

## 7

## Fotodegradação de Compostos Orgânicos

### 7.1. Introdução

O atual estágio de desenvolvimento da área dos materiais orgânicos luminescentes tem contribuído, cada vez mais, para o estudo e para a investigação do potencial tecnológico desses materiais como elementos ativos de dispositivos e sensores eletroluminescentes. Inúmeras indústrias e grupos de pesquisa têm demonstrado grande interesse na compreensão e na elucidação das propriedades ópticas e elétricas desses materiais, com o objetivo principal de melhorar o desempenho e a vida útil dos dispositivos [1,2,3].

Apesar da importância do estudo da estrutura eletrônica destes dispositivos para a compreensão do seu princípio de operação, poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura [4,5]. Entretanto, a degradação desses materiais quando em presença de luz (efeito conhecido como fenômeno de fotodegradação ou fotoxidação) e/ou ao contato do ar e da umidade tem sido um dos principais efeitos que limitam a eficiência comercial dos seus dispositivos [6,7,8,9]. Este fato constitui uma limitação intrínseca destes dispositivos e ainda hoje não são totalmente compreendidos os mecanismos de degradação envolvidos a ponto de evitá-los [10,11,12].

Os filmes orgânicos moleculares são em geral amorfos, porém exibem uma complexa morfologia contendo áreas de ordem local ou microcristalinidade com tamanhos típicos bem abaixo do comprimento de onda da luz visível e todas as suas propriedades ópticas, incluindo a fotoxidação, são dependentes destas variações em morfologia. Em particular, a mobilidade dos estados eletrônicos excitados, tais como éxcitons e polarons, é fortemente dependente da estrutura local [13,14].

Um aspecto adicional e extremamente importante relacionado à estabilidade de operação dos OLEDs consiste na sua resistência à radiação proveniente do ambiente, como a intensa luz solar. Novamente, poucos dados são disponíveis na literatura.

Dessa forma, como parte de um estudo sistemático da estrutura eletrônica e com o objetivo de simular a fotodegradação de materiais orgânicos utilizados

na fabricação de OLEDs, filmes moleculares de Alq<sub>3</sub>, MTCD e do complexo β-dicetonato de Európio, o Eu(tta)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub> foram irradiados com luz síncrotron e estudados através das técnicas espectroscópicas NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*), UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) e XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) como fonte incidente. Para tal, foram realizadas medidas nas linhas de luz SGM (*Spherical Grating Monochromator*) e TGM (*Toroidal Grating Monochromator*), cobrindo a região de valência bem como a região de camada interna (borda 1s do carbono, 1s do nitrogênio e 1s do oxigênio).

A fotodegradação foi induzida trabalhando-se com luz síncrotron não-monocromática (ordem zero), a fim de se estudar o processo de degradação induzido pela exposição deste material à intensa radiação luminosa. A importância de se realizar este estudo no LNLS é devido ao fato de que com a radiação síncrotron é possível estudar os efeitos de fotodegradação numa escala acelerada.

Este estudo vem sendo realizado em parceria com o grupo coordenado pela professora Maria Luiza Rocco do Departamento de Físico-química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Por outro lado, nem sempre a degradação devido à incidência de radiação UV é indesejada. A importância da detecção da dosagem de radiação UV, em particular na pele humana, e também para controle de processos industriais e na área médica, tem sido objeto de constante preocupação no meio científico. Neste sentido, apresentaremos neste capítulo um estudo da viabilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED, cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV.

## 7.2. Espectroscopia de fotoelétrons

Partindo do conceito de que os elétrons, em átomos ou moléculas, estão localizados em orbitais de energia bem definidos, se pode definir a espectroscopia de fotoelétrons como sendo a técnica que permite a análise da energia dos elétrons ejetados (fotoelétrons) de uma amostra, quando esta é bombardeada com um feixe de fótons <sup>[15]</sup>. Assim, nesta técnica, incide-se um feixe de fótons, de energia conhecida, sobre uma amostra, que pode ser sólida ou gasosa, e mede-se a energia cinética dos elétrons (fotoelétrons) ejetados. A

partir dessa energia, pode-se determinar a energia de ligação do elétron ejetado, ou seja, a energia do orbital de onde foi retirado o elétron.

É desta forma que a *PES* (*Photon Electron Spectroscopy*) fornece um conjunto completo das energias de ligação (potenciais de ionização) dos elétrons numa molécula ou átomo, desde os elétrons da camada de valência até os elétrons das camadas mais internas (caroço), proporcionando assim, uma forma de identificação dos elementos e seus ambientes químicos, uma vez que essa energia varia de acordo com o orbital de origem<sup>[15,16]</sup>.

Para ejetar um elétron de um determinado orbital, a *PES* utiliza uma fonte que pode ser (i) Tubo de raios X – utilizado em XPS; (ii) Lâmpada de descarga de gás nobre – utilizada em UPS e (iii) Luz Síncrotron – utilizada em XPS e UPS.

Neste trabalho, utilizamos as técnicas de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e de UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Essas técnicas se distinguem pela fonte de luz utilizada para provocar a ionização da amostra. As fontes utilizadas na espectroscopia de XPS (tubos de raios X ou luz síncrotron) permitem ionizar elétrons que se encontram nos orbitais mais internos (caroço) da amostra, enquanto que as fontes utilizadas na espectroscopia de UPS (lâmpadas de descarga de gás nobre ou luz síncrotron) permitem ionizar elétrons que se encontram nos orbitais mais externos, orbitais de valência, da amostra.

A seguir, mostraremos os pontos mais relevantes dessas técnicas, o suficiente para ajudar na compreensão dos resultados apresentados. Para um maior aprofundamento no assunto se pode consultar uma variedade de publicações que abrange de artigos científicos a livros didáticos. Além dessas fontes de informação, estas técnicas e uma boa parte desses resultados, estão descritos na dissertação de mestrado do aluno Erlandsson A. de Souza, orientado pela professora Maria Luiza Rocco do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, fruto da profícua colaboração entre nossos grupos de pesquisa<sup>[16]</sup>.

### **7.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy)**

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) teve o seu estudo iniciado por volta dos anos cinqüenta, quando se tentava melhorar a resolução e a sensibilidade dos espectrômetros  $\beta$ , de tal forma que pudessem obter a energia de ligação dos átomos, utilizando para isso fontes de raios X moles

(aproximadamente 1 keV de energia) No início, essa técnica era voltada somente para análises de bulk ou gases, porém a partir da década de setenta passou a ser utilizada também para a análise de superfícies, devido à construção e à venda dos primeiros instrumentos de ultra-alto vácuo<sup>[17]</sup>.

O princípio físico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico, formulado por Einstein em 1905. Nesta técnica, incide-se um feixe de luz (fótons) de energia ( $h\nu$ ) conhecida sobre uma amostra e mede-se a distribuição de energia cinética dos fotoelétrons ejetados, conforme ilustrado pela Fig. 7.1.

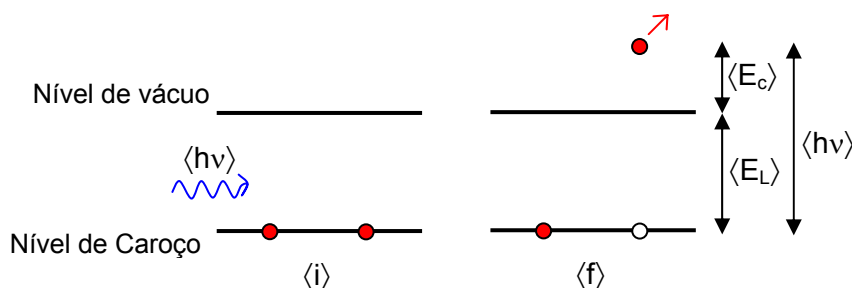


Fig. 7.1 - Esquema do processo de fotoemissão.

O fotoelétron ejetado possui uma energia cinética que é obtida a partir da equação de Einstein:

$$E_L = h\nu - E_C$$

onde,  $E_L$  é a energia de ligação do elétron,  $E_C$  é a energia cinética medida pelo instrumento e  $h\nu$  é a energia do fóton. A partir das medidas de  $E_C$ , pode-se obter os valores de  $E_L$  e conhecendo-se esses valores se pode identificar o elemento de onde esse elétron foi ejetado, consultando-se tabelas disponíveis na literatura<sup>[18]</sup>.

As informações quantitativas de XPS são obtidas utilizando a equação:

$$I_a = \Phi_{RX} \times C_a \times \sigma \times P \times A \times T$$

Nessa equação,  $\Phi_{RX}$  é o fluxo de fótons de raios X;  $C_a$  é a concentração da espécie desejada;  $\sigma$  é a seção de choque de ionização;  $P$  é a probabilidade de escape do fotoelétron,  $A$  é a aceitação angular do analisador; e  $T$  é a função de transmissão do analisador.

### 7.3. Espectroscopia de Fotoabsorção - NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*)

A espectroscopia de camada interna estuda a estrutura eletrônica de átomos ou moléculas através da excitação de elétrons do caroço atômico para orbitais não ocupados (virtuais). Os espectros obtidos por essa técnica apresentam uma estrutura mais simples que os espectros da camada de valência, pois estes orbitais apresentam energias muito próximas, enquanto que os orbitais do caroço refletem a distribuição dos orbitais finais.

A espectroscopia de camada interna necessita de uma fonte de luz variável e com energia suficiente para promover o elétron do caroço para um orbital desocupado. Uma fonte de luz capaz de fornecer essas características é a luz síncrotron.

As principais vantagens dessa técnica são:

- a) As diferenças de energia entre os orbitais do caroço são bastante grandes, permitindo dessa forma a observação de um número reduzido de transições eletrônicas;
- b) Os elétrons gerados preservam as características dos orbitais atômicos.

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios X – NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*), também conhecida como XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), no estudo de filmes finos de materiais orgânicos empregados em OLEDs. Esta técnica também foi usada para estudar o processo de degradação nestes materiais.

A técnica de NEXAFS foi desenvolvida com o objetivo de determinar a estrutura de moléculas ligadas a superfícies, em particular, moléculas de baixo número atômico. Essa técnica teve uma grande difusão no estudo de superfícies, devido ao uso da radiação síncrotron como fonte de excitação. A utilização da radiação síncrotron permitiu uma expansão do domínio científico sobre a espectroscopia de absorção de raios-X para a determinação de estruturas locais, em regiões atômicas selecionadas e em sistemas muito complexos. O estudo de NEXAFS permite obter informação sobre o tipo de ligação química que um determinado átomo faz com outros átomos da molécula (ligações intramoleculares) ou com átomos de moléculas vizinhas (ligações

intermoleculares). Isso é obtido selecionando uma borda específica desse átomo, na maioria dos casos, a borda K ou L. Com os dados de NEXAFS, pode-se saber que tipo de ligação (simples, dupla ou tripla) existe em uma molécula, bem como o comprimento dessas ligações e ainda, no caso de estudos de superfícies, permite determinar a orientação que uma dada molécula sobre um substrato. A determinação dos orbitais responsáveis pela adsorção química pode ser feita comparando-se os espectros de NEXAFS obtidos para a molécula livre (fase gasosa) e a molécula adsorvida<sup>[20]</sup>.

O espectro de absorção de raios-X de moléculas pode ser separado em uma parte discreta e uma parte contínua, abaixo e acima, respectivamente, do nível de vácuo, EV. A intensidade de uma transição de um elétron de camada interna para um orbital molecular não ocupado, é dada por:

$$I \propto [E \langle f | M_U | i \rangle]^2$$

onde  $E$  corresponde ao vetor campo elétrico da radiação incidente,  $i$  e  $f$  representam os estados inicial e final, respectivamente, e  $M_U$  é um componente cartesiano do dipolo elétrico associado à transição. Por essa equação, uma transição só é permitida se o produto direto das representações irredutíveis correspondentes a  $i$ ,  $f$  e  $M_U$  for igual, ou contiver a representação totalmente simétrica do grupo de ponto da molécula<sup>[20]</sup>. Dessa forma, conhecendo-se a simetria dos estados envolvidos na transição bem como dos componentes de  $M_U$ , é possível realizar uma primeira tentativa no sentido de atribuir as estruturas presentes nos espectros de fotoabsorção.

O espectro da camada K de átomos e moléculas contém uma variedade de ressonâncias pronunciadas, que correspondem à transições eletrônicas de um elétron do nível K para estados próximos ao nível de vácuo e, conseqüentemente do PI. A simetria simples e a natureza localizada do estado inicial (1s) favorecem, em muitos casos, o estudo das camadas K<sup>[20]</sup>. Dependendo da simetria do estado final envolvido na transição, pode-se distinguir, no espectro de fotoabsorção, ressonâncias do tipo  $\pi$  ou  $\sigma$ . Estas ressonâncias serão discutidas, com mais detalhes, nos tópicos a seguir.

### 7.3.1. Ressonâncias $\pi^*$

Nos espectros de NEXAFS, a ressonância que apresenta forma mais acentuada e cujo pico aparece em menor energia é a ressonância  $\pi^*$ . Essa ressonância corresponde a uma transição de um elétron do caroço para um orbital antiligante  $\pi^*$  da molécula, ou seja, são transições  $1s \rightarrow \pi^*$ . Em todos os espectros de camada K conhecidos, de moléculas de baixo número atômico ( $Z$ ), a ressonância  $\pi^*$ , se presente, é a estrutura de menor energia e sua posição aparece abaixo do PI do elétron  $1s$  [Erro! Indicador não definido.]. Essa ressonância somente é observada em moléculas que apresentam ligações  $\pi$ , ou seja, ela estará presente em compostos que contém ligações duplas ou triplas. A largura natural destes é determinada pelo tempo de vida do estado excitado, determinado pelo decaimento do buraco do caroço, e pelo movimento vibracional da molécula.

### 7.3.2. Ressonâncias de Forma, $\sigma^*$

A ressonância de forma,  $\sigma^*$ , é considerada um estado quase-ligado, onde o elétron excitado é, temporariamente, preso em uma barreira de potencial, onde os estados moleculares finais são produzidos com amplitudes intensificadas e localizadas acima do nível de vácuo<sup>[20]</sup>. Essas ressonâncias são estruturas de maior largura e de maior energia, localizadas acima dos potenciais de ionização (PI) da molécula. A largura em energia das ressonâncias  $\sigma^*$  está relacionada com o tempo de vida do estado eletrônico quase-ligado e essa largura é maior, quanto mais próximo do nível de vácuo estiver o orbital, onde se encontra o elétron excitado.

Os orbitais moleculares  $\sigma^*$  são dirigidos segundo o eixo de ligação de dois átomos, dessa forma, a ressonância  $\sigma^*$  torna-se muito mais sensível à separação internuclear. Nesta ressonância, o elétron excitado fica aprisionado no potencial do orbital molecular  $\sigma^*$ , espalhando-se entre o átomo que contém o buraco e seu vizinho, gerando uma condição ressonante dependente da distância internuclear. Dessa forma, em alguns casos mais simples, é possível determinar distâncias de ligação através das ressonâncias  $\sigma^*$  [20].

Os espectros de fotoabsorção obtidos neste trabalho serão discutidos utilizando esta nomenclatura e as características destas ressonâncias.

#### 7.4. Luz Síncrotron

O LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron está localizado em Campinas, São Paulo e, no momento, é o único laboratório desse gênero existente no Hemisfério Sul. O LNLS, em 1987, começou a realizar um ambicioso projeto: colocar o Brasil num seleto grupo de países capazes de produzir luz síncrotron. Este objetivo foi alcançado e, desde julho de 1997, centenas de pesquisadores, do Brasil e do Exterior, utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas que visam desbravar novas fronteiras de conhecimento sobre os átomos e as moléculas.

A luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético indo do infravermelho (0,1 eV) até os raios gama duros (100.000 eV). Neste intervalo, estão incluídos os Raios-X, Luz Ultravioleta e Infravermelha, além da Luz Visível.

Em geral, um laboratório acelerador de partículas, como o LNLS, pode ser desmembrado em cinco partes fundamentais: o acelerador linear, o acelerador circular intermediário, o anel de armazenamento, as linhas de luz e suas respectivas estações de trabalho. O acelerador de partículas linear é um tipo de acelerador, onde os elétrons são acelerados em uma trajetória reta, após serem extraídos de uma placa metálica por ação de ondas de rádio. O acelerador linear do LNLS gera elétrons com energia de 120 MeV. O acelerador circular intermediário, também chamado de booster, é constituído por câmaras de vácuo, imãs dipolares e cavidade de rádio-freqüência. O acelerador circular do LNLS possui 33 metros de circunferência e é utilizado para receber os elétrons provenientes do acelerador linear e ampliar a energia desses, fazendo-os percorrer uma trajetória circular. Após percorrerem essa trajetória, os elétrons saem desse acelerador com uma energia de 500 MeV e são direcionados ao anel de armazenamento.

Assim, os elétrons oriundos do acelerador circular intermediário são direcionados ao anel de armazenamento, que possui 93 m de circunferência. Os elétrons ao circularem nesse anel têm sua energia aumentada, podendo gerar



feixes com energia de até 1,37 GeV. O anel de armazenamento possui 12 imãs, aos quais podem ser acopladas duas linhas de luz em cada um. Assim, no LNLS tem-se a possibilidade de acoplar 24 linhas de luz, porém atualmente somente 12 estão em funcionamento, sendo que duas dessas linhas operam na região do ultra-violeta de vácuo e oito na região de raios-X. É na linha de luz que os feixes são "preparados" para ter utilidade nas estações experimentais utilizadas pelos cientistas. Em cada linha, há um monocromador que define as características da luz que será utilizada no experimento científico, ou seja, cada linha de luz tem características próprias e nela se faz determinado tipo de trabalho. Veja abaixo o gráfico com as características técnicas de cada uma delas (fonte: [www.lnls.br](http://www.lnls.br)).

A Estação Experimental é instalada na linha de luz. Cada estação é formada por equipamentos e instrumentação que permitem ao pesquisador realizar pesquisas utilizando a luz síncrotron. Uma estação experimental inclui o sistema de porta-amostra (no qual é colocada a amostra do material que se quer analisar), aparelho goniométrico (que permite posicionar a amostra para receber adequadamente a incidência da luz síncrotron) e detectores de feixes de fótons espalhados ou transmitidos (que registram as mudanças físicas que ocorrem nos átomos e moléculas do material em estudo).

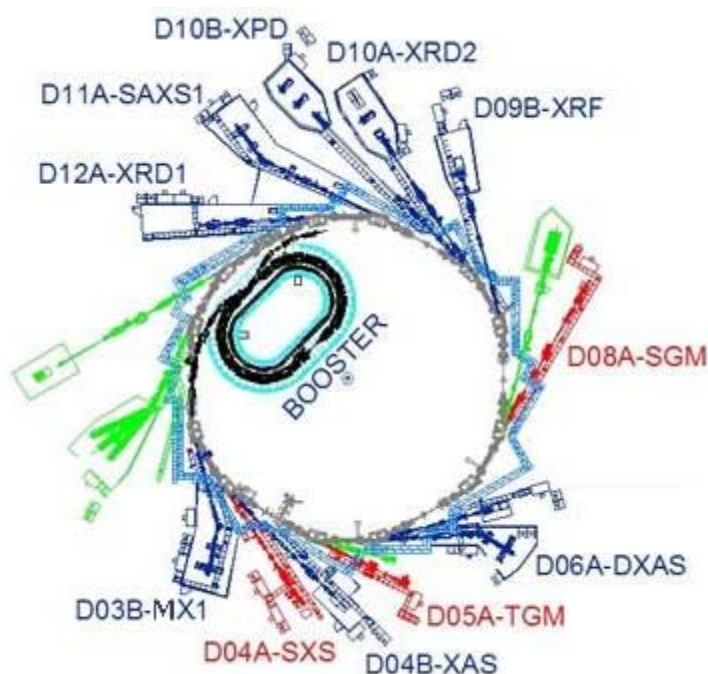


Fig. 7.2 – Mapa das linhas de Luz instaladas no LNLS. As linhas de luz que operam em raio-x estão representadas em azul, as linhas de luz que operam em ultravioleta e raios-x moles estão representadas em vermelho. Também aparecem no mapa, em verde, as três novas linhas previstas.

### 7.4.1. Linhas de Luz utilizadas neste trabalho

#### 7.4.2. D08A - SGM (*Spherical Grating Monochromator*)

Esta linha é utilizada para a espectroscopia de ultravioleta de vácuo e raios-x moles. Suas principais aplicações são: Fotoabsorção na borda K do Carbono, Nitrogênio e Oxigênio, espectroscopia de fotoelétrons, dicroísmo magnético circular na borda L dos metais de transição e fotodissociação. Esta linha opera com as seguintes características:

Fonte: Ímã defletor D08A ( $4^\circ$ )  $a_y = 0,26$  mm

Faixa de energia: 250-1000 eV (250 - 1500 em condições de fluxo e resolução reduzidos)

Resolução espectral:  $E/\Delta E$  melhor que 2000

Tamanho do feixe na amostra:  $(0,5 \times 0,5)$  mm<sup>2</sup>

#### 7.4.3. D05A - TGM (*Toroidal Grating Monochromator*)

Esta linha é utilizada para a espectroscopia de ultravioleta de vácuo, em pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada, espectroscopia de massa. Esta linha opera com as seguintes características:

Monocromador: Três grades toroidais.

Faixa de energia: 300-100 eV (40-120 Å), 100-35 eV (120-360 Å), 35-12 eV (360-1.000 Å)

Resolução espectral: melhor que 0,1 Å (40-120 Å), melhor que 0,3 Å (120-360 Å), melhor que 1,1 Å (360-1.000 Å)

Dispersão: melhor que 30,2 Å/grau

Elementos focalizantes: Dois espelhos toroidais

Fluxo na amostra:  $10^{13}$  fótons/seg (1,3 GeV @100 mA)

Detetores: Analisador de energia de elétrons, detetor de fluorescência, detetor de elétrons por tempo de voo.

Tamanho do feixe na amostra:  $(2 \times 0,5)$  mm<sup>2</sup>

## 7.5. Experimental

Nesta seção, apresentaremos os procedimentos utilizados para a deposição dos filmes de MTCD, Alq<sub>3</sub> e o complexo de Európio, bem como as técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterização desses compostos.

### 7.5.1. Deposição dos filmes

Todos os filmes finos dos compostos orgânicos utilizados em OLEDs foram depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de vidro/ITO, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4.

Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em cadinhos de tungstênio e/ou molibdênio na seqüência mostrada abaixo, a partir de uma pressão base de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante a evaporação a pressão ficou entre  $3 \times 10^{-6}$  a  $6 \times 10^{-6}$  Torr, com taxas de deposição entre 0,1 a 0,3 nm/s.

### 7.5.2. Montagem dos filmes orgânicos para análise por UPS, XPS e NEXAFS

Os compostos orgânicos foram depositados, individualmente, em um substrato de vidro/ITO, utilizando o sistema citado acima. Esses substratos foram então presos a um porta-amostra, através de fita dupla face. O porta-amostra era então fixado a um manipulador comercial XYZ, de precisão, que permite o movimento de rotação, em torno do eixo do manipulador, como também o deslocamento da amostra nas direções x, y e z, possibilitando assim o seu posicionamento em relação ao feixe de luz.

A disposição dos compostos orgânicos no manipulador está mostrada na Fig. 7.3. A região compreendida entre os filmes dos compostos orgânicos era preenchida com material fluorescente, neste caso o ZnS dopado, para permitir a visualização e localização do feixe de luz durante o experimento.

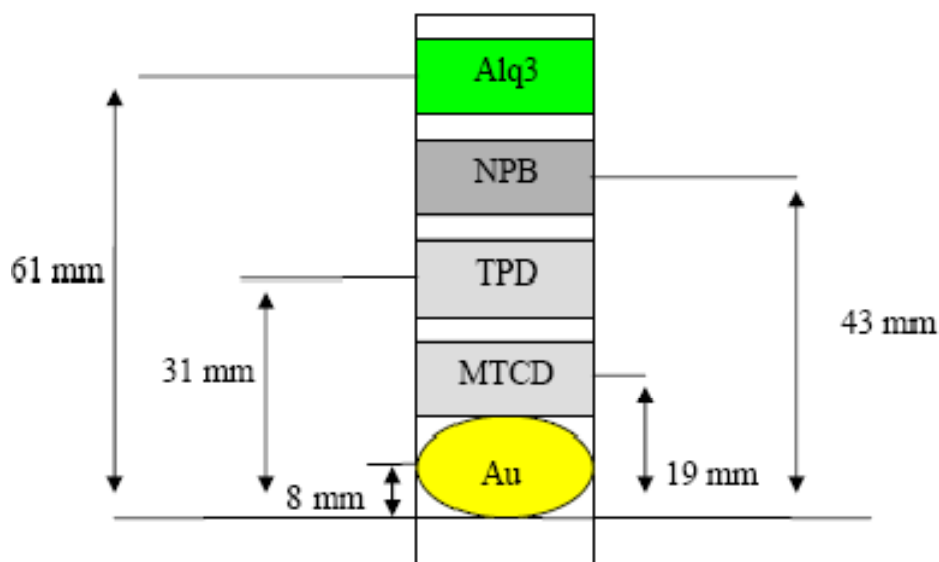


Fig. 7.3 - Disposição dos filmes dos compostos orgânicos empregados em OLEDs no porta-amostra utilizado para os experimentos de UPS, XPS e NEXAFS realizados no LNLS.

Além disso, foi usada cola prata nos cantos das amostras para garantir um bom contato elétrico, e assim evitar que as amostras fiquem carregadas durante o experimento. A calibração da energia foi feita usando-se os valores conhecidos para as transições  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$  a 83,9 e 87,9 eV, respectivamente de uma folha de ouro montada junto com as amostras orgânicas, e conectada eletricamente no mesmo porta-amostras <sup>[19]</sup>.

Os espectros de XPS e UPS das amostras de Alq<sub>3</sub>, MTCD, e o complexo de Európio foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, em dois períodos distintos: julho de 2003 e setembro de 2003. No mês de julho de 2003, utilizou-se a linha de luz SGM que cobre uma faixa de energia de 250 eV a 1000 eV. As bordas analisadas para cada composto foram as seguintes, utilizando as técnicas citadas abaixo:

No mês de setembro, utilizou-se a linha de luz TGM. Nessa linha de luz, somente a borda 1s do carbono pode ser analisada, já que esta linha de luz cobre somente de 12 a 310 eV. Os espectros de valência (UPS) foram obtidos para ambos os materiais estudados. Os espectros de XPS e UPS foram obtidos medindo-se a energia cinética dos fotoelétrons gerados durante o bombardeio da amostra pelo feixe de fótons. Essa medida foi feita utilizando um analisador de energia de elétrons hemisférico, modelo 10-36, com lentes eletrostáticas Omni III. Esse analisador trabalha na faixa de energia de 0-1600 eV, com resolução de 25 meV. A energia de passagem típica é de 46,95 eV. A detecção dos elétrons

foi feita por um detector channeltron. Os gráficos foram plotados como intensidade versus energia de ligação.

A aquisição dos dados de NEXAFS foi feita pelo método da medida da corrente total de elétrons na amostra (TEY – *Total Electron Yield*). Neste método, o feixe de fótons (luz síncrotron) atravessa primeiramente uma tela de ouro que está ligada a um picoamperímetro da marca Keithley, e depois incide na amostra, também ligada a um picoamperímetro da mesma marca. A corrente medida na folha de ouro ( $I_0$ ) e a corrente medida na amostra ( $I$ ) são então enviadas ao software da linha de luz, que gera um gráfico de intensidade ( $I/I_0$ ) contra energia do fóton.

A fotodegradação foi realizada irradiando-se o filme com radiação não-monocromática (ordem zero) por 30 minutos, e medindo-se os espectros de fotoabsorção e fotoemissão antes e após irradiação. Dessa forma, foi possível acompanhar a degradação e as principais quebras ocorridas nos filmes, devido a sua exposição à intensa radiação luminosa.

## 7.6. Resultados

Os primeiros estudos para avaliar a fotodegradação dos compostos orgânicos usados em OLEDs foram iniciados, dentro do nosso grupo, como parte do trabalho de tese do pesquisador Reynaldo Reyes [28]. Os primeiros testes foram realizados utilizando-se filmes finos de vários compostos orgânicos empregados na fabricação de OLEDs. Estes compostos foram depositados termicamente sobre vidro, com uma espessura típica de 50 nm. As amostras foram iluminadas com a própria lâmpada de xenônio do espectrofluorímetro, com uma intensidade de incidência sobre a amostra de aproximadamente 1 mW/cm<sup>2</sup>. Todas as medidas foram realizadas a uma temperatura ambiente de 25 °C, com uma umidade relativa de 55 %. As medidas de fotoluminescência foram realizadas imediatamente após a deposição do filme, exceto quando indicado diferentemente.

A título de comparação com os atuais resultados, mostraremos a seguir alguns resultados dessa primeira investigação.

As Fig. 7.4(a-d) apresentam os resultados da evolução da fotoluminescência dos compostos orgânicos irradiados com luz UV da lâmpada de Xe do espectrofluorímetro ( $\lambda_{exc} = 379$  nm). Na representação 3D dos espectros, podemos observar que a FL mostra um decaimento conforme é incrementado o tempo de irradiação. O decaimento da intensidade de emissão

em função do tempo pode ser ajustado por uma exponencial decrescente, como é mostrado no gráfico da Fig. 7.4(d), a partir do qual é encontrada a constante de tempo <sup>[28]</sup>.

A Fig. 7.4(a) mostra o espectro de fotoluminescência do MTCD. Como pode ser observado, o espectro de emissão é caracterizado por uma banda larga, centrada em 450 nm, cuja intensidade decai continuamente em função da exposição à radiação U.V. Como mencionado anteriormente, o decaimento da intensidade de emissão em função do tempo pode ser ajustado por uma exponencial decrescente, Fig. 7.4(d), a partir do qual é encontrada a constante de tempo de  $\tau = 45,8 \pm 1,8$  minutos. Este resultado indica que o MTCD é menos afetado pela radiação U.V se o comparado, por exemplo, com o tempo de decaimento do  $\text{Alq}_3$  ( $19,6 \pm 1,4$  min) e do complexo de Európio,  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$  ( $23,2 \pm 2,1$  min)<sup>[28]</sup>.

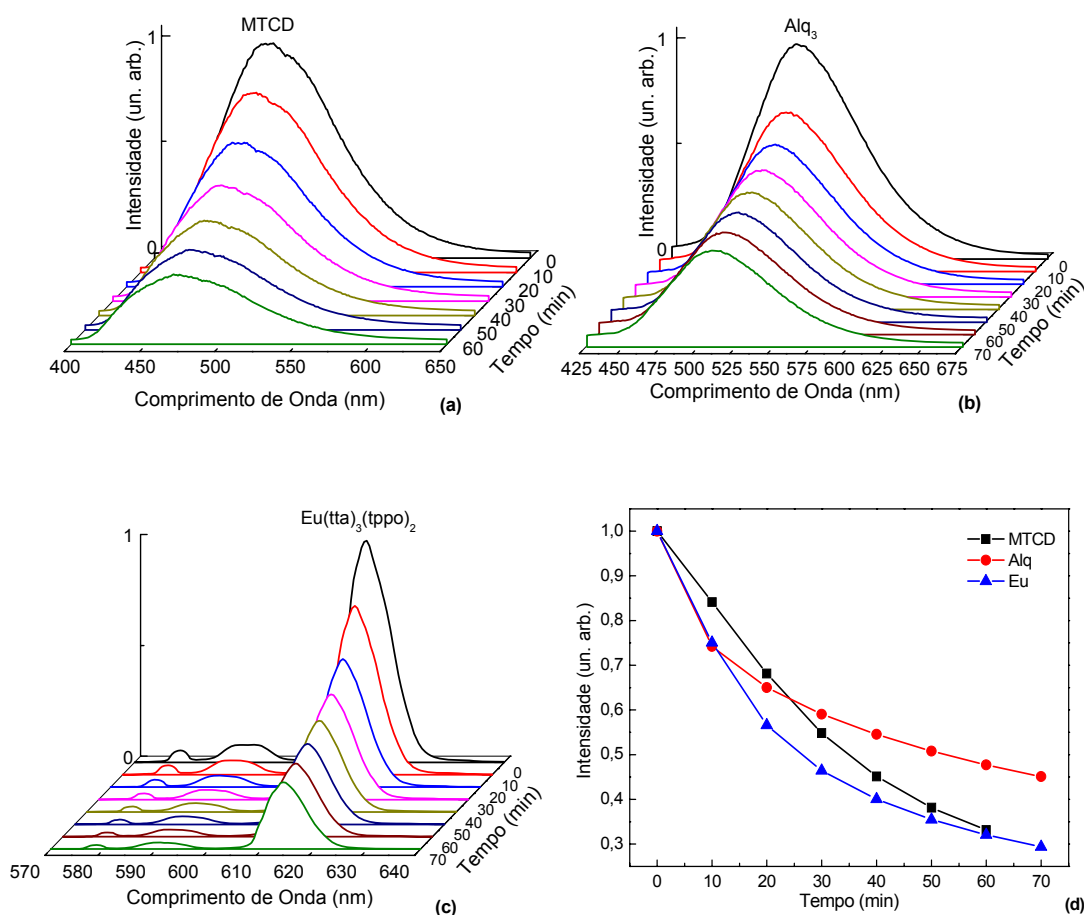


Fig. 7.4 - Representação 3D dos espectros de emissão (FL) do MTCD - gráfico (a), do  $\text{Alq}_3$  - gráfico (b) e do complexo de Európio - gráfico (c), irradiados com lâmpada UV em 379, 397 e 348 nm, respectivamente. Decaimento da intensidade de FL em função do tempo de irradiação para os três compostos, gráfico (d). As constantes de tempo para os compostos são  $45,8 \pm 1,8$  min para o MTCD,  $19,6 \pm 1,4$  min para o  $\text{Alq}_3$  e  $23,2 \pm 2,1$  min para o complexo  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ , considerando-se a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [28].

Deste primeiro trabalho, concluiu-se que tanto a irradiação com luz UV, quanto a exposição aos agentes atmosféricos (oxigênio, água, umidade, etc.) contribuem para uma rápida degradação dos complexos orgânicos com conseqüente decaimento da fotoluminescência. Como conseqüência, durante todo o trabalho de fabricação e caracterização de OLEDs que se seguiu em nosso grupo tentou-se sempre minimizar ao máximo a exposição dos compostos utilizados na fabricação dos OLEDs à luz ambiente e à atmosfera. Uma das precauções utilizadas foi de realizar as medidas logo após o processo de fabricação (deposição), ou, em algum caso particular, realizando um encapsulamento do dispositivo.

Estes primeiros resultados nos motivaram a continuar investigando as causas da diminuição da FL e da degradação dos compostos orgânicos. Assim, surgiu a idéia de executar os estudos de fotoabsorção e fotodegradação no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A seguir apresentaremos os resultados desse trabalho.

### 7.6.1. Alq<sub>3</sub>

O espectro de NEXAFS do Alq<sub>3</sub> medido na borda 1s do carbono foi obtido medindo-se a corrente total de elétrons na amostra (TEY) e cobrindo a faixa de energia de 270 a 330 eV. O espectro é mostrado na Fig. 7.5, e está em ótima concordância com dados da literatura <sup>[4]</sup>. As primeiras três estruturas, em torno de 285 eV, correspondem a ressonâncias  $\pi^*$ , associadas a transições do elétron 1s do carbono para orbitais não ocupados (transições C 1s  $\rightarrow \pi^*$ ).

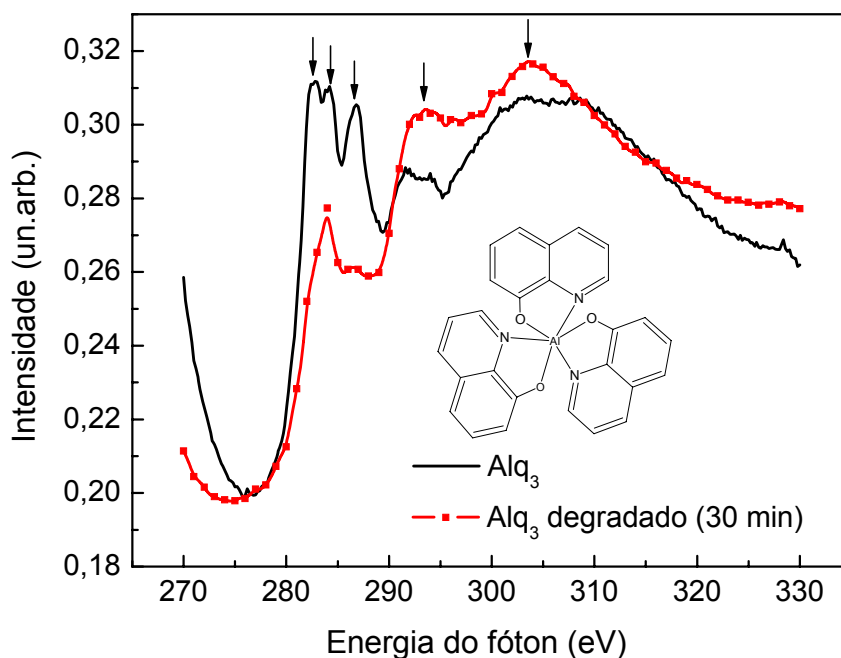


Fig. 7.5 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

Estas atribuições são baseadas em cálculos teóricos realizados para o Alq<sub>3</sub><sup>[5,16]</sup> (Fig. 7.6) que mostram que:

a) O LUMO do Alq<sub>3</sub> apresenta maior densidade eletrônica no lado piridil do ligante 8-hidroxiquinolina, e dessa forma contém contribuição significativa do átomo de nitrogênio e pequena do átomo de oxigênio.

b) No segundo orbital virtual (LUMO+1), a densidade eletrônica está localizada somente sobre os átomos de carbono do ligante, sem contribuição dos átomos de nitrogênio e oxigênio, indicando uma transição do tipo C 1s → π\* do carbono.

c) O terceiro orbital virtual (LUMO+2) contém novamente contribuição dos átomos de nitrogênio e oxigênio.

As bandas largas localizadas em 291 eV e 305 eV, acima do potencial de ionização, podem ser associadas a transições do tipo C 1s → σ\*<sup>[20]</sup>.



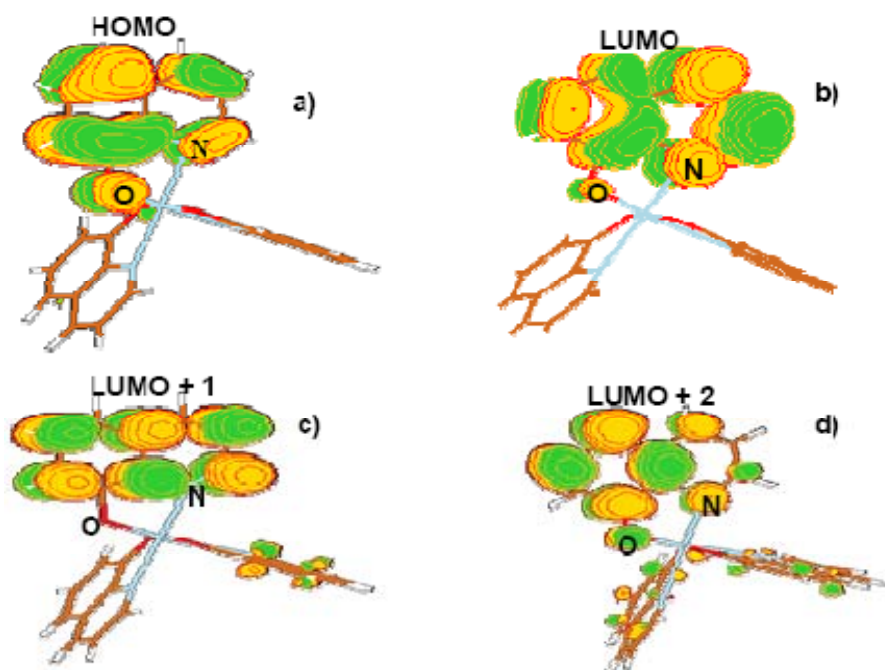


Fig. 7.6 - Orbitais moleculares do Alq<sub>3</sub> obtidos pelo programa computacional Gaussian 98, utilizando o método Hartree-Fock na base 6-311g\*: a) HOMO, b) LUMO, c) LUMO+1, d) LUMO+2 [16].

O espectro de fotodegradação na borda 1s do carbono foi obtido após exposição da amostra à radiação síncrotron em ordem zero (luz não-monocromática) durante 30 minutos e utilizando fendas de 500  $\mu\text{m}$  (Fig. 7.5). Dentro do nosso conhecimento, não há dados de NEXAFS disponíveis na literatura para o composto degradado.

A partir da comparação desses espectros, pode-se observar que a exposição do Alq<sub>3</sub> à radiação intensa causa uma mudança muito acentuada no espectro de NEXAFS, principalmente em relação às ressonâncias  $\pi^*$ , mais precisamente em relação à primeira e a terceira estruturas, que praticamente desaparecem do espectro. Essa mudança bem marcante provavelmente está relacionada ao fato de que essas duas transições correspondem à transições de um elétron do caroço para orbitais moleculares desocupados, que contêm forte contribuição do átomo de nitrogênio, conforme obtido de cálculos teóricos [5,16] e discutido anteriormente.

Pode-se, dessa forma, concluir que uma vez que essas transições têm suas intensidades alteradas, tem-se indício de que ocorreu perda de nitrogênio (e/ou oxigênio) da amostra. Este é um ponto importante também no que diz respeito ao funcionamento dos dispositivos, pois a perda de nitrogênio e oxigênio da molécula interrompe o sistema  $\pi$  conjugado e a condução de carga, podendo dessa forma levar à perda da luminescência.

Os espectros de fotoabsorção e de fotodegradação do Alq<sub>3</sub> na borda 1s do nitrogênio estão apresentados na Fig. 7.7. O espectro de fotoabsorção apresenta duas estruturas bem definidas, uma em 397 eV e outra em 400 eV, devido às ressonâncias  $\pi$  (transições N1s  $\rightarrow \pi^*$ ). A diferença de energia entre essas duas transições é de 3 eV. Esse resultado está em excelente concordância com dados da literatura [4].

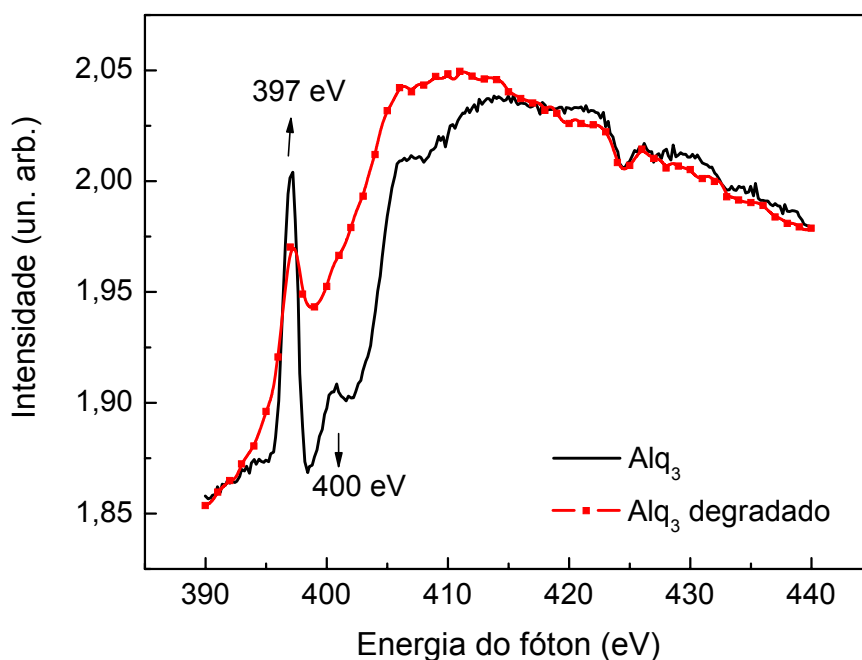


Fig. 7.7 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do nitrogênio do Alq<sub>3</sub> (degradado e não-degradado).

O espectro do filme degradado foi obtido com um tempo de exposição à radiação síncrotron (luz não-monocromática), em ordem zero, de 30 minutos. O espectro de fotodegradação apresenta claramente uma forte diminuição na intensidade do pico relativo à primeira ressonância  $\pi^*$ , pico em 397 eV, e praticamente o total desaparecimento da ressonância localizada em 400 eV. Este resultado mostra que a perda da luminescência, e portanto do desempenho do OLED pode estar relacionada em parte à perda de nitrogênio da molécula de Alq<sub>3</sub>, uma vez que o nitrogênio é um dos responsáveis direto pelo transporte de carga, pois participa amplamente dos orbitais não ocupados (LUMO, LUMO+2, LUMO+3) do Alq<sub>3</sub>, conforme discutido anteriormente [5,16]. Este resultado mostra-se também coerente com os dados de NEXAFS obtidos na borda 1s do carbono (Fig. 7.1).

Além disso, o espectro de fotoabsorção na borda 1s do oxigênio foi obtido na faixa de energia de 520 a 540 eV, usando-se fendas de 500  $\mu\text{m}$ . O espectro é

mostrado na Fig. 7.8. As transições que aparecem no espectro nas energias de 531 eV, 533 eV e 537 eV podem ser atribuídas a transições do tipo  $O1s \rightarrow \pi^*$ , envolvendo os orbitais virtuais da molécula de  $Alq_3$  (LUMO, LUMO+2, LUMO+3) descritos anteriormente <sup>[5,16]</sup>.

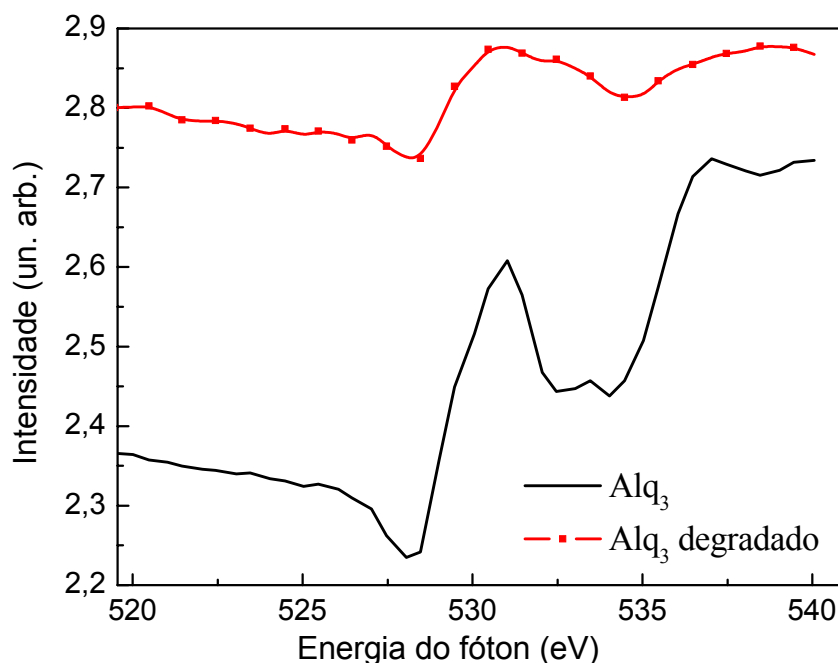


Fig. 7.8 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do oxigênio do  $Alq_3$  degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

Quando comparado com o espectro do filme não-degradado, o espectro obtido apresenta também diferenças marcantes. Observa-se uma forte redução em intensidade para o pico em 531 eV e o total desaparecimento do pico em 537 eV. Este resultado mostra que a perda de luminescência de um OLED que utiliza o  $Alq_3$  como um de seus componentes, pode estar relacionada também à quebra de ligações que contenham o átomo de oxigênio.

### 7.6.2. MTCD

O espectro de NEXAFS do MTCD medido na borda K do nitrogênio foi obtido medindo-se a corrente total de elétrons na amostra (TEY) e cobrindo a faixa de energia de 390 a 440 eV. O espectro é mostrado na Fig. 7.9. Antes da irradiação com luz branca (ordem zero), o espectro apresenta estruturas que correspondem às transições eletrônicas dos elétrons N 1s para os orbitais

moleculares não ocupados. Na ausência de cálculos teóricos, sugerimos que o pico fino em 397,8 eV está relacionado a uma transição do elétron N 1s para o orbital  $\pi^*$ .

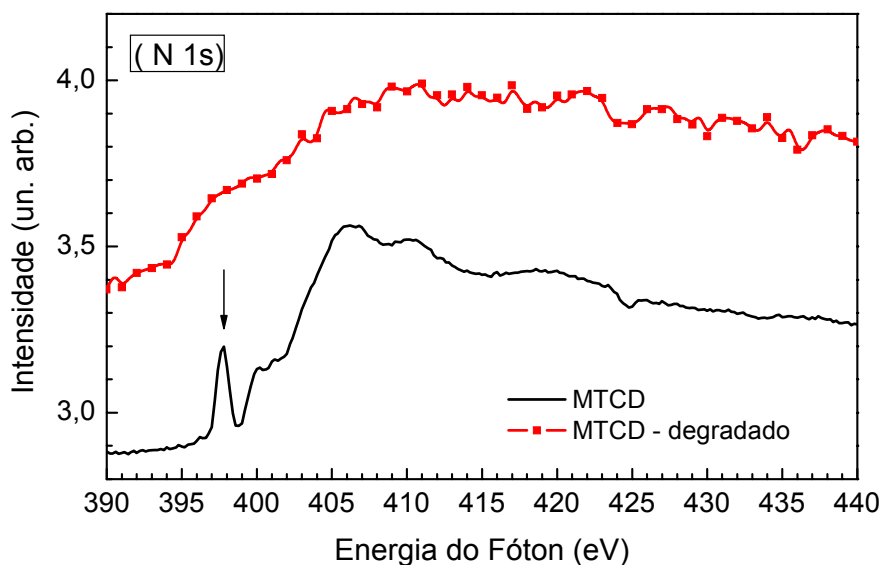


Fig. 7.9 - Espectro de NEXAFS na borda K do nitrogênio do MTCD degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

As outras estruturas podem ser associadas com excitações de maior energia, provavelmente contendo caráter de Rydberg ou ressonâncias  $\sigma^*$  (transições N1s  $\rightarrow$   $\sigma^*$ ).

Como pode ser visto no gráfico da Fig. 7.9, a intensidade e a forma dos picos mudam drasticamente depois da irradiação em ordem zero, mostrando evidência de uma enorme degradação associada com a perda de átomos de nitrogênio devido à incidência de radiação. Este resultado está em acordo com o espectro de XPS obtido na borda 1s do nitrogênio, tal como é mostrado pela Fig. 7.10, antes e depois da irradiação em ordem zero. Note que o sinal do nitrogênio cai a zero depois dessa irradiação.

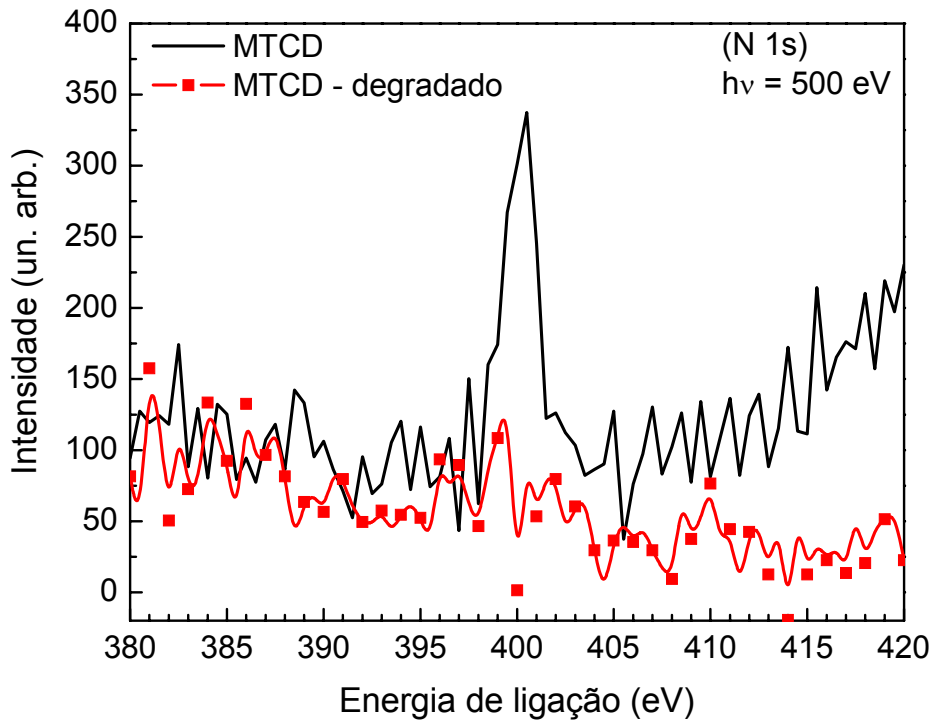


Fig. 7.10 – Espectro de fotoemissão do MTCD na borda 1s do nitrogênio, antes (linha preta) e depois da irradiação em ordem zero da luz síncrotron (linha vermelha) ( $\sim 10^{10}$  fótons  $s^{-1} cm^{-2}$ ).

Os espectros de fotoemissão e de fotodegradação do MTCD na borda 1s do carbono estão apresentados na Fig. 7.11. O espectro apresenta uma estrutura bem definida. Note que além da diminuição da intensidade houve um deslocamento do pico do espectro degradado para um valor de energia de ligação menor depois da irradiação com luz branca (em ordem zero). Este comportamento pode ser explicado pela formação de novas espécies de carbono, similarmente aos resultados encontrados anteriormente para o Alq<sub>3</sub><sup>[16]</sup>.

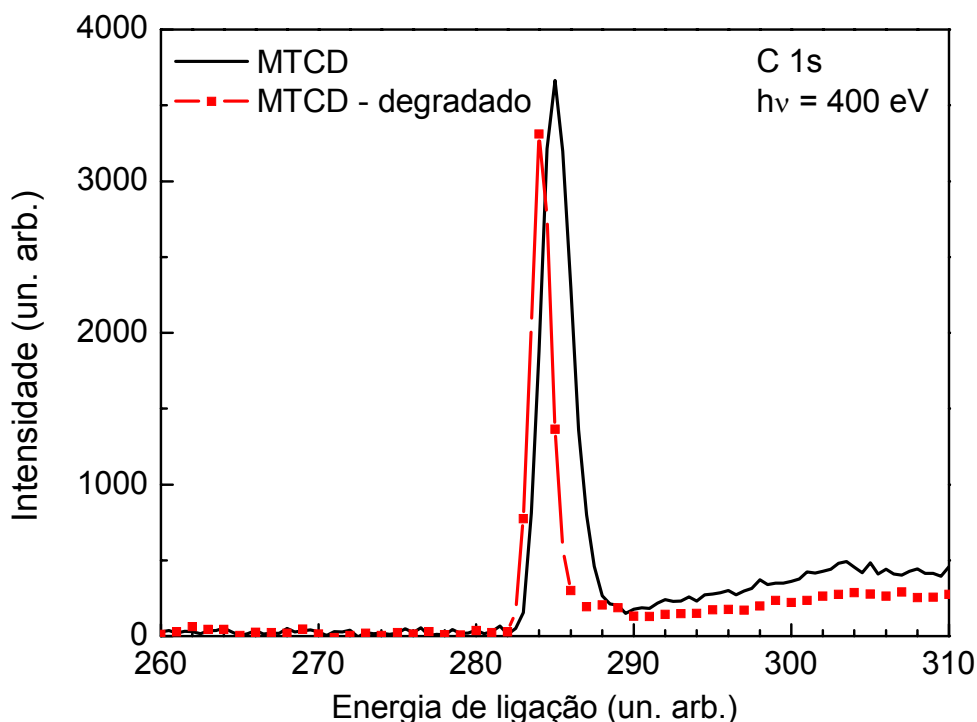


Fig. 7.11 - Espectros de fotoemissão e de fotodegradação do MTCD na borda 1s do carbono ( $h\nu = 400$  eV), antes (linha preta) e depois da exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron ( $\sim 10^{10}$  fótons  $s^{-1}cm^{-2}$ ).

Embora o MTCD tenha átomos de nitrogênio e carbono não equivalentes, não é possível distingui-los nas circunstâncias experimentais apresentadas. A degradação produzida pela luz branca afeta também a banda de valência, como mostrado pelo gráfico da Fig. 7.12, onde existe uma grande alteração na estrutura eletrônica, levando ao desaparecimento de quase todas as transições originais. Estes efeitos podem ocorrer devido ao fato dos orbitais de valência não serem muito sensíveis à mudanças no ambiente de ligação. Comparando os resultados apresentados até aqui, temos que o sinal de fotoemissão da borda do nitrogênio (N 1s) foi reduzido em 100% do original, ou seja, antes da exposição à intensa radiação branca, o sinal da borda do carbono reduziu apenas 30% e o sinal dos orbitais de valência apresentaram 50% de degradação.

Como discutido anteriormente, o MTCD apresentou uma diminuição quase total do sinal da fotoabsorção e da fotoemissão depois da exposição à luz branca (100% do N, 30% do C e 50% da valência). A perda de N sugere que o MTCD se degrada preferencialmente pela ejeção de nitrogênio para fora da molécula pela quebra das ligações da vizinhança do nitrogênio.

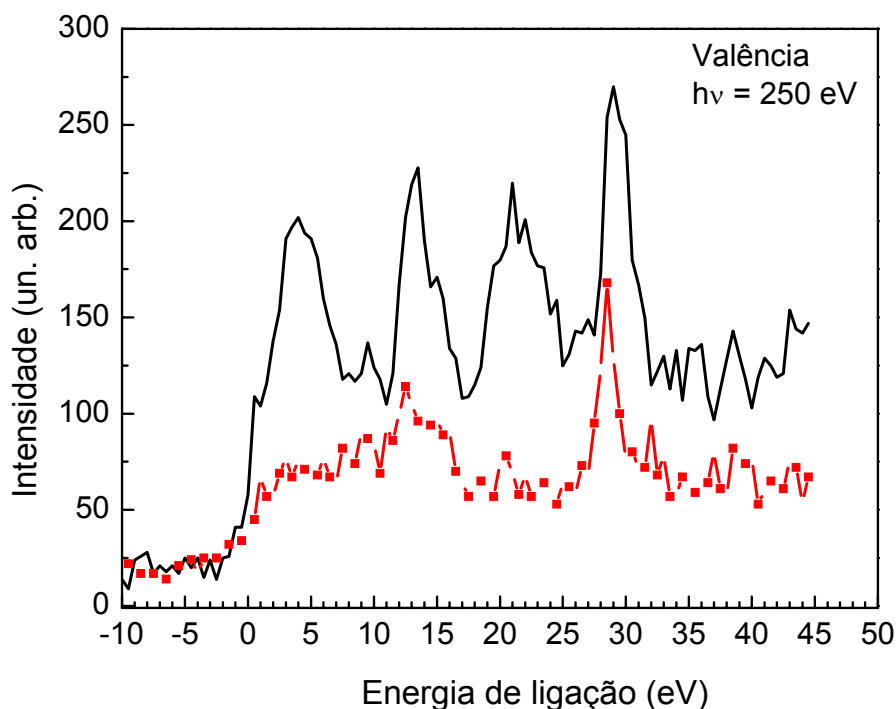


Fig. 7.12 – Espectros de fotoemissão do MTCD cobrindo a banda de valência ( $h\nu = 250$  eV) antes (linha preta) e depois de 20 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha).

### 7.6.3. Complexo de Európio - $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

A Fig. 7.13 mostra uma representação da estrutura molecular do complexo  $\beta$ -dicetonato de Európio, o  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ . Note que este composto tem uma estrutura bem mais complexa do que os transportadores de cargas  $\text{Alq}_3$  e MTCD e evidentemente possui um maior número de bordas para serem estudadas, tais como fósforo (P), enxofre (S) e Flúor (F), além das bordas do carbono (C) e oxigênio (O) e a banda de valência.

Os espectros de NEXAFS do Európio medidos nas bordas 1s do carbono e 1s do oxigênio degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta) estão mostrados na Fig. 7.14. Estes espectros foram obtidos medindo-se a corrente total de elétrons na amostra (TEY) cobrindo a faixa de energia de 275 a 380 eV e de 500 a 540 eV, respectivamente. A análise desses espectros mostra claramente que a intensidade e a forma dos picos mudam sensivelmente depois da irradiação em ordem zero (luz branca). Estas mudanças são mais pronunciadas para a borda do oxigênio que para o carbono. Esta forte mudança depois da incidência de radiação evidencia uma forte degradação das ligações desse complexo. Novamente, não dispomos de

cálculos teóricos, e por isso sugerimos, assim como para o MTCD, que estes picos estão relacionados com transições de elétrons destas bordas para orbitais  $\pi^*$ , transições  $C1s \rightarrow \pi^*$  e  $O1s \rightarrow \pi^*$ .

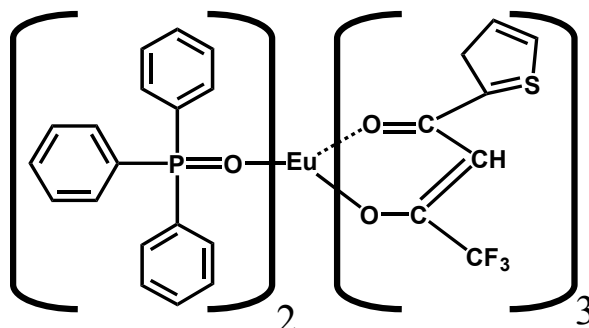


Fig. 7.13 – Estrutura molecular do complexo de Európio -  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

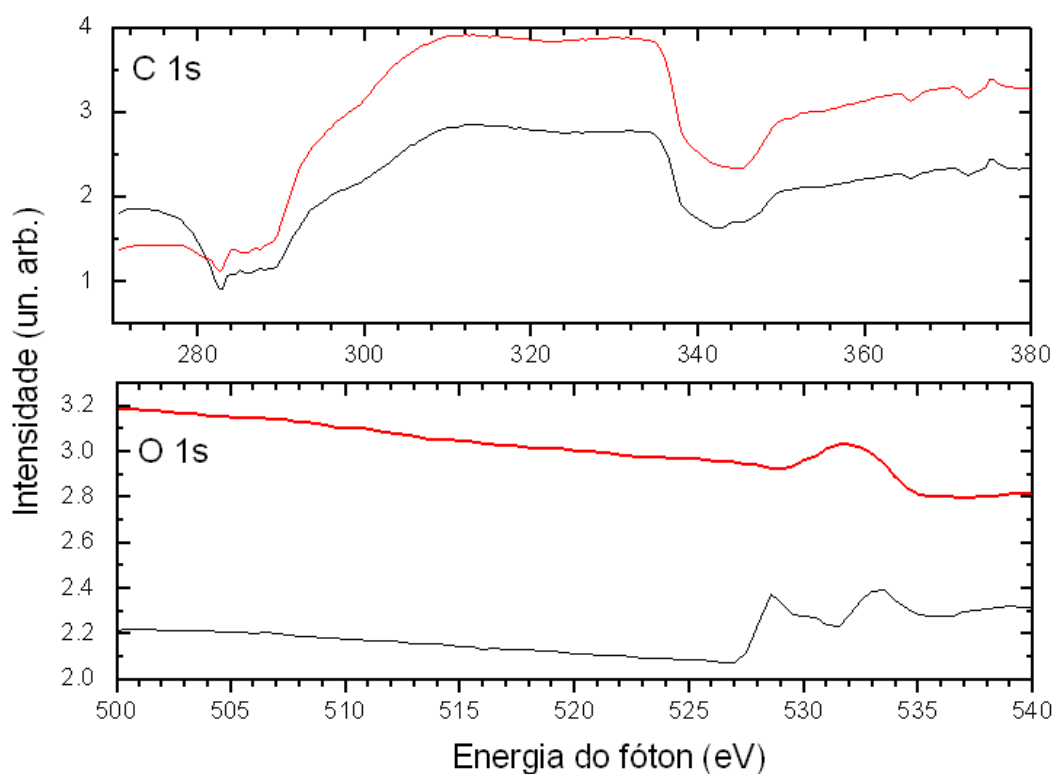


Fig. 7.14 – Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono e do oxigênio do complexo de Európio  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$  degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

Os espectros de fotoemissão (linhas pretas) e de fotodegradação (linhas vermelhas) do complexo de Európio estão apresentados na Fig. 7.15. Esta figura agrupa seis gráficos, cobrindo uma grande faixa de energia, desde a valência até a borda 1s do carbono. Os espectros de fotoemissão para a valência, o fósforo 2p, enxofre 2p e carbono 1s apresentam estruturas bem definidas. Em todos os casos apresentados houve uma forte diminuição na intensidade desses picos



depois de irradiados com luz síncrotron em ordem zero. Em alguns casos o pico desaparece completamente.

Analisando somente o espectro de fotoemissão na borda 1s do carbono é possível notar que além da diminuição da intensidade houve um deslocamento do pico do espectro degradado para um valor de energia de ligação menor depois da irradiação com luz branca. Este comportamento pode ser explicado pela formação de novas espécies de carbono, similarmente aos resultados encontrados anteriormente para o Alq<sub>3</sub> e o MTCD <sup>[16]</sup>.

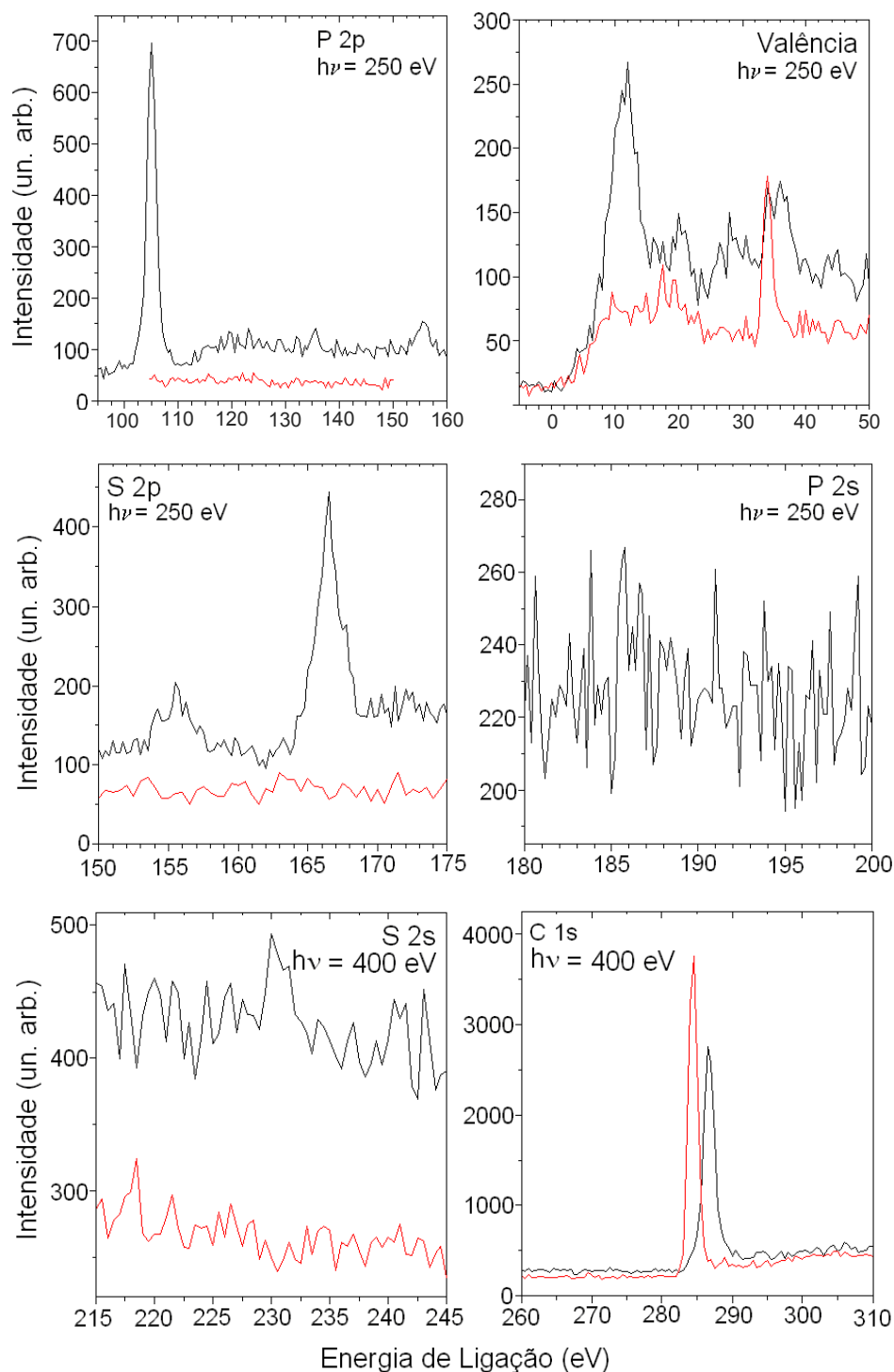


Fig. 7.15 – Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da banda de valência ( $h\nu = 250$  eV) até a borda 1s do carbono ( $h\nu = 400$  eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha).

A Fig. 7.16 mostra os espectros de fotoemissão e fotodegradação em faixas de energia que abrangem as bordas 4p e 4s do Eu de 235 a 380 eV e 1s do O de 510 a 550 eV, respectivamente. No caso do espectro para o Eu 4s, não

se observou nenhum pico e para o Eu 4p apenas uma banda larga entre 362-380 eV, que desaparece completamente depois da irradiação com luz síncrotron em ordem zero. A ausência de picos de fotoemissão está relacionada com a baixa intensidade do feixe na luz síncrotron durante as medidas. Note que todos os dados de fotoemissão do complexo de Európio têm baixa estatística. A ausência de picos ou espectros com baixa intensidade também pode ser visto não só para as bordas do Európio como também para as bordas do S 2s e P 2s (Fig. 7.15). Mesmo com esse baixo fluxo de energia, foi possível analisar outras bordas como é o caso, por exemplo, da borda de fotoemissão do O 1s. Este espectro é mostrado na Fig. 7.16. Uma intensa transição aparece entre 531 e 537 eV e pode ser atribuída a transições do tipo  $O1s \rightarrow \pi^*$ , envolvendo os orbitais virtuais do complexo. Este complexo possui três oxigênios não equivalentes, que talvez pudessem ser desconvoluídas e separadas, mas devido ao baixo fluxo não temos estatística suficiente. Além disso, note que este espectro está em acordo com o estudo de NEXAFS (Fig. 7.14).

Analisando o espectro de fotoemissão da borda 1s do oxigênio depois da irradiação com luz branca (em ordem zero) é possível notar que além da diminuição da intensidade houve, como para o carbono, um deslocamento do pico do espectro degradado para um valor de energia de ligação menor. Neste caso, porém, podem ter acontecido duas situações distintas: ou esse deslocamento está associado com a formação de uma nova espécie, como discutido para o caso do deslocamento do carbono, ou houve uma degradação diferenciada para as três espécies existentes antes da irradiação. Assim, esse pico que aparece deslocado para menores energias, se justifica se, por exemplo, a degradação foi maior para espécies de maior potencial de ionização.

A Tabela 7.1 faz um resumo das porcentagens de fotodegradação para o complexo de Európio  $Eu(TTA)_3(TPPO)_2$  para as excitações de O 1s, C 1s e valência. As ligações que tiveram 100% de fotodegradação, como é o caso das bordas S 2p, S 2s, P 2p e P 2s não estão listadas nesta tabela.

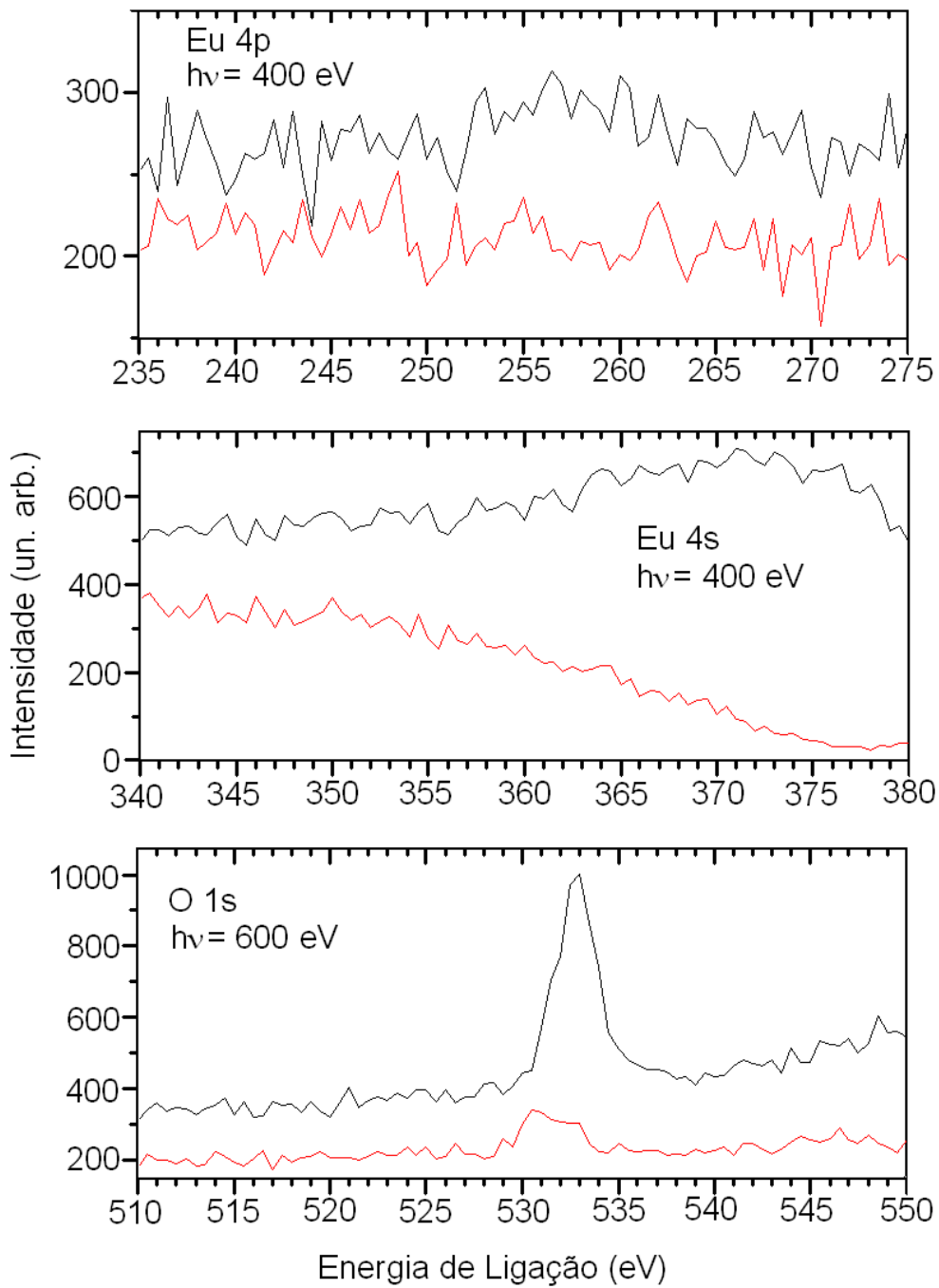


Fig. 7.16 - Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da borda do Eu 4p ( $h\nu = 400$  eV) até a borda 1s do oxigênio ( $h\nu = 600$  eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha).

Tabela 7.1 – Porcentagem de fotodegradação para o complexo de Európio  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$  para excitações de O 1s, C 1s e valência. As porcentagens para as excitações do S 2p, S 2s, P 2p e P 2s não estão relacionados na tabela por terem tido 100% de degradação. Todos os espectros foram aproximadamente normalizados à mesma linha de base.

Tempo total de Irradiação (min)	O 1s		C 1S		Valência		Corrente do Feixe durante análise	
	Área	Degra dação (%)	Área	Degra dação (%)	Área	Degra dação (%)	$I_{\text{luz}}$ (mA)	Diminuição da $I_{\text{luz}}$ (%)
0	4572	0,0	6446	0,0	5732,3	0,0	125	0,0
30	711	84,5	6437	0,1	3153,5	45	100	~20

#### 7.6.4. Conclusão

Durante os primeiros testes realizados em nosso grupo, foi monitorada a fotoluminescência de alguns dos compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs em função da exposição à radiação de luz UV diretamente do espectrofluorímetro. Observou-se que havia, por causa disso, uma diminuição exponencial da FL dos filmes depositados termicamente. O MTCD, por exemplo, teve um tempo de decaimento de aproximadamente 45,8 minutos, contra 19,6 min do  $\text{Alq}_3$  e 23,2 min do complexo de Európio,  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ .

Com o intuito de dar continuidade às investigações das causas desse efeito, filmes desses compostos foram expostos à radiação síncrotron e estudados através de técnicas espectroscópicas, mais especificamente fotoabsorção e fotoemissão.

Os resultados mostraram que a técnica espectroscópica empregada neste trabalho pode ser utilizada para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. No caso de filmes finos de  $\text{Alq}_3$ , os resultados sugerem que a decomposição deste material acontece principalmente pela dissociação de N (quebra preferencial da ligação C-N). Evidência da quebra da ligação C-O também foi constatado. A perda de N (e também de O) provavelmente interrompe a condução de carga na molécula, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo. Os resultados obtidos também confirmam os

dados de cálculos teóricos sobre a composição dos orbitais virtuais da molécula de Alq<sub>3</sub>.

Para o filme de MTCD, os resultados mostraram que quase todo o sinal dos espectros de fotoabsorção e fotoemissão da borda do nitrogênio (N 1s) desaparece depois que os filmes são irradiados com luz branca.

A perda do sinal do nitrogênio sugere que essa degradação é dada pela perda de nitrogênio da molécula devido à quebra de suas ligações. Da mesma forma que para o Alq<sub>3</sub>, a perda de N provavelmente interrompe a condução de carga na molécula, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo eletroluminescente.

Foi também mostrado que a estrutura da banda de valência muda drasticamente depois dessa irradiação, refletindo sua sensibilidade ao ambiente químico.

No caso do composto de Európio os resultados da espectroscopia de fotoabsorção mostrou indícios de uma forte degradação devido à incidência de radiação, onde o sinal da borda do oxigênio (O 1s) quase desaparece depois que os filmes são irradiados com a luz Síncrotron em ordem zero. Este resultado é corroborado pela análise dos espectros de fotoemissão, onde a intensidade do sinal do O 1s chega a uma diminuição de 84%. Outras bordas, como a do fósforo (P 2p) e do enxofre (S 2p) tiveram 100% de degradação. Porém devido ao baixo fluxo da linha de luz durante as medidas, não foi possível obter resultados para algumas bandas, principalmente a borda do Európio e a borda do Flúor. Também foi mostrado que as estruturas da banda de valência tiveram uma forte mudança na intensidade e na forma dos picos depois da exposição à luz Síncrotron. Este efeito pode estar associado, como no caso do MTCD, ao fato de que os orbitais de valência são mais sensíveis a mudanças no ambiente de ligação.

Esperamos que este estudo possa contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos que levam à degradação em alguns dos compostos usados na fabricação de OLEDs, especialmente em compostos de terras-raras do tipo  $\beta$ -dicetonas e esperamos também que estas iniciativas possam ajudar o desenvolvimento de novas e mais eficientes moléculas para o uso em OLEDs, pois acreditamos que haja uma correlação direta entre a degradação induzida, ou seja, radiação U.V. de uma lâmpada de Xe ou radiação síncrotron, com a degradação à radiação ambiente, dita natural (não induzida).

Por outro lado, nem sempre a degradação devido à incidência de radiação U.V. é indesejada. Como veremos a seguir, é de suma importância a detecção

da dosagem de radiação UV para controle de processos industriais e na área médica, em particular, na pele humana. Assim, o efeito de fotodegradação pode ser usado a favor do desenvolvimento de dispositivos OLEDs capazes de quantificar a quantidade de radiação U.V. ao qual foi exposto.

## **7.7. Aplicação – OLED usado como dosímetro portátil de radiação UV**

### **7.7.1. Introdução**

Segundo a Organização Mundial de Saúde, a incidência do câncer de pele vem crescendo descontroladamente, com o número de casos registrados chegando a dobrar a cada década. No Brasil, desde meados da década de 90 que o número de novos portadores ultrapassa a barreira de 100 mil por ano <sup>[21]</sup>. Uma redução de 1% na camada de ozônio da estratosfera terrestre leva a um aumento de 2% na incidência da radiação ultravioleta na superfície da terra, e um aumento de 4% nos casos de câncer de pele, além de estimular outras doenças como catarata e imunossupressão <sup>[22,23]</sup>.

Durante muito tempo todas as atenções estavam voltadas para a faixa de radiação UV-B (280-315 nm) já que se achavam que esta era a principal indutora do câncer de pele não melanômico, como o carcinoma, resultado de uma exposição cumulativa da pele a esta faixa de radiação. Hoje, sabe-se que a faixa de radiação UV-A (315-400 nm), correspondendo a 95% da intensidade dos raios UV solares que atingem a Terra, veja o mapa da Fig. 7.17, está mais diretamente relacionada ao aparecimento do melanoma, o mais grave tipo de câncer de pele, além de provocar o fotoenvelhecimento e bronzeamento pigmentar <sup>[24]</sup>.

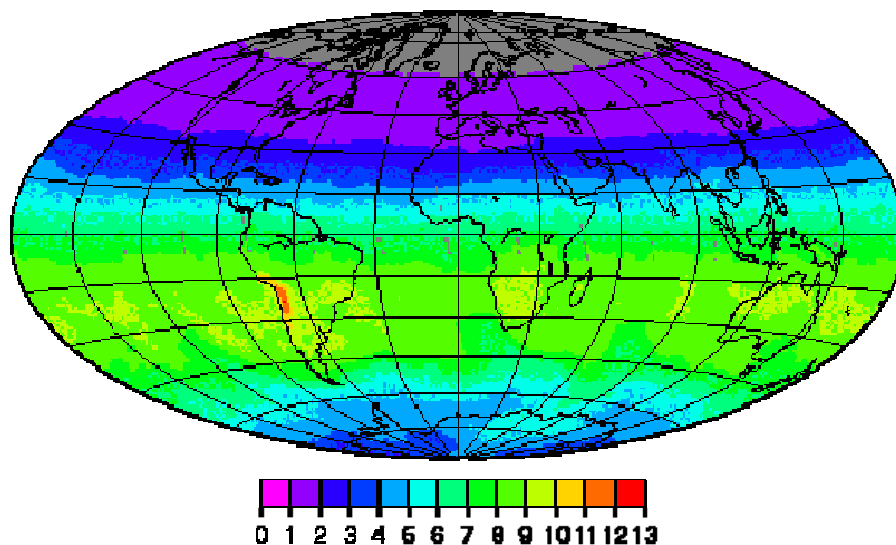


Fig. 7.17 – Mapa da Radiação U.V sobre a Terra ( $\text{kJ/m}^2$ )

A importância da detecção da dosagem de radiação UV, em particular na pele humana, e também para controle de processos industriais e na área médica, tem sido objeto de constante preocupação no meio científico [25,26]. Ao contrário do que acontece com os indivíduos que são expostos à radiação ionizante, em que a utilização de dosímetro de uso pessoal constitui uma prática bem estabelecida, não se tem um monitoramento equivalente para a exposição de radiação UV. Muitas limitações tecnológicas estão associadas a cada um dos processos existentes, como dificuldades de monitoração, baixas sensibilidades, não portabilidade, inércia de resposta, instabilidade do material, além dos altos custos envolvidos na quantificação das dosagens.

Neste trabalho, estamos interessados em estudar a viabilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal, usando um OLED cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV. Este dosímetro permite a leitura da dose de radiação ultravioleta recebida pelo indivíduo, podendo também indicar através de um acompanhamento visual a determinação de um ponto limite de dose de radiação UV.

O dispositivo deve funcionar através da monitoração da intensidade da eletroluminescência emitida pelo composto ativo do dispositivo estimulado por eletricidade. Em particular, usamos como camada ativa o complexo  $\beta$ -dicetonato de Európio  $\text{Eu}(\text{Btfa})_3\text{bipy}$ . Este complexo de európio é degradado irreversivelmente à medida que é exposto à radiação UV, diminuindo a intensidade de sua luminescência na região do vermelho, transição hipersensível



do Európio, ( $^5D_0 - ^7F_2$ ), registrando de forma cumulativa sua degradação devido à exposição. É importante salientar que a corrente elétrica só é acionada na hora de medir a dose. Mesmo desligado, o dispositivo acumula a dose de radiação UV recebida.

Este trabalho foi resultado da cooperação de dois grupos (Grupo de Arquitetura de Dispositivos Fotônicos da UFPE e o Grupo de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular - PUC-Rio) com orientações dos professores Petrus Santa Cruz e Marco Cremona, que gerou uma patente da idéia (PI0203053-5).

### 7.7.2. Experimental

Todos os filmes finos dos compostos orgânicos utilizados em OLEDs foram depositados em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de vidro/ITO, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4.

Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em cadinhos de tungstênio e/ou molibdênio na seqüência mostrada abaixo, a partir de uma pressão base de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante a evaporação a pressão ficou entre  $3 \times 10^{-6}$  a  $6 \times 10^{-6}$  Torr, com taxas de deposição entre 0,1 a 0,3 nm/s.

Para obter os espectros de absorção com o equipamento mencionado no Capítulo 4, foram depositados filmes do complexo de Európio sobre substratos de quartzo óptico (Heraeus), com espessura de 50 nm.

A Fig. 7.18 mostra a arquitetura do dispositivo tricamada usado como dosímetro de radiação U.V. Vários dispositivos foram construídos conforme indicado abaixo:

#### Dispositivos - Tricamada:

ITO/NPB (40) / [Eu(btfa)<sub>3</sub>bipy] (50) / Alq<sub>3</sub> (35) / Al (120).

A Fig. 7.19 mostra a estrutura molecular do complexo Eu(Btfa)<sub>3</sub>bipy (parte ativa do dispositivo), onde Btfa = 4, 4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona e bipy = 2,2-bipiridina.

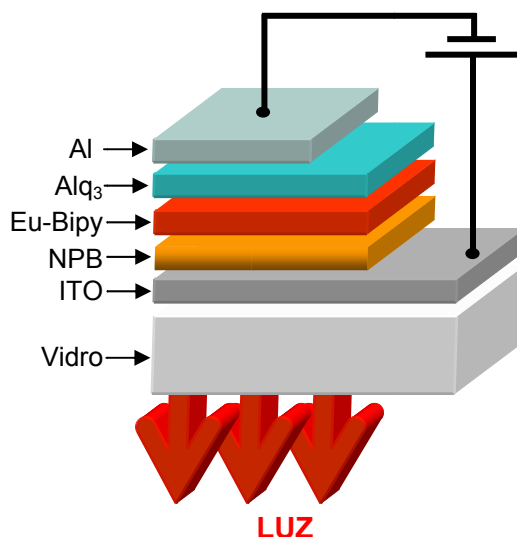


Fig. 7.18 - Estrutura esquemática do dispositivo tricamada usado como dosímetro de radiação U.V.

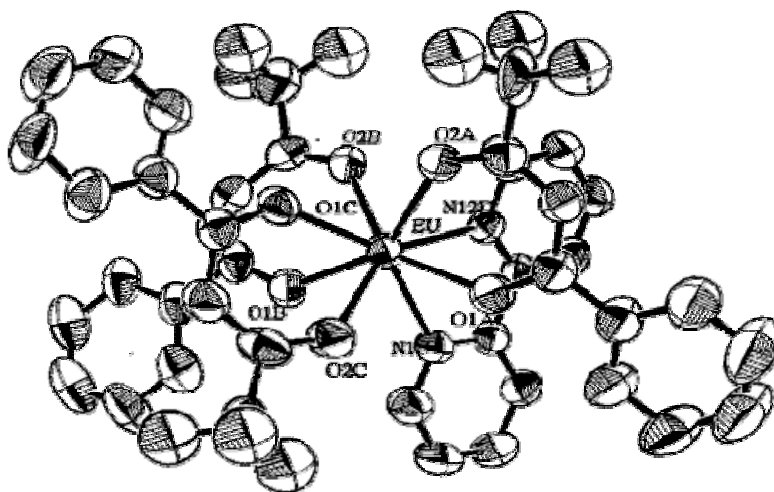


Fig. 7.19 – Estrutura molecular do complexo Eu(btfa)<sub>3</sub>Bipy

### 7.7.3. Resultados

Na Fig. 7.20, são mostrados os espectros de excitação ( $\lambda_{\text{emis}} = 614 \text{ nm}$ ), utilizando o filme depositado sobre quartzo junto com o espectro de absorção do filme depositado (Abs – linha preta). É evidente que a banda de absorção localizada em torno de  $\lambda = 332 \text{ nm}$  coincide com a banda observada no caso do espectro de excitação, confirmando a posição em energia da excitação para este complexo na forma de filme. De acordo com o descrito no capítulo 5, seção 5.2.2, através dos picos de absorção é possível estimar o gap óptico desses

materiais. A largura de gap ótico para o  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$  tem valor de  $3,44 \pm 0,3$  eV, e está em acordo com outros trabalhos já publicados na literatura [27,28].

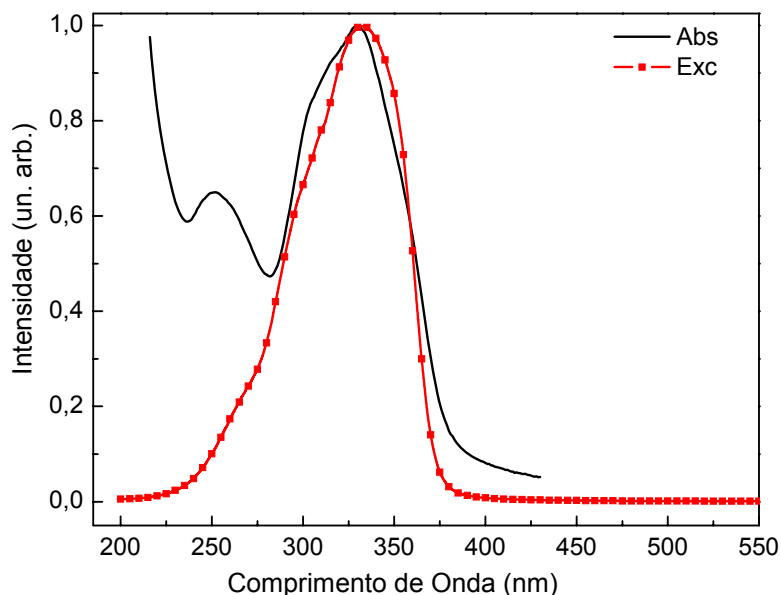


Fig. 7.20 – Espectro de excitação (Exc – linha vermelha) e espectro de absorção do composto  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  depositado na forma de filme fino sobre quartzo. É evidente que ambos os espectros estão centrados em torno de 332 nm, confirmando a posição em energia da excitação para este complexo na forma de filme.

A Fig. 7.21 apresenta o espectro de fotoluminescência, à temperatura ambiente e com uma excitação óptica a 330 nm. Analisando-se o espectro é possível identificar claramente as bandas características do Európio,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0,1,2,3,4$ ), sendo que a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~612 nm) mostra uma alta intensidade relativa. No espectro do  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$ , a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta um único pico, de onde pode ser inferido que o sistema estudado apresenta apenas um sítio de simetria [29].

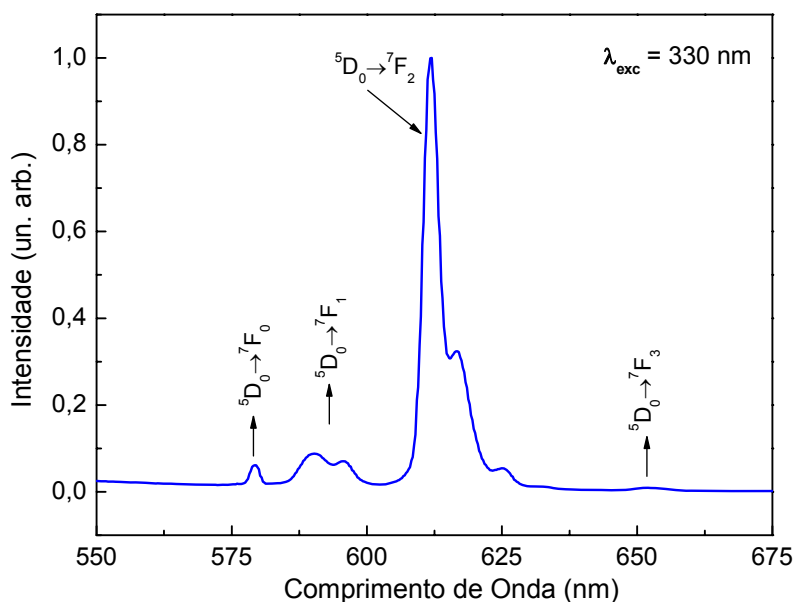


Fig. 7.21 – Espectro de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  sob a forma de filme fino depositado sobre quartzo. O espectro mostra as estreitas linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuídas às transições  ${}^5D_0 - {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ).

A Fig. 7.22 mostra a eletroluminescência (EL) do dispositivo construído em função da tensão aplicada nele. Nota-se que a intensidade da luz emitida aumenta quase que exponencialmente com o aumento da voltagem aplicada, começando a 8 V e atingindo o máximo de luminosidade em 22 V. As transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5D_0 - {}^7F_{0,1,2,3,4}$  são facilmente observadas nesta figura e, como no caso da FL, a transição hipersensível  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  (em torno de 612 nm) é a mais proeminente.

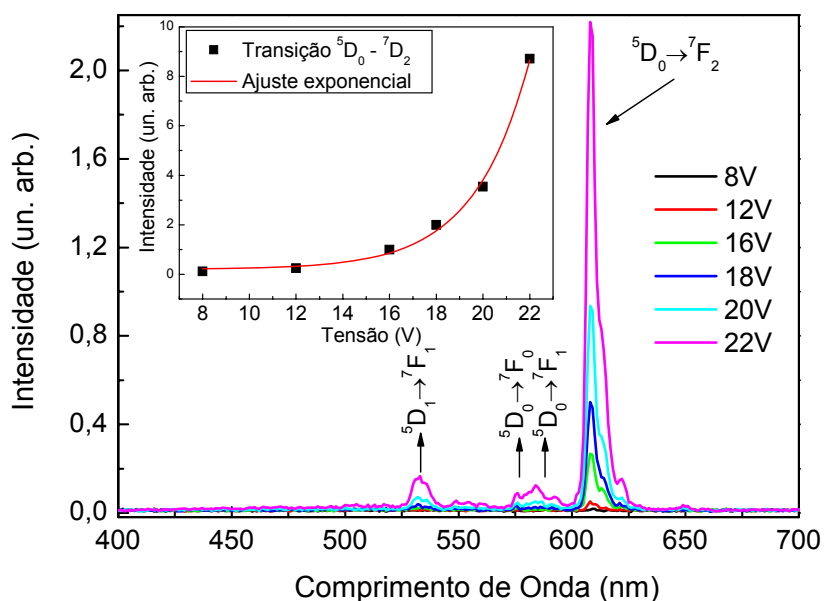


Fig. 7.22 – Eletroluminescência do dispositivo tricamada do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  em função da tensão aplicada. Como no caso da (FL) é possível identificar facilmente as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Uma vez mostrado que o dispositivo baseado neste complexo apresenta intensa foto- e eletroluminescência e pode ser usado como sinalizador luminoso, passamos ao estudo do seu comportamento em função da exposição à radiação ultravioleta. Porém, antes disso, o primeiro passo desse estudo foi avaliar a degradação intrínseca do dispositivo, ou seja, aquela associada ao contato do ar e da umidade, além da degradação “natural” de funcionamento. O experimento ocorreu da seguinte forma: um dispositivo foi deixado em atmosfera e temperatura ambiente dentro do espectrofluorímetro ligado a uma fonte de tensão externa. Com base no desempenho dos dispositivos anteriores, um primeiro espectro foi gravado (instante  $t = 0$  min) sob tensão fixa de 22 V, logo em seguida desligou-se a tensão. Assim, vários espectros foram registrados sempre sob tensão fixa de 22 V entre intervalos que variaram de 5 a 20 minutos com o dispositivo desligado. Vale ressaltar que a tensão só foi aplicada ao dispositivo no momento de gravar o seu espectro. A Fig. 7.23 mostra o resultado desse teste. O espectro de eletroluminescência mostra que as transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  têm um decaimento de metade de sua intensidade inicial em aproximadamente 80 minutos. Este tempo foi monitorado com base no pico da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  do íon Európio.

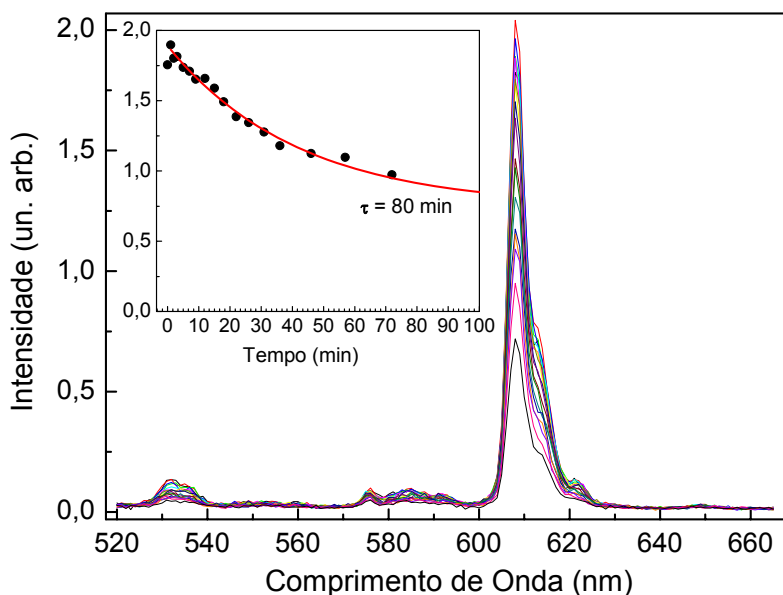


Fig. 7.23 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo sem a exposição da radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que a intensidade inicial ( ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ) cai à metade em aproximadamente 80 minutos.

Na seqüência, os experimentos de fotodegradação foram conduzidos como ilustrado pela Fig. 7.24. As amostras, que neste caso pode ser um filme fino

depositado termicamente ou um dispositivo baseado no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ , foram iluminadas com a própria lâmpada de xenônio do espectrofluorímetro, com uma intensidade de incidência sobre a amostra de aproximadamente  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Todas as medidas foram realizadas a uma temperatura ambiente de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma umidade relativa de 55 %. As medidas de eletroluminescência foram realizadas imediatamente após a deposição do dispositivo.

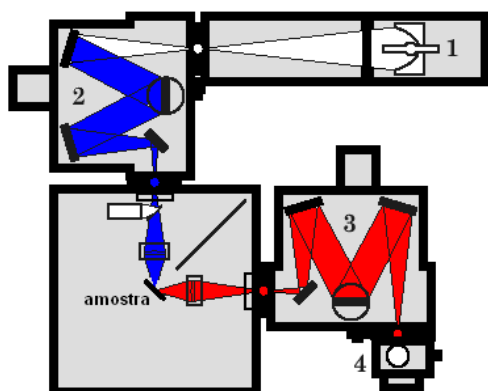


Fig. 7.24 – Montagem esquemática para os experimentos de fotodegradação dos filmes e Oleds baseados no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ , onde, (1) Lâmpada de Xe, (2) monocromador de excitação, (amostra) filme fino ou OLED, (3) monocromador de emissão e (4) detector (fotomultiplicadora).

Para que o estudo de fotodegradação pudesse ser comparado com a degradação natural do dispositivo, os testes de degradação induzida seguiram os mesmos parâmetros e a mesma dinâmica daquele, ou seja: um primeiro espectro foi gravado (instante  $t = 0 \text{ min}$ ) sob tensão fixa de  $22 \text{ V}$ , logo em seguida desligou-se a tensão. Assim, vários espectros foram registrados sempre sob tensão fixa de  $22 \text{ V}$  entre intervalos que variaram de 5 a 20 minutos, só que agora com o dispositivo submetido à radiação U.V. da lâmpada de Xenônio com comprimento de onda ajustado para o máximo de absorção, que neste caso está em torno de  $360 \text{ nm}$ . Novamente, vale lembrar que a tensão só foi aplicada ao dispositivo no momento de gravar o seu espectro. Além da degradação dos dispositivos, também foi investigada a fotodegradação de um filme de  $50 \text{ nm}$  de espessura (mesma espessura usada na construção do dispositivo) do complexo de Európio quando exposto à mesma quantidade de radiação que o dispositivo.

Os resultados da evolução da fotoluminescência do composto e da eletroluminescência do dispositivo, quando irradiados com luz UV estão mostrados na Fig. 7.25.

O gráfico central mostra o decaimento da intensidade dos espectros de eletroluminescência do dispositivo conforme é incrementado o tempo de irradiação. O decaimento da intensidade de emissão em função do tempo pode ser ajustado por uma exponencial decrescente, como é mostrado no gráfico inserido nesta mesma figura, e a partir do qual é encontrada a constante de tempo. O decaimento da intensidade da eletroluminescência (triângulos azuis) está representado junto com o decaimento da intensidade da fotoluminescência (quadrados pretos). Este tempo foi monitorado, como no caso da degradação natural, com base no pico da transição hipersensível  $^5D_0 - ^7F_2$  do íon Európio.

Analisando-se estas curvas, encontramos que as transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  têm um decaimento de metade de sua intensidade inicial em aproximadamente 60 minutos para a fotoluminescência do filme contra apenas 5 minutos para a eletroluminescência do dispositivo. Essa grande diferença pode ser considerada como consequência de um conjunto de fatores: (i) a fotoxidação do complexo de Európio, (ii) a degradação natural do dispositivo e (iii) a fotoxidação dos outros complexos orgânicos NPB e Alq3, conforme foi demonstrado pelo primeiro trabalho realizado em nosso grupo<sup>[28]</sup>.

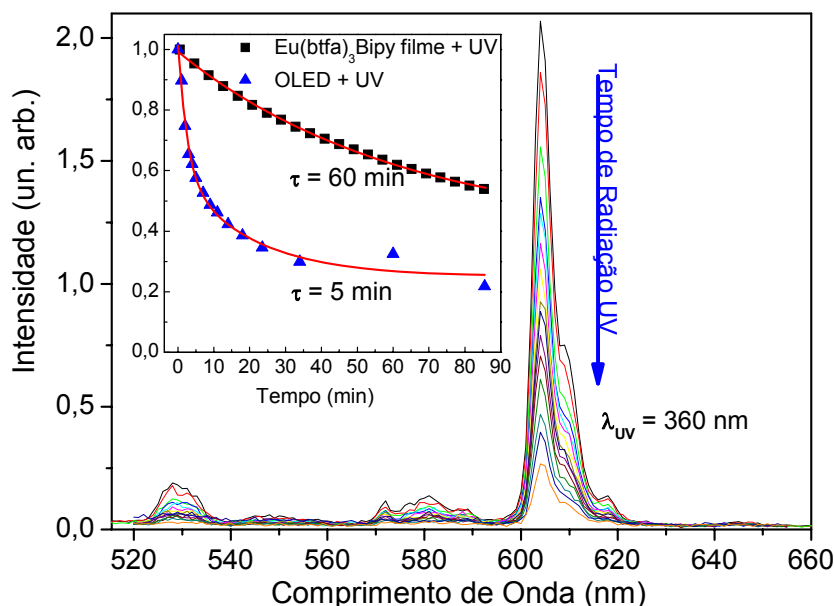


Fig. 7.25 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo entre doses de radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que a intensidade inicial ( $^5D_0 - ^7F_2$ ) cai à metade em aproximadamente 60 minutos para o filme (quadrados pretos) contra apenas 5 minutos para o dispositivo (triângulos azuis).

## 7.8. Conclusão

Os espectros de eletroluminescência (EL) mostram as estreitas bandas de emissão provenientes das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$  características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo que a transição mais intensa é a  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , resultando numa emissão predominantemente vermelha. Devido aos resultados ilustrados nesta seção, podemos afirmar que tanto a irradiação com luz UV, quanto a exposição aos agentes atmosféricos (oxigênio, água, umidade, etc) contribuem para uma rápida degradação dos complexos orgânicos e do dispositivo baseado no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$  com conseqüente decaimento da fotoluminescência e da eletroluminescência, respectivamente. Os resultados mostram uma diminuição significativa no tempo de vida dos OLEDs devido à contribuição da fotoxidação do complexo de Európio somada à degradação intrínseca do dispositivo e a fotodegradação do outros complexos orgânicos NPB e  $\text{Alq}_3$  usados em sua fabricação. Estes resultados preliminares indicam que os OLEDs construídos com o complexo de európio  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  podem ser aplicados como indicadores da dose de radiação UV recebida, pelo decaimento de sua eletroluminescência e de seu tempo de vida.



## Referências Bibliográficas do Capítulo 7

- 
- [1] Uniax, página da internet, em [www.uniax.com](http://www.uniax.com).
- [2] CDT, página da internet, em [www.cdttld.co.uk;seiko.htm](http://www.cdttld.co.uk;seiko.htm).
- [3] Philips, página da internet, em [www.philips.com](http://www.philips.com).
- [4] R. Treusch et al, J. Appl. Phys. 86, 88 (1999).
- [5] A. Curioni et al, Appl. Phys. Lett. 72, 1575 (1998).
- [6] G. Kalyuzhny, M. Buda, J. McNeill, P. Barbara, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. In press (2003).
- [7] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, Science 273 (1996) 884.
- [8] P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Solid State & Mat. Sci. 2 (1997) 236.
- [9] L.M. Do, M. Oyamada, A. Koike, E.M. Han, N. Yamamoto, M. Fujihira, Thin Solid Films 273 (1996) 209.
- [10] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A. Hor, N. Hu, C. Tripp, G. Xu, App. Phys. Lett. 72 (1998) 756.
- [11] D. Kolosov, D.S. English, V. Bulovic, P.F. Barbara, S.R. Forrest, M.E. Thompson, J. App. Phys. 90 (2001) 3242.
- [12] R. Ono, M. Kiy, I. Biaggio, P. Günter, Mat. Sci. Eng. B 85 (2001) 144.
- [13] R. Bianchi, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2002).
- [14] G.M. Credo, G.M. Lowman, J.A. Aro, P.J. Carson, D.L. Winn, S.K. Buratto, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7864.
- [15] BAKER, A. D.; BRUNDLE, C. R. Electron Spectroscopy: Theory, techniques and applications. V. 1, V.2 e V.3., 1977.
- [16] E. A. Sousa, Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, 2005.
- [17] ERTL, G.; KÜPPERS, J. Low Energy Electrons and Surface Chemistry. VCH, Weinheim, 1985. 374 p.
- [18] J.D. Andrade. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). J. D. Andrade, editor. New York: Plenum Press. (1985).
- [19] C. D.Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. f. Moulder, G. E. Muilenber, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1979, Perkin-Ermer Corporation, USA.
- [20] J. Stöhr, Nexafs Spectroscopy, Springer Verlag, Nova Iorque, 1992.
- [21] Gailani, M.R. e Bale, A. E. ; J. Natl. Cancer Instit. 1996, 88, 349

- 
- [22] Frederick, J.E.; Snell, H. E. e Haywood, E. K. ; Photochem. Photobiol. 1989, 50, 443.
- [23] Taylor, H.R. e Bale, A. E. ; Photochem. Photobiol. 1989, 50, 484.
- [24] Duprat, J.P.N. ; Bol. Inf. GBM. 1999, 06, 01.
- [25] Che et al., Analítica Acta. 1995 (103), 318(1). 1995 (103).
- [26] Justus e Houston. : Applied Physics Letter. 1995 (1179), 67(9).
- [27] H. Cao, X. Gao, C. Huang, Appl. Surf. Sci. 161 (2000) 443.
- [28] Reynaldo Gregorino Reyes Guerrero, Dispositivos eletroluminescentes orgânicos baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUR-Rio, 2004.
- [29] G.F. Sá, S. Alves, B.J.P. Silva, E.F. Silva, Optical Mat. 11 (1998) 23.