1. Introdução

A Eletrônica Orgânica (EO), apesar de recente, tem mostrado um grande potencial científico e tecnológico em novos dispositivos, com destaque para: i. Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLED, *Organic Light Emitting Diode*)[1] , ii. sensores químicos e óticos[2], iii. células fotovoltaicas orgânicas (OPV, *Organic Photovoltaic*)[3], iv. transistores orgânicos (OFET, *Organic Field-Effect Transitor*)[4] e v. baterias orgânicas híbridas com metais[5]. As principais motivações que fizeram essa linha de pesquisa ter crescido tanto, se baseiam em duas idéias: i. Desenvolver dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em semicondutores orgânicos sobre substratos flexíveis e ii. Produzir estes dispositivos com baixo custo de fabricação em relação a dispositivos convencionais baseados em semicondutores inorgânicos.

Por se tratar de um ramo em potencial muito rico, cria-se na Eletrônica Orgânica, um vínculo de trabalho conjunto com diversas áreas da ciência como: a Química, a Física, a Engenharia de materiais e a Biologia, entre outras. Além do mais, o trabalho interdisciplinar é de extrema relevância na contínua busca por novos compostos, suprindo o mercado consumidor ávido de novos materiais e aplicações.

Estes novos compostos são às vezes descobertos para novas aplicações em áreas complementares daquelas tradicionalmente utilizadas. Alguns destes compostos obtiveram aplicações em função de suas propriedades básicas, como por exemplo, o composto de Óxido de Índio dopado por Estanho (ITO)[6], desenvolvido para evitar que pára-brisas de aeronaves embacem e atualmente muito usado como condutor transparente para *displays*. O mesmo ocorreu com os cristais iônicos[7], como no caso o rubi, que também teve aplicação em componentes de lasers; e com as nanopartículas magnéticas, apresentando uma infinidade de aplicações, dentre os quais se enfatiza o transporte medicinal de remédios à determinadas regiões do corpo humano[8].

Há mais de dez anos, o Laboratório Optoeletrônica molecular (LOEM) do Departamento de Física da PUC-Rio coordenado pelo Prof. Dr. Marco Cremona, vem desenvolvendo projetos de pesquisa sobre semicondutores orgânicos aplicados em OLEDs. Mais recentemente, um dos trabalhos realizados pelo nosso grupo, conferiu à molécula de dipiridamol[9], geralmente utilizada em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

conjunto com a aspirina para prevenir contra acidentes vascular cerebral e da isquemia, aplicações para dispositivos OLEDs.

Este trabalho deu continuidade a esta linha de investigação dos semicondutores orgânicos com o estudo de sondas moleculares fluorescentes, utilizadas como a agentes anti-tumorais e a marcadores ópticos.

A sonda molecular que também é utilizada como agente anti-tumoral, foi sintetizada e caracterizada pelo Prof. Dr. Nicolás Rey, coordenador do Laboratório de Síntese Orgânica e Química de Coordenação aplicada ao Sistema Biológico LABSO-BIO do Departamento de Química da PUC-Rio. Esta molécula é conhecida na literatura como N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona, e será referida pela sigla DMD. Nenhum trabalho foi encontrado na literatura que reportasse a sua luminescência. A molécula DMD apresenta uma banda larga de emissão centrada em 590nm, apresentando uma emissão laranja-avermelhado.

Uma segunda sonda molecular, também utilizada como marcador óptico neste trabalho foi sintetizado e estudado pelo Prof. Dr. Fabiano Rodembush membro do grupo Novos Materiais Orgânicos e Fotoquímica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IQ-UFRGS. Este composto é utilizado como marcador farmacêutico e estudos referem ao uso desta e outras derivações da molécula no emprego da marcação em proteínas. É conhecida como 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol, e será referida aqui como 50NCS. A molécula apresenta uma banda centrada em 510nm e uma forte emissão no verde.

Finalmente as sondas moleculares pertencentes à família dos dipirenos e que foram fornecidos pelo Prof. Dr. Simon Garden do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ-UFRJ. O propósito da sua síntese é o estudo de fluorescência envolvendo células, camadas lipídicas e a hibridização do DNA. Na literatura estas duas moléculas são conhecidas como 1,1'-dipireno e 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno, que serão referidas como DIPI e TDIPI, respectivamente. Ambas apresentam uma forte emissão na faixa do azul, com bandas centradas em 490nm para o DIPI e 436nm, TDIPI.

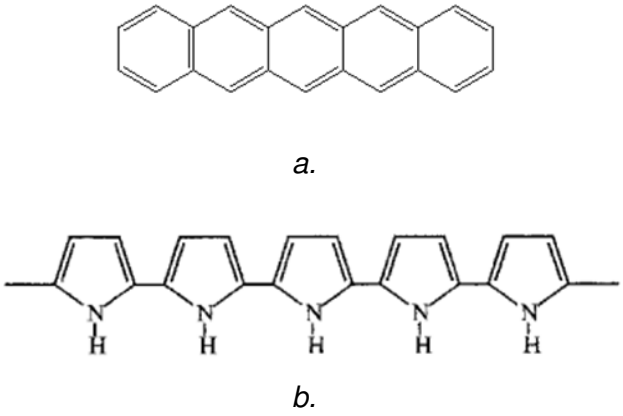
A eletroluminescência foi inicialmente verificada em 1963, quando Pope *et al.* relataram a observação da eletroluminescência em cristais de antraceno quando da aplicação de 400V[10]. Apenas um ano depois, em 1964, Heilfrich e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

Schneider repetiram o feito reduzindo em aproximadamente um quarto a tensão utilizada: 100V[11].

Um dos fatos que é considerado um marco na história da eletroluminescência de compostos orgânicos foi a publicação do artigo de Tang e Van Slyke, em 1987, sobre a fabricação do primeiro dispositivo eletroluminescente a base de compostos orgânicos e que funcionava a baixas tensões (menores que 10 V)[12]. Outro acontecimento de igual importância ocorreu em 1990, quando Burroughes *et al.* anunciaram a fabricação de dispositivo emissor de luz que utilizava um polímero conjugado como camada emissora[13].

É possível encontrar compostos orgânicos eletroluminescentes, *Figura 1.1* que emitam nas mais diversas cores, inclusive no infravermelho, os quais podem ser classificados: a) polímeros, que são macromoléculas formadas por monômeros (estruturas básicas que se repetem); b) moléculas orgânicas, assim denominados por se tratarem de moléculas pequenas com grande proporção de átomos de carbono, que em geral são conjugados com ligações do tipo π.



a.

b.

Figura 1.1 a. Pentaceno (molécula orgânica) e **b.** Polipirrol (polímero).

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutores do tipo-n), transportadores majoritários de buracos (semicondutores do tipo-p) ou emissores de luz. No entanto, ao contrário dos semicondutores convencionais os filmes de semicondutores orgânicos não possuem uma rede cristalina, mas são geralmente amorfos. Estes compostos apresentam, também um grande numero de defeitos em sua estrutura química, que são originados no processo de síntese do composto ou devidos a processos de degradação térmica durante a preparação de filmes finos durante os quais pode ocorrer, por exemplo a ruptura

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

das ligações químicas; e até mesmo devido a efeitos de origem mecânica, como por exemplo, torção ou compressão (estiramento) das cadeias orgânicas.

A partir de então, a eletrônica orgânica se estabeleceu como um importante campo da ciência aplicada e grandes empresas passaram a investir neste setor, como Kodak, Pioneer, Philips e Samsung. Em 2012 o mercado da EO movimentou US$ 8,2 bilhões e tem previsão de crescimento de US$ 44,8 bilhões[14] em 2018. Os principais desafios para a inserção desses novos compostos como elementos de dispositivos em bens de consumo são: a maior eficiência na conversão de energia em luz, maior luminância, cores vibrantes, alto contraste, maior ângulo de visão e tempo de resposta mais rápido. Alguns exemplos de produtos com a tecnologia OLEDs já são disponíveis comercialmente. Na *Figura 1.2* são apresentados a. Smartphone Samsung Galaxy S IV[15] e b. SmartTV LG em substratos curvos, permitindo uma perspectiva 3D[16].

a. **b.**

Figura 1.2 Produtos já comercializados que utilizam a tecnologia OLED **a.** Smartphone Samsung Galaxy S IV **b.** SmartTV LG em substratos curvos.

As tendências de mercado foram apresentadas na feira tecnológica CES (Consumer Electronics Show) de 2013, realizada anualmente em Nevada, Califórnia, no qual foram lançadas s*martTV* com tecnologia OLED. O atual estágio de desenvolvimento desta tecnologia permite alto valor agregado a smartphones e *smartTVs* impulsionando uma nova era de TVs 3D.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

1.1. Objetivos do presente trabalho

- Caracterizar os compostos: DMD, 5ONCS, DIPI e TDIPI, através das técnicas:
    - i) Análise térmica (TGA e DSC);
    - ii) Voltametria cíclica.
- Depositar filmes finos dos compostos: DMD, 5ONCS, DIPI e TDIPI, por evaporação térmica resistiva e caracterizá-los através das seguintes técnicas:
    - iii) Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis;
    - iv) Espectroscopia de fotoluminescência estacionária (FL);
    - v) Perfilômetria;
- Utilizar os compostos: DMD e 5ONCS como dopantes nas matrizes: BSBF e BSB.(codeposição)
- Caracterizar os filmes codepositados através das seguintes técnicas:
    - i) Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis;
    - ii) Espectroscopia de fotoluminescência estacionária (FL);
    - iii) Perfilômetria.
- Realizar um estudo comparativo das propriedades fotoluminescentes e dos fenômenos de transferência de energia das matrizes BSBF e BSB.
- Fabricar OLEDs baseados nos compostos: DMD, 5ONCS, DIPI e TDIPI como camada emissora e transportadora de cargas.
- Fabricar OLEDs codepositados utilizando os compostos: DMD e 5ONCS, como dopantes (que também atuam como camada emissora e transportadora de cargas), nas matrizes BSBF e BSB.
- Realizar um estudo comparativo das matrizes BSBF e BSB.
- Caracterizar as propriedades elétricas e ópticas dos OLEDs fabricados, através das seguintes técnicas ou métodos:
    - i) Espectroscopia de eletroluminescência;
    - ii) Curva I x V;
    - iii) Luminância.
- Realizar um estudo comparativo das propriedades eletroluminescentes, dos fenômenos de transferência de energia e propriedades de condução de carga do DMD e 5ONCS nas matrizes BSBF e BSB.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

Referências do capítulo 1

[1] QUIRINO, W. et. al. Eu-β-diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 11-12, p. 964-968, 2011.

[2] SERNAS, J. Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos dopados: estudo da influência dos métodos de deposição nas propriedades ópticas e elétricas, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Física, Puc-Rio, Rio de Janeiro 2011.

[3] BLACKBURN, O. A. et al. N-Aryl stilbazolium dyes as sensitizers for solar cells. **Dyes and Pigments**, p. 766 – 777, 2011.

[4] IRIMIA-VLADU, M. et. al. A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits. **Advanced Materials**, v. 24, n. 3, p. 375 - 380, 2012.

[5] NISHIDE, H. et al. Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 827 - 831, 2004.

[6] Saint-Gobain Vitrage International. BALIAN, P.; TROUVE, M.; ZAGDOUN, G. **Protective layer on a conductive substrate**. US5387433 A, 16 agosto 1993.

[7] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.

[8] YALLAPU, M. M. Multi-functional magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer therapy. **Biomaterials**, v. 32, n. 7, p. 1890 - 1905, 2011.

[9] LEGNANI, C. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares. **Tese de Doutorado**, Departamento de Física, Puc-Rio, Rio de Janeiro 2006.

[10] POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in Organic Crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 38, p. 2042, 1963.

[11] HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. Recombination radiation in anthracene crystals. **Physical Review Letters**, v. 14, n. 7, p. 229 - 231, 1965.

[12] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913 - 915, 1987.

[13] BURROUGHES, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539 - 541, 1990.

[14] <http://www.transparencymarketresearch.com/global-organic-electronics-market.html>, acessado em 17 julho 2013.

[15] <http://imsomobile.com/brands/samsung/samsung-galaxy-s-iv-rumored-to-feature-440ppi-display.html>, acessado em 20 julho 2013.

[16] <http://www.engadget.com/2013/01/14/ces-2013-hdtv-and-connected-devices-round-up/>, acessado em 20 julho 2013.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA