

4 Técnicas de análises

Neste capítulo serão descritas as técnicas empregadas na caracterização dos filmes e dispositivos investigados nesse trabalho.

4.1. Análises dos filmes crescidos por co-deposição térmica

Na literatura a concentração do dopante na matriz de um filme fino co-depositado termicamente é proporcional às taxas de deposição térmica das moléculas dopante/matriz durante o crescimento do filme ^[99]. Desta forma, neste trabalho foram crescidos filmes através do método de co-deposição utilizando-se diferentes concentrações do dopante na matriz. Após a co-deposição térmica, os filmes foram caracterizados através das técnicas de retro-espalhamento Rutherford (*RBS – Rutherford backscattering spectroscopy*); fluorescência de raios-X (*XFR – X-ray fluorescence*) e espectroscopia no infravermelho (*FTIR – Fourier transform infrared*).

4.2. Análises dos filmes crescidos com a técnica de vibração do substrato

A utilização do método de vibração do substrato, na evaporadora térmica resistiva, permite melhorar a morfologia dos filmes finos produzidos, e, na eficiência dos *OLEDs* fabricados a partir desses filmes. Para analisar as variações causadas na morfologia dos filmes produzidos, utilizaram-se as técnicas de microscopia de força atômica (*AFM – atomic force microscopy*); microscopia eletrônica de transmissão (*TEM – transmission electron microscopy*), e espectroscopia por energia dispersiva (*EDS – energy dispersive X-ray spectroscopy*).

4.3. Medição da massa dos filmes depositados

Em alguns casos foi necessário conhecer a massa do material depositado num substrato sob forma de filme fino. A determinação da massa foi feita através da pesagem dos substratos, antes e após a deposição térmica dos filmes, em

dois diferentes tipos de balanças (SARTORIUS, modelo SE2 e Perkin Elmer, modelo AD-6), as quais possuem precisão na faixa de $\mu\text{g}\pm 0,1$. Para estas medidas extremamente sensíveis é necessário considerar as variações ambientais, tais como umidade e temperatura, as quais contribuem para a obtenção de valores discrepantes. Por estas razões, decidiu-se utilizar uma microbalança de cristal de quartzo (QCM – *quartz crystal microbalance*) que consegue medir a massa do material depositado sobre um cristal de quartzo através de uma relação com a variação de frequência de ressonância do cristal^[103]. O sistema é o mesmo utilizado na câmara de deposição para monitorar “*in-situ*” a taxa de deposição e o crescimento dos filmes. É possível relacionar as variações da frequência do cristal de quartzo, $\Delta f = f_q - f_c$, foram relacionadas com as variações de massa do material depositado no cristal através da equação (4.1)^[122,123]:

$$\Delta m_{S-QCM} = \frac{C_{QCM}}{n} \Delta f ; \quad \Delta f = f_q - f_c \quad (4.1)$$

Nesta equação f_q corresponde à frequência do cristal com massa depositada, f_c a frequência do cristal sem massa depositada, C_{QCM} é uma constante relacionada com a sensibilidade de massa ($= 17,7 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Hz}^{-1}$ na frequência de ressonância = 5MHz) e n corresponde ao número do harmônico que depende da frequência de ressonância do cristal de quartzo ($=1,3,..$). Por exemplo, se o cristal de quartzo inicia com uma frequência de ressonância de 6MHz, o cristal reduz 2,27Hz de sua frequência quando 0,1nm de alumínio (densidade de $2,77\text{gr}/\text{cm}^3$) é depositado na sua superfície.

Para as medidas de massa dos filmes finos foram utilizados microbalanças de cristais de quartzo recoberto com ouro com frequências de ressonância de 6MHz, produzidas pela empresa INFICON. Essas microbalanças estão instaladas no interior da evaporadora térmica, e são monitoradas externamente através de um monitor de espessura de marca Cygnus, INFICON, que é capaz de medir variações de frequências de até três casas decimais. Após a calibração, realiza-se a deposição e detecção da variação da frequência, de forma simultânea, determinando-se, a massa do filme fino através da equação 4.1.

4.4. Análises espectroscópicas e ópticas

4.4.1. Espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (RBS)

Na espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (*RBS – Rutherford backscattering spectrometry*) a energia no processo de colisão é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário, onde, a taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Para identificar o átomo alvo deve-se determinar sua densidade em átomos/cm² a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos, o que por sua vez é feito com a medida do número total de partículas detectadas para certo número de partículas incidentes [87,134].

A distância entre a superfície e a posição na qual ocorre a colisão é deduzida nas análises a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Essa perda de energia é diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra. Assim, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada com a posição em que ocorre a colisão no interior do filme. O grande sucesso das análises *RBS* com feixes de H⁺ e He⁺ com energia da ordem de 2 MeV, deve-se, entre outros fatores, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão [87,135].

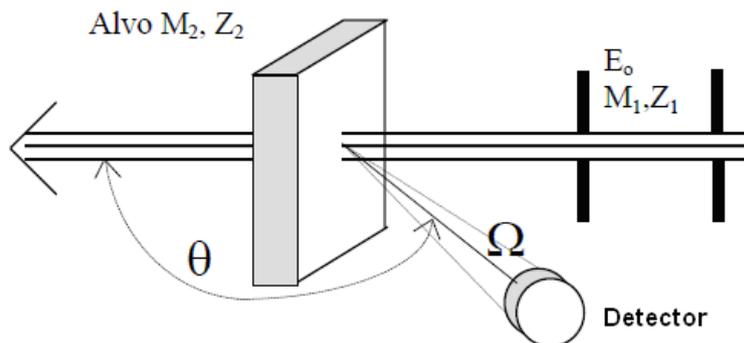


Figura 4.1: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$ [134,136].

Na Fig.4.1 apresenta-se o arranjo experimental típico de um feixe monoenergético de He⁺, colimado por um conjunto de fendas e dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas em ângulo posterior a amostra. Além da energia e da corrente do

feixe, considera-se também o ângulo θ entre o feixe e o detector, chamado ângulo de espalhamento e o ângulo sólido de detecção Ω [136]. A discriminação do sinal medido para dois diferentes átomos com massas próximas presentes em uma amostra, é determinada pela capacidade de resolução do sistema analítico para pequenas diferenças de energia entre partículas espalhadas, ou seja, da resolução do detector e da eletrônica de detecção [135,136].

Espectros de *RBS* são tipicamente obtidos a partir da intensidade medida em função da energia das partículas detectadas. Estes espectros são histogramas nos quais o eixo da energia (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia da ordem de 5 keV/canal [87]. Para determinar esta variação de energia é necessário conhecer a estequiometria da amostra, que, geralmente, é a incógnita do problema. Por isso, são utilizados métodos iterativos e programas de computador que possibilitam a simulação de espectros *RBS* para uma dada composição/estrutura da amostra [137].

No caso de haver mais de um elemento na superfície da amostra, cada qual produzirá um sinal de superfície com intensidade H_{oi} , na respectiva energia $E=K_i E_o$. Para dois elementos, A e B, com densidades atômicas n_A e n_B é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{H_{oA}}{H_{oB}} = \frac{\sigma_A(E_o)n_A[\varepsilon_o]_B^{meio}}{\sigma_B(E_o)n_B[\varepsilon_o]_A^{meio}} \quad (4.2)$$

A equação 4.2, permite obter n_A/n_B , a razão das concentrações atômicas dos elementos A e B na amostra. Em aproximação de ordem zero, pode-se supor $[\varepsilon]_B/[\varepsilon]_A = 1$ e calcular $(n_A/n_B)_o$. Com esse valor é possível estimar $[\varepsilon]_B/[\varepsilon]_A$ e refinar o cálculo de n_A/n_B . Uma única iteração produz em geral resultados bastante satisfatórios. Note que a razão H_A/H_B independente da largura da banda (diferente para cada elemento) e da densidade atômica do meio. Depende apenas da razão das frações atômicas que compõe o filme [87,136].

O laboratório LAMFI da Universidade da São Paulo (USP) possui uma câmara de análises de *RBS* com 43cm de diâmetro interno e 15cm de altura, canalização de feixe e reações nucleares. A configuração experimental da câmara contém três detectores de barreira de superfície montados, respectivamente, com ângulos $\theta = 170^\circ$, 110° , e 30° . O porta-amostra está montado em um goniômetro com cinco graus de liberdade, que é controlado por

um computador. A aquisição de dados é realizada através de um analisador de multicanal acoplado ao computador. Para cálculo e simulação de espectros *RBS* utiliza-se o programa RUMP ^[137]. O tamanho das amostras são, em geral, da ordem de 1 a 2cm, e são limitados, principalmente, pelo tamanho do porta-amostra. A área efetiva analisada é definida pelas dimensões do feixe, geralmente, de 1 a 4 mm² podendo chegar a 10mm². Para as análises de *RBS* foram realizadas medidas de espalhamento elástico de íons de Helio com energia de 2,2MeV. Os íons foram defletidos em 170° pela amostra e sensibilizaram o detector de barreira de superfície com um ângulo sólido de 1,4msr. A corrente média do feixe utilizada durante as irradiações foi de 30nA e a carga acumulada foi de 40μC, causando incertezas (ou erros) na medida da ordem de 3% nas integrais dos picos mas intensos.

4.4.2. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (*XRF – X-ray fluorescence spectroscopy*) é uma técnica qualitativa e quantitativa de composição química de amostras. Esta técnica baseia-se na medida da intensidade dos raios-X emitidos (fluorescência) no processo de relaxação eletrônica radiativo dos elementos químicos constituintes da amostra, após a ocorrência de processos de ionização e/ou excitação eletrônica da camada interna nestes elementos. Após o processo primário de ionização/excitação eletrônica, a energia liberada no processo de relaxação do sistema pode ocorrer na forma de um fóton na região de raios-X (fluorescência) ou na forma de um elétron (transição não-radiativa), denominado de elétron Auger ^[138]. As emissões de fótons de fluorescência e/ou elétrons Auger são processos de decaimento concorrentes e a predominância de um ou de outro depende, basicamente, do número atômico do elemento analisado na amostra. Para átomos leves ocorre uma prevalência do processo de decaimento via emissão de elétrons Auger (baixa probabilidade de emissão de raios-X) e para átomos pesados, com $Z > 30$, ocorre o contrário (baixa probabilidade emissão de elétrons Auger) ^[138].

As fontes de excitação/ionização utilizadas são, geralmente, canhões de elétrons (no caso dos microscópios eletrônicos de varredura (*SEM – scanning transmission elétron microscopy*) ou de transmissão (*TEM – transmission electron microscopy*)) ou tubos de raios-X ^[139] (como por exemplo, no equipamento S4Pioneer da Brucker). Para a medição das energias dos fótons liberados no processo de decaimento radiativo, o equipamento de *XFR*, como

indicado na Fig.4.2, possui uma câmara de monocristais, na qual estão posicionados até oito monocristais diferentes.

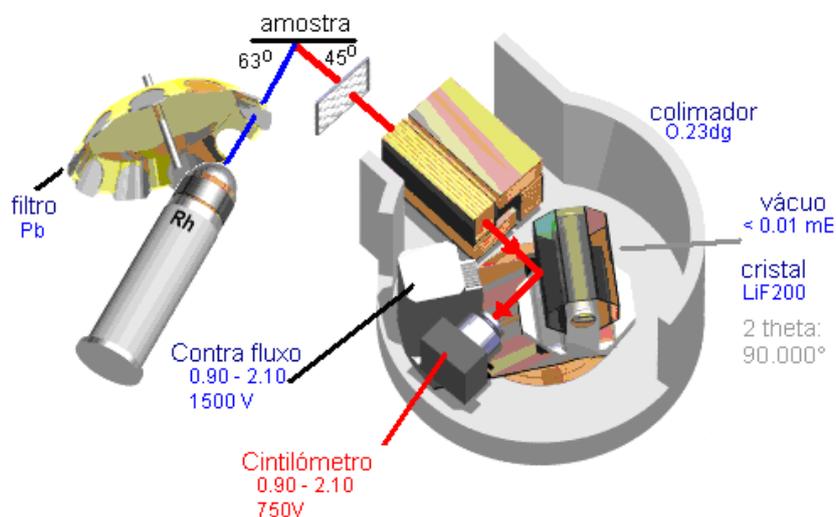


Figura 4.2: Esquema dos componentes internos de um espectrômetro de fluorescência de raios-X, A4Pioneer^[140].

Para a realização de análises quantitativas através dessa técnica são necessários cuidados especiais na avaliação do “efeito matriz”. Esse efeito origina-se a partir da re-excitação eletrônica de átomos pelos raios-X secundários emitidos por átomos vizinhos no interior da amostra. A chamada fluorescência secundária contribui com até 20% da intensidade registrada em um espectro de fluorescência de raios-X e a terciária contribui com até 5%. Assim, apenas 75% da intensidade registrada provêm do processo de excitação primária. Existem alguns métodos que possibilitam a determinação de coeficientes específicos para pares de átomos, os quais fornecem valores da intensidade originária de processos primários com relação aos outros processos^[128]. Em casos nos quais os “efeitos de matriz” não são preponderantes numa amostra, a intensidade dos picos dos elementos químicos presentes pode ser considerada linearmente dependente da sua concentração^[138].

Nesse trabalho essa análise foi utilizada para caracterizar as amostras produzidas com a técnica de co-deposição térmica, visando obter informações sobre a concentração do dopante na matriz em filmes co-depositados e com isso construir curvas de comparação para os resultados de concentração relativa da técnica de co-deposição térmica e os valores de concentração em peso que a técnica de XRF fornece. Para alcançar o objetivo utilizamos um complexo de Irídio como dopante e se assumiu que as intensidades dos picos de Irídio dos

filmes finos do complexo são proporcionais às suas concentrações. A partir disso, houve a construção de uma curva de calibração de intensidade do pico de Irídio x concentração nominal de Irídio. O programa desenvolvido para a realização das análises baseia-se no ajuste dos picos da amostra por uma função gaussiana¹. As análises de *XRF* foram realizadas no laboratório de difração e espectroscopia de raios-X da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). O equipamento utilizado para as análises de *XRF* foi o espectrômetro S4Pioneer (Bruker AXS) que opera a 27kV e 148mA e uma resolução de 2eV. Os raios-X foram coletados usando o cristal PET para as linhas de Ir $M\alpha$. As amostras foram analisadas diretamente no espectrômetro *XRF* sem prévio tratamento. Filmes com diferentes massas de um complexo de metal de transição (íon de Ir³⁺) foram analisados como material padrão.

4.4.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy*) é uma importante técnica utilizada para a análise estrutural e de grupos funcionais em moléculas orgânicas. A região do infravermelho varia de 0,78 a 1000 μm , ou em número de onda 12800 a 10 cm^{-1} , sendo dividido em infravermelho próximo (de 0,78 a 3 μm), infravermelho médio (3 μm a 30 μm) e infravermelho distante (de 30 μm a 1000 μm). Os espectros vibracionais moleculares são constituídos por bandas, com frequências vibracionais dependentes de diversos fatores, tais como força de ligação, geometria molecular e massa atômica. Basicamente, as vibrações moleculares são classificadas em dois tipos: deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares^[141]. Deformações axiais são vibrações radiais de ligações entre núcleos de diferentes átomos conectados entre si, e as deformações angulares envolvem variações dos ângulos, entre duas ligações, ou de ângulos entre o plano que contém as ligações e um plano referencial como, por exemplo, na deformação assimétrica fora do plano.

¹ O programa de análises foi desenvolvido por técnicos de espectroscopia de raios-X da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat) do Inmetro (campo do Xerém).

A técnica é comumente utilizada para a caracterização estrutural de compostos orgânicos ^[131], mostrando-se ser uma técnica extremamente versátil e com uma série de vantagens, tais como:

a) Alta sensibilidade à variação de espessura, o que permite fornecer maior precisão na calibração do sistema de microbalança de cristal de quartzo (QCM) ^[142].

b) Informações sobre cristalinidade de filmes finos de compostos orgânicos (amorfos e cristalinos).

c) Informações sobre possíveis reações químicas, processos de degradação ou contaminação de compostos orgânicos após evaporação térmica resistiva ^[142].

Os espectros de *FTIR* são tipicamente representados por gráficos de transmitância ou absorbância da amostra em função do número de onda ($\bar{\nu} = \lambda^{-1}$). Na literatura ^[142] os espectros *FTIR* são utilizados para análises da variação da espessura dos filmes orgânicos. Neste trabalho o objetivo do uso da técnica é determinar o percentual de dopante na matriz (Fig.4.3). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} e a resolução foi de 4cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro Spectrum-GX da Perkin Elmer no modo de transmissão. Este equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Espectroscopia e Difração (Lades) da Dimat/Inmetro.

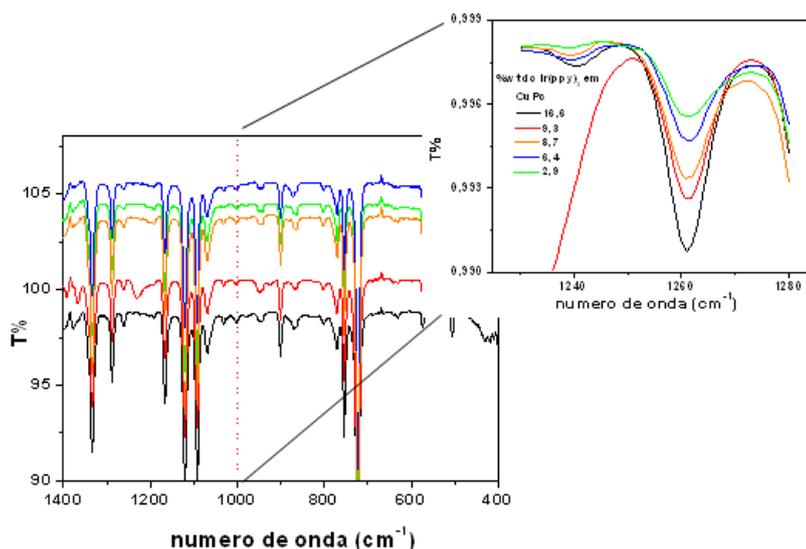


Figura 4.3: Espectros de FTIR de filmes finos de duas moléculas orgânicas, respectivamente, matriz e dopante, co-depositados com diferentes concentrações de dopante (complexo baseado em íon de Ir^{3+}). Na figura inserida na parte superior direita do espectro é apresentada a ampliação da região do pico característico do dopante observado em amostras com diferentes concentrações de dopante.

4.4.4. Espectroscopia óptica de absorção

A espectroscopia óptica de absorção é uma técnica que consiste em obter dados de absorção óptica por transmitância de uma amostra líquida ou sólida ou de um filme fino por meio de um feixe de luz incidente cujo comprimento de onda varia do infravermelho até o ultravioleta.

O espectrofotômetro utilizado neste trabalho foi modelo HP-8452a e consiste de: i) fonte de luz, ii) monocromador (para a seleção dos comprimentos de onda), iii) porta-amostra transparente (no caso de soluções uma cubeta de quartzo ou no caso de um filme fino um substrato de quartzo), iv) detector de luz, e v) computador para registrar os dados de saída do detector.

O equipamento foi utilizado também na determinação do “gap óptico” dos filmes dos complexos, seguindo o procedimento que sugere a literatura ^[1,143]. A absorção óptica é extremamente útil para estimar o nível de energia *LUMO* dos compostos. Isso é feito com o auxílio de outra técnica, chamada voltametria cíclica (descrita mais a frente), a qual permite determinar o nível *HOMO* dos compostos. Assim, numa aproximação, se pode determinar 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 mais adiante ^[145].

4.4.5. Espectroscopia de fluorescência

4.4.5.1. Medidas de fluorescência estacionária

A obtenção de espectros de excitação (Ex) e emissão (Em) de compostos orgânicos, seja na forma de pó, solução ou filmes finos, foi realizada através de um espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 3027. Um espectrofluorímetro convencional está composto por: i) fonte de luz (lâmpada de Xenônio de alta pressão, que oferece a vantagem de emissão contínua na faixa de $\cong 250\text{nm}$ até o infravermelho), ii) monocromador que seleciona o comprimento de onda de excitação, iii) câmara de análises, iv) monocromador de saída, que analisa a emissão da amostra, v) fotomultiplicador, que detecta a fluorescência direcionada em um ângulo reto com relação ao feixe incidente.

Varreduras automáticas dos comprimentos de onda são realizadas por monocromadores motorizados, os quais são controlados eletronicamente pelo computador, no qual são armazenados os dados. A câmara de análises contém várias partes: porta-amostra, fendas, polarizadores entre outros. Para se realizar

as medidas de excitação e emissão de pó e filmes finos, as amostras são posicionadas com um ângulo maior que 45° , normalmente 90° , para que nenhuma luz da fonte ou espalhamento alcance o detector.

4.4.5.2. Medidas de fluorescência resolvida no tempo

A dinâmica dos estados excitados é importante na compreensão dos processos fotofísicos podendo fornecer informações sobre reações moleculares, transferência de energia, distâncias moleculares, entre outros. As técnicas resolvidas no tempo como: (i) fluorimetria por pulso e (ii) fluorimetria por modulação e fase, são comumente usadas para descobrir os tempos de vida; ou de uma forma mais geral, os parâmetros característicos da resposta por pulso de uma amostra fluorescente (a resposta de um pulso de luz infinitamente curto expresso como uma função do delta de Dirac).

A fluorimetria por pulso usa um pulso de luz de excitação curto e apresenta a resposta de pulso da amostra após convolução do instrumento. Por outro lado, a fluorimetria por modulação e fase usa luz modulada as frequências variáveis e apresenta a resposta harmônica da amostra, que é a transformada de Fourier da resposta de pulso. A primeira técnica trabalha no domínio de tempo, e a segunda no domínio de frequência. Fluorimetria por pulso e fluorimetria por modulação e fase são teoricamente equivalentes, mas os princípios dos instrumentos são diferentes. Mas neste trabalho, será abordada só a técnica de fluorimetria por pulso, em que a amostra é excitada por um pulso curto de luz e a resposta da fluorescência é apresentada com uma função do tempo.

O princípio básico se fundamenta no fato de que a probabilidade de detecção do primeiro fóton no tempo depois de um pulso de excitação é proporcional á intensidade de fluorescência naquele tempo. Após a contagem e gravação dos primeiros fótons detectados depois de um grande número de pulsos de excitação, a curva de decaimento da intensidade de fluorescência é reconstruída ^[58].

A fonte de excitação pode ser uma lâmpada de flash ou um laser. A amostra é excitada por um pulso elétrico, que é gerado e dirigido ao conversor de tempo em amplitude (TAC), então a amostra emite fluorescência. O sistema é ajustado de modo que o fotomultiplicador não detecte mais que um fóton por cada pulso de excitação. O pulso elétrico correspondente a fluorescência é dirigido para o conversor de tempo em amplitude (TAC), que resulta em um intervalo de tempo, o qual é convertido em um valor digital por meio de um

conversor analógico-digital. A curva de decaimento de fluorescência é construída a partir de um histograma das alturas dos pulsos detectados após um grande número de eventos de excitação. As fontes luminosas disponíveis fornecem pulsos com diferentes intervalos de duração, como consequência, o decaimento de fluorescência observado deve ser corrigido pela largura do pulso da lâmpada, o que é denominado desconvolução espectral.

As curvas de decaimento são ajustadas por uma soma de exponenciais, em que o método dos mínimos quadrados é largamente utilizado. No método dos mínimos quadrados, o primeiro critério é a redução de χ^2 , cujo valor deve estar próximo de 1 para um bom ajuste. Valores aceitáveis estão no intervalo entre 0,8 e 1,2; a obtenção de valores menores indica que o conjunto de dados é pequeno demais para um ajuste adequado e a obtenção de valores altos são causados por expressivos desvios do modelo teórico [58,143].

Para medir a fluorescência das amostras foi utilizado um fluorímetro marca IBH Jobin Yvon Horiba 5000, que permite detectar o tempo de vida da fluorescência com resolução temporal entre 100ns e 100 μ s com excitações nos comprimentos de onda entre 185 e 650nm. O equipamento contém três fontes de luz de excitação: lasers diodo com diferentes comprimentos de onda, uma lâmpada de Xe que vai de 200 a 800nm e uma lâmpada de Hidrogênio.

4.4.6. Medidas de eletroluminescência

A obtenção e análise dos espectros de emissão obtidos a partir dos *OLEDs* fabricados foram realizadas com o mesmo espectrofluorímetro PTI usado para as análises da fluorescência estacionária dos filmes finos. Nas medidas de eletroluminescência (*EL*) foi usada apenas a câmara da amostra e a fotomultiplicadora para detectar o sinal de *EL*, uma vez que para essas medidas utiliza-se uma fonte de excitação elétrica para o funcionamento do *OLED*. O suporte original da amostra foi substituído por um suporte adaptado para o *OLED*, sendo este posicionado de frente para a lente de emissão e alimentado externamente por uma fonte de tensão programável Keithley modelo 2400, conforme o esquema da Fig. 4.4.

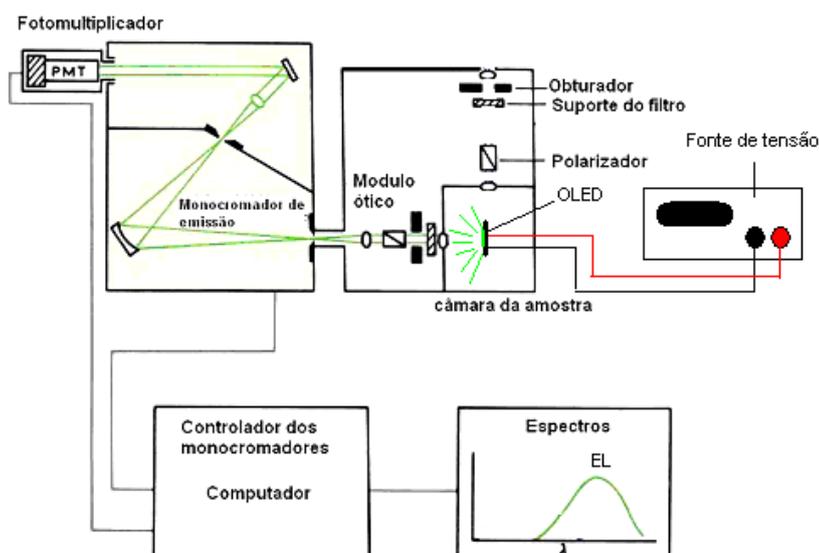


Figura 4.4: Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 3027. A região em destaque ilustra como é feita a conexão para a medida de eletroluminescência, (esquema modificado do original ^[143])

4.5. Análises topográficas e morfológicas

4.5.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (*AFM – Atomic Force Microscopy*) é um tipo de microscópio de varredura por sonda, que, geralmente, não requer preparação particular das amostras a serem analisadas, não danificando as amostras durante a sua medida. O *AFM* opera basicamente detectando as forças atrativas ou repulsivas que agem entre uma pequena ponta de dimensões quase atômicas, quando esta é aproximada de uma superfície. Essa ponta é montada numa haste (“cantilever”) que funciona como mola e a força de interação entre a ponta e a superfície, resulta numa flexão do cantilever, dada pela Lei de Hooke. A flexão do cantilever pode ser medida através de diferentes modos, porém, no caso do *AFM* utiliza-se a deflexão óptica de um feixe de laser ^[145].

O *AFM* apresenta os modos de operação de força lateral ou contato, sendo este último utilizado neste trabalho. As imagens de topografia obtidas pelo modo de contato são obtidas mantendo constante a deflexão do cantilever através de um sistema de controle da altura da ponta por meio de uma cerâmica piezoelétrica. O *AFM* permite o estudo da rugosidade dos filmes finos, um parâmetro que pode afetar o desempenho dos *OLEDs*. Dentre os diferentes valores de rugosidade fornecida pelo *AFM*, foi utilizado o valor quadrático médio,

RMS, que corresponde à medida da variação em altura na imagem. A RMS é definida como sendo o desvio padrão das alturas dos pixels de uma imagem e descreve a dispersão da distribuição de alturas em relação à média das alturas dos pixels que compõe uma imagem. Superfícies produzidas através de processos aleatórios, como ocorrem na deposição térmica; apresenta uma distribuição de alturas próxima a de uma função gaussiana. Para este tipo de superfície, a RMS descreve muito bem a rugosidade da mesma superfície.

4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (*TEM – Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica que combina diferentes técnicas de análise cristalográfica e espectroscópica, assim como de geração de imagens. Nessa técnica um feixe de elétrons incide na amostra, interagindo com a mesma enquanto o atravessa o que resulta na formação de uma imagem que por sua vez é captada em um monitor, filme fotográfico ou detectada por um sensor como uma câmera CCD. O feixe de elétrons é usado também para analisar estruturas de dimensões nanométricas, devido as suas propriedades particulares, tais como: i) carga e massa, que lhes permite interagir com a matéria, induzindo a geração de sinais como elétrons secundários, raios-X, luz visível, pares elétrons-buracos, raios-X Bremsstrahlung, elétrons dispersados elástica e inelasticamente, elétrons Auger e elétrons retro-espalhados; e ii) dualidade quântica, que lhes atribui um comprimento de onda (λ) muito pequeno comparado ao λ da luz visível.

Portanto, as propriedades de um feixe de elétrons possibilitam o estudo de propriedades cristalográficas e químicas de materiais em níveis nanoscópicos^[146]. Na *TEM* pode-se utilizar tanto a amplitude do feixe transmitido como a absorção do mesmo em cada ponto da amostra para a interpretação do contraste na imagem formada (microscopia eletrônica de transmissão convencional ou modo paralelo), ou ainda, utilizar uma fonte de emissão de campo com espessura uniforme, na qual as imagens são formadas devido às diferenças de fase das ondas de elétrons causada pela interação com as espécies (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ou “contraste de fase”). O microscópio eletrônico de varredura por transmissão (*STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy*) apresenta um sistema de lentes eletrostáticas combinado com detectores apropriados, os quais movimentam o

feixe, fazendo o mesmo percorrer a amostra para formar a imagem. A Fig. 4.5 apresenta a diferença entre um *TEM* e um *STEM*^[147].

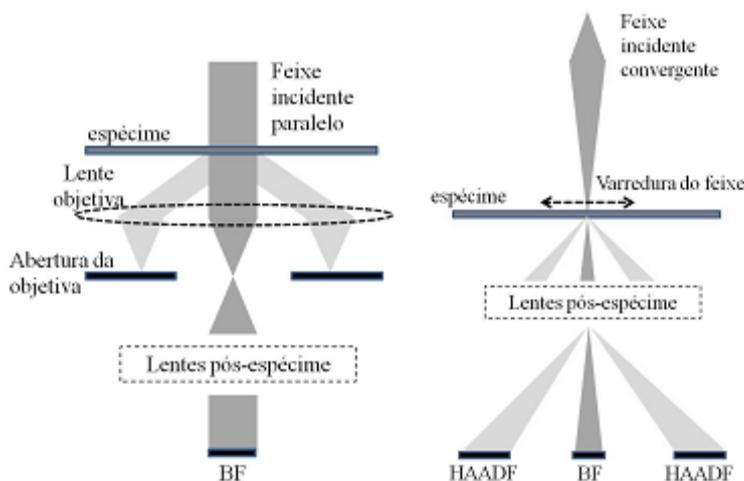


Figura 4.5: Esquema simplificado do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão: (a) em modo TEM (feixe paralelo, à esquerda) e (b) STEM (feixe focalizado varrendo a amostra ponto a ponto, à direita). Notar a posição da abertura da objetiva gerando o contraste de difração (feixe paralelo), e a posição dos detectores para a obtenção das imagens nos modos TEM (BF = campo claro) e STEM (BF e HAADF = campo escuro anular por grande ângulo)^[147].

No *STEM*, a imagem ampliada do material é formada pelos elétrons que deixam a superfície da amostra após seguirem pelas diversas lentes na coluna. Os elétrons espalhados elasticamente em baixos ângulos contribuem para a formação da imagem de campo claro convencional, que apresenta alta resolução. Já os elétrons espalhados elasticamente em grandes ângulos são usados no modo de transmissão-varredura para gerar imagens por campo escuro anular de grande ângulo (*HAADF*), através deste método obtém-se um tipo de contraste denominado “contraste Z”.

A principal característica da *STEM* é sua capacidade de obter vários sinais simultaneamente devido à presença de vários detectores que permitem a formação de diferentes tipos de imagens da amostra. A Fig. 4.6 representa esquematicamente duas funções do microscópio no modo *STEM* utilizadas neste trabalho. Neste diagrama, observamos o detector de campo escuro anular de grande ângulo (*HAADF*), que é capaz de coletar os elétrons espalhados elasticamente em grandes ângulos e formar a imagem denominada imagem por campo escuro.

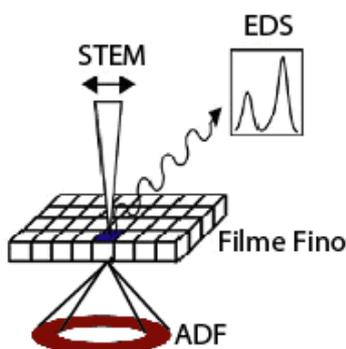


Figura 4.6: Diagrama dos tipos de sinais obtidos em modo STEM, (esquema modificado do original ^[147])

Nesta figura também pode se observar o detector de energia dispersiva de raios X (EDS - *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), o qual é capaz de detectar os fótons de raios-X emitidos pela amostra; estes por sua vez são analisados e classificados em função da sua energia e intensidade ^[147]. No modo *STEM*, a resolução é determinada pelo tamanho da sonda eletrônica e a espessura da amostra observada. Todos os microscópios modernos são equipados com um canhão de elétrons de emissão de campo que permitem obter uma resolução da ordem de 0,13 nm e com um corretor de aberração esférica das lentes magnéticas condensadoras, possibilitando alcançar uma resolução de 0,1 nm. Os substratos utilizados no microscópio eletrônico são anéis de 3,05 mm de diâmetro com tamanho, cuja espessura e malhas de carbono são da ordem de 100 μm . A amostra é colocada sobre a área interna da malha com um diâmetro de 2,5 mm; esta confeccionada normalmente de cobre, molibdênio, ouro ou platina.

4.5.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

Apesar da espectroscopia de energia dispersiva de raios X (*EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) ser uma técnica espectroscópica, ela pode estar associada à microscopia eletrônica ^[148]. Os microscópios eletrônicos em geral possuem equipamentos para microanálise, permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros, as quais (qualitativas e quantitativas) são obtidas pela detecção dos raios-X resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra.

Na análise de *EDS* é usado um material semiconductor para detectar os raios-X e um analisador multicanal, que converte a energia de raios-X em uma

contagem eletrônica; que resulta em um espectro que representa a análise química da amostra.

A precisão do espectro *EDS* em um microscópio eletrônico pode ser afetada por diferentes fatores, como as janelas que se encontram na frente do detector, as quais podem absorver energias mais baixas de raios-X, causando, uma diminuição da capacidade de detecção de elementos químicos com número atômico inferiores a 5 (H, He, Li e Be) ^[148]. Além disso, o aumento da tensão aplicada no microscópio eletrônico pode ocasionar deslocamento no espectro *EDS* ou sobreposições das linhas dos elementos ($K\beta$ do Ti e $K\alpha$ do V, Mn e Fe com $K\beta$ e $K\alpha$, respectivamente) ^[148].

As medidas realizadas no microscópio eletrônico foram registradas à temperatura ambiente, utilizando-se um microscópio Titan, modelo TF30ST D3118 com fonte de 80-300 kV FEG, no modo *TEM* com uma resolução de Scherzer de foco até 0,205 nm, monocromador < 0,2eV, com corretor de aberração esférica para o modo *STEM* com resolução máxima de aproximadamente 0,8 Å, com *EDS* marca EDAX, resolução 136eV e com detector HAADF marca Fischione modelo 3000, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Dimat/Inmetro.

4.6. Análises eletroquímicas e elétricas

4.6.1. Voltametria cíclica

Parâmetros eletroquímicos como o potencial de ionização (*IP*) e afinidade eletrônica (χ), obtidos pela técnica de voltametria cíclica são importantes para compreender e controlar as propriedades elétricas e ópticas dos materiais usados na fabricação dos dispositivos optoeletrônicos.

A diferença entre *IP* e χ fornece o valor da energia de gap óptico (*E_g*), que está associada às transições eletrônicas e propriedades elétricas intrínsecas destes materiais. Estes parâmetros são utilizados para construir o diagrama de energia de dispositivos orgânicos ^[116]. A Fig. 4.7 apresenta um exemplo de diagrama de bandas em (a) e em (b) um voltamograma e em destaque o ponto onde se determina o *IP*.

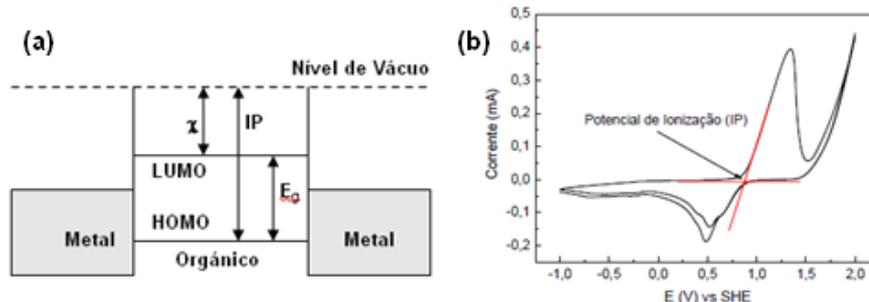


Figura 4.7: (a) Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal, (b) voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização com referência ao eletrodo padrão de Hidrogênio. Em destaque, o ponto onde se determina o IP.

O diagrama de energia é importante para avaliar e otimizar o desempenho dos dispositivos. Os valores de IP e χ são determinados a partir dos níveis $HOMO/LUMO$ dos materiais semicondutores dos $OLEDs$ [149,150]. Para determinar o nível $HOMO$ dos compostos estudados nesse trabalho utiliza-se a equação:

$$E_{OX} = E^{\wedge}_{OX} + E_{VAC} + 4,4[eV] \quad (4.3)$$

E_{ox} corresponde ao potencial de oxidação do material, E^{\wedge}_{OX} corresponde ao potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo, E_{vac} corresponde o potencial em vácuo e $E_{Ag/AgCl} = E_{VAC} + 4,4$, onde $E_{Ag/AgCl}$ é o eletrodo de referência. Assumindo-se que $E_{vac}=0$, pode-se calcular o potencial de ionização, $IP = eE_{ox}$ (onde e corresponde a carga elementar), e a partir disso determinar o $HOMO$ do composto. Este valor é apresentado em um diagrama de energia, no qual é correlacionado com valores de energia dos diferentes componentes do dispositivo.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas, utilizando-se o potenciostato da Analyser modelo CV 50W, pertencente ao Dept. de Química da PUC-Rio. Para as medidas foram utilizadas três eletrodos: i) trabalho: ouro ou grafite, ii) referência de prata/cloreto de prata, e iii) contra eletrodo de platina. Os eletrodos são imersos em uma solução eletrolítica de KCl 0,1mol/L, e as varreduras foram realizadas no sentido positivo, com intervalos de varredura: -2.0V a 2,0V, velocidade de varredura: 100mV/s, e sensibilidade: na ordem de μA .

4.6.2. Medidas Elétricas

Os *OLEDs* são tratados como diodos semicondutores orgânicos e através de medidas elétricas do tipo corrente vs. tensão (I vs. V) é possível obter informações importantes para sua caracterização. Além do caráter retificador das heterojunções orgânicas, nas curvas I vs. V , ou em termos de densidade de corrente, J vs. V , pode-se obter informações sobre processos de injeção e transporte de cargas. A Fig.4.8 mostra um esquema de como são realizadas estas medidas.

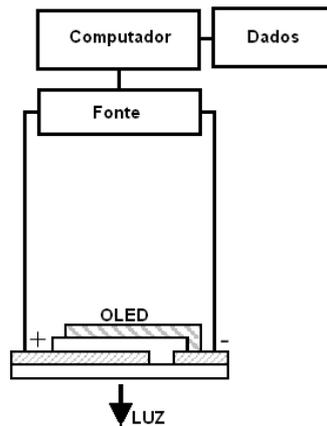


Figura 4.8: Esquema utilizado para obter as curvas características I-V de OLEDs ^[1].

Um programa de computador desenvolvido no Departamento de Física, utilizando a plataforma LabView, permite a aquisição de dados de I vs. V . O programa controla a varredura de tensão, simultaneamente, à leitura da corrente do dispositivo e da potência óptica, armazenando os respectivos resultados (V vs. I ou V vs. P do *OLED*).

4.7. Cálculo da eficiência em dispositivos emissores de luz

Os dispositivos eletroluminescentes produzidos devem apresentar tanto a pureza de cor e estabilidade térmica e elétrica, adequado longo prazo, quanto fornecer uma vantagem significativa em termos de eficiência, especialmente, em baixa potência. Para o cálculo de parâmetros de: i) pureza de cor, ii) luminância e iii) eficiência luminosa, de um dispositivo emissor de luz é preciso introduzir alguns conceitos importantes sobre radiometria, fotometria e diagrama de cromaticidade do CIE. Na radiometria é medida a radiação eletromagnética (UV, visível, IR) em termos da potência absoluta. Na fotometria é medida a luz visível em função do brilho percebido pelo olho humano, uma vez que a potência radiante em cada comprimento de onda é ponderada por uma eficácia luminosa

(função) que modela a sensibilidade do olho humano [3]. Assim, a sensação de cor pode ser padronizada e quantificada. As respostas espectrais de três tipos diferentes de cones sensitivos dos olhos são mostrados na Fig.4.9.

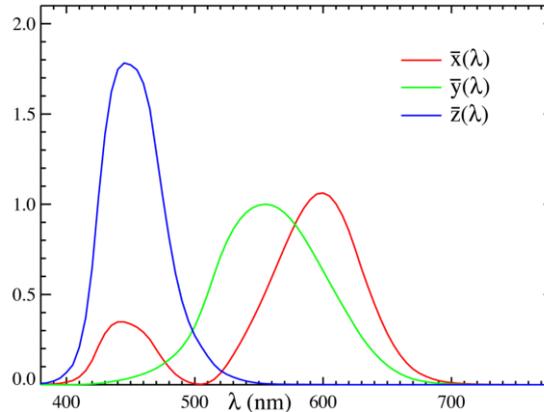


Figura 4.9: Resposta padronizada dos três fotorreceptores sensíveis do olho. Coordenadas de cor pode ser calculado pela sobreposição de cada uma dessas respostas com o espectro de emissão do OLED [151].

As coordenadas de cromaticidade (\bar{x}, \bar{y}) , também, conhecidas como coordenadas CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*) são definidas através do cálculo da resposta de cor [3,152] pelo olho humano.

$$\begin{aligned}
 X &= \int \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda & Y &= \int \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda & Z &= \int \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \\
 \bar{x} &= \frac{X}{X+Y+Z} & \bar{y} &= \frac{Y}{X+Y+Z} & \bar{z} &= \frac{Z}{X+Y+Z}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

Na equação (4.4) $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$ e $Z(\lambda)$ correspondem aos três estímulos espectrais e $\phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão eletroluminescente ou fotoluminescente. As coordenadas (\bar{x}, \bar{y}) normalizadas podem ser ajustadas em um gráfico de cores (Fig.4.10).

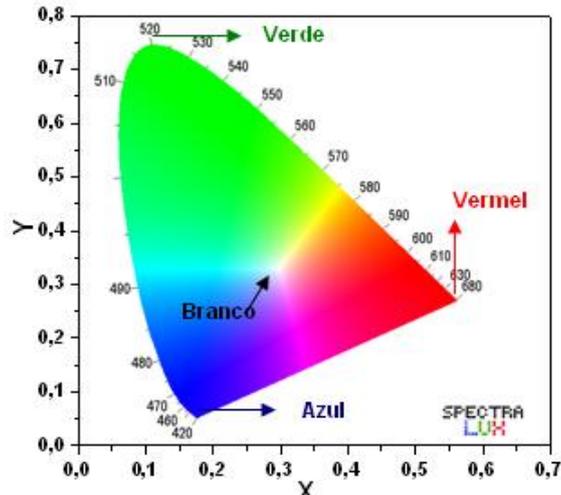


Figura 4.10: Gráfico do CIE utilizado para quantificar a sensação do cor.

A determinação da luminância do dispositivo é obtida através da conversão da potência emitida por unidade de área, ou excitância radiante (W/m^2) por unidade de luminância (cd/m^2). A conversão é realizada considerando a equivalência de $1W = 683lm$ para a emissão em $\lambda = 555nm$ [1,151,152].

A Tabela 4.1 apresenta os valores de conversão para diferentes comprimentos de onda de emissão.

Considera-se que: i) unidade de luminância leva em consideração fatores geométricos, ii) superfície emissora de um *OLED* é considerada lambertiana, e iii) área de emissão entre 4 e 6 mm^2 .

A emissão lambertiana é regida por uma lei de cossenos, dada pela equação (4.5):

$$E_o = E \cos \theta \quad (4.5)$$

Na equação 4.5, θ é medido entre a normal e a superfície do dispositivo emissor de luz. A conversão de lm para cd , considerando a emissão lambertiana, é dada por $1lm = 1\pi cd$ [3,152,153]. A luminância também pode ser medida diretamente com o equipamento da Konica Minolta modelo LS-100 que mede luminâncias de $0,001 cd/m^2$ até $299.900 cd/m^2$. A partir da luminância é possível calcular a eficiência (lm/W):

$$\eta = \frac{LA}{P_{OLED}} = \frac{LA}{I \times V} \quad (4.6)$$

Na equação 4.6, A corresponde à área do *OLED*, L corresponde a luminância, e P_{OLED} corresponde à potência elétrica aplicada no dispositivo

(corrente por voltagem). A eficiência dos dispositivos eletroluminescentes pode ser determinada através desses parâmetros.

Tabela 4.1: Tabela de conversão fotópica para diferentes comprimentos de onda ^[152,153].

λ (nm)	Eficiência luminosa fotópica	Conversão fotópica Lm/W	λ (nm)	Eficiência luminosa fotópica	Conversão fotópica Lm/W
380	0.000039	0.027	570	.952000	650.216
390	.000120	0.082	580	.870000	594.210
400	.000396	0.270	590	.757000	517.031
410	.001210	0.826	600	.631000	430.973
420	.004000	2.732	610	.503000	343.549
430	.011600	7.923	620	.381000	260.223
440	.023000	15.709	630	.265000	180.995
450	.038000	25.954	640	.175000	119.525
460	.060000	40.980	650	.107000	73.081
470	.090980	62.139	660	.061000	41.663
480	.139020	94.951	670	.032000	21.856
490	.208020	142.078	680	.017000	11.611
500	.323000	220.609	690	.008210	5.607
507	.444310	303.464	700	.004102	2.802
510	.503000	343.549	710	.002091	1.428
520	.710000	484.930	720	.001047	0.715
530	.862000	588.746	730	.000520	0.355
540	.954000	651.582	740	.000249	0.170
550	.994950	679.551	750	.000120	0.082
555	1.000.000	683.000	760	.000060	0.041
560	.995000	679.585	770	.000030	0.020