

5

Técnicas Analíticas

5.1. Introdução

Este capítulo apresenta de forma sucinta as condições experimentais das diversas técnicas de caracterização dos materiais e dispositivos utilizados na realização desta tese. As espectroscopias de luminescência (PL) e (EL), além da característica elétrica (I vs. V) dos dispositivos, são apresentadas com algum detalhe, uma vez que estas constituem o cerne desta tese. Outras técnicas, tais como, espectroscopia de fotoluminescência em função do tempo (tempo de vida), UV-vis, infravermelho, Raman, potência luminosa, luminância, análise térmica, voltametria cíclica, entre outras, não foram, por um motivo ou outro, aplicadas a todas as amostras e/ou dispositivos, dessa forma quando relevantes, os pormenores das condições experimentais serão apresentados conjuntamente com a apresentação dos resultados obtidos.

5.2. Medidas Ópticas

O termo luminescência⁵ foi introduzido na literatura por E. Wiedemann em 1888 para definir todos os fenômenos em que se observa emissão de luz por uma substância, devido a qualquer razão que não seja o aumento da temperatura^[1]. Mais corretamente, luminescência pode ser definida como radiação instável que está em excesso, além da radiação térmica base, e que surge na presença de processos intermédios de transformação de energia entre a absorção e a emissão^[1]. Para que um material luminescente emita luz é necessária a absorção de uma determinada quantidade de energia para popular o seu estado excitado (instável). A designação diferenciada da luminescência baseia-se no tipo de energia envolvido no processo de excitação do material. A Tabela 5.1 apresenta os tipos de luminescência mais significativos^[2].

⁵ A tradução literal do latim para luminescência é “brilho fraco”.

Tabela 5.1 – Designação dos tipos de luminescência mais significativos

Designação	Descrição
Bioluminescência	Emissão de luz proveniente ou derivada de organismos vivos.
Catodoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por elétrons.
Eletroluminescência	Emissão de luz “fria” resultante da aplicação de um campo elétrico ao material.
Fotoluminescência	Emissão de luz resultante da excitação por fótons.
Ionoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por íons.
Quimioluminescência	Luminescência que ocorre durante uma reação química.
Radioluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por partículas ionizadas tais como, partículas α , raios-x ou raios- γ .
Sonoluminescência	Emissão de luz resultante da aplicação de um campo sonoro.
Termoluminescência	Emissão de luz por aquecimento de um material que previamente absorveu energia por irradiação.
Triboluminescência	Emissão de luz resultante de ação mecânica sobre sólidos.

Podem ser distinguidas duas classes de espectros de luminescência: excitação e emissão. O espectro de excitação dá informação acerca das posições dos estados excitados, enquanto que o espectro de emissão fornece informação da distribuição espectral da luz emitida pela amostra. Para coletar espectros de luminescência são necessários três elementos básicos: uma fonte de luz (lâmpadas, Leds ou Lasers), um elemento dispersor de luz (prisma ou

grade de difração) e um detector de luz. O princípio de funcionamento de cada um desses elementos está bem descrito na literatura [3].

Métodos de fluorescência são utilizados em muitas áreas de pesquisa, por causa da grande sensibilidade da técnica. A emissão de fluorescência acontece aproximadamente 10^{-8} s (10 ns) após a excitação[4]. Durante este período de tempo, um amplo conjunto de processos moleculares podem acontecer e podem afetar as características espectrais do composto fluorescente. A excitação do composto fluorescente (fluoróforo) pode ser efetuada por meio da absorção de luz ou, como no caso da eletroluminescência, por meio da absorção de energia produzida pelo decaimento dos éxcitons, tal como foi descrito no capítulo anterior.

Dos experimentos de luminescência, estamos interessados em quatro medidas (ou parâmetros) específicas: os espectros de fotoemissão, os tempos de vida da fluorescência, os rendimentos quânticos dos complexos e os espectros de eletroluminescência dos dispositivos fabricados. O significado destes parâmetros é explicado utilizando o diagrama da Fig. 5.1, onde, porém, não estão ilustrados explicitamente os processos de relaxação individuais que levam ao estado relaxado S_1 . Em vez disso, tem-se dirigido maior atenção àqueles processos responsáveis pelo retorno ao estado fundamental. Em particular, estamos interessados na taxa emissiva do fluoróforo (Γ) e na sua taxa de decaimento não radiativo para S_0 , k . O rendimento quântico da fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. A depopulação do estado excitado é caracterizada pelas taxas (Γ) e k . A fração de fluoróforos que decaem através da emissão, definem o rendimento quântico, dado por:

$$q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k} \quad (4)$$

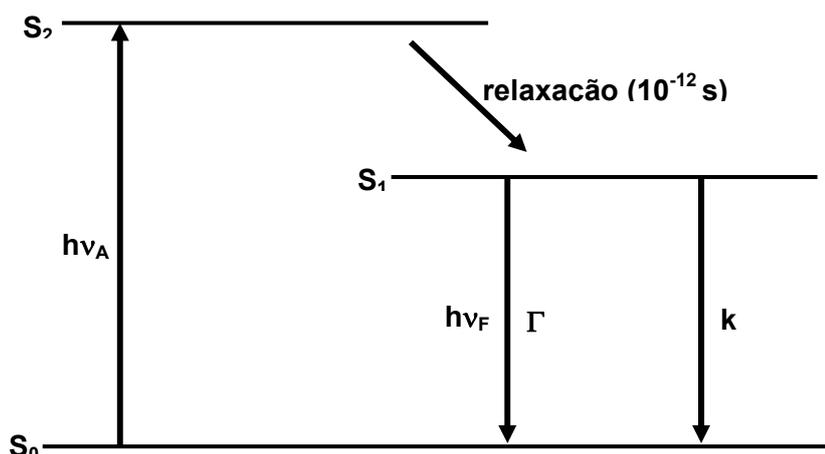


Fig. 5.1 - Diagrama ilustrando a absorção, o decaimento radiativo e não radiativo caracterizados pelas suas taxas Γ e k , respectivamente. (A, absorção; F, fluorescência).

O rendimento quântico q pode ser próximo da unidade se a taxa não radiativa é muito menor do que aquela de decaimento radiativo, isto é $k \ll \Gamma$. Em geral, nota-se que o rendimento quântico da fluorescência é sempre menor que a unidade por causa das perdas Stokes^[4]. Por conveniência, todos os processos não radiativos estão agrupados na constante de taxa k . O tempo de vida do estado excitado é definido como o tempo médio que a molécula passa no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Geralmente, tempos de vida de fluorescência são próximos a 10 ns. Para o fluoróforo ilustrado na Fig. 5.1, a relação entre o tempo de vida e as taxas de decaimento radiativo e não radiativo é dada pela expressão^[4]:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k} \quad (5)$$

Vale lembrar que a emissão fluorescente é um processo aleatório. Para um decaimento exponencial simples, 63% das moléculas decaem antes de $t = \tau$ e 37 % decaem num tempo $t > \tau$ ^[4]. O tempo de vida do fluoróforo na ausência de processos não radiativos é chamado de tempo de vida intrínseco τ_0 e é dado por:

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma} \quad (6)$$

que substituindo na equação (4) chega-se à relação familiar entre o rendimento quântico e o tempo de vida:

$$q = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (7)$$

O rendimento quântico e o tempo de vida podem ser modificados por qualquer fator que pode afetar as constantes de taxa. Por exemplo, uma molécula pode ser não fluorescente (baixo “q”) como resultado de uma grande conversão interna (k grande) ou uma baixa taxa de emissão (Γ pequeno).

5.2.1. Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência

Para detectar e analisar o espectro luminoso emitido pelos OLEDs fabricados ao longo deste estudo foi utilizado um espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 1469. Este mesmo espectrofluorímetro foi utilizado, também, para obter espectros de excitação e emissão dos diversos compostos orgânicos, seja como pó, solução ou filmes finos depositados, de modo a caracterizá-los do ponto de vista da fluorescência. A Fig. 5.2 mostra um diagrama esquemático deste equipamento que possui uma lâmpada de arco de xenônio (Xe) de 75 W como fonte de luz de excitação. A seleção do comprimento de onda de excitação e da emissão é realizada por meio de dois monocromadores, um para a excitação e outro para a emissão. Os monocromadores são auto-calibrados e controlados através de um computador para a varredura e posicionamento^[5,6]. A detecção no espectrofluorímetro é realizada por meio de um tubo fotomultiplicador (PMT) com sensibilidade entre os comprimentos de onda de 200 a 700 nm. Todo o equipamento, inclusive a aquisição de dados, é controlado por um software adequado (FELIX).

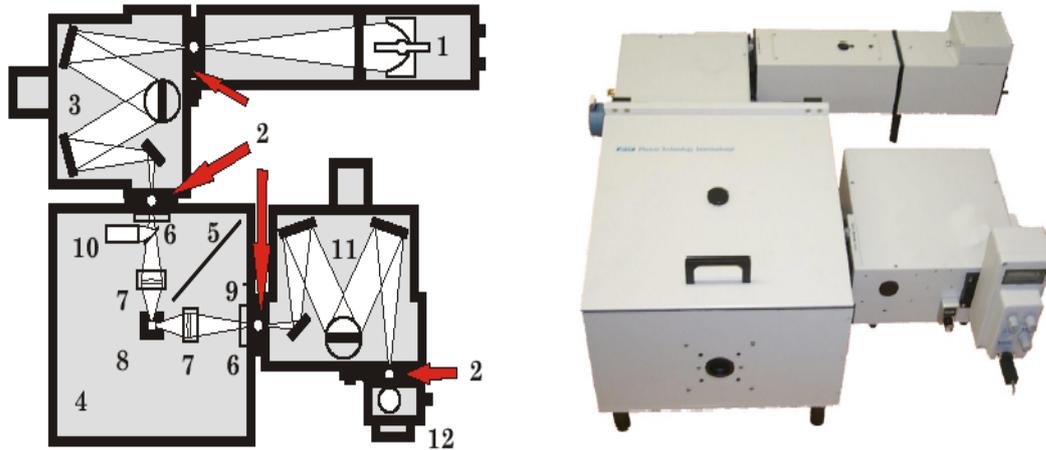


Fig. 5.2 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. O sistema eletrônico de controle e o computador não são mostrados.

Legenda:

- 1 Lâmpada de arco de Xe
- 2 Fendas ajustáveis
- 3 Monocromador da excitação
- 4 Compartimento da amostra
- 5 Anteparo
- 6 Suporte de filtros
- 7 Óptica da excitação/emissão
- 8 Suporte da amostra
- 9 Shutter para emissão
- 10 Corretor da excitação
- 11 Monocromador da emissão
- 12 Detector PMT

Para se realizar as medidas de excitação e fotoemissão, as amostras são colocadas a um ângulo maior que 45° , normalmente 90° , para que nenhuma luz da fonte chegue ao detector. Para as medidas de eletroluminescência, usamos apenas do compartimento de amostra (4) em diante, visto que neste caso a excitação é elétrica e, portanto, não se necessita da lâmpada. O suporte da amostra (8) é retirado e um suporte para o OLED é adaptado em seu lugar. O OLED é posicionado de frente para a lente de emissão (7) e alimentado externamente por uma fonte de tensão, conforme o esquema da Fig. 5.3.

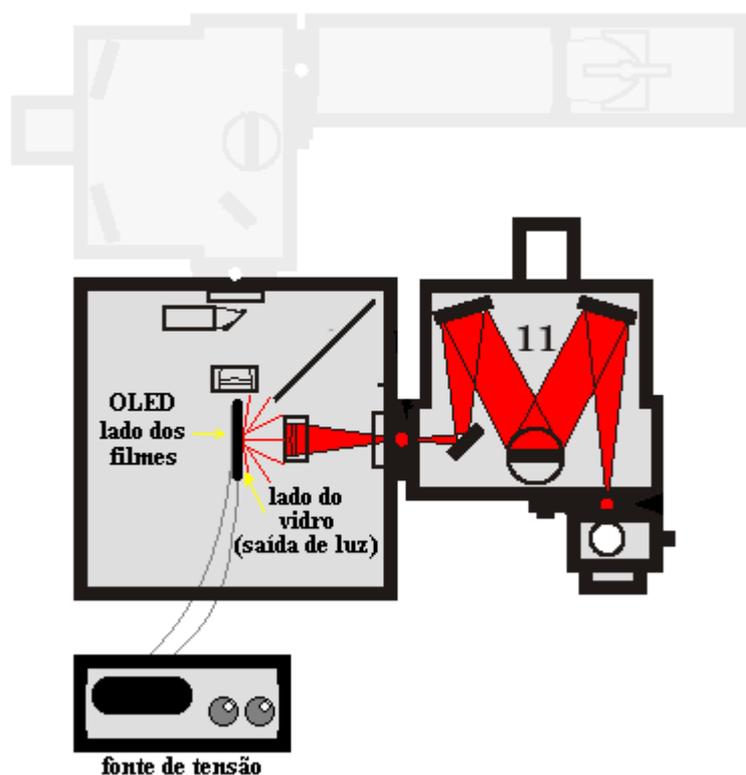


Fig. 5.3 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. A região em destaque ilustra como é feita a conexão para a medida de eletroluminescência.

5.2.2. Absorbância

Para as medidas de absorção óptica na região do UV-Vis foram utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo Lambda 19 e HP 8452A. Esses equipamentos permitem a realização de medidas de absorção por transmitância. Esta medida é de suma importância para se obter o gap óptico dos filmes depositados. De fato, o gap óptico E_g dos materiais orgânicos (depositados em forma de filmes) pode ser determinado pelo espectro de absorção, medindo o comprimento de onda no qual acontece a absorção fundamental (*edge*)^[7], como é ilustrado esquematicamente na Fig. 5.4.

A absorção óptica é extremamente útil para se estimar a banda de energia LUMO desses compostos. Isso é feito com o auxílio de outra técnica, chamada voltametria cíclica (descrita mais a frente), a qual permite determinar o HOMO dos compostos. Assim, numa aproximação, se pode expressar o LUMO como sendo a soma em energia do HOMO mais o gap óptico. Esses valores ajudam a projetar os dispositivos fabricados e a entender alguns fenômenos luminescentes que podem ocorrer em OLEDs, os quais serão discutidos em momento oportuno.

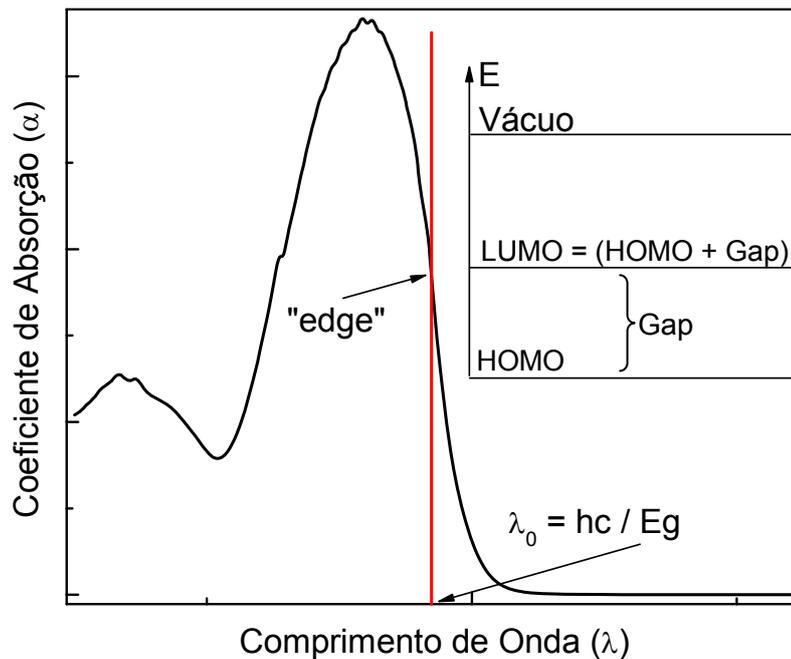


Fig. 5.4 - Exemplo de um espectro de absorção de um material na vizinhança do edge (λ_0) de absorção. Nesta aproximação, $E_g = hc/\lambda_0$.

5.2.3. Medidas de Fotometria e Radiometria

Toda radiação eletromagnética dá lugar a uma energia radiante, que ao incidir sobre uma superfície de um corpo negro se transforma em calor. O olho humano, por exemplo, discrimina os diferentes comprimentos de onda, dentro de uma pequena faixa do espectro eletromagnético, chamado de espectro visível, pela sensação de calor. Para a maior parte de nossos estudos estamos concentrados em determinar quanta energia radiante é emitida por uma fonte⁶. As fontes de luz transformam energia elétrica em energia radiante com a eficiência de conversão ditada pela física da fonte de luz.

5.2.3.1. Fluxo ou Potência Radiante

O **fluxo radiante** ϕ_e é igual à potência total, em watt (Joule/segundo) da radiação eletromagnética emitida ou recebida. Esta é uma medida radiométrica. O **fluxo espectral radiante** $\phi_e(\lambda)$ é o fluxo radiante por unidade de intervalo de comprimento de onda (considerado como 1 nm) e expressado em [W/nm]. O

⁶ Comumente fonte é a designação geral para qualquer dispositivo elétrico/eletrônico que emite luz, pode ser uma lâmpada incandescente, fluorescente ou um OLED.

fluxo radiante total ϕ_e se determina integrando $\phi_e(\lambda)$ sobre a totalidade do espectro^[8,9]:

$$\phi_e = \int_0^{\infty} \phi_e(\lambda) \cdot d\lambda$$

5.2.3.2. Curva estandar de visibilidade do CIE

Com a finalidade de proporcionar uma base standard para a comparação de radiações com diferentes comprimentos de onda, a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) adota duas funções particulares de **eficiência luminosa espectral** que estão definidas por valores tabelados. Estas são as funções $V(\lambda)$, a visão fotóptica⁷ (diurna), como mostrado pela Fig. 5.5 e a função $V'(\lambda)$, chamada de visão escotóptica (noturna).

Os valores da função $V(\lambda)$ estão tabelados em intervalos de 1 nm sobre a região compreendida entre 360 a 830 nm. Esta função tem seu valor máximo (unitário) em $\lambda = 555 \text{ nm}$ ^[10].

5.2.3.3. Fluxo Luminoso

Dentro do intervalo visível do espectro eletromagnético, ou seja, entre 360 nm a 830 nm, se considera que o fluxo radiante tem associado um **fluxo luminoso** ϕ_v que é uma medida da resposta visual. A unidade de fluxo luminoso é o lúmen [lm] (neste caso, uma medida fotométrica). Porém, no sistema internacional de medidas, SI, a unidade de fluxo luminoso fundamental é a candela [cd], cuja definição será mostrada mais a frente. Por hora, é suficiente saber que uma fonte pontual emitindo uma intensidade uniforme de 1 [cd] em todas as direções emite um fluxo luminoso total de 4π [lm].

O lúmen se pode definir como o fluxo luminoso associado com o lux radiante de 1/683 [W] para $\lambda = 555 \text{ nm}$ no ar. Para qualquer outro comprimento de onda o fluxo luminoso associado é $V(\lambda)$ [lm]^[11].

⁷ Em muitos trabalhos também chamada de resposta fotóptica em função da forma.

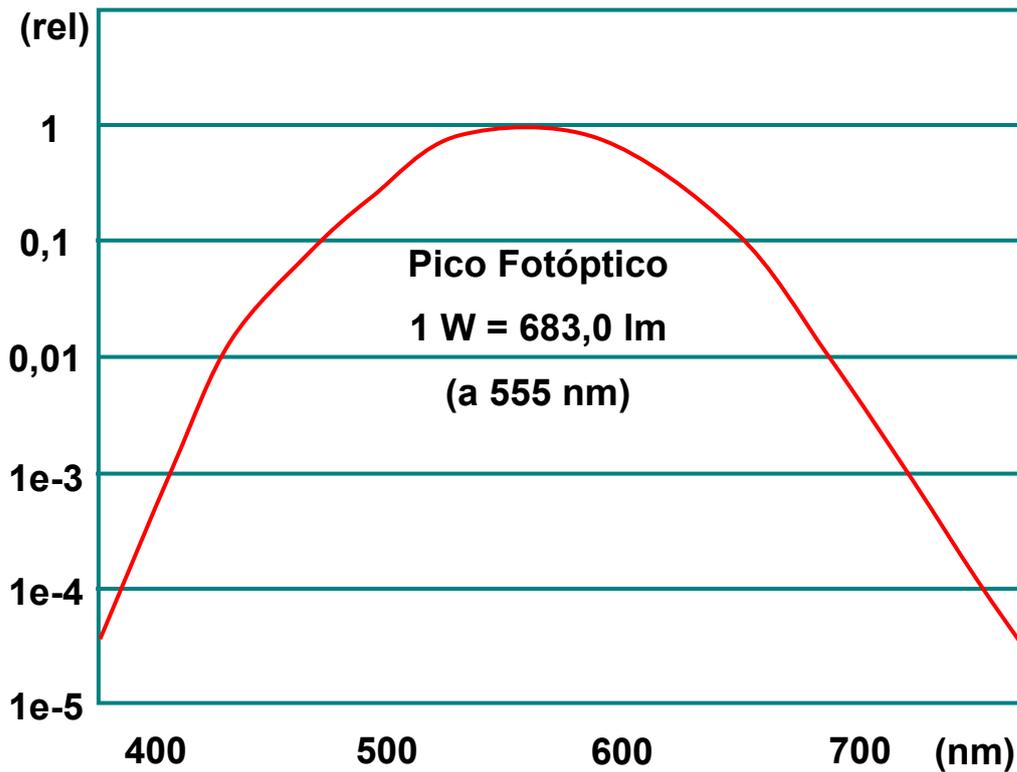


Fig. 5.5 – Função da luminosidade relativa, como definido pela CIE para a visão fotóptica normal.

Assim, para saber quão brilhante uma fonte iria parecer para um observador humano, devemos usar um fator de escala, conhecida como **eficácia luminosa K** da radiação, que é a capacidade da radiação de produzir sensação visual. Define-se K como o cociente do fluxo luminoso em [lm] e o fluxo radiante em [W], ou seja, $K = \phi_v / \phi_e$. A **máxima eficácia luminosa espectral de radiação para a visão fotóptica** se conhece como K_m , cujo valor é $K_m = 683$ [lm/W]. Para a visão escóptica (noturna), será $K'_m = 1700$ [lm/W]. Para qualquer outra distribuição de fluxo radiante a eficácia luminosa K será menor que K_m e o cociente K/K_m é conhecido como a **eficiência luminosa da radiação**, denominada **V**. Desta definição surge o conceito da função $V(\lambda)$, ou eficiência luminosa espectral relativa mencionada anteriormente, a qual, para $K_m = 683$ será:

$$V(\lambda) = \frac{K(\lambda)}{683}$$

Assim, o fluxo luminoso ϕ_v é obtido a partir do fluxo radiante $\phi_e(\lambda)$ utilizando alguma das funções de eficiência espectral luminosa da CIE como fator de ponderação em cada componente espectral, aplicando diretamente o valor K_m . Para a visão fotóptica normal (diurna), o fluxo luminoso ϕ_v pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\phi_v = K_m \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} \phi_e(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda$$

5.2.3.4. Intensidade Radiante e Luminosa

Estas quantidades são usadas para descrever o fluxo emitido por uma fonte em uma direção determinada.

A **Intensidade Radiante** I_e , medida em [W/Sr] é uma quantidade radiométrica relacionada com o fluxo radiante pela equação:

$$I_e = d\phi_e/d\Omega$$

onde $d\Omega$ é um elemento de ângulo sólido, expressado em [Sr]⁸.

A **Intensidade Luminosa** I_v , medida em [cd] (candela) é uma quantidade fotométrica relacionada com o fluxo luminoso pela equação:

$$I_v = d\phi_v/d\Omega$$

e relacionada com a distribuição espectral de intensidade radiante $I_e(\lambda)$ pela equação:

$$I_v = K_m \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} I_e(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda$$

⁸ O ângulo sólido pode ser definido como aquele que, visto do centro de uma esfera, percorre uma dada área sobre a superfície dessa esfera. Ângulos sólidos assim definidos são medidos em esferorradianos (também designados esterradianos) e explicitados pela letra Ω (ômega). Trata-se do equivalente tridimensional do ângulo ordinário, com o esferorradiano (com símbolo Sr) análogo ao radiano (rd). Assim o ângulo sólido é dado por $\Omega = \frac{A}{r^2} [Sr]$.

Uma candela é equivalente a um lúmen por esferorradiano ($1 \text{ cd} = 1 \text{ lm}\cdot\text{Sr}^{-1}$). Como já foi dito antes, a candela é a magnitude fotométrica base do SI e se define como a intensidade luminosa, em uma determinada direção, de uma fonte que emite radiação monocromática de frequência 540×10^{12} [Hz] e tem uma intensidade radiante de $1/683$ [W/Sr] nessa direção^[9,10,11,12].

5.2.3.5. Irradiância e Iluminância

Estas quantidades são usadas para descrever o fluxo incidente sobre um ponto de uma superfície.

A **Irradiância E_e** é o fluxo radiante por unidade de área que incide sobre uma superfície de área **A** e se mede em [W/m²]. É uma quantidade radiométrica relacionada com o fluxo radiante pela seguinte equação:

$$E_e = d\phi_e/dA$$

A **Iluminância E_v** , expressa em [lux = lm/m²] é uma quantidade fotométrica relacionada com o fluxo luminoso por unidade de área mediante a seguinte equação:

$$E_v = d\phi_v/dA$$

e se relaciona com a distribuição espectral de Irradiância $E_e(\lambda)$ por:

$$E_v = K_m \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} E_e(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda$$

5.2.3.6. Radiância e Luminância

Estas quantidades são usadas para descrever o fluxo em uma direção e em um ponto específico da trajetória do raio luminoso.

A **Radiância L_e** expressa em [W.Sr⁻¹.m⁻²], é uma quantidade radiométrica relacionada com o fluxo radiante pela seguinte equação:

$$L_e = \frac{d\phi_e}{d\Omega \cdot dA \cdot \cos\theta}$$

onde dA é a área de um elemento da superfície que contém o ponto especificado, θ é o ângulo entre a normal ao elemento de área e a direção do raio luminoso e $d\Omega$ é o ângulo sólido que contém a dita direção e dentro do qual se propaga o elemento de fluxo $d\phi_e$.

A **Luminância L_v** , expressa em [cd/m^2] ou ainda [$\text{lm}/\text{m}^2/\text{sr} = \text{cd}/\text{m}^2 = \text{nit}$] é uma quantidade fotométrica relacionada com o fluxo luminoso por unidade de área mediante a seguinte equação ^[12,13,14]:

$$L_v = \frac{d\phi_v}{d\Omega \cdot dA \cdot \cos\theta}$$

e se relaciona com a distribuição espectral de radiância $L_e(\lambda)$ por:

$$L_v = K_m \int_{360 \text{ nm}}^{830 \text{ nm}} L_e(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda$$

O conceito de Luminância está diretamente relacionado com a claridade percebida pelo observador, ou seja, com o efeito visual que a iluminação produz na superfície considerada. Pode-se demonstrar que a luminância de qualquer superfície em um meio não emissor, não absorvente e não dispersor permanece constante para um feixe luminoso que atravesse sua superfície. Esta afirmação verifica a observação cotidiana de que em ar limpo a claridade de uma superfície não depende de sua distância ao observador. Porém, um estudo mais aprofundado sobre medidas radiométricas e fotométricas foge dos objetivos deste trabalho. Para maiores detalhes, esse assunto é facilmente encontrado em revistas especializadas, livros e nos meios de comunicação eletrônicos ^[9,11,12,13,14]. A Tabela 5.2 faz um resumo das unidades mais relevantes para este trabalho.

Tabela 5.2 – Principais unidades de medidas Radiométricas e Fotométricas

Classificação das Medidas	Unidade Fundamental	Regras de Conversão
Radiométricas	Energia Radiante J/s	$W = J/s$
	Radiância $W/cm^2/sr$	$1 W = 683.0 \text{ lm a } 555 \text{ nm}$ $1 \text{ lm} = 1/(4\pi) \text{ cd}$
Fotométricas	Energia Luminosa Lúmen (lm)	$10^4 W/m^2 = 6,83 \times 10^6 \text{ lux}$ a 555 nm $\text{lux} = \text{lm}/m^2$
	Luminância Cd/m^2	$\text{lm}/m^2/sr = \text{cd}/m^2 = \text{nit}$

Para as medidas de irradiância em OLEDs foi utilizado um radiômetro/fotômetro calibrado da marca United Detector Technology (UDT), modelo 350. A superfície emissora é considerada Lambertiana e a área de emissão é tipicamente entre 4 e 6 mm².

A luminância foi medida diretamente com o luminômetro portátil, da marca Konica Minolta modelo LS-100 que mede luminâncias de 0,001 cd/m² até 299,900 cd/m². A aquisição deste equipamento é recente em nosso laboratório e por isso nem todos os resultados mostrados neste trabalho foram medidos com este luminômetro. Para os primeiros OLEDs fabricados, essa grandeza era estimada com base em alguns cálculos e dados da literatura. A luminância pode ser calculada “aproximadamente” levando em consideração que para um diodo orgânico com o Alq₃ como emissor, uma irradiância de 0,1 mW/cm² é equivalente a 100 cd/m² [15].

5.3. Medidas Elétricas

Do ponto de vista elétrico os OLEDs são tratados como diodos semicondutores orgânicos e como tal, através de medidas elétricas do tipo I vs V, é possível obter algumas características importantes. Além do caráter retificador das heterojunções orgânicas, das curvas I vs V, ou em termos da densidade de corrente, J vs V, se pode obter informações a respeito dos processos de injeção e transporte de cargas.

5.3.1. Medidas I vs V

Para se obter as curvas I vs V dos OLEDs fabricados, foi utilizado uma fonte de tensão programável da marca Keithley modelo 2240. Um software específico, desenvolvido no Departamento de Física, sob a plataforma LabView permite a aquisição de dados. Nomeado de "VIO" (*V vs I OLED*), o software controla a varredura de tensão simultaneamente à leitura da corrente do dispositivo e armazenamento dos dados. O software também permitiu a automatização simultânea das medidas de eletroluminescência e irradiância com a curva I vs V. A Fig. 5.6 mostra um esquema de como foram realizadas estas medidas.

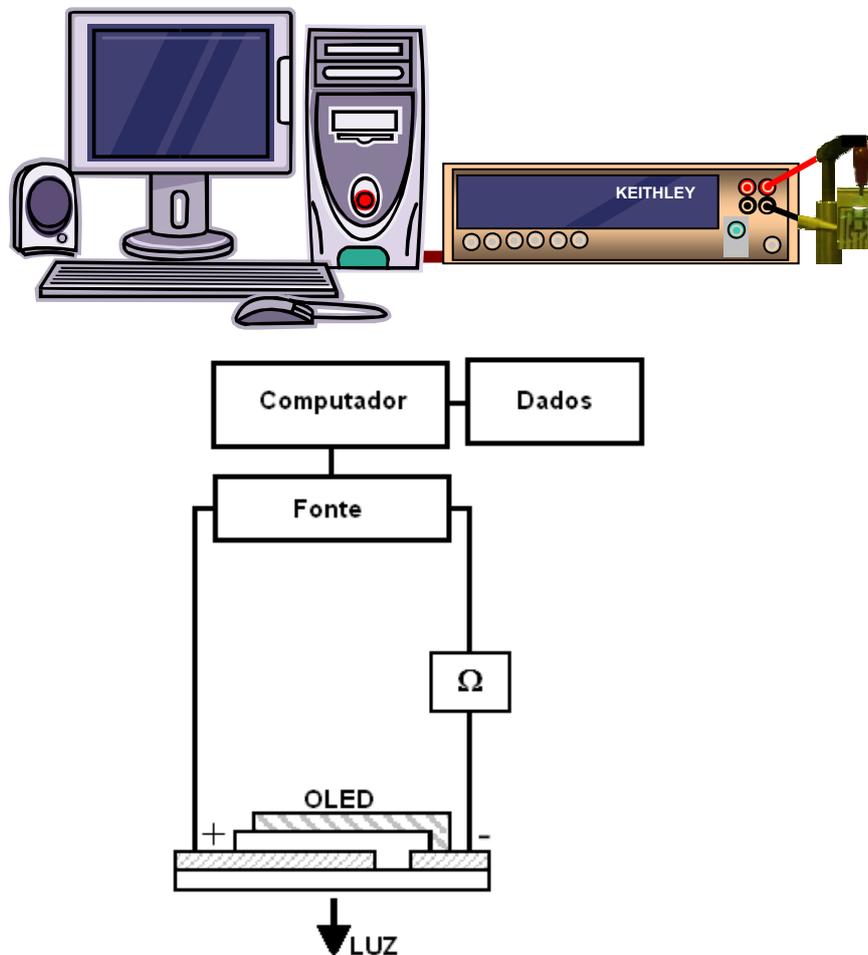


Fig. 5.6 - Esquema utilizado nesta tese para obter as curvas características *I-V* dos OLEDs. (Ω) resistência elétrica ($1K\Omega$).

5.4. Caracterização Física e Química das amostras

5.4.1. Medidas de Espessura de Filmes Finos

A espessura dos filmes depositados foi medida a posteriori com um perfilômetro. O método consiste na medida do movimento mecânico de uma agulha que segue a topografia da amostra no degrau substrato-filme. Em geral são utilizadas agulhas com pontas de diamante ou de SiN, com um diâmetro da ordem de 10 μm . A força da agulha é ajustável entre 1 e poucas dezenas de mg. A espessura do filme analisado é fornecida diretamente durante a medida, como altura do degrau. A Fig. 5.7 mostra um exemplo de medida de espessura. Para realizar as medidas de espessura foi utilizado o perfilômetro da TENCOR modelo ALPHASTEP 200, do Centro de Estudos em Telecomunicações (CETUC), PUC-Rio. Algumas medidas também foram realizadas utilizando o perfilômetro pertencente à Divisão de Metrologia em Materiais / Diretoria de Metrologia Científica / Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Dimat/Dimci/Inmetro), marca Veeco modelo Dektak 6M (metrológico). Mais sensível que o primeiro, este perfilômetro foi usado para medidas de filmes muito finos e/ou comparação com os valores encontrados no perfilômetro do CETUC. De fato, o equipamento instalado no Inmetro possui diversos padrões de espessura, possibilitando a calibração.

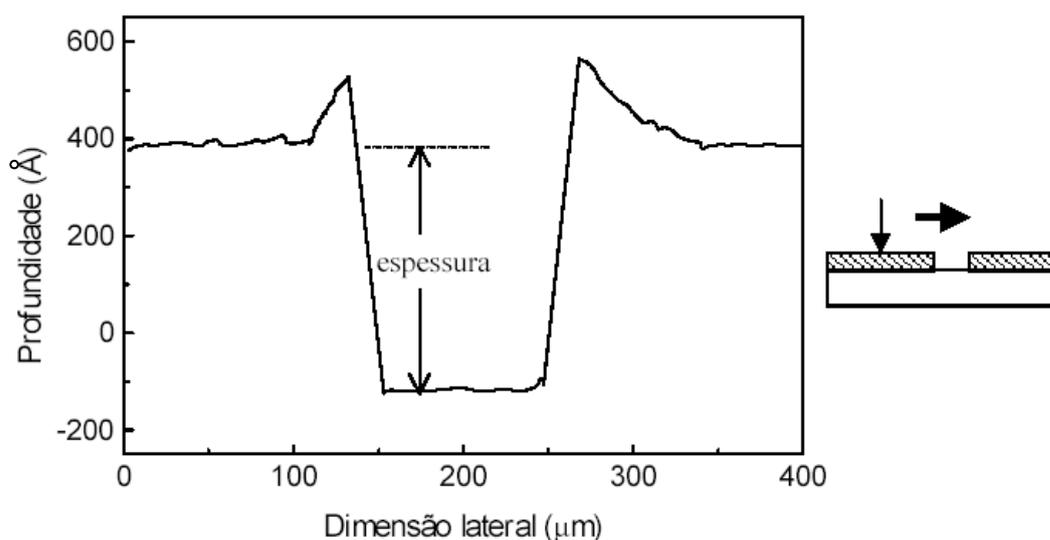


Fig. 5.7 - Linha traçada pelo perfilômetro de um risco feito num filme orgânico.

5.4.2. Voltametria Cíclica

5.4.2.1. Obtenção dos parâmetros eletroquímicos

Parâmetros eletroquímicos como potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (χ), obtidos pela técnica de voltametria são importantes para entender e controlar as propriedades elétricas e ópticas dos materiais usados na fabricação dos dispositivos. Por exemplo, a diferença entre IP e χ nos fornece o valor de E_g (valor em energia do gap óptico), que é associado às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas destes materiais.

Estes parâmetros são utilizados para construir o diagrama de energia de dispositivos orgânicos ^[16], como por exemplo, apresentado na Fig. 5.8. O diagrama de energia é importante para desenvolver e entender o desempenho dos dispositivos. Os valores de IP e χ são diretamente relacionados aos níveis HOMO/LUMO dos materiais orgânicos e assim, permitem determinar a barreira de energia interfacial ^[17].

A relação entre os diversos parâmetros eletroquímicos considerando uma estrutura simplificada de níveis é apresentada esquematicamente na Fig. 5.9.

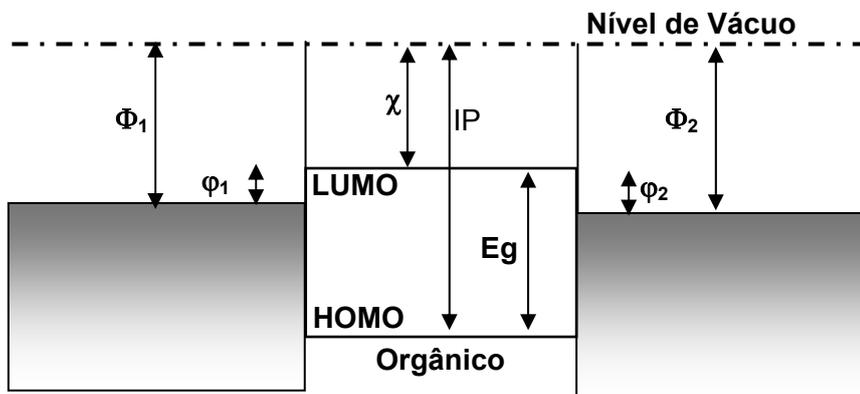


Fig. 5.8 - Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal.

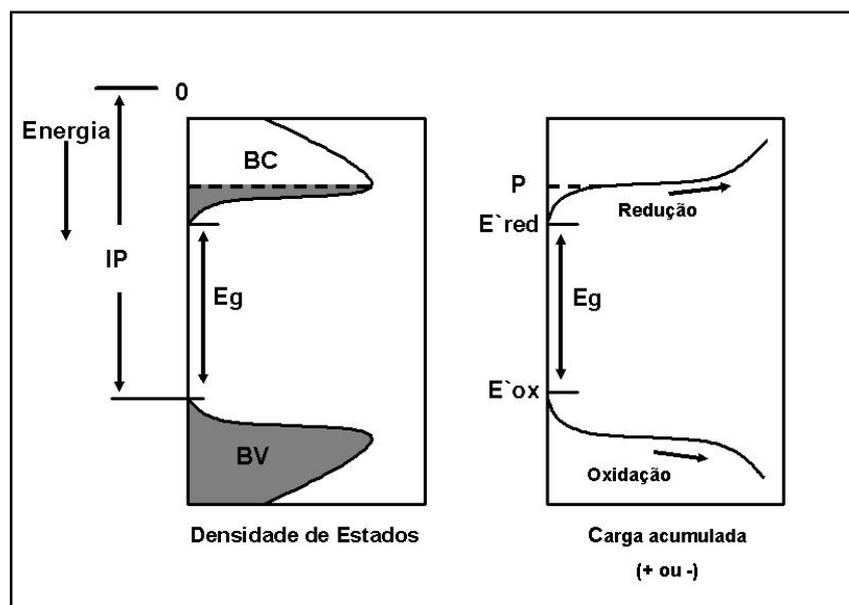


Fig. 5.9 - Relação entre o potencial eletroquímico, E^{ox} e E^{red} , potencial de ionização IP e banda proibida E_g , de um estrutura de bandas de uma molécula.

No lado esquerdo, a densidade de estados é obtida para duas bandas, a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB). A banda proibida (E_g) é a diferença de energia entre o topo de banda de valência e o fundo da banda de condução; o potencial de ionização (IP) é a energia entre o nível de vácuo e a banda de valência. No lado direito da Fig. 5.9, os potenciais para uma redução ou ciclo de oxidação como função de acúmulo de carga é mostrado esquematicamente ^[18].

Rigorosamente, a existência de bandas de valência e condução exige que os portadores de carga sejam descritos por funções de Bloch que pressupõem uma periodicidade unidimensional na sua distribuição ^[19]. Cadeias orgânicas reais estão distantes desta condição perfeita, apresentando de fato vários defeitos conformacionais que quebram a conjugação, produzindo desordem no arranjo espacial e nos níveis de energia. À parte de moléculas isoladas, valores de IP local e χ são influenciados por efeitos de polarização e relaxamento estrutural. Com estas condições, os materiais orgânicos não apresentam uma banda como em um semicondutor inorgânico cristalino; há somente intervalos de energia com uma densidade alta de estados energeticamente distribuídos que correspondem ao HOMO ou LUMO das moléculas. Uma desordem maior na distribuição dos estados implica em uma distribuição mais larga.

Apesar destas diferenças, é possível fazer uma analogia com os conceitos aplicados aos semicondutores inorgânicos: os limites de densidade

alta, HOMO e LUMO, são chamados de banda de valência e de condução orgânica, respectivamente. O transporte de carga neste sistema não-ideal acontece então por um mecanismo de “saltos” (*hopping*) (mecanismo quântico de tunelamento por fono-assistência).

No caso do processo de oxidação, nenhuma carga será removida do eletrodo (filme fino orgânico) até a voltagem aplicada não alcançar um valor de potencial, o qual corresponde ao estado ocupado mais alto na banda de valência. Com o aumento da voltagem, cada vez mais estados são esvaziados. O contrário também ocorre durante o ciclo de redução.

Sendo possível a oxidação e a redução no mesmo sistema de eletrólito (sistema reversível), a diferença entre os dois potenciais, de redução e de oxidação, deve corresponder ao valor de energia da banda proibida e pode ser comparado diretamente com o gap óptico^[18]. Em alguns casos somente, a redução ou a oxidação é observada. Além disso, para correlacionar a oxidação e os potenciais de redução com o IP e χ , respectivamente, os processos eletroquímicos devem manter a estrutura molecular do material em exame, isto é, nenhuma degradação da molécula deve acontecer. A injeção de portadores tem que converter a molécula em um íon orgânico.

Para garantir que efeitos de relaxação, causados pelo transporte de íon para dentro e fora do filme durante o processo de redução sejam minimizados, deve-se usar apenas o potencial do processo de oxidação. Neste momento a molécula começa a ser oxidada e o transporte de íon não causará grandes mudanças na estrutura.

Para transpor o comportamento de redução e estimar o potencial de ionização e a eletroafinidade (capacidade de receber elétrons), é necessário relacionar os potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo relacionado com o IP e χ . É conveniente se referir aos valores potenciais (E) para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE – Standard Hydrogen Electrode) e assim, corrigir a referência para o nível de vácuo. A conversão do SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos e meios experimentais. Neste caso, se obtém uma energia correspondente de E, com referência o SHE, de aproximadamente $-4,6 \pm 0,1$ eV na escala do vácuo^[20]. É importante considerar que esta estimativa varia muito pouco entre os trabalhos estudados^[21], e a média é 4,6 eV^[22].

Assumindo a validade da diferença de valores, expressando os potenciais em volts podemos escrever:

$$E_{SHE} \cong E_{VAC} + 4,6 \quad (8)$$

onde E_{SHE} é o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e E_{vac} o potencial do vácuo. Levando-se em conta a correção para o caso onde Ag/AgCl é usado como o eletrodo de referência, o potencial é expresso como:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong E_{VAC} + 4,4 \quad (9)$$

É então possível, tendo o potencial de oxidação E_{ox} relativo ao eletrodo Ag/AgCl, calcular o potencial de oxidação relativo ao nível de vácuo:

$$E_{OX} = E'_{OX} + E_{Ag/AgCl} \cong E'_{OX} + E_{VAC} + 4,4 \quad (10)$$

Assumindo que $E_{vac}=0$, nós podemos calcular o potencial de ionização, $IP = eE_{ox}$ (onde e é a carga elementar), que permite determinar o nível do HOMO em um diagrama de energia, correlacionando com outras energias, como as funções trabalho de um catodo e anodo. De um modo semelhante, pode se obter χ se for possível determinar experimentalmente E_{red} (potencial de redução).

Na Fig. 5.10 é mostrado um voltamograma típico de um filme orgânico, onde é indicada a posição onde se obtém o valor do IP.

Os potenciais de absorção são encontrados na posição de máxima absorção e são diretamente relacionados com a eq. 5.7.

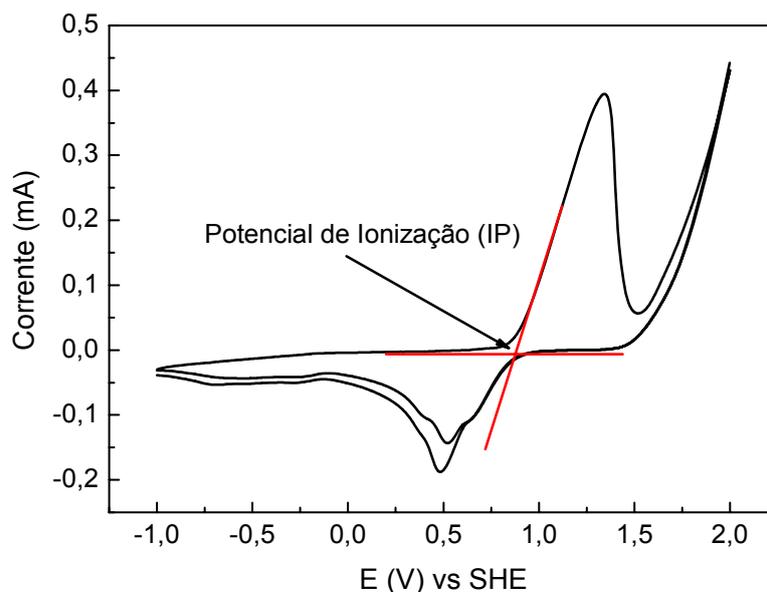


Fig. 5.10 - Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização. Em destaque, o ponto onde se determina o IP.

5.4.2.2. Eletrodos quimicamente modificados

Em todas as medidas realizadas neste trabalho foi usada uma faixa de tensão acima do potencial permitido para a configuração escolhida. Por exemplo, a escolha da solução de KCl como eletrólito e o eletrodo de trabalho o grafite, limitava a faixa de varredura de -1 V a 1 V. O fato de que o filme orgânico analisado é depositado na interface eletrodo de trabalho/solução, permite o uso de uma faixa de potencial de varredura, sem o aparecimento de picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação da água. De certa forma, foi criado um novo eletrodo com a inclusão do filme orgânico, um eletrodo quimicamente modificado (EQM).

O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido por Murray e colaboradores^[23] para designar eletrodos com espécies imobilizadas sobre a superfície de eletrodos convencionais tais como platina e carbono, com o objetivo de pré estabelecer e controlar a natureza físico-químico da interface eletrodo-solução.

Basicamente a modificação da superfície do eletrodo visa à imobilização de espécies eletroquimicamente ativas (geralmente, aquelas cujo comportamento químico e eletroquímico são bastantes conhecidos em solução), de modo que o eletrodo passe a apresentar as mesmas propriedades químicas, eletroquímicas, ópticas, dentre outras da espécie imobilizada^[24]. Dessa forma, é possível a construção de uma interface eletroquímica de maneira racional e obter a reatividade e a seletividade desejada para as aplicações de interesse,

tornando possível o projeto de eletrodos feitos sob medida para uma determinada aplicação.

Os EQMs são muito úteis em situações onde as espécies a serem analisadas requerem a aplicação de altos sobrepotenciais em eletrodos convencionais, havendo dessa forma um aumento do efeito de interferentes, através da oxidação ou redução de outras espécies presentes no meio e também do próprio solvente.

5.4.2.3. Medidas de Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se o equipamento da Analyser modelo CV 50W, pertencente ao Departamento de Química da PUC-Rio. O equipamento utiliza três eletrodos: o eletrodo de trabalho (ouro ou grafite), o de referência (prata/cloreto de prata) e o contra eletrodo (platina). Os eletrodos são imersos num eletrólito, uma solução iônica de KCl 0,1 mol/litro. O KCl é muito utilizado como solução eletrolítica nesse tipo de medida, visto que as mobilidades dos íons catiônicos e aniônicos nesta solução são praticamente iguais. Este fato proporciona um acúmulo igualitário de cargas junto aos eletrodos, proporcionando uma medida livre de interferências e distorções que normalmente são decorrentes do desequilíbrio iônico da solução condutora. Essa técnica admite o uso de outros eletrólitos com o uso de ácidos e também com uso de outros solventes, que não a água. Porém em nosso caso específico, o uso do KCl é duplamente favorecido, primeiro porque aproveitamos de suas ótimas características eletrolíticas e segundo porque ácidos e/ou solventes orgânicos atacam os complexos orgânicos utilizados.

As varreduras foram feitas na direção positiva. Os intervalos de varredura, velocidade de varredura e sensibilidade variaram de acordo com o material estudado. Normalmente, estes valores foram -2,0V a 2,0V, 50 a 100 mV/s e de 100 a 50 mA, respectivamente. Note que a faixa de varredura é duas vezes maior que a permitida para a combinação de eletrodo de grafite com a solução de KCl, que deveria ser -1,0V a 1,0V. Mas com a deposição de um filme fino de complexo orgânico sobre o eletrodo, foi possível modificá-lo e utilizar uma faixa maior de varredura.

Os potenciais de oxidação (E_{ox}) são obtidos pela interseção de duas retas tangentes traçadas ao pico de oxidação no voltamograma, conforme ilustrado na Fig. 5.10. Para garantir que não houve degradação dos materiais durante a

medida, foram feitos voltamogramas com reversibilidade do processo, ou seja, uma varredura com a mesma tensão na oxidação e na redução. Isso garante que o potencial de oxidação esteja relacionado somente à ionização do complexo estudado.

Além disso, para averiguar a qualidade e a calibração da medida neste equipamento, fizemos um teste usando um filme de Alq_3 sobre o eletrodo de trabalho e comparamos com dados da literatura. Para depositar os filmes de compostos orgânicos sobre o eletrodo de trabalho, colocam-se algumas gotas de uma solução, normalmente alcoólica, do composto sobre o eletrodo de grafite e espera-se até que todo solvente tenha evaporado de sua superfície (à temperatura ambiente). A Fig. 5.11 apresenta um ciclo voltamograma, onde foi obtido o nível de HOMO para o Alq_3 . A Tabela 5.3 mostra que o valor medido nestas condições experimentais está em pleno acordo com alguns dos valores encontrados na literatura.

Tabela 5.3 - Valores encontrados na literatura para os níveis HOMO e LUMO para o Alq_3 .

Ref.	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]	[30]	[31]	[32]	Medido
HOMO (eV)	6,0	5,6	5,6	6,6	5,7	5,7	5,7	5,8	5,7
LUMO (eV)	3,0	2,9	2,8	3,4	3,2	3,0	3,0	3,1	2,8

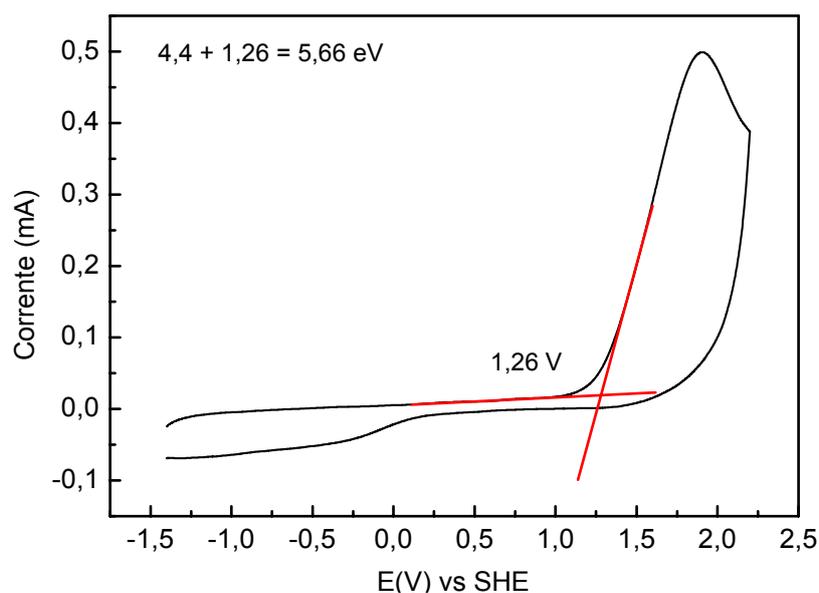


Fig. 5.11 – Ciclo voltamograma de um filme fino de Alq_3 depositado sobre o eletrodo de grafite.

5.4.3. Transição Vítre

Como foi mencionado no capítulo 2, os materiais orgânicos utilizados na produção de OLEDs são muito suscetíveis a variações de temperatura. Muitas vezes a degradação do dispositivo se deve ao aquecimento resultante da passagem de corrente (efeito Joule). Para conhecer os limites de temperatura no qual os dispositivos podem funcionar, deve-se realizar uma caracterização térmica dos materiais orgânicos. O limite de temperatura para um bom funcionamento do dispositivo é diretamente relacionado com a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais orgânicos utilizados.

A transição vítrea T_g é caracterizada pela temperatura de passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural [33]. A parte amorfa do material é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de átomos ou moléculas.

Cabe ressaltar que estes conceitos são bem definidos e bem aplicáveis para polímeros. Porém, geralmente estes conceitos são também aplicados para conhecer a T_g das pequenas moléculas (usadas para a fabricação dos SMOLEDs), pelo fato de que estas moléculas “cristalizam” a temperaturas muito baixas e estas transformações prejudicam o transporte de cargas, degradando o dispositivo [34, 35, 36].

A T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades dos materiais são alteradas em função de variações térmicas. Tais mudanças ocorrem em faixas definidas de temperatura. Por exemplo, propriedades estruturais são altamente sensíveis a variações térmicas e podem indicar a T_g .

Referências Bibliográficas do Capítulo 5

-
- [1] V. P. Gribkovskii em *Luminescence of Solids*, editado por D. R. Vij (Plenum Press, New York, 1998).
- [2] J.-C. G. Bünzli em *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science*, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [3] Dissertação de Tese de Duarte Ananias Marques – Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Portugal, 2004.
- [4] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum, NY, 1999).
- [5] Manual do Espectrofluorímetro PTI S/N 1469 (Canada, 1995).
- [6] Photon Technology International, *Fluorescence System Specifications*: (<http://www.pti-nj.com/QM-4-2005E.pdf>) acessado em 06-11-2006.
- [7] J.P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics* (Harpers & Row, NY, 1966).
- [8] A. Ryer *Ligth Measurement Handbook*, International Ligth, 1997.
- [9] *Fotometría con Detectores en Arreglo Matricial*, Tese de Mestrado em Luminotecnia, Universidad Nacional de Tucuman, Instituto de Luminotecnia Luz e Visão, Alberto José Cabello, 1997.
- [10] COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE. "The basis of physical photometry". CIE Publication N° 18.2. Paris: Bureau Central de la CIE, 1983.
- [11] S. M. Sze *Physics of Semiconductor Devices* (2nd Edition, John Wiley & Sons, 1981).
- [12] *Glossário de Termos Técnicos em Radiação Atmosférica*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), www.cptec.inpe.br.
- [13] *Light Measurement Handbook*, International Light Inc., www.Intl-Light.com.
- [14] *Revista Lumière* <http://www.edlumiere.com.br/index.php/content/view/850>.
- [15] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [16] S. Janietz et al. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2453.
- [17] L.S. Roma et al, *Appl. Phys. Lett.* 105 (23)(1996) 10614.
- [18] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen e R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1303.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (3rd. ed, John Wiley and Sons, NY, 1968).

-
- [20] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods –Fundamentals and Applications* (Wiley, Nk, 1980).
- [21] S. J. Trasatti, *Electroanal Chem* 150 (1983) 1.
- [22] J. O`M. Bockris e S. Khan, *Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach* (Plenum Press, NY, 1983).
- [23] R. P. Moses, P. Wier e R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.
- [24] R. W Murray e A. J. Bard (Ed.) in “ *Electroanalytical Chemistry*”, (vol. 13, NY, 1984).
- [25] Zhijun Wu et.al. *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) L49.
- [26] T. A. Hopkins et al. *Chem. Mater.* 8 (1996) 344.
- [27] Masaki Yamaguchi e Takao Nagano, *Thin Solid Films* 363 (2000) 21.
- [28] WenBao Gao et al. *Synth. Met.* 137 (2003) 1529.
- [29] M. Bem Khaligfa, D. Vaufrey e J. Tardy, *Organic Electronics*, 5 (2004) 187.
- [30] S. M. Tadayyon et al. *Organic Electronics*, 5 (2004) 157.
- [31] Junqing Zhao et al. *Synth. Met.*, 114 (2000) 251.
- [32] S. Barth et al. *Synthetic Metals* 111 - 112 (2000) 327.
- [33] Sebastião V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros*, (Editora Artliber, USERCOM - Publicação Semestral).
- [34] S. Berleb, A. G. Mückl, W. Brütting e M Schoerer, *Synth. Met.*, 11-112 (2000) 341.
- [35] M. Carrardet al. *Thin Solid Films*, 352 (1999) 189.
- [36] Nan-Xing Huet al. *Synth. Met*, 111-112 (2000) 421.