3
Técnicas Analíticas

Neste capítulo apresentaremos de forma sucinta as técnicas de caracterização utilizadas nesta dissertação, bem como as condições experimentais e as especificações dos aparelhos empregados.

3.1. Interação da radiação com a matéria

A espectroscopia óptica consiste no estudo da interação da radiação (na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho) com a matéria (tanto sólido, líquido ou gás). Na Figura 3-1 temos um esquema do espectro eletromagnético.

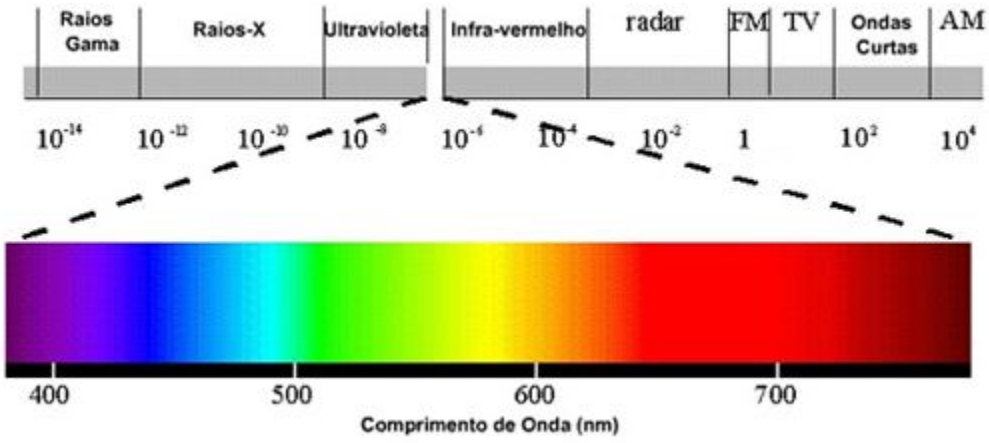

Figura 3-1 – Espectro da radiação eletromagnética.[1]

Quando a radiação interage com a matéria, alguns processos podem ocorrer, incluindo reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência (ou fosforescência) e reações químicas (quebra de ligações químicas, por exemplo).

Na espectroscopia, a energia das moléculas pode ser expressa como a soma de três tipos de energias: rotacional, vibracional e eletrônica. Destas três, a rotacional geralmente é a menor, enquanto a eletrônica é a maior.[2]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

3.2. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)[3]

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais; assim, um espectro de UV-Vis tem o aspecto de uma banda larga.

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. O baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I. A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad (3\text{-}1),$$

e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \qquad (3\text{-}2).$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida através da lei de Lambert-Beer, que diz que a *fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma*. Ou seja, estabelece que absorbância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absortividade (ε):

$$A = \varepsilon c b = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (3\text{-}3).$$

As medidas de absorção óptica também são de grande utilidade por permitirem a determinação do gap óptico de materiais orgânicos depositados na forma de filmes finos.[4] Para isso, determina-se o comprimento de onda da

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

absorção fundamental (*"edge"*), obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorbância, conforme Figura 3-2.

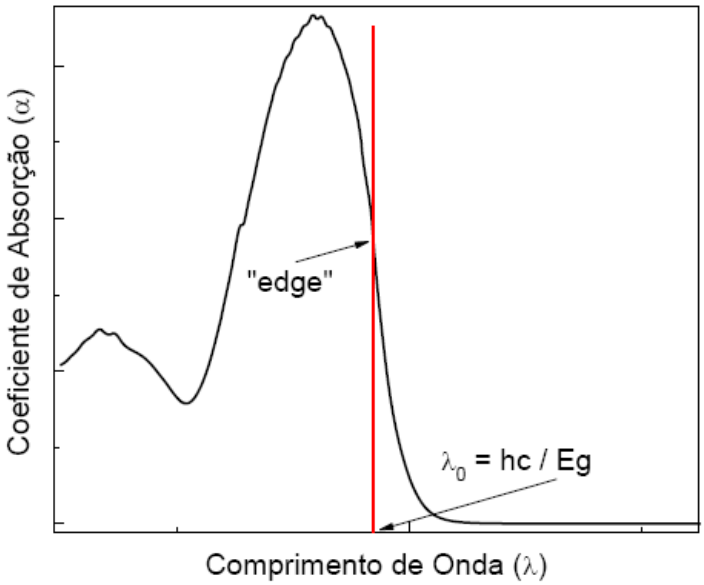

Figura 3-2 – Espectro de absorção de um material e método para determinação do gap óptico.

Nesta dissertação, o equipamento utilizado para caracterizar a absorção molecular na região do UV-Vis foi espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo HP 8452-A, no intervalo de 190 nm a 800nm.

3.3. Fotoluminescência e Eletroluminescência

Os principais conceitos acerca dos fenômenos de fotoluminescência e eletroluminescência já foram discutidos no capítulo 1. Ainda assim, uma breve discussão é apresentada abaixo.

Conforme já mencionado, a energia que cada molécula possui é distribuída em uma série de níveis discretos, e a absorção ocorre quando a luz incidente tem energia suficiente para ocasionar transições entre os diferentes níveis. Na Figura 3-3 tem-se um diagrama (de caráter ilustrativo) no qual são representadas as transições do estado fundamental para o estado excitado, e o retorno do estado excitado ao fundamental. Os espectros de absorção e de emissão correspondentes às essas transições também podem ser observados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

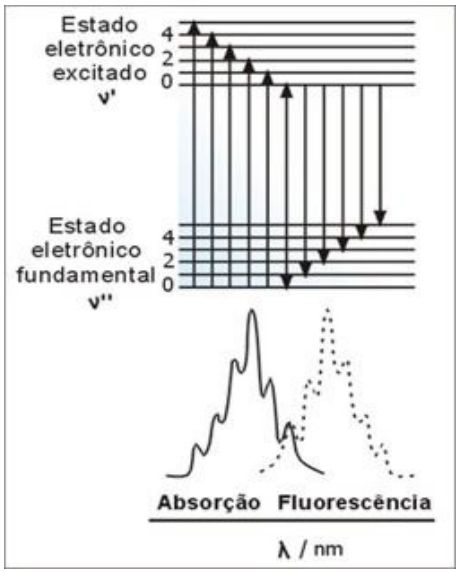

Figura 3-3 – Representação dos níveis de energia e das transições eletrônicas, assim como dos espectros de absorção e de emissão correspondentes.[2]

Nesta figura é possível observar o fenômeno conhecido como deslocamento Stokes (*Stokes shift*), que é o deslocamento do máximo do espectro de emissão em relação ao máximo do espectro de absorção. Esse deslocamento é conseqüência de perdas não-radiativas envolvidas no processo de luminescência.[5]

Para registrar os espectros de PL dos filmes finos produzidos e os espectros de EL dos OLEDs fabricados utilizou-se o espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 1469. O aparelho possui uma lâmpada de arco de Xenônio de 75W e dois monocromadores para selecionar, de forma automatizada, os comprimentos de onda de excitação e de emissão. A aquisição de dados é feita utilizando-se um software dedicado a tal fim.

Para as medidas de EL a excitação é elétrica, não sendo necessário ligar a lâmpada. Neste caso, utilizou-se a fonte de tensão programável Keithley modelo 2400 e um software desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente aplicados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

3.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) é uma importante técnica utilizada para a análise química de grupos funcionais em moléculas orgânicas, por exemplo.

A região do infravermelho (IR) varia de 780nm a 300μm, e é dividida em infravermelho próximo (de 780nm a 3μm), infravermelho médio (3 a 30μm) e infravermelho distante (de 30 a 300μm). Assim como na absorção, o espectro rotacional das moléculas no IR é formado por linhas espectrais discretas, ao passo que o espectro de vibração molecular é constituído, em geral, por bandas. As freqüências de absorção vibracional das amostras dependem de fatores tais como força de ligação, geometria molecular e massa atômica.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial ou estiramento (*stretching*) e de deformação angular (*bending*).[2] As deformações axiais são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos. Já as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência, como na deformação assimétrica fora do plano.

As análises de FTIR geralmente são representadas por gráficos da transmitância ou absorbância da amostra em função do número de onda ($\bar{\nu}$ =λ^{-1}). Para as medidas realizadas nesta dissertação, os espectros foram registrados à temperatura ambiente, utilizando-se um espectrofotômetro Spectrun GX da Perkin Elmer no modo de transmissão, no intervalo de 4000cm^{-1} a 400 cm^{-1}, disponível no Laboratório de Espectroscopia e Difração (LADES) da Dimat/Inmetro.

3.5. Perfilometria

A técnica de perfilometria foi utilizada para confirmar a espessura dos filmes finos produzidos e aferir o *Tooling Factor* utilizado durante a deposição.

O perfilômetro é um aparelho usado na avaliação da topografia e da rugosidade de superfícies, com uma ponta (normalmente de diamante) que varre a área escolhida da amostra. Quando a amostra apresenta um degrau substrato-filme, a espessura é obtida diretamente da altura deste degrau.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

As medidas desta dissertação foram realizadas no perfilômetro Veeco Dektak 6M disponível no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LAPES) da Dimat/Inmetro. O diâmetro da ponta utilizada é de 0,7μm e a força aplicada de 3mg.

3.6. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica proporciona uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos do material, a partir de uma adaptação que fornece o valor do nível HOMO.[4,6] Inicialmente a teoria foi descrita para sistemas em solução, mas neste trabalho apresentam-se as medidas de complexos de terras-raras a partir de filmes finos depositados sobre os eletrodos.

Os valores dos níveis HOMO e LUMO estão relacionados, respectivamente, aos valores dos parâmetros eletroquímicos potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (χ). A diferença entre IP e χ fornece o valor do gap óptico E_g, que está associado às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas do material em questão. Ou seja, na voltametria cíclica em um sistema reversível, onde a oxidação e redução sejam possíveis, a diferença entre os potenciais de redução e oxidação obtidos corresponde ao valor de energia da banda proibida.[7] Além disso, para que a seja mantida correlação entre os potenciais de redução e oxidação com IP e χ, os processos eletroquímicos não podem resultar em degradação da molécula orgânica.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se o equipamento da Analyser modelo CV 50W, disponível no Departamento de Química da PUC-Rio. O equipamento utiliza três eletrodos: o eletrodo de trabalho (grafite), o de referência (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo (platina). Os eletrodos são imersos num eletrólito, que no caso é uma solução de KCl 0,1 mol/L.

O valor do potencial de ionização IP a ser determinado é, por conveniência, relacionado ao valor do potencial para o eletrodo padrão de hidrogênio E_{SHE} (SHE, *Standard Hidrogen Electrode*) que neste trabalho corresponde a 4,6 eV.[7] Considerando-se o uso do eletrodo de referência Ag/AgCl, tem-se a correção:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0{,}2 \cong 4{,}4$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

Sabendo o valor de potencial de oxidação P_{ox} obtido no voltamograma, o potencial de ionização IP pode ser calculado através da relação:

$$IP = P_{ox} + 4{,}4$$

Neste trabalho fez-se uso de uma faixa de tensão acima do potencial permitido para a configuração escolhida. O uso de um filme orgânico depositado na interface eletrodo de trabalho/eletrólito permite o uso de uma faixa de potencial de varredura em que não se visualizam picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação das moléculas de água. Pode-se dizer que houve a criação de um novo eletrodo com a inserção de um filme orgânico sobre o eletrodo de grafite, um eletrodo quimicamente modificado.[8]

3.7. Medidas de Corrente vs. Tensão (*IxV*) e Potência Luminosa vs. Tensão (*PxV*)

Nas medidas de corrente vs. tensão (*IxV*) e potência luminosa vs. tensão (*PxV*) novamente utilizou-se a fonte de tensão programável Keithley modelo 2400 e um software desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview. Nas medidas de *PxV* utilizou-se um medidor de potência óptico da Newport modelo 1830-C. O software em Labview fornece os valores de tensão e corrente aplicados, e o valor da potência emitida. A área média de emissão dos OLEDs é tipicamente de 11 mm^2.

3.8. Termogravimetria (TG).

A Termogravimetria (TG) é uma técnica que permite acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura (no modo de varredura) ou em função do tempo a uma determinada temperatura (no modo isotérmico) [9,10].

Essa técnica de análise é usada para caracterizar a estabilidade térmica e a decomposição de compostos sob diferentes condições, fornecendo informações sobre suas reações de decomposição e oxidação, e de processos físicos como sublimação e vaporização. Contudo, uma das mais importantes aplicações dos métodos termogravimétricos está no estudo dos mecanismos de degradação de materiais orgânicos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

Os instrumentos de termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de aquisição e análise de dados. Os resultados obtidos com esta análise, chamados de termogramas, geralmente apresentam no eixo vertical a variação da massa em porcentagem (Δm) e no eixo horizontal, a temperatura (T) ou tempo (t).

A estabilidade térmica dos complexos beta-dicetonatos de európio foi avaliada a partir de curvas termogravimétricas e de espectros de Infravermelho. As medidas foram realizadas em um TGA/DSC 1 Mettler-Toledo acoplado a um FTIR Nicolet 6700 Thermo Scientific disponível no Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (LATEP) da Dimat/Inmetro. O intervalo de temperatura foi de 25-800°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sob fluxo de N_2 de 50 mL/min. Uma massa de aproximadamente 5 mg foi colocada num cadinho de Al_2O_3. Os espectros de Infravermelho foram obtidos durante toda a corrida de termogravimetria com resolução espectral de 4 cm^{-1}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA

Referências – Capítulo 3

[1] http://efeitoazaron.com/2007/04/24/20/

[2] M. C. N. P. Brandão, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora (2006).

[3] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4 ed, Bookman, 1992.

[4] W. G. Quirino, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2007).

[5] R. A. Zoppi, *Quim. Nova* **16** (1993) 560-569.

[6] E. Niyama, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2008).

[7] H. Eckhardt *et al.*, J. Chem. Phys. **91** (1989) 1303.

[8] R. P. Moses, P. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1882.

[9] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, 2 ed, John Wiley & Sons Ltd. (1999).

[10] V. C. Gonçalves, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0721252/CA