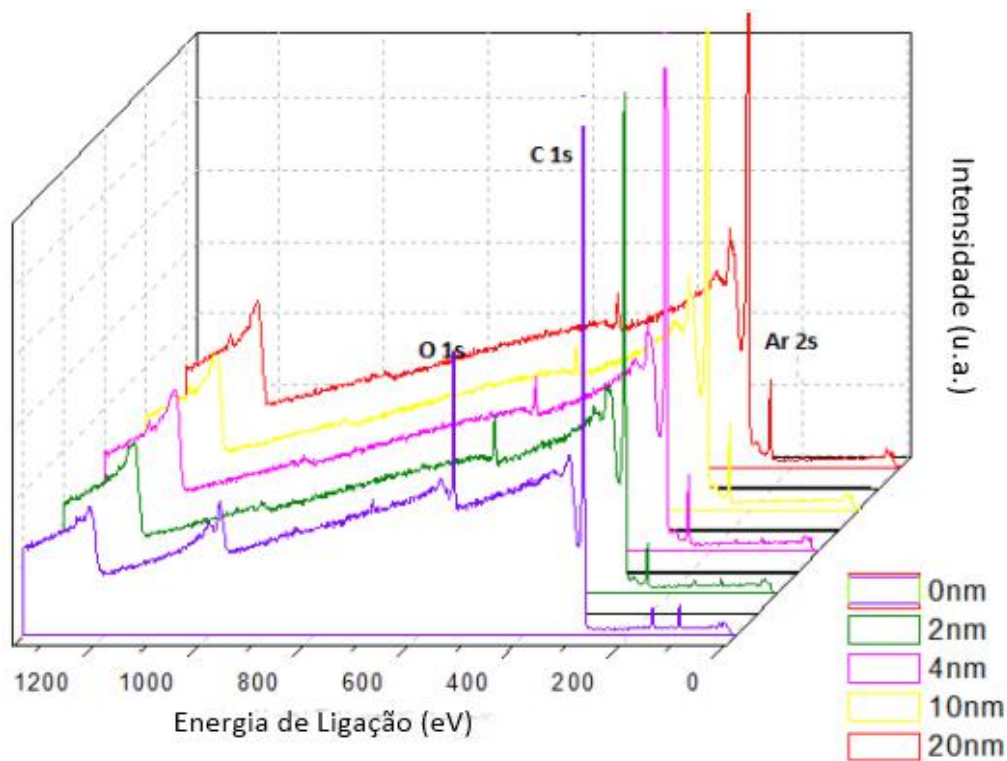
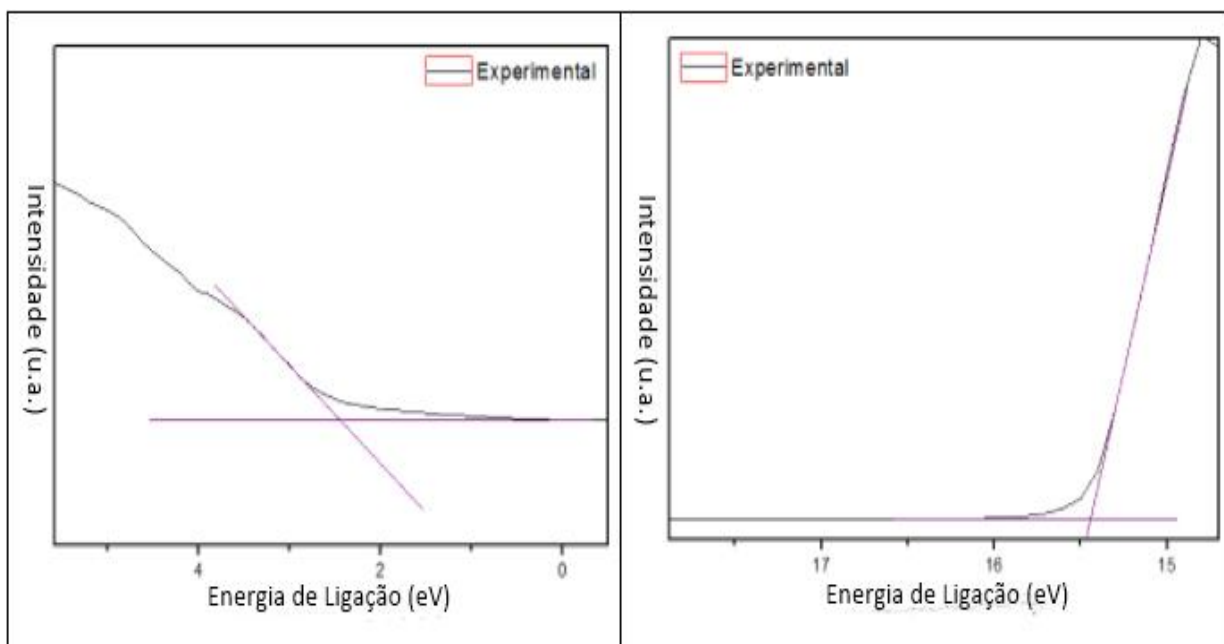


Figura 45- Surveys Filme C<sub>60</sub> e CuPc

Novamente o aparecimento do Argônio é observado, devido ao bombardeamento. Os espectros de alta resolução obtidos para os átomos que compõem o filme de ftalocianina (com exceção do carbono) apresentam-se apenas em ruídos, o que já era esperado pois a interface não foi atingida.

#### - UPS

Os espectros de UPS são referentes ao C<sub>60</sub> uma vez que eles são bastante semelhantes aos encontrados na literatura. Os valores de energia para o HOMO e para a função trabalho são retirados do *On-Set* e *Cut-Off* respectivamente. Para a obtenção da função trabalho um procedimento matemático igual ao executado para o CuPc foi realizado. O detalhamento encontra-se mais abaixo.



Figuras 46 e 47 - Espectros UPS: *on-set* e *cut-off* respectivamente

O valor obtido pelo *on-set* é o valor referente ao HOMO, que nessa análise possui 2,42 eV. Por sua vez o valor obtido pelo *cut-off* foi de 15,44 eV. Analogamente ao feito com o filme de Ftalocianina:

$$21,21 - 15,44 = 5,77 \text{ eV.}$$

- REELS

O espectro de REELS encontra-se abaixo:

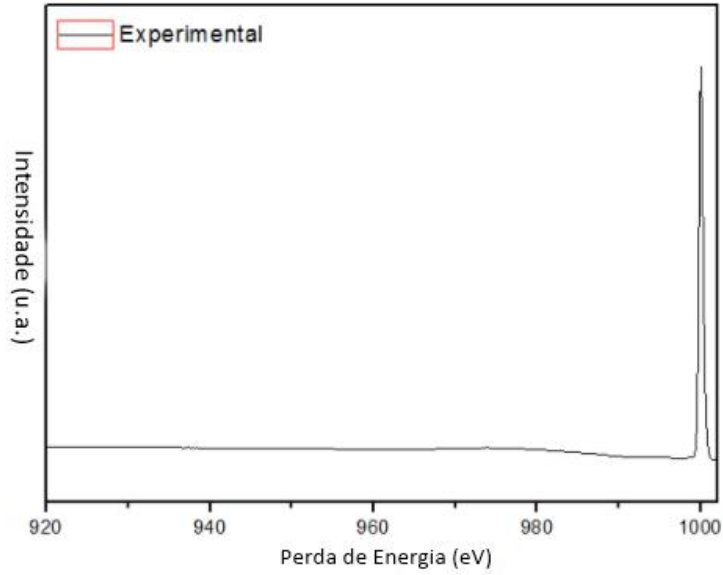
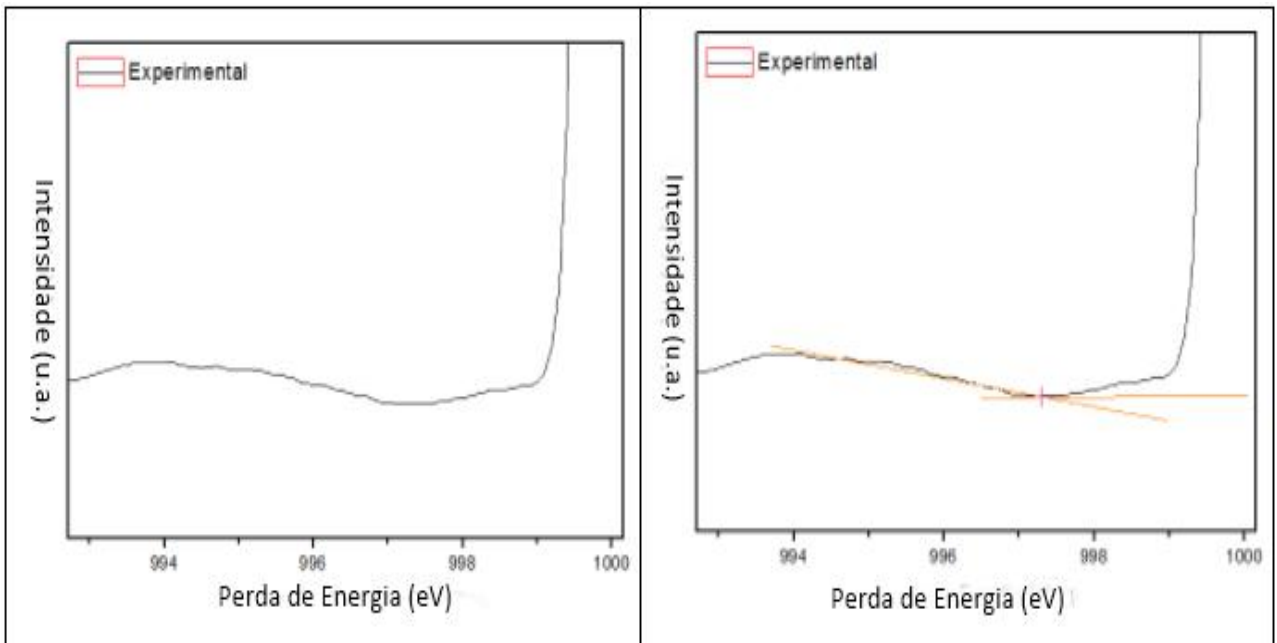


Figura 48 - REELS C<sub>60</sub>



Figuras 49 e 50 - Espectro aproximado da região final e *on-set* de REELS para C<sub>60</sub>

A energia do *on-set* é de 997,29 eV. Dessa forma a energia da transição é de 2,71 eV

## **5) Conclusão**

A análise do filme de Ftalocianina de Cobre foi caracterizada, levando em conta as condições experimentais. Foi uma experiência enriquecedora para os trabalhos do laboratório, pois as técnicas de *Depth Profile* não haviam sido exploradas ainda, assim como a técnica de UPS. Dessa forma, a comparação com os valores encontrados na literatura mostra que ambas as análises foram realizadas com uma boa reprodutibilidade. Os espectros mostraram que a Ftalocianina de Cobre, provinda do laboratório do professor Stergios Logothetidis, estavam com uma pequena contaminação e oxidadas, além de não obedecerem à estequiometria esperada. Estudos mais profundos seriam necessários para determinar o motivo desse descompasso. Porém alguns valores de energia, característicos da molécula, apresentaram pequenos desvios, mostrando que a molécula ainda mantém boa parte de sua estrutura característica. Não houve muitos empecilhos para as atribuições referentes aos dados de XPS. No entanto, algumas tendências mostradas pelas análises individuais em profundidade requerem maior conhecimento da técnica e aprofundamento da literatura. Como dito, por ser uma técnica nova a ser utilizada no laboratório, os resultados, em sua grande maioria, foram bem satisfatórios. A análise inicial de CuPc + C<sub>60</sub> mostrou-se promissora. O *sputtering* revelou que, de forma análoga ao filme de CuPc, a amostra está oxidada, porém a estrutura ainda possui algumas características de C<sub>60</sub>, como o espectro de UPS e uma quantia bastante elevada de átomos de carbono. O próximo passo a ser tomado é uma análise de profundidade até a interface CuPc e C<sub>60</sub>. Porém vale salientar-se que como observado em ambos os casos, o bombardeamento com Argônio implicou em duas coisas: uma contaminação, inevitável, de argônio (que apesar disso, não se mostrou ligado a nenhum átomo dos sistemas) e a quebra de algumas ligações e formação de novas (como mostrado que o Cobre, Nitrogênio e Oxigênio passaram a formar mais ligações fora da estrutura da molécula à medida que a amostra sofria o desgaste da técnica. Os resultados obtidos através de REELS mostraram valores relativamente baixos, o que

sugere que as moléculas sejam boas no transporte de carga. Assim, as aplicações em células solares são promissoras, como já vem sendo amplamente estudado por diversos lugares no mundo.

## **6) Referências:**

- 1- Thermo Fisher Scientific, **Introduction to Surface Analysis**.
- 2- van der Heide, Paul ; **X-Ray Photoelectron Spectroscopy, An Introduction to Principles and Practices**, ed. WILEY 2003
- 3- MB, Casu. **Photoelectron Spectroscopy and microscopy: using light and electrons to investigate surfaces**, IN: SEMINÁRIO APRESENTADO NO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFRJ 2015.
- 4- Rocco, ML. **XPS: Material para Alunos**, IN: AULAS MINISTRADAS PELA PROFESSORA DOUTORA MARIA LUIZA ROCCO NA UFRJ, 2016.
- 5- Zheng D., Zhang F., **Surface and interface analysis for copper phthalocyanine (CuPc) and indium-tin-oxide (ITO) using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**, Applied Surface Science, vol 211 pp24-30, 2003.
- 6- Adolphi B., **Angle-Resolved XPS measurements on Copper phthalocyanine thin films**, Applied Surface Science, vol 179 pp102-108, 2001
- 7- **Fullerenes**, disponível em: [http://www.theochem.unito.it/crystal\\_tuto/mssc2013\\_cd/tutorials/fullerene\\_tut/tutorial\\_fullerene.html](http://www.theochem.unito.it/crystal_tuto/mssc2013_cd/tutorials/fullerene_tut/tutorial_fullerene.html), acessado em 27/04/2017 as 8:32.
- 8- Stephens P., **Physics & Chemistry of Fullerenes**, vol.1, World Scientific.
- 9- Thermo Fischer Scientific Advantage Software Knowledge View
- 10- Carniato S., Dufour G., Rochet F., Roulet H., Chaquin P., **CoPc and CuPc mixed monolayer on Au**, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 67, 189 (1994)
- 11- G. Beamson, D. Briggs, **High Resolution XPS of Organic Polymers** - The Scienta ESCA300 Database Wiley Interscience
- 12- Rojas M.L., Fierro J.L.G., Tejuca L.G., Bell A.T., **Preparation and characterization of LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxides** - J. Catal. 124, 41 (1990)
- 13- Wagner C.D. - **Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**, D. Briggs, Editor, Cap 7 (1977)
- 14- Peeling J., Hruska F.E., McIntyre N.S. - **ESCA spectra and molecular charge distributions for some pyrimidine and purine bases**, Can. J. Chem. 56, 1555 (1978)

- 15- Taylor J.A., Lancaster G.M., Ignatiev A., Rabalais J.W. - J. Chem. Phys. 68, 1776 (1978)
- 16- Lozzi, Luca, **Au/CuPc interface: A valence band photoemission investigation**, The Journal of chemical physics [0021-9606] 2011 vol:134 iss:11
- 17- S.M. Tadayyon , **CuPc buffer layer role in OLED performance: a study of the interfacial band energies**, Organic Electronics 5 (2004) 157–166
- 18- H. PEISERT, T. CHASSE ,**Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal**, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 204 (2015) 49–60
- 19- Thermo Fisher Scientific, **Common Operator Procedures: Types of Experiment -ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)**
- 20- KOLASINSKI, K. W. **Surface Science : Foundations of Catalysis and Nanoscience**. 2. ed. Sothern Gate, England: John Wiley & Sons, Inc., 2008. ISBN 9780470033043.