

Projeto para o Programa PIBIC/CNPem 2026

Estudos de Moléculas Orgânicas sobre Superfícies Monocristalinas por Microscopia de Varredura por Sonda

Orientadora: Bruna F. Baggio (bruna.baggio@lnnano.cnpem.br)

Coorientadora: Simone da Silva Simões

Laboratório de Crescimento in Situ (LCIS/LNNano)

INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE

Moléculas orgânicas funcionais vêm sendo amplamente investigadas no contexto da eletrônica e optoeletrônica devido à sua diversidade estrutural e à possibilidade de ajuste de propriedades eletrônicas e ópticas. Sistemas modelo em ciência de superfícies, como por exemplo porfirinas e ftalocianinas, apresentam diferentes simetrias e arquiteturas eletrônicas, tornando-os particularmente adequados para estudos comparativos de adsorção, difusão superficial e organização molecular na forma de filmes finos e monocamadas adsorvidas em substratos [1].

Além dos sistemas modelo para física de superfícies, variadas moléculas orgânicas têm sido sintetizadas e caracterizadas com o intuito de investigar e controlar suas propriedades. Entre essas, os derivados de 1,3,4-oxadiazol (OXAs) destacam-se por apresentarem elevada estabilidade térmica, boa mobilidade eletrônica e propriedades fotofísicas favoráveis, sendo frequentemente empregados como blocos construtores em materiais orgânicos funcionais [2]. O anel 1,3,4-oxadiazol pode ser funcionalizado em diferentes posições e grupos substituintes, possibilitando a construção de arquiteturas do tipo doador-aceitador, as quais influenciam significativamente suas propriedades eletrônicas e ópticas. Em contraste com os extensivos estudos envolvendo modificação química, o comportamento dessas moléculas em superfícies ainda permanece pouco explorado [3].

Quando depositadas sobre superfícies metálicas monocristalinas, as moléculas orgânicas interagem fortemente com o substrato, podendo ocorrer transferência de carga, hibridização eletrônica e alterações de conformação. Esses efeitos influenciam diretamente a organização estrutural e as propriedades eletrônicas dos filmes e monocamadas formados. A compreensão desses fenômenos é fundamental para o controle de interfaces orgânicas em dispositivos funcionais [4].

Técnicas de microscopia de varredura por sonda, em particular a microscopia de tunelamento (STM) e a microscopia de força atômica (AFM), são ferramentas centrais para o estudo desses sistemas. O STM permite investigar a densidade local de estados eletrônicos das amostras, enquanto o AFM possibilita a caracterização de morfologia, cobertura e organização estrutural. A preparação controlada de amostras depende criticamente da evaporação térmica de moléculas orgânicas em câmaras de ultra alto vácuo (UHV). Nesse contexto, a implementação e validação de protocolos de deposição das moléculas se tornam essenciais.

Para o estudo de moléculas isoladas ou em pequenas redes de monocamadas auto-organizadas o STM é a técnica ideal, pois permite obter imagens com resolução atômica de superfícies. A Figura 1 ilustra o funcionamento de um STM de maneira simplificada. Em geral, o estudo por STM envolve a deposição das moléculas sobre substratos com estrutura atômica bem conhecida, como monocristais metálicos, como exemplificado na Figura 2.

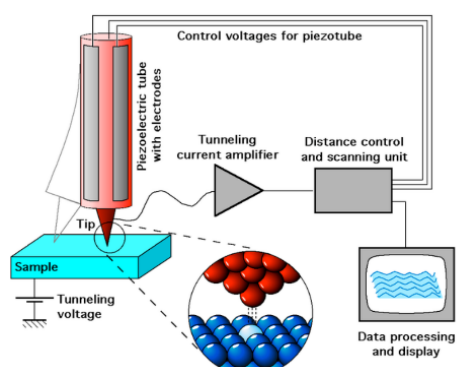


Figura 1: Ilustração dos componentes do STM e aquisição de dados.

É bem estabelecido na literatura que o ambiente no qual as moléculas estão adsorvidas altera fortemente as propriedades do sistema, como conformação, propriedades eletrônicas e de spin [5]. Sendo assim, estudos sistemáticos de moléculas sobre substratos variados são de grande relevância [6].

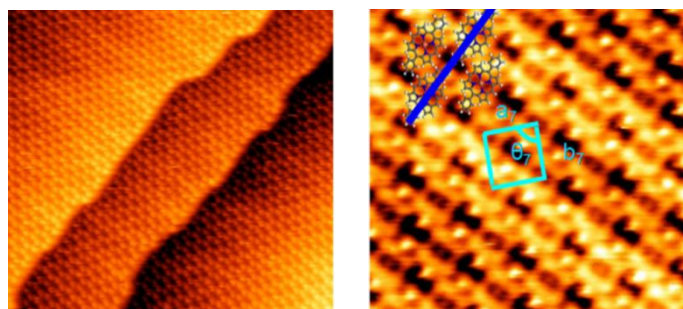


Figura 2: Imagens de STM de moléculas de porfinina sobre Au(111) extraídas da referência [4].

OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto é investigar a formação e caracterização de filmes ultrafinos e monocamadas de moléculas orgânicas depositadas sobre superfícies metálicas monocristalinas, utilizando STM e AFM, com ênfase na instrumentação e aos

protocolos associados à evaporação de moléculas utilizando uma célula de Knudsen operando em UHV.

Os derivados de 1,3,4-oxadiazol (OXAs) serão utilizados como sistema principal de estudo. O projeto prevê também a possibilidade de trabalhar com outras moléculas orgânicas amplamente empregadas como referência em ciência de superfícies, tais como porfirinas (H₂TPP) e ftalocianinas (Pc) permitindo estudos comparativos.

Objetivos Específicos

- Instalar, testar e validar o funcionamento de uma célula de Knudsen para evaporação de moléculas orgânicas em UHV;
- Estabelecer parâmetros reprodutíveis de evaporação voltados à obtenção de monocamadas e filmes ultrafinos;
- Depositar moléculas orgânicas sobre superfícies monocristalinas de Au(111), Cu(111), Cu(110) e Cu(100);
- Caracterizar a morfologia, a organização e a cobertura dos filmes por STM e AFM;
- Avaliar a influência da simetria e estrutura do substrato na organização molecular;
- Relacionar parâmetros instrumentais de evaporação com a qualidade e uniformidade dos filmes obtidos.

METODOLOGIA

Os experimentos serão realizados em câmaras de (UHV), com pressão de base da ordem de 10^{-10} Torr. As superfícies monocristalinas de Cu(111), Au(111), Cu(110) e Cu(100) serão preparadas por ciclos repetidos de desbaste iônico (*sputtering*) com argônio (Ar), seguidos de recozimento térmico (*annealing*), até a obtenção de superfícies limpas e bem ordenadas.

As moléculas orgânicas de 1,3,4-oxadiazol, H₂TPP e Pc serão evaporadas termicamente por meio de uma célula de Knudsen. O projeto inclui uma etapa dedicada à instrumentação, englobando calibração da temperatura na célula; controle e reprodutibilidade das taxas de deposição; ajuste dos parâmetros para obtenção controlada de regimes de monocamada. A deposição será realizada com os substratos mantidos em temperatura ambiente, seguidos de *annealing*, permitindo investigar a influência desses parâmetros na difusão superficial e na organização molecular.

Após a deposição, as amostras serão caracterizadas por STM, visando à obtenção de imagens topográficas em escala molecular, e por AFM, permitindo análises complementares de morfologia, cobertura e organização estrutural dos filmes ultrafinos. Além disso, outras técnicas de caracterização de superfícies serão utilizadas de forma complementar, como Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS), Espectroscopia Raman e Difração de Raios X (DRX).

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

1º Trimestre

- Treinamento do(a) bolsista em procedimentos de UHV, STM e AFM;
- Preparação e caracterização inicial das superfícies monocristalinas;
- Testes preliminares da célula de Knudsen e estudos de taxa de deposição.

2º Trimestre

- Calibração detalhada da célula de Knudsen (temperatura e taxas);
- Deposição de moléculas orgânicas – OXAs e H₂TPP;
- Otimização de parâmetros para obtenção de monocamadas;
- Caracterização inicial por STM e AFM.

3º Trimestre

- Estudo sistemático de filmes ultrafinos em diferentes superfícies;
- Comparação da organização em função do substrato – Cu(111) e Au(111).

4º Trimestre

- Consolidação dos resultados experimentais;
- Aquisição e análise de dados (tratamento de imagens de AFM e STM);
- Análise comparativa entre diferentes moléculas e superfícies;
- Testes exploratórios com outras moléculas orgânicas (Pc);
- Elaboração do relatório final da bolsa e apresentação dos resultados.

REFERÊNCIAS

- [1] Okuyama, H., et al. "Structure and electronic states of strongly interacting metal-organic interfaces: CuPc on Cu (100) and Cu (110)." *Surface Science* 723 (2022): 122126.
- [2] Homocianu, M.; Airinei, A. *1,3,4-Oxadiazole Derivatives. Optical Properties in Pure and Mixed Solvents*. *Journal of Fluorescence*, 26 (2016) 1617–1635.
- [3] Kwon, K.-Y. et al. *Oxadiazole–Metal Interface: from Isolated Molecules to π -Stacking*. *Langmuir*, 22 (2006) 857–859.
- [4] Xiang, Feifei, et al. "Direct observation of copper-induced metalation of 5, 15-diphenylporphyrin on Au (111) by scanning tunneling microscopy." *Surface Science* 633 (2015): 46-52.
- [5] Heinrich, B.W., et al., Change of the magnetic coupling of a metal–organic complex with the substrate by a stepwise ligand reaction. *Nano letters*, 2013. 13(10): p. 4840-4843.
- [6] Auwärter, W., et al., Porphyrins at interfaces. *Nature chemistry*, 2015. 7(2): p. 10.