2. Fundamentos teóricos

O estudo de novos compostos orgânicos continua sendo uma importante área de investigação e desenvolvimento de novos compostos luminescentes que tornem os dispositivos OLEDs mais eficientes.

O entendimento dos mecanismos que governam a dinâmica de um OLED indica quais estruturas moleculares intensificam ou desativam os processos de: luminescência, transporte de cargas e estabilidade na presença de corrente elétrica.

Neste capítulo, serão apresentados os fundamentos teóricos para a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de foto e eletro luminescência, além da fabricação de filmes finos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.1. Sondas moleculares fluorescentes

Uma sonda molecular fluorescente é constituída basicamente por duas estruturas: *i.* uma biologicamente ativa, responsável pela ligação da sonda com uma determinada estrutura molecular e *ii.* um grupo funcional fluorescente responsável pela emissão luminosa. Esta técnica de marcação e de identificação se estabeleceu como padrão em muitas aplicações na bioquímica e sua utilização é crescente devido à sua sensibilidade e versatilidade[1].

As sondas desempenham importante papel em atividades altamente específicas e de grande relevância, como na detecção da localização e identificação de proteínas, na formação de complexo e no monitoramento dos processos biológicos. Dentre algumas classes de compostos utilizados como sondas fluorescentes, serão abordadas as famílias: das Hidrazonas, das Benzazolas e dos Pirenos.

2.1.1. Família das Hidrazonas

As hidrazonas são azometinas com uma estrutura molecular formada pela ligação C=N-N conforme exibida na *Figura 2.1*. São bastante versáteis quimicamente, o que possibilita a coordenação com metais, o que atrai bastante atenção por causa dos padrões de reatividade, das propriedades físicas e da

relevância em muitos processos químicos e biológicos[2]. Além de possibilitar o tautomerismo e a atuação como ligante na forma neutra ou como anion[3].

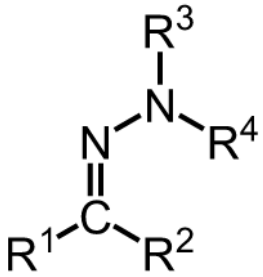


Figura 2.1 Estrutura molecular de uma hidrazona.

A hidrazona é uma importante família de compostos que apresenta inúmeras aplicações farmacológicas como analgésicos, anti-inflamatórios, agentes antitumorais, entre outros[4]. Os complexos metálicos de hidrazona provaram ter potenciais aplicações como catalisadores[5], sondas luminescentes[6] e os sensores moleculares[2].

Os derivados de hidrazina são exemplos de hidrazona, e são bastante utilizados como propelentes de foguetes no programa espacial norte americano. Além disso, as hidrazonas possuem diversas aplicações comerciais com ênfase em suas propriedades fotoquímicas e bioquímica, como parte fundamental para síntese de polímeros, pesticidas, agentes quimioterápicos[7,8] e sondas moleculares fluorescentes[6,9].

Uma vez que compostos de hidrazona apresentam fluorescência, estes se tornam potenciais candidatos para aplicações em OLEDs. A molécula N,N'-diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona pertence a família das hidrazonas, uma vez complexada a íons de Cobre ou Zinco passam a possuir aplicações farmacêuticas com propriedades anti-tumorais. A apresentação de fluorescência foi a principal motivação do desenvolvimento de OLED baseados nesta molécula, como será melhor apresentado no Capítulo 3.

2.1.2. Família das Benzazolas

As benzazolas, cuja estrutura básica é apresentada na *Figura 2.2*, são formadas a partir da junção de um anel benzênico a um anel azólico. Este anel azólico é constituído por cinco elementos nos quais dois são heteroátomos, sendo um deles sempre o nitrogênio. No caso especifico do benzoxazóis, o outro

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

heteroátomo a ocupar o anel azólico é o oxigênio. Um grupamento fenil é ligado ao anel azólico resultado na formação da molécula do tipo 2-(2-hidroxifenil) benzoxazól.

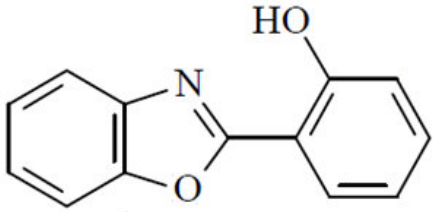


Figure 2.2 Estrutura do 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol

A família de benzoxazois apresenta interessantes propriedades fotofísicas, como: uma emissão fluorescente intensa e um grande deslocamento Stokes. O mecanismo de emissão é explicado em função do modelo transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado ESIPT[10,11]. Na *Figura 2.3* é ilustrado o mecanismo ESIPT, onde ocorre à conversão entre a forma Ceto e a forma Enol. Onde se verifica que a transferência de próton é mais rápida do que a emissão que acontece na forma ceto e que devido à grande diferença estrutural entre os tautômeros resulta um grande deslocamento Stokes.

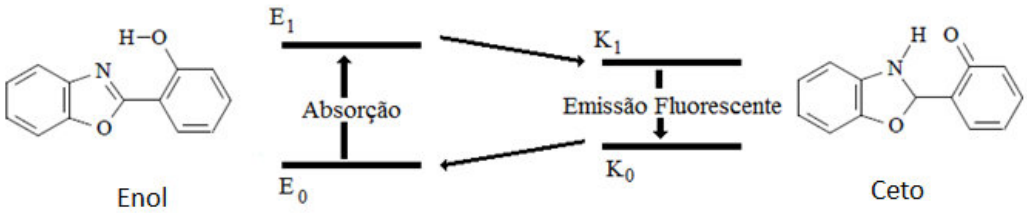


Figura 2.3 Mecanismo ESIPT na molécula 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS).

Este mecanismo de luminescência confere a esta classe de benzazolas, aplicações em diversas áreas tecnológicas, como por exemplo: na marcação de proteínas[12], como materiais para óptica não linear[13], em OLEDs[14] e em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos[15].

A molécula 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol é um derivado da família dos benzoxazóis que apresenta as mesmas característica ópticas, no entanto, apresenta um forte radical polar, usado para a ancoragem da sonda a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

um determinado elemento a ser marcado, o que confere a molécula uma forte polaridade. As propriedades desta molécula são mais detalhadas no Capítulo 3.

2.1.3. Família dos Pirenos

Os Pirenos são constituídos pela junção de quatro anéis benzênico, conforme apresentado na *Figura 2.4*. Desde os primeiros trabalhos de Laurent[16] em 1837, o pireno tem se tornado objeto de grande investigação devido as suas propriedades fotofísicas que contribuíram para diversas áreas científicas. O pireno é um cromóforo bem conhecido e que é caracterizado por um estado excitado de singleto, além de apresentar um elevado rendimento quântico de fluorescência e um longo tempo de vida.

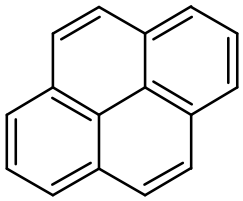


Figura 2.4 Estrutura molecular do pireno.

Recentemente, os pirenos e seus derivados têm sido usados como sondas fluorescentes em investigações de proteínas[17] e de oligômeros de DNA[18]. Também são utilizados como sensores para parâmetros ambientais como temperatura[19], pressão[20] e pH[21].

Como consequência do grande uso do pireno como sonda fluorescente, tem crescido o interesse de se utilizar o pireno como material baseados em suas propriedades eletrônicas e fotofísicas para aplicações na área da eletrônica orgânica. As moléculas 1,1'-dipireno (DIPI) e 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI) são derivados dos pirenos e apresentam as mesmas características ópticas. As propriedades destas moléculas serão mais detalhadas no Capítulo 3.

2.2. Luminescência

A luminescência consiste no processo de emissão de fótons por um composto, decorrente de um processo de excitação anterior. A emissão ocorre devido à relaxação do elétron de um estado excitado para o estado fundamental.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

De acordo com a fonte de excitação os processos recebem diferentes denominações (Tabela 2.1).

Tabela 2.1-- Classificação das fontes de excitação de luminescência

Fenômeno	**Fonte de excitação**
Fotoluminescência	Fótons
Radioluminescência	Radiação Ionizante
Quimiluminescência	Processos Químicos
Termoluminescência	Calor
Triboluminescência	Atrito
Eletroluminescência	Campo Elétrico

Neste trabalho são estudados os processos dos fenômenos relacionados à foto e eletroluminescência de compostos orgânicos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.2.1. Fotoluminescência

No estado fundamental os elétrons ocupam (segundo o princípio de exclusão de Pauli) orbitais moleculares, como os orbitais σ, π ou n, onde o último orbital ocupado é chamado de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia). No estado excitado, quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são promovidos para um dos orbitais σ*, π*, dos quais, o primeiro a ser preenchido corresponde ao LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Assim átomos, ou moléculas podem emitir luz quando elétrons, a partir do estado excitado, decaem para o estado fundamental.

O diagrama de Jablonski apresentado na *Figura 2.5* exibe os possíveis processos: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema, fosforescência, fluorescência atrasada. É importante notar que a absorção é um processo rápido (10^{-15} s) em relação aos outros processos, pois não há deslocamento do núcleo, de acordo com o princípio de Franck-Condon. À temperatura ambiente, a maioria das moléculas mantém-se no nível fundamental S_0, neste nível, a absorção de um fóton pode levar as moléculas para um dos níveis vibracionais S_1 ou S_2.

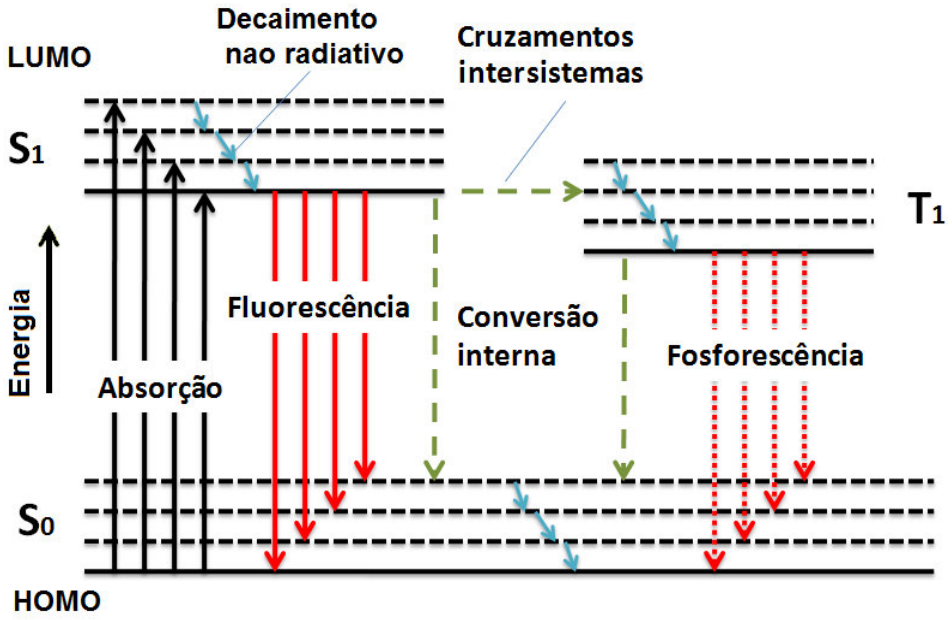


Figura 2.5 Diagrama de Jablonski apresentando as transições eletrônicas possíveis, quando uma molécula absorve energia.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

Os possíveis processos subsequentes de decaimentos radiativos e não radiativos são descritos a seguir:

- ***Conversão Interna:*** é um decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em sólidos, este processo é seguido por uma relaxação vibracional para o nível mais baixo do estado eletrônico final, com tempo de decaimento característico de 10^{-13} a 10^{-11} s.

- ***Fluorescência:*** emissão de fótons é originada pela relaxação $S_1 \rightarrow S_0$. A emissão de fluorescência ocorre a partir de S_1 e não depende do comprimento da onda de excitação (considerando que somente existe uma espécie no estado fundamental). De forma geral o espectro de emissão é um "espelho" do espectro de absorção, no entanto o espectro de fluorescência está localizado em comprimentos de onda maiores (com energia mais baixa) em relação ao espectro de absorção, dada a perda de energia no estado excitado (relaxação vibracional). De acordo com a regra de Stokes (uma observação empírica anterior ao diagrama de Jablonski), o comprimento da onda de emissão de fluorescência deve ser sempre maior que o da absorção. Entretanto, na maioria dos casos, o espectro de absorção se sobrepõe parcialmente ao espectro de

fluorescência. Ou seja, uma fração de luz é emitida em comprimento de onda menor que o da luz absorvida. Tal observação parece estar, num primeiro momento, em contradição com o princípio da conservação da energia. No entanto, isto pode ser explicado pelo fato de que à temperatura ambiente, uma pequena fração de moléculas está num nível vibracional maior que o nível 0 (distribuição entre os níveis de energia de acordo com a lei de Boltzmann), tanto no estado fundamental como no estado excitado. À temperatura de nitrogênio líquido (77K), essa violação da lei de Stokes deve desaparecer. Em geral, as diferenças entre os níveis vibracionais são similares nos dois estados: fundamental e excitado, tanto que o espectro de fluorescência frequentemente apresenta a primeira banda de absorção (regra do espelho). O intervalo (expresso em número de onda) entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado de desvio de Stokes. O tempo de decaimento característico para a emissão de um fóton é 10^{-9} – 10^{-6}s.

- ***Cruzamento Intersistema* CIS:** é uma transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes aos estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada no menor nível vibracional do estado S_1 pode mover-se para o nível vibracional isoenergético do estado tripleto T; então a relaxação vibracional leva-a para o nível vibracional mais baixo de T_1. O cruzamento intersistema pode ser suficientemente rápido (10^{-7} – 10^{-9} s) para competir com outros caminhos de decaimento a partir de S_1 (fluorescência e conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$).

- **Fosforescência:** corresponde ao decaimento de um estado excitado para um estado de menor energia. Tal transição é proibida por regra de spin, mas pode ser observada devido ao acoplamento spin-órbita durante este processo, que é mais lento em relação à fluorescência, ocorrem numerosas colisões entre moléculas que favorecem o cruzamento intersistema e a relaxação vibracional em S_0. O tempo de vida do estado tripleto pode nessas condições, ser longo o suficiente para se observar a fosforescência em uma escala de tempo 10^{-3}s a 1s ou mais.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.2.2. Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é a conversão de energia elétrica em radiação luminosa[22] por um meio, seja sólido, gás ou plasma. No caso deste trabalho, a EL é produzida em sólidos, mais especificamente, em filmes finos de moléculas orgânicas.

A corrente elétrica é resultado da polarização dos eletrodos do OLED, promovendo o deslocamento de elétrons e buracos através dos orbitais LUMO e HOMO, respectivamente. A recombinação do par elétron-buraco resulta na formação de éxcitons; que são definidos como quase partículas neutras que transportam energia.

De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total S=0 (antissimétricos) e são chamados de éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total S=1 (simétricos) e são chamados éxcitons de tripleto[23,24]. Destes éxcitons, só os éxcitons de singleto participam da emissão fluorescente, devido ao decaimento do estado excitado para o estado fundamental (antissimétrico) ter uma diferença de spin total S=0. Logo o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido pelas regras de seleção, enquanto que o decaimento do éxciton de tripleto que apresenta uma diferença de spin total S=1 é proibido.

Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não puder ser utilizada para a luminescência do composto, como é o caso dos compostos fluorescentes, os OLEDs fabricados com compostos fluorescentes são limitados com eficiência máxima em 25%.

No entanto, existem algumas interações nos compostos fosforescentes, como o acoplamento spin - órbita ou acoplamento entre estados vibracionais, que permitem relaxar as regras de seleção e realizar transições do estado tripleto para o estado fundamental. Desta forma, é possível obter emissão fosforescente, em OLEDs fabricados com compostos fosforescentes que possam alcançar uma eficiência máxima de 100%.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.3. Filmes Finos

Um filme fino é definido a partir da disposição física de um material no estado sólido ou no estado líquido, de tal forma que uma de suas dimensões (espessura) é muito menor do que as outras duas dimensões (largura e comprimento). Os filmes podem ser classificados como filmes espessos, de espessura superior que 1µm; e de filmes finos os que apresentem uma espessura igual ou inferior a 1µm.

Atualmente a tecnologia dos filmes finos possui grande relevância nas indústrias de ponta, com aplicações em diversas áreas: na microeletrônica, nas telecomunicações, nos revestimentos protetores e ópticos e na nanotecnologia. Diversas técnicas foram desenvolvidas para a caracterização dos filmes finos e das superfícies, e têm se tornado fundamental em diversas áreas científicas.

De forma similar aos filmes de semicondutores inorgânicos, o desempenho dos filmes de compostos semicondutores orgânicos está diretamente relacionado à sua estrutura molecular, cristalinidade, modo de crescimentos e de pureza [25]. No intuito de alcançar o melhor desempenho dos dispositivos baseados nestes compostos serão introduzidas as definições de crescimento e nucleação dos filmes finos orgânicos.

As modificações e alterações da superfície do substrato podem permitir o controle do crescimento e da morfologia dos filmes, que por sua vez podem influenciar as propriedades de um dispositivo orgânico, como no caso dos OLEDs [26,27]. Além disso, a morfologia do filme pode influenciar a mobilidade do portador[28], a injeção e o transporte no OLED o que, por sua vez, afeta seu desempenho óptico e elétrico[29].

Existem varias técnicas para depositar um filme fino orgânico. Neste trabalho foi empregada a técnica de evaporação térmica resistiva que faz parte das técnicas de deposição física por fase vapor (*PVD*). Na evaporação, a energia térmica é fornecida a uma fonte (cadinho), a partir da qual as moléculas do composto orgânico são evaporadas para serem depositadas sobre o substrato [30]. A nucleação do composto orgânico no substrato é função da taxa de deposição, temperatura e propriedades da superfície do substrato, interações intermoleculares e interações das moléculas com a superfície. Estas últimas dependem dos processos físicos que ocorrem entre a interface do semicondutor/substrato. A nucleação do composto num substrato pode ser definida pela equação 2.1:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

$$N_D = R^{\alpha} \exp \frac{E_i}{kT_S} \quad \text{(Eq.2.1)}$$

onde R é a taxa de deposição, α é uma constante relacionada ao tamanho do aglomerado, k é a constante de Boltzmann, Ts é a temperatura do substrato e Ei = $-E_{DES} + E_{DIFF} + \Delta G^*$, onde E_{DES} é a barreira energética para a dessorção, E_{DIFF} é a barreira energética para a difusão, e ΔG* é a barreira termodinâmica requerida para formar aglomerados estáveis[31].

Os fenômenos físicos de nucleação e crescimento de filmes finos e as teorias descritas são complexos[32]. Porém, existem parâmetros comuns como: *i.* substrato, *ii.* taxa de deposição, e *iii.* temperatura do substrato, que são relativamente simples de estudar e analisar [31].

i. Substrato

Os semicondutores orgânicos raramente são depositados sobre superfícies cristalinas e, portanto, nenhum crescimento epitaxial é geralmente observado[22]. Neste trabalho os dispositivos orgânicos foram fabricados sobre substratos vidro.

ii. Taxa de deposição

Tanto a nucleação como o crescimento de filmes orgânicos e inorgânicos dependem fortemente da taxa de deposição. Estudos nos dispositivos orgânicos indicam que para a obtenção de maiores valores de luminância[33], e de mobilidade[34] , as melhores taxas de deposição estão entre 2 e 7 Å/s[35].

iii. Temperatura do substrato

O aumento da temperatura do substrato além de diminuir o coeficiente de aderência da molécula dos semicondutores impede a nucleação e limita as condições operacionais dos dispositivos orgânicos [36].

2.3.1. Técnicas de deposição

Diversos trabalhos de crescimento e produção de filmes finos podem ser realizados no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (*LOEM*). Dentre diferentes formas de deposição por PVD (*Physical Vapor Deposition*), o laboratório possui as seguintes técnicas: i) evaporação térmica resistiva[37], ii) pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e iii) pulverização por *elétron beam*. O emprego de cada uma das técnicas varia

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

conforme as condições e a escolha dos compostos a serem depositados, podendo ser dividida em quatro etapas:

1. Emissão de partículas de uma fonte;
2. Transporte destas partículas até o substrato;
3. Condensação no substrato;
4. Processos de superfície ativados termicamente.

Estas técnicas de crescimento de filmes finos compartilham do mesmo raciocínio de funcionamento, variando apenas a forma da emissão de partículas (por evaporação resistiva, por plasma, por feixe de elétrons).

O transporte do composto depositado ocorre devido ao aquecimento a uma temperatura, na qual sua pressão de vapor é alta o suficiente para que suas partículas possam difundir da fonte para o substrato onde serão depositadas. Desta forma, durante a evaporação, existirá um fluxo das partículas do composto da fonte para o substrato. Ao encontrar o substrato a uma temperatura mais baixa, as partículas do composto colidem com o substrato e se condensam, resultando na formação do filme. A teoria da formação de filmes finos em substratos pode ser encontrada em diversas fontes da literatura[25,31].

Ao longo deste trabalho, utilizou-se apenas a técnica de evaporação térmica resistiva, mais adequada a moléculas orgânicas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.3.2. Técnica de codeposição térmica

No decorrer do estudo de fabricação de OLEDs, um composto se mostrou resistivo enquanto o outro apresentou elevada rugosidade, o que foi verificado através curva J x V e ausência de emissão luminosa. A solução deste problema foi encontrada com o uso da técnica de codeposição [38,39], que baseia-se na evaporação simultânea de dois compostos, sobre o mesmo substrato: um dos compostos, em maior proporção, é definido como matriz; o outro composto, em menor proporção, é definido como dopante. O uso da técnica de codeposição permite aumentar a condução através do aumento na mobilidade de cargas além do favorecimento da transferência de energia da matriz para o dopante. Para obter estes resultados a matriz deve ser escolhida adequadamente em função do composto dopante.

Para OLEDs baseados em compostos que apresentem baixa mobilidade de cargas, o uso da técnica de codeposição permite a produção de filmes

dopados recombinação de pares elétrons-buracos predominantemente na matriz, que resultará na sua emissão. Parte da energia do éxciton da matriz é transferida para o dopante, através de um processo envolvendo acoplamento dipolo-dipolo não radiativo como mostrado na *Figura 2.6.a,* caso haja superposição do espectro de emissão da matriz-doador e do espectro da absorção do dopante-aceitador. Na *Figura 2.6.b* é apresentado o processo de transferência de energia em função do diagrama de Jablonski.

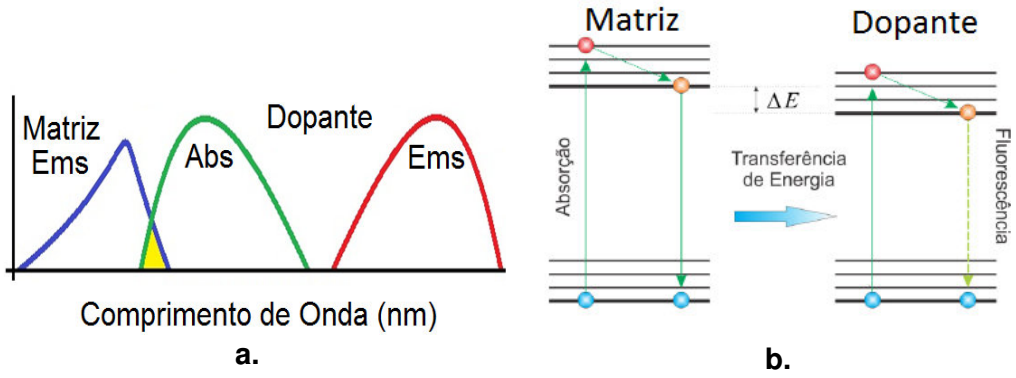


Figura 2.6 a. Representação dos espectros de emissão (Ems) e de absorção (Abs) do conjunto matriz:dopante numa camada codepositada. Em amarelo a região de sobreposição que permite a transferência de energia entre a matriz e dopante; **b.** Diagrama de Jablonski com a representação da transferência de energia.

Para que a fabricação do filme por codeposição tenha êxito, quatro fatores são determinantes: a.) o posicionamento dos sensores de espessura; b.) a taxa de deposição em relação aos cadinhos que contêm a matriz e o dopante; c.) o conhecimento do "Tooling Factor" (TF) corrigido a partir das deposições do dopante e d.) a relação entre as taxas de deposição da matriz e do dopante.

A *Figura 2.7* ilustra a câmara de deposição onde estão indicadas as posições dos sensores e dos cadinhos de deposição da matriz (M) e do dopante (D). A partir da figura se verifica a importância do posicionamento dos cadinhos, de forma que o sensor 2 detecte apenas a taxa de deposição do dopante.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

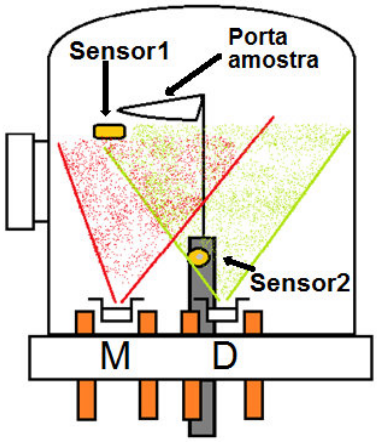


Figura 2.7 Representação esquemática da codeposição com ênfase para a posição dos sensores de espessura e dos cadinhos da matriz(M) e dopante(D).

Ainda de acordo com a *Figura 2.7* pode-se verificar que o posicionamento do sensor 1 faz com que este detecte tanto a matriz quanto o dopante. Para a correção da espessura detectada pelo sensor 1, se introduz outro fator de correção no controlador Sigma INFICON, chamado de "Crosstalking Factor" (FC). O parâmetro FC é definido como a razão das espessuras registradas pelos sensores para a deposição do dopante, de acordo com equação *(Eq 2.2)*:

$$FC = \frac{espessura\ detectada\ pelo\ sensor\ 1}{espessura\ detectada\ pelo\ sensor\ 2} \qquad \text{(Eq 2.2)}$$

A relação entre as taxas de deposição da matriz e do dopante fornece o percentual de dopagem do filme (***f***) de acordo com a equação *(Eq 2.3):*

$$f = \frac{T_d}{T_d + T_m} \quad \text{ou simplesmente,} \quad T_d = \frac{f\,T_m}{1-f} \qquad \text{(Eq 2.3)}$$

Nesta equação, o ***Td*** representa a taxa de deposição do dopante e o ***Tm*** é a taxa de deposição da matriz.

2.3.2.1. Transferência de energia

Para que ocorra a transferência de energia entre a matriz e o dopante é necessário que os níveis do estado excitado da matriz esteja localizada acima dos níveis do estado excitado do dopante[40]. Dependendo então das condições com as quais se encontram as moléculas que vão interagir, podem existir dois tipos de transferência de energia:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

1. Transferência de energia radiativa.

Esta transferência de energia ocorre por meio de fótons, através do decaimento eletrônico da matriz do estado excitado (M*) para seu estado fundamental, que libera energia de forma radiativa e emite um fóton ($h\nu$). Este fóton é absorvido pelo dopante, a qual sofre uma transição para um dos seus estados excitados (D*), exemplificado pela equação *(Eq 2.4)*:

$$(M^* \rightarrow M + h\nu \qquad h\nu + D \rightarrow D^*) \qquad \text{(Eq 2.4)}$$

Este processo requer que os espectros de emissão da molécula doadora, e de absorção da molécula aceitadora, estejam sobrepostos.

2. Transferência de energia não radiativa.

A transferência de energia não radiativa requer certa interação entre as duas moléculas (matriz e dopante), através de interações colombianas e interações de sobreposição de orbitais intermoleculares. Aqui, a transferência de energia só vai acontecer se os espectros de emissão da molécula doadora, e de absorção da aceitadora, estiverem sobrepostos, além de possuir certas condições quanto à separação entre elas. Dentre os possíveis tipos de transferência de energia, são destacados os tipos: i) Förster e ii) Dexter.

- **Transferência de energia tipo Förster**

A transferência de energia tipo Förster ocorre a partir da interação dipolo-dipolo entre os estados singletos das moléculas da matriz e do dopante, a uma distância de 1 a 10nm e em uma escala de tempo de 10^{-9}s[41]. A transferência de energia da matriz para o dopante ocorre de forma que o espectro de emissão do matriz se sobrepõe ao espectro de absorção do dopante.

- **Transferência de energia tipo Dexter**

A transferência de energia tipo Dexter é devida à superposição de orbitais intermoleculares levando apenas a conservação de spin total do sistema matriz-dopante como um todo. Estas interações incluem intercâmbio de elétrons Portanto, transferências de energia de tripleto-tripleto e singleto-tripleto são de curto alcance, devido principalmente à superposição de orbitais moleculares.

Embora a transferência de energia tipo Dexter seja permitida, a transferência tipo Förster ocorre muito mais rapidamente superando a ocorrência da transferência do tipo Dexter, e torna este tipo de transferência desprezível para estes estados. A transição de elétrons é um processo de curto alcance,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

extremamente dependente da distância (R) entre doador (matriz) e receptor (dopante).

2.4. OLEDs

Um diodo orgânico emissor de luz (OLED) consiste em uma sucessão de filmes finos orgânicos depositados entre dois eletrodos, dos quais um deve ser transparente para que possa haver a emissão luminosa. Existem diversas estruturas de camadas em OLEDs[42], conforme serão apresentadas a seguir.

Na *Figura 2.8.a.* é apresentada a estrutura mais simples (bicamada) para um OLED, que é constituído pelas seguintes camadas: um anodo injetor buracos (oxido de índio dopado com estanho, ITO), uma camada transportadora de buracos (CTB), uma camada do composto emissor (CE) que possui também propriedades de condução de elétrons e, por fim, a camada metálica do catodo injetor de elétrons (Al)[42]. Na *Figura 2.8.b*. é apresentada uma estrutura um pouco mais complexa (muticamadas), onde cada uma das camadas possui uma função específica: a) transporte de cargas (elétrons ou buracos), e que são chamadas de Camadas Transportadoras de Elétrons (CTE) ou Buracos (CTB), com o objetivo de otimizar a recombinação de cargas, b) injetores de cargas (CIE camada injetora de elétrons ou CIB camada injetora de buracos), usados para aumentar a injeção de portadores dentro do dispositivo. Outras camadas têm a função de bloquear portadores, a fim de se evitar que certo tipo de cargas sejam transportadas através delas. Estas camadas são conhecidas como Camadas Bloqueadoras de Elétrons (CBE) ou de Buracos (CBB).

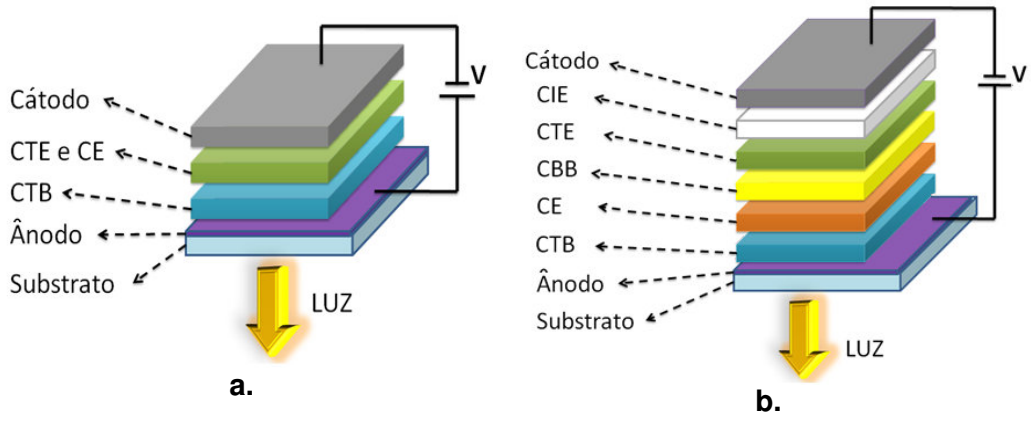


Figura 2.8 Arquiteturas comuns em OLEDs – **a.** Bicamada e **b.** Multicamada.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

A estrutura de um OLED varia de acordo com o grau de aperfeiçoamento de sua arquitetura. Na literatura, é comum o relato de OLEDs contendo bicamadas, tricamadas e multicamadas orgânicas. A arquitetura de multicamadas é utilizada para superar fatores que limitam a eficiência do *OLED*, como a baixa mobilidade de portadores[43].

2.4.1. Mecanismos de funcionamento de um OLED

Os principais mecanismos de funcionamento de um dispositivo eletroluminescente orgânico (OLED) são apresentados na *Figura 2.9*, e podem ser resumidos em quatro etapas: (1)injeção de cargas, (2)transporte de cargas, (3)formação de éxcitons e recombinação de cargas e (4)emissão luminosa.

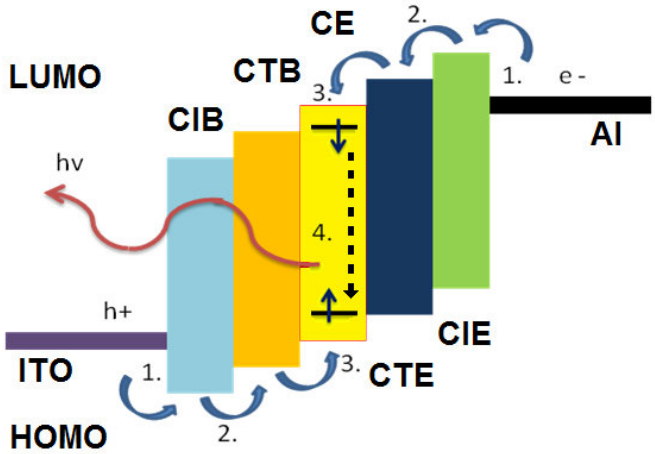


Figura 2.9 Os mecanismos de eletroluminescência em OLEDs.

- **Injeção de cargas**

A primeira etapa do mecanismo de funcionamento de um OLED corresponde ao processo de injeção de cargas do filme metálico para o filme do semicondutor, quando um potencial é aplicado entre os dois eletrodos do dispositivo OLED. A junção destes dois filmes provoca um efeito de interação entre as interfaces resultando numa barreira de potencial conhecida como barreira Schottky (*Figura 2.10*).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

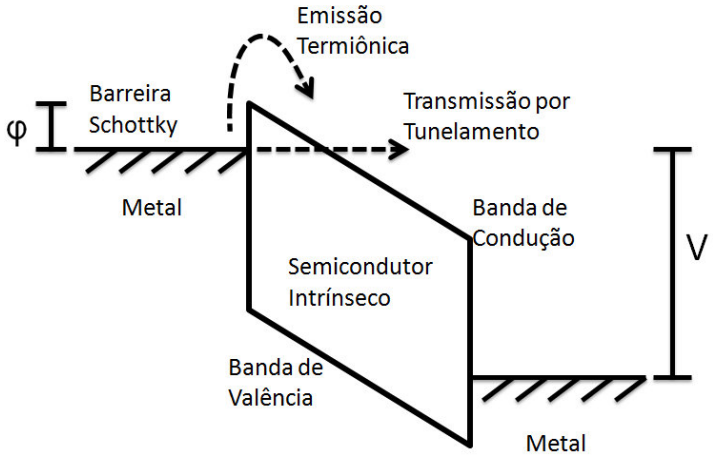


Figura 2.10 Esquema dos processos de injeção termiônica e injeção por tunelamento em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal. φ corresponde à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

Atualmente, dois modelos são utilizados para descrever os processos de injeção de carga em semicondutores orgânicos: injeção por tunelamento de Fowler-Nordheim e injeção termiônica de Richardson-Schottky[44]. Os processos de injeção são dominados por uma barreira formada na interface entre as camadas orgânica e de metal. Esta barreira é definida como a separação de energia do nível de Fermi E_F do eletrodo e do HOMO, ou do LUMO da camada orgânica.

Os estudos de Fowler-Nordheim explicam a emissão de elétrons da superfície de um condutor no vácuo, sob a influência de um campo elétrico externo[45]. A teoria de emissão explica a transmissão de elétrons por tunelamento através de uma barreira triangular devida a alteração do potencial do metal através da aplicação de um campo. A expressão formulada para a densidade de corrente do OLED, quando o processo de injeção é predominantemente dado pelo mecanismo de tunelamento, é descrita a seguir *(Eq 2.5)*:

$$J = \left(\frac{q^3\xi^2}{2\pi h\varphi}\right)\exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{(2m^*)}\varphi^{1.5}}{3hq\xi}\right) \qquad \text{(Eq 2.5)}$$

Onde q corresponde à carga do elétron, m* à massa efetiva do elétron, h à constante de Planck e φ à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor orgânico, ξ é definido como intensidade do campo elétrico, podendo ser escrito como ξ =V /d, onde V é o potencial elétrico aplicado entre os

eletrodos e d a espessura total do semicondutor orgânico. Na *Figura 2.11* é apresentada a aplicação do modelo de Fowler-Nordheim para um dispositivo OLED.

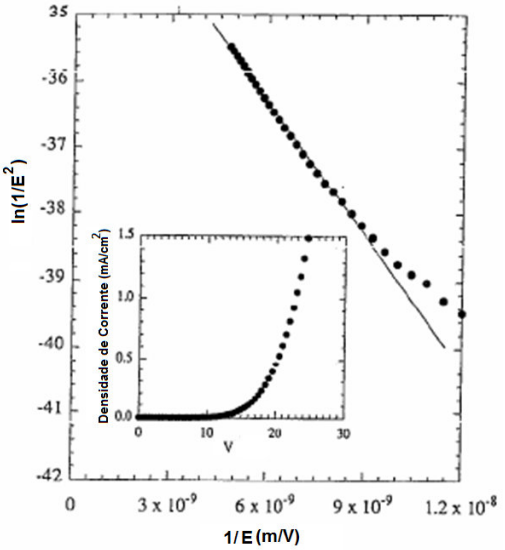


Figura 2.11 Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/E^2)$x(1/E), onde E é campo elétrico aplicado. Um ajuste para teoria Fowler-Nordheim (linha continua) para injeção por tunelamento é apresentado.

Na injeção termiônica, os elétrons possuem energia térmica suficiente para superar a barreira de potencial. A densidade de corrente para este modelo é descrita pela expressão a seguir *(Eq 2.6)*:

$$\boldsymbol{J = \left(-\frac{4\pi k^2 m}{h^3}\right) T^2 \, exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right)} \qquad \text{(Eq 2.6)}$$

Onde T é a temperatura e k a constante de Boltzmann. Os outros parâmetros foram descritos anteriormente. Na *Figura 2.12* é apresentado um exemplo de uma aplicação deste modelo, onde é possível observar a dependência da corrente termiônica com a intensidade do campo elétrico aplicado e da temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

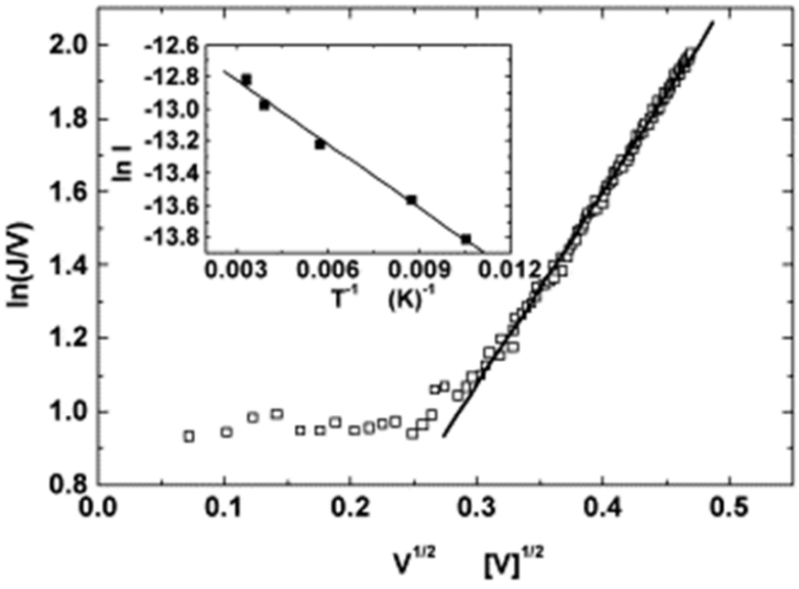


Figura 2.12 Comportamento característico da corrente para um dispositivo orgânico onde a injeção termiônica governa a injeção de portadores (linha continua). Inserida na figura é apresentado o comportamento do logaritmo da corrente em função do inverso da T.

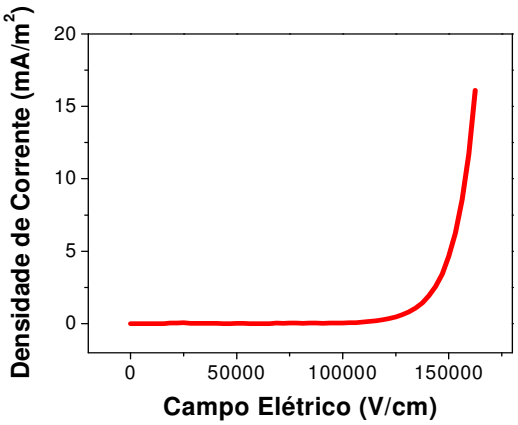
PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

- **Transporte de cargas**

A segunda etapa do mecanismo de funcionamento do OLED refere-se ao transporte de cargas, no qual o campo elétrico aplicado nos eletrodos promove a difusão e o deslocamento de cargas através das diversas camadas de filmes orgânicos. Os elétrons migram do cátodo para o interior do OLED através do orbital molecular desocupado de menor energia LUMO; enquanto os buracos migram do ânodo para o interior do OLED, através do orbita molecular ocupado de maior energia HOMO. Devido ao menor grau de desordem no HOMO com relação ao LUMO, a mobilidade dos buracos é sempre maior do que dos elétrons[46]. Este fenômeno deve ser levado em consideração na hora do projeto do dispositivo, como será visto mais adiante.

Na *Figura 2.13*.a é apresentada a curva J x V de um OLED e na *Figura 2.13.b* são apresentados os regimes de transporte de cargas que governam o funcionamento de um OLED. A escala log-log permite evidenciar os diferentes regimes: 1. **ôhmico**, 2. corrente limitada por carga espacial (**SCLC**, *space charge limited current*), 3. corrente limitada por armadilhas (**TCL**, *trapped charge limited*) e 4. corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (**TLSCLC**, *trap free space charge limited current*).

a.



b.

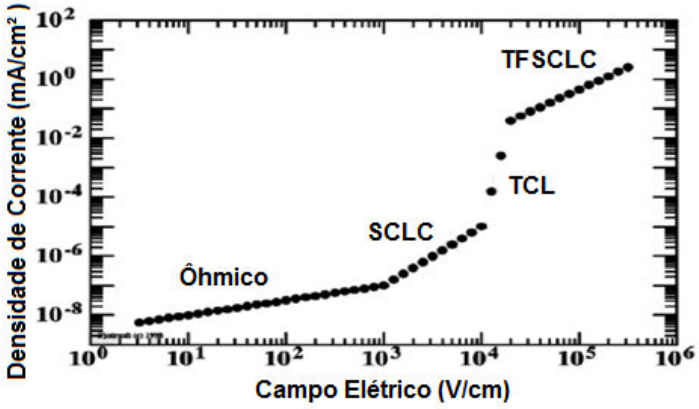


Figura 2.13 a. Comportamento da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para o funcionamento de um OLED e **b.** regimes de transporte para o funcionamento de um OLED.

O ***regime ôhmico*** é caracterizado pela variação linear da densidade de corrente em função da tensão aplicada (ou seja, **J≈V**) e é observado para baixos valores de tensão, da ordem de 0,1-2 Volts. Este regime é expresso pela seguinte equação *(Eq 2.7)*:

$$\boldsymbol{j = q\mu n_0 \frac{V}{d}} \qquad \text{(Eq 2.7)}$$

Onde q é a carga do elétron, μ é a mobilidade das cargas, n_0 é carga livre gerada termicamente, d a espessura do dispositivo e V a tensão aplicada.

No ***regime de corrente limitada por carga espacial, SCLC,*** a densidade de corrente é proporcional ao quadrado da tensão aplicada (**J≈V²**). Neste regime a densidade de carga livre gerada termicamente em um dispositivo é desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi está localizado abaixo da energia das armadilhas, o que resulta no excesso de cargas nas proximidades do eletrodo (denominada carga espacial), que por sua

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

vez limitará a corrente do dispositivo. A expressão da densidade de corrente neste regime é dada pela Lei de Mott-Gurney *(Eq 2.8)*:

$$\boldsymbol{j = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V^2}{d^3}} \qquad \text{(Eq 2.8)}$$

Onde ε é o valor da permeabilidade do semicondutor orgânico, μ é a mobilidade das cargas, n_0 é carga livre gerada termicamente, d a espessura do dispositivo e V a tensão aplicada.

O **regime de corrente limitada por armadilhas, TCL,** é caracterizado pelo deslocamento do nível de Fermi em direção ao LUMO, resultando num aumento da densidade de elétrons injetados. Tal comportamento ocorre quando as armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi ficam preenchidas, diminuindo a população de armadilhas vazias e aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons. A densidade de corrente é expressa por uma lei de potencias, descrita a seguir *(Eq 2.9)*:

$$\boldsymbol{j = N_{LUMO}\mu_n q^{1-m}\left(\frac{\varepsilon_m}{N_{m+1}}\right)^m\left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{m+1}\frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}} \qquad \text{(Eq 2.9)}$$

Onde $\mathbf{N_{LUMO}}$ é a densidade de estados de condução no LUMO, m é definido como a razão entre as temperaturas Tt / T, que por sua vez Tt é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas dada por **Tt = (Et / k)** e Et é a energia característica das armadilhas.

O **regime de corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas, TFSCLC,** é identificado logo após o TCL, quando todas as armadilhas ficam ocupadas. A relação da densidade de corrente com a tensão volta a ser quadrática ($\mathbf{J \approx V^2}$), porém a mobilidade das cargas é maior do que a medida no regime SCLC[47,48].

- **Recombinação de cargas e emissão**

A terceira e a quarta etapa do mecanismo de funcionamento de um OLED correspondem à formação do éxciton e à recombinação das cargas e a emissão luminosa. O par elétron-buraco resulta na formação de uma quase-partícula neutra conhecida como éxciton, conforme exibido na *Figura 2.14.* O éxciton, que no caso especifico dos compostos orgânicos, é do tipo de Frenkel[49], possui uma energia de ligação da ordem de 1eV e um raio de 10 angstroms, comparável ao tamanho da molécula ou menor que à distância

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

intermolecular. O éxciton é responsável pela transferência de energia à molécula excitando-a, a emissão luminosa ocorre quando o elétron retorna ao estado fundamental com a emissão de fóton. O comportamento eletroluminescente é gerado pela recombinação sucessiva dos éxcitons do tipo Frenkel.

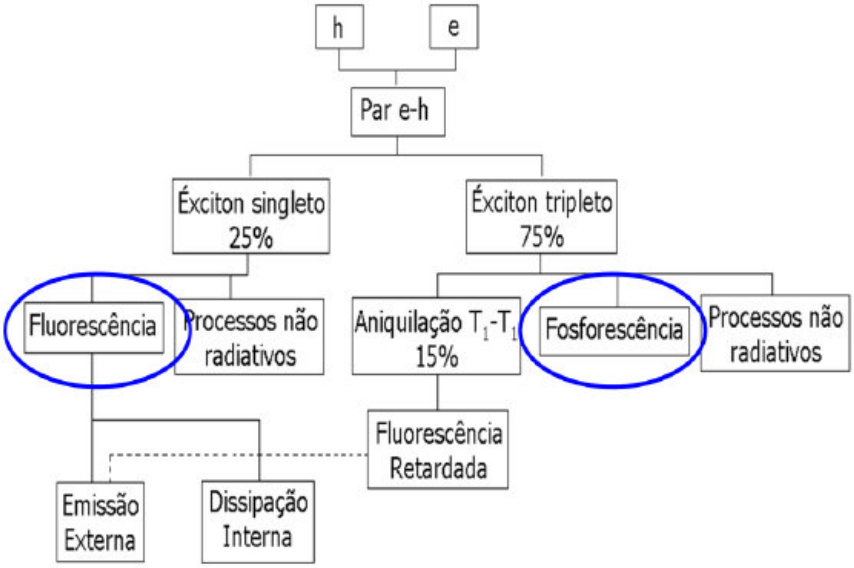


Figura 2.14 Processos de formação de éxciton, de recombinação e de emissão num dispositivo OLED.

Conforme já apresentado na seção 2.2.2., de acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total S=0 e são antissimétricos e denominados de éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total S=1, são simétricos e chamados éxcitons de tripleto.

O estado fundamental tem spin antissimétrico com spin total S=0, de forma que o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido, enquanto que o decaimento S=1 é proibido pelas regras de seleção. Sendo assim, a energia dos éxcitons de tripleto não poderá ser utilizada para a luminescência do composto. Logo os dispositivos OLEDs fabricados a partir de emissores fluorescentes terão uma eficiência teórica máxima limitada a 25%, enquanto para OLEDs com emissores fosforescentes não apresentam esta limitação.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.5. Determinação dos níveis HOMO e LUMO

A determinação dos valores dos níveis de energias HOMO e LUMO para os compostos componentes de um OLED são de extrema importância para a construção de dispositivos eficientes.

A técnica da voltametria cíclica fornece uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos a partir da determinação do valor do nível HOMO. Inicialmente o método foi descrito para sistemas em solução [50].

Por outro lado através da medida do espectro de absorção do composto é possível determinar o valor do *gap* E_{GAP}, que permite a determinação do valor do nível LUMO dos compostos.

2.5.1. Obtenção dos parâmetros eletroquímicos

Parâmetros eletroquímicos como o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (χ) podem ser obtidos através da técnica de voltametria cíclica. Tais parâmetros são utilizados para a construção do diagrama rígido de bandas de energia para os OLEDs[51], o que é fundamental para o desenvolvimento e compreensão do funcionamento dos diversos dispositivos. Os valores dos níveis de energia do HOMO e do LUMO estão relacionados aos valores de IP e χ, que permitem determinar a barreira de interface de energia[52]. A representação esquemática da relação entre os diferentes parâmetros eletroquímicos encontra-se na *Figura 2.15*.

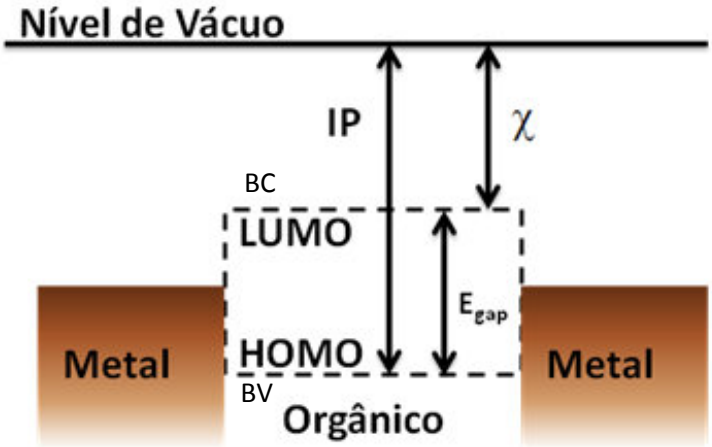


Figura 2.15 Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

A partir da *Figura 2.15*, obtém-se a densidade de estados para as bandas de valência (BV) e condução (BC). A banda proibida E_{GAP} corresponde à diferença entre as bandas de valência e condução, e o potencial de ionização (IP) corresponde à energia entre o nível de vácuo e a banda de valência.

Valores de IP e χ são influenciados por efeitos de polarização e relaxamento estrutural, desta forma os compostos orgânicos não apresentam uma banda como ocorre em um semicondutor inorgânico cristalino, existindo apenas intervalos de energia com elevada densidade de estados energeticamente distribuídos que correspondem aos níveis HOMO e LUMO das moléculas.

As informações de uma espécie química são registradas a partir de curvas da corrente e potencial elétrico, conhecido como voltamogramo, como é exemplificado na *Figura 2.16.* O registro é feito durante a eletrólise numa célula eletroquímica constituída por três eletrodos: O de trabalho (local aonde ocorre o processo redox), o de contra-eletro (material que não sofre reação, só fecha o circuito) e o de referencia (potencial constante e conhecido). Em geral, estas medidas são realizadas para a avaliação de moléculas.

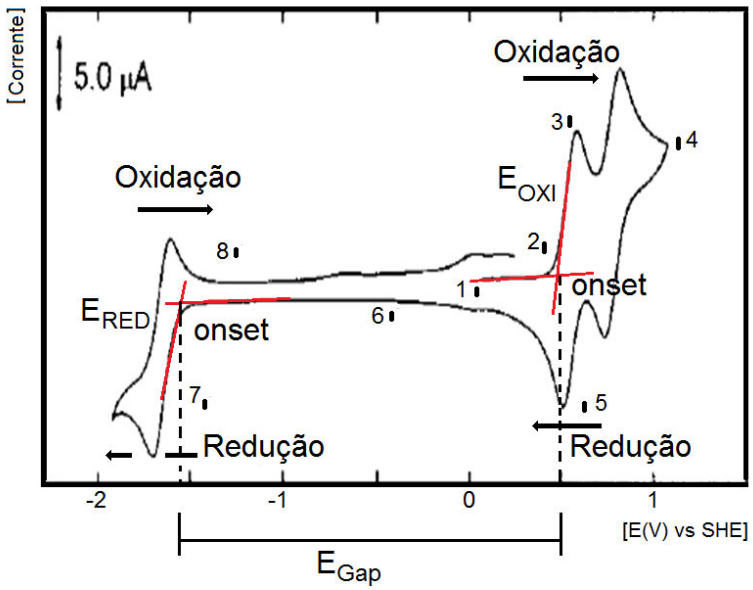


Figura 2.16 Exemplo de um voltamograma, com ênfase nos potenciais de oxidação e redução e nos processos de oxidação e de redução.

A *Figura 2.16* apresenta um exemplo de um voltamograma de uma determinada amostra molecular e a partir do voltamograma é possível identificar

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

os potenciais de oxidação (E_{OXI}) e de redução (E_{RED}), através da interseção de duas tangentes traçadas sobre o primeiro pico de oxidação e outras duas tangentes sobre o pico de redução do voltamograma. A medição é descrita logo abaixo:

1) O início da varredura no potencial elétrico foi no sentido positivo (anódico);
2) O potencial torna-se positivo o suficiente para gerar uma corrente anódica entre as espécies, oxidando a amostra no eletrodo de trabalho;
3) A reação continua no eletrodo até que a maioria das espécies tenha sido oxidada, alcançando o primeiro pico de corrente, determinando o E_{OXI};
4) A corrente decai no restante da varredura até um ponto em que a varredura de potencial elétrico é invertida, sentido negativo (catódica);
5) A varredura no sentido negativo procede de maneira semelhante à varredura positiva, a partir deste instante a corrente catódica continua a decair até o ponto onde se inicia a redução das espécies oxidadas;
6) A corrente catódica é dada à medida que a concentração das espécies oxidadas diminui significativamente;
7) O potencial elétrico torna-se negativo o suficiente para gerar uma corrente catódica entre as espécies, reduzindo a moléculas da amostra no eletrodo de trabalho, um pico de corrente é detectado quando a maioria das espécies é reduzida;
8) Após detecção do potencial de redução, a corrente catódica diminui até o momento da inversão da varredura do potencial elétrico.
9) Observa-se o processo de oxidação na espécie reduzida e se completa o ciclo de varredura de potencial.

No processo de oxidação, cargas são removidas da amostra quando a tensão aplicada atinge um valor de potencial correspondente ao estado mais alto ocupado na banda de valência. Com o aumento de tensão, mais estados são esvaziados. O mesmo ocorre para o processo de redução, porém de modo contrário.

A reversibilidade do processo nos potenciais de oxidação (E_{OXI}) e redução (E_{RED}) são indícios de que não houve degradação eletroquímica da amostra. Além disso, quanto se determina os potenciais de oxidação e redução no mesmo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

voltamograma, conforme é observado na *Figura 2.16*. , se obtém a partir da diferença entre estes, o valor de energia da banda proibida (E_{GAP}).

Informações eletroquímicas como: o comportamento de oxidação, a estimativa do potencial de ionização (IP) e a eletroafinidade (χ) necessitam de uma relação dos potenciais eletroquímicos em função ao nível do vácuo.

Por conveniência, refere-se o valor potencial (E*) para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), de forma a corrigir a referência para o nível do vácuo. A conversão dos valores de SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos ou experimentais. Neste trabalho, a energia correspondente de E*, corresponde a aproximadamente -4,6±0,1 eV na na escala do vacuo [53].

$$E_{SHE} \approx E_{VAC} + 4{,}6eV \qquad \text{(Eq 2.10)}$$

Onde E_{SHE} corresponde ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e E_{vac} o potencial do vácuo. Considerando-se a correção para o uso de eletrodo de referência Ag/AgCl, o potencial pode ser expresso por:

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{SHE} - 0{,}2\ eV \approx E_{VAC} + 4{,}4\ eV \qquad \text{(Eq 2.11)}$$

A partir do valor do potencial de oxidação E_{ox} relativo ao eletrodo de referência Ag/AgCl, pode-se calcular o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo.

$$E_{OX} = E'_{OX} + E_{Ag/AgCl} \approx E'_{OX} + E_{VAC} + 4{,}4\ eV \qquad \text{(Eq 2.12)}$$

Se $E_{vac}=0$ pode calcular o potencial de ionização $IP=eE_{ox}$, onde e corresponde a carga elementar. Desta forma, obtém-se o nível HOMO em um diagrama de energia, correlacionado a outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e ânodo.

2.6. Diagrama CIE

O olho humano é sensível a comprimentos de onda que variam de 350 a 700 nm. Todas as cores visíveis podem ser obtidas a partir da combinação de três cores fundamentais monocromáticas: azul, verde e vermelho. A Comission Internacionale l'Eclairage(CIE) adotou um colorímetro padrão[54] que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

Os valores cartesianos deste diagrama derivam-se dos estímulos espectrais x(λ), y(λ) e z(λ), os quais são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz. A curva y(λ) corresponde à resposta fotônica pelo olho humano da cor verde e a normalização desta curva corresponde a um pico em 550nm[55]. As curvas z(λ) e x(λ) correspondem a cor azul e vermelha, respectivamente, de acordo com a *Figura 2.17*.

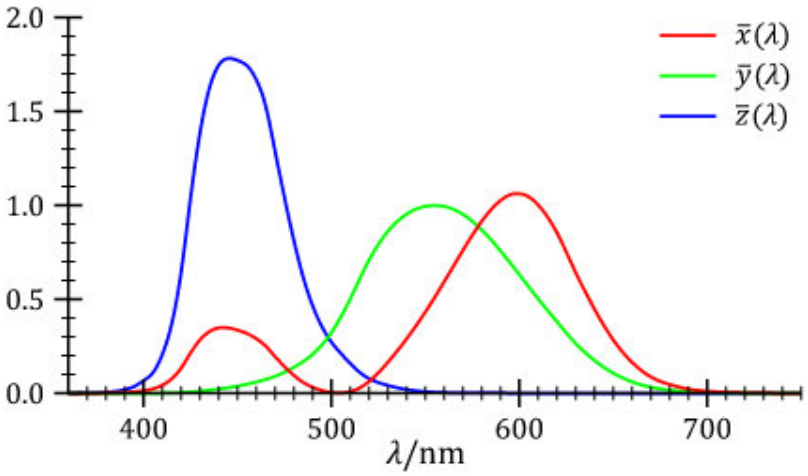


Figura 2.17 Curvas padrões para as cores primárias do CIE.

A partir destas curvas, definiram-se as funções X, Y e Z que geraram as coordenadas *(Eq 2.13)*:

$$X = \int \emptyset(\lambda)\bar{x}(\lambda)\, d\lambda \quad Y = \int \emptyset(\lambda)\bar{y}(\lambda)\, d\lambda \quad Z = \int \emptyset(\lambda)\bar{z}(\lambda)\, d\lambda \qquad \text{(Eq 2.13)}$$

Onde $\emptyset(\lambda)$ corresponde à curva de emissão fotoluminescente e eletroluminescente. As coordenadas de cores normalizadas x, y e z do CIE são definidas pelas seguintes equações *(Eq 2.14)*:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \qquad \text{(Eq 2.14)}$$

Geralmente, são consideradas apenas duas coordenadas x e y, uma vez que a coordenada z pode ser determinada em função das outras. Isto resulta num mapa multicromático, em função de x e y, (*Figura 2.18*), definido como diagrama de Cromaticidade CIE 1931[56].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

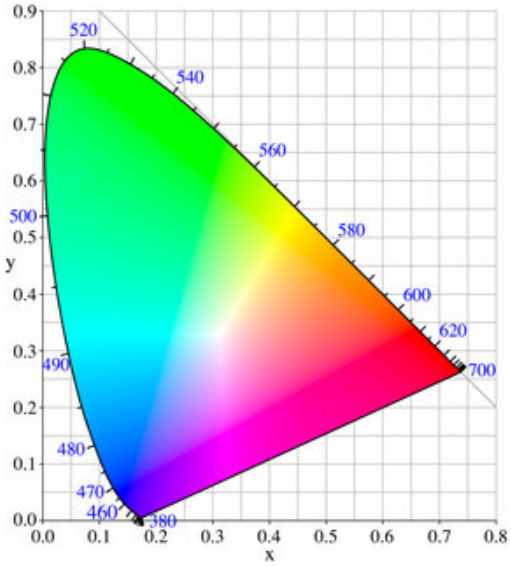


Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

Para o cálculo de parâmetros de: i) pureza de cor, ii) luminância e iii) eficiência luminosa, de um dispositivo emissor de luz é preciso introduzir alguns conceitos importantes sobre radiometria e fotometria. Na radiometria é medida a radiação eletromagnética (UV, visível e IR) em termos da potência absoluta. Na fotometria é medida a luz visível em função do brilho percebido pelo olho humano, uma vez que a potência radiante em cada comprimento de onda é ponderada por uma eficácia luminosa (função) que modela a sensibilidade do olho humano[57], desta forma, a sensação de cor é padronizada e quantificada.

O conceito de luminância está diretamente relacionado com a claridade percebida pelo observador, ou seja, com o efeito visual que a iluminação produz na superfície considerada. A luminância, expressa em [cd/m^2] é uma quantidade fotométrica relacionada com o fluxo luminoso por unidade de área mediante a seguinte equação [58]*(Eq. 2.15)*:

$$L = \frac{d\varphi}{d\Omega\, dA\, cos\theta} \qquad \text{(Eq 2.15)}$$

Onde dφ corresponde ao elemento do fluxo luminoso, dΩ ao ângulo solido, dA a área de um elemento de superfície e θ ao ângulo entre a normal da superfície com a direção do raio luminoso.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

2.7. Eficiência dos OLEDs

Um dos principais fatores a se considerar sobre OLEDs se baseia na sua eficiência, ou seja, a razão entre a potência luminosa e a potência elétrica. Conforme apresentado na seção no final 2.4.1, parte da energia é perdida em processos não radiativos. Em geral, para se obter um OLED eficiente, alguns fatores devem ser bem estabelecidos:

1. A injeção e o transporte das cargas devem ser equilibrados;
2. Alta eficiência do fator de acoplamento ótico;
3. Baixas tensões de operação;

A partir da obtenção Luminância é possível calcular a eficiência externa do OLED, através da equação *(Eq 2.16)*:

$$\boldsymbol{Eficiência\ Externa} = \frac{\boldsymbol{Potência\ Luminosa}}{\boldsymbol{Potência\ Elétrica}} = \frac{\boldsymbol{L\ x\ A}}{\boldsymbol{V\ x\ I}} \qquad \text{(Eq 2.16)}$$

Onde L representa a luminância do dispositivo OLED e é dado na unidade de cd/m^2, A representa a área de emissão do dispositivo em m^2, V a tensão aplicada no dispositivo (V) e I corresponde a corrente (A).

Para novos compostos, principalmente aqueles que provem de outras áreas de pesquisa, a medida de eficiência não é fundamental, já que os dispositivos precisam de pesquisas para serem otimizados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

Referências do capítulo 2

[1] SHULTS, M. D.; IMPERIALI, B. Versatile fluorescence probes of protein kinase activity. **Journal of the American Chemical Society,** v. 125, n. 47, p. 14248 - 14249, 2003.

[2] BAKIR, M.; GREEN, O.; MULDER, W. H. Synthesis, characterization and molecular sensing behavior of [ZnCl2(g3-N,N,O-dpkbh)] (dpkbh = di-2-pyridyl ketone benzoyl hydrazone). **Journal of Molecular Structure** , v. 873, p. 17-28, 2008.

[3] NASKAR, S. et al. Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in generating varied molecular architectures: Synthesis and structural characterization of a binuclear double helical Zn(II) complex and a Mn(II) coordination polymer. **Dalton Transactions**, n. 11, p. 1150 – 1159, 2007.

[4] DESPAIGNE, A.A.R. et al. Copper(II) and zinc(II) complexes with 2-formylpyridine-derived hydrazones. **Polyhedron**, v. 28, n. 17, p. 3797 – 3803, 2009.

[5] POURALIMARDAN, O. et al. Hydrazone Schiff base-manganese(II) complexes: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 5, p. 1599 - 1608, 2007.

[6] BASU, C. et al. A novel blue luminescent high-spin iron(III) complex with interlayer O–H…Cl bridging: Synthesis, structure and spectroscopic studies. **Polyhedron**, v. 26, n. 14, p. 3617 - 3624, 2007.

[7] SCHMIDT, E. W. **Hydrazine and its Derivatives: Preparation,Properties, Applications**. New York: Wiley, 1984.

[8] SCHIESSL, H. W. **Encyclopedia of Chemical Technology**, New York: ed.Othmer, K. , Wiley, 3rd edn., 1980, vol. 12, p. 734

[9] COLLINS, G. E.; ROSE-PEHRSSON, S. L. Sensitive, fluorescent detection of hydrazine via derivatization with 2,3-naphthalene dicarboxaldehyde. **Analytica Chimica Acta** , v. 284, n. 1, p. 207 - 215, 1993.

[10] DOROSHENKO, A. O. et al. Excited state intramolecular proton transfer reaction and luminescent properties of the ortho-hydroxy derivatives of 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 253 - 265, 2000.

[11] DOMINGUES JR., N. S. et al. Computational study of the excited states of 2,5-bis(benzoxazol-29-yl)-hydroquinone and its monomethoxy derivative. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 9, p. 1861 - 1866, 1997.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

[12] RODEMBUSCH, F. S. et al. Synthesis and spectroscopic characterisation of new ESIPT fluorescent protein probes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 4, n. 3, p. 254-259, 2005.

[13] ZHANG, G. et al. EFFECT OF SOLVENT ON NONLINEAR REFRACTIVE INDEX OF 2-(2′-HYDROXYPHENYL) BENZOXAZOLE. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials**, v. 12, p. 385, 2003.

[14] NAKAMURA, N. et al. A Novel Blue Light Emitting Material Prepared from 2-(o-Hydroxyphenyl)benzoxazole. **Chemistry Letters** , v. 23, n. 9, p. 1741 - 1742, 1994.

[15] RODEMBUSCH, F. S. et al. the first silica aerogels fluorescent by excited state intramolecular proton transfer mechanism (ESIPT). **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 15, p. 1537 - 1541, 2005.

[16] LAURENT, A. **Annales de chimie et de physique**, v. 66, p. 136, 1837.

[17] SAHOO, D. et al. Lipid-triggered Conformational Switch of Apolipophorin III Helix Bundle to an Extended Helix Organization. **Journal of Molecular Biology**, v. 321, n. 2, p. 201 - 214, 2002.

[18] YAMANA, K. et al. Bis-Pyrene-Labeled Oligonucleotides: Sequence Specificity of Excimer and Monomer Fluorescence Changes upon Hybridization with DNA. **Bioconjugate Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 1266 - 1273, 2002.

[19] BIRKS, J. B.; MUNRO, I. H.; LUMB, M. D. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physics Science**, v. 280, p. 289, 1964.

[20] TEMPLER, R. H. et al. Sensing isothermal changes in the lateral pressure in model membranes using di-pyrenyl phosphatidylcholine. **Faraday Discussions**, v. 111, p. 41 - 53, 1998.

[21] POKHREL, M. R.; BOSSMANN, S. H. Synthesis, Characterization, and First Application of High Molecular Weight Polyacrylic Acid Derivatives Possessing Perfluorinated Side Chains and Chemically Linked Pyrene Labels. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 10, p. 2215 - 2223, 2000.

[22] Mueller G., **Electroluminescence I, Semiconductor and Semimetals**. [S.l.]: Acad. Press, v. 64, 2000.

[23] Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R. Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 11, p. 2095 - 2106, 1999.

[24] TSUBOI, T. Electronic states of phosphorescent molecules Ir(ppy)3 and PtOEP used in organic light emitting diodes. **Journal of Luminescence**, v. 119, p. 288 - 292, 2006.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

[25] VIRKAR, A. A. et al. Organic Semiconductor Growth and Morphology Considerations for Organic Thin-Film Transistors. **Advanced Materials**, v. 22, n. 34, p. 3857 - 3875, 2010.

[26] KIM, Y. D. et al. Effects of morphological control on the characteristics of vertical-type OTFTs using Alq3. **Ultramicroscopy**, v. 108, n. 10, p. 1237 - 1240, 2008.

[27] Lim S.H. et al. Dependence of surface morphology on molecular structure and its influence on the properties of OLEDs. **Ultramicroscopy**, v. 108, n. 10, p. 1251 - 1255, 2008.

[28] Giebeler C. et al. Space-charge-limited charge injection from indium tin oxide into a starburst amine and its implications for organic light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 19, p. 2448 - 2450, 1998.

[29] HO, M.-H. et al. A morphologically stable host material for efficient phosphorescent green and red organic light emitting devices. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 2, p. 943 - 947, 2008.

[30] FREUD, L. B.; SURESH, S. **Thin Films Materials**. 1. ed. New York, USA: Cambridge University Press, 2003.

[31] OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. California: Academic Press, 1991.

[32] CHEN, L. H.; CHEN, C. Y.; LEE, Y. L. Nucleation and growth of clusters in the process of vapor deposition. **Surface Science**, v. 429, p. 150 - 160, 1999.

[33] MANDAI, M. et al. AFM observation for the change of surface morphology of TPD thin films due to thermal annealing. **Synthetic Metals**, v. 91, p. 123 - 124, 1997.

[34] CHEN, B. J. et al. Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris(8-hydroxyquinolinolato) aluminum. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 25, p. 4010 - 4012, 1999.

[35] CHENG, L. F. et al. Effect of deposition rate on the morphology, chemistry and electroluminescence of tris-(8-hydroxyqiunoline) aluminum films. **Chemical Physics Letters**, v. 319, p. 418 - 422, 2000.

[36] QIN, D. S. et al. Effects of the morphologies and structures of light-emitting layers on the performance of organic electroluminescent devices. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 4, p. 437 - 439, 2001.

[37] ALIVISATOS, P. et al. Electronic energy transfer at semiconductor interfaces. I. Energy transfer from two-dimensional molecular films to Si(111). **The Journal of Chemical Physics**, v. 86, n. 11, p. 6540 - 6549, 1987.

[38] BALDO, M. A.; SOOS, Z. G.; FORREST, S. R. Local order in amorphous organic molecular thin films. **Chemical Physics Letters**, v. 347, p. 297 - 303, 2001.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

[39] PAREDES Y.D.R.A., Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos de baixo peso molecular **Tese de Doutorado,** Departamento de Física, Puc-Rio. Rio de Janeiro. 2010.

[40] CURRY, R. J.; GILLIN, W. P. Electroluminescence of organolanthanide based organic light emitting diodes. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 6, p. 481 - 486, 2001.

[41] FÖSTER, T. 10TH Spiers Memorial Lecture Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, p. 7 - 17, 1959.

[42] QUIRINO W. G., Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de Terras-Raras **Tese de Doutorado**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.

[43] MA, D. et al. Charge transport in a blue-emitting alternating block copolymer with a small spacer to conjugated segment length ratio. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 1, p. 312 - 316, 2000.

[44] LAMB, D. R. **Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films**. London: Methulen and Co, 1967.

[45] FOWLER, H.; NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric fields. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A**, v. 119, p. 173 - 181, 1928.

[46] BASSLER, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. **Physics State Solid b**, v. 175, n. 1, p. 15 - 56, 2006.

[47] CAMPOS, M.; MERGULHAO, S. One-carrier thermally stimulated currents and space-charge-limited currents in naphthalene crystals: Doped and irradiated samples. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 4870 - 4874, 1980.

[48] CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; ANTONIADIS, H. Trap-free, space-charge-limited currents in a polyfluorene copolymer using pretreated indium tin oxide as a hole injecting contact. **Synthetic Metals**, v. 122, n. 1, p. 161 - 163, 2001.

[49] SILINSH, E. A. **Organic Molecular Crystals**. Berlin: Springer Series in Solid State Sciences, v. 16, 1980.

[50] KIM, D. E. et al. Enhancement of the light extraction efficiency in organic light emitting diodes utilizing a porous alumina film. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 11, p. 3633 - 3636, 2008.

[51] JANIETZ, S. et al. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 17, p. 2453 - 2455, 1998.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA

[52] ROMAN, L. S. et al. Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers via Fowler–Nordheim tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene). **Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 23, p. 10614 - 10620, 1996.

[53] BOCKRIS, J. O'M; KHAN, S. U. M.; **Surface electrochemistry - a molecular level approach.** Plenum Press, New York, p. 78, 1983.

[54] SMITH, T.; GUILD, J. The C.I.E. colorimetric standards and their use. **Transactions of the Optical Society**, v. 33, n. 3, p. 73, 1931.

[55] ONO, Y. A. **Electroluminescent Displays**. Singapore: World Scientific, 1995.

[56] http://www.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dotorg/chap10/F10-03R.jpg acessado em 2/02/2013

[57] KAFAFI, Z. H. **Organic Electroluminescence**. Washington: CRC Press, 2005.

[58] RYER, A. D. **The Light Measurement Handbook**. Massachusetts, 1997.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1112915/CA