

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Sondas moleculares fluorescentes

- **Ligantes utilizados em complexos com atividade antitumoral**

Um exemplo de composto da família das hidrazonas (Capítulo 2.1.1) é a molécula N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilsoftaldeído diidrazona (DMD) apresentada na *Figura 3.1*. Dentre algumas características que particularizam esta molécula DMD, são ressaltadas: a polaridade conferida pelas hidrazonas, o que viabiliza a coordenação de metais; a ligação π -- π uma das premissas da eletrônica orgânica^[1] viabilizando o transporte de cargas. Também se verifica que a sua estrutura molecular permite um elevado grau de liberdade rotovibracional.

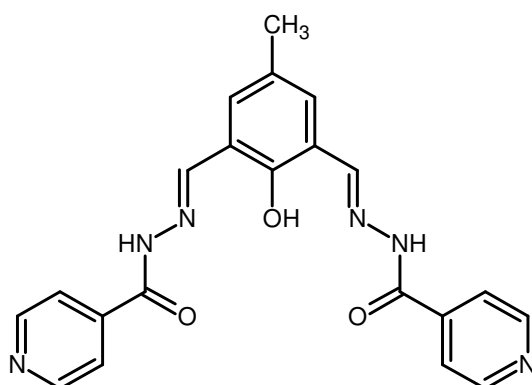


Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilsoftaldeído diidrazona (DMD).

A molécula DMD é um ligante usado para a síntese dos complexos com os íons de Cobre e de Vanádio, os quais foram sintetizados primeiramente por um grupo do Departamento de Química da Universidade de Nankai, China para o estudo de suas propriedades magnéticas ^[2,3] em 1993. Mais recentemente, o grupo de pesquisa do Departamento de Química da PUC-Rio, liderado pelo Prof. Dr. Nicolás Rey (LABSO-BIO), deu uma nova aplicação para esta molécula visando o tratamento de tumores^[4].

O tumor é o nome dado a enfermidades que são ocasionadas pela mutação genéticas das células e que proliferam de forma descontrolada, podendo invadir tecidos e órgãos. Para o tratamento do tumor são utilizados

agentes^[3] que atuam na célula cancerígena, interagindo quimicamente com o DNA e conseqüentemente, interferindo no metabolismo celular e impedindo a replicação da célula cancerígena.

Os estudos realizados pelo Prof. Nicolás Rey investigaram o potenciais antitumorais dos complexos binucleares formados com íons de Cobre(II) e Zinco(II), devido a capacidade destes promoverem ruptura na ligação fosfodiéster presente no DNA por mecanismo hidrolíticos.

Vale ressaltar que o uso da molécula DMD no estudo anti-tumoral baseou-se apenas nas propriedades bioquímicas e não na emissão fluorescente conforme pode ser verificada através da medida de fotoluminescência.

- **Marcadores ópticos farmacêuticos**

Um exemplo de uma benzazola (Capítulo 2.1.2) é a molécula 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS), apresentada pela *Figura 3.2.*, uma sonda fluorescente que apresenta o mecanismo de fluorescência por ES IPT^[5]. Esta foi sintetizada pelo Prof. Dr. Fabiano Rodembush membro do grupo de Novos Materiais Orgânicos e Fotoquímica do IQ-UFRGS, cujo principal objetivo consistiu na marcação farmacêutica.

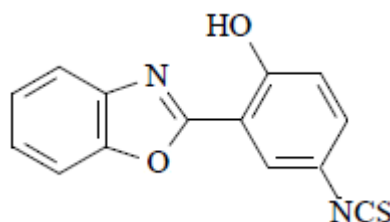


Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS).

Sondas moleculares fluorescentes utilizadas em biomoléculas são extremamente sensíveis ao ambiente ao qual estão sujeitas. A ligação com estruturas biológicas complexas permite que muitas informações sobre estes sistemas possam ser avaliadas, através da ligação do corante em sítios específicos da macromolécula.

O estudo realizado demonstrou que os isotiocianatos de benzazola podem ser aplicados na marcação de três tipos de proteínas^[5,6]: albumina de soro bovino (BSA), concanavalina A (Con-A) e a imunoglobulina G de coelho (IgG de coelho). Os conjugados resultantes apresentaram estabilidade^[7] na fluorescência.

- **Sondas Moleculares**

Dois exemplos de derivados de pireno são apresentados na Figura 3.3, as moléculas: 1,1'-dipireno (DIPI) e 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Estas moléculas foram sintetizadas e caracterizadas pelo grupo do Prof. Dr. Simon Garden coordenador do Laboratório de Síntese Orgânica do IQ-UFRJ.

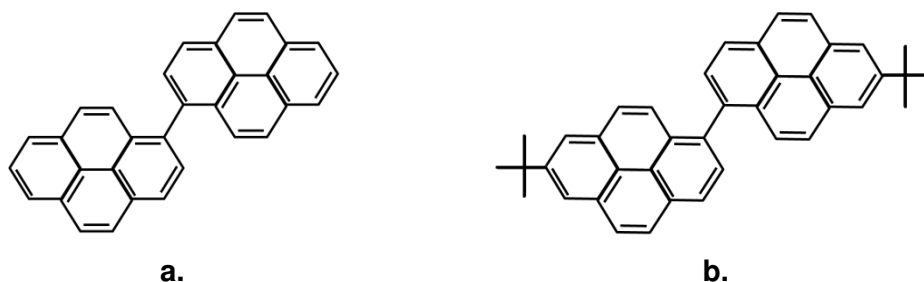


Figura 3.3 Estrutura molecular de: **a.** 1,1'-dipireno (DIPI) e **b.** 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI).

Os derivados de pireno podem apresentar uma sensibilidade em seus espectros de excitação a mudanças do microambiente^[8] e por apresentar alta propensão para a formação de excímeros^[9]. Um excímero é geralmente formado a partir de derivados de pireno, em solução concentrada ou em filme^[10], o que seria prejudicial para OLEDs^[11]

A fim de suprimir a formação de excímero de materiais à base de pireno, diferentes estratégias de desenho molecular têm sido propostas, incluindo o desenho de moléculas angulares. As moléculas DIPI e TDIPI, apresentam conformações não planares na *Figura 3.4.a.* com ângulos entre os planos dos anéis de 72,11° (torção) e também na *Figura 3.4.b.* um ângulo entre os planos dos anéis 115,64°

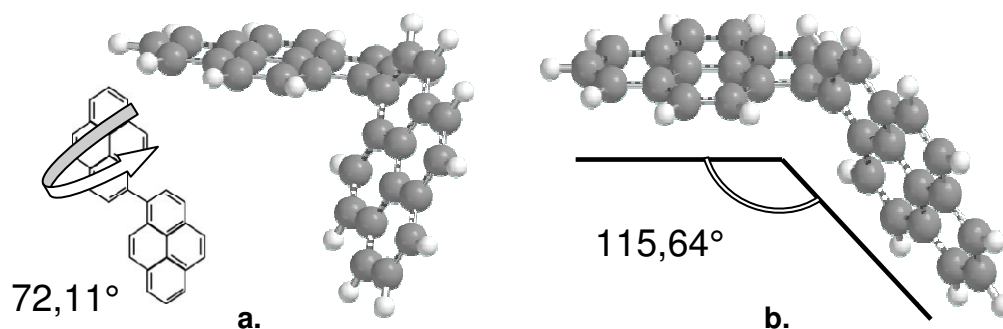


Figura 3.4. Representação da estrutura do 1,1'-dipireno **a.** ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e **b.** ângulo entre os planos dos anéis de 115,64°¹.

¹ Valores dos ângulos calculados por simulação computacional

Devido à conformação não planar, espera-se reduzir a formação de excímeros o que torna os dipirenos candidatos potenciais para aplicações em OLED. Com base neste conceito, diversas moléculas derivadas do pireno são estudadas na fabricação de OLEDs. A proposta do estudo destas duas moléculas consistiu na investigação da contribuição do radical terc-butil na performance do OLED através de um estudo de comparação.

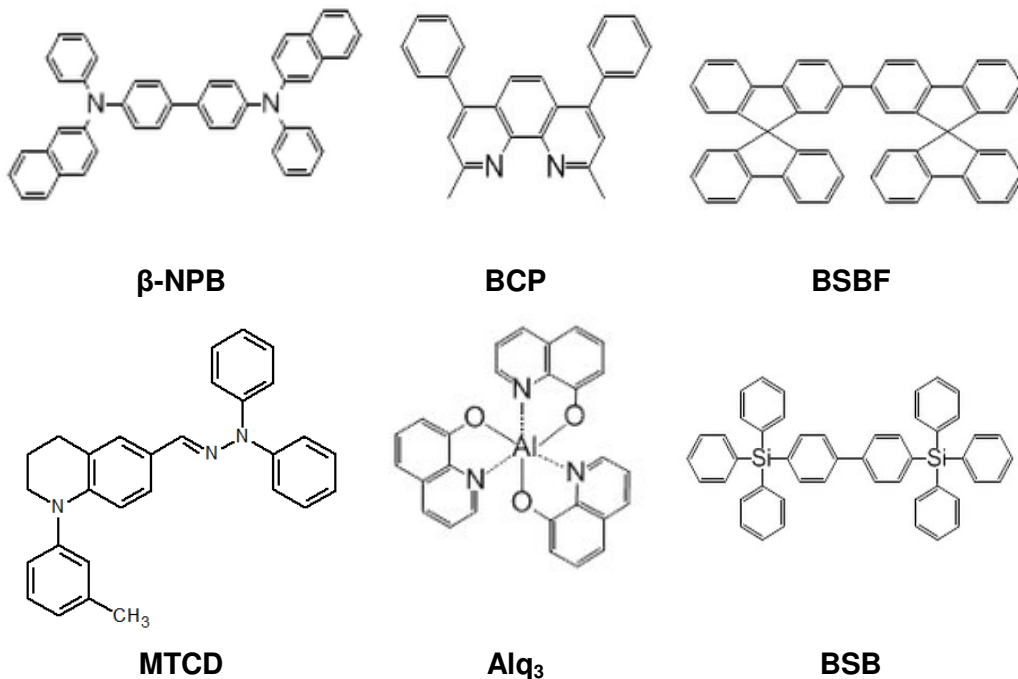
3.1.2. Demais materiais utilizados

Neste trabalho foram utilizados também outros compostos necessários para a fabricação de OLEDs, os quais são apresentados na *Tabela 3.1.*, enquanto que a *Figura 3.5* apresenta as respectivas estruturas químicas. Na tabela, são destacados os compostos responsáveis para o transporte de buracos, bloqueio de buracos, transporte de elétrons e as matrizes. Tais compostos foram adquiridos pela empresa LumTec corp ^[12], com exceção ao MTCD que foi fornecido pelo Prof. Dr. Sung Hoon Kim do *Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook national University, Taegu, Korea*, no âmbito de colaboração entre os dois grupos de pesquisa.

Os compostos apresentados na tabela são amplamente usados em OLEDs por terem boas propriedades de condução de cargas elétricas (elétrons e buracos), além de possuírem luminescência no espectro visível. O uso destes materiais visa à melhoria das propriedades elétricas de condução e transferência de energia. Além destes materiais, foram utilizados metais como cátodo, entre eles: Al, Au, Mg e Ag, adquiridos na empresa Kurt Lesker ^[13].

Tabela 3.1 – Compostos para a fabricação dos OLEDs

Nomes	Sigla	Função
n,n'-bis(naftaleno-2-il)-n,n'-bis(fenil)-bendizina ^[14]	β -NPB	Transporte de buracos
1-(3-metilfieno)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carbozolaldeido-1,1-feniltrazone	MTCD	Transporte de buracos
2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina ^[15,16,17]	BCP	Bloqueio de buracos
tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio III ^[18]	Alq ₃	Transporte de elétrons
Fluoreto de Lítio	LiF	Injeção de Elétrons
Oxido de Índio dopado com Estanho	ITO	Eletrodo Transparente
Ouro, Alumínio, Magnésio e Prata	Au,Al, Mg, Ag	Eletrodos Metálicos
2 - (9,9-spirobifluoreno-2-il)-9,9-spirobifluoreno ^[19]	BSBF	Matriz
4,4 '-di (trifenilsililo)-bifenil ^[20]	BSB	Matriz

**Figura 3.5** Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β -NPB, MTCD, Alq₃), das matrizes (BSBF e BSB) e do bloqueador de elétrons (BCP).

A introdução de uma fina camada de LiF entre o semiconductor orgânico e o cátodo, tem a função de modificar a função trabalho do metal, criando níveis intermediários de energia que reduzem a barreira de potencial existente entre o semiconductor orgânico e o metal, aumentando desta forma, a injeção de elétrons no dispositivo e diminuindo a tensão de funcionamento^[21].

O eletrodo transparente utilizado neste trabalho é o Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$. Este óxido é considerado um semiconductor tipo-n, altamente degenerado, o qual tem uma baixa resistividade elétrica entre 2 e $4 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ ^[22]. Devido às boas propriedades de condução elétrica e de transparência, o filme de ITO possui uma grande variedade de aplicações, conforme citado no Capítulo 1.

Neste trabalho, todos os OLEDs foram fabricados sobre substratos de vidro já cobertos por um padrão de ITO litografado, conforme apresentado na *Figura 3.6*. As três faixas paralelas de ITO correspondem aos eletrodos anódicos, enquanto a outra faixa perpendicular corresponde ao eletrodo catódico comum. Desta forma, para cada substrato pode-se fabricar três dispositivos OLEDs. Os substratos são adquiridos da empresa LumTec^[23] nas dimensões 1,5cm por 2,5cm. A camada de ITO no vidro apresenta uma superfície uniforme e uma resistividade de folha de $15 \Omega/\text{sq}$. Finalmente a área ativa de cada um dos OLED fabricados foi de cerca de $2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ (2 mm^2).



Figura 3.6 a. Substratos de vidro recoberto com camada de ITO e **b.** Representação das áreas ativas dos OLEDs fabricados.

3.2. Procedimentos experimentais

Todos os procedimentos experimentais foram executados nas dependências do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) do Departamento de Física da Puc-Rio.

3.2.1. Limpeza de substratos

Para o estudo morfológico, óptico e eletro-óptico de filmes e dispositivos, além de um bom desempenho de OLED^[24] é fundamental a utilização de substratos limpos. A presença de impurezas pode alterar composição do filme resultando na mudança do perfil do espectro de absorção UV-Vis e o de foto luminescência. Já a alteração estrutural em função da presença de impurezas pode resultar em medidas incorretas de espessura^[25]. Estas razões justificam um processo de limpeza muito criterioso e realizado em um ambiente onde a atmosfera seja o máximo possível controlado.

Encontra-se na literatura a descrição de diversos métodos recomendados para a limpeza de substratos a serem empregados nas deposições de composto orgânico. Nesta dissertação o método selecionado foi hidrofilição RCA em meio básico^[24]. A seguir, são listados os procedimentos de limpeza:

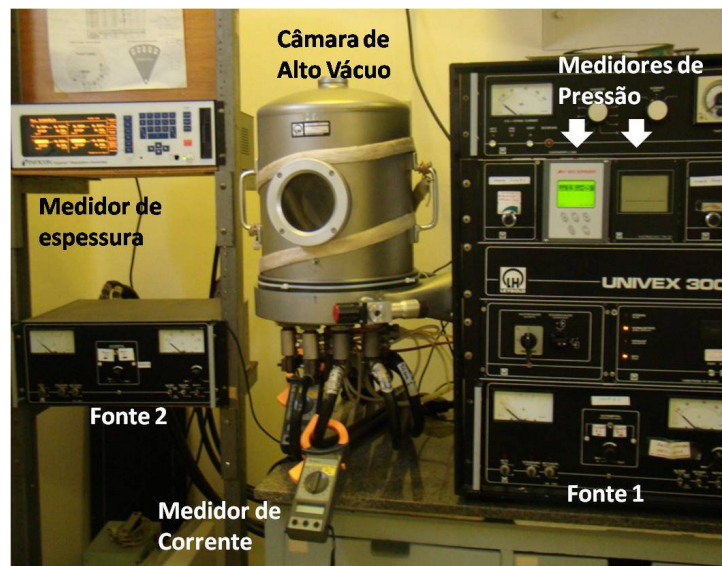
- I. Colocam-se os substratos em solução com detergente industrial detertec (Vetec), submetendo-os a um aquecimento até por 15min.
- II. Os substratos são enxaguados em água deionizada;
- III. Os substratos são imersos na solução de hidrofilição básica, que é preparada na proporção $4\text{H}_2\text{O} : 3 \text{NH}_4\text{OH} : 1 \text{H}_2\text{O}_2$. O volume a ser preparado depende da quantidade de material a ser limpo;
- IV. Os substratos são, novamente, enxaguados em água deionizada;
- V. São imersos em acetona, no ultrassom, por 15 minutos;
- VI. São imersos em álcool isopropílico, no ultrassom, por 15 minutos;
- VII. Finalmente, os substratos são mergulhados e armazenados num recipiente em álcool isopropílico.
- VIII. Para a utilização, aplica-se um jato de nitrogênio 99,995% obliquamente de forma a secá-los.

Os substratos de vidro com camada de ITO para fabricação de OLEDs seguiram todas as etapas de limpeza descritas acima. Logo em seguida é feito um tratamento de “ativação UV”, utilizando o equipamento *Novascan PSD proseries digital uv ozone system*, no qual o substrato é tratado a 100° C durante 10min de forma simultânea a incidência de radiação ultravioleta. Este tratamento visa a melhoria das condições de condutividade e injeção de carga no ITO^[26].

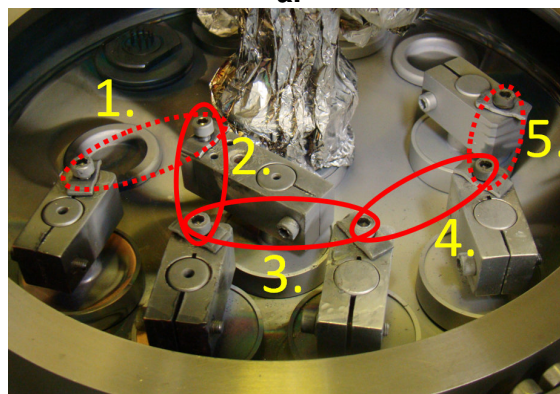
Os substratos de quartzo e silício, destinados as medidas de espectroscopias de UV-Vis e fotoluminescência, e de espessura por perfilômetria, seguiram as etapas I, II e V – VIII.

3.2.2. Evaporação térmica resistiva

A deposição dos filmes finos foi realizada em um sistema de alto vácuo da Leybold, modelo UNIVEX 300. Ele é constituído por uma câmara de deposição, duas bombas de vácuo, duas fontes de corrente e dois sensores para medida das espessuras. Na *Figura 3.7* é apresentado o sistema de evaporação térmica resistiva, pertencente ao LOEM, junto com seus principais componentes de funcionamento. Entre eles destacam o medidor de espessura, os medidores de pressão, as fontes de corrente (Fonte 1 e 2) e os medidores de corrente.



a.



b.

Figura 3.7. a. Sistema de deposição UNIVEX 300 e b. as 5 posições de deposição disponíveis no sistema.

Cada uma das bombas de vácuo atua em regimes diferentes. A primeira bomba mecânica, atinge uma pressão de $1,33 \times 10^{-1}$ Pa (10^{-3} torr) na câmara e a segunda bomba turbo molecular, atinge um vácuo final de até $1,33 \times 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr); esta última só é acionada depois que a primeira tiver atingido seu limite. Para o monitoramento das pressões, o sistema conta com dois medidores: um para alto vácuo (*Penning*) e outro para baixo vácuo (*Pirani*). A existência de alto vácuo na câmara, além de reduzir os riscos de contaminação do filme produzido, reduz a temperatura de evaporação do composto, visto que, a sua pressão de vapor diminui com a pressão.

A medida de espessura é realizada através de dois sensores de microbalança, que por sua vez são conectados a um sistema de monitoramento da Leybold, modelo Sigma INFICON. A existência dos dois sensores permite utilizar a técnica de co-deposição, que consiste na deposição simultânea de dois materiais de forma independente. Esta técnica é muito utilizada no desenvolvimento de dispositivos orgânicos, como será visto mais adiante.

A medida de espessura é baseada na variação de frequência de oscilação de um cristal de quartzo, inversamente proporcional à massa depositada sobre o mesmo. Este sensor fornece também a taxa de deposição do composto, que pode ser controlada pelo operador. Para que o valor observado e a taxa de deposição correspondam a valores reais, o controlador INFICON necessita da introdução de três parâmetros. São eles: a densidade do composto g/cm^3 , o “Z-ratio”(fator puramente geométrico) e o “Tooling Factor”(TF), sendo o último mais relevante no processo de calibração de novos materiais. É definido através da equação (Eq 3.1):

$$TF = TF_i \frac{d_r}{d_e} \quad (\text{Eq 3.1})$$

Em que TF_i , corresponde a um parâmetro inicial dado ao controlador(em geral 100%), d_r representa a medida real da espessura obtida pela técnica de perfilômetria, d_e é o valor acusado pelo controlador (referente ao TF_i) e o TF é o valor calibrado que passa a ser usado como referencia para a deposição do composto.

O sistema de deposição é constituído por duas fontes de corrente, com as quais se pode obter um controle preciso da corrente que passa nos eletrodos onde estão colocados os cadinhos com o composto que deve ser depositado. Dois multímetros são conectados ao sistema a fim de se monitorar com precisão

os valores de corrente, utilizada para o aquecimento dos materiais. O aquecimento ocorre devido ao efeito Joule, provocado pela passagem de corrente nos cadinhos. Em geral, estes cadinhos podem ser fabricados a partir de diferentes tipos de materiais como, por exemplo, Molibdênio, Tântalo e Tungstênio.

A *Figura 3.8.a* apresenta o modelo de cadinho utilizado para a evaporação dos materiais orgânicos e a *Figura 3.8.b* apresenta o cadinho utilizado para deposição de alumínio.



Figura 3.8 a. Ilustração dos cadinhos usados para a evaporação dos materiais orgânicos. Em b. Figura do cadinho (basket) de Tungstênio usado para deposição de Al.

3.3. Técnicas de caracterização

A caracterização dos materiais em pó e em filme visa investigar as suas propriedades: a) morfológicas, através da medida de espessura e rugosidade; b) térmicas, através do estudo de decomposição e da verificação das transições de fase; c) eletroquímicas, por meio da obtenção dos parâmetros eletroquímicos; e d) ópticas, por meio da obtenção do espectro de absorção e emissão. Cada uma delas é descrita a seguir:

3.3.1. Perfilometria

No desenvolvimento de OLEDs, o conhecimento do valor real da espessura das diferentes camadas envolvidas torna-se fundamental, para garantir o melhor desempenho no funcionamento do dispositivo.

Todas as medidas de espessura foram realizadas utilizando o perfilômetro da marca Veeco DekTak, modelo 150 (*Figura 3.9.a*) do LOEM, no Departamento de Física da PUC-Rio. O equipamento possui uma ponta de agulha de diamante com o diâmetro da ordem de $10\mu\text{m}$ e uma força aplicada que varia de 0,15 a 3mg. Cabe frisar que o perfilômetro disponível no LOEM foi

adquirido com um sistema especial (low force option) que permite a aplicação de forças extremamente pequenas para evitar que a ponta danifique o composto orgânico, tipicamente muito macio.

Medidas de espessura de filmes orgânicos são realizadas sobre substratos de silício devido a sua homogeneidade superficial quando comparado, por exemplo: com o vidro, o que é fundamental para referenciar as medidas de espessura de filmes finos.

O método de perfilometria consiste em medir com precisão, a topografia de um filme fino sobre um substrato, conforme apresentado na *Figura 3.9.b*. A medida de espessura é determinada através de um “degrau” existente entre o composto depositado e o substrato, quando o deslocamento da ponta sobre a superfície faz com que um perfil topográfico seja registrado, como apresentado na *Figura 3.9.c*. Além disso, informações sobre a rugosidade também são obtidas, as quais acusam o grau de uniformidade do composto.

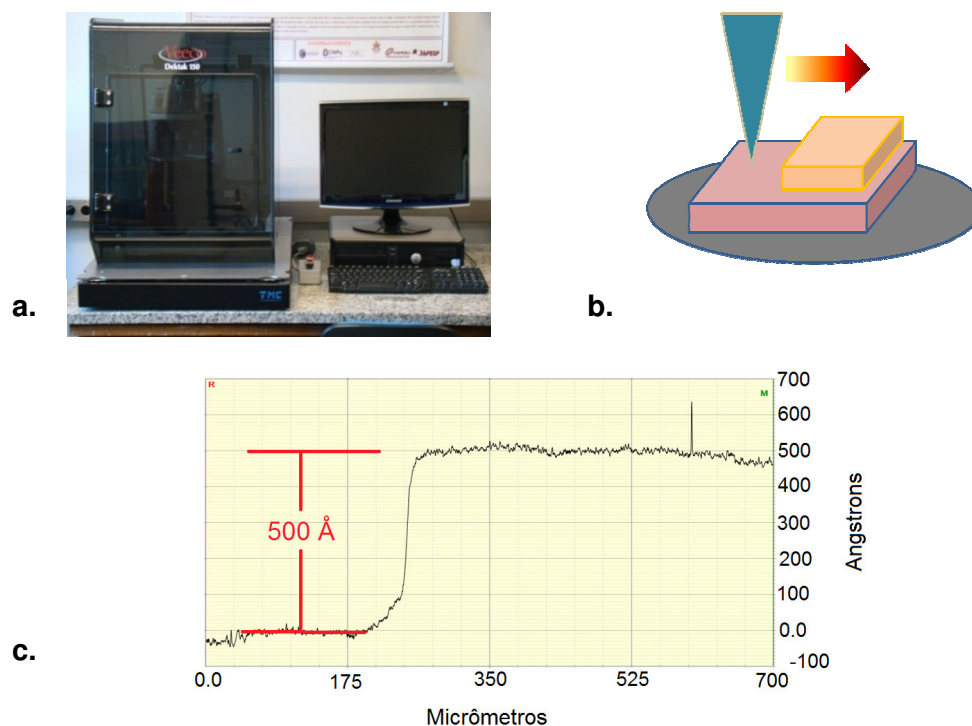


Figura 3.9 a. Perfilometro Veeco Dektak 150 com acessório “low force option” b. esquema de medida de uma amostra; c. gráfico obtido com o perfilômetro onde nota-se o degrau de 50nm medido pelo instrumento.

A partir da análise do perfil topográfico, se obtém o valor real da espessura do filme depositado. O fator de correção (*Tooling Factor, TF*) é obtido

através dos valores medido e estimado durante a deposição. Este fator de correção passa a ser considerado no sistema de deposição, o qual é expresso pela equação (Eq 3.1).

3.3.2. Análise Térmica

Informações sobre o comportamento térmico de um semicondutor orgânico são essenciais para sua aplicação, tais como processos de reações químicas e transição de fase. Para o estudo destas propriedades foram empregadas duas técnicas: análise termogravimétrica (TGA/ DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O mecanismo de degradação dos OLEDs ainda não é totalmente compreendido, mas diversos estudos indicam que uma das causas dessa degradação corresponde a alterações morfológicas das camadas orgânicas, especialmente a camada transportadora de buracos CTB [27,28]. Essas alterações morfológicas provavelmente são causadas pelo aquecimento por efeito joule durante a operação do OLED [29,30], além de possíveis degradações devidas a exposição à atmosfera e umidade.

O desempenho de funcionamento de dispositivos OLEDs é dado em função de uma temperatura limite que por sua vez pode ser relacionado com a temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais orgânicos utilizados. A definição clássica da T_g é dada para materiais amorfos, sendo definida como a transição do composto de um estado rígido (vítreo) para um estado de maior maleabilidade.

Pequenas moléculas orgânicas em geral não apresentam T_g , pois quando estão no estado sólido, se organizam de forma a apresentar uma estrutura cristalina em condições normais. Porém sob determinadas condições, no qual a estrutura molecular seja amorfa, como ocorre em casos de resfriamento rápido do sólido fundido ou na forma de filmes, a temperatura vítrea T_g pode ser determinada.

Para os OLEDs é importante conhecer a T_g em função da temperatura de deposição e de operação dos dispositivos, na medida em que estas temperaturas não superem o valor de T_g do composto, pois a deformação do filme refletirá no seu desempenho.

3.3.2.1. Análise termogravimétrica (TGA / DTG)

A análise dos termogramas permite o estudo dos processos de decomposição térmica das amostras, através da representação da perda de massa em função do tempo ou da temperatura. Esta técnica permite analisar a estabilidade térmica dos compostos preparados, o que é de fundamental importância para a etapa de produção dos dispositivos eletroluminescentes, uma vez que muitas das técnicas vaporizam os complexos (*PVD* e *CVD*, por exemplo).

Os termogramas foram obtidos no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), COPPE UFRJ, empregando-se a termobalança Perkin Elmer modelo SGA 6000. As curvas foram obtidas a partir dos dados fornecidos pelo equipamento e foram registradas utilizando-se razão de aquecimento de 10°C/min, empregando-se atmosfera de N₂ (50mL/min), cadinho de platina para a amostra e massa de amostra entre 2,5 e 5,0 mg.

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em monitorar a variação de massa da amostra em função da variação de temperatura num ambiente controlado [31]. A *Figura 3.10* ilustra as curvas TGA e DTG para o Alq₃.

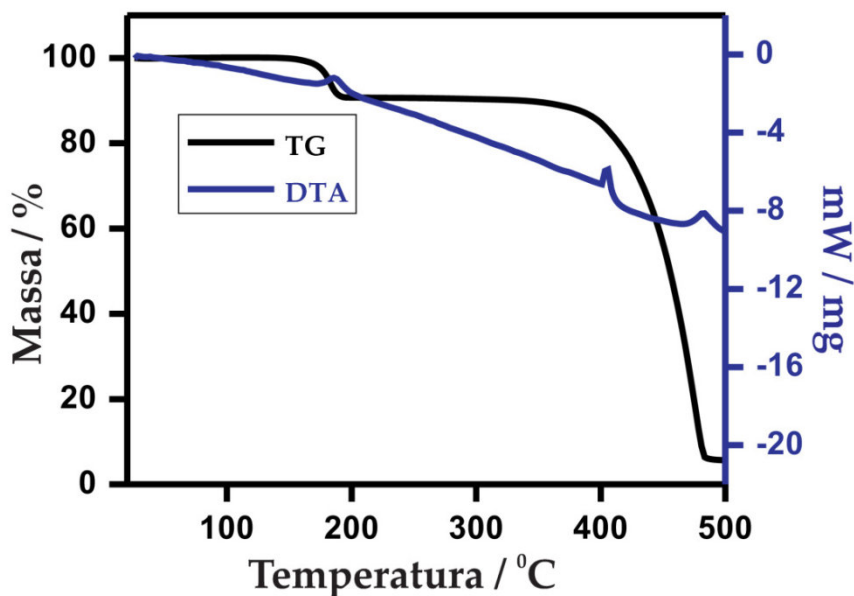


Figura 3.10 Exemplo de curvas de TGA / DTG para o Alq₃ [32].

3.3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Esta técnica consiste na medida do fluxo de calor (endotérmico ou exotérmico) através da amostra, sendo capaz de identificar com precisão mudanças de fase sem que haja variação de massa. Uma destas transições é a temperatura de transição vítrea (T_g).

Uma analogia pode ser feita para materiais cristalinos, como as sondas moleculares fluorescentes deste trabalho, as quais não apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) em condições normais, mas na forma de filmes componentes de um OLED apresentam estruturas amorfas, assim sofrem alterações morfológicas ocasionadas pelo aquecimento por efeito joule, portanto um pré-requisito uma elevada temperatura de transição vítrea.

Os termogramas foram obtidos através do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), COPPE UFRJ, empregando-se a termobalança Perkin Elmer modelo DSC 8500. Como materiais cristalinos e policristalinos normalmente não apresentam a temperatura de transição vítrea, é necessário um procedimento para a preparação da amostra para preparar o composto no estado amorfo. O procedimento é descrito a seguir:

- i) Determinação da temperatura de fusão da amostra;
- ii) Aquecimento para a fusão da amostra com taxa de aquecimento de $20\text{C}^\circ/\text{min}$;
- iii) Resfriamento rápido com taxa de $(100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min})$ até a temperatura de 0°C . Este procedimento é realizado para garantir que a amostra se encontre no estado amorfo;
- iv) Realização do procedimento padrão para a determinação da T_g , utilizando a razão de aquecimento de $2\text{ C}^\circ/\text{min}$. empregando-se atmosfera de N_2 ($20\text{mL}/\text{min}$), cadinho de alumínio para a amostra e massa de amostra entre 2,5 e 5,0 mg.

Na *Figura 3.11* é apresentado um exemplo de uma medida de DSC, na qual se observam os picos endotérmicos e exotérmicos. Neste esboço destacam-se as principais transições térmicas, sendo elas: a temperatura de transição vítrea (T_g), a Temperatura de cristalização (T_c) e a Temperatura do ponto de Fusão (T_m).

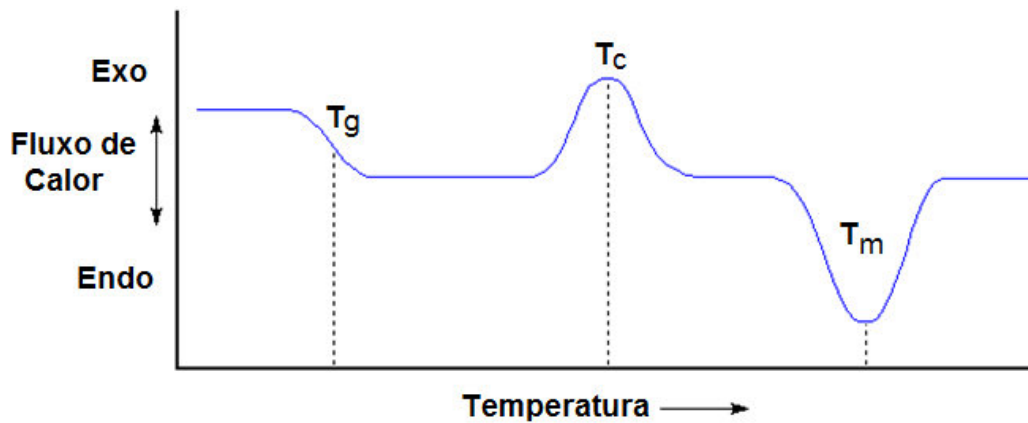


Figura 3.11 Esboço teórico de uma curva DSC com as principais temperaturas de transição observáveis: T_g – temperatura de transição vítrea, T_c – temperatura de cristalização e T_m – ponto de fusão.

O valor de T_g obtida através da curva DSC é determinado a partir do ponto médio ASTM (*ASTM International Standards Worldwide*), o qual é obtido pela intersecção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau (“step”) e da tangente traçada pelo ponto de inflexão. A altura do degrau se define como a distância vertical entre o “Onset” e o “Endpoint”, conforme é ilustrado na *Figura 3.12*.

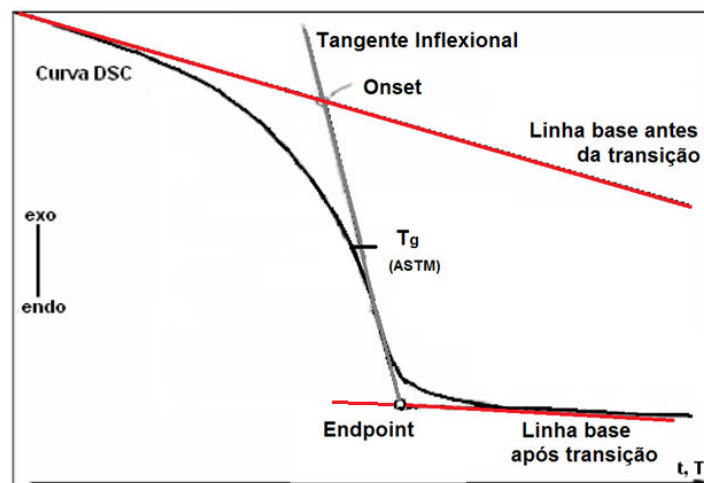


Figura 3.12 Método para se determinar a T_g em uma curva de DSC.

3.3.3. Determinação dos níveis HOMO e LUMO

A partir das medidas de voltametria cíclica pode-se determinar o valor em eV do nível HOMO e a partir dos espectros de absorção UV-Visível pode-se

determinar o *gap* de energia entre os níveis HOMO e LUMO dos compostos e assim determinar o valor do nível LUMO.

3.3.3.1. Voltametria Cíclica (VC)

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no equipamento “Compact Stat” da Ivium Technologies, pertencente ao LOEM. As medidas foram realizadas em sistema de três eletrodos, conforme apresentado na *Figura 3.13.*, um eletrodo de trabalho (grafite, onde ocorre o processo redox), um de referência (Ag/AgCl, valor de potencial constante e conhecido) e um contra eletrodo de platina (composto que não sofre processo redox, só fecha o circuito). As varreduras foram feitas no sentido negativo, o intervalo de varredura entre -0,5 a 2,0V e velocidade de varredura de 50mV/s.

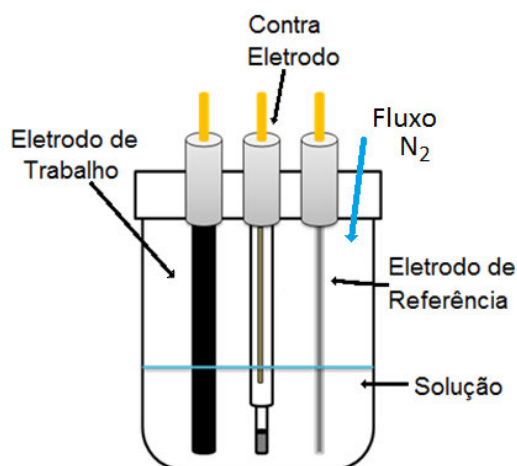


Figura 3.13 Representação esquemática da disposição dos eletrodos na célula eletrolítica.

Para a garantia da validade dos resultados, são tomados todos os cuidados necessários: a) limpeza de vidrarias e dos eletrodos, b) controle das condições como a temperatura, que deve permanecer constante, c) e ausência de umidade e oxigênio na célula eletroquímica, através da purga com nitrogênio.

Para a referência e a calibração do sistema foi usada a amostra de Ferroceno, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^[33], cujo perfil de voltamograma é bastante conhecido e por uso indicado como padrão pela IUPAC^[34]. Além disso, é solúvel em diferentes solventes como: H_2O ; Acetonitrila; Acetona; N-metilformamida; N,N-dimetilformamida; N,N-dimetilacetamida; 3-pentanona; Dimetil sulfóxido e diclorometano^[35].

O solvente não deve sofrer processo redox dentro da faixa de potencial estudada e também não deve reagir como a amostra. Em geral utilizam-se solventes secos, que apresentam um alto teor de pureza.

Utiliza-se também um sal de tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF₆) com um eletrólito suporte^[36]. Este se define como um composto que solubilizado num determinado solvente, confere melhor condutividade elétrica em uma solução produzida do que a própria condutividade do solvente^[37].

O procedimento experimental da voltametria cíclica, adotado nesta dissertação, se dividiu essencialmente em duas etapas: o preparo e a medição. Este procedimento é descrito a seguir:

- **Preparo:**

- I. Para o preparo das soluções são necessárias algumas informações como: quais solventes solubilizam a amostra; qual será a molaridade da solução; quanto de massa e de eletrólito suporte será necessário;
- II. Com a concentração das soluções estabelecida em 10⁻³M, o volume em 10ml e as massas (TBAPF₆, Ferroceno e amostra) medidas, prepara-se as soluções descritas a baixo:
 - a) do branco -- será 10ml da solução e 193,7mg do eletrólito suporte TBAPF₆.
 - b) do Ferroceno -- será 10ml da solução, 193,7mg do eletrólito suporte TBAPF₆ e 0,186 mg de Ferroceno, para uma concentração de 10⁻³M.
 - c) da amostra -- será 10ml da solução e 193,7mg do eletrólito suporte TBAPF₆ e a massa da amostra, para uma concentração de 10⁻³M.
- III. Após solubilizado, se transfere a célula eletroquímica. Os eletrodos são posicionados de acordo com a *Figura 3.13*, e uma seringa imersa na solução, com um fluxo de N₂ para purga do sistema durante 5 a 10min numa vazão de 1,5 l/min, para que seja minimizada ao máximo possível a presença do oxigênio na solução.
- IV. Após a purga, levanta-se a seringa mantendo-a com o fluxo constante. A partir deste ponto o sistema encontra-se preparado para as medições;

- **Medição:**

- V. Mede-se o potencial eletroquímico do branco do solvente para verificar se o solvente apresenta ou não, algum processo redox entre os limiares de varredura que possa distorcer a medida de voltametria. Sem os devidos cuidados, poderia haver a interpretação incorreta com o processo de redução dos materiais estudados. Em geral este procedimento é realizado apenas uma única vez para cada lote de solvente;
- VI. Mede-se o potencial eletroquímico do Ferroceno para a calibração do sistema. Na atual configuração de eletrodos usados, o valor do potencial de oxidação para o Ferroceno encontrado esteve em 0,43V, enquanto na literatura é referenciado em 0,4eV^[33];
- VII. Mede-se o potencial eletroquímico da amostra. A partir do voltamograma, determina-se o potencial de oxidação ou redução;

Para a correlação entre os potenciais de redução e oxidação com IP e χ os processos eletroquímicos não podem resultar em degradação da molécula orgânica. De forma a minimizar os efeitos de relaxação causados pelo transporte do íon na amostra durante o processo de redução, utilizou-se apenas o potencial do processo de oxidação, para não resultar em grandes alterações estruturais da molécula. Na *Figura 3.14*, são apresentados os perfis do voltamograma obtidos para o Ferroceno e para uma das amostras investigadas DIPI (1,1'-dipireno).

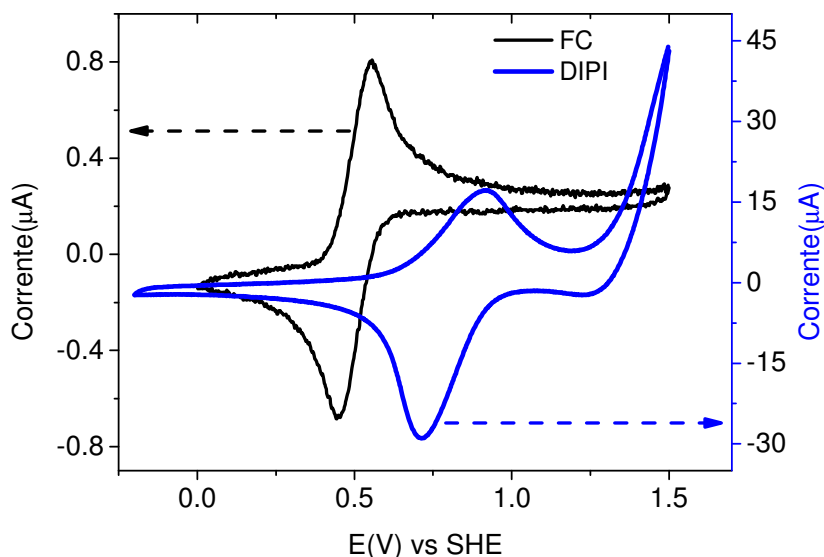


Figura 3.14 Curvas de voltametria cíclicas correspondentes ao Ferroceno (FC) e ao composto investigado DIPI (1,1'- dipireno).

3.3.3.2. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A incidência de uma radiação luminosa sobre um semicondutor orgânico resulta na absorção de uma parte desta radiação, que é característico para cada composto. As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual ao necessário para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade dependerá, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos com um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos da HP modelo 8452A, na faixa de 190nm a 820nm, à temperatura ambiente com tempo de integração de 1s e resolução de 2nm.

Através da espectroscopia de absorção é possível determinar o valor da energia do gap óptico para os compostos orgânicos, conforme pode ser observado na *Figura 3.15*. Para o cálculo do gap se considera o comprimento de onda referente ao ponto de inflexão da banda de absorção (linha vertical na *Figura 3.15*)

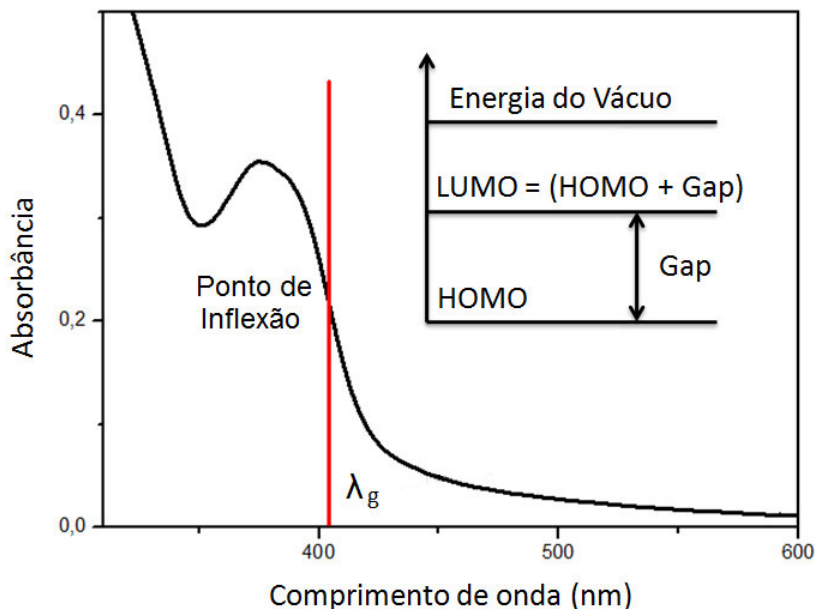


Figura 3.15 Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_g , do gap. Em detalhe, o diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO, cuja diferença resulta no valor de gap.

Através da equação (Eq 3.2), obtém-se o valor da energia de gap (eV), em relação ao comprimento de onda (nm):

$$E_{GAP} = \frac{h c}{\lambda} \quad (\text{Eq 3.2})$$

Aqui h refere-se à constante de Planck e c à velocidade da luz no vácuo.

3.3.4. Espectroscopia de Fotoluminescência

Todos os espectros de fotoluminescência foram obtidos através do espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Mater, cujo diagrama é apresentado na *Figura 3.16*. O controle e a aquisição dos dados são realizados por meio do programa Felix.

A excitação luminosa é gerada pela lâmpada de arco Xenônio, que por sua vez é direcionada e focalizada diretamente no monocromador de excitação. O monocromador de excitação tem a função de selecionar o comprimento de onda que excitará a amostra. A emissão proveniente da amostra é direcionada no monocromador de emissão cujo sinal é amplificado pela fotomultiplicadora, que possui sensibilidade entre os comprimentos de onda de 200 a 800nm.

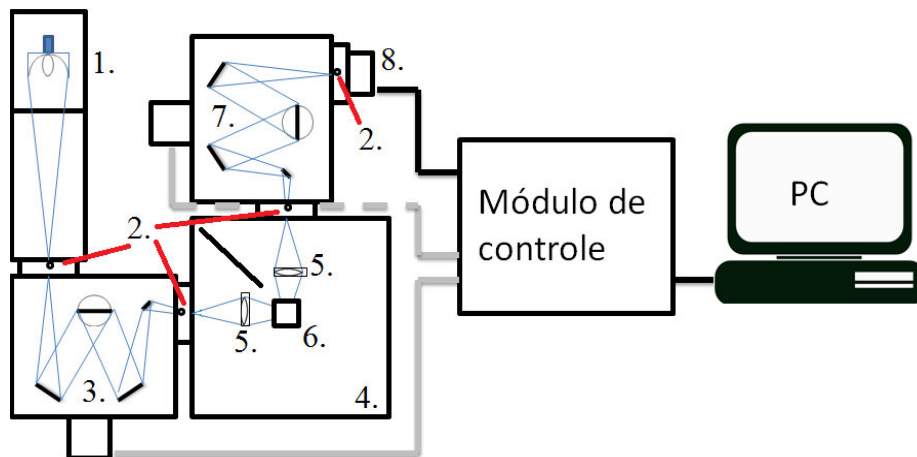


Figura 3.16 Representação esquemática do espectrofluorímetro da PTI: 1. Lâmpada de arco de Xe de 150 Watts; 2. Fendas ajustáveis; 3. Módulo monocromador de excitação; 4. Câmara da amostra; 5. Lentes para focalização; 6. Suporte para a amostra; 7. Módulo monocromador de emissão; 8. Fotomultiplicadora.

O equipamento apresenta as modalidades de varredura de emissão e de excitação. A primeira consiste em manter fixo um determinado comprimento de

onda de excitação enquanto varrem-se os comprimentos de onda de detecção. Desta forma se obtém uma relação entre o espectro de excitação em função de um comprimento de onda de emissão fixo. O que permite identificar qual o comprimento de onda que proporcionou a máxima intensidade para a emissão fixa. A segunda modalidade é similar a primeira, porém de forma inversa. Esta consiste basicamente na excitação da amostra com um determinado comprimento de onda fixo, enquanto varre-se o espectro de emissão da amostra.

Para se realizar as medidas de excitação e fotoemissão, as amostras, tipicamente filmes finos sobre substratos rígidos de quartzo, são colocadas a um ângulo maior que 45° , para que nenhuma luz da fonte chegue ao detector. As fendas de excitação e emissão são ajustadas conforme a intensidade da resposta luminosa dos materiais.

3.3.5. Espectroscopia de Eletroluminescência

O sistema para a aquisição dos espectros de eletroluminescência é o mesmo descrito na seção 3.3.4, sobre fotoluminescência. Porém neste caso há apenas o uso do sistema de detecção, já que a emissão provém do próprio OLED. Utiliza-se um porta-amostra específico para OLEDs e uma fonte de tensão e corrente (Keithley modelo 2400), como é apresentada na *Figura 3.17*.

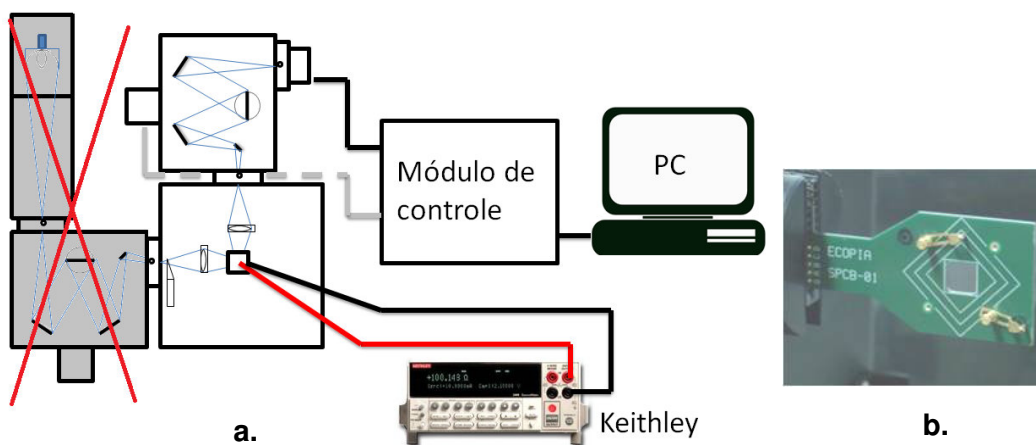


Figura 3.17 **a.** Representação do espectrofluorímetro para medidas de Eletroluminescência e **b.** detalhe do porta-amostra para OLEDs.

Para realização das medidas os OLEDs são fixados sobre o porta-amostra, que é posicionado na câmara da amostra, de forma que a face emissora do dispositivo esteja voltada para o detector. As fendas de emissão

são ajustadas conforme a intensidade de emissão dos dispositivos OLEDs. O equipamento Keithley viabiliza a realização de medidas de espectro de OLEDs para tensões constantes, ou então, para correntes constantes.

3.3.6. Medidas de luminância

Durante o trabalho de mestrado foi desenvolvido um sistema de medidas integrado a um computador que permite medições de luminância direta, em função da tensão aplicada. Tal sistema visa à obtenção de medidas rápidas e o armazenamento dos dados, o que otimizou o processo de medição dos OLEDs, uma vez que sem esse sistema, a obtenção de dados era demorada e sujeita a degradação dos dispositivos.

A *Figura 3.18* apresenta os principais elementos necessários para medições de luminância. O sistema engloba o equipamento Minolta LS-100, capaz de realizar medidas de $0,001 \text{ cd/m}^2$ até 299.000 cd/m^2 , um posicionador XYZ que contém o porta-amostra e o dispositivo, uma caixa envoltória para o isolamento do sistema, uma fonte de tensão e corrente (Keithley) e um computador para o controle e aquisição de dados.

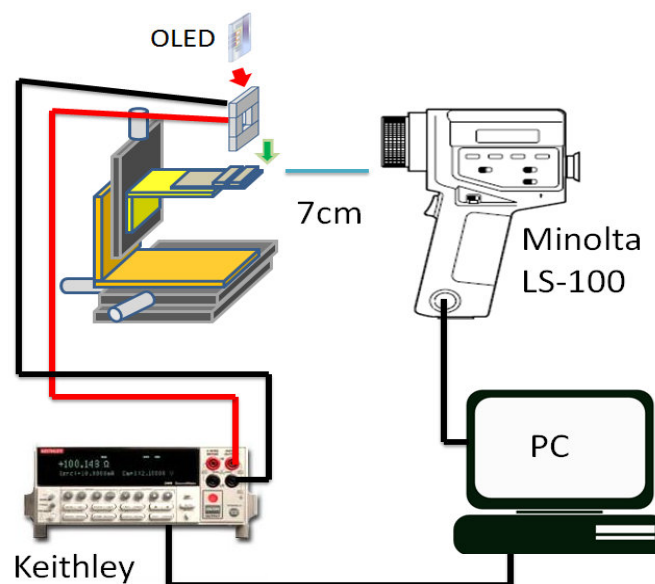


Figura 3.18 Representação do sistema de medição de luminância.

3.3.7. Caracterização elétrica

As medidas de tensão e corrente consistem na aplicação gradual de tensão no dispositivo e na medição do valor de corrente correspondente. Essas medidas são realizadas através de um sistema montado no LOEM, no qual envolve uma fonte de tensão e corrente (Keithley modelo 2400) e um programa responsável pelo controle e pela aquisição dos dados, desenvolvido pelo grupo em Labview. Em geral estas medidas de tensão e corrente são realizadas simultaneamente a medidas de emissão luminosa, como exemplificado na *Figura 3.18*, e são de extrema importância para caracterização elétrica do dispositivo.

Referências do Capítulo 3

- ¹ SO, F. **Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications**. 1. ed. CRC Press, 2010.
- ² CHEN, J.-T. et al. Studies on the synthesis and magnetism of binuclear oxovanadium(II) complexes of some isonicotinoyl hydrazones. **Polyhedron**, v. 13, n. 11, p. 1701 - 1704, 1994.
- ³ BU, X.-H. et al. Novel homobinuclear lanthanide(III) complexes with isonicotinoyl hydrazone: synthesis and coordination chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, v. 308, p. 143 - 149, 2000.
- ⁴ MORAES R.S. Síntese e caracterização de ligantes binucleantes derivados da isoniazida e seus complexos binucleares de cobre(II). **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Química, Puc-Rio. Rio de Janeiro. 2011.
- ⁵ RODEMBUSCH, F. S. et al. New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT): Part II. Synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylvinylene derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 173, n. 1, p. 81 - 92, 2005.
- ⁶ HOLLER, M. G. et al. Synthesis and spectroscopic characterisation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole isothiocyanates as new fluorescent probes for proteins. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p. 217 - 225, 2002.
- ⁷ CATALAN, J. et al. Photoinduced intramolecular proton transfer as the mechanism of ultraviolet stabilizers: a reappraisal. **Journal of American Chemical Society**, v. 112, n. 2, p. 747 - 759, 1990.
- ⁸ KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. **Journal of American Chemical Society**, v. 99, n. 7, p. 2039 - 2044, 1977.
- ⁹ HUENERBEIN, R.; GRIMME, S. Time-dependent density functional study of excimers and exciplexes of organic molecules. **Chemical Physics**, v. 343, p. 362 - 371, 2008.
- ¹⁰ NANDY, R. et al. Ligand and Substrate Effects on the Mechanism of Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Enamides. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 839 - 847, 2007.
- ¹¹ ANANT, P. et al. Synthesis and characterization of pyrene-centered oligothiophenes. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1987 - 1993, 2010.
- ¹² <<http://www.lumtec.com.tw>> acessado em 15/04/2013

¹³ <<http://www.Kurtlesker.com>> acessado em 15/04/ 2013

¹⁴ ZHANG, Z.-L.; JIANG, X.-Y.; XU, S.-H. A White Emitting Organic Diode with a Doped Blocking Layer. **Chinese Physics Letters Volume 17 Number 7**, v. 17, p. 534 - 536, 2000. ISSN 7.

¹⁵ TANG, H.; LIAO, H.; ZHU, L. Influences of hole blocking bathocuproine layer on emission of organic light emitting devices. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p. 605 - 608, 2003.

¹⁶ QIU, C. et al. Efficient blue-to-violet organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 140, n. 1, p. 101 -104, 2004.

¹⁷ YANG, S. et al. Impact of electric fields on the emission from organic light-emitting diodes based on polyvinylcarbazole (PVK). **Journal of Luminescence**, v. 122 - 123, p. 614 - 616, 2007.

¹⁸ TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, p. 913 - 915, 1987.

¹⁹ ETORI, H. et al. Spirobifluorene derivatives for ultraviolet organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 16 - 17, p. 1090 - 1096, 2006.

²⁰ LIN, J.-J. et al. A Highly Efficient Host/Dopant Combination for Blue Organic Electrophosphorescence Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 3, p. 485 - 491, 2008.

²¹ PARK, S. Y. et al. Enhanced electron injection in organic light-emitting devices using Al/LiF electrodes. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 1, p. 116-120, 2001.

²² KIM, H. et al. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 11, p. 6451 - 6461, 1999.

²³ <<http://www.lumtec.com.tw/>>, acessado em 10 de junho de 2013

²⁴ KIM, J. S. et al. Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6859 - 6870, 1998.

²⁵ LEE, H.-C.; PARK, O. O. Round pinholes in indium-tin-oxide thin films on the glass substrates: a Taguchi method analysis and theoretical approach to their origins. **Vacuum**, v. 72, n. 4, p. 411 - 418, 2004.

²⁶ LI, C. N. et al. Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments. **Thin Solid Films**, v. 477, n. 1 - 2, p. 57 - 62, 2005.

-
- ²⁷ ADACHI, C.; TSUTSUI, T.; SAITO, S. Blue lightemitting organic electroluminescent devices. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 9, p. 799 - 801, 1990.
- ²⁸ TOKITO, S.; TAGA, Y. Organic electroluminescent devices fabricated using a diamine doped MgF₂ thin film. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 6, p. 673 - 675, 1995.
- ²⁹ Kuwabara, Y. et al. EPR study of a chiral metallomesogen Bis N-[4''-((2S)-2-chloropropoxy)phenyl], 4-(4'-n-decyloxybenzoyloxy)salicylaldimine copper(II). **Advanced Materials**, v. 6, n. 9, p. 667 - 670, 1994.
- ³⁰ ADACHI, C.; NAGAI, K.; TAMOTO, N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 20, p. 2679 - 2681, 1995.
- ³¹ HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**, 2nd Edition. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 1999.
- ³² GOSWAMI, M. et al. Characterisation of different polymorphs of tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(III) using solid-state NMR and DFT calculations. **Chemistry Central Journal**, v. 3:15, 2009.
- ³³ CARDONA, C. M. et al. You have full text access to this content Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. **Advanced Materials**, v. 23, n. 20, p. 2367 - 2371, 2011.
- ³⁴ GAGNE, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 9, p. 2854 - 2855, 1980.
- ³⁵ TSIERKEZOS, N. G. Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 3, p. 289 - 302, 2007.
- ³⁶ SAWYER, D. T.; SOBKOWJAK, A.; ROBERTS, J. L. **Electrochemistry for Chemists**. 2. ed. New York: Wiley, 1995.
- ³⁷ LOBO, V. M. M. The definition of electrolyte. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 14, p. 27, 1996.