

4. RESULTADOS PARA O SISTEMA MOLECULAR 1: DCM2:Alq₃

Neste capítulo são apresentados os resultados do sistema molecular DCM2:Alq₃.

Este estudo será abordado, apresentando primeiro uma análise das propriedades ópticas e elétricas do sistema. Serão mostradas as principais diferenças entre as técnicas de deposição de filmes finos mencionadas anteriormente. Em seguida, será utilizado este sistema para mostrar como é afetada a transferência de energia entre a matriz (Alq₃) e o dopante (DCM2), quando o filme fino dopado DCM2:Alq₃ é irradiado com luz UV. Finalmente será apresentada uma possível aplicação (sensor) do processo de fotodegradação do sistema molecular 1.

4.1. Descrição do Sistema Molecular 1.

O sistema molecular 1 consiste de uma matriz de Alq₃ dopada com diferentes percentagens de DCM2, as quais variam entre 0,05% até 5% em peso. Este sistema é amplamente usado em OLEDs [15,71] como camada eletroluminescente devido à sua intensa emissão, que depende da percentagem de dopagem do DCM2, variando do amarelo para baixas concentrações (aproximadamente 0.05%), até o vermelho para concentrações da ordem de 2%. O sistema é utilizado também no bombeio de lasers orgânicos [72], já que as suas características ópticas são aquelas de um sistema de 4-níveis (Figura 43), necessárias na obtenção da emissão laser.

Na Figura 41, são apresentados os espectros de absorção e de fotoluminescência para filmes finos de 100 nm de espessura de Alq₃ e de DCM2, depositados pela técnica de evaporação térmica resistiva e depositadas sobre substratos de quartzo. Pode-se observar que a absorção do Alq₃ está em torno de 390 nm enquanto que a sua emissão apresenta um máximo em 520 nm. Para o DCM2 a banda de absorção está ao redor de 480 nm, com uma emissão no vermelho em um comprimento de onda de 650 nm.

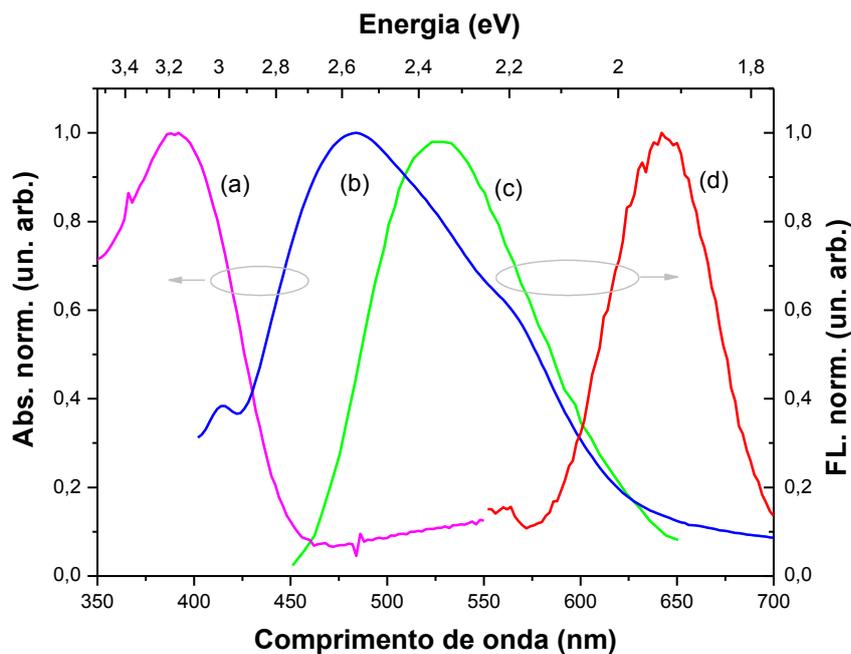


Figura 41. Espectros de absorção e fotoluminescência para filmes de: (a,c) Alq_3 e DCM2 (b,d).

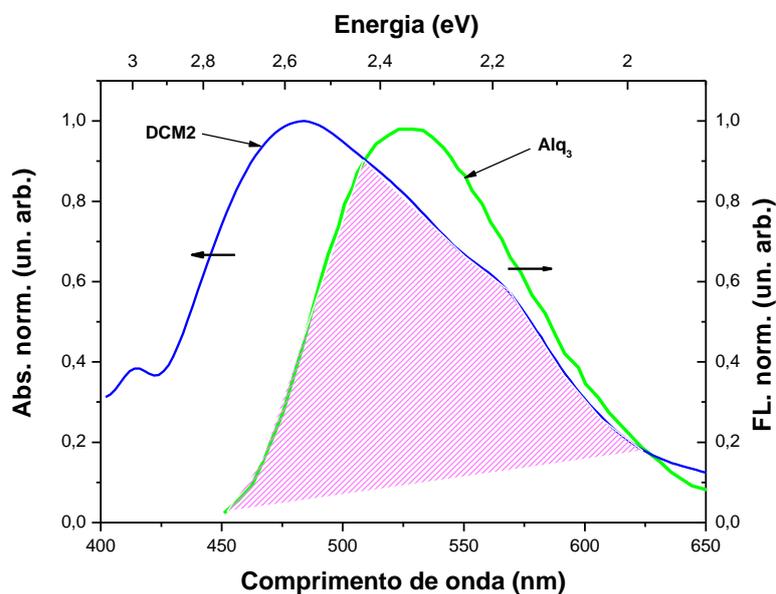


Figura 42. Sobreposição dos espectros de emissão e absorção para o Alq_3 e o DCM2, respectivamente.

De acordo com o exposto na seção 2.4.1, uma das condições para que um sistema molecular apresente uma eficiente transferência de energia tipo

Förster é a superposição dos espectros de emissão (matriz) e absorção (dopante). No caso do sistema molecular 1, considerando o Alq₃ como matriz e o DCM2 como o dopante, observa-se que esta condição é bem satisfeita (Figura 42), o que garante boa eficiência na transferência de energia neste sistema.

O processo de transferência de energia pode ser explicado utilizando o esquema da Figura 43. Na etapa 1, a matriz (Alq₃) é excitada através de fótons de comprimento de onda de 390 nm, o que fará com que os elétrons que estão no HOMO sofram uma transição eletrônica até o LUMO.

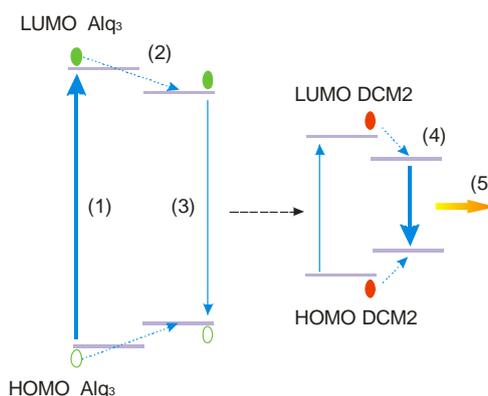


Figura 43. Esquema dos níveis de energia para o sistema DCM2:Alq₃.

Neste estado, eles decaem (etapa 2) para níveis mais estáveis. Contudo, devido ao sistema apresentar as condições para que seja realizada a transferência de energia, surge uma nova trajetória de relaxação que permite que, além do Alq₃ decair de forma radiativa (etapa 3), possa transferir energia ao DCM2 (etapa 4) excitando-o de forma tal que os elétrons promovidos para o LUMO do DCM2 sejam relaxados para o seu nível fundamental e emitam luz (etapa 5).

4.1.1. Caracterização do sistema DCM2:Alq₃ para diferentes percentagens de dopagem.

Para estudar o sistema DCM2:Alq₃ foram crescidos filmes finos pelas técnicas de “spin-coating” e co-deposição térmica sobre substratos de vidro, quartzo e silício, variando a percentagem de dopagem de 0.05% até 5%, e com uma espessura média de 100 nm. Na preparação da solução utilizada na fabricação dos filmes por “spin-coating”, foi usado o procedimento descrito na seção 3.3.1.1 utilizando como solvente o clorofórmio. Os valores da velocidade

angular e do tempo de rotação utilizados foram de 1000 RPM e de $t=20$ s respectivamente. O tempo da secagem na estufa foi de 30 min com uma temperatura de 50°C.

4.1.1.1. Absorção.

A Figura 44 apresenta os espectros de absorção deste sistema para filmes finos depositados por spin-coating e diferentes percentagens de dopagem.

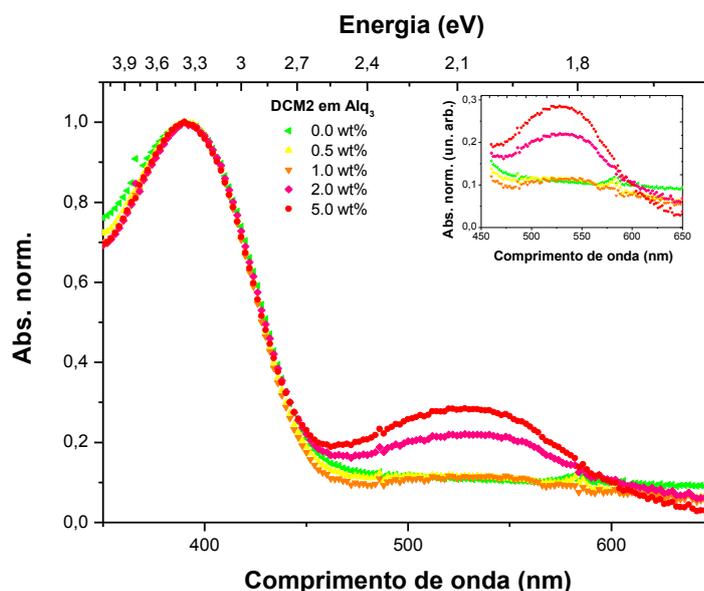


Figura 44. Espectros de absorção para o sistema DCM2:Alq₃ com diferentes percentagens de dopagem. Os filmes finos foram produzidos por “spin-coating”.

Observa-se que para baixas percentagens de dopagem (0.05% até 1%), o máximo de absorção do sistema está ao redor de $\lambda = 390$ nm e pode ser atribuído ao Alq₃. Ao aumentar a concentração de DCM2 (>1%), surge uma banda adicional centrada em $\lambda = 530$ nm, que em princípio não pode ser atribuída a nenhuma das moléculas do sistema, já que é bem conhecido que a banda de absorção do Alq₃ só apresenta um máximo em um comprimento de onda de $\lambda = 390$ nm^[46] e o DCM2 possui um máximo de absorção em $\lambda = 480$ nm. Contudo, observando com cuidado a forma do espectro de absorção do DCM2 (Figura 41.(b)), é possível pensar na existência de outras bandas. Para comprovar esta suposição, realizou-se uma deconvolução do espectro de absorção do DCM2

com três curvas gaussianas, como apresentado na Figura 45. Os parâmetros para a posição do pico central (X_c) e a largura a meia altura (W_c) das curvas obtidas foram:

- Banda (1). $X_c = 2,62 \text{ eV}$ (480 nm); $W_c = 0,41 \text{ eV}$
- Banda (2). $X_c = 2,33 \text{ eV}$ (532 nm); $W_c = 0,34 \text{ eV}$
- Banda (3). $X_c = 2,16 \text{ eV}$ (574 nm); $W_c = 0,23 \text{ eV}$

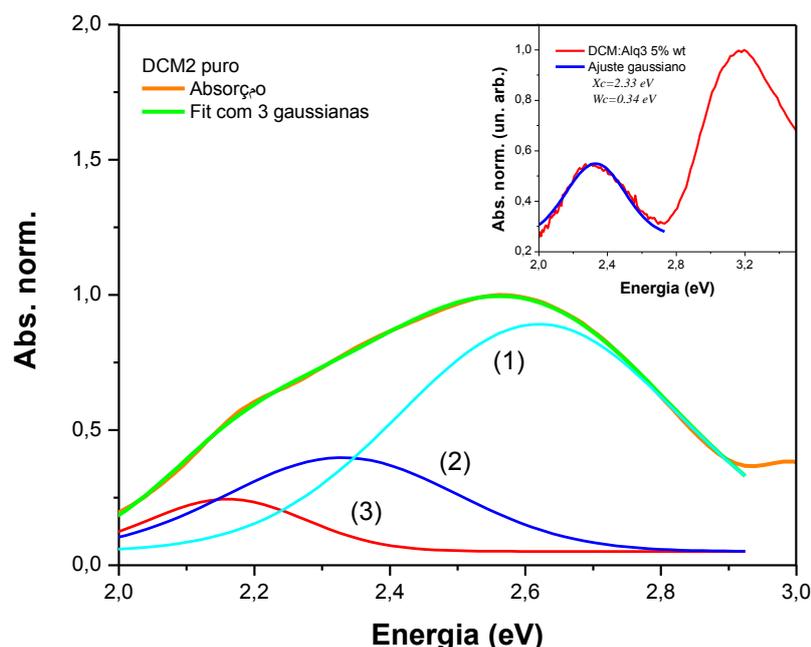


Figura 45. Ajuste gaussiano do espectro de absorção para o DCM2.

Destas três bandas, a (2) pode ser atribuída à banda observada na Figura 44. O ajuste realizado para o espectro de absorção do sistema DCM2:Alq₃ (gráfico inserido na Figura 45), utilizando os parâmetros para a largura a meia altura (W_c) e o valor central (X_c) da banda 2 comprova a análise realizada.

Para tentar explicar a razão do aparecimento desta banda com o aumento da percentagem da dopagem de DCM2 em Alq₃, foram comparados os resultados obtidos com a deposição por “spin-coating” com aqueles obtidos com a técnica de co-deposição, mantendo a mesma percentagem de dopagem (5% wt). Desta forma é possível excluir uma possível contribuição do solvente ($CHCl_3$) nos filmes obtidos por “spin-coating”. O espectro de absorção obtido neste caso, mostra que a banda em 532 nm de DCM2 aparece independentemente do

método de deposição utilizado, e vai sendo mais intensa na medida em que a percentagem de dopagem de DCM2 aumenta (Figura 46).

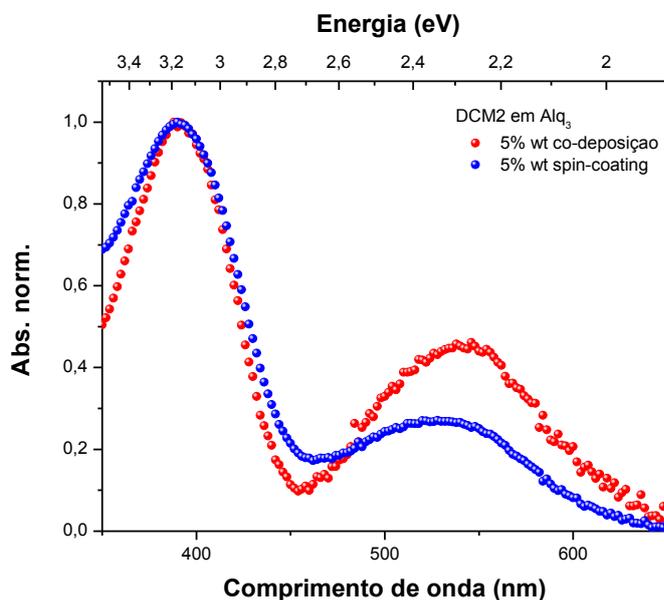
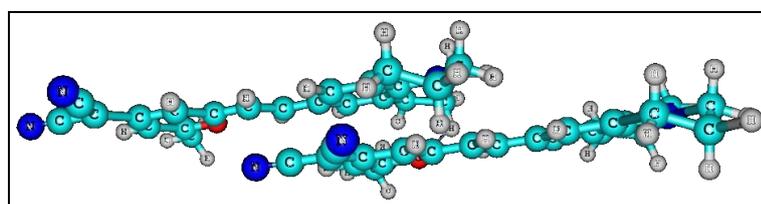
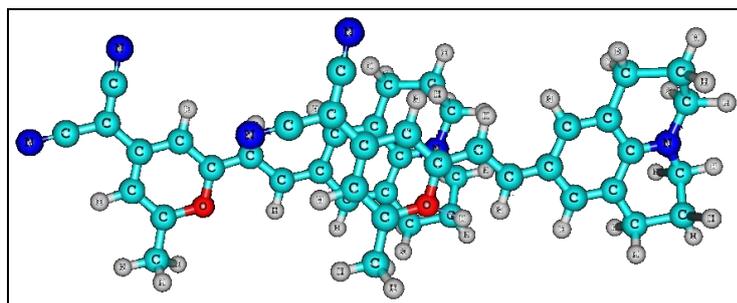
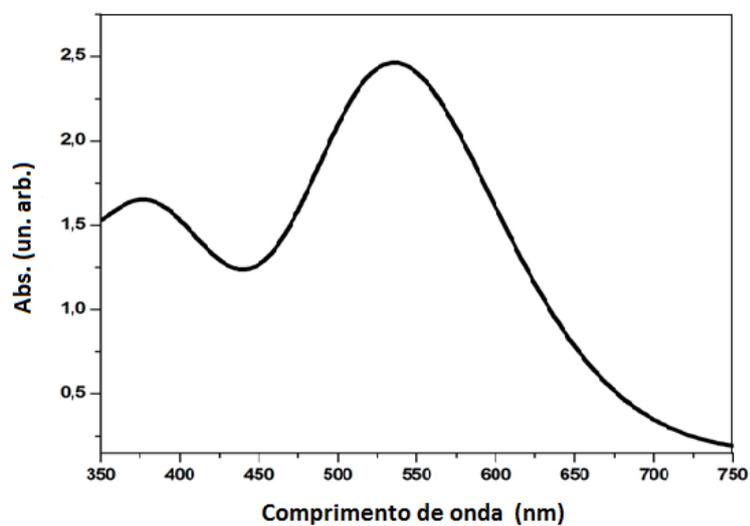


Figura 46. Comparação dos espectros de absorção para filmes finos de DCM2:Alq₃ realizados pelas técnicas de “spin-coating” e co-deposição térmica, com uma concentração de dopante de 5%.

Eliminando o efeito do solvente, é possível que a aparição da banda de absorção adicional de DCM2 com o aumento da percentagem de dopagem, seja devido à formação de dímeros ou agregados de maior ordem. Isto é, para percentagens de dopagem baixas de DCM2 em Alq₃ (menores de 1%), o DCM2 está disperso no filme em forma de monômero, e o espectro de absorção corresponde somente às moléculas da matriz (Alq₃). Com o aumento da percentagem de dopagem de DCM2 em Alq₃, a distância entre as moléculas do DCM2 é menor, e assim, a interação entre elas favorece a formação de agregados (dímeros, trímeros, etc), cada um deles, contribuindo de forma diferente ao espectro de absorção. Assim, a banda em 532 nm do DCM2 corresponde possivelmente à formação de agregados de moléculas de DCM2, e a intensidade da banda vai depender da percentagem de dopagem de DCM2 em Alq₃ [73]. Para comprovar esta hipótese foi realizada uma simulação computacional onde foram testadas diferentes configurações moleculares de dímeros baseados na estrutura molecular do DCM2, obtendo-se como resultado a estrutura molecular apresentada na Figura 47.



(a)



(b)

Figura 47. (a) Estrutura molecular e (b) espectro de absorção, para o dímero formado pela agregação de moléculas de DCM2. A modelagem da estrutura e o cálculo do espectro foram realizados utilizando o método semi-empírico ZINDO.

O cálculo computacional foi realizado, utilizando o método semi-empírico ZINDO, pelo grupo do professor Jordan Del Nero do Departamento de Física da

Universidade Federal do Pará. Observa-se que o espectro da Figura 47.(b) apresenta um pico de absorção na região de interesse (530 nm aprox.), o qual comprova que com o aumento da percentagem de dopagem de DCM2 a formação de agregados de moléculas de DCM2 em forma de dímeros é favorecida.

4.1.1.2. Fotoluminescência.

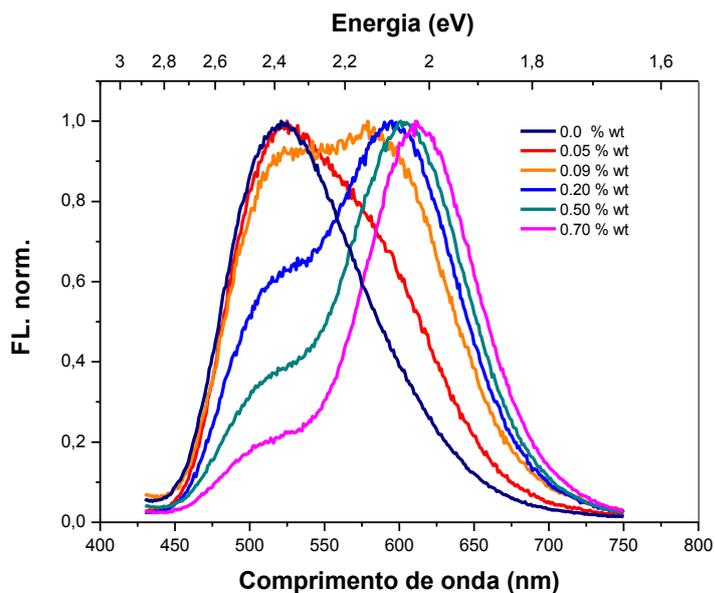
A Figura 48 apresenta os espectros de emissão de filmes finos de DCM2:Alq₃ crescidos pelas técnicas de “spin-coating” (Figura 48.(a)) e co-deposição térmica (Figura 48.(b)), para diferentes percentagens de dopagens. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de $\lambda_{exc}=390nm$.

Analisando os gráficos obtidos, observa-se que tanto para os filmes finos depositados por “spin-coating” como por co-deposição térmica resistiva, aparecem duas bandas de emissão, uma centrada em $\lambda = 510 nm$, e outra que varia seu pico de emissão, dependendo da percentagem de dopagem utilizada. Além disso, observa-se que a banda centrada ao redor de $\lambda = 510 nm$ muda sua intensidade de emissão em função da concentração de DCM2 em Alq₃, sendo menor enquanto a percentagem de dopagem aumenta.

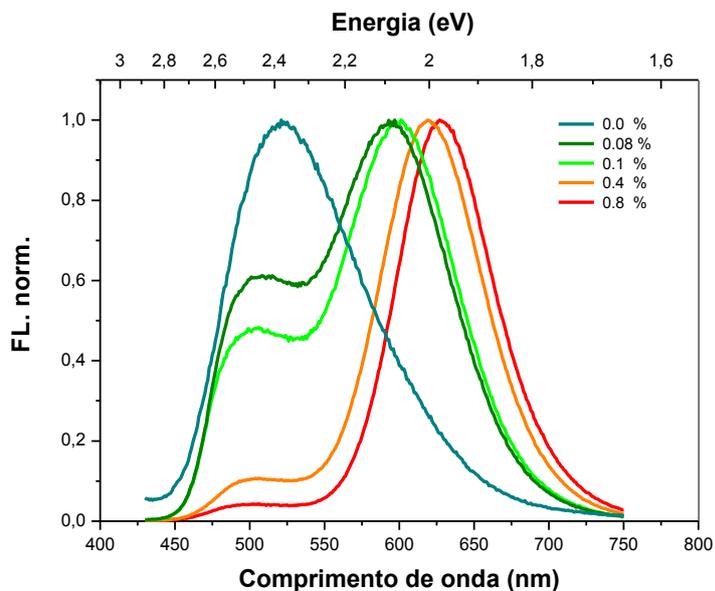
Estas bandas de emissão podem ser atribuídas ao Alq₃ e o DCM2, como é mostrado na Figura 49, onde é realizado um ajuste gaussiano de um dos espectros de emissão obtidos da Figura 48 (filme fino co-depositado com uma dopagem de 0.1 %). Observa-se que estes espectros podem ser bem ajustados utilizando duas curvas gaussianas, onde uma representa a emissão do Alq₃ ($X_c = 2.44 eV$, $W_c = 0.33 eV$)^[74] e a outra pode ser atribuída, em princípio, ao DCM2 ($X_c = 2,06 eV$, $W_c = 0.24 eV$). É importante ressaltar o fato que o valor X_c da banda de DCM2, varia dependendo da percentagem de dopagem do DCM2.

Pode-se pensar então em comparar as técnicas de deposição por “spin-coating” e por co-deposição térmica resistiva, através da variação da *i*) intensidade da banda de emissão do Alq₃ e do *ii*) deslocamento do pico da banda de emissão do DCM2, ambos em função da percentagem de dopagem de DCM2 em Alq₃.

- i*) Variação da intensidade da banda de emissão do Alq₃ em função da concentração de DCM2.



(a)

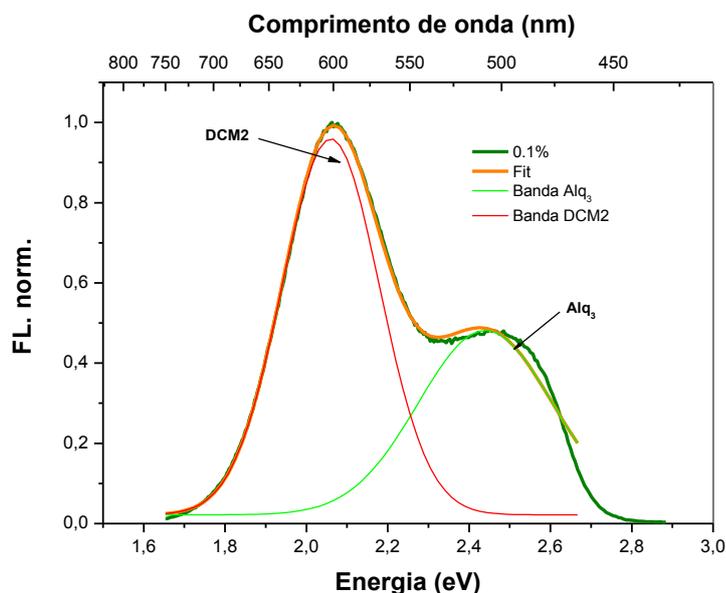


(b)

Figura 48. Espectros de emissão para filmes finos feitos por (a) “spin-coating” e (b) co-deposição térmica, para diferentes valores de dopagem de DCM2. A diferença nas porcentagens de dopagem de DCM2 usadas em (a) e (b) foram escolhidas desta forma, para realizar uma melhor comparação dos resultados.

Para este estudo é proposto o parâmetro ε que relaciona a intensidade da banda de emissão do Alq_3 , representada por I_{Alq_3} , com a intensidade da banda emissão do DCM2, representada por I_{DCM_2} . Toda a informação usada para

realizar as diferentes análises, foi obtida a partir dos gráficos da Figura 48, onde para cada um dos espectros apresentados, se realizou um ajuste gaussiano como o mostrado na Figura 49, onde se calcularam os parâmetros correspondentes ao valor central X_c , a largura meia W_c e a intensidade I para cada uma das curvas de ajuste.



Alq₃: $X_c = 2.44 \text{ eV}$, $W_c = 0.33 \text{ eV}$ **DCM2:** $X_c = 2.06 \text{ eV}$, $W_c = 0.24 \text{ eV}$

Figura 49. Ajuste para o espectro de emissão de um filme fino co-depositado de Alq₃:DCM2 com uma dopagem de DCM2 de 0.1 %. Os dados das gaussianas com as quais o espectro foi ajustado também são apresentados.

Define-se em seguida, o parâmetro adimensional ε para cada uma das percentagens de dopagem utilizadas:

$$\varepsilon = \frac{I_{Alq_3}}{I_{DCM2}} \quad (4-1)$$

A Figura 50 apresenta a variação de ε em função da percentagem de dopagem de DCM2 para os filmes finos obtidos pelas técnicas de “spin-coating” e co-deposição térmica resistiva⁴.

⁴ É possível pensar em outras definições para o parâmetro ε .

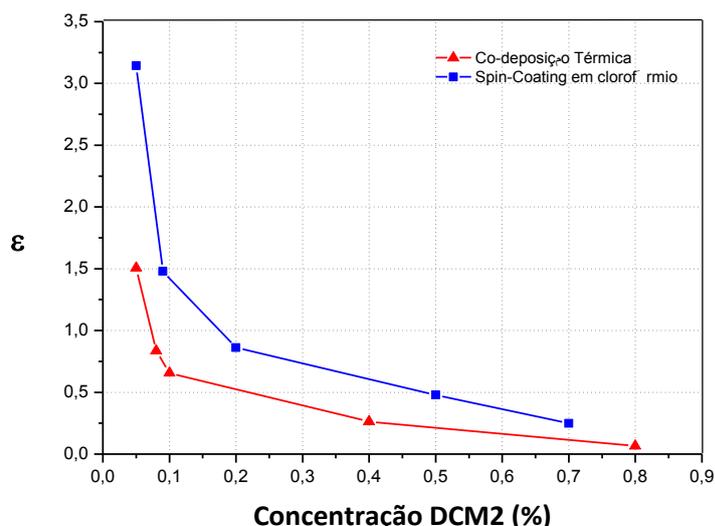


Figura 50. Variação do parâmetro ε para filmes finos de DCM2:Alq₃ obtidos por “spin-coating” e co-deposição térmica.

Observa-se que com o aumento da dopagem de DCM2, a banda do Alq₃ começa a diminuir enquanto a banda de DCM2 aumenta, até chegar numa porcentagem de aproximadamente 1%, onde a variação é assintótica para zero (Figura 50), observando-se que este comportamento é o mesmo para os filmes finos crescidos por “spin-coating” e para aqueles crescidos por co-deposição térmica.

Partindo da equação (1-15), da seção 2.4.1 é possível calcular a taxa de transferência de energia Förster (k_{ET}) entre o doador e o aceitador como:

$$k_{ET}(R) = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (4-2)$$

Esta equação diz que a taxa de transferência de energia do Alq₃ para o DCM2 depende da distância R entre as duas moléculas, assumindo valores pequenos de $k_{ET}(R)$ para distâncias maiores que 4 nm ^[75]. Sabendo que a transferência de energia é um processo de desexcitação que compete com a emissão estimulada, é possível pensar que em um sistema onde acontecem os dois processos, um deles vai predominar sobre o outro. Desta forma, quando a taxa de transferência de energia é pequena (grande separação entre moléculas), a emissão estimulada do doador (Alq₃) vai contribuir de uma forma mais

relevante ao processo final de emissão, o qual se reflete em um aumento da intensidade da sua banda de emissão.

Assim, a razão ε entre as bandas de emissão, no espectro de fotoluminescência no sistema DCM2:Alq₃, pode fornecer uma idéia dos diferentes processos de desexcitação presentes. Para grandes valores de ε a banda do Alq₃ está dominando a emissão do sistema: a probabilidade que aconteça uma transferência de energia tipo Foster da molécula doadora (Alq₃) para a molécula aceitadora (DCM2) é baixa. Na medida em que a separação entre as moléculas do DCM2 diminui (aumento da concentração do dopante) a aumenta a probabilidade de transferência de energia do doador para o aceitador, e a emissão radiativa do Alq₃ diminui o que faz que o valor de ε decresce para zero, e $k_{ET}(R)$ aumenta até alcançar um valor de saturação, para certa porcentagem de dopagem.

Observando a Figura 50, percebe-se que nos filmes realizados por “spin-coating”, o parâmetro ε é maior do que nos filmes realizados por co-deposição térmica. Isso pode significar que nos filmes co-depositados termicamente as moléculas estão mais compactadas (co-deposição térmica) e a taxa de transferência de energia é maior. Já, nos filmes obtidos por “spin-coating”, o empacotamento das moléculas deve ser menor e assim a distância entre elas vai ser maior, o que se reflete em uma menor transferência de energia do Alq₃ para o DCM2.

Uma linearização dos gráficos em escala log-log, da variação do parâmetro ε em função da concentração de DCM2 é apresentada na Figura 51. Calculando os coeficientes angulares dos gráficos obtém-se que o parâmetro ε varia inversamente com a concentração C de DCM2 em Alq₃.

$$\varepsilon = \Omega \frac{1}{C^\alpha} \quad (4-3)$$

Onde $\alpha = 1.027 \pm 0,126$ para os filmes finos co-depositados e $\alpha = 0.872 \pm 0.059$ para os filmes obtidos por “spin-coating” e Ω é uma constante de proporcionalidade. Desta forma o valor de $\alpha \approx 1$ e a equação (3-3) mostra que o parâmetro ε é inversamente proporcional à porcentagem de dopagem.

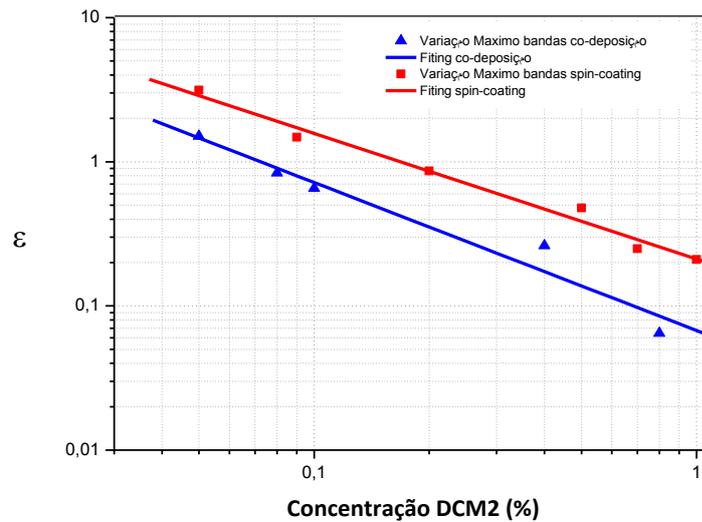


Figura 51. Ajuste linear em escalas log-log do parâmetro ε .

Sabendo que a taxa de transferência de energia k_{ET} depende da distância de separação entre o Alq_3 e o DCM2, uma relação útil entre o radio R e a concentração do dopante C , em solução é [76]:

$$R = \frac{7.35}{C^{\frac{1}{3}}} \quad (4-4)$$

Utilizando as equações (3-3) e (3-4) obtém-se uma relação entre R e ε dada por:

$$R = G \varepsilon^{\frac{1}{3}} \quad (4-5)$$

Onde G , é uma constante que depende da técnica de deposição utilizada. Finalmente, substituindo a equação (3-5) na equação (3-2), tem-se que:

$$k_{ET}(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{7.35} \right)^6 \left(\frac{\Omega}{\varepsilon} \right)^2 \quad (4-6)$$

$$k_{ET}(\varepsilon) \propto \frac{1}{\varepsilon^2}$$

A equação (3-6) apresenta uma relação entre a taxa de transferência de energia (k_{ET}) em função do parâmetro ε , isto é, em função das intensidades das bandas de emissão da matriz (Alq_3) e do dopante (DCM2), as quais por sua vez dependem da percentagem de dopagem de DCM2 no Alq_3 . Esta equação

mostra, que a taxa de transferência de energia depende da técnica de deposição utilizada para crescer os filmes dopados (“spin-coating” ou co-deposição térmica), sendo maior para aquela técnica que apresente um valor de α maior (co-deposição térmica).

ii) Deslocamento do pico da banda de emissão do DCM2 em função da percentagem do dopante no Alq₃.

O fato de que o comprimento de onda do pico (X_c) para a banda de emissão do DCM2 varie em função da percentagem de dopagem, pode ser justificado pela teoria do efeito solvatocrômico apresentada na seção 2.5. Como visto nesta seção, o efeito solvatocrômico pode acontecer em sistemas sólidos dopados, como é o caso do sistema DCM2:Alq₃ [37]. Neste caso, se a concentração de DCM2 na matriz sólida de Alq₃ aumenta, a distância entre as moléculas de DCM2 decresce, e o campo elétrico local \vec{E}^{loc} entre elas torna-se maior. Este campo elétrico pode mudar os níveis de energia do DCM2, fazendo com que a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO seja menor. Com isso, observa-se um deslocamento para o vermelho em função do aumento da percentagem de dopagem de DCM2.

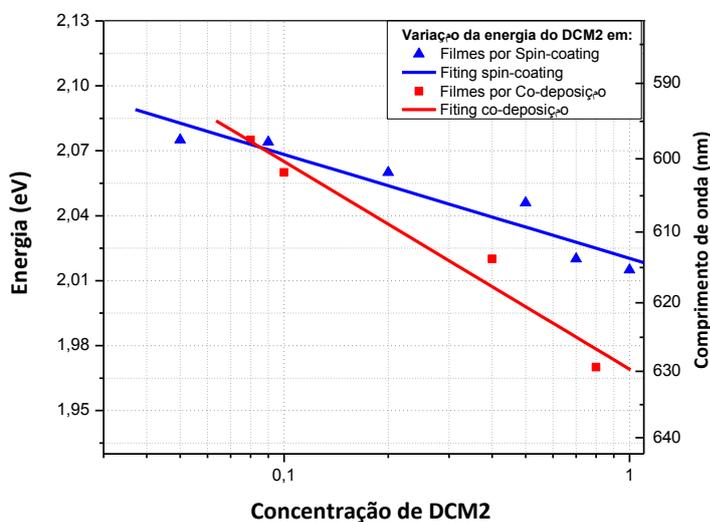


Figura 52. Variação do pico de emissão do DCM2 em função da percentagem de dopagem em Alq₃.

A Figura 52, apresenta a variação do valor do pico X_c da banda do DCM2 em função da percentagem de dopagem, para filmes finos depositados por “spin-coating” e por co-deposição térmica. Observa-se, em ambos os casos, o

deslocamento da banda de emissão do DCM2 para o vermelho. Além disso, existe, também neste caso, uma diferença nos resultados, que é função da técnica utilizada na fabricação dos filmes finos. Para quantificar esta diferença, foi realizado um procedimento de ajuste dos dados obtidos experimentalmente mediante linhas retas como se vê na Figura 52. As equações que resultam deste procedimento são as seguintes:

$$\text{Para co-deposição: } E = -0.122 \log(f) + 0.00774 \quad (4-7)$$

$$\text{Para "spin-coating": } E = -0.057 \log(f) + 0.00216 \quad (4-8)$$

Ao comparar os coeficientes angulares das equações anteriores, fica evidente que o deslocamento da banda de DCM2, ao variar a percentagem de dopagem, é maior quando se crescem filmes por co-deposição térmica. Além disso, manipulando algebricamente a equação (1-20) pode-se obter a seguinte expressão:

$$E = -\left(\frac{\Delta p^*}{4\pi\kappa_e \varepsilon_0 R_A^3}\right)(\gamma_g p_g - \gamma_h p_h) \log(f) - \left(\frac{\Delta p^*}{4\pi\kappa_e \varepsilon_0 R_0^3}\right) \gamma_g p_g \log(m) \quad (4-9)$$

Comparando (3-9) com as equações (3-7) e (3-8) se observa que estas possuem a mesma forma matemática, o que garante que os resultados experimentais estão de acordo com o apresentado na seção 2.5.1, onde se mostrou que o deslocamento da energia E é uma função logarítmica do tamanho médio do domínio $\langle n \rangle = mf$. Aqui f é a fração de moléculas do dopante (equação (34)), e está relacionada com a concentração C do dopante, mediante a expressão $f = \frac{C}{100\%}$.

Através esta comparação, é possível calcular alguns parâmetros importantes como, por exemplo, a região de correlação (R_c), que é aquela região na qual os dipolos elétricos da matriz e do dopante estão correlacionados. Esta região de correlação é dada pela expressão:

$$R_c = \left\{ \left(\frac{\Delta p^*}{4\pi\kappa_e \varepsilon_0 b} \right) \gamma_g p_g \log(m) \right\}^{\frac{1}{3}} m^{\frac{1}{3}} \quad (4-10)$$

Onde Δp^* é a diferença entre os momentos dipolares do estado fundamental e do estado excitado da molécula dopante, ε_0 é a permissividade elétrica no espaço livre, κ_e é a constante dielétrica relativa, m é o número de moléculas no domínio de correlação, p_g representa o momento dipolar do aceitador, γ_g é um parâmetro de correlação e b é o dado obtido do ajuste linear que possui o valor de $b = 0.0074 \text{ eV}$ ou $b = 0.00216 \text{ eV}$, dependendo se o ajuste usado é para co-deposição térmica ou “spin-coating”, respectivamente. Tomando da literatura [37] os valores para $p_g = 11D$, $\Delta p^* = 5.7D$, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{S}^4 \text{A}^2}{\text{m}^3 \text{kg}}$ e $\gamma_g = 1.38$, e sabendo que para moléculas orgânicas $\kappa_e \sim 3$ [77], pode-se calcular o raio da região de correlação R_c , o qual possui o valor de $R_c \approx 27 \text{ nm}$, para filmes finos crescidos por co-deposição térmica enquanto que nos filmes finos realizados por “spin-coating” este raio é $R_c \approx 40 \text{ nm}$.

Estes resultados reforçam a hipótese, proposta anteriormente na análise do parâmetro ε , e que envolvia a estrutura final dos filmes finos dopados crescidos mediante as técnicas distintas de deposição. Ali se concluía que a técnica de deposição por co-deposição térmica, produzia filmes finos onde o empacotamento das moléculas era maior (distância inter-molecular menor), e assim a transferência de energia era mais efetiva.

Na análise da variação da posição do pico de emissão do DCM2 foi observado que o valor da região de correlação R_c , é menor para filmes finos dopados, crescidos por co-deposição térmica. Isto implica, segundo a equação (43) que a energia E do pico de emissão é maior na co-deposição térmica, que no caso da deposição por “spin-coating”, como é observado na Figura 52.

4.1.1.3. Eletroluminescência

Para o estudo das propriedades eletro-ópticas do sistema DCM2:Alq₃, foram fabricados dispositivos orgânicos eletroluminescentes com a seguinte arquitetura:

- Dispositivo A:

ITO/MTCD(20nm)/DCM2:Alq₃(x)(70nm)/Al(120nm)

Onde x é a percentagem de dopagem de DCM2 em Alq_3 . Das duas técnicas de deposição apresentadas nas seções anteriores, foi escolhida a co-deposição térmica para realizar a dopagem da camada de DCM2:Alq_3 . Isto devido à dificuldade de crescer dispositivos multicamada por “spin-coating” (solventes diferentes para cada camada). As percentagens de dopagem escolhidas para crescer a camada de DCM2:Alq_3 pela facilidade para comparar os dados obtidos, foram de 0.05% e 0.6%. O diagrama rígido de bandas de energia para o dispositivo A é mostrado na Figura 53.

Com esta arquitetura, os buracos injetados através do MTCD, e os elétrons injetados na camada do DCM2:Alq_3 se recombinam preferencialmente nesta camada.

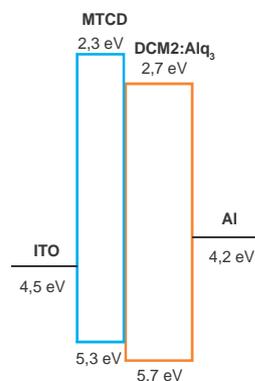


Figura 53. Diagrama rígido de bandas de energia ^[30,17] dispositivo A

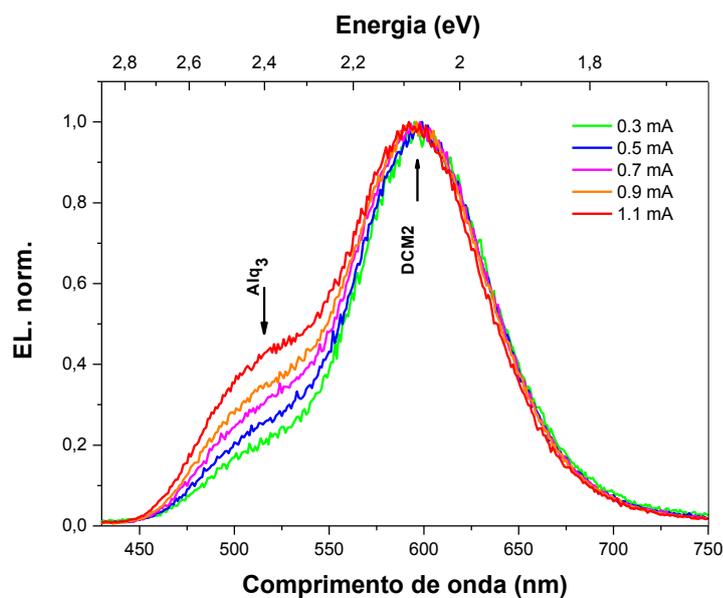
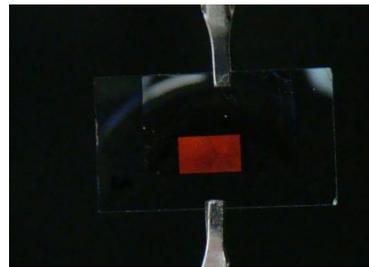


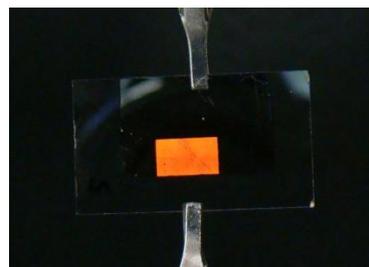
Figura 54. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo A onde a percentagem de dopagem para a camada ativa é de 0.05%.

Devido ao fato do MTCD não apresentar eletroluminescência ^[30], o espectro obtido com este dispositivo corresponde somente à eletroluminescência da camada de DCM2:Alq₃.

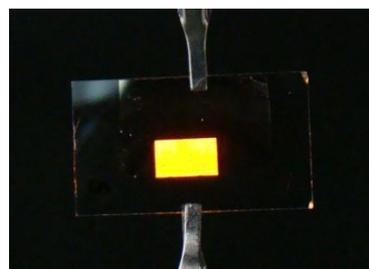
A Figura 54 apresenta os espectros de eletroluminescência do dispositivo A em função da corrente, e com uma percentagem de dopagem da camada emissora (DCM2: Alq₃) de 0.05% wt.



(a)



(b)



(c)

Figura 55. Foto do dispositivo A com a percentagem de dopagem da camada emissora DCM2:Alq₃ de 0.05%, para correntes de: (a) 0.3 mA; (b) 0.7 mA; (c) 1.1 mA.

O fato de manter a corrente constante vai garantir que durante todo o tempo de medição do espectro de eletroluminescência, o fluxo de cargas através do dispositivo seja constante. Nestes espectros, pode se observar que com o aumento da corrente, a banda de Alq₃ vai-se tornando cada vez mais intensa, o

que está em concordância com dados obtidos na literatura [78]. Nesses trabalhos a eficiência na transferência de energia tipo Förster em um OLED decresce com o aumento da tensão (ou corrente), devido à alta polaridade (11.2 D) das moléculas de DCM2 [78]. Assim, quando as moléculas de DCM2 estão dispersas na matriz de Alq₃, apresentam uma orientação aleatória dos seus momentos dipolares. Ao aplicar o campo elétrico ao dispositivo, estes momentos são alinhados na direção do campo, ou seja, perpendicularmente ao substrato. De acordo com a eletrodinâmica clássica, a intensidade da radiação emitida pelos dipolos oscilantes é proporcional a $\sin^2 \beta$, onde β é o ângulo entre a direção de emissão da radiação e os momentos dipolares da molécula emissora. Assim, a intensidade da radiação emitida será máxima nas direções perpendiculares ao momento dipolar, ou seja, o vetor de Poynting da radiação emitida e os momentos dipolares do DCM2 devem ser mutuamente perpendiculares. Desta forma, quanto mais aumentar o campo elétrico aplicado ao dispositivo, mais momentos dipolares haverá na direção do vetor de Poynting, o que implica que a intensidade de emissão vai ser fraca na direção perpendicular ao substrato. Isto faz com que a emissão do Alq₃ aumente nessa direção, devido a que seus momentos dipolares apresentam uma orientação aleatória e não são afetados pelo campo elétrico aplicado. O fato que a banda de DCM2 não seja deslocada com o aumento da percentagem de dopagem mostra que o domínio de correlação do sistema não é modificado.

Os resultados anteriores mostram então, que o dispositivo onde a camada emissora esta formada pelo sistema DCM2:Alq₃, vai ter uma emissão cuja cor é modulada pela corrente do dispositivo (Figura 55).

Quando a percentagem de dopagem do DCM2 em Alq₃ aumenta, a banda de emissão do DCM2 sofre um deslocamento para o vermelho, e o processo de transferência de energia de Förster predomina sobre o decaimento radiativo do Alq₃. Estes processos podem ser observados na eletroluminescência do dispositivo A, quando a percentagem de dopagem da camada emissora foi modificada até 0.6%. O espectro de eletroluminescência deste dispositivo (Figura 56) apresenta um deslocamento para o vermelho de aproximadamente 20 nm, que está no intervalo do deslocamento que ocorre na fotoluminescência (ver Figura 48 no caso de co-deposição térmica). Na Figura 56 observa-se que, mesmo que a intensidade da banda de Alq₃ esteja aumentando com o incremento da corrente, essa variação não chega ser tão significativa, para

produzir mudanças apreciáveis na cor do dispositivo, como aconteceu no caso anterior (percentagem de dopagem de DCM2 de 0,05%).

A variação nas intensidades das bandas, pode ser observada na Figura 57, onde é mostrado o parâmetro ε em função da corrente aplicada ao dispositivo A, para as percentagem de dopagem utilizadas na camada ativa (0.05% e 0.6% de DCM2 em Alq₃).

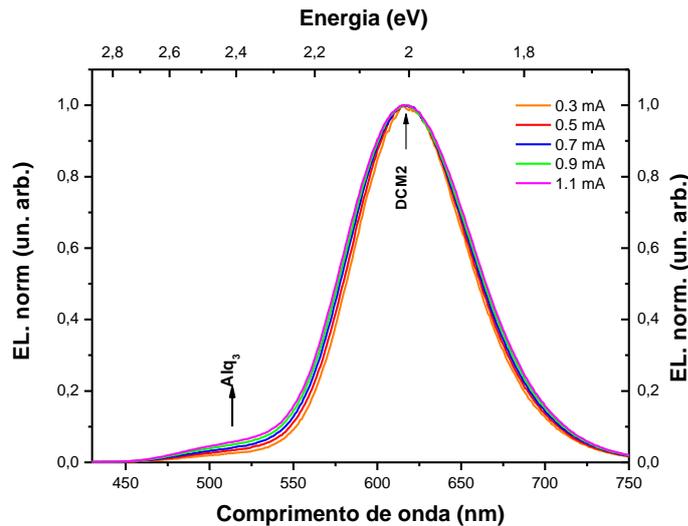


Figura 56. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo A onde a percentagem de dopagem para a camada ativa é de 0.6%.

Através da análise dos gráficos, pode-se observar que ε é uma função crescente da corrente aplicada i , e está descrito pela expressão:

$$\varepsilon(i) = a \exp(\xi i) \quad (4-11)$$

Onde a e ξ são constantes que dependem da concentração de dopagem da camada ativa, e que apresentam os valores de: $a = 0,2$ e $\xi = 0,92 \text{ mA}^{-1}$ para 0.05% de dopagem e $a = 0,03$ e $\xi = 0,87 \text{ mA}^{-1}$ para 0.6% de dopagem de DCM2 em Alq₃. Aproximando $\xi \sim 1 \text{ mA}^{-1}$, e substituindo a equação (3-11) na equação (3-6) é possível obter uma expressão que relaciona o parâmetro ε com a taxa de transferência de energia k_{ET} , isto é:

$$k_{ET} = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{7.35} \right)^6 \left(\frac{\Omega}{a} \right)^{\frac{2}{\alpha}} \exp \left(- \frac{2\xi}{\alpha} i \right) \quad (4-12)$$

$$k_{ET} = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{7.35} \right)^6 \left(\frac{\Omega}{a} \right)^2 \exp(-2i)$$

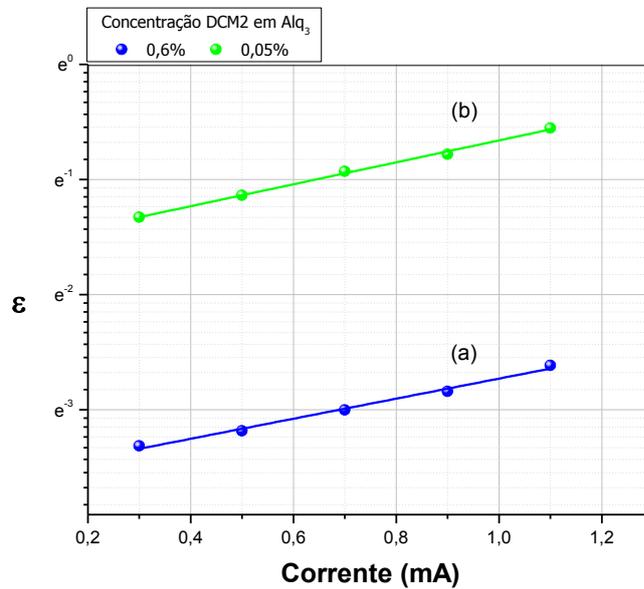


Figura 57. Variação do parâmetro ε em função da corrente do dispositivo A para a camada ativa com: (a) 0.05% e (b) 0.6% de percentagem de dopagem de DCM2 em Alq₃.

Com $\alpha=1$. Analisando a equação (3-12), pode-se observar que para uma percentagem de dopagem DCM2 fixa, a taxa de transferência de energia decresce de forma exponencial com o aumento da corrente fornecida ao dispositivo. Isto está de acordo com o fato de que é estabelecido que a eficiência na transferência de energia tipo Förster em um OLED decresce com o aumento da tensão.

4.2. Processo de fotodegradação no Sistema Molecular 1.

4.2.1. Fotodegradação do DCM2 e do Alq₃ devido à radiação UV.

Como foi dito na seção 3.1.1, no Alq₃ co-existem dois isômeros chamados de facial e meridional, que estão relacionados com a fotoluminescência da

molécula. Quando um filme fino de Alq₃ é exposto à radiação, Thangaraju et. al. [43] mostraram que ambos isômeros são afetados pela exposição da amostra à luz.

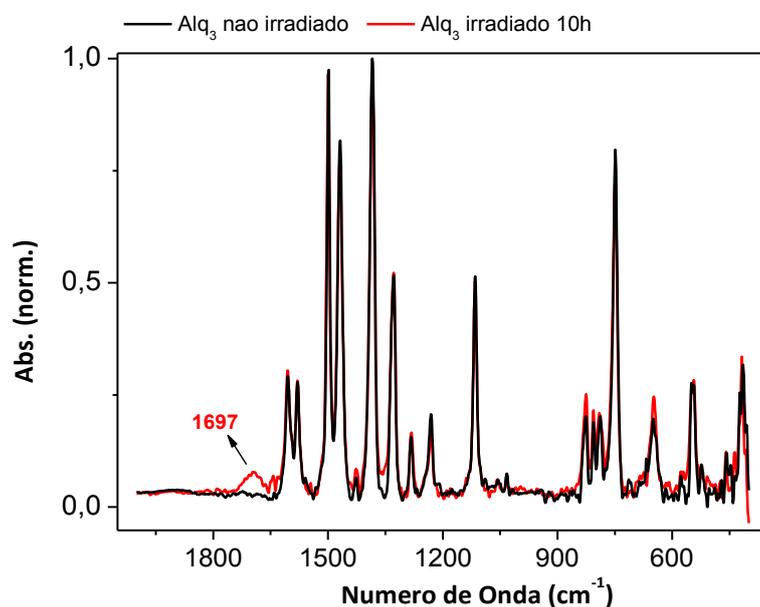


Figura 58. Espectro Infravermelho de um filme de Alq₃ antes e depois da irradiação com um comprimento de onda de $\lambda = 309\text{nm}$ [79].

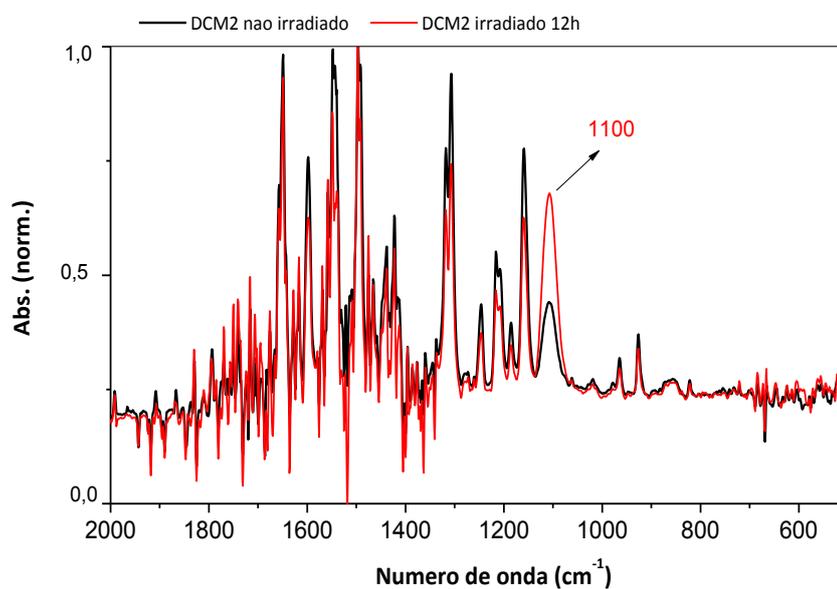


Figura 59. Espectro infravermelho para o DCM2 antes e depois de se irradiar com um comprimento de onda de $\lambda = 390\text{ nm}$.

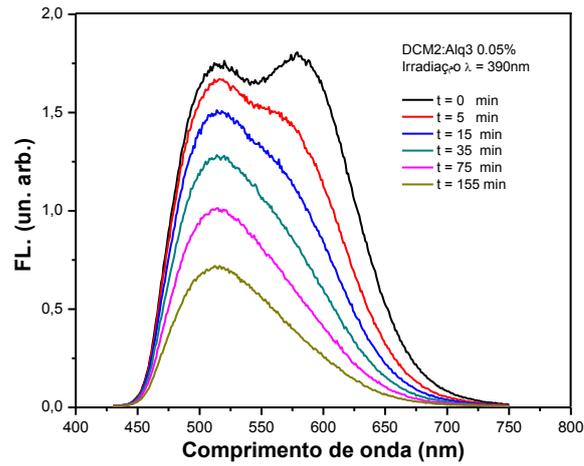
Além disso, Rosselli et. al. [79] mostraram, que depois da irradiação de um filme fino de Alq_3 com um comprimento de onda de 309 nm, no espectro infravermelho do Alq_3 , aparece, em 1697 cm^{-1} , um pico relacionado com a banda vibracional do grupo carbonila (Figura 58) e a molécula muda sua estrutura mantendo as ligações Al – O e quebrando os anéis de fenóxido. Para o DCM2 não são conhecidos dados na literatura com relação à resposta da molécula quando é exposta à radiação UV. Para isso, utilizando a montagem mostrada na seção 3.2.2, foi realizada a foto-degradação de um filme fino de DCM2 de espessura de 100 nm, utilizando um comprimento de onda para a irradiação de $\lambda=390 \text{ nm}$, durante 12 horas, e uma densidade de potência de $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

O resultado da irradiação do filme fino de DCM2 é apresentado na Figura 59, onde se observa que o processo de fotodegradação, induz na molécula mudanças na intensidade dos picos antes e depois da irradiação (banda em 1100 cm^{-1} correspondente a ligações C–O), mas não produz variações na sua estrutura. Em outras palavras, após a irradiação com UV, no caso do DCM2, não se observa o aparecimento de novas bandas, como acontece no caso do Alq_3 (Figura 58).

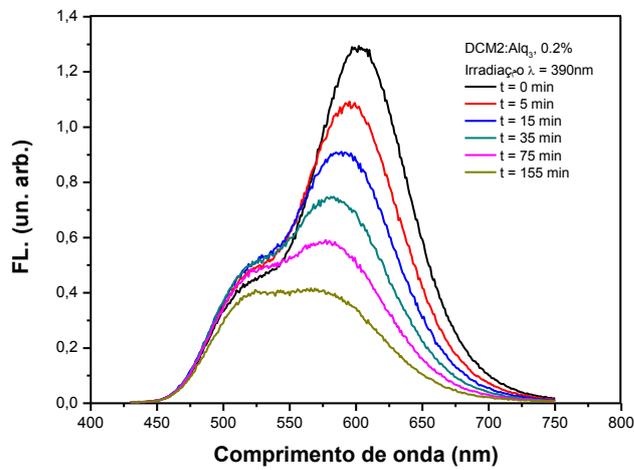
4.2.2. Efeito da radiação UV sobre a taxa de transferência de energia Förster.

Para estudar o efeito da radiação UV sobre a taxa de transferência de energia Förster do sistema DCM2: Alq_3 foram crescidos filmes finos de DCM2: Alq_3 com diferentes percentagens de dopagem, depositados sobre substratos de vidro, e com uma espessura de 100 nm. Para este estudo, as percentagens de dopagem escolhidas foram de 0.05%, 0.2% e 0.5%. O processo de fotodegradação foi realizado utilizando a lâmpada do espectrofluorímetro, selecionando um comprimento de onda de $\lambda=390 \text{ nm}$ e uma densidade de potência de $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ e irradiando a amostra diretamente no filme fino. Os tempos de irradiação neste caso variaram de 0 até 240 min.

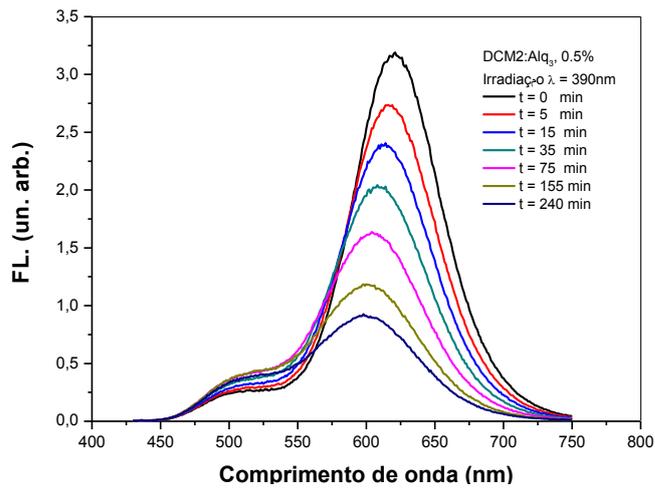
A Figura 60, apresenta os espectros de fotoluminescência para filmes dopados de DCM2: Alq_3 com diferentes percentagens de dopagem (0,05%, 0,2% e 0,5%), em função do tempo de irradiação.



(a)



(b)



(c)

Figura 60. Fotodegradação de um filme fino co-depositado de DCM2:Alq₃ para diferentes concentrações de dopagem de DCM2: (a) 0,05%; (b) 0.2%; (c) 0.5%.

Como é observado nesta figura, no início do processo de fotodegradação, ou seja, em $t=0\text{min}$, o espectro de emissão, para cada uma das amostras realizadas, corresponde ao espectro de emissão do sistema molecular 1 sem irradiar. Isto é, o espectro apresenta duas bandas de emissão, uma atribuída ao Alq_3 ($\lambda=510\text{ nm}$), e outra ao DCM2, como explicado na seção 4.1. Além disso, com o aumento da percentagem de dopagem de DCM2 em Alq_3 , a banda de emissão do DCM2 sofre um deslocamento para o vermelho.

À medida que o tempo de irradiação aumenta a forma do espectro de emissão muda, podendo ser observada uma mudança da intensidade das bandas do Alq_3 e do DCM2, e um deslocamento do pico de emissão do DCM2 para o azul. A mudança das intensidades das bandas de emissão foi estudada analisando a variação do parâmetro ε em função do tempo de irradiação e das percentagens de dopagem do DCM2 no Alq_3 . Para calcular ε foi necessário realizar a deconvolução de cada um dos espectros de emissão, isto é, realizar um ajuste gaussiano como mostrado na seção 4.1.

Na Figura 61 é apresentada a variação do parâmetro ε em função do tempo de irradiação, para cada um dos espectros de emissão da Figura 60. Inicialmente ($t=0\text{ min}$), o valor de ε é àquele obtido para um filme co-depositado sem irradiar e com as percentagens de dopagem de DCM2 especificadas na figura. À medida que o tempo de exposição da amostra à radiação UV aumenta, o valor de ε vai aumentando também, o que implica em um aumento na amplitude da banda de emissão do Alq_3 e em uma diminuição na intensidade da emissão do DCM2. Para amostras com percentagens de dopagens baixas (0.05%), esta variação de ε alcança rapidamente um ponto de saturação.

De acordo com o quanto visto na seção 4.1.1.2, a variação do parâmetro ε em função do tempo de irradiação, implica que a taxa de transferência de energia (K_{ET}) entre o Alq_3 e o DCM2, muda em função do tempo de irradiação. Assim, para tempos sucessivos de irradiação ($t>0\text{ min}$), a taxa de transferência de energia entre o aceitador e o doador diminui, alcançando um valor de saturação em tempos diferentes que dependem da percentagem de dopagem inicial.

No caso da Figura 61, este comportamento é mais evidente para o gráfico que corresponde à percentagem de dopagem de menor (0.05%).

A Figura 62 apresenta um ajuste em escala log-log dos gráficos da Figura 61 a partir do qual se pode calcular uma expressão que relaciona a forma como o

parâmetro ε varia em função do tempo de irradiação, mantendo fixa a percentagem de dopagem de DCM2 no Alq_3 :

$$\varepsilon(t) = l + qt^\theta \quad (4-13)$$

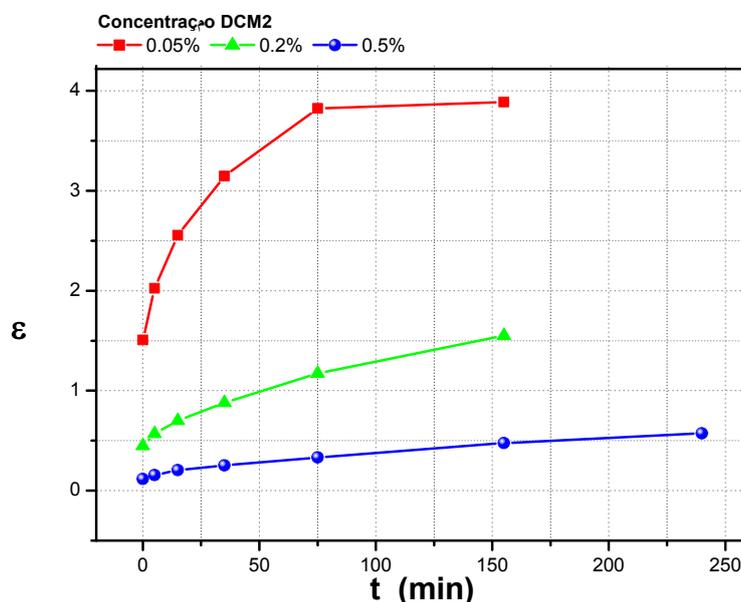


Figura 61. Variação de ε em função do tempo de irradiação para diferentes percentagens de dopagem de DCM2 em Alq_3 .

Onde q é uma constante que decresce com o aumento da percentagem de dopagem do DCM2 em Alq_3 como observado na Tabela 3, e l é um valor que depende das condições iniciais do problema.

Tabela 3. Valores obtidos no ajuste linear do gráfico da Figura 62.

% DCM2 em Alq_3	0,05%	0,2%	0,5%
θ	0,23	0,29	0,33
q	1,34	0,33	0,08

Desta tabela se observa que o valor do coeficiente angular θ (pendência das retas da Figura 62) não muda apreciavelmente de uma percentagem de dopagem para outra. Isto pode significar que durante o processo de irradiação UV, o número de moléculas degradadas por unidade de tempo é o mesmo para qualquer uma das percentagens utilizadas, e assim, o valor de θ pode-se aproximar a $\theta \sim 1/4$. Este resultado sugere que o processo de irradiação está

acontecendo em todo o volume do filme, e que as moléculas de DCM2 dispersas na matriz de Alq₃, estão homogeneamente distribuídas em todo o volume do filme. Além disso, este resultado corrobora o fato que o processo de fotodegradação afeta principalmente as moléculas de Alq₃ e não aquelas de DCM2.

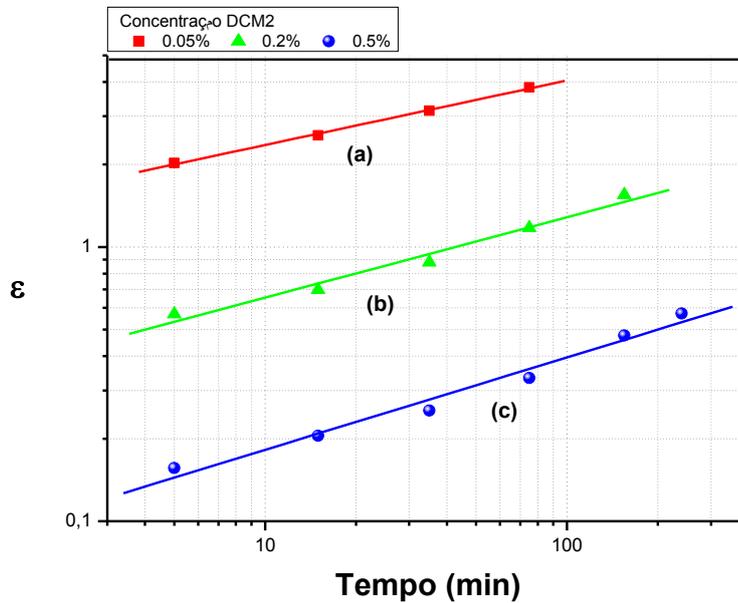


Figura 62. Ajuste em escala log-log da variação da razão ε em função do tempo, para filmes finos dopados de DCM2:Alq₃ com diferentes percentagens de dopagem.

Em $t=0$ seg, o valor de ε deve ser igual àquele obtido para um filme dopado de DCM2 em Alq₃, com a mesma percentagem de dopagem, e sem irradiar, isto é:

$$\varepsilon(0) = l = \frac{\Omega}{C} = \varepsilon_0 \quad (4-14)$$

Assim,

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + qt^{1/4} \quad (4-15)$$

Substituindo a equação (3-14) na expressão para a taxa de transferência de energia k_{ET} (equação (3-6)), tem-se que:

$$k_{ET}(t) = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{7.35} \right)^6 \left(\frac{\Omega}{\varepsilon_0 + qt^{1/4}} \right)^2 \quad (4-16)$$

A equação (3-16) pode ser considerada uma aproximação da variação da taxa de transferência de energia em função do tempo de irradiação do filme com luz UV. Assim, da análise de (3-16), observa-se que o processo de irradiação com luz UV de um filme de DCM2:Alq₃ produz uma diminuição da taxa de transferência de energia k_{ET} entre o doador e o aceitador, até um valor dado pelo intervalo de validade da equação (3-15), a qual não leva em conta o comportamento do parâmetro ε no ponto de saturação. A Figura 63 apresenta um gráfico da variação da energia da banda de emissão do DCM2 em função do tempo de degradação, para um filme fino co-depositado de DCM2:Alq₃, com percentagens de dopagem de 0,05%, 0,2% e 0,5%.

Observa-se que ao início da irradiação ($t = 0 \text{ min}$), a posição do pico de DCM2, para cada uma das percentagens de dopagens utilizadas, corresponde aos picos obtidos para um filme co-depositado sem irradiar (seção 4.1.1.2). Com o transcurso do tempo de irradiação, a posição do pico de emissão do DCM2 sofre um deslocamento para o azul, o qual não vai depender da percentagem de dopagem de DCM2 (as pendências das retas são quase iguais, o que implica que a variação da energia com o tempo de irradiação não depende da concentração).

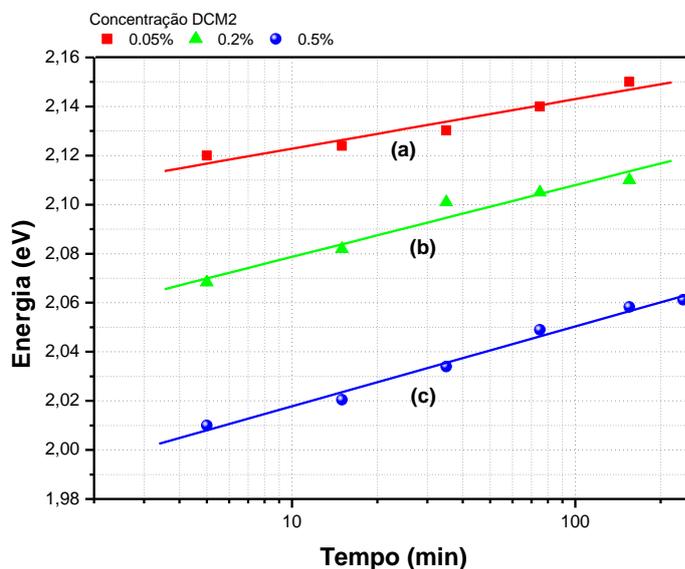


Figura 63. Ajuste em escala semi-log da variação da energia da banda de DCM2 em função do tempo de irradiação, para filmes finos dopados de DCM2:Alq₃ com diferentes percentagens de dopagem.

Observando-se o comportamento de E em função do tempo de irradiação na Figura 63, e comparando este resultado com àquele obtido na seção 4.1.1.2, onde encontro-se que a energia do pico de emissão E do DCM2 era uma função logarítmica decrescente com a percentagem de dopagem, pode-se tentar explicar o que está acontecendo no sistema DCM2:Alq₃ quando ele é foto-degradado. Como foi explicado nessa seção, o aumento da energia de interação entre os momentos dipolares do dopante, com a percentagem de dopagem, implicou um incremento no campo elétrico local \vec{E}^{loc} , modificando os níveis de energia do DCM2. No caso da foto-degradação, o fato que a energia do pico de emissão de DCM2 esteja aumentando (deslocamento para o azul), pode significar que a interação entre as moléculas doadoras, sugerindo que o campo elétrico local \vec{E}^{loc} no sistema, seja menor.

O processo de fotodegradação de um filme fino dopado inibe de certa forma, o processo de transferência de energia da matriz (Alq₃) para o dopante (DCM2), devido as mudanças nas propriedades químicas e físicas principalmente do Alq₃ sistema. O fato que a energia do pico máximo de DCM2 varie com o tempo de irradiação pode se entender como uma mudança “fictícia” da concentração do dopante no filme.

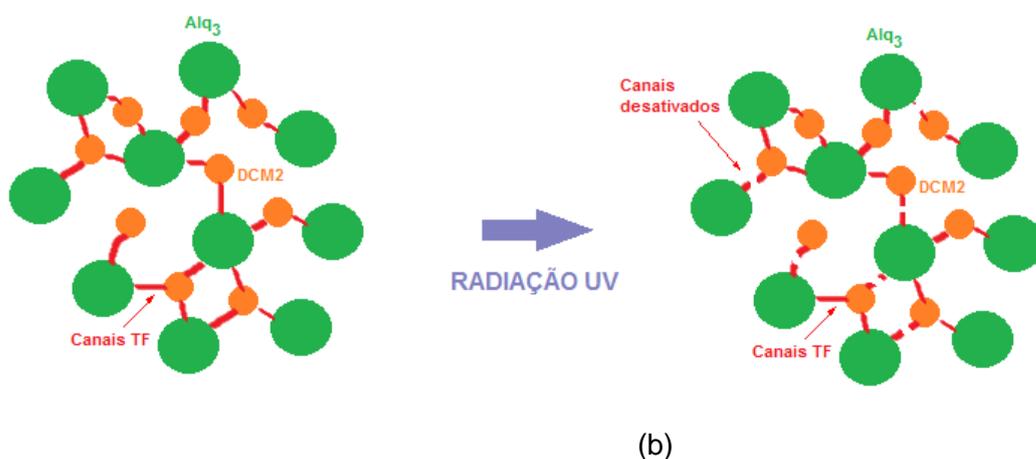


Figura 64. Representação esquemática do efeito da foto-degradação na transferência de energia (TE).

A Figura 64 é uma representação esquemática da idéia anterior. Antes da irradiação (Figura 64.(a)) o sistema molecular apresenta uma percentagem de dopagem, que está relacionada com o número de canais por meio do qual se

efetua a transferência de energia entre a matriz (Alq_3) e o dopante. Quando o sistema é irradiado com luz UV, alguns destes canais são desativados, e os canais que permanecem depois da irradiação, corresponderam a uma percentagem de dopagem “fictícia” do filme. Por exemplo, analisando a Figura 63, e observando a reta que corresponde a uma percentagem de dopagem de 0,5%, em $t=50 \text{ min}$ de irradiação, a energia do pico de emissão de DCM2 é $E=2,044 \text{ eV}$. Esta energia, de acordo ao gráfico da Figura 52, corresponderia a um filme fino co-depositado com uma percentagem de dopagem de DCM2 em Alq_3 de 0,2%. Isto significa, que após $t=50 \text{ min}$ de irradiação um filme co-depositado com uma percentagem de dopagem de 0,5%, a taxa de transferência de energia tipo Förster entre a matriz e o dopante, seria igual àquela que acontece num filme fino dopado sem irradiar, com uma percentagem de dopagem de 0,2%.

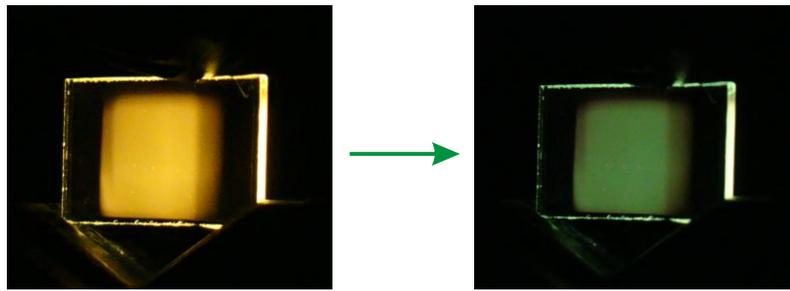
Uma possível aplicação do sistema molecular estudado se apresenta na seguinte seção.

4.2.3. Sensor orgânico (SO) de radiação UV

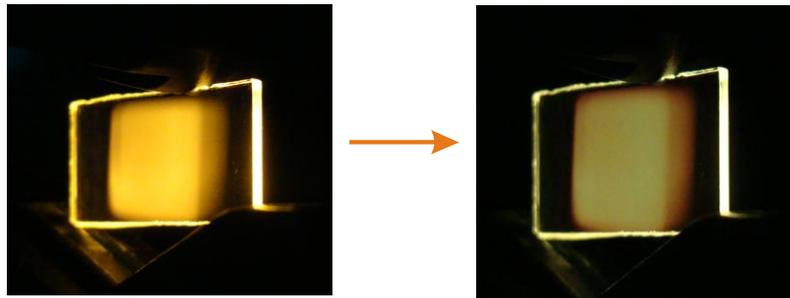
Uma aplicação do sistema molecular 1 está dirigida à construção de um sensor orgânico de radiação UVA. O sensor orgânico (SO) é um dispositivo constituído por um filme fino de DCM2:Alq_3 , depositado sobre vidro ou sobre um substrato polimérico de uso comercial mediante a técnica de evaporação térmica resistiva. O princípio de funcionamento do sensor está baseado no efeito que possui a radiação UV sobre as propriedades físicas e químicas do filme de DCM2:Alq_3 , depois de ele ser irradiado por um determinado tempo.

Na Figura 65, são apresentados alguns exemplos de sensores orgânicos desenvolvidos nesta dissertação, os quais consistem de filmes finos dopados de DCM2:Alq_3 e crescidos através da técnica de co-deposição térmica sobre substratos de vidro (Figura 65.(a)-(f)), e sobre substratos poliméricos transparentes e flexíveis (Figura 65.(g)-(h)). A percentagem de dopagem de DCM2 em Alq_3 utilizada, assim como o tempo de exposição das amostras à radiação UV é especificado em cada uma das figuras. O processo de fotodegradação foi realizado utilizando a montagem mostrada na seção 3.2.2, e utilizando um comprimento de onda para a irradiação de $\lambda=390 \text{ nm}$, uma densidade de potência de $40\mu\text{W}/\text{cm}^2$, e tempos de irradiação no intervalo de 0 min até 420 min .

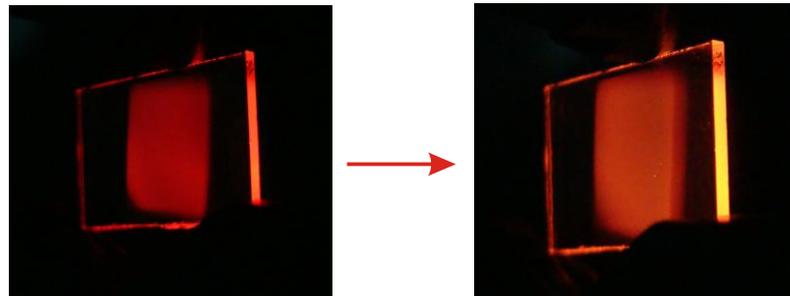
FILMES DEPOSITADOS SOBRE VIDRO



(a) t=0 min DCM2 0.05% (b) t=180 min

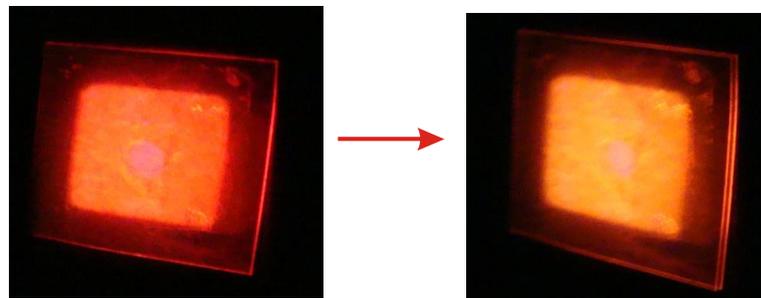


(c) t=0 min DCM2 0.2% (d) t=240min



(e) t=0 min DCM2 0.5% (f) t=360 min

FILME DEPOSITADO SOBRE SUSTRATO POLIMÉRICO.



(g) t=0 min DCM2 0.3% (h) t=360 min

Figura 65. Sensores de radiação UV.

O sensor mostrado nas Figura 65.(a) e Figura 65.(b), apresenta uma variação da cor do laranja amarelado até o verde, para um tempo de irradiação de $t = 180 \text{ min}$. Com o aumento da percentagem de dopagem das amostras, a mudança nas cores é menos perceptível, e a cor chega a ser quase igual para uma dopagem de 0.5%. Uma característica importante deste dispositivo é que existe um tempo máximo de exposição do filme à radiação UV, e que depende da percentagem de dopagem, a partir do qual o sensor não varia mais a sua cor, independente da potência da lâmpada (Este é o ponto de saturação que foi exposto na seção 4.2.2).

Estes sensores, depois de aperfeiçoados, podem ser utilizados no sensoriamento de radiação, por exemplo, como dosímetros, onde a mudança na cor pode indicar qual é a quantidade de radiação que esta irradiando a amostra. Esta propriedade pode ser usada na área hospitalar, no tratamento de enfermidades como a psoríase, uma enfermidade da pele que produz lesões de uma grande variabilidade clinica. Esta enfermidade pode ser tratada mediante fototerapia, utilizando radiações não-ionizantes do espectro ultravioleta (UVB - UVA). Desta forma, o sensor proposto nesta dissertação, poderia ser calibrado para monitorar a quantidade de radiação que incide sobre a pele e evitar que exista uma overdose de radiação.