



Aline Magalhães dos Santos

**Desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz
(OLEDs) para aplicações em terapia fotodinâmica**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física, do Departamento de Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro,
agosto de 2023



Aline Magalhães dos Santos

**Desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz
(OLEDs) para aplicações em terapia fotodinâmica**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Carlos Frederico de Oliveira Graeff

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Cristiano Legnani

UFJF

Prof. Tommaso Del Rosso

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Jones Limberger

Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de agosto de 2023

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Aline Magalhães dos Santos

Graduou-se em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ em 2015. Obteve o título de Mestre em Ciências Físicas pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio em 2018.

Ficha Catalográfica

Santos, Aline Magalhães dos

Desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) para aplicações em terapia fotodinâmica / Aline Magalhães dos Santos ; orientador: Marco Cremona. – 2023.

142 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2023.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. OLED. 3. Eletrônica orgânica. 4. Fonte de luz. 5. Terapia fotodinâmica. 6. Ensaio de TFD. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Para meu pequeno Davi, feliz aniversário!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rosa e Edimo, pelo apoio e dedicação. Ao Davi, que cresceu dando os primeiros passos na PUC-Rio, pelos nossos aprendizados incluindo o dar tchau para mamãe trabalhar. A toda família, Edimo, Helena, Pedro, Biso, Norma, Heidy, Mauro, pela rede de apoio que tenho. Muito obrigada!

Ao professor Marco Cremona, pelos ensinamentos desde antes de ser meu orientador, por toda ajuda e todos os “Aliiiiiine” durante o doutorado (erros também fazem parte do aprendizado). Aos pós-doutorandos Rafael e Arthur pelas correções, sugestões e críticas nesta tese e no dia-a-dia no laboratório. Ao Daniel por todo o suporte enquanto estive no grupo. Ao Juan David e ao Tomás pelo aprendizado em conjunto. Ao Rian pelas contribuições durante minha qualificação. A Bia e a Giulia, ICs que me ensinaram a dar os primeiros passos no LOEM, e a Alice, João e Pedro, os novos ICs, que fazem a gente notar o quanto foi aprendido nessa caminhada. Obrigada a todos pelo trabalho em grupo!

Aos professores da PUC pelo aprendizado. Em especial a professora Isabel, pelo acolhimento e conselhos, a professa Carla, por toda ajuda burocrática que precisei e pelas palavras de incentivo. A professora Ana Pavani pela oportunidade de trabalhar no lambda durante quase toda a pós-graduação. Sou grata também aos colegas, em especial a Vanessa Palomo pelos momentos de apoio e compreensão.

Aos membros da banca que de forma gentil aceitaram o convite e compreenderam as inúmeras tentativas de marcar essa defesa.

Aos mestres Bruno, Cassino, Fred e a todos do 2irmãos pelo incentivo. Oss!

Aos professores do CAp-UFRJ, Roberto, Luciana Azevedo, Luciana Dutra, Wanderley e Sidney e aos alunos NAFiosos que me acompanharam nesse fim de tese.

Aos funcionários Giza, Márcia, Laís, Malvino (Julinho), Ana Débora e Eduardo pelo cuidado com os alunos! A Fernanda, por ouvir.

Aos colegas que fiz na PUC, obrigada pelas pausas para um café ou mate :)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Agradeço pelo suporte financeiro e isenção de mensalidade.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

dos Santos, Aline Magalhães; Cremona, Marco (orientador). **Desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) para aplicações em terapia fotodinâmica.** Rio de Janeiro, 2023. 142p. Tese de doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz, OLED, para aplicações em terapia fotodinâmica. A terapia fotodinâmica é uma forma de tratamento que utiliza, basicamente, um fotossensibilizador e luz. Quando irradiado o fotossensibilizador produz espécies reativas de oxigênio que podem destruir organismos como fungos, vírus, bactérias e células tumorais. Esse trabalho se dedica a fabricação, caracterização e teste de OLEDs como fontes de luz para terapia fotodinâmica, PDT, representando uma alternativa as formas convencionais de tratamento médico. Como forma de testar o desempenho dos dispositivos foram realizados ensaios de PDT. Esses ensaios consistem em utilizar uma sonda sensível à presença do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). A sonda utilizada foi o DPBF que, na presença do $^1\text{O}_2$, rompe um dos seus anéis aromáticos. Esse efeito pode ser acompanhado pelo decaimento da intensidade do pico de absorção da sonda. Sabendo o intervalo de tempo entre cada medida é possível inferir o decaimento da sonda a fim de comparar o desempenho dos dispositivos.

Para validar o teste, foi realizado um estudo de referência utilizando um LED comercial com pico de emissão em 658nm. Essa etapa foi fundamental para compreensão das condições que as fontes de luz devem ter para que os ensaios fossem realizados em tempos similares aos tratamentos envolvendo terapia fotodinâmica. Após isso, o trabalho consistiu na fabricação de OLEDs de três tipos de camadas emissoras: fluorescente, fosforescente e TADF. As escolhidas para esse trabalho foram: $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$, $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, $\text{BCPO}:\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}$ e $\text{mCP}:\text{TXO} - \text{TPA}$, cuja banda de emissão se sobrepõe a banda de absorção do fotossensibilizador utilizado, o azul de metileno. Na primeira etapa foram fabricados OLEDs de área pequena, 3mm^2 . Após as escolhas das estruturas, fabricação e as medidas de caracterização elétrica, foram realizados os ensaios de PDT. Para os ensaios

iniciais, foram utilizadas duas fontes de alimentação dos OLEDs, modo AC e DC a fim de avaliar o desempenho dos dispositivos em diferentes configurações. Tendo como destaque os OLEDs de camada emissora Alq₃:DCM2 e Beq₂:Ir(pic)₃ (em modo DC) e BCPO:Ir(fliq)₂acac (em modo AC), pois conseguiram estimular o fotossensibilizador azul de metileno a produzir oxigênio singleto suficiente para decair o pico de absorção da sonda DPBF no intervalo de tempo do ensaio de PDT (30 minutos).

Na etapa seguinte, foram selecionados os OLEDs de camada emissora Alq₃:DCM2 e Beq₂:Ir(pic)₃ com o objetivo de testar o desempenho dos dispositivos de área ativa 27mm², sendo chamados nessa tese de área grande. Apresentando destaque os dispositivos Beq₂:Ir(pic)₃. Também foram realizadas comparações entre os OLEDs de área grande e pequena, tanto em perda de potência (%) no tempo quando nos ensaios de PDT. Como o melhor desempenho foi obtido com o área grande, essa estrutura foi utilizada na fabricação dos OLEDs Beq₂:Ir(pic)₃ sobre substratos conformáveis comerciais de celulose bacteriana (BC), amida de bloco de poliéter (PEBAX) e poliuretano (PU), funcionalizados no LOEM, e polietileno tereftalato (PET).

Essa pesquisa é inovadora no Brasil e de grande interdisciplinaridade pois envolve o estudo na arquitetura, fabricação, caracterização dos OLEDs à ensaios em Terapia fotodinâmica. Além de englobar a possibilidade de incluir a síntese de novos materiais e testes *in vitro* e *in vivo*. Esse trabalho é também o início de uma nova linha de pesquisa com aplicação biológica no grupo LOEM.

Palavras-chave

OLED; Eletrônica Orgânica; Terapia Fotodinâmica, TFD, ensaio de TFD, Saúde.

ABSTRACT

dos Santos, Aline Magalhães; Cremona, Marco (Advisor). **Development of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for Photodynamic Therapy applications**. Rio de Janeiro, 2023. 142p. Tese de doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work aimed to develop Organic Light Emitting Diodes, OLED, for applications in photodynamic therapy. Photodynamic therapy is a treatment that basically uses a photosensitizer and light. When irradiated, the photosensitizer produces reactive oxygen species that destroy cells such as fungi, viruses, bacteria and tumor cells. This work is dedicated to the fabrication, characterization and tests of OLEDs as light sources for photodynamic therapy, PDT, representing an alternative to classical forms of medical treatment. As a way of testing the performance of the devices, PDT tests were carried out. These tests consist of using a probe sensitive to the presence of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). The probe used was DPBF which, in the presence of $^1\text{O}_2$, breaks one of its aromatic rings. This effect can be followed by the decay of the intensity of the probe's absorption peak. The time interval between each measurement is set on the measurement, it is possible to infer the probe decay in order to compare the performance of the devices.

To validate the test, a reference study was carried out using a commercial LED with an emission peak at 658nm. This step was fundamental for understanding the conditions that the light sources should have so that the tests could be carried out in times similar to the treatments involving photodynamic therapy. After that, the work consisted of manufacturing OLEDs with three types of emitting layers: fluorescent, phosphorescent and TADF. The emission layers chosen were: $\text{Alq}_3:\text{DCM}_2$, $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, $\text{BCPO}:\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}$ and $\text{mCP}:\text{TXO-TPA}$, whose emission band is similar to the absorption band of the photosensitizer used, blue of methylene. In the first part were manufactures OLEDs with a small area, 3mm^2 . After choosing the structures, fabrication and electrical characterization measures, the PDT tests were carried out. For the initial tests, two OLED power supplies were used, AC and DC mode, in order to evaluate the performance of the devices in different configurations. Highlighting the emitting layer OLEDs $\text{Alq}_3:\text{DCM}_2$ and $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ (in DC mode) and $\text{BCPO}:\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}$ (in AC mode), as they

managed to stimulate the photosensitizer methylene blue to produce enough singlet oxygen to decay the peak absorption of the DPBF probe in the time interval of the PDT assay (30 minutes). On next step, the OLEDs selected were one with the emitting layer Alq₃:DCM2 and Beq₂:Ir(pic)₃ with the objective of testing the performance of the devices with an active area of 27mm², called large area. Introducing featured devices Beq₂:Ir(pic)₃. Comparisons between large and small area OLEDs were also made in power loss (%) over time and in PDT tests. As the best performance was obtained with the large area, this structure was used in the manufacture of OLEDs Beq₂:Ir(pic)₃ on commercial conformable substrates of bacterial cellulose(BC), polyether block amide (PEBAX) and polyurethane (PU), functionalized in LOEM, and polyethylene terephthalate(PET).

This research is innovative in Brazil and highly interdisciplinary as it involves the study of architecture, fabrication, characterization and tests in PDT and has the possibility of involving the synthesis of new materials and *in vitro* and *in vivo* tests. This work is also the beginning of a new line of research with biological application at LOEM group.

Keywords

OLED; Organic Electronics; Photodynamic Therapy; PDT; PDT assay; Health.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Terapia Fotodinâmica	25
1.1.1. Breve histórico e estado da arte da PDT	26
1.2 A eletrônica orgânica e os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)	30
1.3 Motivação e Objetivos.....	35
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	38
2.1. Terapia Fotodinâmica - PDT	38
2.1.1. Mecanismo tipo I.....	39
2.1.2. Mecanismo tipo II.....	40
2.1.3. Oxigênio singlete	41
2.2. Ensaio de PDT.....	42
2.2.1. Sonda 1,3 difenilisobenzorurano (DPBF).....	43
2.2.2. Fotossensibilizador	44
2.2.3. Interação de surfactantes com fotossensibilizadores	45
2.3. Semicondutores orgânicos	47
2.3.1. Transporte de cargas em semicondutores orgânicos (SO).....	48
2.3.2. Injeção de cargas em semicondutores orgânicos	51
2.3.3. Recombinação de carga e emissão.....	52
2.3.4. Luminescência	58
2.3.5. Diodo Orgânico Emissor de Luz – OLED.....	61
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	71
3.1. Materiais utilizados	71
3.2. Fabricação e caracterização dos OLEDs.....	74
3.2.1. Preparação dos substratos	74

3.2.2. Técnicas de deposição de filmes finos	75
3.2.3. Encapsulamento	83
3.2.4. Substratos conformáveis	84
3.2.5. Técnicas de Caracterização dos filmes finos, dos substratos e dos OLEDs.....	87
3.3. Preparo das amostras – Ensaio PDT	91
3.4. Procedimento experimental	92
4. RESULTADOS: Comparação entre o Ensaio com fonte de luz LED e OLEDs de área pequena	97
5. RESULTADOS: Ensaio com fonte de luz OLED de área grande.....	108
5.1. OLEDs de área grande	108
5.2. Comparação área grande e área pequena utilizando a mesma estrutura	111
5.3. OLEDs de área grande sobre substratos conformáveis	115
5.4. Resultados adicionais.....	121
6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	126
7. REFERÊNCIAS	131
8. APÊNDICE	141

Lista de figuras

- Figura 1: a) OPV em teto de automóveis- Projeto Girassol Sunew- Fiat, b) Lâmpada OLED – LG e c) Celular Motorola Razr com tela flexível em OLED. 23
- Figura 2: O esquema de um exemplo de dispositivo vestível aplicado sobre a pele [8]. 25
- Figura 3: Representação esquemática do tratamento via PDT (Adaptado de [73]). A esquerda, é representado o diagrama de Jablonski do fotossensibilizador com a energia do fóton incidente e os dois mecanismos de produção de espécies reativas de oxigênio, tipos I e II. A direita, são apresentados alguns exemplos de enfermidades contra as quais a PDT pode atuar. 26
- Figura 4: Diagrama de energia de materiais condutores, semicondutores e isolantes (Adaptada de [33]). 31
- Figura 5: a) Polipirrol (Polímero) e b) Pentaceno (pequena molécula). 31
- Figura 6: Representação da hibridização do carbono [37]. 32
- Figura 7: a) OLED flexível (Samsung) [46]; b) Célula fotovoltaica orgânica (Fraunhofer Institute) [49]; c) Transistor orgânico [50]; 34
- Figura 8: Mecanismos de ação da PDT com destaque para os mecanismos tipo I e II (Adaptado de [62]). 40
- Figura 9: Modificação molecular na presença de oxigênio singlete [70]. 43
- Figura 10: Estrutura molecular do fotossensibilizadores azul de metileno (MB) e o espectro de absorção do MB (Modificada de [69]). 44
- Figura 11: Fórmula molecular dos polímeros tipo Pluronic. 46
- Figura 12: Formação de micela de Pluronic na presença de uma nanopartícula de prata (AgNP), na qual 1) é a AgNP insolúvel em água localizada no centro hidrofóbico, 2) bloco central do polímero adsorvido a nanopartícula por interação hidrofóbica, 3) parte hidrofílica do pluronic exposta a água e 4) parte do soluto adsorvido [77]. 46

Figura 13: a) Representação dos orbitais moleculares entre átomos de carbono com hibridização sp^2 e pz. b) Representação dos níveis de energia para os estados ligantes σ e π e os estados antiligantes σ^* e π^* [75].	47
Figura 14: Esquema do mecanismo de transporte por <i>hopping</i> e distribuição gaussiana de desordem da densidade de estados $D(E)$ (Adaptada de [82]).	50
Figura 15: Representação dos mecanismos de injeção carga : emissão de campo e emissão termiônica, no qual ϕ é a altura da barreira de potencial e V , a tensão aplicada.	51
Figura 16: Tipos de éxcitons formados em semicondutores orgânicos ou inorgânicos e seus alcances[89].	53
Figura 17: Ilustração da superposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e da absorção da molécula aceitadora [93].	55
Figura 18: Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Dexter[93].	56
Figura 19: Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster [96].	57
Figura 20: Diagrama esquemático da lei de conservação de Wigner para transferência de energia tipo Förster[95]95.	58
Figura 21 Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas presentes em uma molécula desde o processo de absorção de energia aos processos de decaimentos radiativos ou não radiativos.	60
Figura 22: Representação da estrutura de um OLED.	62
Figura 23: Diagrama rígido de energia de um OLED.	63
Figura 24: Diagrama de energia para os quatro emissores: a) fluorescente, b) fosforescente, c) TADF e d) hiperfluorescente (Adaptado de [51])	66
Figura 25: Representação qualitativa do comportamento médio das quatro gerações dos dispositivos [107].	69
Figura 26: Representação gráfica dos espectros de absorção (abs.) e emissão (em.) em um sistema matriz-dopante [103].	70
Figura 27: Molécula do copolímero tribloco Pluronic F-127.	72
Figura 28: Estrutura molecular do e espectro de absorção do fotossensibilizador azul de metileno (MB) cujo pico de absorbância máxima é em 664,5nm [73].	72

Figura 29: Molécula e espectro de absorção da sonda DPBF (30 μ M) em etanol.	72
Figura 30: Representação esquemática do processo de litografia.	74
Figura 31: a) Esquema de deposição via <i>rf-sputtering</i> ;[108] b) Parte interna da câmara de deposição: (1) porta substratos; (2) <i>shutter</i> do porta substratos; (3) canhão de deposição com o alvo do material a ser depositado; (4) <i>shutter</i> do alvo.	77
Figura 32: a) O sistema de Glove boxes; b) esquema no interior da câmara de deposição, no qual, de 1 a 5, tem-se a posição dos eletrodos onde são colocados os cadinhos que contém o material a ser depositado, 6 e 7 são os dois cristais de quartzo do controlador de espessura, 8 é uma base fixa que faz o papel de <i>shutter</i> , 9 é um porta máscaras, 10 o eixo de rotação por onde posicionamos o porta-amostras;	78
Figura 33: Espectros de absorção(Abs) dos materiais dopantes e de fotoluminescência (PI) dos materiais utilizados como matrizes e dos materiais dopantes.	81
Figura 34: Diagrama rígido de energia dos OLEDs fabricados.	82
Figura 35: Representação do processo de encapsulamento dos OLEDs. I. Tampa de vidro para encapsulamento; II. O dessecante é posto na cavidade do vidro; III. A cola é adicionada nas bordas da tampa de vidro; IV. Alinhamento da tampa com o substrato; v. tampa e dispositivos juntos, postos para secagem em luz UV.	83
Figura 36: Representação das áreas ativas dos OLEDs a) área pequena e b) área grande	84
Figura 37: Foto do substrato e fórmula molecular da celulose bacteriana comercial.	85
Figura 38: Foto do substrato e fórmula molecular do PET comercial.	85
Figura 39: Foto do substrato e fórmula estrutural do PEBAX1657.	86
Figura 40: Foto do substrato de PU e fórmula estrutural dos uretanos.	87
Figura 41: Esquema da vista superior do aparato para teste de resistência mecânica. No qual: 1) é a base móvel que curva o substrato; 2) Substrato flexível e 3) Base fixa do aparato	88
Figura 42: Esquema de funcionamento de uma medida de ensaio de terapia fotodinâmica.	92

Figura 43: Foto da montagem do ensaio de PDT utilizando o LED comercial como fonte de luz.	93
Figura 44: Representação esquemática da montagem de medidas em modo DC: 1. Fonte de luz do espectrofotômetro; 2. Espectrofotômetro; 3 OLED e Cubeta; 4. Fonte de alimentação do OLED.	94
Figura 45: Representação esquemática da montagem de medidas em modo AC: 1. Fonte de luz do espectrofotômetro; 2. Espectrofotômetro; 3. OLED e cubeta; 4. Fonte de alimentação do OLED. 5. Resistência; 6. Osciloscópio.	94
Figura 46: a) Mudança no espectro de absorção da sonda DPBF e b) medida de decaimento da sonda em função do tempo.	95
Figura 47: Emissão do LED comercial centrada em 658nm.	97
Figura 48: Gráficos de a) decaimento do pico de absorção da sonda no tempo e b) consumo de oxigênio para três potências nominais diferentes.	98
Figura 49: Medida de decaimento do pico de absorção da sonda com e sem a agitação da solução.	99
Figura 50: Fotos dos OLEDs de área pequena a) fluorescente, b e d) fosforescente e c) TADF.	100
Figura 51: Espectros de eletroluminescência (EL) dos OLEDs de área pequena e espectro de absorção do fotossensibilizador azul de metileno(MB).	100
Figura 52: Curvas de caracterização elétrica : densidade de potência x tensão e densidade de corrente x tensão dos OLEDs de área pequena das quatro estruturas fabricadas. Devido aos baixos valores de densidade de corrente, as curvas dos dispositivos Alq ₃ :DCM2, BCPO:Ir(fliq) ₂ acac e mCP:TXO-TPA foram multiplicadas por um fator 4 para fins de comparação entre os quatro OLEDs.	103
Figura 53: Curvas de luminância em função da tensão dos dispositivos de área pequena	104
Figura 54: a) decaimento da sonda e b) consumo de oxigênio singleto utilizando OLEDs com fonte de alimentação em modo DC	105
Figura 55: a) decaimento da sonda e b) consumo de oxigênio singleto com OLEDs alimentados em modo AC.	106

Figura 56: Os espectros de emissão por eletroluminescência (EL) dos OLEDs de área grande e a banda de absorbância do fotossensibilizador azul de metileno(MB).	109
Figura 57: Curvas de caracterização elétrica: densidade de potência e densidade de corrente em função da tensão dos OLEDs de área grande.	109
Figura 58: Decaimento do percentual de potência em função do tempo do ensaio de PDT para os dispositivos de área grande.	110
Figura 59: Comparação das curva de decaimento da sonda DPBF nos ensaios de PDT utilizando os OLEDs de área grande e na ausência de luz.	111
Figura 60: Comparação das medidas de caracterização elétrica do dispositivo $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ utilizando duas áreas distintas, 3mm^2 e 27mm^2 .	112
Figura 61: Curvas de luminância dos dispositivos com camada emissora $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ de área pequena e área grande.	112
Figura 62: Decaimento do percentual de potência em função do tempo do ensaio de PDT para os dispositivos de área grande	113
Figura 63: Decaimento do pico de absorção da sonda DPBF em função do tempo utilizando as fontes de luz LED e OLEDs de área grande e pequena em comparação com a medida na ausência de luz.	114
Figura 64: Representação do OLED $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ fabricado sobre os substratos conformáveis.	116
Figura 65: Espectros de transmitância dos substratos de ITO comercial e ITO produzido no LOEM.	116
Figura 66 Transmitância dos substratos de Ito sobre PET comercial e dos filmes de sílica e ITO sobre substratos de BC, PU e PEBAx depositados no LOEM.	117
Figura 67: Curvas de transmitância do substrato de BC pura (original), dos substratos de SiO_2 sobre BC e ITO + SiO_2 sobre BC depositados no LOEM e o substrato de BC funcionalizada com poliestireno [116].	118
Figura 68: Medida de luminância em função da tensão para o OLED de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ em vidro e PU.	119

Figura 69: Decaimento do pico de absorção da sonda DPBF em função do tempo utilizando o OLED Beq2:Ir(pic)3 sobre o substrato de PEBAX funcionalizado com sílica ITO.	120
Figura 70: OLEDs sobre substratos conformáveis a) celulose bacteriana, b) PET, c) PEBAX e d) PU.	121
Figura 71 <i>Graphical abstract</i> do artigo DOI 10.3390/molecules28114371.	122
Figura 72: Moléculas sintetizadas pela Dr ^a Rafaela Costa (LASOQF) e gráficos de a)luminância e potência em função da tensão e b) EQE em função da corrente.	124
Figura 73: <i>Graphical abstract</i> do artigo sobre os OLETs.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado singleto e no estado fundamental tripleto [64].	42
Tabela 2: Fontes de excitação e a luminescência emitida.	58
Tabela 3: Comparativo entre as gerações dos dispositivos [1].	68
Tabela 4: Materiais utilizados na fabricação dos OLEDs.	73
Tabela 5: Superposição entre os espectros de eletroluminescência normalizados dos dispositivos e o espectro da absorção do fotossensibilizador azul de metileno.	101
Tabela 6: Valores máximos obtidos nas medidas de caracterização elétrica.	102
Tabela 7 : Valores máximos de luminância obtidos nos diferentes dispositivos.	104
Tabela 8: Valores de luminância dos dispositivos a uma tensão de 10V.	104
Tabela 9: Densidade de potência e densidade de corrente para uma tensão de 14V.	110
Tabela 10: Valores de transmitância em 630nm dos substratos conformáveis e de vidro.	118

Lista de abreviações

AC	Corrente alternada (do inglês, <i>alternating current</i>)
AgNP	Nanopartícula de prata
Al	Alumínio
ALA	Ácido aminolevulínico
Alq ₃	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
BC	Celulose bacteriana
BCPO	Bis-4-(N-carbazolyl)phenyl)phenylphosphine oxide
Bebq ₂	Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium
β	NPBN,N'-Bis(naphthalene-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine
CI	Conversão Interna
CIS	Cruzamento Intersistemas
DC	Corrente contínua (do inglês, <i>direct current</i>)
DCM2	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9-enyl-4H-pyran
DPBF	1, 3 difenilisobenzofurano
EL	Eletroluminescência
PS	Fotossensibilizador (do inglês, <i>Photosensitizer</i>)
I	Intensidade da luz
Ir(fliq) ₂ acac	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9-enyl-4H-pyran

Ir(pic) ₃	Tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III)
Ir(ppy) ₃	Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III)
ITO	Indium Tin Oxide
LED	Diodo emissor de luz (do inglês, Light Emitting Diode)
LiF	Fluoreto de lítio
LOEM	Laboratório de optoeletrônica orgânica e molecular
MB	Azul de metileno (do inglês, <i>Methylene Blue</i>)
mCP	1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzene
MoO ₃	Óxido de molibdênio
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (do inglês, <i>Organic Light Emitting Diode</i>)
¹ O ₂	Oxigênio singleto
PB	Tampão fosfato (do inglês, phosphate buffer)
PDT	Terapia Fotodinâmica (do inglês, <i>PhotoDynamic Therapy</i>)
PEBAX	Amida de bloco de poliéter
PET	Polietileno tereftalato
PF-127	Pluronic F-127
PU	Poliuretano
ROS	Espécies reativas de oxigênio (do inglês, <i>Reactive Oxygen Species</i>)
S ₀	Estado singleto fundamental

S ₁	Estado singleto excitado
TADF	Fluorescência atrasada ativada termicamente (do inglês, <i>Thermal activated delayed fluorescence</i>)
TAPC	4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]
TcTa	4,4',4-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine)
TmPyPB	1,3,5-Tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene
TPBi	1,3,5-Tris(1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl)-benzene
TXO-TPA	2- [4- (diphenylamino) phenyl] - 10, 10-dioxide-9H-thioxanthen-9- one
T ₁	Estado tripleto
UV	Ultravioleta

1.

INTRODUÇÃO

A pesquisa em materiais nanoestruturados e seu uso na fabricação de dispositivos eletrônicos é um dos temas de maior relevância da atualidade. Esses materiais possuem propriedades físicas e químicas particulares que diferem das apresentadas por sólidos macroscópicos e até mesmo microscópicos. Portanto, a capacidade de manipulação e o estudo desses materiais para fabricação de dispositivos são um desafio para a comunidade científica. O desenvolvimento tecnológico obtido nas últimas décadas possibilitou a criação de novos dispositivos eletrônicos e também a síntese de novos materiais. Em particular, o avanço das pesquisas em semicondutores orgânicos possibilitou o desenvolvimento de uma grande área conhecida como eletrônica orgânica (EO). A eletrônica orgânica é a parte da Ciência dos materiais que estuda a síntese, caracterização e aplicação de moléculas orgânicas e polímeros. Uma aplicação é a fabricação de dispositivos orgânicos. Esses dispositivos possuem múltiplas vantagens como o baixo custo no processo de fabricação e a possibilidade de serem construídos em superfícies de diversos tamanhos e sobre substratos conformáveis e/ou biocompatíveis [1,2,3]. Quando se fala em dispositivos decorrentes da eletrônica orgânica, destacam-se: as células fotovoltaicas orgânicas (OPV, *Organic PhotoVoltaic*) [4, 5], os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs, *Organic Field-Effect Transistor*) [6], os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, *Organic Light-Emitting Diode*) [2,3] entre outros. Atualmente, alguns desses dispositivos já estão inseridos no cotidiano, como painéis fotovoltaicos em teto de veículos híbridos - como o projeto Girassol das empresas Sunew e Fiat em parceria (Figura 1a) - iluminação por OLEDs - como as lâmpadas flexíveis da LG (Figura 1b) - e telas flexíveis para dispositivos móveis como celulares (Figura 1c).

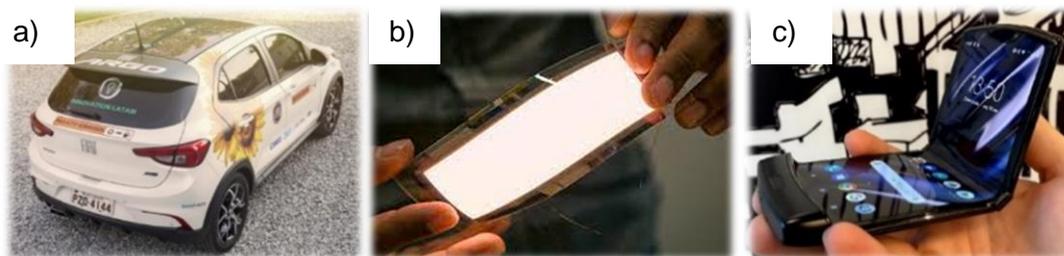


Figura 1: a) OPV em teto de automóveis- Projeto Girassol Sunew- Fiat, b) Lâmpada OLED – LG e c) Celular Motorola Razer com tela flexível em OLED.

Dentre os dispositivos que fazem parte da eletrônica orgânica, os Diodos Orgânicos emissores de Luz, OLEDs, são de maior relevância para esse trabalho. Os OLEDs são dispositivos fabricados através de sucessivas camadas de filmes finos depositadas. Cada camada depositada possui uma função específica dentro do dispositivo. Ao ser aplicada uma diferença de potencial entre os eletrodos do dispositivo, gera-se um campo elétrico através das camadas orgânicas. O campo gerado, se suficiente, promove a injeção e deslocamento de cargas no interior do dispositivo. Os elétrons são conduzidos pelo LUMO e os buracos, pelo HOMO. Quando o par elétron-buraco se aproxima via interação coulombiana, ocorre a formação de uma partícula conhecida como éxciton. Ao se recombinar, o éxciton decai por meios radiativos e não radiativos. O decaimento radiativo é responsável pela emissão de luz dos OLEDs. Todo o processo de funcionamento, função das camadas e fabricação de um dispositivo serão abordados em mais detalhes no decorrer dessa tese. Os OLEDs possuem vantagem de poderem ser fabricados sobre superfícies rígidas ou conformáveis, serem leves e possuírem destaque pela gama de cores que podem emitir de acordo com a fabricação. Os primeiros OLEDs fabricados eram constituídos por uma camada emissora composta por material orgânico fluorescente, sendo assim, esses dispositivos são chamados de OLEDs de primeira geração. Os materiais fluorescentes apresentam pureza na cor emitida, porém possuem uma eficiência quântica teórica de somente 25%. A procura por novos emissores originou a segunda geração de OLEDs com o uso de materiais fosforescentes como camada emissora dos dispositivos. A eficiência quântica teórica dos materiais fosforescente é de 100%, em contrapartida, eles apresentam maior custo pois suas

moléculas contêm materiais caros como o Irídio (Ir). A procura por uma nova classe de emissores, culminou na descoberta de moléculas com uma fluorescência atrasada ativada termicamente (TADF, *Thermally activated delayed fluorescence*). Os dispositivos com emissão por TADF formam a terceira geração de OLEDs. Esses materiais possuem 100% de eficiência quântica teórica e não contêm metais caros como os materiais fosforescentes, mas também apresentam uma baixa pureza na cor emitida. A quarta geração de OLEDs é composta por dispositivos com emissão por hiperfluorescência que combina as vantagens de um emissor fluorescente com as matrizes TADF, apresentam 100% de eficiência quântica teórica, não contêm metais caros e apresentam pureza na cor emitida. A escolha da fabricação dos OLEDs com relação a geração, varia de acordo com sua aplicação. A explicação para cada geração dos OLEDs será abordada em mais detalhes no decorrer dessa tese.

Além da eletrônica orgânica, outra área em constante crescimento é a biomedicina. A busca por melhorias e alternativas aos tratamentos convencionais impulsiona a pesquisa por novos fármacos, o aprimoramento dos equipamentos e a descoberta de novas técnicas, como, por exemplo, as aplicadas em terapia fotodinâmica.

Os registros iniciais da terapia fotodinâmica, de aproximadamente 3500 anos atrás, relatam o uso de fármacos e o uso de luz solar. No início do século XX, um estudo em laboratório deu origem a explicação para os mecanismos de funcionamento da terapia [7]. A partir dos anos 90 iniciaram os estudos clínicos em pacientes e assim como novos fármacos foram sendo utilizados, ampliou-se também o uso de diversas fontes de luz, desde a luz do sol, laser, LEDs e mais recentemente os OLEDs [8].

Conforme dito, uma grande vantagem dos OLEDs é a possibilidade de serem fabricados sobre substratos conformáveis* e biocompatíveis. Na área médica, podem ser usados no formato do corpo do paciente, como exemplificado na Figura 2. Os OLEDs fabricados sobre substratos

* Entende-se por substratos conformáveis aqueles que podem se moldar a uma superfície curva.

conformáveis e biocompatíveis utilizados como fonte de luz em terapia fotodinâmica entram para a classe de dispositivos chamados de vestíveis (*wearable*) [8].



Figura 2: O esquema de um exemplo de dispositivo vestível aplicado sobre a pele [8].

1.1

Terapia Fotodinâmica

A terapia fotodinâmica (PDT, *Photodynamic Therapy*) consiste em um tratamento não invasivo para lesões de superfície, como a pele, que utiliza luz visível produzida por uma fonte externa e um fotossensibilizador (PS, *Photosensitizer*), que é um fármaco fotossensível. A energia do fóton proveniente da fonte de luz é absorvida pelo fotossensibilizador e leva um elétron do PS ao estado excitado. Este elétron excitado pode retornar ao estado fundamental por dois mecanismos, tipo I e tipo II, ambos responsáveis pela produção de espécies reativas de oxigênio (ROS, *Reactive Oxygen Species*), fundamentais para a PDT. Uma dessas espécies reativas de oxigênio é o oxigênio singleto, capaz de destruir células e organismos próximos como bactérias, fungos, células tumorais (Figura 3) [9]. Na ausência de luz, o fotossensibilizador não produz o oxigênio singleto e, nessas condições o PS não é considerado tóxico. Para que a produção de oxigênio singleto pelo fármaco seja da forma mais eficaz

possível, a fonte de luz utilizada deve emitir na região de maior absorção do fármaco, para melhor transferência de energia. A absorção do fármaco deve ser preferencialmente na região conhecida como janela terapêutica, aproximadamente entre 600nm e 800nm [10]. Essa faixa de comprimentos de onda incidente possibilita atingir regiões mais profundas do tecido humano entre 5 mm e 20 mm evitando, assim, a necessidade de um tratamento invasivo [11, 12, 13]. Com isso, a PDT é uma terapia localizada na região onde há enfermidade, minimizando os danos em tecidos vizinhos e efeitos colaterais. Tal fato possibilita uma recuperação mais rápida ao paciente, sem a necessidade cirurgia ou isolamento hospitalar. Estas são as principais vantagens da PDT frente as demais formas de tratamentos convencionais contra o câncer como, por exemplo, quimioterapia e radioterapia [14,15].

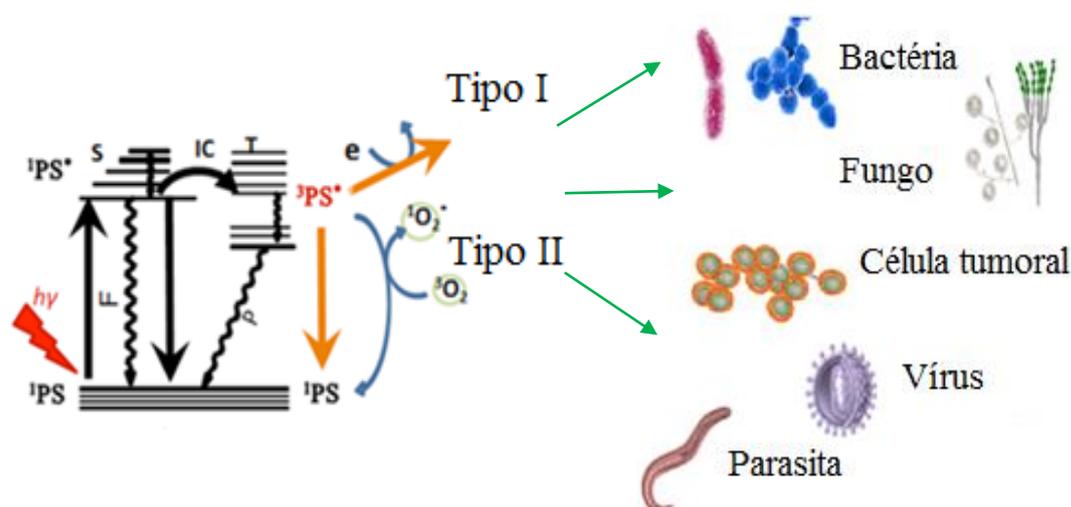


Figura 3: Representação esquemática do tratamento via PDT (Adaptado de [73]). A esquerda, é representado o diagrama de Jablonski do fotossensibilizador com a energia do fóton incidente e os dois mecanismos de produção de espécies reativas de oxigênio, tipos I e II. A direita, são apresentados alguns exemplos de enfermidades contra as quais a PDT pode atuar.

1.1.1.

Breve histórico e estado da arte da PDT

A linha temporal da terapia fotodinâmica possui registros de compostos fotossensíveis sendo utilizados para fins medicinais a mais de 3500 anos. Nos papiros Ebers (tratado médico do Egito antigo), ao relatar o uso de

ervas medicinais na presença de luz. Outro relato pode ser encontrado no livro indiano Atharva Veda, cujo o tratamento era indicado para lesões na pele, algo descrito de forma similar a lepra. No livro egípcio Monfradat Al Adwiya, o médico e botânico Ibne al Baitar descreve o tratamento de lesões na pele com o uso de mel e da semente da planta âmio-maior (*amni majus*) em pó [16]. Estes relatos mostram que os efeitos da atividade fotodinâmica eram observados e utilizados, mesmo sem conhecimento do mecanismo de funcionamento.

Em 1900, o estudante de medicina Oscar Raab observou os efeitos decorrentes da fotossensibilização em uma suspensão de paramécio (*Paramecium caudatum*). Raab notou que a morte desse protozoário na presença do corante acridina depois da exposição à luz ocorria de forma mais rápida, efeito que não era observado quando não havia iluminação. Descrito por Herman von Tappenier, orientador de Raab, o efeito começou a ser testado em seres humanos em 1903 pelo próprio Tappenier e Jesionek utilizando o corante vermelho eosina [7,9]. No mesmo ano o médico dinamarquês Niels Ryberg Finsen ganhou o prêmio Nobel em fisiologia ou medicina “em reconhecimento a contribuição no tratamento de doenças, especialmente *lupus vulgaris*, com base em aplicação da luz visível, através da qual abriu uma nova via para a ciência médica” dando início a terapia fotodinâmica [17].

Em 1912 o médico alemão Friedrich Meyer Betz se submeteu ao teste com 200 mg de um derivado de hematoporfirina, assim também constatou que na ausência de luz não se obtinha efeito, mas na exposição a luz solar apresentou agressões à pele como edemas e erupções. [9, 18,19].

Nos anos 70, a terapia fotodinâmica passou a ter reconhecimento para tratamento do câncer e outras condições clínicas graças a Dougherty e colaboradores através de pesquisas sobre terapia por fotoirradiação para o tratamento de tumores malignos no *Roswell Park Cancer Institute* (Buffalo-NY). O tratamento chegou a 113 casos de tumores malignos cutâneos e subcutâneos com um derivado de hematoporfirina e observou a redução total ou parcial de 111 tumores [20]. Nos anos 80, John Toth,

gerente de produtos da *Cooper Medical Devices*, notou o “efeito químico fotodinâmico” da terapia e escreveu o primeiro artigo utilizando o termo “Terapia fotodinâmica” com os primeiros lasers clínicos de argônio. A empresa montou dez locais de tratamento no Japão, porém o uso do termo “radiação” teve repercussão negativa. Em 1993, o tratamento para tumores de pulmão e pescoço foi aprovado no FDA (*U.S. Food & Drug Administration*) como terapia eficaz para o tratamento de diversas doenças, incluindo o câncer [21].

Com os passar dos anos alguns tratamentos já apresentaram resultados positivos em seres humanos, tais como melanoma [22], sarcoma de kaposi [23], candidíase [24], descontaminação de doenças no sangue [25], Leishmaniose e doenças tropicais [26]. Mais recentemente, em 2011, 70 mulheres utilizaram PDT para o tratamento de câncer no colo do útero no hospital universitário da USP, esse tratamento teve repercussão positiva tendo recebido o Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia e foi proposto ao SUS como forma de tratamento no HCFMRP/ USP em 2022 [27].

As fontes de luz para os tratamentos envolvendo terapia fotodinâmica, embora especificadas, eram chamadas de “fontes de luz vermelha”[20], “fonte de luz terapêutica” [21], fonte de luz “faixa do visível” [23]. Após o avanço em estudos clínicos, sobre fármaco e tratamento de doenças, a fonte de luz passou a ter mais relevância como fontes de baixa fluência, mais direcionada a absorção do fármaco utilizado para tratamento mais eficaz. Em mais detalhes, mais recentemente, se destacam como fontes luminosas para a terapia fotodinâmica os LEDs e OLEDs. Em 2012, um estudo utilizando LEDs com densidade de potência de $7\text{mW}/\text{cm}^2$ em PDT de baixa duração, 15 a 20 minutos, foi realizado em 53 pacientes. O tratamento foi realizado em duas etapas com uma semana de intervalo entre elas e uma repetição do processo após três meses, caso ainda houvesse sinais da doença. Como forma de avaliação foram observadas, além da diminuição das lesões, a quantidade de dor declarada pelos pacientes através da escala NRS (escala utilizada para indicar a intensidade da dor, varia de 1 a 10 [28]). A média de dor durante o primeiro e segundo tratamentos foram 2 e 4, respectivamente, e a taxa de

eliminação das doenças após um ano foi de 84%. Esse estudo comprovou a eficácia dos OLEDs em terapia fotodinâmica tendo como mais um benefício o fato de ser quase indolor [29].

Outro estudo, utilizando OLEDs atuando no tratamento de câncer de pele em ambulatorios, selecionou 12 pacientes de acordo com seus históricos em 2009. Desses pacientes, 8 apresentavam doença de Bowen e 4 com carcinoma [30]. Foram utilizadas duas formas de tratamentos. A primeira delas foi realizada com um mês de intervalo após a aplicação do ácido aminolevulínico por 4h e utilizando como fontes de luz os OLEDs (2cm de diâmetro, densidade de energia de 45- 60J/cm², emissão de 550-750nm e pico em 620nm, e densidade de potência de 5mW/cm²). Esse estudo mostrou que em 12 meses, 7 dos 12 pacientes estavam curados. Os 12 reportaram o tratamento como quase indolor (média 1 na escala NRS). Em contrapartida, 50 pacientes foram tratados utilizando PDT de rotina com fonte de luz de LED (densidade de energia de 75J/cm² e densidade de potência de 80mW/cm²) declararam média 6 na escala NRS. Esse estudo sugere OLED-PDT como tratamento menos doloroso quando comparado ao convencional com o adicional da vantagem de serem mais leves e, por consequência, são mais convenientes para tratamentos em casa (chamados de *homePDT*), mesmo que ainda seja necessário um estudo em larga escala [30].

Estudos em modelo animal utilizando a PDT com iluminação por OLEDs de baixa fluência (3mW/cm²) e longa duração (3,7h) foi testado em camundongos com glioblastoma humano (tumor maligno cerebral agressivo) e dose única de ácido 5-aminolevulínico (ALA) como fotossensibilizador. Os camundongos tratados obtiveram um maior tempo de sobrevivência 40 ± 9 dias, que camundongos controle, sem tratamento, 26 ± 2 dias [31].

OLEDs flexíveis produzidos em substratos de PET e com pico de emissão entre 669nm e 737nm foram utilizados em testes *in vitro* no combate a bactéria *staphylococcus aureus*. O uso desse OLED em conjunto com o fotossensibilizador azul de metileno (MB) pode obter, após

tratamento, uma porcentagem de bactérias menor que 40% para dose de 1,25 μ g/mL de MB e menor que 10% para uma dose de 5 μ g/mL de MB em um período de 3 a 6h. Dessa forma, esses OLEDs foram considerados recomendados para o tratamento de infecções bacteriológicas [32].

Considerando a comprovada eficácia da PDT em diferentes situações de enfermidades da pele e diversos tipos de câncer, este trabalho visa contribuir para o aprimoramento do procedimento de PDT utilizando fontes de luz OLED. Dentre os principais avanços que essas fontes de luz proporcionam, destaca-se a possibilidade de realização de tratamento fora do ambiente hospitalar, haja visto que os dispositivos OLEDs podem ser produzidos sobre substratos conformáveis, biocompatíveis e descartáveis.

A seguir, serão apresentados os principais aspectos destes dispositivos.

1.2

A eletrônica orgânica e os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)

Na eletrônica os materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores ou isolantes (Figura 4). Os materiais condutores são aqueles cuja banda de valência se encontra parcialmente preenchida, como sódio e alumínio, ou totalmente preenchida, mas com sobreposição com a banda de condução, como o manganês. Os materiais isolantes possuem sua banda de valência totalmente preenchida, sem superposição com a banda de condução, e a diferença entre esses níveis de energia (*gap*) é grande o suficiente para que um elétron da banda de valência não possua energia suficiente para passar para a banda de condução. Já os materiais semicondutores possuem energia de *gap* entre 1eV e 3eV, energia suficientemente baixa para que elétrons da banda de valência, ao receberem energia, consigam passar para estados vazios da banda de condução [33].

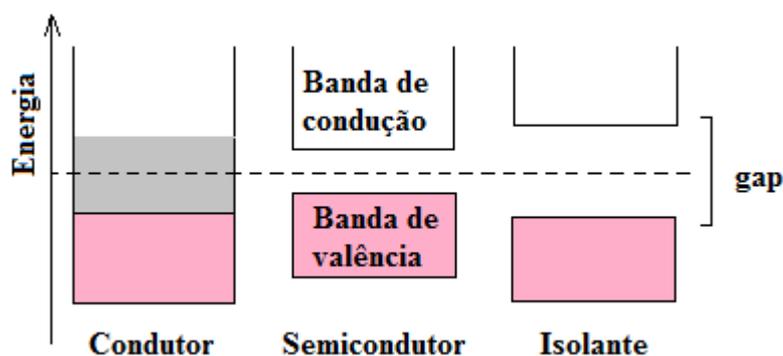


Figura 4: Diagrama de energia de materiais condutores, semicondutores e isolantes (Adaptada de [33]).

A eletrônica orgânica (EO) está fundamentada na pesquisa em semicondutores orgânicos (SO), diferente da eletrônica tradicional baseada em semicondutores inorgânicos, a base de silício e germânio [34] dentre outros. Os semicondutores orgânicos surgiram no final da década de 90 e seu descobrimento levou à premiação do Nobel de química de 2000 a Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa pelo trabalho sobre síntese de polímeros condutores orgânicos [35]. Os semicondutores orgânicos são materiais formados basicamente por cadeias de carbono ligadas a átomos de hidrogênio, podendo incluir átomos de oxigênio, nitrogênio, dentre outros radicais. Duas das principais características dos semicondutores orgânicos são suas cadeias conjugadas (ligações simples e duplas alternadas) e o fato de, em geral, apresentarem estrutura amorfa quando na forma de filme fino. Esses materiais podem ser classificados como polímeros, que são macromoléculas formadas por diversos meros ligados entre si (estruturas básicas que se repetem) ou moléculas pequenas que assim são chamadas pelo seu peso molecular. A Figura 5 apresenta, como exemplo de SOs, as moléculas do **a)** polipirrol e **b)** pentaceno [36].

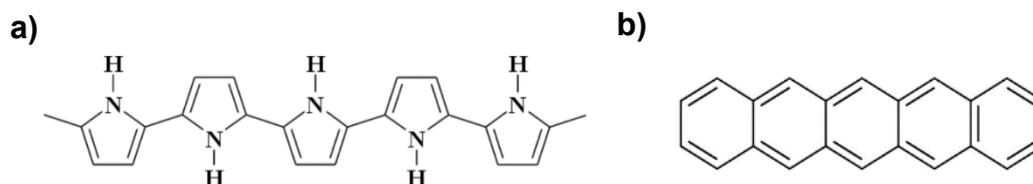


Figura 5: a) Polipirrol (Polímero) e b) Pentaceno (pequena molécula).

Nos semicondutores orgânicos, os carbonos são hibridizados (sp^2) com orbitais perpendiculares (p_z). Estas cadeias de carbono sp^2 são constituídas por dois dos três orbitais sp^2 formando as ligações σ com os carbonos vizinhos, essas ligações são responsáveis pela estrutura molecular. Os orbitais p_z formam as ligações π , responsáveis pelo transporte de cargas (Figura 6) [37].

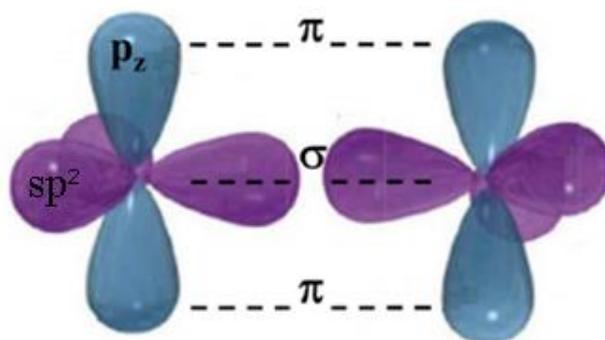


Figura 6: Representação da hibridização do carbono [37].

Em uma cadeia de carbono os níveis de energia se sobrepõem formando distribuições de níveis energéticos. Os orbitais ligantes π , por onde se deslocam os buracos, formam distribuição de mais alta energia conhecida como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), e os orbitais antiligantes π^* , por onde se deslocam os elétrons, formam a distribuição de mais baixa energia, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e a diferença entre eles é chamada de *gap* de energia. Em comparação com a eletrônica tradicional o HOMO seria equivalente a banda de valência e LUMO, a banda de condução. No capítulo 2, fundamentos teóricos, encontram-se mais detalhes sobre como esses níveis são formados e as características sobre transporte de cargas dos semicondutores orgânicos.

A eletrônica orgânica é uma área de grande atração científica e interdisciplinar, envolvendo áreas de pesquisa em ciências químicas, físicas, biológicas etc. e teve grande desenvolvimento devido ao avanço em pesquisa na área de ciência dos materiais. A começar pela observação do fenômeno de eletroluminescência, que é a emissão de luz através de um estímulo por corrente ou tensão elétrica em dispositivos base para eletrônica, como os diodos emissores de luz (LEDs, *Light-Emitting Diodes*).

Este fenômeno foi observado em semicondutores por Round [38] em 1907 durante a passagem de corrente elétrica por um cristal de carbeto de silício, que emitia luz amarela. A eletroluminescência em cristais inorgânicos se desenvolveu a partir de 1960 com estudos de processos de dopagem em cristais de arseneto de gálio [39]. Em materiais orgânicos, a primeira célula orgânica eletroluminescente (COE) foi fabricada e estudada por Bernanose em 1953 [40] utilizando uma fonte de alimentação em modo AC e em modo DC por Pope em 1963 [39]. Em 1967, foram fabricados os dispositivos eletroluminescentes em modo AC utilizando polímeros emissores [41]. A eficiência quântica externa, η_{ext} , destes dispositivos, definida como o número de fótons extraídos do dispositivo dividido pelo número de elétrons ou buracos injetados, foi de 4 a 6% em antraceno, como emissor, usando eletrodos de pó de grafite [42]. Contudo, os cristais de antraceno eram espessos, necessitando aplicação de altas tensões (400V). A procura pela fabricação de dispositivos que operassem a tensões mais baixas, da ordem de 10V, levou ao desenvolvimento de dispositivos com multicamadas de filmes finos.

O primeiro dispositivo utilizando filmes finos orgânicos foi baseado na molécula de Alq₃, material fluorescente cujo o pico de emissão é em 520nm [43], e a uma tensão de 10V resultou em uma $\eta_{ext} \sim 1\%$. Esse artigo, que hoje possui mais de 20mil citações, foi publicado por Tang e VanSlyke em 1987 [44], quando foi apresentado o primeiro Diodo Orgânico Emissor de Luz (OLED, *Organic Light Emitting Diode*) [45]. Por ter sido o primeiro dispositivo, a primeira geração dos OLEDs é definida pela emissão fluorescente. Tal feito impulsionou o desenvolvimento tecnológico que possibilitou a síntese de novos materiais orgânicos e pesquisas tanto em moléculas pequenas como em polímeros para a fabricação de OLEDs e também a produção e caracterização (óptica e morfológica) de filmes finos [46, 47]. Dessa forma, foi possível o avanço na fabricação de outros dispositivos orgânicos como: células fotovoltaicas orgânicas (OPV, *Organic photovoltaic*) [48,49] (Figura 7 b), transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs, *Organic Field-Effect Transistor*) [50] (Figura 7 c), baterias orgânicas híbridas com metais [51] e fotodetectores orgânicos [52].

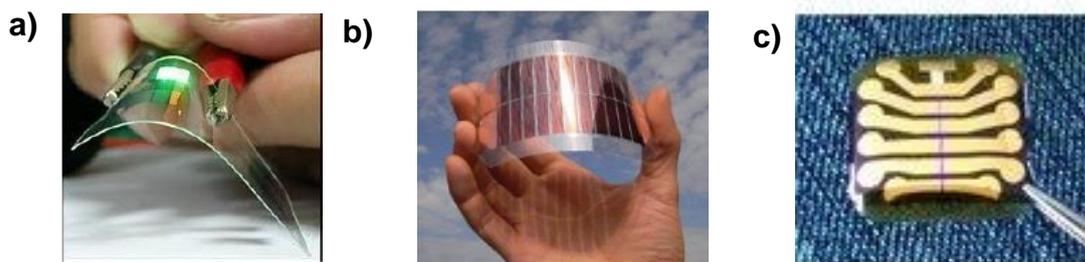


Figura 7: a) OLED flexível (Samsung) [46]; b) Célula fotovoltaica orgânica (Fraunhofer Institute) [49]; c) Transistor orgânico [50];

Uma grande vantagem da eletrônica orgânica é de produzir dispositivos de baixo custo, leves, com apelo ecológico. Em particular, os dispositivos orgânicos eletroluminescentes também possuem a capacidade de emitirem em uma vasta gama de cores, obtidas através de diferentes estruturas moleculares. Além disso, os dispositivos podem ser fabricados sobre substratos flexíveis (como o PET e o poliuretano PU) e/ou biocompatíveis (como a celulose bacteriana e o PEBA) [53, 54]. Dessa forma, os dispositivos orgânicos têm conquistado cada vez mais espaço em áreas essenciais do nosso cotidiano, sendo uma alternativa aos já bem estabelecidos dispositivos tradicionais baseados em silício, como em tela para televisores e celulares.

Nos últimos anos um tremendo progresso tem sido feito em todos os aspectos da produção de OLEDs, incluindo o uso de novos materiais, melhores arquiteturas dos dispositivos e dos processos de fabricação [55]. Essa evolução permitiu a aplicação dos OLEDs em diversas áreas incluindo o campo biológico como a terapia fotodinâmica [26-30]. A atuação na pesquisa de diferentes experimentos de PDT, *in vitro* ou até mesmo *in vivo*, utilizando novos OLEDs e substratos biocompatíveis é estratégica e de grande interesse científico. Desde a pesquisa em síntese de novos materiais ao o serviço de saúde ampliando a possibilidade de tratamento dos pacientes.

O nosso grupo de pesquisa, atuante no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Molecular (LOEM), possui infraestrutura para fabricação e caracterização de OLEDs, bem como a utilização dos OLEDs como fontes de luz em ensaios de PDT. O LOEM possui diversas

colaborações com outros grupos nacionais e internacionais, que atuam em pesquisas como a síntese de novos materiais [56,57,58] e a funcionalização de substratos flexíveis [59,60]. Dessa forma, no LOEM, os dispositivos podem ser fabricados também sobre substratos rígidos e conformáveis e com emissão em uma gama de comprimentos de onda, visando o uso dos OLEDs e suas aplicações em ensaios de PDT com diversos fotossensibilizadores.

1.3

Motivação e Objetivos

Considerando o cenário apresentado acima, essa tese tem como principal motivação ajudar a sanar a demanda atual por dispositivos eletroluminescentes capazes de realizar a terapia fotodinâmica de forma simples e econômica. Destaca-se o possível combate a doenças causadas por fungos (onicomicose), por bactéria (acne) e por câncer (carcinoma, melanoma). Os principais desafios encontrados na literatura englobam: **a)** o uso de diferentes fotossensibilizadores, **b)** as doses do fármaco utilizadas, **c)** a escolha do modelo *in vivo* ou *in vitro*; **d)** a durabilidade dos dispositivos durante o tratamento e **e)** a reprodutibilidade dos resultados.

O principal objetivo deste trabalho é o teste e o desenvolvimento de dispositivos OLEDs com emissões fluorescente, fosforescente e TADF para serem utilizados como fontes de luz para aplicações em terapia fotodinâmica.

Os objetivos específicos são:

- a) Escolha dos emissores orgânicos, utilizados nos OLEDs, que possuem emissão na região de absorção do fotossensibilizador utilizado neste trabalho;
- b) Teste e otimização das estruturas dos OLEDs fabricados;
- c) O uso de substratos biocompatíveis para fabricação de dispositivos conformáveis (produção de óxidos condutores transparentes).

- d) Otimização das concentrações do fotossensibilizador e da sonda utilizados nos ensaios de PDT para comparação com os dados apresentados na literatura;
- e) Aprimoramento do procedimento de encapsulamento dos OLEDs produzidos a fim de prolongar o tempo de estabilidade dos dispositivos;

O presente trabalho foi organizado da seguinte forma:

No capítulo 1 é abordada brevemente a história da terapia fotodinâmica e sua importância como alternativa para tratamentos de superfície; um breve resumo da história dos semicondutores orgânicos e o estado da arte dos tratamentos envolvendo terapia fotodinâmica com o uso de LEDs e OLEDs. Bem como a motivação e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 são abordados os conceitos teóricos, uma discussão sobre os mecanismos de funcionamento da terapia fotodinâmica e a produção do oxigênio singlete, o principal agente da PDT e a teoria que envolve o ensaio de PDT utilizado nesse trabalho. O capítulo apresenta também os conceitos relacionados aos materiais semicondutores orgânicos, desde sua estrutura, injeção, transporte, recombinação de cargas e emissão de luz ao princípio de funcionamento das quatro gerações dos OLEDs.

No capítulo 3 são apresentados os materiais, equipamentos e técnicas de caracterização e de deposição dos filmes finos orgânicos para fabricação dos OLEDs e os materiais e o aparato experimental utilizados nos ensaios de PDT.

No capítulo 4 e 5 são apresentados e discutidos os resultados dos dispositivos e do desempenho dos mesmos nos ensaios de PDT. No capítulo 4, os ensaios com LED e os OLEDs de área pequena e no capítulo 5, os ensaios com os dispositivos de área grande, os primeiros passos com

dispositivos depositados sobre substratos conformáveis e os resultados adicionais, não correlacionados diretamente ao tema central da tese.

Por fim, o capítulo 6 mostra os aspectos mais relevantes alcançados na tese e as conclusões e, no capítulo 7, têm-se as referências bibliográficas utilizadas. Informações complementares se encontram no apêndice.

2.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesse capítulo serão abordados os conceitos teóricos que embasaram essa tese. Inicialmente serão apresentados os aspectos teóricos relacionados aos mecanismos de funcionamento da terapia fotodinâmica e a produção do oxigênio singleto e, por fim, a teoria que envolve o ensaio de terapia fotodinâmica utilizado neste trabalho. Em seguida, serão apresentados os conceitos relacionados aos semicondutores orgânicos, a forma estrutural, injeção, transporte e recombinação de cargas e o princípio de funcionamento dos OLEDs.

2.1.

Terapia Fotodinâmica - PDT

A terapia fotodinâmica consiste em um tratamento não invasivo para lesões de superfície que utiliza luz visível e um fotossensibilizador (PS). Os fotossensibilizadores são substâncias que podem produzir espécies reativas de oxigênio, como o oxigênio singleto, quando irradiados com luz em uma faixa específica de comprimentos de onda. Na presença do fármaco fotossensível e da irradiação em doses e concentrações apropriadas, a PDT apresenta três fases: excitação das moléculas do PS, geração de espécies reativas de oxigênio e tratamento (morte celular) [7].

As moléculas em seu estado excitado podem sofrer reações fotofísicas ou fotoquímicas. A fotossensibilização é o processo no qual uma alteração fotofísica ou fotoquímica acontece em uma molécula (A) como resultado de uma absorção inicial de radiação por parte de outra molécula fotossensibilizador (PS) [61]. De forma esquemática:

Fotoexcitação: $PS + h\nu \rightarrow PS^*$

Processo fotoquímico: $PS^* + A \rightarrow PS + B$

Processo fotofísico: $PS^* + A \rightarrow PS + A^*$

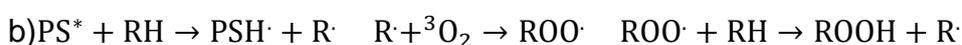
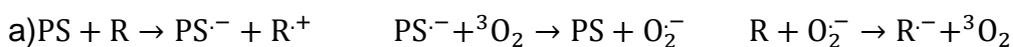
A molécula do PS no estado fundamental (S_0) pode absorver um fóton ($h\nu$) e passar para o estado excitado (S_n) e, então, passar para o estado excitado singlete (S_1) através de processos vibracionais e de conversão interna. O estado excitado singlete, por sua vez, pode decair através da emissão de um fóton de fluorescência ou através de cruzamento entre sistemas e relaxação vibracional e passar do estado excitado singlete (S_1) para o estado excitado tripleto (T_1). No processo de fotossensibilização, a partir do PS no estado excitado e na presença de moléculas de oxigênio, temos a chamada “ação fotodinâmica”, na qual dois mecanismos de reação diferentes podem ocorrer: tipo I e tipo II, representados na Figura 8 [62, 63,64].

2.1.1.

Mecanismo tipo I

Substâncias com estruturas facilmente oxidáveis (como fenóis e aminas) ou redutíveis (como as quinonas), em meios polares e anaeróbicos, favorecem o mecanismo tipo I [12]. Este mecanismo também é favorecido em fotossensibilizador que absorvem na região do ultravioleta, a absorção de fótons mais energéticos facilita as reações de transferência do hidrogênio e, por consequência, a formação de radicais livres [63].

O fotossensibilizador (PS) no seu estado excitado (S_1) ou (T_1), reage com moléculas da solução (R), através de: a) transferência de elétrons ou b) oxidação. Essa reação produz radicais livres que na presença de oxigênio molecular formarão espécies radicalares ou peróxidos:



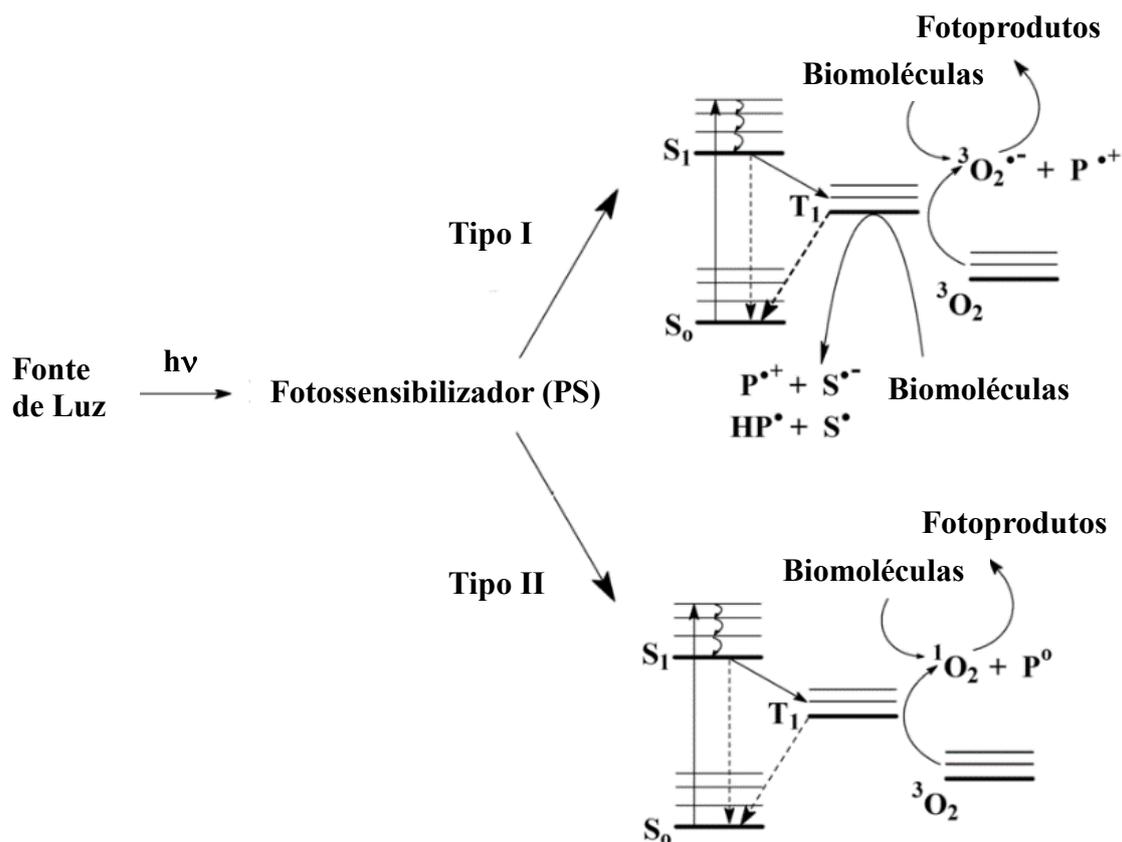
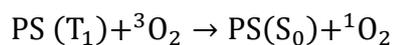


Figura 8: Mecanismos de ação da PDT com destaque para os mecanismos tipo I e II (Adaptado de [62]).

2.1.2.

Mecanismo tipo II

No mecanismo tipo II a energia do estado tripleto (T_1) do fotossensibilizador é transferida para a molécula de oxigênio no estado fundamental. Nesse processo o PS volta ao estado fundamental S_0 e o oxigênio vai para seu estado excitado, conhecido como oxigênio singleto (${}^1\text{O}_2$).

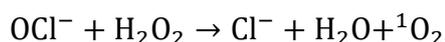


Nesse mecanismo, o oxigênio formado é uma espécie reativa capaz de interagir com meios ricos em elétrons como alquenos, anéis aromáticos, aminas etc, nocivo a tecidos biológicos levando a possível destruição celular.

Nos dois mecanismos são geradas espécies reativas de oxigênio (ROS) sendo a produção de oxigênio singleto (mecanismo tipo II) o mais relevante nos tratamentos envolvendo terapia fotodinâmica (PDT) [13, 19, 62].

2.1.3. Oxigênio singleto

Embora tenha sido descoberto em 1924, o oxigênio singleto começou a ser alvo de estudo em 1963 após a interpretação da luminescência da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de hipoclorito (OCl^-). Essa reação causa a liberação do oxigênio singleto. A produção do oxigênio singleto tem aplicação em fotooxidação, ciência de polímeros e, como alvo desse trabalho, na terapia fotodinâmica [64].



O oxigênio molecular, no estado fundamental, possui dois elétrons com spins paralelos ocupando dois orbitais π de mesma energia, chamados degenerados, caracterizando um estado tripleto (${}^3\Sigma_g^-$). Pela regra de seleção de spin, a redução de elétrons para o estado singleto não é permitida naturalmente. É necessário que haja ganho de energia para que o oxigênio singleto seja gerado. Existem dois estados singleto do oxigênio (Tabela 1): o primeiro estado excitado, ${}^1\Delta_g$, tem dois elétrons com spins opostos no mesmo orbital, possui energia de 22,5kcal e tempo de vida em meio aquoso de aproximadamente 10^{-6} s; o segundo estado, ${}^1\Sigma_g$, tem um elétron em cada orbital π degenerado, com spins opostos, possui energia de 37,5kcal e tempo de vida mais curto, 10^{-11} s, passando rapidamente para o estado ${}^1\Delta_g$. Portanto, o primeiro estado excitado é dito relevante para sistemas biológicos e será representado por 1O_2 [65]. O 1O_2 pode se difundir em cerca de 10nm a 20nm. Dessa forma, a ação inicial do dano é limitada a região de concentração do fármaco utilizado [66].

Tabela 1: Distribuição eletrônica nos orbitais moleculares (π^*) do oxigênio no estado singleto e no estado fundamental tripleto [65].

Estado	Orbitais π^*	Energia (kcal/mol)	Tempo de vida (s)
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow \quad \downarrow$	37,5	10^{-11}
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow$	22,5	10^{-6}
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow \quad \uparrow$		

A detecção do oxigênio singleto pode ser realizada de maneira direta ou indireta. O método direto é através da observação da banda de emissão característica do 1O_2 na região infravermelho, 1270nm. No entanto, essa análise requer um aparato experimental especializado, o que pode ser difícil pela baixa sensibilidade dos detectores na região do infravermelho e pelo baixo rendimento quântico da emissão do 1O_2 ($\sim 10^{-6}$). Já o método indireto pode ser realizado através da contagem de células ou do uso de sondas sensíveis ao oxigênio singleto. A contagem de células é realizada em placas de petri nas quais as células são expostas a fotossensibilizadores e luz e, após um intervalo de tempo, é realizada uma nova contagem de células e então analisada a eficácia do tratamento. Já as sondas são moléculas que, na presença de 1O_2 , sofrem uma modificação na estrutura molecular. Essa alteração pode ser observada através dos espectros de absorção ou fluorescência da molécula [67]. Nessa tese, o procedimento de detecção do oxigênio singleto utilizando uma sonda sensível é chamado de Ensaio de PDT.

2.2.

Ensaio de PDT

O ensaio de terapia fotodinâmica é assim chamado por ser uma forma indireta de detectar o oxigênio singleto produzido sem utilizar organismos vivos. Essa forma de ensaio utiliza uma molécula sensível a presença de oxigênio singleto, também chamada de sonda, em uma solução com fotossensibilizador e uma fonte de luz. No presente trabalho o uso do ensaio de PDT foi realizado como forma de analisar o desempenho dos OLEDs para aplicações na PDT.

2.2.1.

Sonda 1,3 difenilisobenzorurano (DPBF)

O DPBF é uma molécula fluorescente que possui uma reatividade específica com o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) formando um peróxido que se decompõe para formar 1,2-dibenzoilbenzeno (DBB). Esta reação pode ser acompanhada de forma indireta pela medida do espectro de absorção do DPBF, através da diminuição da intensidade do pico de absorção da sonda em 412nm. Dessa forma, o DPBF pode ser utilizado como sonda para detecção de oxigênio singlete na região do ultravioleta ao visível [68].

A especificidade do DPBF em relação aos radicais livres foi testada em vários experimentos em que DPBF reagiu com radicais hidroxil (HO^\bullet), alquiloxi (RO^\bullet), alquilperoxi (ROO^\bullet) e radicais C-centrados (radical 2-cianoisopropilo). Dessa forma, por reagir com diversas espécies de radicais livres, foi verificado que o DPBF pode ser utilizado em sistemas biológicos complexos para a detecção de $^1\text{O}_2$ [69, 70].

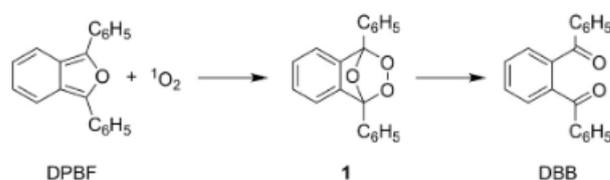


Figura 9: Modificação molecular na presença de oxigênio singlete [70].

O DPBF é geralmente utilizado em experimentos contendo técnicas como absorção, fluorescência em estado estacionário, fluorescência resolvida no tempo e fotólise. O DPBF pode ser degradado mesmo quando exposto a luz de baixa intensidade ou apenas à luz ambiente em solventes halogenados e na ausência de oxigênio singlete. Este problema pode ser contornado utilizando, por exemplo, etanol (etOH), DMF, DMSO, etc., o que torna o DPBF estável o suficiente para permitir medidas de absorção e fluorescência [71].

2.2.2. Fotossensibilizador

Os fotossensibilizadores são moléculas fotossensíveis que ao serem excitadas por uma fonte de luz, retornam ao estado fundamental através de dois mecanismos, tipo I e tipo II. Ambos os mecanismos são responsáveis pela produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), fundamentais para a PDT. Na atualidade, são utilizados agentes precursores endógenos de fotossensibilizadores, como ALA (ácido aminolevulínico), e também porfirinas e ftalocianinas como ZnPc, AIPc [72].

O fotossensibilizador escolhido para esse trabalho foi o azul de metileno (MB, *Methylene Blue*). O MB é uma molécula heterocíclica catiônica (Figura 10) derivada da molécula de fenotiazina, que por sua vez é derivada de tiazina, um composto aromático utilizado como corante, tranquilizante, até mesmo inseticida e já conhecido em tratamentos e estudos envolvendo terapia fotodinâmica. O MB possui banda de absorção com picos na região do ultravioleta, 245 nm e 290 nm, e máxima absorção na região do vermelho, em 664,5 nm [69], ou seja, na região da janela terapêutica, de 600nm à 800nm [73], e nenhuma absorção considerável na região entre 350 nm e 450 nm, onde se encontra o pico de absorção da sonda DPBF, favorecendo a análise via ensaio de PDT.

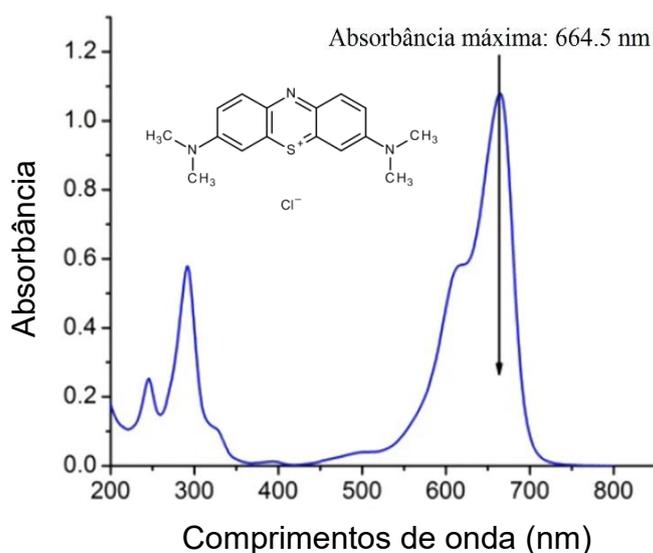


Figura 10: Estrutura molecular do fotossensibilizador azul de metileno (MB) e o espectro de absorção do MB (Modificada de [69]).

O azul de metileno também pode ser utilizado como fármaco no tratamento de infecções bacteriológicas e doenças tropicais e como agente desinfetante para o sangue [25]. Além disso, em estudos celulares, foi observado que a localização do azul de metileno no interior das células se concentra nos lisossomos, indicando a preferência da molécula não apenas pelo meio intracelular como pela posição específica. Podendo ser utilizado também como marcador ou carregador, no caso de liberação controlada de fármacos [69,74].

2.2.3.

Interação de surfactantes com fotossensibilizadores

Tendo em vista que a administração dos fotossensibilizador no organismo pode ser feita por via sistêmica (não local; via oral, intravenosa etc.) ou apenas de maneira superficial (local, na pele), e que 70% do corpo humano é composto por água, o uso de um fotossensibilizador aquo-solúveis se torna um grande atrativo. Porém, para facilitar a penetração em tecidos com camada lipídica, como a parede celular, é necessário que o fotossensibilizador possua afinidade com meios hidrofóbicos. A fim de facilitar a entrega do fármaco na região lesionada, uma alternativa é o uso de sistemas micelares através do uso de surfactantes.

Os copolímeros do tipo Pluronic são biocompatíveis, classificados como triblocos de estrutura molecular anfifílica. Sua cadeia de três blocos de polímeros possui a parte central (polioxipropileno) diferente das dos extremos (polioxietileno), gerando assim uma sequência hidrofílica-lipofílica-hidrofílica (Figura 11), favorável para a formação de micelas em solução aquosa. Os Pluronic são identificados por códigos compostos por uma letra e um número como, por exemplo, Pluronic F-127, Pluronic L-62. Os códigos no fim do nome se referem as características do polímero quando estão puros, a letra indicando se é F – Flocos, P – Pasta ou L – Líquido e os dígitos correspondem ao grau de polimerização (dígitos iniciais) e o último, a porcentagem em peso da molécula central [75].

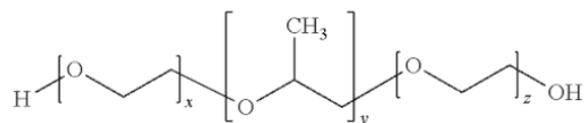


Figura 11: Fórmula molecular dos polímeros tipo Pluronic.

A formação de micelas é favorável para ambientes biológicos, podendo ser utilizada para entrega de fármacos e também de nanopartículas [76,77]. A título de exemplificação, a Figura 12 mostra o esquema de formação de micela de Pluronic na presença de nanopartículas de prata (AgNP).

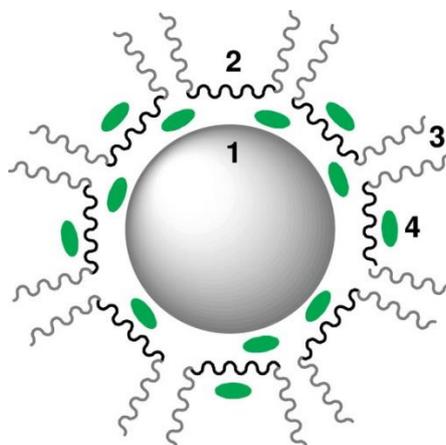


Figura 12: Formação de micela de Pluronic na presença de uma nanopartícula de prata (AgNP), na qual 1) é a AgNP insolúvel em água localizada no centro hidrofóbico, 2) bloco central do polímero adsorvido a nanopartícula por interação hidrofóbica, 3) parte hidrofílica do pluronic exposta a água e 4) parte do soluto adsorvido [77].

Tendo visto os fundamentos da terapia fotodinâmica, seus mecanismos de ação e o funcionamento dos materiais utilizados no ensaio de PDT, é necessário descrever as fontes de luz utilizadas nesse estudo. Como dito, é na presença de luz em um comprimento de onda particular que o fotossensibilizador é excitado gerando, assim, as espécies reativas de oxigênio, responsáveis pelo tratamento via PDT. Nesse trabalho, foram desenvolvidos OLEDs para aplicações em PDT e, como visto na introdução, os OLEDs são dispositivos baseados em materiais semicondutores orgânicos e serão abordados em mais detalhes na próxima seção.

2.3.

Semicondutores orgânicos

Os Semicondutores Orgânicos (SO) são moléculas constituídas por cadeias de átomos de carbono (C) ligadas a átomos de hidrogênio (H) e outros átomos ou grupos radicais. As cadeias de Carbono apresentam estrutura conjugada, que consiste na alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono [78].

As propriedades dos semicondutores orgânicos provêm dos átomos de carbono e suas ligações. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, somente os elétrons do nível 2p do átomo de carbono podem ser compartilhados com outros átomos através de ligações covalentes. O par de elétrons do orbital 2s, pode misturar ou hibridizar com um ou mais pares de elétrons dos orbitais 2p e dar origem aos orbitais hibridizados sp , sp^2 e sp^3 , com cada elétron ocupando um orbital [79].

A interação atômica de dois átomos de carbono ligados forma os estados orbitais moleculares ligantes e antiligantes. A Figura 13 mostra um esquema da formação desses orbitais moleculares entre dois átomos de carbono adjacentes. Os carbonos são hibridizados sp^2 com orbitais perpendiculares p_z . Estas cadeias de carbono sp^2 são constituídas por dois dos três orbitais sp^2 formando os estados orbitais moleculares ligante σ e antiligante σ^* e os orbitais p_z formam os estados ligantes π e antiligantes π^* com o carbono vizinho (Figura 13) [78, 79].

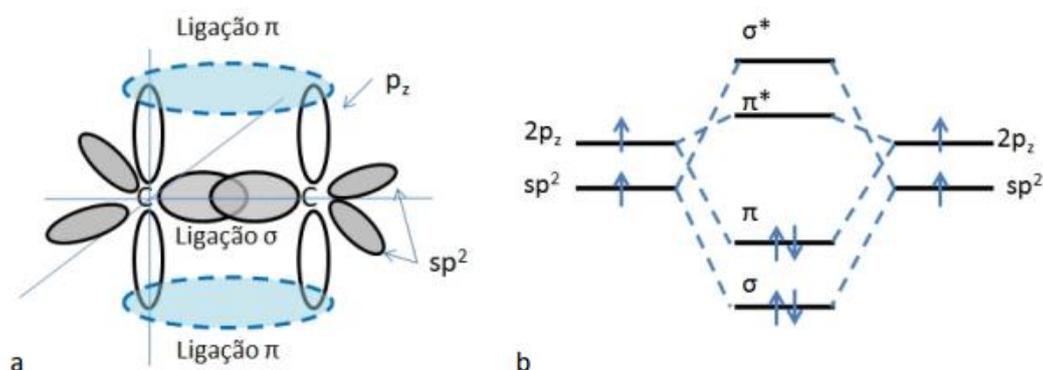


Figura 13: a) Representação dos orbitais moleculares entre átomos de carbono com hibridização sp^2 e p_z . b) Representação dos níveis de energia para os estados ligantes σ e π e os estados antiligantes σ^* e π^* [75].

As ligações σ são responsáveis pela estrutura molecular e as ligações π são responsáveis pelo transporte de cargas. Os orbitais ligantes π , por onde se deslocam os buracos, são também conhecidos como HOMO (*Highest Occuped Molecular Orbital*, orbital molecular de mais alta energia ocupado) e os orbitais π^* , por onde se deslocam os elétrons, são também chamados de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital molecular de mais baixa energia desocupado). As ligações π são tipicamente mais fracas, facilitando a excitação desses elétrons a níveis de energia superiores, π^* , podendo se mover ao longo da molécula através da superposição dos orbitais pz com os átomos vizinhos (deslocalização dos orbitais π) [78, 79].

Os semicondutores orgânicos são utilizados para a fabricação de dispositivos como células fotovoltaicas, transistores, diodos orgânicos, entre outros. Esses dispositivos, assim como aqueles inorgânicos, são fabricados utilizando filmes finos destes materiais a fim de obter heterojunções com propriedades optoeletrônicas. Com isso, é importante entender os processos de injeção, transporte e recombinação de cargas.

2.3.1.

Transporte de cargas em semicondutores orgânicos (SO)

Os semicondutores orgânicos (SO), assim como os inorgânicos, podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (tipo-n) ou de buracos (tipo-p), dependendo de suas características. Os portadores de carga em SO são chamados de pólarons. O polaron é constituído pelo portador de carga em conjunto com a deformação que o mesmo causa no meio, já que as cargas elétricas se encontram em um material orgânico, que é polarizável. Devido ao grande número de imperfeições dos SO, o transporte dos pólarons se torna prejudicado. Essas imperfeições podem ser devidas a estrutura química originada no processo de síntese ou devido aos diversos processos de degradação que o material pode sofrer, como degradação térmica (calor excessivo), mecânica (torções ou

compressões), estresse de uso (correlacionada ao dispositivo, arquitetura e distribuição de carga nas camadas orgânicas) ou degradação por exposição a fatores ambientais que são prejudiciais aos materiais orgânicos como oxigênio, umidade e radiação UV. Dessa forma, devido a sensibilidade dos materiais orgânicos, os dispositivos fabricados com esses materiais requerem proteção, sendo necessário o encapsulamento afim de preservar suas características [80].

Devido à natureza amorfa dos semicondutores orgânicos, o transporte de carga em materiais orgânicos ocorre predominantemente via do salto (*hop*) das cargas através das moléculas. Esse mecanismo é conhecido como *hopping* [81,82], onde os portadores de carga saltam entre níveis de energia permitidos bem definidos. Tanto os níveis quanto a probabilidade de saltos obedecem a uma distribuição gaussiana de densidade de estados (DOS, *Density of States*), $D(E)$ como mostra a Figura 14. O transporte ocorre através do LUMO, para elétrons, e através do HOMO, para buracos. Os parâmetros da DOS gaussiana são indicadores da desordem espacial e energética dentro do semicondutor orgânico e podem ser determinados por medidas de mobilidade em função da temperatura [82]. Uma densidade de estados mais larga indica uma desordem maior e, conseqüentemente, a uma menor mobilidade dos portadores. A mobilidade é a capacidade de partículas carregadas se movimentarem através de um meio em resposta a um campo elétrico aplicado [82] e pode ser escrita em função do campo elétrico e da temperatura, na seguinte forma:

$$\mu(\vec{E}, T) \sim e^{-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \times e^{-\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}\right)} \quad (1)$$

Na qual, E corresponde ao campo elétrico, ΔE é a variação da energia para o salto, T é a temperatura, k é a constante de Boltzmann e β é uma constante.

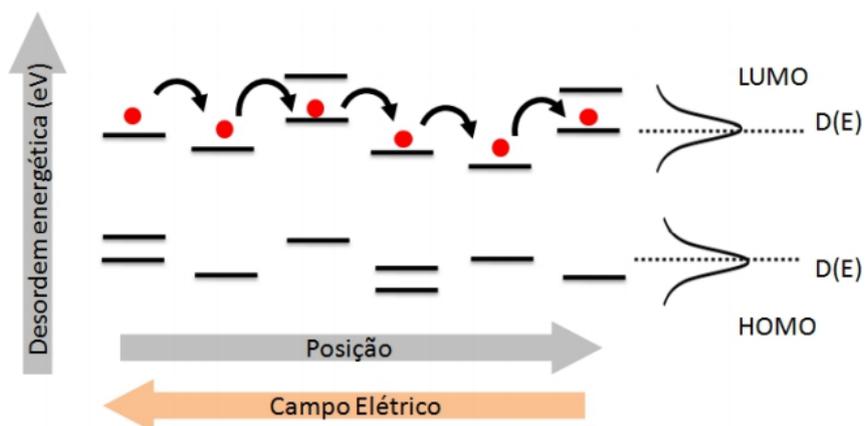


Figura 14: Esquema do mecanismo de transporte por *hopping* e distribuição gaussiana de desordem da densidade de estados $D(E)$ (Adaptada de [82]).

Outro modelo para o transporte de cargas é o chamado modelo de salto variável explicado pela teoria VRH (*variable range hopping*) [82]. Em temperaturas mais altas, as larguras de banda efetivas são progressivamente reduzidas, sendo assim, há uma maior probabilidade de transição para níveis de mais alta energia. Quando a temperatura diminui, o efeito é oposto e os estados energeticamente acessíveis são mais raros diminuindo a probabilidade de transição e, assim, diminuindo a condutividade.

Outros fatores também podem alterar o transporte de cargas em materiais semicondutores orgânicos. Por exemplo, através da equação que descreve a corrente total, escrita como:

$$J = qp_0\mu\frac{V}{d} + \frac{9}{8}\epsilon\mu\frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

na qual, p_0 é a densidade de portadores de carga livre gerados termicamente, μ é a mobilidade de cargas, d a espessura do semicondutor e ϵ a constante dielétrica do material semicondutor. Exemplifica a dependência da mobilidade com a espessura, tensão aplicada etc. Esses fatores se relacionam diretamente à estrutura molecular, homogeneidade e pureza dos materiais utilizados para fabricação do filme fino e sua forma de fabricação [83]. Por consequência, podem influenciar as propriedades de

um dispositivo orgânico como mobilidade [84], injeção e recombinação de portadores de carga, o que, por sua vez, pode afetar o desempenho óptico e elétrico [85].

2.3.2.

Injeção de cargas em semicondutores orgânicos

A injeção de carga nos semicondutores orgânicos pode ser estudada através de dois modelos: Fowler-Nordheim (emissão de campo) e emissão termiônica (Figura 15).

Segundo o modelo Fowler-Nordheim [86], a presença de um campo elétrico na superfície do metal causa um desnível na barreira de potencial, formando uma barreira de potencial triangular, na qual os elétrons são transmitidos por tunelamento

Esse processo de injeção é dependente do campo elétrico aplicado, mas, em primeira aproximação, não depende da temperatura.

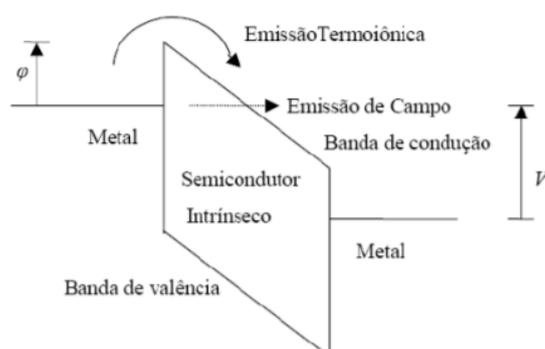


Figura 15: Representação dos mecanismos de injeção de carga: emissão de campo e emissão termiônica, no qual ϕ é a altura da barreira de potencial e V , a tensão aplicada.

No modelo de injeção por emissão termiônica, os elétrons utilizam energia térmica para passar pela barreira de potencial.

A densidade de corrente também pode ser obtida em função do campo elétrico aplicado. Nesse caso, o efeito Schottky deve ser considerado [87], pois consiste em uma diminuição da barreira de potencial

efetiva graças a interação dos elétrons com o campo elétrico e com a carga imagem.

A partir da injeção e transporte, as cargas se recombinaem em um semicondutor orgânico para que possa ocorrer a emissão de luz.

2.3.3.

Recombinação de carga e emissão

No processo de recombinação de cargas, pode ocorrer a liberação de energia na forma de fótons por meio do processo conhecido como recombinação radiativa [88]. Esse processo de recombinação passa por um estágio intermediário que é a criação de uma quase-partícula neutra, o éxciton, sendo este um estado ligado que se forma na chamada zona de recombinação [89].

O éxciton é definido como par elétron-buraco ligado via interação coulombiana que pode migrar pelo material por um tempo de vida finito [89]. A formação dos éxcitons no caso dos OLEDs é devido ao processo de injeção de cargas dando origem a emissão por eletroluminescência (EL), mas também pela absorção de um fóton, processo chamado de fotoluminescência (FL).

Em sólidos com forte interação molecular, os éxcitons podem estar deslocalizados em diferentes moléculas e podem ser definidos de acordo com o grau de deslocalização. Os éxcitons podem ser definidos como éxcitons de Frenkel, Transferência de Carga (CT) ou Wannier-Mott (Figura 16).

Devido ao grau de desordem, nos semicondutores orgânicos prevalece a formação dos éxcitons de Frenkel, que corresponde ao par elétron-buraco localizado em uma mesma molécula. O éxciton pode se difundir de um sítio para outro e seu raio de interação é comparável ao tamanho molecular de aproximadamente 1nm, com energia de ligação de 1eV [88,89].

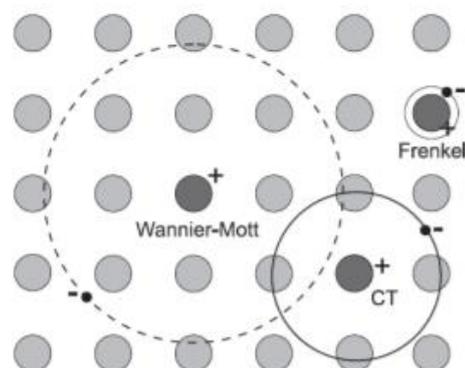


Figura 16: Tipos de éxcitons formados em semicondutores orgânicos ou inorgânicos e seus alcances[89].

Os éxcitons também possuem spin que deve ser conservado na emissão de um fóton. De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados por tal estado excitado têm spin total $S = 0$, são antissimétricos e denominados éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total $S = 1$, são simétricos e denominados éxcitons de tripleto, T_1 [90,91, 92]. Geralmente, o estado fundamental tem spin antissimétrico com spin total $\Delta S = 0$, dessa forma, o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido, enquanto o decaimento $\Delta S = 1$ é proibido pela regra de seleção. Assim, uma vez que a energia dos éxcitons de tripleto não pode ser utilizada para emissão, há uma limitação na emissão que alcança máxima eficiência teórica de 25%.

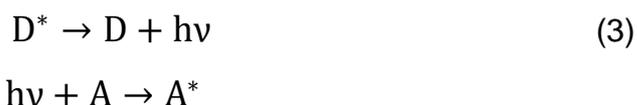
Existem mecanismos que permitem que a simetria de spin seja relaxada, tais como o acoplamento spin-órbita ou acoplamento com estados vibracionais. O acoplamento spin-órbita combina estados singleto e tripleto e possui dependência que varia com a quarta potência de Z (número atômico), dessa forma o efeito é mais ressaltado em materiais pesados, como nos complexos baseados em irídio (Ir). Esses materiais cuja emissão seja proveniente de transições de estado tripleto, chamada de fosforescência em princípio podem alcançar uma eficiência quântica teórica de 100%.

2.3.3.1. Transferências de energia

O processo de transferência de energia em moléculas orgânicas pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo na natureza do filme. A transferência de energia pode ser classificada de duas formas: com relação as moléculas envolvidas (intramolecular ou intermolecular) e com relação ao decaimento (radiativo ou não-radiativo) [88].

A transferência de energia intramolecular corre dentro da própria molécula, por exemplo, de um ligante orgânico a um íon central emissor ou de um extremo a outro. A transferência intermolecular ocorre entre duas moléculas separadas por uma distância r [88].

Na transferência radiativa, uma molécula doadora D^* no estado excitado emite um fóton ao decair para um estado de menor energia. O fóton emitido é absorvido pela molécula receptora A . Esse processo geralmente ocorre para moléculas a distâncias maiores que o comprimento de onda da luz emitida. Essa transferência não requer interação entre moléculas, dependendo apenas da sobreposição dos espectros de emissão de D e absorção de A , podem ser representados da seguinte forma:



A transferência não-radiativa, sem emissão de fótons, ocorre quando, além da superposição dos espectros, há uma interação entre a molécula doadora D e a aceitadora A . Também é necessário que a energia do estado excitado do doador D^* seja maior do que a energia do estado aceitador A^* e que a taxa de transferência de energia seja mais rápida que a taxa de decaimento intrínseco da molécula excitada [89].

Diferentes tipos de interação podem resultar na transferência de energia não-radioativa, para semicondutores são destacadas as interações

por troca de elétrons entre moléculas (tipo Dexter) e a coulombiana dipolo-dipolo (tipo Förster) [93].

2.3.3.1.1.

Transferência de energia tipo Dexter

Sugerido por David L. Dexter [94], esse mecanismo ocorre pela troca de elétrons simultaneamente entre duas moléculas ou partes de uma mesma molécula. A interação requer que as moléculas estejam próximas o suficiente para que haja superposição dos seus orbitais. Essa aproximação restringe o processo a distâncias de até 1nm. Esse processo também é conhecido como “transferência de energia de curto alcance”[94].

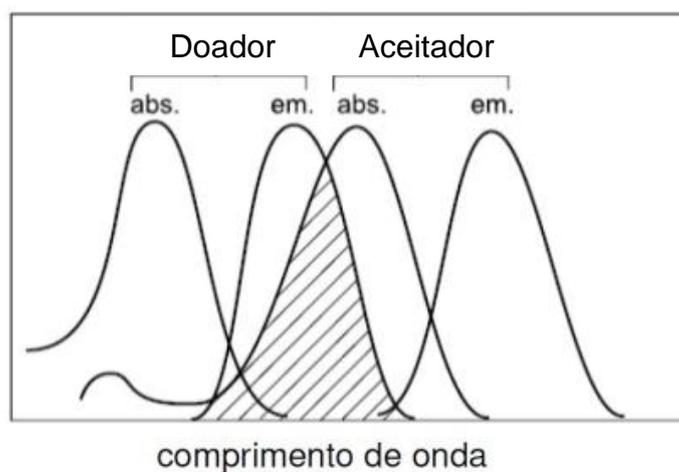


Figura 17: Ilustração da superposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e da absorção da molécula aceitadora [93].

O mecanismo de transferência de energia via Dexter está representado na Figura 18: O elétron excitado de D é transferido para o LUMO de A, enquanto um elétron do HOMO de A é transferido para o HOMO de D [94]. Nesse mecanismo de troca de elétrons é permitido pela regra de conservação de spin de Wigner [95], no qual os processos permitidos são:

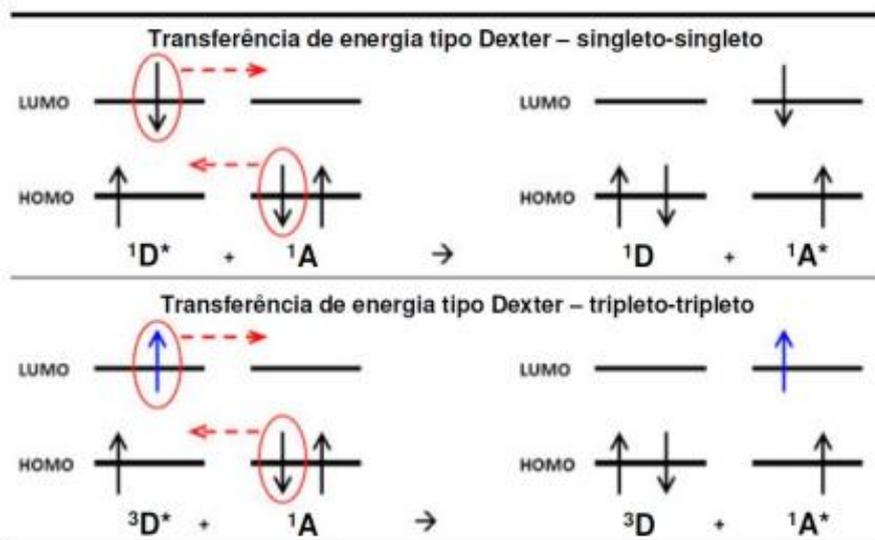
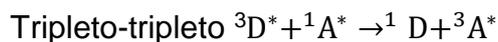


Figura 18: Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Dexter[93].

2.3.3.1.2.

Transferência de energia tipo Förster

A transferência de energia tipo Förster [96] é o fenômeno no que uma molécula doadora excitada D^* transfere energia para um grupo aceitador A através de processos não-radiativos. Esse mecanismo ocorre quando as interações entre as moléculas, doadora e aceitadora, são do tipo dipolo-dipolo de longo alcance. O mecanismo está apresentado na Figura 19.

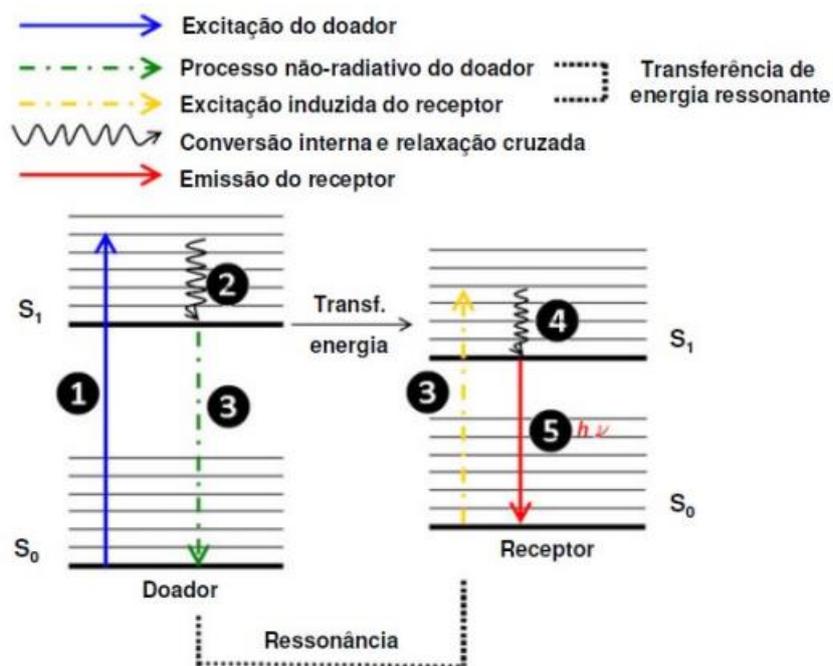


Figura 19: Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster [96].

Nesse mecanismo, um grupo doador D é excitado, e relaxa para o estado mais baixo singleto excitado S_1 . Se a diferença de energia desse decaimento for similar à energia necessária para que a molécula aceitadora faça uma transição para seu primeiro estado excitado, então ocorrerá uma transferência de energia que depende da magnitude do acoplamento entre elas. O termo transferência de energia ressonante também é utilizado, pois dizer que as transições são acopladas é equivalente a dizer que as mesmas estão em ressonância. O mecanismo de ressonância está associado com a interação coulombiana. Dessa forma, a distância relativa da interação coulombiana entre o par doador-aceitador pode ser maior que a da transferência por troca de elétrons, tipicamente entre 2nm e 6nm [96].

Os processos de transferência de energia singleto-singleto podem ocorrer por interação coulombiana, entretanto, a transferência de energia tripleto-tripletto não é permitida, pois viola a lei de conservação de Wigner [95].

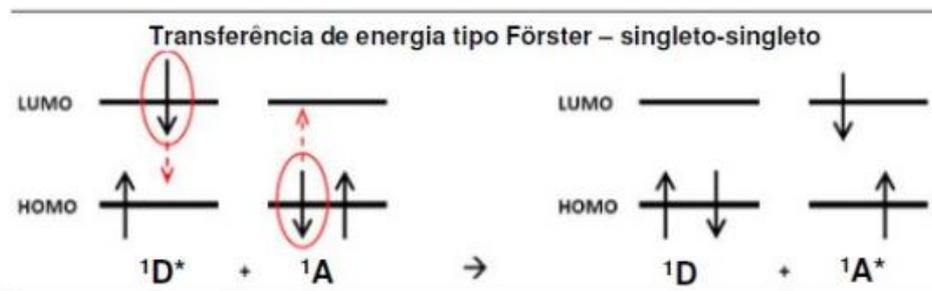


Figura 20: Diagrama esquemático da lei de conservação de Wigner para transferência de energia tipo Förster[95]95.

2.3.4.

Luminescência

A luminescência consiste no processo de emissão de fótons por um material anteriormente excitado [93]. A emissão luminosa se deve ao relaxamento do elétron de um estado excitado para o estado fundamental, no qual a diferença de energia é emitida na forma de um fóton. A luminescência pode ser classificada em função do estímulo de excitação dos elétrons. Na Tabela 2 são apresentados os tipos de luminescência emitida em função das diferentes fontes de excitação.

Tabela 2: Fontes de excitação e a luminescência emitida.

Fonte de excitação	Luminescência
Atrito	Triboluminescência
Calor	Termoluminescência
Campo elétrico	Eletroluminescência
Fóton	Fotoluminescência
Processos químicos	Quimiluminescência
Radiação ionizante	Radioluminescência

Nesse trabalho foram estudados os fenômenos de fotoluminescência, para os materiais orgânicos, e eletroluminescência, para os dispositivos fabricados.

2.3.4.1.

Fotoluminescência

No estado fundamental os elétrons ocupam, segundo o princípio de exclusão de Pauli, orbitais moleculares, como σ e π , onde o último orbital ocupado é chamado orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). No estado excitado, quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são promovidos a um dos orbitais moleculares, σ^* ou π^* . O primeiro orbital a ser preenchido é o orbital desocupados de menor energia (LUMO). Dessa forma, os átomos ou moléculas podem emitir luz quando retornam ao estado fundamental.

Na fotoluminescência a excitação do material é causada pela absorção de energia através de fótons. Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas mantém-se no estado fundamental S_0 . Nesse estado, a absorção de um fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior ao *gap* de energia da molécula eleva a molécula do estado fundamental para um dos estados excitados, como o S_1 , onde posteriormente ocorre o decaimento. Essa transição ocorre em cerca de 10^{-15} s. Devido ao fato de existirem diversos subníveis na molécula, são observadas bandas ao invés de linhas finas no espectro de absorção.

As moléculas orgânicas quando excitadas podem apresentar processos radiativos e não radiativos. Os decaimentos não-radiativos ocorrem na dissipação da energia do estado excitado por relaxação vibracional. Já os mecanismos de decaimento radiativo consistem na emissão de luz. A Figura 21 apresenta o diagrama de Jablonski com os mecanismos envolvidos no processo de fotoluminescência: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência e cruzamento intersistema e fosforescência. Esses processos serão descritos a seguir:

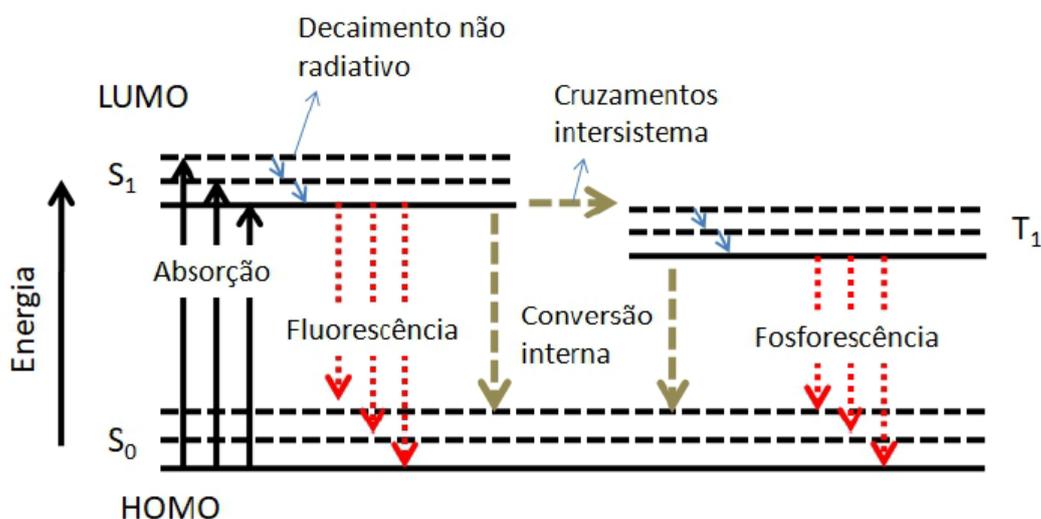


Figura 21 Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas presentes em uma molécula desde o processo de absorção de energia aos processos de decaimentos radiativos ou não radiativos.

Conversão interna: 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. O tempo característico dessa transição é de 0,1 a 10ps.

Cruzamento intersistema: transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia pertencentes a estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada no menor nível vibracional do estado S_1 , pode passar para o nível vibracional de isoenergético do estado tripleto e, então, a relaxação vibracional a leva para o nível mais baixo de T_1 . O cruzamento intersistema ocorre em intervalos de tempo de 1 – 100ns.

Fluorescência é um decaimento radiativo de um estado singlete excitado para um estado de menor energia (geralmente o estado fundamental) com a mesma multiplicidade de spin, ou seja, a emissão de fótons originada a partir da transição entre os estados $S_1 \rightarrow S_0$ sem a variação do momento de spin ($\Delta S = 0$). O tempo característico para emissão singlete-singlete é de 1ns a 1 μ s [93].

Fosforescência é um decaimento radiativo de um estado de vibração do mais baixo estado eletrônico de tripleto para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$). Embora proibida pela regra de spin ($\Delta S = 1$), essa transição é observada quando existe um forte acoplamento spin-orbita. Essa transição ocorre em intervalos de tempo da ordem de 1ms a minutos.

2.3.4.2.

Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é a emissão luminosa resultante de um material excitado por estímulos elétricos como corrente elétrica [39,40,97]. A corrente elétrica é resultado da polarização dos eletrodos do dispositivo promovendo o deslocamento de buracos e elétrons através dos orbitais HOMO e LUMO, respectivamente. A parte a forma de excitação, os mecanismos de eletroluminescência são análogos aos de fotoluminescência. Nesse trabalho, a EL é produzida em sólidos, mais especificamente, em filmes finos de moléculas orgânicas.

2.3.5.

Diodo Orgânico Emissor de Luz – OLED

Um OLED consiste em uma sucessão de filmes finos orgânicos depositados entre dois eletrodos, onde, pelo menos um deles, deve ser transparente para que possa haver a extração da luz. 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 maior que $1\mu\text{m}$; e filmes finos, geralmente de espessura menor que $1\mu\text{m}$ [98].

Na literatura, é comum o relato de OLEDs contendo monocamadas, bicamadas, tricamadas e multicamadas orgânicas. O dispositivo monocamada apresenta apenas uma camada de material orgânico entre

os eletrodos. Em geral, essa configuração não é ideal uma vez que as mobilidades dos elétrons e buracos nos materiais orgânicos são bastante distintas, sendo a mobilidade dos elétrons ordens de grandeza menor [99]. Essa diferença faz com que a probabilidade de recombinação elétron-buraco próxima ao cátodo aumente consideravelmente, favorecendo a aniquilação ou decaimento não radioativo. Para contornar esse efeito, costuma-se utilizar outras camadas no dispositivo, sendo estas feitas com materiais que apresentem propriedade de transporte de carga, favorecendo que a região de recombinação ocorra na camada emissora.

2.3.5.1.

Princípio de funcionamento de um OLED

A arquitetura de multicamadas é utilizada para superar fatores internos, como a baixa mobilidade de portadores [100,101], aumentando assim a eficiência dos dispositivos. A estrutura básica de um OLED multicamada pode ser representada como na Figura 22. Neste esquema estão indicados: os contatos do dispositivo, ânodo e cátodo; as camadas orgânicas, responsáveis pela injeção, transporte e bloqueio de cargas e emissão de luz; a luz emitida e o substrato.

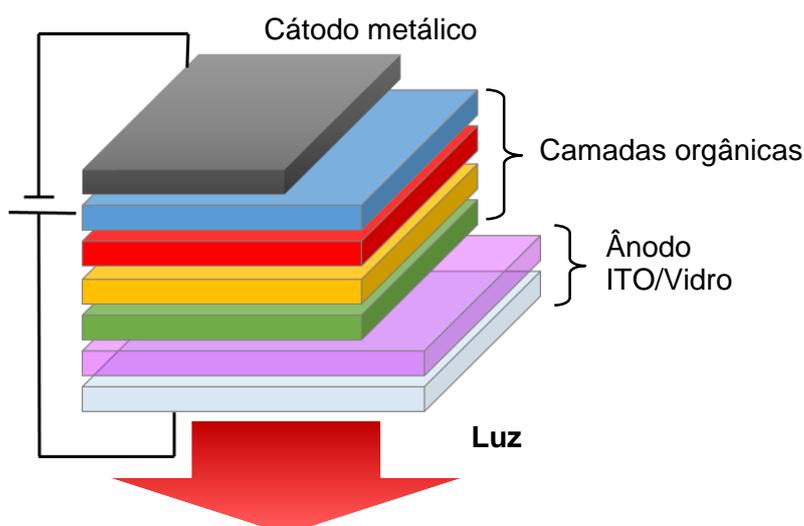


Figura 22: Representação da estrutura de um OLED.

A Figura 23 apresenta o diagrama rígido de energia de um OLED, que é definido como a representação dos níveis de energia HOMO e LUMO de cada camada que compõe o dispositivo. No diagrama, cada camada possui uma sua função específica: camadas transportadoras (CTB camada transportadora de buracos e CTE camada transportadora de elétrons); as camadas bloqueadoras de cargas (CBB camada bloqueadora de buracos e CBE camada bloqueadora de elétrons) e a camada emissora (CE), onde temos a formação dos éxcitons, recombinação de cargas e emissão luminosa.

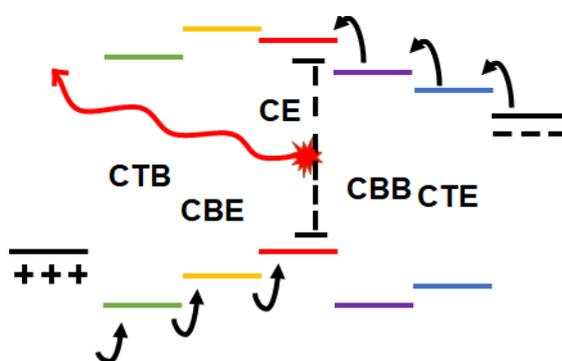


Figura 23: Diagrama rígido de energia de um OLED.

O funcionamento de um OLED pode ser simplificado em quatro etapas: injeção, transporte, formação do éxciton e emissão.

1- Injeção: Ao se aplicar tensão entre os eletrodos, com a transferência de carga do filme metálico para o filme do semicondutor orgânico. Os buracos (cargas positivas) são injetados pelo ânodo, e os elétrons (cargas negativas) pelo cátodo.

2- Transporte: os buracos são transportados desde o ânodo até atingirem a camada eletroluminescente através do HOMO, correspondente a banda de valência nos semicondutores. Já os elétrons são transportados desde o cátodo até a camada luminescente através do LUMO, correspondente a banda de condução. O transporte de cargas nos OLEDs segue o modelo de *hopping* descrito na seção 2.3.1.

3- Formação do éxciton: a região em que os buracos e os elétrons se encontram é conhecida como zona de recombinação e, idealmente, deve estar na camada emissora. Nesta região, as cargas se aproximam por interação coulombiana, resultando na formação de uma quase-partícula neutra conhecida como éxciton. O éxciton é um estado ligado elétron-buraco que transporta energia e não possui carga.

4- Emissão: O éxciton é responsável pela transferência de energia à molécula da camada emissora, excitando-a para estados tanto singlete quanto tripleto. A emissão ocorre através do decaimento desses estados excitados para estados de menor energia (geralmente o estado fundamental) com emissão de fóton. A separação em energia entre os estados excitado e fundamental é o que define a cor a ser emitida pelos dispositivos orgânicos.

Para a fabricação de um dispositivo orgânico, tem-se como desafio encontrar uma arquitetura que permita obter uma maior eficiência, ou seja, uma alta razão entre a quantidade de luz emitida e a quantidade de corrente injetada no dispositivo. Para isso, diferentes arquiteturas devem ser testadas e otimizadas para que a formação dos éxcitons ocorra sempre na camada emissora. O processo de emissão dos dispositivos varia com o tipo de material que é formada a camada emissora.

Historicamente, os OLEDs podem ser classificados por gerações. Conforme mencionado na introdução, essa separação é baseada na emissão do dispositivo: fluorescente (1ª geração), fosforescente (2ª geração), TADF (3ª geração) e hiperfluorescente (4ª geração).

2.3.5.2.

OLEDs fluorescentes: 1ª geração

Os primeiros OLEDs fabricados baseavam-se em materiais fluorescentes para compor sua camada emissora, dessa forma, os OLEDs com emissão fluorescente são conhecidos como dispositivos de primeira

geração. O primeiro OLED fabricado tinha como camada emissora moléculas de Alq_3 e apresentava uma eficiência, da ordem de 5% [102].

A, Figura 24 a exemplifica um processo de emissão da luz a partir da formação do éxciton e, como visto, 25% dos éxcitons formados por tal estado excitado possuem spin total $S = 0$, são antissimétricos e denominados éxcitons de singleto, representados pelos estados S. Os outros 75% possuem spin total $S = 1$, são simétricos e denominados éxcitons de tripleto, T. Há emissão por fluorescência quando se tem um decaimento radioativo de um estado singleto excitado para um estado de menor energia (geralmente o estado fundamental) com a mesma multiplicidade de spins $S_1 \rightarrow S_0$, sem variação do momento de spin ($\Delta S = 0$). O tempo característico para emissão singleto-singleto de um fóton é de 10^{-9} a 10^{-6} s. A eficiência teórica para emissão para a fluorescência é de apenas 25%.

Os materiais fluorescentes podem ser utilizados na forma de filme como camada emissora dos dispositivos, entretanto, é possível utilizar o sistema matriz-dopante como forma de tornar mais eficiente o desempenho dos OLEDs fluorescentes [103,104]. O sistema matriz-dopante será adorado em mais detalhes mais adiante, na seção 2.3.5.6. Nessa tese, foi utilizado o sistema matriz-dopante para compor a camada emissora fluorescente, tendo como matriz o material Alq_3 e como dopante o material DCM2. Dessa forma, a camada emissora Alq_3 :DCM2 foi utilizada para fabricação dos dispositivos fluorescentes.

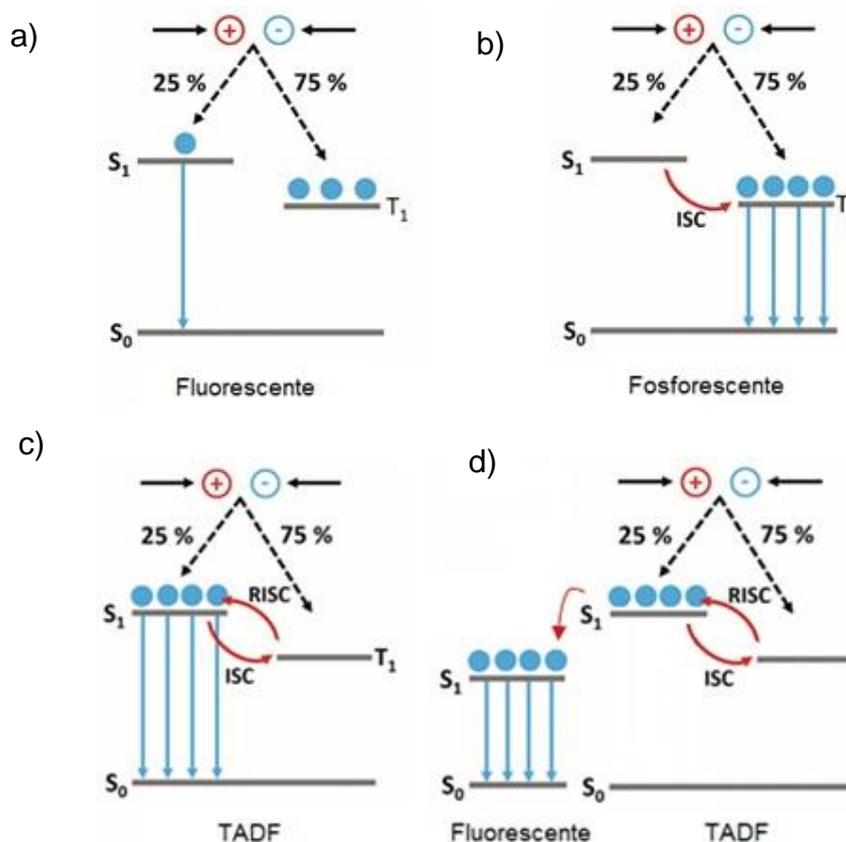


Figura 24: Diagrama de energia para os quatro emissores: a) fluorescente, b) fosforescente, c) TADF e d) hiperfluorescente (Adaptado de [51])

2.3.5.3.

OLEDs fosforescentes: 2ª geração

Na emissão fosforescente, Figura 24 b, tem-se um cruzamento entre sistemas, que é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais de mesma energia pertencente aos estados de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada, com um elétron no menor nível vibracional S_1 pode transferí-lo para o nível vibracional isoenergético do estado tripleto e então uma relaxação vibracional até o nível mais baixo T_1 . A transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida pela regra de spin, no entanto é observada quando existe um forte acoplamento spin-órbita, que ocorre em materiais de alto peso atômico como o caso dos metais de transição como, por exemplo, o irídio (Ir). A emissão fosforescente possui 100% de eficiência quântica teórica.

Devido ao emprego de metais pesados, como no complexo Ir(fliq)₂acac, os materiais fosforescentes apresentam custo mais elevado. Essa classe de emissores também possui a dependência do sistema matriz-dopante, que exige que sejam depositados como dopante em um material matriz, pois, se depositados como filme de um único material, pode ocorrer o efeito conhecido como *quenching* (aniquilação) da energia. A aniquilação ocorre pela absorção da energia em um mesmo comprimento de onda da emissão, dessa forma, não há emissão de luz.

2.3.5.4.

OLEDs TADF: 3ª geração

Os materiais que emitem fluorescência atrasada ativada termicamente, (TADF, *thermally activated delayed fluorescence*), foram descritos teoricamente por Perrin em 1929, porém o primeiro OLED por emissão TADF foi construído apenas em 2012 por Adachi [105]. Os materiais TADFs, foram descritos teoricamente como alternativa para o uso de moléculas fosforescentes. Essa nova classe de moléculas, livres de metais pesados, foi projetada de forma que os estados S_1 e T_1 apresentem níveis de energias muito próximos e fortemente acoplados, o que possibilita a transferência de energia dos éxcitons gerados no estado T_1 para o estado S_1 , através do cruzamento reverso entre sistemas de onde podem decair direto para o estado fundamental S_0 .

No processo de emissão TADF, Figura 24c, há um cruzamento reverso entre sistemas (RISC, *reverse intersystem crossing*), no qual os estados T_1 e S_1 possuem níveis de energia muito próximos e fortemente acoplados, que através de um processo térmico, tem-se a ida de um nível vibracional tripleto de menor energia para níveis vibracionais tripleto de maior energia, a aproximação em energia dos níveis tripleto singleto possibilita a transferência de energia dos éxcitons de $T_1 \rightarrow S_1$. Por fim, pode ocorrer o decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ com emissão de fluorescência atrasada ativada termicamente. Dessa forma, os materiais TADF apresentam uma eficiência

teórica de 100%, porém são materiais que também necessitam ser depositados como sistema matriz-dopante devido ao processo de aniquilação de energia, possuem banda de emissão alargada e ainda apresentam instabilidade térmica [106].

2.3.5.5.

OLEDs superfluorescentes: 4ª geração

O processo de emissão superfluorescente, , Figura 24 d, ocorre como a emissão dos materiais TADF, porém o decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ não ocorre, sendo essa energia transferida para o material fluorescente, que por fim ocorre o decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ emitindo a superfluorescência. Nesse processo a eficiência quântica teórica é de 100%. A emissão por superfluorescência, possui banda de emissão mais estreita em comprimentos de onda, o que indica pureza na cor emitida pelos dispositivos.

Comparando as quatro gerações:

Tabela 3: Comparativo entre as gerações dos dispositivos [107].

Geração	Tecnologia	Custo	Eficiência	Pureza
1G	Fluorescência	Baixo	Baixa	Alta
2G	Fosforescência	Alto	Alta	Baixa
3G	TADF	Baixo	Alta	Baixa
4G	Hiperfluorescência	Baixo	Alta	Alta

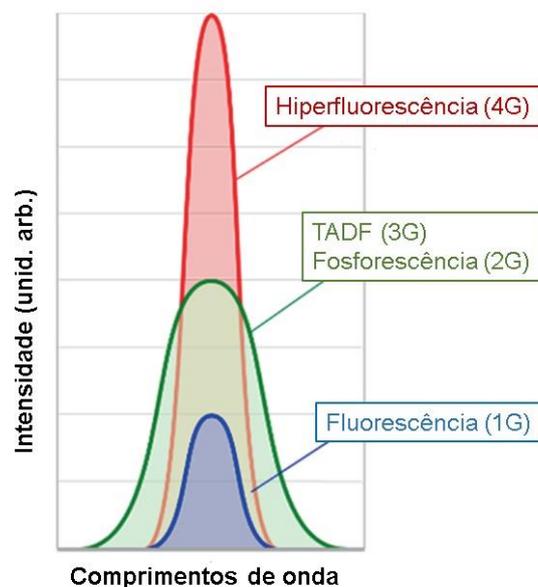


Figura 25: Representação qualitativa do comportamento médio das quatro gerações dos dispositivos [107].

2.3.5.6.

Sistema matriz-dopante

Nos materiais fosforescentes e TADF, se utilizados como camada emissora dos dispositivos, acontece um efeito conhecido como *quenching* (aniquilação) da energia de emissão pela absorção em um mesmo comprimento de onda, ou seja, não há emissão de luz. Para contornar esse efeito, utilizamos o sistema conhecido como sistema matriz-dopante [103]. No caso dos materiais fluorescentes, é possível construir uma camada emissora de um único material, nesse caso, o sistema matriz dopante é utilizado para aumentar a eficiência do dispositivo [104].

Na Figura 26 explica o processo utilizado no sistema matriz-dopante. No qual, é necessário que as matrizes sejam escolhidas de forma tal que sua região de emissão se superponha com a região de absorção do material dopante para que ocorra transferência de energia da matriz para o dopante. No sistema matriz-dopante, a emissão do OLED será a mesma emissão do material dopante.

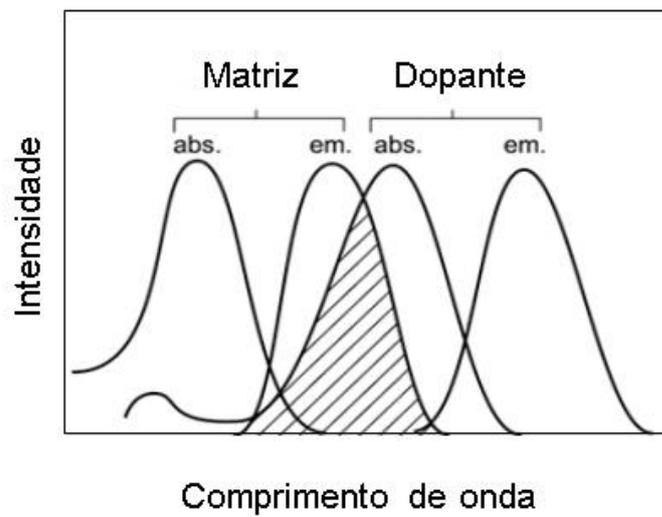


Figura 26: Representação gráfica dos espectros de absorção (abs.) e emissão (em.) em um sistema matriz-dopante [103].

3.

MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados nos ensaios de PDT, assim como os materiais orgânicos utilizados na fabricação dos OLEDs. Serão descritos: os procedimentos de limpeza de substratos, as técnicas de deposição dos filmes-finos orgânicos (evaporação térmica resistiva e RF-*sputtering*), bem como a técnica de codeposição, utilizada para deposição das camadas emissoras, e as técnicas de caracterização dos OLEDs. Por fim, serão descritos o preparo das amostras, a montagem e descrição técnica utilizadas no ensaio de PDT.

3.1.

Materiais utilizados

Para os ensaios em terapia fotodinâmica, foram utilizadas soluções contendo tampão fosfato (PB, *phosphate buffer*), o copolímero pluronic F-127, o fotossensibilizador azul de metileno e a sonda DPBF.

O tampão fosfato foi utilizado para controle de pH em 7,4, similar ao sangue humano, a fim de aproximar o experimento das condições reais da terapia fotodinâmica. As soluções estoque foram preparadas em água utilizando $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ambos comerciais adquiridos da empresa Merck.

O surfactante utilizado foi o Pluronic F-127 (PF-127) adquirido da Sigma-Aldrich. O PF-127, assim como os outros copolímeros da classe dos pluronics, é um copolímero tribloco de estrutura molecular anfifílica. Sua cadeia possui parte central hidrofílica (polioxiprolipileno) e extremidades hidrofóbicas (p) (Figura 27).

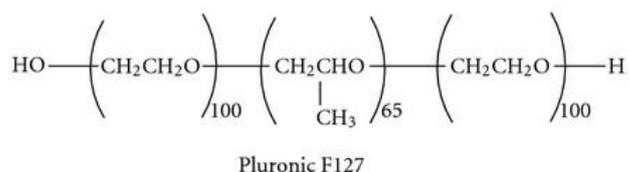


Figura 27: Molécula do copolímero tribloco Pluronic F-127.

O fotossensibilizador azul de metileno (MB, *methylene blue*) foi adquirido da Sigma-Aldrich com pureza 97% e utilizado conforme recebido. Para todo o estudo a solução estoque de MB foi preparada em água pura.

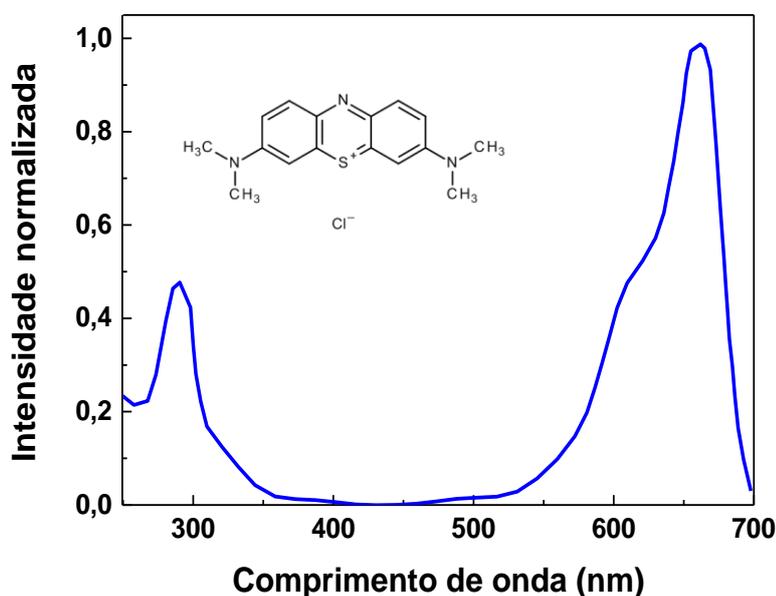


Figura 28: Estrutura molecular do e espectro de absorção do fotossensibilizador azul de metileno (MB) cujo pico de absorbância máxima é em 664,5nm [73].

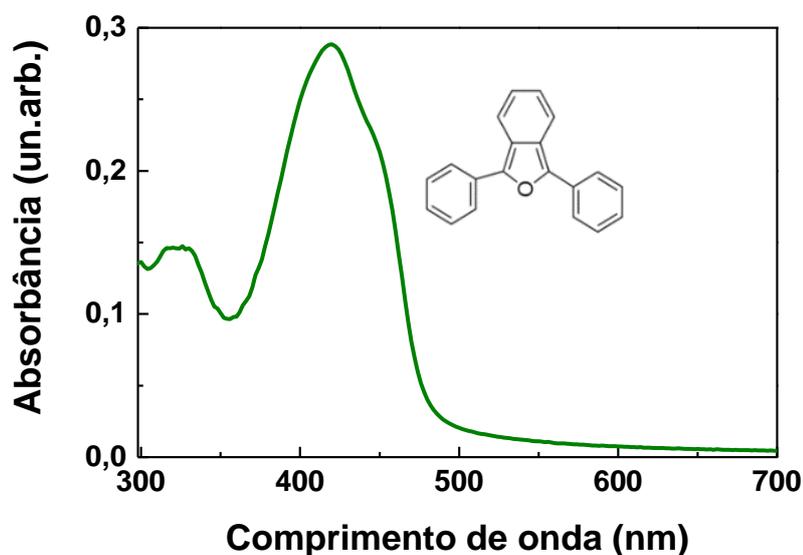


Figura 29: Molécula e espectro de absorção da sonda DPBF (30 μM) em etanol.

A molécula de 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF, Figura 29) foi utilizada como sonda para detecção de oxigênio singlete. O DPBF foi adquirido da Sigma-Aldrich com pureza de 97%. A solução estoque de DPBF foi preparada em etanol com pureza de 99%.

Para a fabricação dos OLEDs, para uso em PDT, foram utilizados materiais emissores fluorescentes, fosforescentes e TADF. Cujas regiões de comprimentos de onda emitidos fossem na mesma faixa de absorção do fotossensibilizador azul de metileno.

Os materiais utilizados na fabricação dos OLEDs encontram-se na Tabela 4 separados por função. As estruturas utilizadas nas fabricações dos dispositivos serão mostradas mais a diante, na seção 3.2.2.3.

Tabela 4: Materiais utilizados na fabricação dos OLEDs.

Camada	Nome	Abreviação
Injetor de buracos	Molybdenum(VI) oxide	MoO ₃
Transportadores de buracos	4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]	TAPC
	4,4',4-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine)	TcTa
	N,N'-Bis(naphthalene-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine	β-NPB
Matrizes	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum	Alq ₃
	Bis-4-(N-carbazolyl)phenyl)phenylphosphine oxide	BCPO
	Bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium	Bebq ₂
	1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzene	mCP
	1,3,5-Tris(1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl)-benzene	TPBi
Dopantes	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-julolidyl-9-enyl-4H-pyran	DCM2
	Bis[1-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-yl)-isoquinoline] (acetylacetonate) iridium(III)	Ir(fliq) ₂ acac
	Tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III)	Ir(pic) ₃
	Tris[2-phenylpyridinato-C ² ,N]iridium(III)	Ir(ppy) ₃
	2-[4-(diphenylamino)phenyl]-10,10-dioxide-9H-thioxanthene-9-one	TXO-TPA
Injetores de elétrons	1,3,5-Tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene	TmPyPB

As figuras das estruturas das moléculas encontram se no Apêndice 3.1.

3.2. Fabricação e caracterização dos OLEDs

3.2.1. Preparação dos substratos

Nesta tese, os OLEDs depositados sobre substratos de vidro padrão de área pequena possuem os contatos de ITO (*indium-tin oxide*) (ânodo e cátodo) litografados pelo fabricante *Luminescence Technology corp.* (Lumtec). Os dispositivos de área grande fabricados sobre vidro passaram pelo processo de litografia realizado no nosso Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Molecular (LOEM).

3.2.1.1. Litografia

O preparo do ITO nos substratos de vidro dos OLEDs fabricados de área grande é realizado pelo processo de litografia. A Figura 30 mostra uma representação esquemática do processo, no qual, sobre um substrato de vidro coberto com filme fino de ITO adquirido do fabricante Lumtec (1), tem aplicada sobre sua face uma fita adesiva no padrão desejado (2). Após delimitar a área, é preparada uma suspensão de zinco em pó em água (pasta de zinco) e em seguida espalhada sobre o substrato (3). Após a pasta de zinco aplicada secar, o substrato é imerso em uma solução de 7:3 de ácido clorídrico e água e, em seguida, lavadas com água corrente (4). Após secagem e retirada das proteções, obtêm-se os substratos no padrão desejado (5).

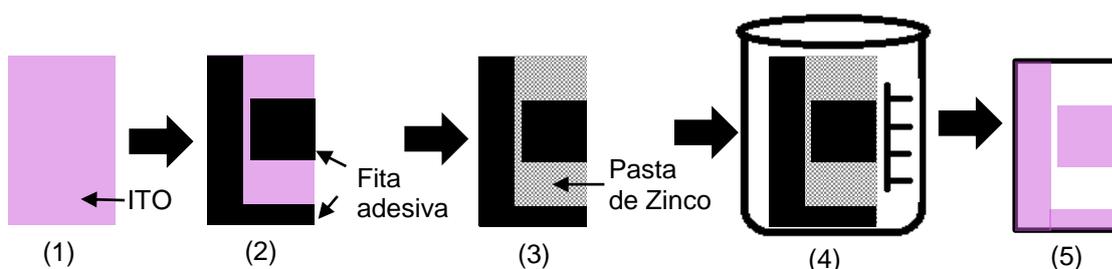


Figura 30: Representação esquemática do processo de litografia.

3.2.1.2.

Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos de vidro foi realizada de acordo com o protocolo de uso do LOEM.

1. Os substratos são mergulhados em uma solução 9:1 de água destilada e detergente. Essa solução é aquecida até ferver e logo transferida ao banho de ultrassom por 10 minutos. Após esta etapa, os substratos são transferidos para outro becker com água destilada e o processo se repete até que todo o detergente tenha sido retirado.
2. Após a primeira limpeza, os substratos passam para um becker com acetona PA e então ao banho de ultrassom por 15 minutos. Por fim, os substratos passam para um becker contendo álcool iso-propílico e novamente ao banho de ultrassom por 15 minutos.
3. Cada substrato é seco com jato de nitrogênio (N₂) e tratado termicamente a 100°C em luz ultravioleta por 15 minutos.

Após essas etapas, os substratos de vidro podem ser utilizados para a deposição. Os substratos conformáveis de celulose bacteriana foram utilizados como vieram de fábrica. Os substratos de PET foram lavados apenas com álcool iso-propílico e secos com N₂ e os substratos de PU e PEBAX foram confeccionados no laboratório e utilizados logo após a fabricação.

3.2.2.

Técnicas de deposição de filmes finos

O LOEM tem em suas instalações diversas técnicas de deposição de filmes finos por deposição física de vapor (PVD, *physical vapor deposition*). As utilizadas neste trabalho foram: evaporação térmica resistiva e pulverização catódica por radiofrequência (*rf – sputtering*).

A técnica de deposição por evaporação térmica resistiva foi utilizada para a deposição das camadas dos OLEDs, tanto as camadas orgânicas quanto o contato de alumínio. Já a técnica de *rf- sputtering* foi utilizada na

funcionalização dos substratos flexíveis de celulose através do crescimento das camadas de sílica (SiO_2) e ITO, contato condutor do substrato.

3.2.2.1.

Rf-Sputtering

A técnica de deposição por *rf-sputtering* pode ser utilizada para deposição de materiais metálicos e isolantes. Nesse trabalho, a técnica foi utilizada para funcionalizar os substratos flexíveis/conformáveis através da deposição dos filmes finos de SiO_2 e ITO. A camada de SiO_2 é depositada diretamente no substrato para reduzir a rugosidade do substrato. A camada de ITO é crescida sobre a sílica formando o ânodo no substrato. A deposição de SiO_2 e ITO nesses substratos é fundamental para que estes se tornem condutores e possam ser utilizados para a fabricação dos OLEDs.

A técnica de *rf-sputtering*, representada pela Figura 31a, é realizada no interior de uma câmara de vácuo contendo, geralmente, gás argônio. É, então, aplicada uma diferença de potencial entre o alvo (material a ser depositado) e o porta substratos. A diferença de potencial ioniza o gás no interior da câmara gerando plasma. O campo magnético, gerado pelo imã abaixo do alvo, é constante e responsável pelo confinamento do plasma. As linhas de campo magnético induzem os elétrons a descreverem órbitas helicoidais, percurso este que, embora restrito às proximidades do alvo, aumenta significativamente a probabilidade de ocorrência de colisões entre os elétrons e átomos do gás, aumentando sua ionização. Nestas colisões os elétrons perdem velocidade, porém são novamente acelerados pela ação do campo elétrico, possibilitando o percurso helicoidal novamente. Sobre o alvo é aplicado um potencial negativo para que os íons sejam atraídos. O impacto dos íons com o alvo remove átomos ou moléculas da superfície, que são condensados no substrato. Devido à alta taxa de ionização dessa técnica, mesmo a baixas pressões ($3,9 \times 10^{-5}$ mbar) de gás, altas taxas de deposição podem ser alcançadas [108,109].

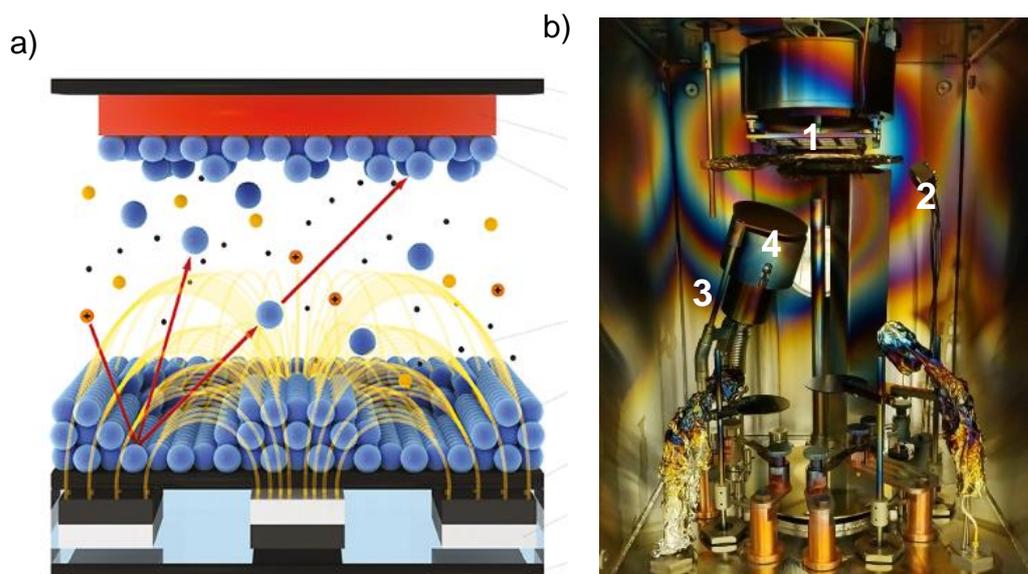


Figura 31: a) Esquema de deposição via *rf-sputtering*;[108] b) Parte interna da câmara de deposição: (1) porta substratos; (2) *shutter* do porta substratos; (3) canhão de deposição com o alvo do material a ser depositado; (4) *shutter* do alvo.

Para o uso dessa técnica, o Laboratório possui uma câmara de deposição de alto vácuo para deposições via *rf-sputtering*. Essa câmara possui um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular, medidores de alto e baixo vácuo; um sistema de injeção de argônio, para indução de plasma no interior da câmara, um controlador das potências aplicada e refletida modelo SEREN R60, um controlador de deposição INFICON SQC-310C e o canhão de deposição via Meivac *US gun*. Dentro da câmara (Figura 31b), tem-se: (1) porta substratos; (2) um *shutter* para os substratos, anteparo utilizado para expor ou não os substratos à deposição do material; (3) canhão de deposição com o alvo do material a ser depositado; (4) *shutter* do alvo. Neste sistema é possível controlar a espessura da deposição com base no tempo e potência de deposição utilizadas em uma calibração feita anteriormente. Todo o sistema encontra-se no interior de um sistema de GloveBoxes da MBraun (Figura 32a).

3.2.2.2.

Evaporação térmica resistiva

A deposição dos filmes finos orgânicos foi realizada em um sistema de deposição térmica LEYBOLD, modelo Univex 300, integrado a uma GloveBox MBraun modelo MB200B (Figura 32 a). Dentro da GloveBox há um ambiente com atmosfera de nitrogênio (N_2) controlada através sensores que mantêm os níveis de oxigênio O_2 e água H_2O em valores menores que 0,1ppm, o que torna possível o trabalho com filmes finos orgânicos evitando degradação e contaminação com a atmosfera externa.

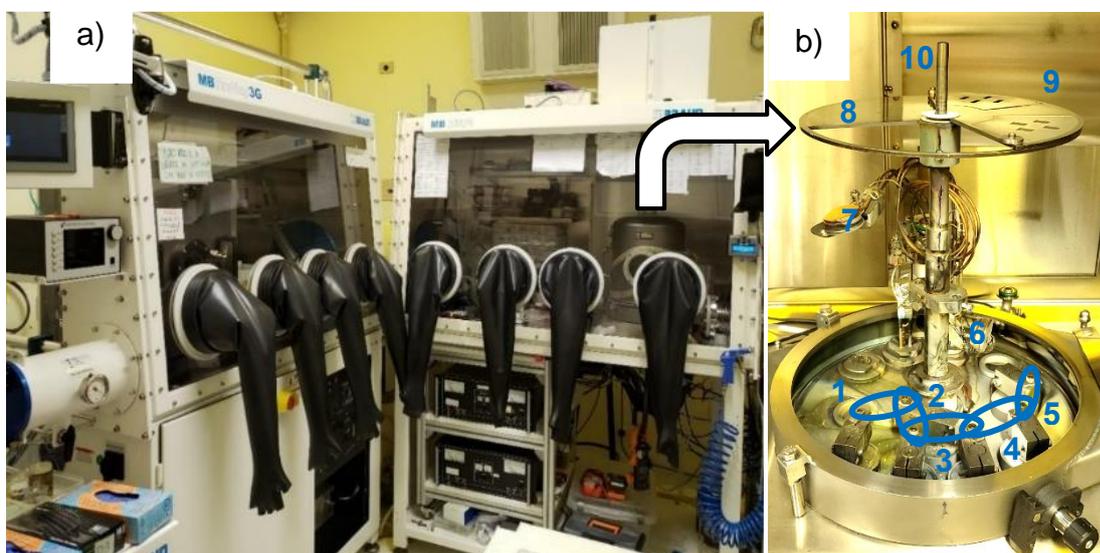


Figura 32: a) O sistema de Glove boxes; b) esquema no interior da câmara de deposição, no qual, de 1 a 5, tem-se a posição dos eletrodos onde são colocados os cadinhos que contém o material a ser depositado, 6 e 7 são os dois cristais de quartzo do controlador de espessura, 8 é uma base fixa que faz o papel de *shutter*, 9 é um porta máscaras, 10 o eixo de rotação por onde posicionamos o porta-amostras;

O equipamento de deposição, o sistema de vácuo conta com dois tipos de bombas. A primeira, uma bomba mecânica rotativa à palheta [109], que permite a realização de um pré-vácuo da ordem de 10^{-3} mbar na câmara de deposição. A segunda, turbomolecular, entra em funcionamento após o pré-vácuo e alcança um vácuo final da ordem 10^{-7} mbar. Para monitoramento das pressões, o sistema conta com dois medidores: um para alto vácuo (*Penning*) e outro para baixo vácuo (*Pirani*, vácuo até 10^{-3} mbar). 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 sua pressão de vapor diminui com a pressão.

A determinação da espessura do filme depositado é realizada através de dois sensores microbalança com resolução nominal de $0,001\text{\AA}/s$. Essa resolução é utilizada somente para determinadas operações de codeposição, quando o material da matriz deve ser depositado a um taxa de em torno de $0,8\text{\AA}/s$ enquanto o material dopante com uma taxa de $0,08\text{\AA}/s$. Neste caso, é utilizado o controlador INFICON modelo Cygnus. Esses sensores são conectados a um sistema de monitoramento Leybold. A existência desses dois sensores permite o uso da técnica de codeposição. O sistema de deposição é constituído por duas fontes de tensão estabilizadas que fornecem corrente aos eletrodos onde são colocados os cadinhos com o composto a ser depositado. Para cada alimentação de corrente, um multímetro é conectado a fim de obter uma melhor precisão nos valores das correntes, utilizadas para aquecimento dos materiais. O aquecimento ocorre devido ao efeito Joule, provocado pela passagem de corrente nos cadinhos.

O esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo de filmes orgânicos é apresentado na Figura 32b, onde, de 1 a 5 tem-se as fontes onde são posicionados os cadinhos que contém o material a ser depositado, 6 e 7 são os dois cristais de quartzo do controlador de espessura, 8 é uma base fixa que faz o papel de *shutter*, 9 é um porta máscaras, 10 o eixo de rotação por onde é posicionado o porta-amostras.

3.2.2.3.

Técnica de codeposição

Neste trabalho, o sistema matriz-dopante foi utilizado para compor a camada emissora dos OLEDs. As matrizes compõem a maior parte da camada emissora, de 90% a 95%, sendo os materiais emissores escolhidos dopantes dessa camada (5% a 10%). O uso dessa técnica permite

aumentar a condução através do aumento na mobilidade de cargas além do favorecimento da transferência de energia da matriz para o dopante. Para tal feito, as matrizes devem ser escolhidas de forma específica para cada dopante. Essa técnica é conhecida como codeposição e permite a produção de filmes dopados, nos quais a recombinação de pares elétron-buracos ocorra predominantemente no dopante. Parte da energia do éxciton gerado na matriz é transferida para o material dopante através de um processo envolvendo acoplamento dipolo-dipolo não radioativo, caso haja superposição do espectro de emissão matriz-doador e do espectro de absorção dopante-aceitador [34]. Desta forma, a emissão do dispositivo é a banda característica do material dopante.

As estruturas escolhidas para a fabricação dos OLEDs seguiram as seguintes etapas:

1) Escolha da camada emissora: Com o objetivo em aplicações em ensaios de terapia fotodinâmica, a camada emissora foi escolhida de forma tal que a emissão luminosa dos dispositivos fosse na faixa de comprimentos de onda de absorção do fotossensibilizador utilizado. A fim de estudar três tipos de emissores diferentes, foram escolhidos os materiais dopantes: DCM2, Ir(fliq)₂acac, Ir(pic)₃ e TXO – TPA cuja as emissões são fluorescente, fosforescente, fosforescente e TADF, respectivamente. Para cada material foi escolhida uma matriz com base na banda de emissão e nos níveis de energia da matriz serem compatíveis com a região de absorção do material dopante. As matrizes escolhidas foram: Alq₃, BCPO, Beq₂ e mCP, respectivamente. Para validar os substratos conformáveis, foi também realizada a deposição do OLED fosforescente de com material dopante Ir(ppy)₃ e de matrizes TPBi e TcTa. A Figura 33 apresenta os gráficos contendo o espectro de absorção do material dopante (Abs) e os espectros de fotoluminescência (PL) dos materiais utilizados como matrizes e do material dopante. Todos os materiais foram adquiridos da empresa Lumtec e utilizados conforme recebidos.

2) Escolha da estrutura do OLED: Tendo escolhida a camada emissora, os materiais indicados para as camadas injetoras de buraco, injetora de elétrons foram selecionados devido aos valores de HOMO e LUMO desses

materiais ser compatível com a camada emissora pretendida. Para a injeção de buracos, foi utilizado MoO_3 em todos os dispositivos; para o transporte de buracos foram escolhidos os materiais TAPC, TCTA e β - NPB e para a injeção de elétrons foi utilizado TmPyPB. As estruturas com os valores de HOMO e LUMO e as espessuras de cada camada podem ser vistas na Figura 34.

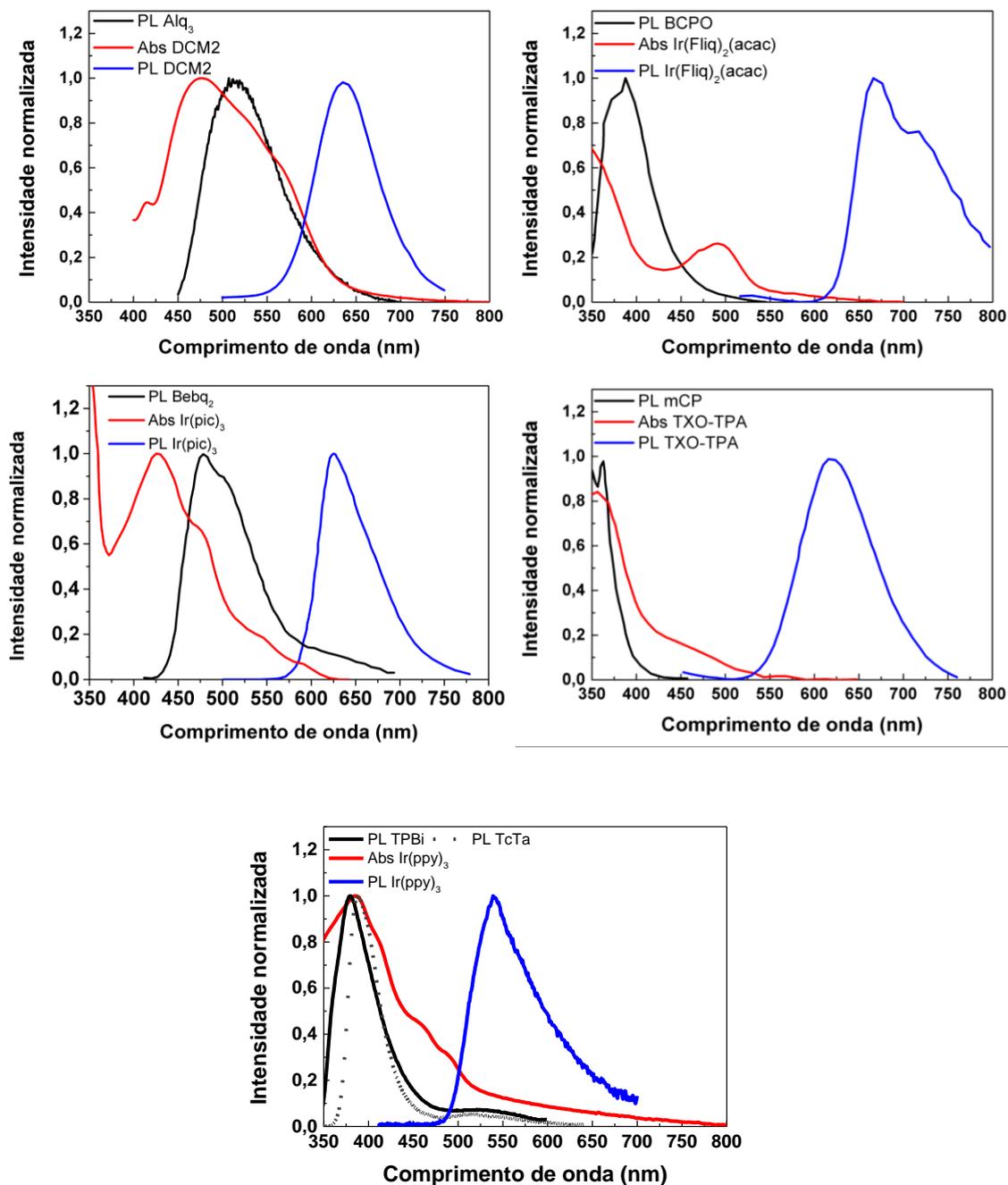


Figura 33: Espectros de absorção(Abs) dos materiais dopantes e de fotoluminescência (PL) dos materiais utilizados como matrizes e dos materiais dopantes.

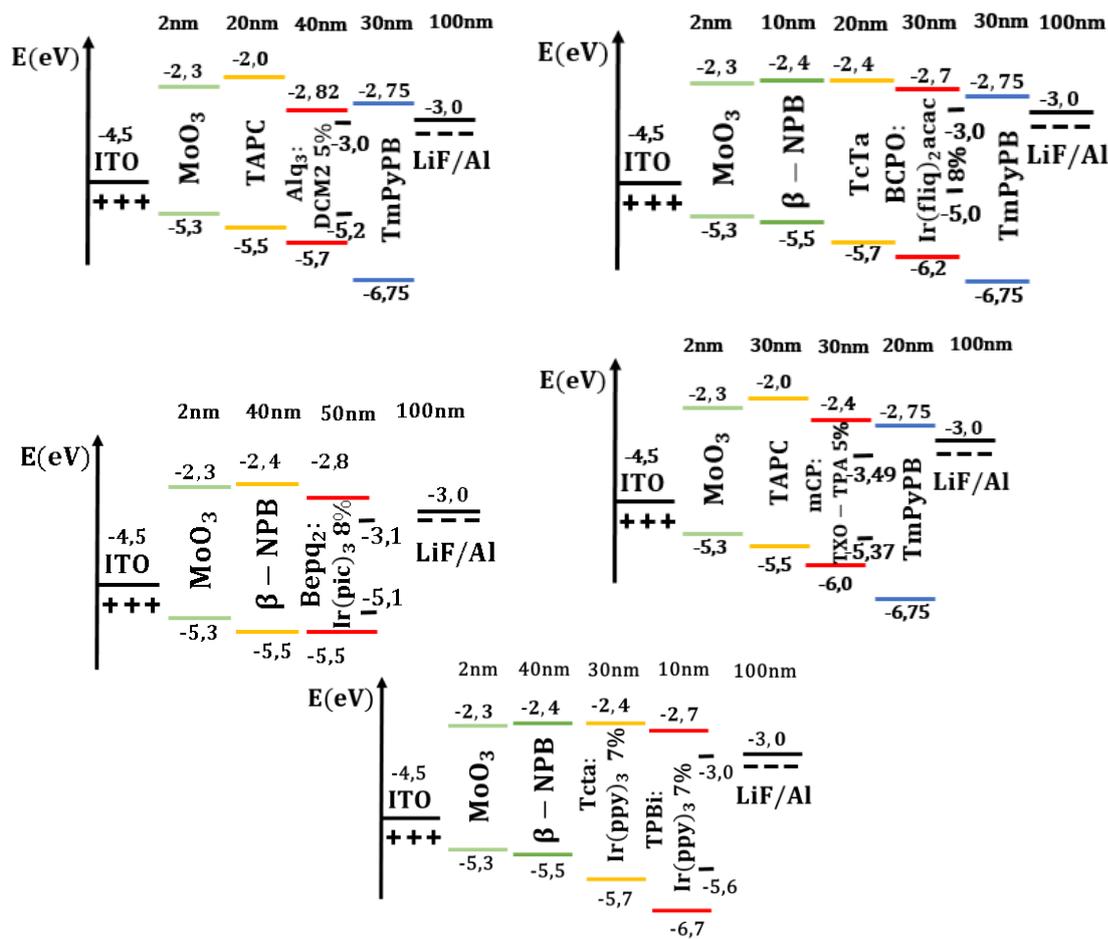


Figura 34: Diagrama rígido de energia dos OLEDs fabricados.

3) A otimização dos dispositivos fabricados foi realizada utilizando as informações oriundas da literatura [8,104,105] e reportados nesse trabalho seguindo as seguintes estruturas:

Dispositivo fluorescente: ITO/ MoO₃(2nm) / TAPC(20nm) / **Alq₃:DCM2 (40nm, 5%)** / TmPyPB(30nm) / LiF(0,1nm) / Al (100nm)

Dispositivo fosforescente: ITO / MoO₃(2nm) / β -NPB(10nm) / TcTa(20nm) / **BCPO:Ir(fliq)₂acac (30nm, 8%)** /TmPyPB(30nm)/ LiF(0,1nm)/Al (100nm)

Dispositivo fosforescente: ITO/ β -NPB(40nm)/**Bebq₂:Ir(pic)₃ (50nm, 8%)**/ LiF(0,1nm)/Al(100nm)

Dispositivo TADF: ITO/MoO₃(2nm)/TAPC(30nm)/ **mCP:TXO-TPA (30nm, 5%)** /TmPyPB(20nm)/LiF/Al (100nm)

Dispositivo de validação dos substratos de poliuretano: ITO/MoO₃ (2nm)/ β -NPB(40nm) / TcTa: Ir(ppy)₃ (30nm,7%) / TPBi: Ir(ppy)₃ (10nm, 7%) / LiF/Al (100nm).

3.2.3. Encapsulamento

Após serem fabricados em atmosfera controlada, os OLEDs passam por um processo de encapsulamento a fim de preservar suas características evitando, assim, sua degradação ao serem retirados da glove-box. Para o processo de encapsulamento, foram utilizados: tampa de vidro, dessecante e cola UV adquiridos da empresa Lumtec. O dessecante é um material que reage com moléculas de água mantendo o ambiente no interior do encapsulamento livre de umidade. O modelo de dessecante utilizado possui uma das faces adesiva que adere o interior da cavidade da tampa de vidro e a cola é adicionada a borda da tampa e então, colocada sobre o dispositivo. Para a secagem da cola, o OLED é mantido sob exposição de luz UV por 25min. Todo esse processo é feito manualmente dentro da glove-box.

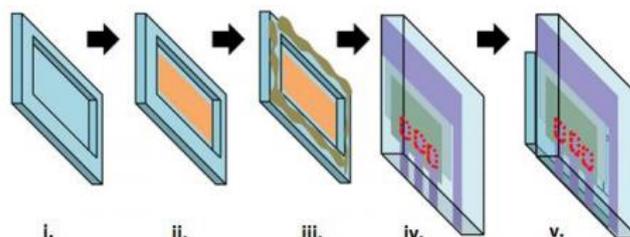


Figura 35: Representação do processo de encapsulamento dos OLEDs. I. Tampa de vidro para encapsulamento; II. O dessecante é posto na cavidade do vidro; III. A cola é adicionada nas bordas da tampa de vidro; IV. Alinhamento da tampa com o substrato; v. tampa e dispositivos juntos, postos para secagem em luz UV.

Área Ativa

Os OLEDs foram fabricados sobre substratos de vidro já cobertos por um padrão de ITO (*Indium Tin Oxide*) adquiridos da empresa LumTec nas dimensões 1,5cm por 2,5cm. A camada de ITO no vidro possui resistência de folha de 15 Ω /sq , espessura de 150nm e apresenta uma superfície uniforme.

A área ativa dos OLEDs com padrão de área pequena fabricados é de 3mm^2 , já os OLEDs com padrão área grande possuem área ativa de 27mm^2 como mostram os esquemas na Figura 36.

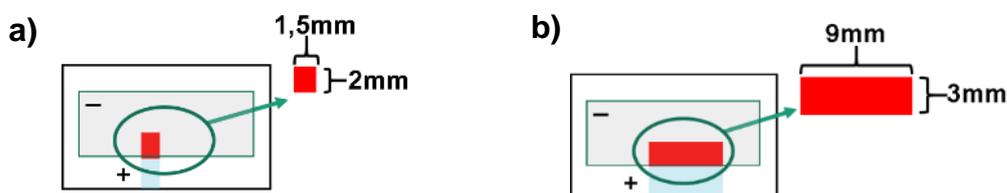


Figura 36: Representação das áreas ativas dos OLEDs a) área pequena e b) área grande

3.2.4.

Substratos conformáveis

Uma alternativa para possíveis tratamentos in vivo é produzir OLEDs que englobem toda a região a ser tratada, seja ela uma região pequena ou grande, como também com a possibilidade dos OLEDs serem fabricados sobre substratos conformáveis para que possam se ajustar ao corpo do paciente proporcionando um tratamento mais uniforme, irradiando de maneira homogênea a região a ser tratada, e proporcionando mais conforto ao paciente durante o tratamento. Esses dispositivos sobre substratos conformáveis também são chamados de vestíveis.

Nessa tese, foram utilizados os seguintes substratos conformáveis: celulose bacteriana (BC), polietileno tereftalato (PET), amida de bloco de poliéster (PEBA, *polyeter block-amida*) e poliuretano (PU).

A celulose bacteriana (BC) é produzida por algumas espécies de bactérias como a *Gluconacetobacter xylinus* que em um meio de cultura apropriado excretam celulose. Após a produção, a celulose produzida passa por um processo de limpeza e secagem para então serem utilizadas. A celulose bacteriana apresenta estrutura tridimensional de nanofibras e é considerada um material promissor para ser utilizado como substrato para OLEDs devido ao grau de polimerização e propriedades mecânicas. Os substratos de BCs utilizados são de origem comercial da marca Nexfill (Figura 37).

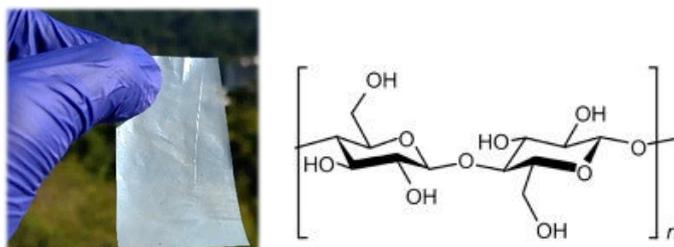


Figura 37: Foto do substrato e fórmula molecular da celulose bacteriana comercial.

O polietileno tereftalato (PET) é um polímero termoplástico da família dos poliésteres, formado pela reação do ácido tereftálico (PTA) com o monoetilenoglicol (MEG). Suas principais características são a transparência, leveza e resistência mecânica e química, sendo bastante utilizado como embalagem para produtos e alimentos. O PET utilizado nesse trabalho foi adquirido da Delta Technologies, Limited (Figura 38).

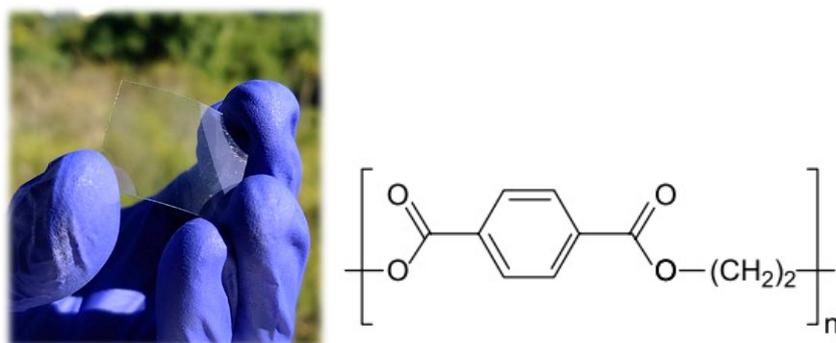


Figura 38: Foto do substrato e fórmula molecular do PET comercial.

O PEBA é um copolímero formado por blocos de amida e blocos de poliéter que constitui a classe dos elastômeros termoplásticos (TPE), sendo utilizado em uma gama de aplicações por seu bom desempenho químico, mecânico e de processamento. O PEBA apresenta um sistema de duas fases, onde possui uma cadeia linear regular formada por segmentos rígidos, representados pela porção de poliamida, e segmentos flexíveis, representados pela porção do poliéter. Neste trabalho, foi utilizado o PEBA comercial PEBA 1657 (Figura 39), obtido por colaboração com a Professora Cecília Vilani do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Os substratos utilizados foram produzidos em placas

de petri de vidro contendo a solução de 70% de etanol e 30% de água, em massa, como solvente do PEBA1657 para secar em atmosfera ambiente a 40°C.

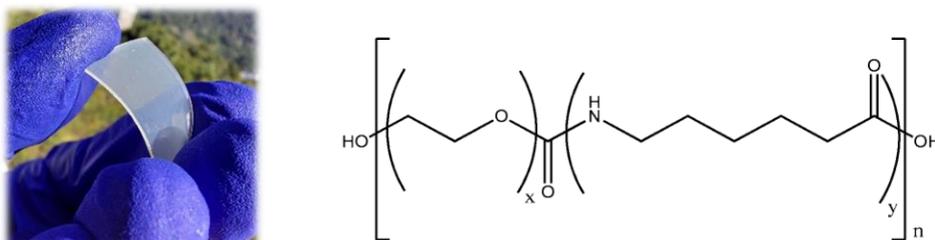


Figura 39: Foto do substrato e fórmula estrutural do PEBA1657.

Os poliuretanos (PU) são materiais poliméricos que apresentam o grupo uretano como fator em comum. Os PUs constituem uma família de polímeros com aplicações em espumas, fibras, adesivos e revestimento. Poliuretanos à base de água (*Waterborne polyurethane* - WBPU) são materiais não tóxicos e não inflamáveis. Apresentam características semelhantes aos poliuretanos preparados com solventes orgânicos, mas sua síntese é muito mais ecológica. A maioria dos WBPU contém grupos iônicos em sua estrutura molecular. O monômero iônico mais comum usado em WBPU é o ácido dimetilol propiônico (DMPA) que possui íons carboxílicos hidrofílicos que atuam como centros aniônicos e emulsificantes internos. O DMPA é comumente incorporado aos esqueletos do WBPU e a reação de neutralização é completada com trietilamina (TEA) para realizar uma dispersão efetiva em água. A presença dos grupos iônicos no esqueleto do polímero melhora as propriedades mecânicas devido à presença de forças coulombianas entre cadeias e ligações de hidrogênio. Neste trabalho foi utilizado o substrato de poliuretano (Figura 40) sintetizado utilizando óleo de mamona. Os substratos de PU foram obtidos por colaboração com o Professor Mauricio Cavicchioli do programa de pós-graduação em Biotecnologia e Química medicinal da Universidade de Araraquara (Uniara).

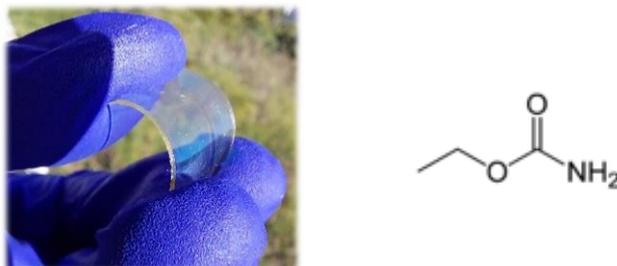


Figura 40: Foto do substrato de PU e fórmula estrutural dos uretanos.

Para que se tornassem condutores, os substratos de BC, PU e PEBAX foram funcionalizados. Sobre eles foram depositados filmes de sílica e ITO no LOEM através da técnica de *rf-sputtering*. A camadas de SiO_2 tem a função de amenizar a rugosidade dos substratos e a camada de ITO foi depositada para formar contato elétrico do substrato. Já os substratos de PET vieram de fábrica com o ITO em toda a superfície e passaram pelo processo de litografia para obterem o padrão de contato dos OLEDs de área grande.

3.2.5.

Técnicas de Caracterização dos filmes finos, dos substratos e dos OLEDs

3.2.5.1.

Microscopia ótica

Foram obtidas imagens dos dispositivos, utilizando um microscópio ótico modelo MOTIC BA210 para medidas das áreas dos OLEDs em um substrato de vidro. Essas áreas foram utilizadas para os cálculos de densidade de corrente dos dispositivos.

3.2.5.2.

Perfilometria

O controle de espessura e rugosidade dos filmes finos foi realizado através de medidas utilizando o perfilômetro Veeco Dektak 150. Essa análise é essencial para a calibração do material e, assim, garantir a reprodutibilidade, bom funcionamento e, por consequência, a eficiência dos dispositivos.

3.2.5.3.

Teste de resistência mecânica

Para testar a integridade dos substratos conformáveis, foi construído um aparato para testes de resistência mecânica. Nesses testes, duas das bordas de lados opostos do substrato (2) são fixadas no aparato, uma em uma base móvel (1) e outra em uma base fixa (3). A base móvel se movimenta no plano do substrato, fazendo-o se curvar de maneira sucessiva, como mostra o esquema da Figura 41.

O aparato experimental e o circuito do programa que o controla foram elaborados no departamento de física da PUC-Rio. O desenho esquemático, o programa controlador e fotos do aparato encontram-se no Apêndice 3.2.

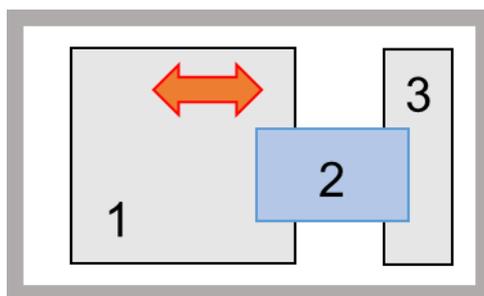


Figura 41: Esquema da vista superior do aparato para teste de resistência mecânica. No qual: 1) é a base móvel que curva o substrato; 2) Substrato flexível e 3) Base fixa do aparato

3.2.5.4.

Absorção e transmitância

A eficiência de absorção da luz em um comprimento de onda λ por um meio absorvedor é caracterizada pela absorbância $A(\lambda)$ ou pela transmitância $T(\lambda)$ [93], definida como:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\log T(\lambda) \quad (5)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0} \quad (6)$$

onde, I_{λ}^0 e I_{λ} são as intensidades dos raios de luz que incidem e deixam a amostra, respectivamente.

A absorvância pode ser escrita através da lei de Beer-Lambert que estabelece que a absorvância é proporcional ao caminho óptico (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e ao coeficiente de absorção molar (ϵ):

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \epsilon(\lambda)cb \quad (7)$$

Nesta tese, o espectrofotômetro *Flame S* foi utilizado nas medidas de absorvância nos ensaios de PDT e o espectrofotômetro *PerkinElmer Lambda 950 UV-VIS-NIR* foi utilizado para as medidas de transmitância dos substratos.

3.2.5.5.

Caracterização óptica: fotoluminescência e eletroluminescência

Para realizar as medidas dos espectros de excitação (Ex) e emissão (Em) dos compostos orgânicos em pó ou na forma de filmes finos produzidos e os espectros de eletroluminescência dos OLEDs fabricados, utilizamos o fluorímetro da *Photon Technology International (PTI)* modelo Quanta Master 40. O aparelho possui uma lâmpada de arco de xenônio e dois monocromadores para selecionar, de forma automatizada, os comprimentos de onda de excitação e emissão.

A excitação para as medidas de eletroluminescência é elétrica, não sendo necessário o uso da lâmpada. Neste caso, é utilizada uma fonte de tensão modelo Keithley modelo 2400. Tanto para fotoluminescência quanto para eletroluminescência, a aquisição de dados é feita utilizando um *software* dedicado desenvolvido em plataforma *Labview*.

3.2.5.6.

Caracterização elétrica, potência luminosa e cálculo da eficiência quântica externa dos dispositivos

Para a obtenção das curvas de caracterização elétrica dos dispositivos, foram utilizadas fontes Keithley modelo 2400 e um medidor de potência Power meter modelo 1936-C. Para obtenção das curvas de potência luminosa em função da tensão, utilizamos uma fonte Keithley modelo 2400 e um medidor de luminância konica minolta LS-100. Para a aquisição dos dados utilizamos programas desenvolvidos em nosso grupo com plataforma *Labview*, que fornece valores de corrente, tensão e potência, para caracterização elétrica, e corrente, tensão e luminância, para as medidas de potência luminosa.

Visto que nas instalações do LOEM não constam uma esfera integradora, equipamento usual para medidas da EQE. Foi necessário utilizar o modelo matemático descrito na literatura [110] para calcular a eficiência quântica externa (EQE) dos OLEDs presentes nessa tese.

A EQE é definida como a razão do número de fótons gerados pela corrente aplicada no dispositivo e pode ser expressa da forma:

$$EQE = \frac{P_o/E_{AVG}}{I_{OLED}/q} \quad (8)$$

onde P_o é a potência corrigida, dada por:

$$P_o = \frac{P_{PD}}{f} \quad (9)$$

Na qual, P_{PD} é a potência medida e f é o fator de correção em função de r_{PD} raio do detector e d_{PD} distância do OLED ao detector:

$$f = \text{sen}^2\left(\text{arctg} \frac{r_{PD}}{d_{PD}}\right) \quad (10)$$

O medidor de potência utilizado foi o Power meter modelo 1936-C de raio $r_{PD} = 5\text{mm}$ e a distância ao OLED $d_{PD} = 105\text{mm}$.

As medidas de caracterização elétrica realizadas no LOEM são feitas através de uma lente convergente. Sendo assim, foi preciso realizar uma correção geométrica na variável P_{PD} para que o modelo matemático pudesse ser utilizado.

$$P_{PD} \text{ sem lente} = \frac{P_{PD} \text{ com lente}}{25,64} \quad (11)$$

Dessa forma, a EQE dos dispositivos foi calculada com o novo valor de P_{PD} e utilizando a equação 11 reescrita para a forma:

$$EQE(\%) = 100 \cdot \frac{P_o(W) \cdot \lambda_{MAX}(nm)}{1240 \cdot i(A)} \quad (12)$$

Na qual P_{PD} é a potência e i é a corrente medida na caracterização elétrica e λ_{MAX} é o comprimento e onda máximo do espectro de eletroluminescência dos dispositivos.

3.2.5.7.

Medidas de potência luminosa no tempo

Para a obtenção das curvas de potência no tempo, foram utilizadas fontes Keithley modelo 2400 e o medidor de potência Power meter modelo 1936-C. Para a aquisição dos dados foi utilizado o programa desenvolvido em plataforma *Labview*, que fornece valores de corrente, tensão e potência no tempo. A fim de estimar o desempenho dos OLEDs em potência durante os ensaios de PDT.

3.3.

Preparo das amostras – Ensaio PDT

Em uma cubeta de quartzo de caminho óptico 10mm, com a solução de tampão fosfato 10mM pH 7,4, foram adicionados 64 μ M do polímero plunônic F-127, 6 μ M do fotossensibilizador azul de metileno e, em seguida, 30 μ M da sonda DPBF. (As concentrações das soluções estoque utilizadas foram: 4mM de PF-127 em água; 0,5mM de MB em água; 5 mM de DPBF em etanol).

3.4. Procedimento experimental

O procedimento utilizado para medidas dos ensaios de terapia fotodinâmica consta com o uso de uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10mm contendo a solução com tampão fosfato pH 7,4, o polímero pluronic F-127, o fotossensibilizador azul de metileno (MB) e a sonda DPBF. A solução, no início da medida, possui um espectro de absorção com densidade óptica de 0,35 em 412nm, referente a sonda DPBF, e 0,53 em 664nm, referente ao fotossensibilizador. A fim de estudar o efeito de redução da intensidade da luz que atravessa a cubeta, foram realizados ensaios com e sem o uso de agitador magnético. A cubeta é em seguida iluminada por uma fonte de luz na qual a região de comprimentos de onda de emissão é na faixa de absorção do MB. Devido a iluminação, tem-se a produção de oxigênio singleto pelo MB. O oxigênio singleto, por sua vez, reage com a molécula da sonda e modifica sua estrutura. Essa modificação pode ser observada através da diminuição da intensidade do pico de absorção da sonda.

A Figura 42 apresenta o esquema utilizado para realizar a PDT neste trabalho, onde o OLED fabricado é a fonte luminosa.

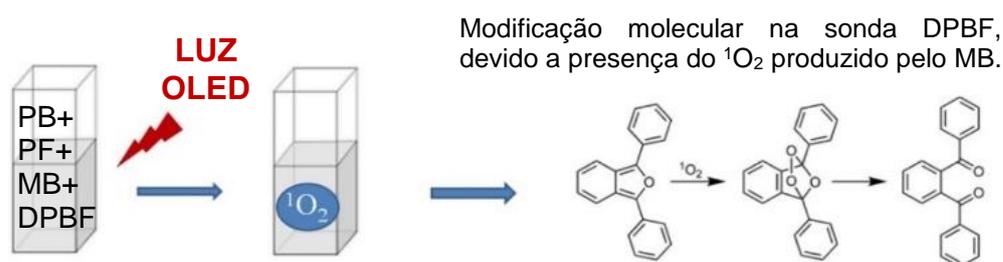


Figura 42: Esquema de funcionamento de uma medida de ensaio de terapia fotodinâmica.

Inicialmente, para validação do ensaio de PDT, foram realizados testes com o uso de uma fonte de luz LED comercial. Para essa montagem foram utilizados: uma lente, com distância focal de 34mm para focalizar a luz do LED na cubeta, e filtros neutros alinhados ao sistema de medição para reduzir a potência do LED a fim de comparar com a potência emitida

por um OLED. A montagem foi realizada como mostra a Figura 43, com as distâncias 43mm entre o LED e a lente, com o porta filtro posicionado entre eles, e 203mm entre a lente e o porta cubeta.

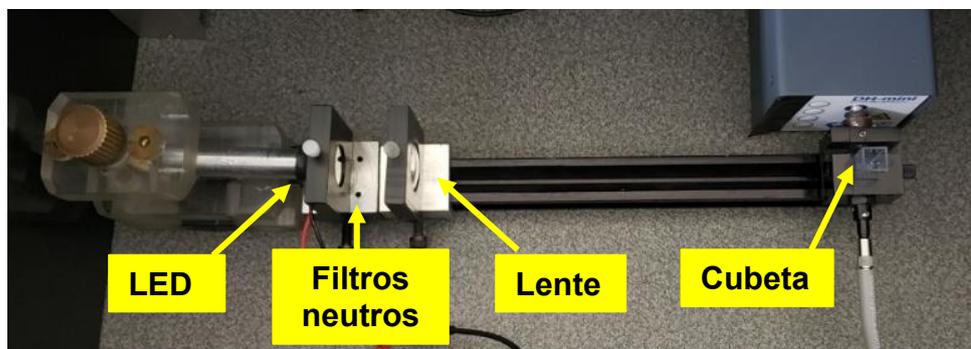


Figura 43: Foto da montagem do ensaio de PDT utilizando o LED comercial como fonte de luz.

Os ensaios de PDT com LED foram realizados com o uso de três filtros neutros para que as diferentes potências nominais do LED na amostra fossem de $18\mu\text{W}$ (O.D. 2), $153\mu\text{W}$ (O.D. 1) e 1mW (O.D. 0,3).

Os ensaios de PDT utilizando OLEDs foram realizados em duas montagens experimentais: uma para alimentação dos OLEDs em modo DC e outra para modo AC. As duas montagens tem em comum o mesmo esquema de aquisição de dados do sistema montado para PDT: o espectrofotômetro *Flame S* e a fonte de luz DH-MINI da marca *Ocean Optics*. Os dados medidos pelo espectrofotômetro foram armazenados com uso do *software Ocean View* [111].

Para montagem das medidas com alimentação dos OLEDs em modo DC (Figura 44) foi utilizada uma fonte de alimentação Keithley 2400. A fonte fornece valores de tensão constantes ajustados para que os dispositivos fossem mantidos a uma corrente de 1mA . Os valores de corrente podem ser monitorados através de um programa feito em *LabView* dedicado a essa medida.

Para montagem das medidas com alimentação dos OLEDs em modo AC (Figura 45) foi utilizado um gerador de funções da marca Tektronik como fonte. O gerador de funções foi programado para fornecer a tensão pulsada em forma de onda quadrada. Essa função fornecida possui

frequência de 20Hz e amplitude de $10V_{pp}$. A corrente pode ser monitorada com auxílio de um osciloscópio que mede os valores de corrente proporcionais a corrente fornecida para o OLED através de uma resistência de $1k\Omega$ colocada em paralelo.

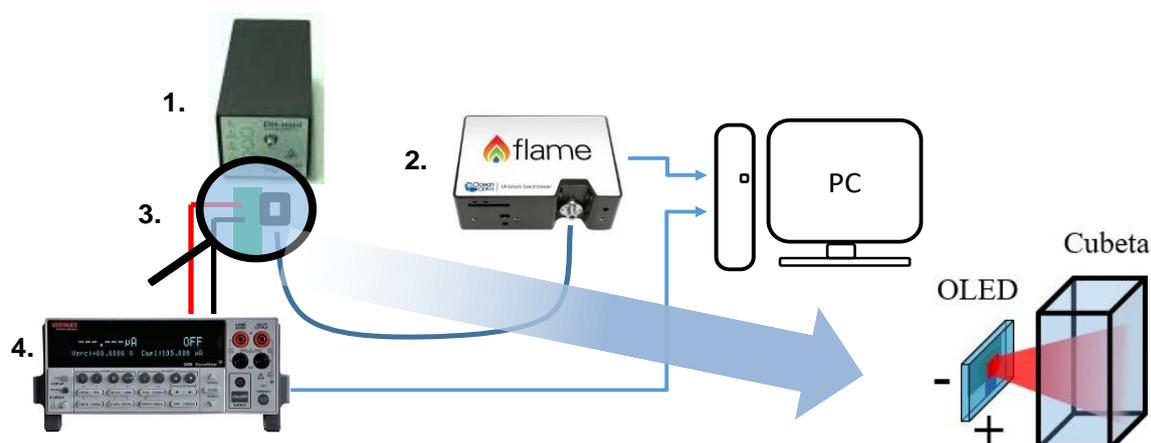


Figura 44: Representação esquemática da montagem de medidas em modo DC: 1. Fonte de luz do espectrofotômetro; 2. Espectrofotômetro; 3. OLED e Cubeta; 4. Fonte de alimentação do OLED.

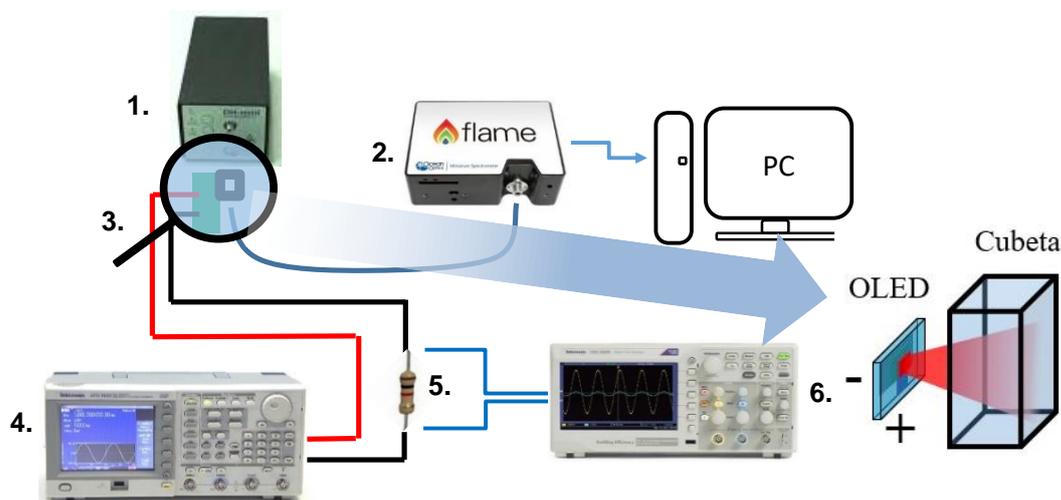


Figura 45: Representação esquemática da montagem de medidas em modo AC: 1. Fonte de luz do espectrofotômetro; 2. Espectrofotômetro; 3. OLED e cubeta; 4. Fonte de alimentação do OLED. 5. Resistência; 6. Osciloscópio.

Através do software *Ocean View* foi possível adquirir espectro de absorção da amostra. Conforme mencionado na seção 2.2 de fundamentos teóricos dos ensaios de PDT, o DPBF é uma molécula fluorescente que possui uma reatividade específica para o oxigênio singlete (1O_2) formando

um peróxido que se decompõe para formar 1,2-dibenzoilbenzeno. Esta reação de decomposição pode ser seguida medindo a diminuição da intensidade do espectro de absorção do DPBF [112,113,114].

Devido a sonda DPBF degradar com a produção de oxigênio singlete, seu espectro de absorção mostra um decaimento em função do tempo (Figura 46 a). O intervalo de tempo entre as medidas é programado previamente, o que torna possível obter a curva de decaimento para cada sequência de medidas (Figura 46 b).

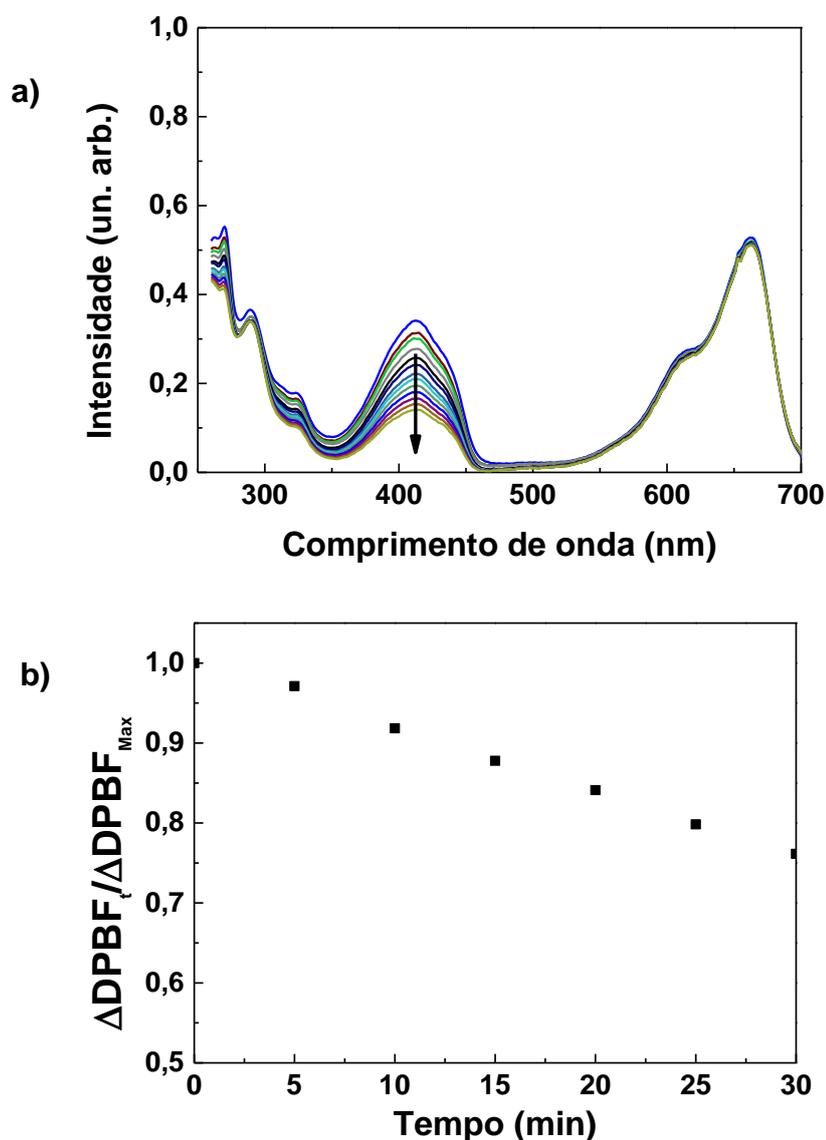


Figura 46: a) Mudança no espectro de absorção da sonda DPBF e b) medida de decaimento da sonda em função do tempo.

Para se obter a curva de decaimento, foi calculado:

$$\Delta DPBF_t / \Delta DPBF_{Max} \quad (13)$$

onde:

$$\Delta DPBF_t = DPBF_t - DPBF_0 \quad (14)$$

e

$$\Delta DPBF_{Max} = DPBF_{Max} - DPBF_0 \quad (15)$$

Na qual $DPBF_0$ é a intensidade do espectro de absorção da amostra sem DPBF, apenas com PB, PF-127 e MB, no pico de absorção da sonda, 412nm; $DPBF_{Max}$ é a intensidade no mesmo comprimento de onda assim que a sonda é adicionada, ou seja, seu valor máximo e $DPBF_t$ é a intensidade em momentos posteriores, em um tempo t. Através da curva de decaimento é possível saber o quanto da sonda se degradou com a produção de oxigênio singleto. Dessa forma é possível comparar o desempenho dos dispositivos OLED fabricados para o ensaio de PDT.

4. RESULTADOS: COMPARAÇÃO ENTRE O ENSAIO COM FONTE DE LUZ LED E OLEDs DE ÁREA PEQUENA

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de PDT com uso de um LED comercial e dos OLEDs com camadas emissoras fosforescente, fluorescente e TADF de área pequena. Entende-se por área pequena os dispositivos com área ativa (área de emissão luminosa) de 3mm^2 , conforme mencionado na seção 3.2.

Para validar o ensaio de PDT, foi utilizada uma fonte de luz LED comercial como teste inicial. O LED comercial da marca Epistar, possui emissão centrada no comprimento de onda 658nm, faixa de tensão de operação de 2,2V a 2,4V e densidade de potência de $20\text{mW}/\text{cm}^2$ a uma distância de 5cm do LED. A Figura 47 apresenta a banda de emissão sobreposta a absorbância do fotossensibilizador azul de metileno.

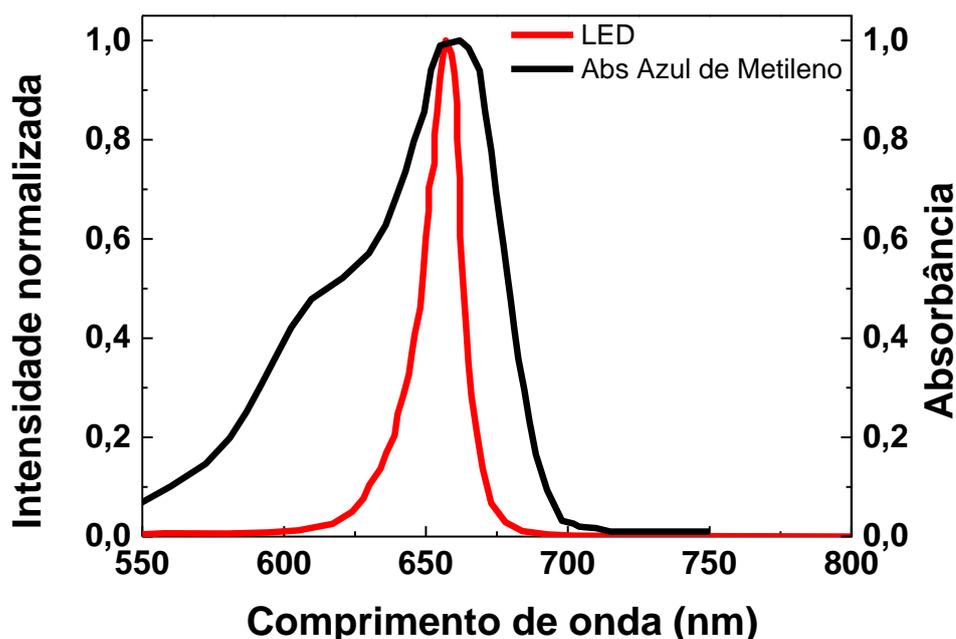


Figura 47: Emissão do LED comercial centrada em 658nm.

Os ensaios de PDT com LED comercial foram realizados com o uso de três filtros neutros para que as diferentes potências nominais do LED na amostra fossem compatíveis com as potências fornecidas pelos OLEDs. As potências escolhidas foram $18\mu\text{W}$ (O.D. 2), $153\mu\text{W}$ (O.D. 1) e 1mW (O.D. 0,3). A Figura 48 a mostra o decaimento do pico de absorção da sonda e a Figura 48 b mostra o consumo de oxigênio singlete em função do tempo para os diferentes valores de potência.

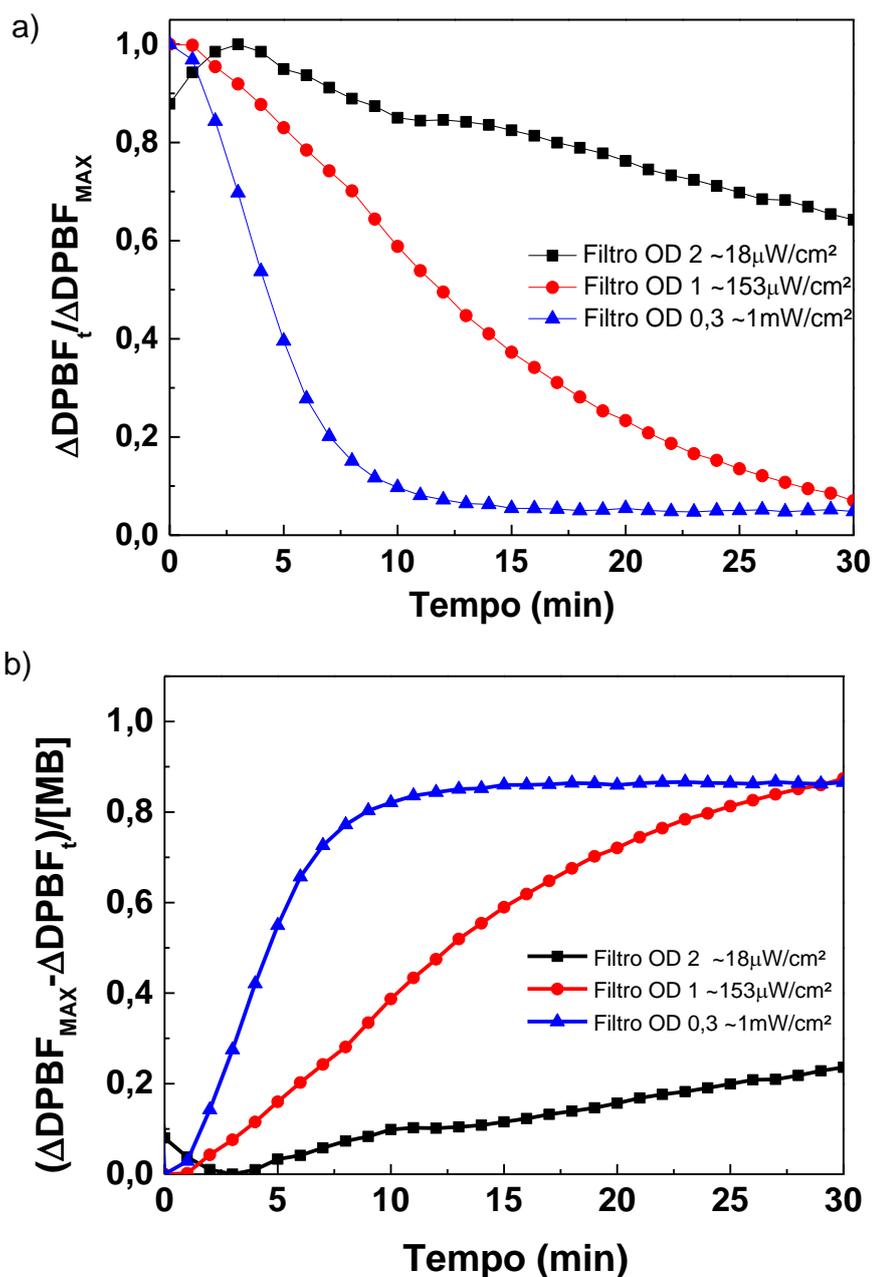


Figura 48: Gráficos de a) decaimento do pico de absorção da sonda no tempo e b) consumo de oxigênio para três potências nominais diferentes.

Com densidade de potência de $18\mu\text{W}/\text{cm}^2$ a medida apresentou decaimento de 40% em 30 minutos; para $153\mu\text{W}/\text{cm}^2$ foi possível obter 100% de decaimento no mesmo intervalo de tempo. Já a curva com $1\text{mW}/\text{cm}^2$ alcançou os 100% de decaimento em aproximadamente 15 minutos.

Também foi realizada uma comparação de decaimento com e sem agitação da solução. Este teste foi realizado com o uso de um agitador magnético adicionado a cubeta no mesmo aparato experimental.

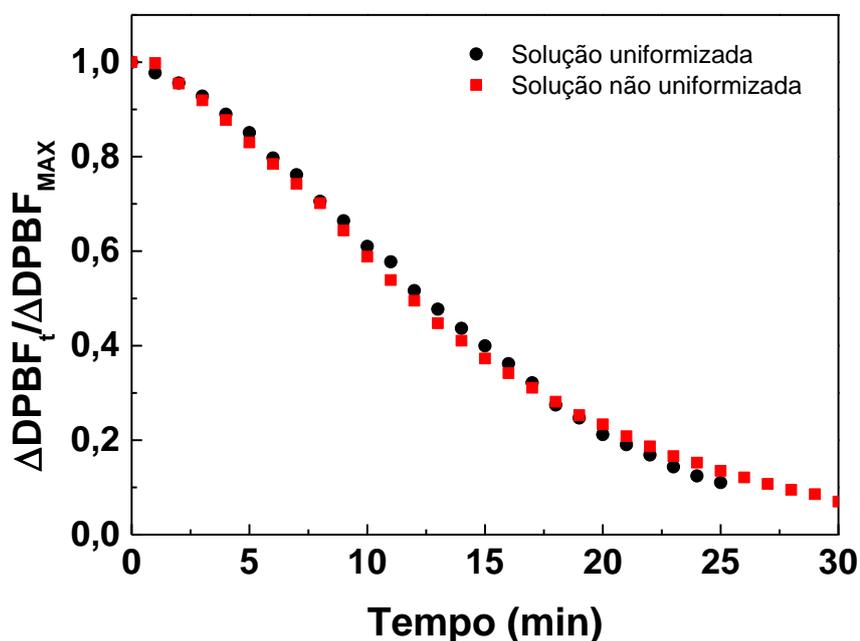


Figura 49: Medida de decaimento do pico de absorção da sonda com e sem a agitação da solução.

Como observado na Figura 49, o mesmo efeito pode ser obtido com e sem a agitação da solução. Essas medidas iniciais foram base para entender os valores de densidade de potência necessários para que houvesse produção de oxigênio singleto suficiente para que o decaimento da sonda ocorresse em um intervalo de tempo comparável ao utilizado em tratamentos médicos envolvendo a terapia fotodinâmica [29,31,32]. A partir desses ensaios foram elaboradas as estruturas, a fabricação e a caracterização dos OLEDs e, por fim, os ensaios de PDT com os novos dispositivos.

Os OLEDs fabricados nessa etapa do trabalho possuem em sua estrutura camadas emissoras fosforescente, fluorescente e TADF e área ativa de 3mm^2 , chamados nessa tese de OLED de área pequena (Figura 50).

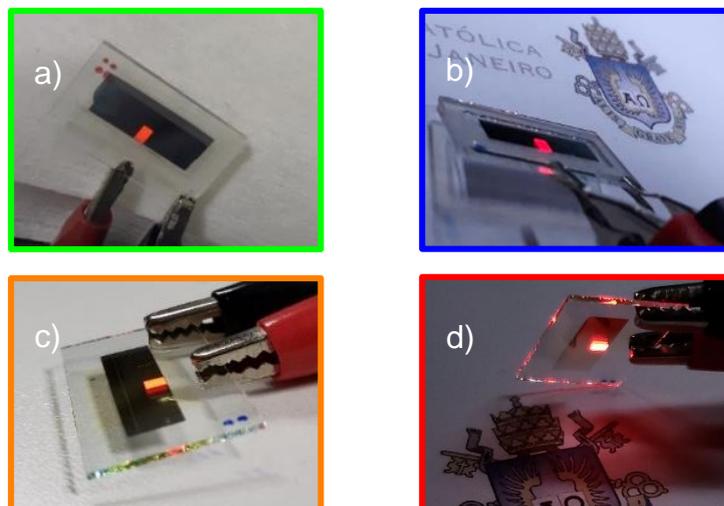


Figura 50: Fotos dos OLEDs de área pequena a) fluorescente, b e d) fosforescente e c) TADF.

Para caracterização dos dispositivos para terapia fotodinâmica foi realizada a superposição dos espectros de emissão por eletroluminescência dos dispositivos fabricados com o espectro de absorção do fotossensibilizador azul de metileno (MB) (Figura 51).

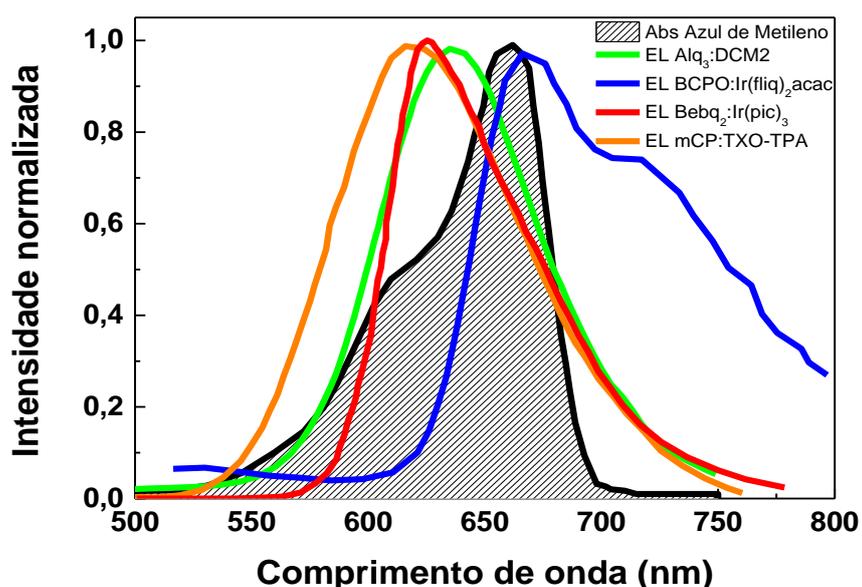


Figura 51: Espectros de eletroluminescência (EL) dos OLEDs de área pequena e espectro de absorção do fotossensibilizador azul de metileno (MB).

Esse estudo mostra que, embora o espectro de eletroluminescência do dispositivo com camada emissora BCPO:Ir(fliq)₂acac possua pico de emissão mais próximo ao pico de absorção do fotossensibilizador, os espectros de eletroluminescência com camada emissora Alq₃:DCM2, Bebq₂:Ir(pic)₃ e mCP:TXO – TPA apresentam maior área de superposição com o espectro de absorção do MB como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Superposição entre os espectros de eletroluminescência normalizados dos dispositivos e o espectro da absorção do fotossensibilizador azul de metileno.

Dispositivo	Superposição %	λ_{MAX} (nm)
Alq₃: DCM2	75	634
BCPO: Ir(fliq)₂acac	55	667
Bebq₂: Ir(pic)₃	70	630
mCP: TXO – TPA	74	618

Essas medidas são utilizadas para avaliar que não apenas os picos de emissão dos materiais devem ser na mesma faixa de comprimentos de onda do pico de absorção do fotossensibilizador. Um outro fator a ser considerado é a região de superposição entre o emissor e o fotossensibilizador, indicando uma melhor transferência de energia para a produção do oxigênio singleto.

Para medidas de caracterização elétrica comparamos os desempenhos dos dispositivos através das curvas de densidade de potência luminosa e densidade de corrente em função da tensão (Figura 52) e também das curvas de luminância em função da tensão (Figura 53).

Para as medidas de densidade de potência, foi utilizada a montagem com uma lente convergente para que fosse reproduzida a imagem do dispositivo dentro do medidor de potência. As medidas de luminância foram realizadas sem lente e com foco localizado na área ativa dos dispositivos.

Conforme comentado anteriormente, para a aquisição dos dados foram utilizados programas desenvolvidos em nosso grupo com plataforma *Labview*, que fornece valores de corrente, tensão e potência, para

caracterização elétrica, e corrente, tensão e luminância, para as medidas de potência luminosa. Com as medidas de potência e corrente foram calculadas as densidades de potência, densidade de corrente e a EQE, conforme mencionado na seção 3.2.4.5. Os valores máximos obtidos encontram-se em: Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6: Valores máximos obtidos nas medidas de caracterização elétrica.

Dispositivo	Tensão (V)	Densidade de potência (mW/cm²)	Densidade de corrente (mA/cm²)	EQE_{MAX} %
Alq₃: DCM2	25,0	0,4 ± 0,01	233 ± 7	0,9
BCPO: Ir(fliq)₂acac	16,5	1,0 ± 0,02	633 ± 19	2,8
Bebq₂: Ir(pic)₃	12,0	4,8 ± 0,1	2048 ± 40	5,6
mCP: TXO – TPA	12,5	0,2 ± 0,01	490 ± 12	0,6

Para as curvas de densidade de potência em função da tensão o melhor desempenho obtido foi com o dispositivo com a camada emissora Bebq₂:Ir(pic)₃ com densidade de potência máxima de 4,8mW/cm² a 12V, seguido do BCPO:Ir(fliq)₂acac com densidade de potência máxima de 1,0mW/cm² a 16,5V. Nas curvas de densidade de corrente em função da tensão, o dispositivo Bebq₂:Ir(pic)₃ apresentou novamente o melhor desempenho com 2048mA/cm² a 12V. O segundo melhor desempenho foi do dispositivo BCPO:Ir(fliq)₂acac com 633mA/cm² a 16,5V, 30% do desempenho apresentado pelo também fosforescente Bebq₂:Ir(pic)₃. Dessa forma, as curvas dos três dispositivos com menor desempenho foram multiplicadas por um fator 4 para fins de comparação gráfica.

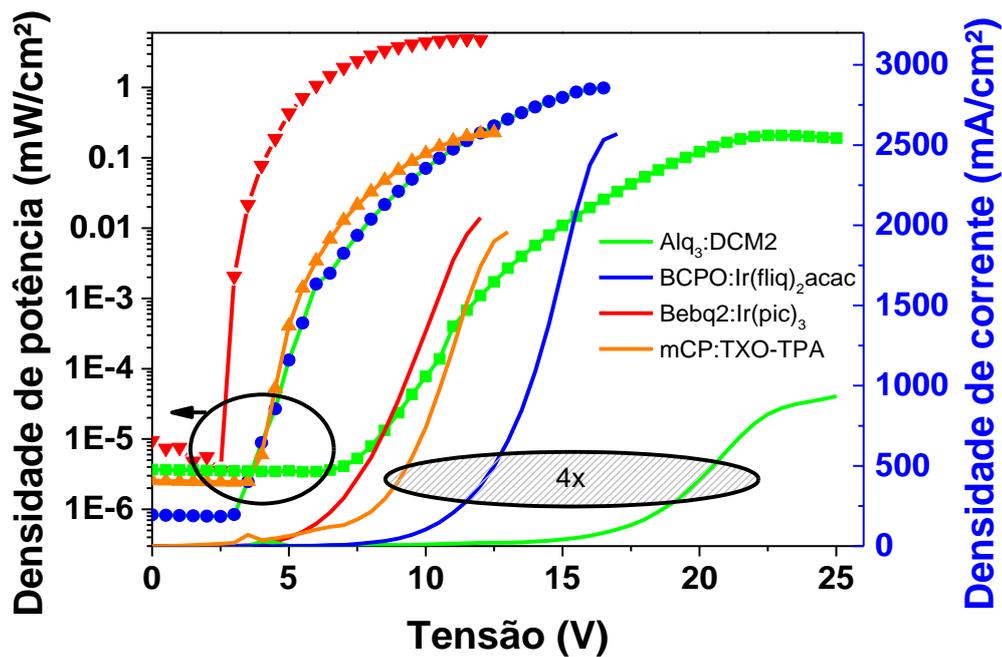


Figura 52: Curvas de caracterização elétrica : densidade de potência x tensão e densidade de corrente x tensão dos OLEDs de área pequena das quatro estruturas fabricadas. Devido aos baixos valores de densidade de corrente, as curvas dos dispositivos $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$, $\text{BCPO}:\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}$ e $\text{mCP}:\text{TXO-TPA}$ foram multiplicadas por um fator 4 para fins de comparação entre os quatro OLEDs.

As EQEs calculadas foram de 5,6% para o dispositivo $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, 2,8% para o dispositivo $\text{BCPO}:\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}$, 0,9% para o dispositivo $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ e 0,6% para o dispositivo $\text{mCP}:\text{TXO-TPA}$. O fato do dispositivo TADF apresentar uma EQE menor que o dispositivo fluorescente é um indicativo que a estrutura do dispositivo TADF, camada emissora $\text{mCP}:\text{TXO-TPA}$, ainda precisa ser otimizada.

Nas medidas de luminância em função da tensão, o melhor desempenho foi com o dispositivo camada emissora $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ que apresentou brilho máximo $2,8 \times 10^4 \text{cd/m}^2$ a 10,5V, seguido do $\text{mCP}:\text{TXO-TPA}$ que alcançou $3,0 \times 10^3 \text{cd/m}^2$ a 12V, uma ordem de grandeza a menos. Para que as curvas fossem comparáveis no gráfico com o $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, foi necessário multiplicar as curvas dos outros três dispositivos por um fator 10, como mostra a (Figura 53).

Tabela 7 : Valores máximos de luminância obtidos nos diferentes dispositivos.

Dispositivo	Luminância (cd/m ²)	Tensão (V)
Alq ₃ : DCM2	1,0 x 10 ³	23,0
BCPO: Ir(fliq) ₂ acac	1,3 x 10 ³	16,0
Bebq ₂ : Ir(pic) ₃	2,8 x 10 ⁴	10,5
mCP: TXO – TPA	3,0 x 10 ³	12,0

Tabela 8: Valores de luminância dos dispositivos a uma tensão de 10V.

Dispositivo	Luminância (cd/m ²)
Alq ₃ : DCM2	1,0
BCPO: Ir(fliq) ₂ acac	8,1 x 10 ¹
Bebq ₂ : Ir(pic) ₃	2,7 x 10 ⁴
mCP: TXO – TPA	1,6 x 10 ³

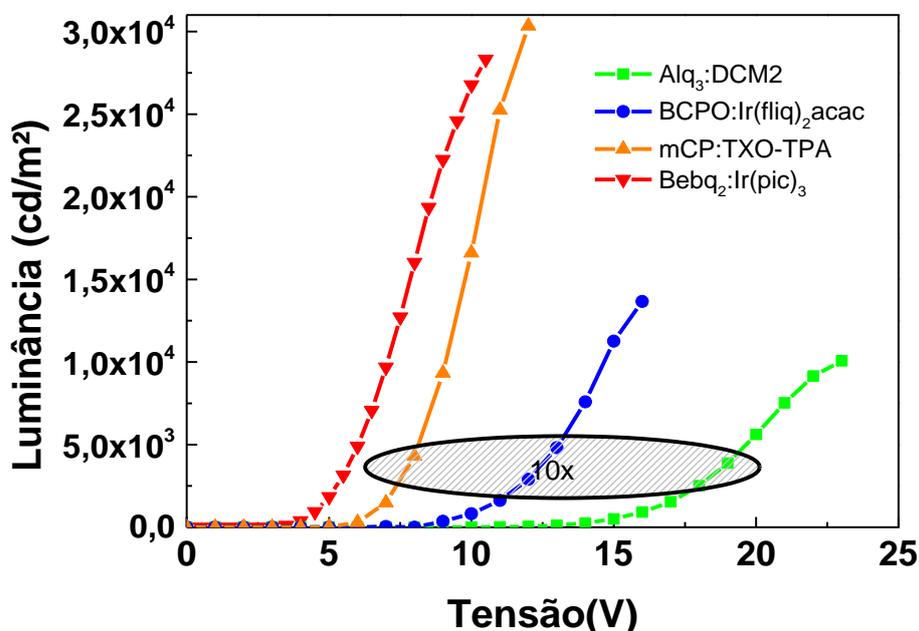


Figura 53: Curvas de luminância em função da tensão dos dispositivos de área pequena

Para comparar o desempenho dos OLEDs com relação ao tempo no qual se encontram ligados, ou seja, com emissão de luz, os dispositivos foram alimentados durante os ensaios de PDT com fontes de tensão em corrente contínua (DC) e corrente alternada (AC).

Ensaio de PDT com fonte de alimentação dos OLEDs em modo DC:

Para medidas em modo DC (Figura 54), o dispositivo com camada emissora $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ apresentou maior produção de oxigênio singlete, provocando um decaimento mais expressivo da sonda, 90% em 30 minutos, e quando normalizado com relação a concentração do fármaco, a curva do $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ apresentou também um maior consumo de oxigênio corroborando com o bom desempenho do dispositivo nos ensaios de PDT.

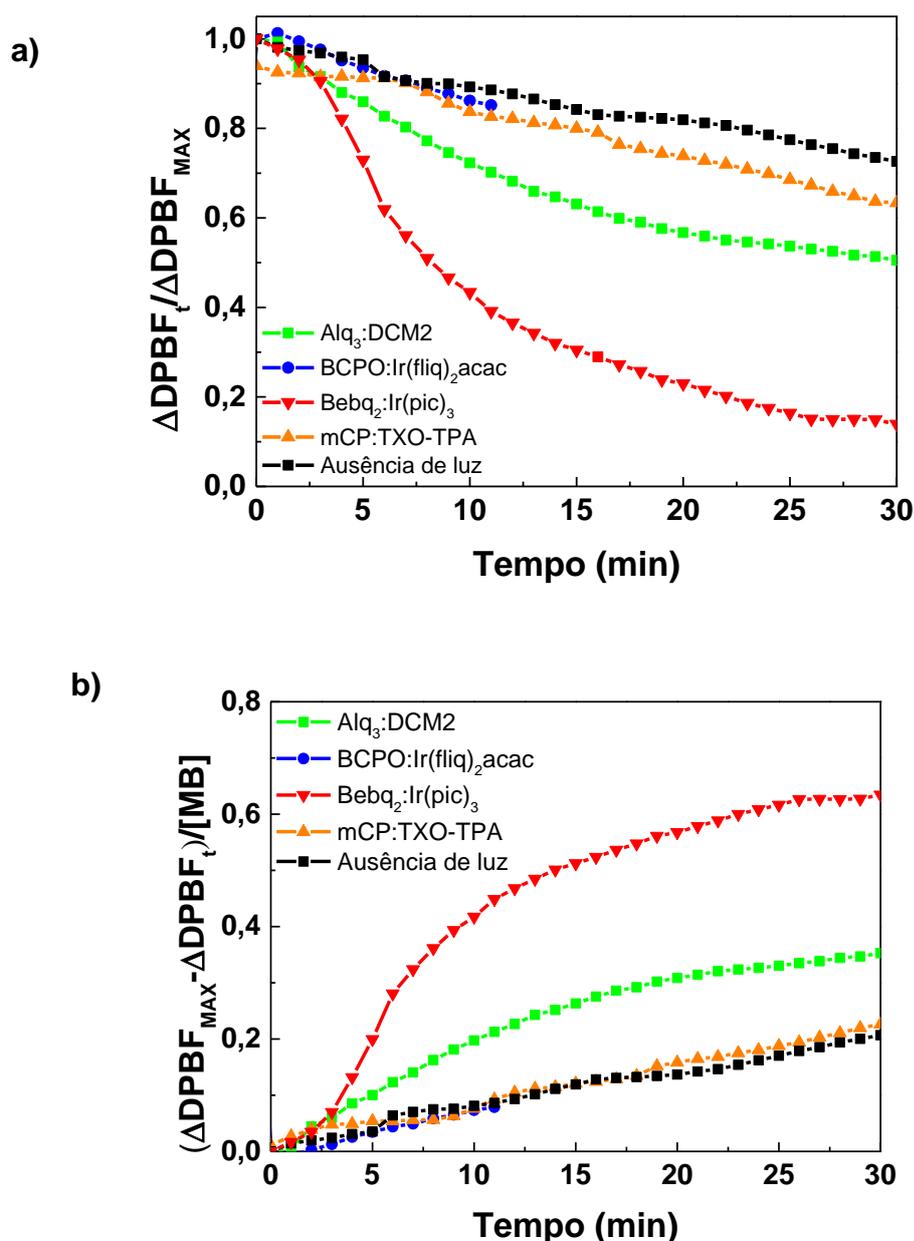


Figura 54: a) decaimento da sonda e b) consumo de oxigênio singlete utilizando OLEDs com fonte de alimentação em modo DC

O dispositivo com camada emissora Alq₃:DCM2 apresentou desempenho 50% de decaimento da sonda em 30 minutos de iluminação e maior consumo de oxigênio singlete. Esse fato pode indicar o potencial desse dispositivo como fonte de luz para PDT. Os outros dispositivos mostraram-se similares às medidas na ausência de luz tanto para as curvas de decaimento quanto para as curvas de consumo. Esse resultado sugere que esses dispositivos não demonstraram desempenho suficiente para serem utilizados nos ensaios de PDT.

Ensaio de PDT com fonte de alimentação dos OLEDs em modo AC:

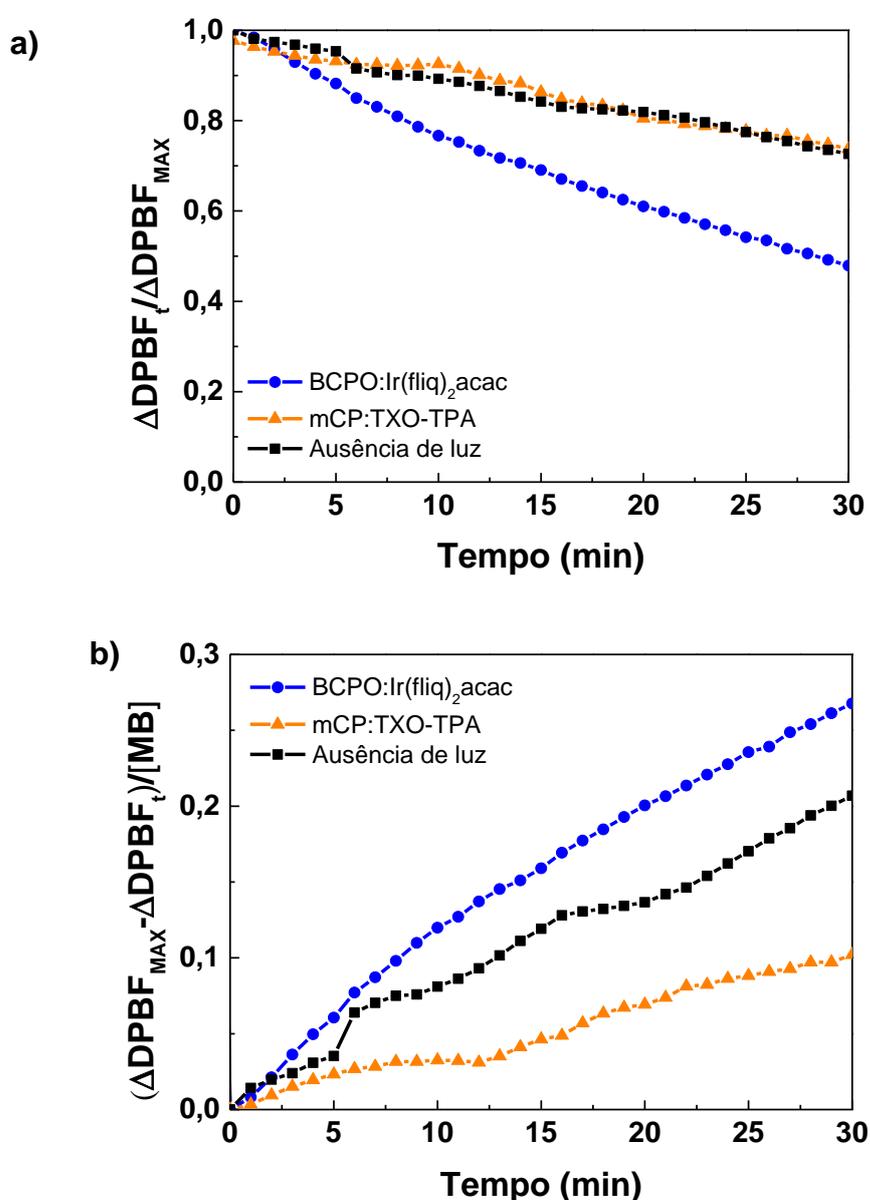


Figura 55: a) decaimento da sonda e b) consumo de oxigênio singlete com OLEDs alimentados em modo AC.

Já para as medidas em modo AC (Figura 55), foi observado um melhor desempenho do OLED com camada emissora BCPO:Ir(fliq)₂acac, apresentando maior decaimento da sonda (40% do material inicial em 30 minutos), e maior consumo de oxigênio singleto. O dispositivo com camada emissora mCP:TXO – TPA mostrou-se similar às medidas na ausência de luz. Nessa etapa não constam nem os OLEDs camada emissora Alq₃:DCM2, não suportaram as medidas em modo AC, e nem os OLEDs camada emissora Beq₂:Ir(pic)₃, pois foram fabricados posteriormente a tomada de medidas em modo AC.

O consumo menor de oxigênio singleto quando a solução foi irradiada pelo dispositivo com camada emissora mCP:TXO – TPA pode ser devido a uma medida com maior concentração de MB. Essa alteração na concentração afeta a divisão no cálculo de consumo, uma vez que é normalizado pela concentração de MB de cada medida. Dessa forma, uma concentração ligeiramente maior resulta em uma curva menos intensa.

Apesar dos dispositivos com camada emissora Alq₃:DCM2 não apresentarem melhor desempenho nas medidas elétricas ou maior superposição com o fotossensibilizador, esses OLEDs apresentaram bom resultado nas medidas de decaimento nos ensaios de PDT quando em modo DC. Esse desempenho pode ser devido à baixa potência, colaborando com a literatura[29, 30, 31], e estabilidade durante as medidas em modo DC.

Porém, para medidas em modo AC, os OLEDs Alq₃:DCM2 degradaram. Outros dispositivos fabricados também degradaram durante as medidas, como o BCPO:Ir(fliq)₂acac em modo DC. Com base nesses fatos, foram feitas modificações com relação a área de ativa dos dispositivos, ajustes na fabricação, como o tempo de aquecimento dos materiais, o aprimoramento do encapsulamento dos dispositivos para uma melhor reprodutibilidade desses experimentos. No próximo capítulo encontram-se os resultados dos dispositivos de área grande, uma comparação dos dispositivos de área grande com os dispositivos de pequena, testes com substratos conformáveis e os resultados adicionais.

5. RESULTADOS: ENSAIO COM FONTE DE LUZ OLED DE ÁREA GRANDE

Neste capítulo constam os resultados obtidos com o uso de OLEDs de área grande com camadas emissoras fluorescente e fosforescente. Também será mostrada uma comparação entre as duas diferentes áreas ativas dos OLEDs e os testes iniciais em substratos conformáveis de celulose bacteriana PET, PU e PEBAX. Além disso, alguns resultados adicionais não relacionados diretamente ao tema central da tese serão apresentados no final desse capítulo.

5.1. OLEDs de área grande

Primeiramente, os OLEDs de área grande (27mm^2) foram fabricados sobre substratos de vidro com contato de ITO litografado (como descrito na seção 3.2.1.1. Litografia). As estruturas fluorescente e fosforescente com camada emissora $\text{Alq}_3\text{:DCM2}$ e $\text{Bebq}_2\text{:Ir(pic)}_3$, respectivamente, foram selecionadas pelo seu desempenho nos ensaios de PDT com os dispositivos de área pequena (3mm^2) e desempenho nas medidas de caracterização elétrica.

A Figura 56 mostra a eletroluminescência dos OLEDs de área grande sobrepostas com o espectro de absorção do fotossensibilizador azul de metileno e uma foto do dispositivo fosforescente de área grande depositado sobre vidro.

A Figura 57 mostra as medidas de caracterização elétrica de densidade de potência e densidade de corrente em função da tensão. Os valores de máximo alcançados encontram-se na Tabela 9.

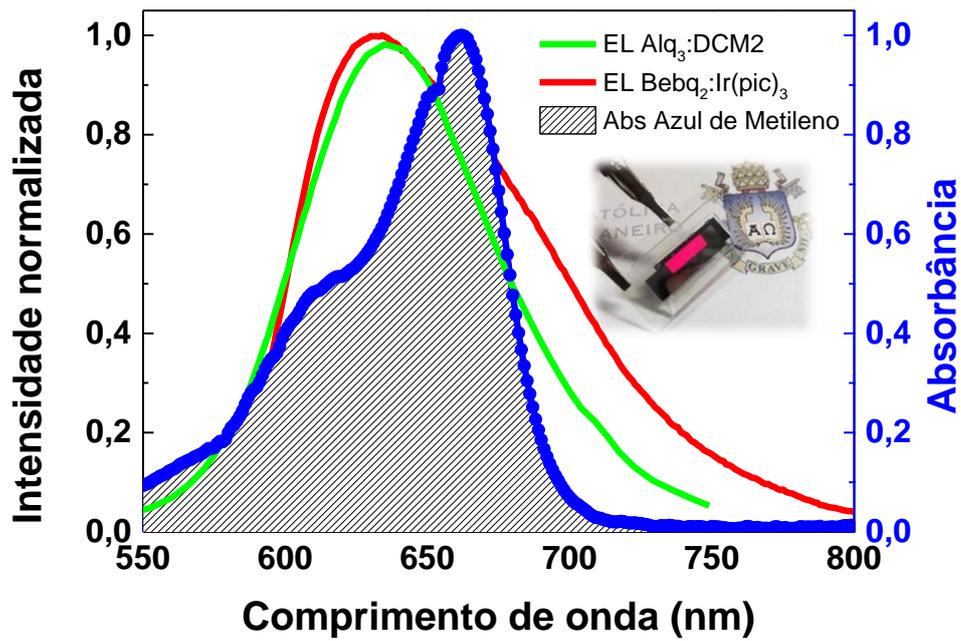


Figura 56: Os espectros de emissão por eletroluminescência (EL) dos OLEDs de área grande e a banda de absorbância do fotossensibilizador azul de metileno(MB).

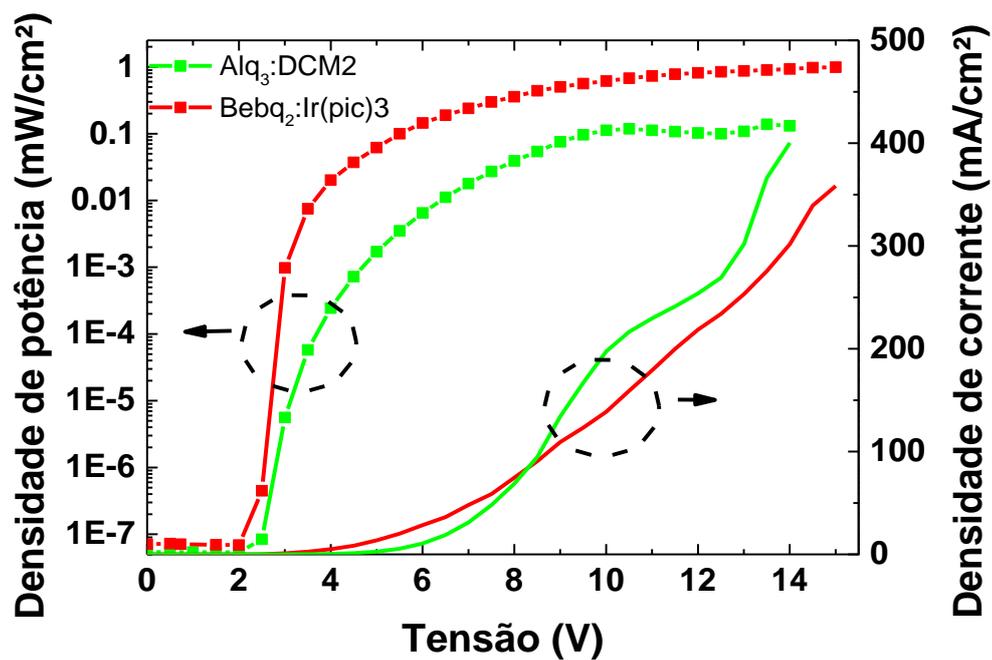


Figura 57: Curvas de caracterização elétrica: densidade de potência e densidade de corrente em função da tensão dos OLEDs de área grande.

Tabela 9: Densidade de potência e densidade de corrente para uma tensão de 14V.

Dispositivo	Densidade de potência (mW/cm ²)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Tensão (V)
Alq ₃ :DCM2	0,1	400	14
Bebq ₂ :Ir(pic) ₃	1,0	300	14

Nessa etapa de medidas, foi acrescentada uma análise da perda de potência (%) dos dispositivos em função do tempo do ensaio de PDT (30 minutos), a fim de estimar a perda luminosa dos dispositivos durante o tratamento. A Figura 58 mostra que no tempo do ensaio de PDT o dispositivo Bebq₂:Ir(pic)₃ manteve 86% da potência inicial enquanto o Alq₃:DCM2 manteve 65%. Ambas as curvas estão acima da curva tracejada que indica 50% de potência, referência na eletrônica orgânica para considerar que um OLED se encontra dentro do seu limite de vida útil [115].

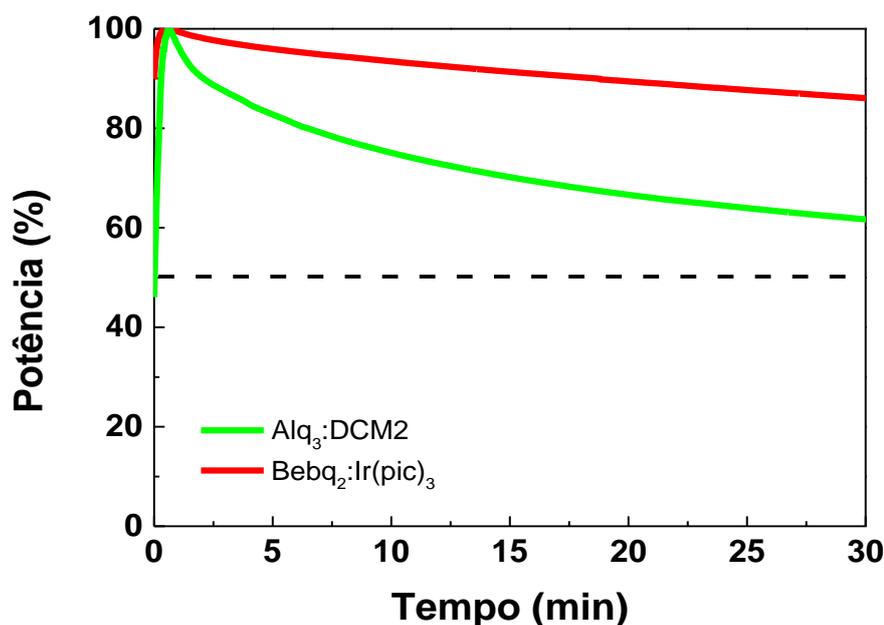


Figura 58: Decaimento do percentual de potência em função do tempo do ensaio de PDT para os dispositivos de área grande.

Os ensaios de PDT utilizando os dispositivos de área grande foram realizados em modo DC. Dessa forma, o dispositivo Alq₃:DCM2 estimulou a produção de oxigênio singleto o suficiente para que a sonda apresentasse um decaimento do pico de absorção de 68% em 30 minutos e o dispositivo

$\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ alcançou 100% de decaimento em 9 minutos, como observado na Figura 59.

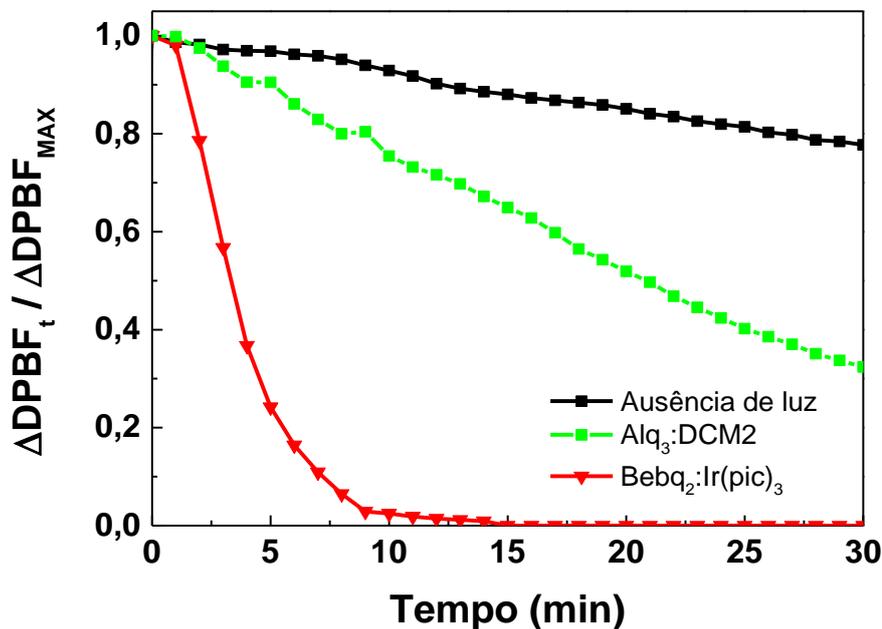


Figura 59: Comparação das curvas de decaimento da sonda DPBF nos ensaios de PDT utilizando os OLEDs de área grande e na ausência de luz.

5.2.

Comparação área grande e área pequena utilizando a mesma estrutura

Tendo em vista o desempenho do dispositivo com camada emissora $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, foram realizadas comparações entre os dispositivos de mesma estrutura, mas com áreas ativas distintas, 3mm^2 e 27mm^2 . Nessa etapa do trabalho, o objetivo foi analisar o efeito causado pelo aumento da região irradiada nos ensaios de PDT. Os OLEDs foram posicionados faceando a cubeta, sendo assim, os dispositivos de área grande irradiaram uma seção de volume nove vezes maior que o dispositivo de área pequena.

A Figura 60 mostra que, embora os valores medidos com o dispositivo de área pequena, normalizados pela área, apresentem melhor desempenho em densidade de potência e densidade de corrente, esses dispositivos não resistem tensões mais altas, de 12V a 15V, como os

dispositivos de área grande. O mesmo comportamento é observado nas curvas de luminância em função da tensão como mostra a Figura 61 .

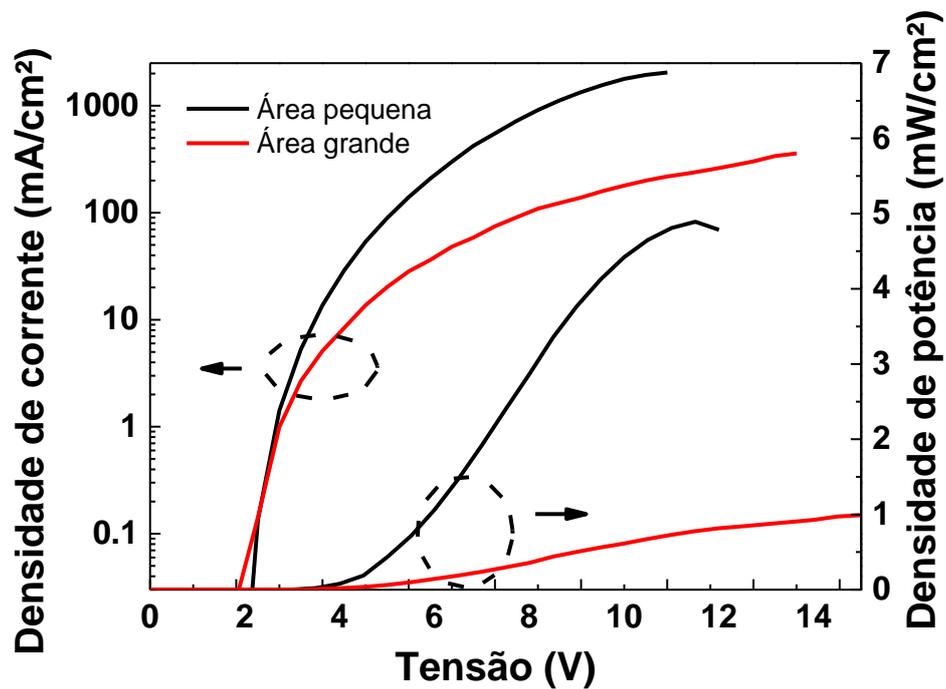


Figura 60: Comparação das medidas de caracterização elétrica do dispositivo $\text{Beq}_2\text{:Ir(pic)}_3$ utilizando duas áreas distintas, 3mm^2 e 27mm^2 .

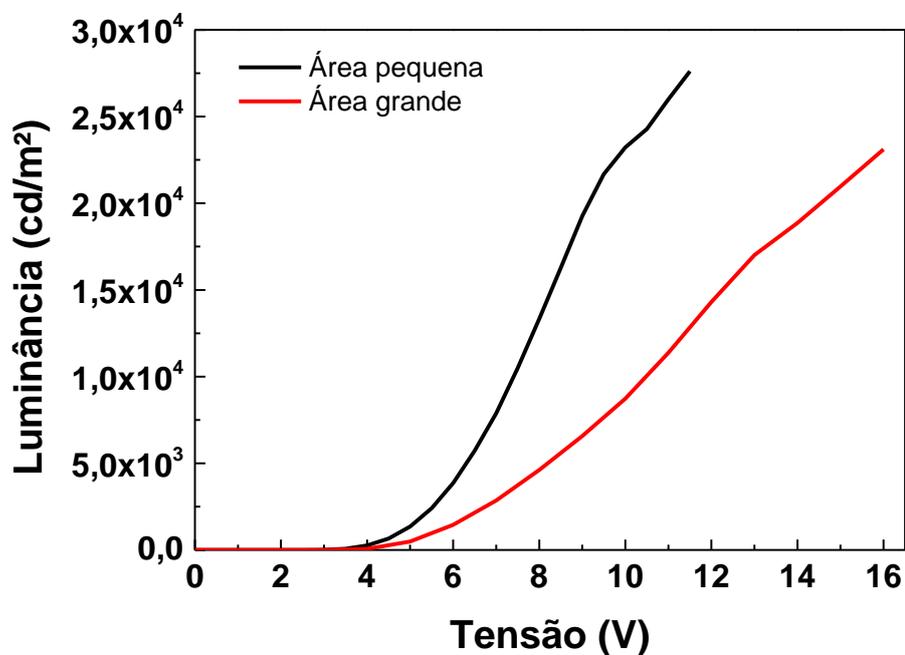


Figura 61: Curvas de luminância dos dispositivos com camada emissora $\text{Beq}_2\text{:Ir(pic)}_3$ de área pequena e área grande.

Na comparação do decaimento da potência em função do tempo (Figura 62), os dispositivos sob as duas áreas ativas apresentaram comportamento acima dos 50%. Sendo mantida 86% da potência inicial pelo OLED de área grande e 55% com o OLED de área pequena. Esse efeito pode ser devido a melhor dissipação de calor pelo dispositivo de área grande. Preservando a integridade do dispositivo.

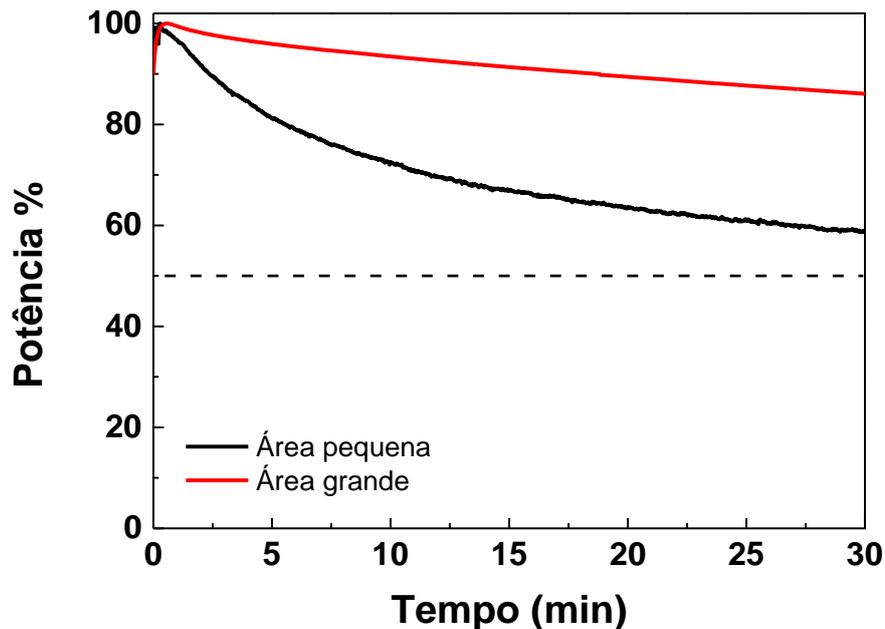


Figura 62: Decaimento do percentual de potência em função do tempo do ensaio de PDT para os dispositivos de área grande

Nos ensaios de PDT foram comparados os OLEDs de área grande e área pequena com o LED comercial e a medida na ausência de luz (

Figura 63). O OLED de área pequena apresentou 87% de decaimento do pico de absorção da sonda em 30 minutos. Já o LED alcançou 100% de decaimento em 15 minutos e com o OLED de área grande, como visto, foi possível alcançar 100% de decaimento do pico de absorção da sonda em 9 minutos de irradiação.

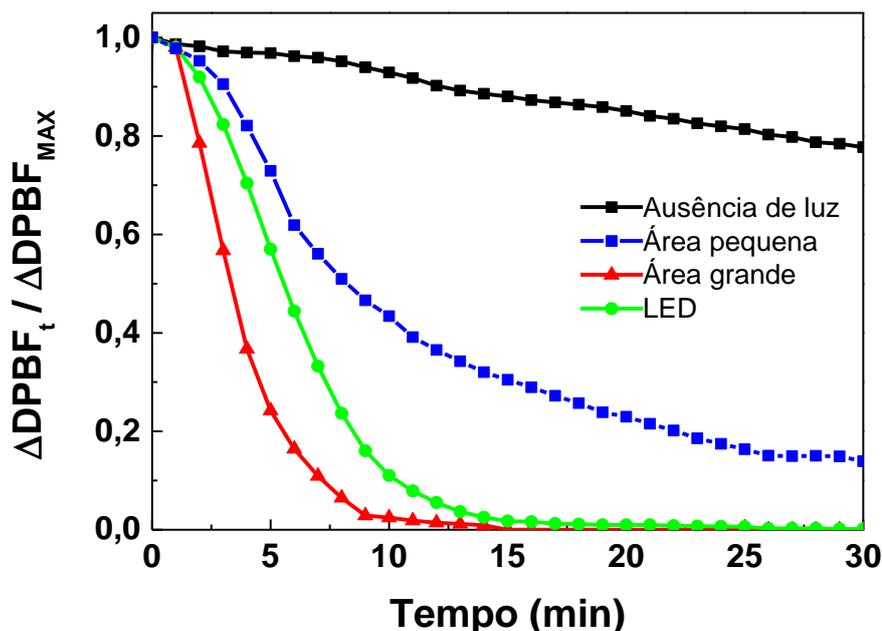


Figura 63: Decaimento do pico de absorção da sonda DPBF em função do tempo utilizando as fontes de luz LED e OLEDs de área grande e pequena em comparação com a medida na ausência de luz.

Uma possível explicação para um estímulo maior da produção de oxigênio singlete pelo OLED de área grande e pelo LED comercial e, conseqüentemente, um decaimento mais acelerado do pico de absorção da sonda é o volume de solução irradiada durante o ensaio de PDT. Tanto o LED quanto o OLED de área grande irradiam um volume maior de solução, quando comparado ao OLED de área pequena. O OLED de área grande, embora possua menor densidade de potência ($0,35\text{mW}/\text{cm}^2$) que o LED ($1\text{mW}/\text{cm}^2$), o OLED possui uma maior área de superposição com a banda de absorção do azul de metileno.

Visto que, dentre os dispositivos fabricados neste trabalho, os OLEDs com camada emissora $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ de área grande sobre vidro apresentaram um melhor desempenho quando aplicados aos ensaios de PDT. A etapa seguinte dessa tese se destinou a estudar a mesma estrutura e área ativa grande com dispositivos fabricados sobre substratos conformáveis.

5.3.

OLEDs de área grande sobre substratos conformáveis

Nesta tese, foram utilizados os seguintes substratos conformáveis: a celulose bacteriana (BC), o PET (tereftalato de polietileno), o PEBAX e o PU (poliuretano).

Conforme mencionado na seção 3.2.4, os substratos utilizados são de origem comercial. Para que se tornassem condutores, os substratos de BC, PEBAX e PU foram funcionalizados através das deposições de camadas de filmes finos de sílica (SiO_2) e ITO. A camada de SiO_2 foi depositada com a função de amenizar a rugosidade dos substratos e a camada de ITO foi depositada para formar contato elétrico do substrato. Ambas as deposições foram realizadas no LOEM com o uso da técnica de *rf-Sputtering*.

Os filmes de SiO_2 e ITO foram depositados em atmosfera de argônio com uma pressão de trabalho de 5×10^{-3} mbar a uma potência de 160W para a SiO_2 e 120W para o ITO com tempos de deposição de 45 minutos e 15 minutos, respectivamente. As espessuras médias dos filmes depositados foram de 120nm para os filmes de SiO_2 e 170nm para os filmes de ITO com uma rugosidade 2nm. Os substratos funcionalizados com ITO sobre SiO_2 possuem, em média, resistência de folha $35\Omega / \square$ e resistividade de $5 \times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$. Os substratos de vidro com ITO comercial possuem espessura de 150nm e resistência de folha de $15\Omega / \square$. Os substratos de PET vieram de fábrica com o ITO em toda a superfície e passaram pelo processo de litografia para obterem o padrão de contato área grande.

O OLED depositado sobre os substratos conformáveis foi o $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$. Como a emissão dos OLEDs é do tipo *bottom emission*, ou seja, a luz emitida atravessa o substrato (Figura 64), foi necessário realizar um estudo de transmitância dos substratos utilizados.

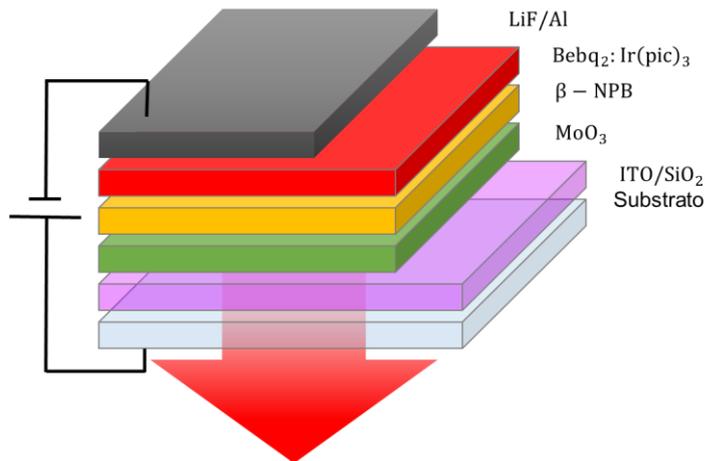


Figura 64: Representação do OLED $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ fabricado sobre os substratos conformáveis.

Primeiramente foi realizada a deposição de ITO em substratos de vidro para comparar com o ITO comercial utilizado nos OLEDs de área grande e pequena. A Figura 65, apresenta o pico de emissão do OLED fabricado, a transmitância do ITO comercial e a transmitância do ITO sobre vidro fabricado em nosso laboratório. O OLED $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ possui pico de emissão em 630nm, nesse comprimento de onda o ITO comercial apresenta transmitância de 85% e o ITO depositado no LOEM, 83%.

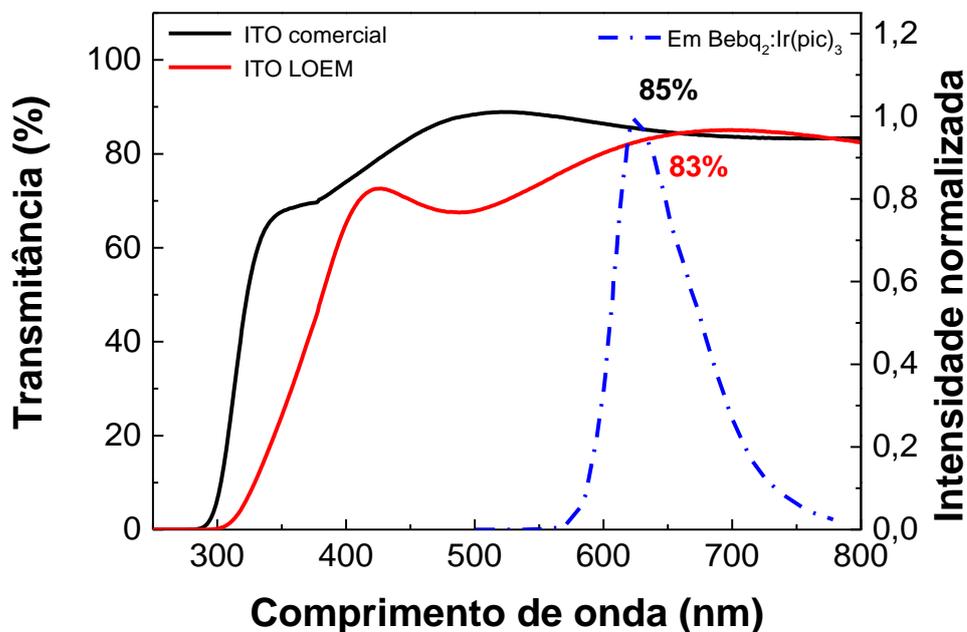


Figura 65: Espectros de transmitância dos substratos de ITO comercial e ITO produzido no LOEM.

Os resultados de transmitância do ITO comercial e do fabricado em nosso laboratório foram próximos, tanto em resistência de folha, quanto espessura e transmitância, foi então realizada a deposição dos filmes finos de sílica e ITO sobre os substratos de BC, PEBAX e PU.

A Figura 66 apresenta as curvas de transmitância medidas, onde os substratos funcionalizados com a deposição de sílica e ITO no LOEM estão indicados como “nome do substrato LOEM” e a curva “ITO PET comercial” é a medida do substrato de ITO sobre PET comercial e os valores de percentagem são no comprimento de onda 630nm, pico de emissão do OLED.

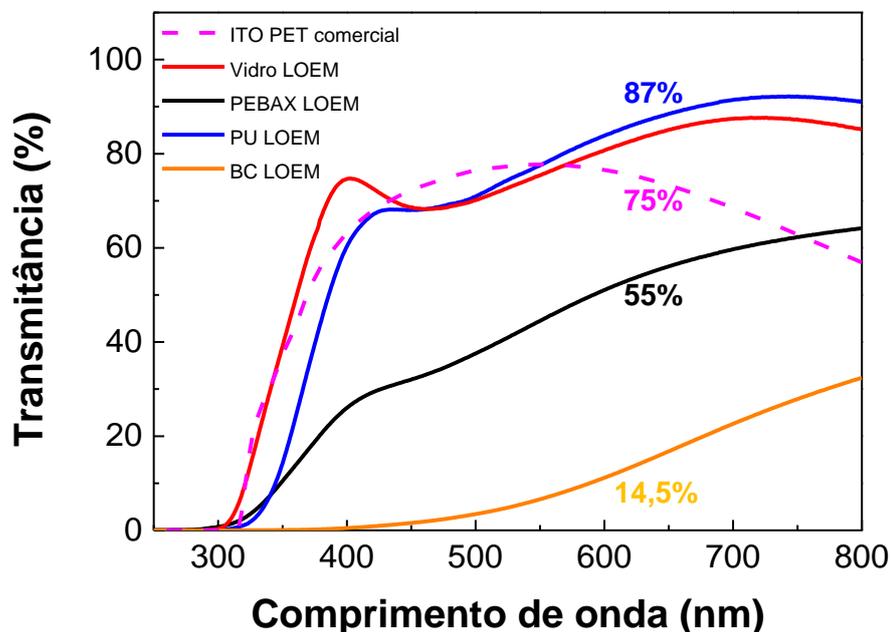


Figura 66 Transmitância dos substratos de Ito sobre PET comercial e dos filmes de sílica e ITO sobre substratos de BC, PU e PEBAX depositados no LOEM.

Em 630nm, pico de emissão do OLED fabricado, o substrato de PET com ITO comercial apresentou 75% de transmitância e o PU com SiO₂ e ITO, 87%, ambos com transmitâncias comparáveis ao substrato de vidro. O PEBAX com SiO₂ e ITO apresentou 55% de transmitância.

A celulose bacteriana com SiO₂ apresentou transmitância de 16% e, após a deposição de ITO, a transmitância apresentada foi de 14,5%. Esse percentual de transmitância indica que a BC comercial funcionalizada é opaca e não favorece a emissão de luz do OLED. Com o aumento da

corrente para que o OLED emita luz, o calor gerado no substrato também aumenta, sendo suficiente para queimar o substrato, deteriorando o dispositivo. Dessa forma, até o momento não foi possível realizar testes dos OLEDs depositados sobre BC comercial nos ensaios de PDT, pois os substratos ainda precisam ser aprimorados para que possam resistir ao longo tempo do ensaio e a correntes a cima de 3mA. Uma alternativa para os substratos de BC presente na literatura é o uso de BC tratada com poliestireno (PS**) [116], cuja a transmitância em 630nm é de 87%. A Figura 67 apresenta uma comparação entre as medidas de transmitância dos substratos de BC natural, BC com SiO₂, BC com SiO₂ e ITO e a BC funcionalizada com PS**.

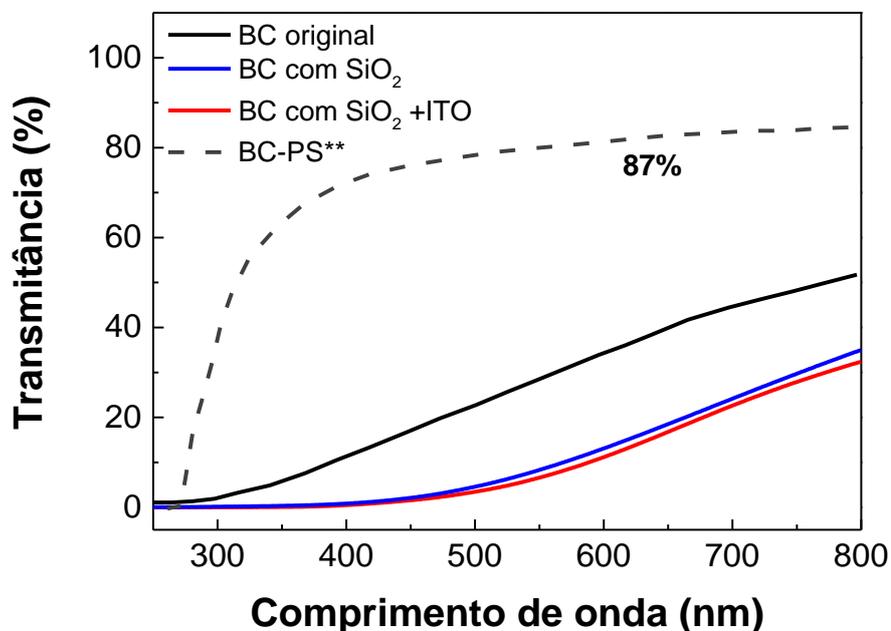


Figura 67: Curvas de transmitância do substrato de BC pura (original), dos substratos de SiO₂ sobre BC e ITO + SiO₂ sobre BC depositados no LOEM e o substrato de BC funcionalizada com poliestireno [116].

Na Tabela 10 encontram-se os valores de transmitância do substrato de vidro e dos substratos conformáveis de BC, PET, PEBAX e PU.

Tabela 10: Valores de transmitância em 630nm dos substratos conformáveis e de vidro.

	Vidro	BC	PET	PEBAX	PU
Transmitância	83%	14,5%	75%	55%	87%

Os dispositivos em PET apresentaram durabilidade da ordem de minutos, porém ainda não o suficiente para resistirem aos ensaios de PDT. O processo de litografia nesses substratos precisa ser aprimorado para que a superfície seja mais uniforme, favorecendo o desempenho do OLED.

O substrato de PU foi testado com o OLED fosforescente de emissão característica do composto comercial $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ utilizado na literatura. Esta estrutura de OLED foi utilizada para testar o desempenho dos substratos PU como plataforma para fontes luminosas. A estrutura do OLED com o dopante $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ apresenta alto desempenho luminoso e possui características térmicas de funcionamento (corrente de funcionamento e consequente calor produzido) similares ao dispositivo OLED $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, utilizado nos ensaio de PDT (Figura 68). As principais razões para a escolha do composto $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ são: o baixo custo de fabricação em comparação ao emissor $\text{Ir}(\text{pic})_3$ e a possibilidade de realização do ensaio de terapia fotodinâmica com diferentes fotossensibilizadores com absorção em torno de 510nm;

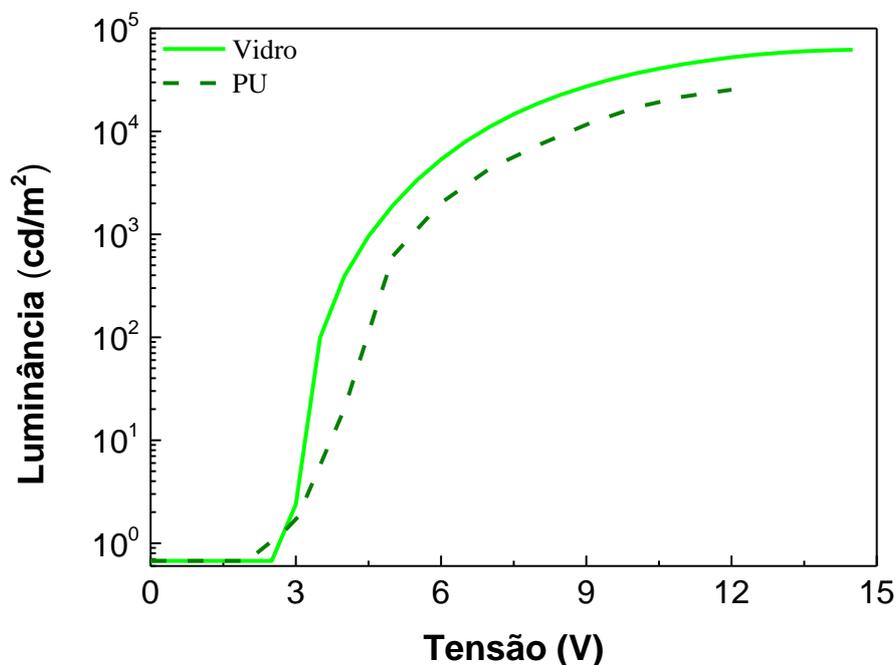


Figura 68: Medida de luminância em função da tensão para o OLED de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ em vidro e PU.

Os substratos de PEBAX resistiram ao tempo de ensaio de PDT. Um resultado preliminar é mostrado na Figura 69 com decaimento de 100% da sonda em 20 minutos.

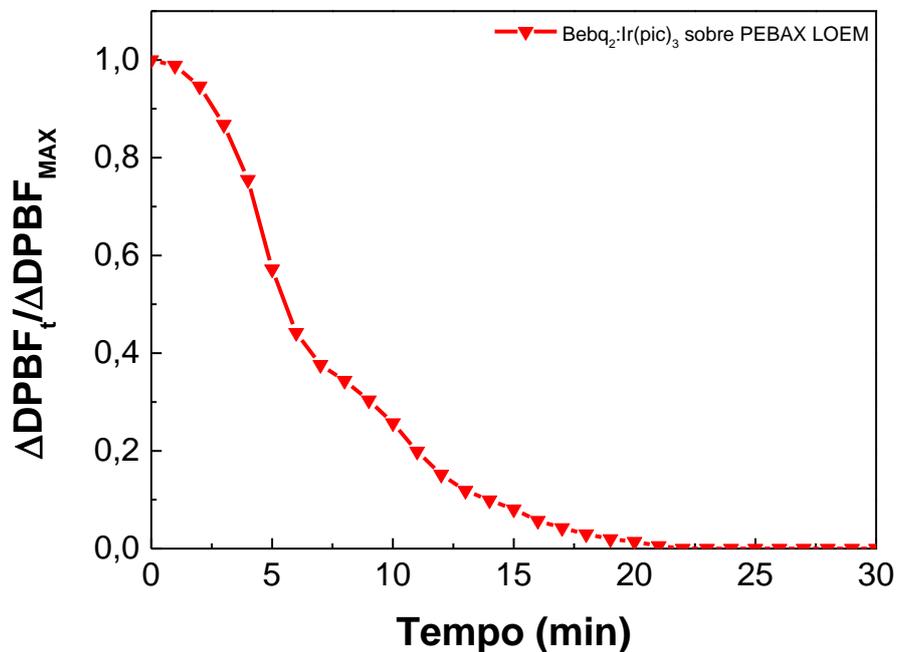


Figura 69: Decaimento do pico de absorção da sonda DPBF em função do tempo utilizando o OLED Bebq₂:Ir(pic)₃ sobre o substrato de PEBAX funcionalizado com sílica ITO.

Esse resultado é referente a uma análise em fase preliminar, mas já demonstra potencial para ser utilizado em PDT.

Na Figura 70 encontram-se fotos dos OLEDs fabricados sobre os diferentes substratos conformáveis: a) celulose bacteriana, b) PET, c) PEBAX e d) PU.

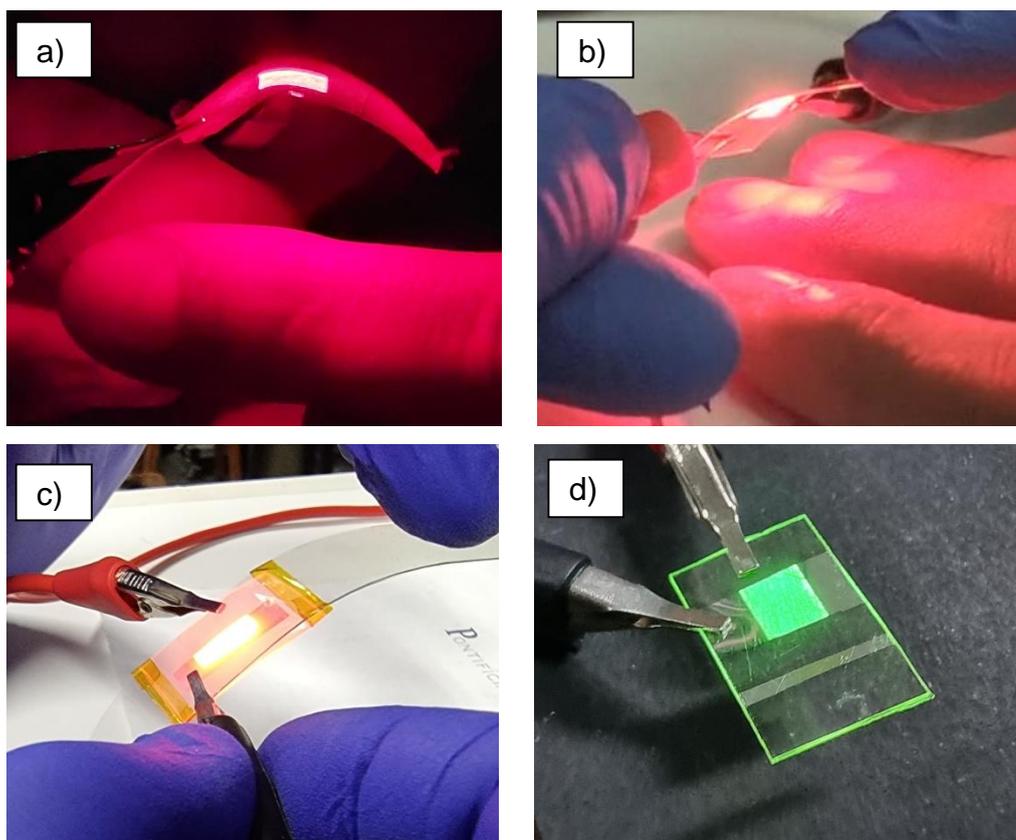


Figura 70: OLEDs sobre substratos conformáveis a) celulose bacteriana, b) PET, c) PEBAX e d) PU.

5.4. Resultados adicionais

Durante o período de doutoramento, houve a oportunidade de participar de alguns projetos, foram eles:

Em colaboração com o grupo de pesquisa coordenado pelo professor Andrea Barbieri do *Consiglio Nazionale delle Ricerche* – CNR, através do projeto de cooperação internacional CONFAP-MAECI (FAPERJ) coordenado pelos professores Marco Cremona (Brasil) e Andrea Barbieri (Itália), foram sintetizadas novas moléculas luminescentes para fabricação de dispositivos. As novas moléculas emissoras baseadas em complexos de terras raras foram sintetizadas pelo Dr. Zubair Ahmed e pela Dr^a Elisa Bandini. Esses novos materiais apresentam característica promissora

devida a pureza na cor emitida e possuem emissão centrada em 614nm, a mesma região de emissão dos OLEDs utilizados nos tratamentos envolvendo terapia fotodinâmica. Dentre os cinco complexos fabricados nesta pesquisa, o complexo número 5, $\text{Eu}(\text{hth})_3(\text{tppo})_2$, foi escolhido para a fabricação dos OLEDs por ser o mais luminescente e estável. A estrutura final, utilizada na confecção do artigo para a revista *molecules*, foi: ITO/MoO₃/mCP/SF3PO:[complex 5] (10%)/TPBi:[complex 5] (10%)/TmPyPB/LiF/Al. Minha participação nesta pesquisa encontra-se no estudo e discussão para escolha das estruturas utilizadas na fabricação dos dispositivos e otimização da estrutura final. Nas caracterizações e análise dos dados, bem como no cálculo das coordenadas CIE e EQE do dispositivo final e também a produção do *graphical abstract* do artigo (Figura 71).

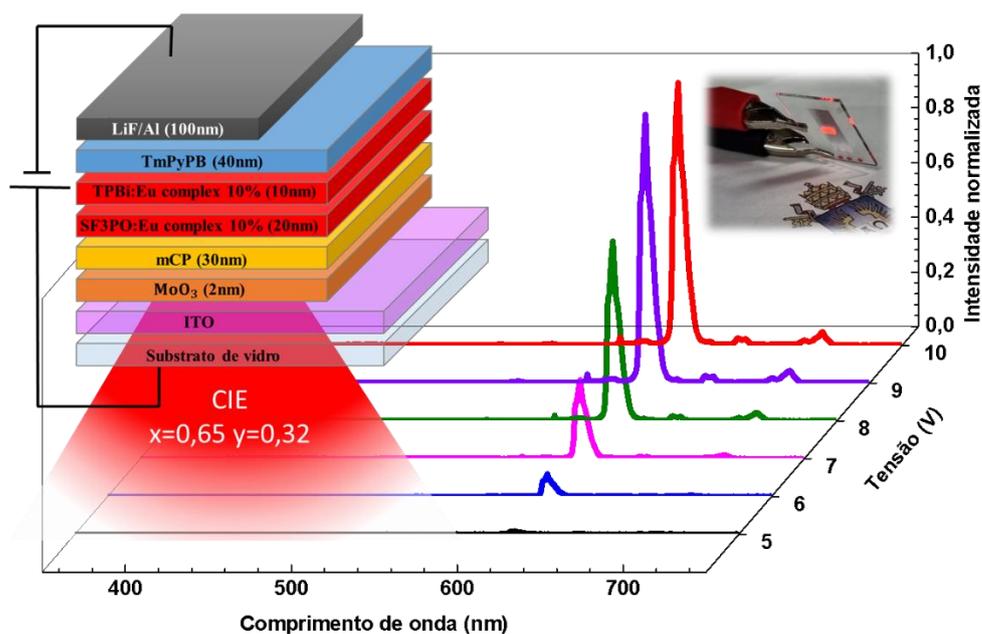


Figura 71 *Graphical abstract* do artigo DOI 10.3390/molecules28114371.

O segundo trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo de pesquisa do Laboratório de Síntese Orgânica e Química Fina (LASOQF) coordenado pelo professor Jones Limberger do departamento de química da PUC-Rio, com o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e o laboratório de materiais inorgânicos do departamento de

química da Universidade Federal de Santa Maria. Nesse trabalho, o composto ariloxi-BTD-chalcona (BTD-CH) foi usado como modelo para a síntese de duas novas moléculas semelhantes. Os compostos foram projetados visando tanto um maior caráter doador-aceptor (BTD-CH-TPA) quanto uma maior rigidez estrutural (BTD-FL). Eles apresentaram fluorescência variando, em solução, de verde ciano a amarelo, com grandes deslocamentos de Stokes e baixos rendimentos quânticos de fluorescência. Em contrapartida, no estado sólido, tanto o BTD-CH quanto seus análogos apresentaram intensa fluorescência. BTD-CH-TPA e BTD-FL exibiram emissão aumentada induzida por agregação em misturas de acetona/água, com aumento de fluorescência de até quatro vezes após a agregação, o que representa um efeito AIEE menor em comparação com BTD-CH. O BTD-CH e seus análogos foram testados como camadas emissoras para OLEDs e todos os dispositivos exibiram eletroluminescência verde em uma baixa tensão de ativação ($V_{on} = 3V$). Além disso, os compostos apresentaram boa capacidade de condução de carga, o que favorece sua aplicação como camada emissora. O dispositivo fabricado com BTD-CH apresentou o melhor desempenho em relação aos produzidos com os análogos. Os OLEDs fabricados com essas novas estruturas (Figura 72) apresentaram luminância máxima de 1577 cd/m^2 e densidade de potência de $9,95 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$, o que representa um bom desempenho para um dispositivo simples de bicamada. Minha contribuição para o trabalho está no cálculo e gráfico da eficiência quântica externa dos dispositivos fabricados e discussão dos resultados obtidos.

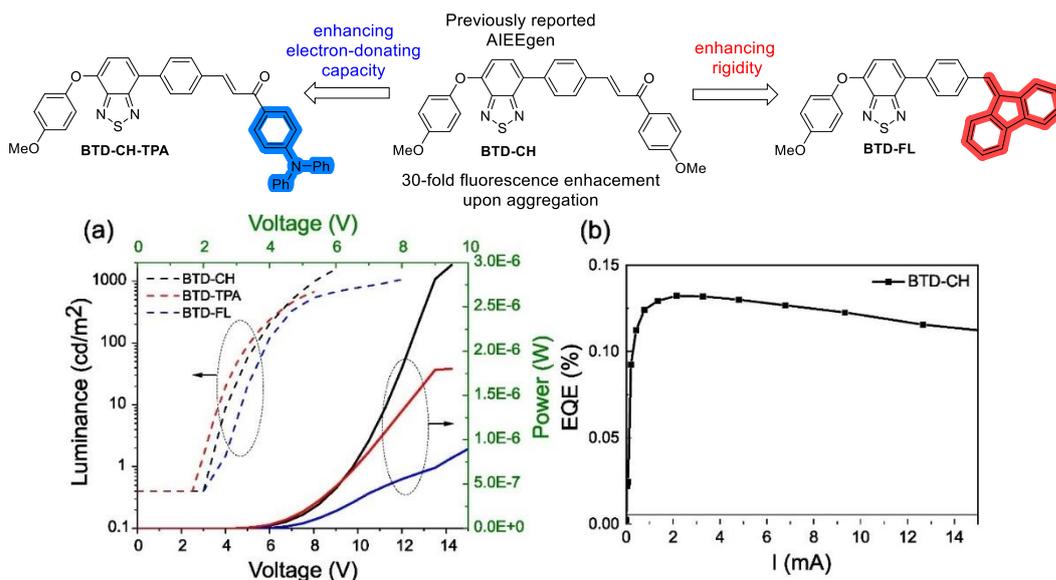


Figura 72: Moléculas sintetizadas pela Dr^a Rafaela Costa (LASOQF) e gráficos de a) luminância e potência em função da tensão e b) EQE em função da corrente.

O terceiro trabalho foi desenvolvido em colaboração com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com a *Universidad del Atlántico*, com o *Istituto per lo studio dei material nanostrutturati* (ISMN - CNR) e o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano – CNPEM) foi realizada a fabricação e estudo de transistores emissores de luz (OFET) que tem o polímero poliuretano (PU) como camada dielétrica. Os transistores orgânicos emissores de luz (OLETs) são dispositivos optoeletrônicos multifuncionais que combinam em uma única estrutura um diodo orgânico emissor de luz (OLED) e um transistor orgânico de efeito de campo (OFET). No entanto, a baixa mobilidade de carga e a alta tensão de limiar são obstáculos críticos para a implementação prática de OLETs. Este trabalho relata as melhorias obtidas com o uso de filmes de poliuretano como material de camada dielétrica em substituição ao padrão poli(metilmetacrilato) (PMMA). Verificou-se que o poliuretano reduz drasticamente o número de armadilhas no dispositivo, melhorando assim os parâmetros elétricos e optoeletrônicos do dispositivo. Além disso, foi desenvolvido um modelo para racionalizar um comportamento anômalo na tensão pinch-off. As descobertas descritas nesse artigo representam um passo à frente para superar os fatores limitantes dos OLETs que impedem seu uso em eletrônicos comerciais, fornecendo uma rota simples para a operação do dispositivo de baixa polarização. Nesse trabalho, minha

participação encontra-se no suporte para fabricação dos dispositivos, na realização dos experimentos e também na produção do *graphical abstract* do artigo.

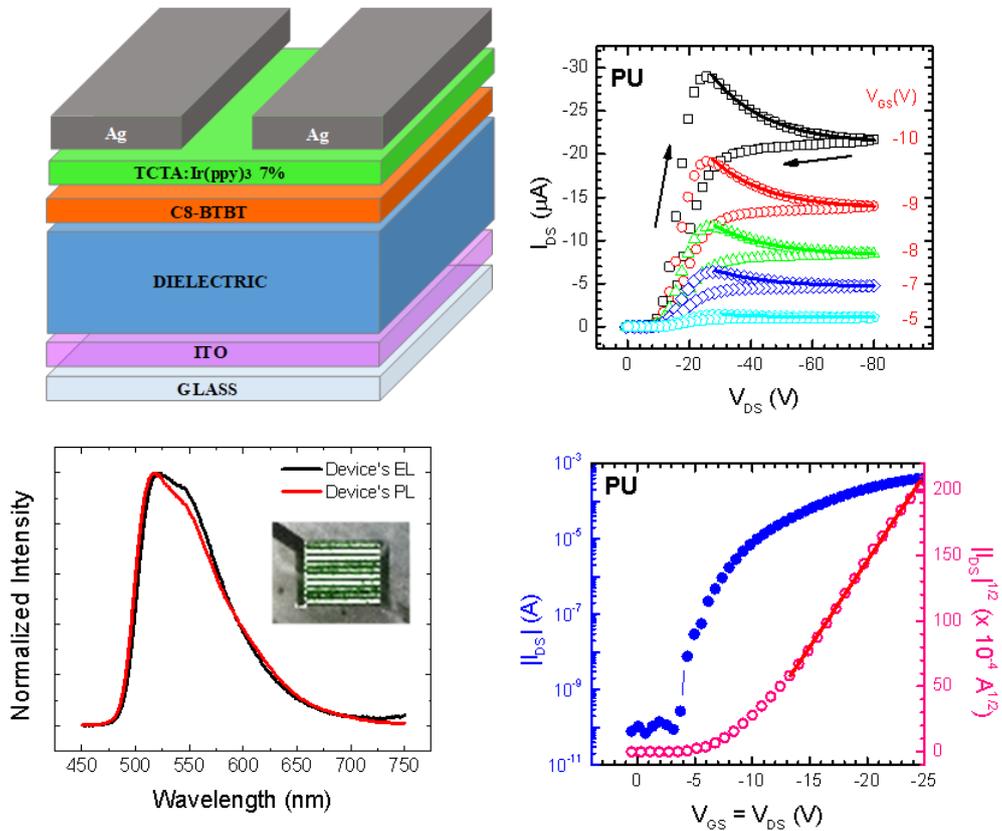


Figura 73: *Graphical abstract* do artigo sobre os OLETs.

Os artigos gerados a partir desses trabalhos encontram-se na seção de produção científica presente no capítulo a seguir.

6.

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa tese teve como objetivo principal, o desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz, os OLEDs, para aplicações em terapia fotodinâmica (PDT). Na etapa inicial, foi utilizado o LED comercial com emissão centrada em 658nm como teste no ensaio de terapia fotodinâmica. O LED comercial estimulou a produção de oxigênio singleto suficiente para que o decaimento da sonda fosse de 40% com uma potência de $18\mu\text{W}$ em 30 minutos, 100% com uma potência de $153\mu\text{W}$ no mesmo intervalo de tempo. Já a curva com $1\text{mW}/\text{cm}^2$ foi obtido 100% de decaimento em aproximadamente 15 minutos. Essas medidas também foram cruciais para compreensão das condições que as fontes de luz deveriam ter para que no ensaio os tempos fossem similares aos tempos de tratamento envolvendo a terapia fotodinâmica.

A partir desses ensaios foram elaboradas as estruturas, a fabricação e a caracterização dos OLEDs e, por fim, os ensaios de PDT com os novos dispositivos. Os OLEDs fabricados nessa etapa do trabalho possuem em sua estrutura camadas emissoras: fosforescente, fluorescente e TADF. Nessa etapa a área ativa dos dispositivos foi de 3mm^2 , chamados nessa tese de área pequena. O dispositivo mais promissor foi o OLED com camada emissora $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ que apresentou densidade de potência máxima em torno de $5\text{mW}/\text{cm}^2$, densidade de corrente de $2050\text{mA}/\text{cm}^2$, brilho máximo de $2,8 \times 10^4\text{cd}/\text{m}^2$ a 10,5V, e EQE de 5,6%.

Na segunda parte dessa tese, foram selecionadas as estruturas dos OLEDs com melhor desempenho na etapa anterior, são eles: $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ e $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$. Nessa etapa o objetivo foi testar o desempenho dos OLEDs seguindo a mesma estrutura da etapa anterior, mas, dessa vez, com aumento da área ativa de 3mm^2 para 27mm^2 .

Nas medidas de caracterização elétrica, o dispositivo $\text{Beq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ demonstrou um desempenho $1\text{mW}/\text{cm}^2$ de densidade de potência e $300\text{mA}/\text{cm}^2$ de densidade de corrente a 14V, enquanto o dispositivo $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ alcançou $0,1\text{mW}/\text{cm}^2$ de densidade de potência e $400\text{mA}/\text{cm}^2$ de densidade de corrente a mesma tensão, 14V. No tempo do ensaio de PDT o dispositivo $\text{Beq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ manteve 86% da potência inicial enquanto o $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ manteve 65%, ambos acima dos 50%. Os ensaios de PDT utilizando os dispositivos de área grande foram realizados em modo DC. O dispositivo $\text{Alq}_3:\text{DCM2}$ estimulou a produção de oxigênio singlete suficiente para que a sonda apresentasse um decaimento do pico de absorção de aproximadamente 70% em 30 minutos e o dispositivo $\text{Beq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$ alcançou 100% de decaimento em 9 minutos.

Tendo em vista o desempenho do dispositivo com camada emissora $\text{Beq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, foram realizadas comparações entre os dispositivos de mesma estrutura, mas com áreas ativas distintas, 3mm^2 e 27mm^2 . Nessa etapa do trabalho, o objetivo foi analisar o efeito causado pelo aumento da região irradiada. Os OLEDs foram posicionados faceando a cubeta, dessa forma, os dispositivos de área grande irradiaram uma seção de volume nove vezes maior que o dispositivo de área pequena. Nos ensaios O OLED de área pequena apresentou 87% de decaimento do pico de absorção da sonda em 30 minutos. Já o LED comercial alcançou 100% de decaimento em 15 minutos e com o OLED de área grande foi possível alcançar 100% de decaimento do pico de absorção da sonda em 9 minutos de irradiação. Uma possível explicação para um estímulo maior da produção de oxigênio singlete pelo dispositivo área grande e pelo LED e consequentemente um decaimento mais acelerado do pico de absorção da sonda é o volume de solução irradiada durante o ensaio de PDT. Tanto o LED comercial quanto o OLED de área grande irradiam um volume maior de solução, quando comparado ao OLED de área pequena. O OLED de área grande, embora possua menor densidade de potência ($0,35\text{mW}/\text{cm}^2$ em 8V) que o LED comercial ($1\text{mW}/\text{cm}^2$), a banda de emissão OLED possui uma maior área de superposição com a banda de absorção do azul de metileno.

Outro objetivo alcançado nesse trabalho foi a fabricação de OLEDs sobre substratos conformáveis, com a funcionalização dos substratos de celulose bacteriana comercial, PEBAX e PU através da deposição de SiO_2 e ITO. A caracterização de transmitância também foi comparada com a transmitância do substrato de PET comercial, contendo ITO depositado em uma de suas faces. Em 630nm, pico de emissão do OLED fabricado, o substrato de PET com ITO comercial apresentou 75% de transmitância e o PU com SiO_2 e ITO, 87%, ambos com transmitâncias comparáveis ao substrato de vidro. O PEBAX com SiO_2 e ITO apresentou 55% de transmitância e a celulose bacteriana com SiO_2 e ITO, 14,5%.

A celulose bacteriana comercial funcionalizada, no entanto, é opaca e não favorece a emissão de luz do OLED. Com o aumento da corrente para que o OLED emita luz, o calor gerado no substrato também aumenta, sendo suficiente para queimar o substrato, deteriorando o dispositivo.

Os dispositivos fabricados sobre PET apresentaram durabilidade da ordem de minutos, porém ainda não o suficiente para resistirem aos ensaios de PDT. Os testes indicam que o processo de litografia a que os substratos são submetidos precisa ser aprimorado para que a superfície seja mais uniforme, favorecendo o desempenho do OLED.

O substrato de PU foi testado com o OLED fosforescente de emissão característica do composto comercial $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. A estrutura do OLED com o dopante $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ apresenta desempenho com características térmicas de funcionamento (corrente de funcionamento e consequente calor produzido) similares ao dispositivo OLED $\text{Bebq}_2:\text{Ir}(\text{pic})_3$, utilizado nos ensaio de PDT. As principais razões para a escolha do composto $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ são: o baixo custo de fabricação em comparação ao emissor $\text{Ir}(\text{pic})_3$ e a possibilidade de realização do ensaio de terapia fotodinâmica com diferentes fotossensibilizadores com absorção em torno de 510nm;

Os substratos de PEBAX resistiram ao tempo de ensaio de PDT com resultado preliminar apresentado na Figura 69. Com o uso do OLED em PEBAX o decaimento da sonda foi de 100% em 20 minutos. Esse é um resultado demonstra desempenho promissor mesmo ainda em fase inicial de testes.

Perspectivas

Esse trabalho é o início de uma nova linha de aplicações biológicas do grupo LOEM. Os resultados apresentados nessa tese indicam a viabilidade para realização de medidas com obtenção de resultados ainda mais satisfatórios. Para tal, é preciso ainda aprimorar estruturas dos dispositivos como, por exemplo, o OLED com camada emissora TADF e também o processo de encapsulamento; aperfeiçoar a montagem para aquisição de dados, tanto em nosso laboratório quanto a montagem de um aparato móvel que possibilite transporte para medidas em um ambiente de colaboração; reproduzir os OLEDs conformáveis e otimizá-los para serem testados nos ensaios de PDT.

Além disso, novas estruturas podem ser fabricadas e testadas para atenderem a uma gama maior de fotossensibilizadores como a eritrozina B, rosa de bengala, violeta de metileno entre outros.

Participações em eventos:

- ✓ Encontro de outono, Foz do Iguaçu, Paraná, 2018.
- ✓ SBPMat, Balneário Camboriú, Santa Catarina, 2019
- ✓ IV Escola de inverno de Física aplicada à Medicina e Biologia, 2020.
- ✓ Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), 2021
- ✓ Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), 2022
- ✓ Third Advanced School on Nanomedicine, UFG, 2022.
- ✓ V Escola de inverno de Física aplicada à Medicina e Biologia, 2022.
- ✓ SBPMat, Foz do Iguaçu, Paraná, 2022.
- ✓ Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), Nazaré Paulista, São Paulo, 2023

Produção científica:

Ahmed, Z.; Carvalho, R.; Magalhães, A.; Gambassi, F.; Bandini, E., Marvelli, L.; Maini, L.; Barbieri, A.; Cremona, M. **Highly Luminescent Europium(III) Complexes in solution and PMMA doped Films for Bright Red Electroluminescent Devices.** *Molecules*. 2023. (DOI 10.3390/molecules28114371 – Fator de impacto 4.927 (2021)).

Costa, R.; Carvalho, R.; Isoppo, V.; Barreto, A.; Peñafiel, M.; Back, D.; Aucélio, R.; Cremona, M.; Rodembusch, F.; Limberger, J. **Aryloxy-benzothiadiazole-chalcone and aryloxy-benzothiadiazole-fluorene AIEE luminogens: synthesis, photophysical properties, and electroluminescence evaluation.** Dye and Pigments. 2023. (Aceito - Fator de impacto 5.122(2022-2023))

Barreto, A.; Candioto, G.; Avila, H.; Carvalho, R.; Magalhães, A.; Prosa, M.; Benvenuti, E.; Moschetto, S.; Toffanin, S.; Capaz, R.; Muccini, M.; Cremona, M. **Improved Performance of Organic Light-Emitting Transistors enabled by Polyurethane Gate Dielectric.** ACS Applied Materials & Interfaces. 2023. (DOI 10.1021/acsami.3c04509 Fator de impacto 10.383(2022-2023))

7.

REFERÊNCIAS

-
- 1 XING, L.; LUSCOMBE, C. K. **Advances in applying C-H functionalization and naturally sourced building blocks in organic semiconductor synthesis.** Journal of Materials Chemistry C, 2021.
 - 2 LEGNANI, C. et al. **Transparent bacterial cellulose nanocomposites used as substrate for organic light-emitting diodes.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019.
 - 3 FARACO, T. A. et al. **Ecological Biosubstrates Obtained from Onion Pulp (*Allium cepa* L.) for Flexible Organic Light-Emitting Diodes.** ACS Applied Materials & Interfaces, 2019.
 - 4 FAN, Q. et al. **Over 14% efficiency all-polymer solar cell enabled by a low band gap polymer acceptor with low energy loss and efficient charge separation.** Energy & Environmental Science, 2020.
 - 5 YAO, H. et al. **All-Polymer Solar Cells with over 12% Efficiency and a Small Voltage Loss Enabled by a Polymer Acceptor Based on an Extended Fused Ring Core.** Advanced Energy Materials, 2020.
 - 6 IRIMIA-VLADU, M. et. al. **A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits.** Advanced Materials, 2012.
 - 7 BORISSEVITCH, I. E.; FERREIRA, L. P. **A Luz na Medicina Moderna: Fotoquímio-terapia.** Livraria da Física, 2016.
 - 8 JEON, Y et al. **A Wearable Photobiomodulation Patch Using a Flexible Red-Wavelength OLED and Its In Vitro Differential Cell Proliferation Effects.** Advanced Materials Technology, 2018.
 - 9 MACHADO, A. **Terapia Fotodinâmica: Princípios, potencial de Aplicação e Perspectivas.** Química Nova, 2000.
 - 10 ALVES, L. A. et al. **Pore forming channels as a drug delivery system for photodynamic therapy in cancer associated with nanoscintillators.** Oncotarget, 2018.
 - 11 DOUGHERTY, T. J. et al. **Phototherapy of human tumors.** In Research in Photobiology. Plenum Publish Corporate, 1977.

-
- 12 BONNETT, R. **Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy.** *Chemical Society Reviews*,, 1995.
- 13 DE OLIVEIRA, K. T. et al. **Conceitos Fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do Tipo Porfirinas, Clorinas e Fitalocianinas em Terapias Fotônicas.** *Revista Virtual de Química*, 2015.
- 14 BROWN, S. B.; BROWN, E. A.; WALKER, I. **The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment.** *The Lancet Oncology*, 2004.
- 15 BUGGIANI, G. et al. **Photodynamic therapy: off-label and alternative use in dermatological practice.** *Photodiagnosis Photodynamic Therapy*, 2008.
- 16 RADAEV, A. **Historical Aspects of Photodynamic Therapy Development**, The “Magic Ray”. Moskow center of Laser Medicine. Disponível em: http://www.magicray.ru/PDT_Photodynamic_therapy/Oncology_lectures/Historical_aspects_of_PDT_development.html/
- 17 Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/1903/finsen/facts/> Acessado em: 22 de março de 2021.
- 18 ISSA, M.C.A. et al. **Terapia Fotodinâmica no fotoenvelhecimento: revisão da literatura.** *Surg Cosmet Dermatol*, 2016.
- 19 BORISSEVITCH, I. E.; FERREIRA, L. P. **A Luz na Medicina Moderna: Fotoquímio-terapia.** Livraria da Física, 2016.
- 20 DOUGHERTY, T. J. et al. **Photoradiation Therapy for the Treatment of Malignant Tumors.** *Cancer Research*,1978.
- 21 OLEINICK, N. L.; EVANS, H. H. **Photobiology of photodynamic therapy: cellular target and mechanisms.** *Radiation Research*,1998.
- 22 WAGNER, M. et al. **Methylene Blue Photodynamic in Malignant Melanoma Decreases Expression of Proliferating Cell Nuclear Antigen and Heparanases.** *Clin. Exp. Dermatol.*,2012.

-
- 23 TARDIVO, J. P. et al. **New photodynamic therapy protocol to treat AIDS-related Kaposi's sarcoma.** Photomedicine and Laser Surgery. 24(4):528-31. 2006.
- 24 SCWINGEL, A.R. et al. **Antimicrobial Photodynamical Therapy in the Treatment of Oral Candidiasis in HIV-infected Patients.** Photomedicine and Laser Surgery. 30. 429- 432. 2012.
- 25 WAINWRIGHT, M. **Methylene Blue Derivative - Suitable Photoantimicrobials for Blood Product Disinfection?** International Journal of Antimicrobial Agents.16.381-394, 2000.
- 26 SONG, D. et al. **Photodynamic Therapy Using Methylene Blue to Treat Cutaneous Leishmaniasis.** Photomedicine and Laser Surgery .29. 711-715. 2011.
- 27 Protocolodo de submissão de procedimento. USP-SUS. 2022
- 28 MCCAFFERY, M; BEEBE, A. **Pain:** Clinical manual for nursing practice, Mosby. 1989.
- 29 IBBOTSON, S. H.; FERGUSON, J. **Ambulatory Photodynamic Therapy Using Low Irradiance Inorganic Light-Emitting Diodes for the Treatment of Non-Melanoma Skin Cancer: An Open Study.** Photodermatology, Photoimmunology and Photomedicine. 28 (5) 235-239, 2012.
- 30 ATTILI, S. K. et al. **An open pilot study of ambulatory photodynamic therapy using a wearable low-irradiance organic light-emitting diode light source in the treatment of nonmelanoma skin cancer.** British Journal of Dermatology, 170-173, 2009.
- 31 GUO H. et al. **Low-fluence rate, long duration photodynamic therapy in glioma mouse model using organic light emitting diode (OLED).** Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, vol. 12, 504-510, 2015.
- 32 LIAN, C. et al. **Flexible Organic Light-Emitting Diodes for Antimicrobial Photodynamic Therapy.** Nature Flexible Electronics. 18. 2019
- 33 SWART, J. W. **Semicondutores:** Fundamentos, Técnicas e Aplicações, UNICAMP, 2008.
- 34 KÖHLER, A.; BÄSSLER, H., **Electronic Processes in Organic Semiconductors.** Wiley-VCH, 2015.

-
- 35 SHIRAKAWA, H et al. **Synthesis os electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene.** Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, v16, p 578-580,1977.
- 36 COROPCEANU, V. et al. **Charge transport in organic semiconductors.** Chemical Review 107, p 926-952, 2007.
- 37 CLAYDEN, J.; Greeves, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry.** Orxord, 2012.
- 38 ALLEN, N. S. **Photochemistry and photophysics of polymers materials.** Wiley & Sons, Inc. Publication, 2010.
- 39 POPE, M.; KALLMAN, H. P.; MAGNANTE, P. **Electroluminescence in organic crystals.** The Journal of Chemical Physics, 38, 2043,1963.
- 40 BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. **A new method of emission of light by certain organic compounds.** Journal de chimie Physique. 50,65, 1953.
- 41 HARTMAN, W. A.; ARMSTRONG, H. L. **Electroluminescence in Organic Polymers.** Journal of Applied Physics 38, 2393-2395,1967.
- 42 GU, J. et al. **Electroluminescence of anthracene with powdered graphite electrodes and ambient gas effects on the electrodes.** Journal of Applied Physics 48, 2493-2494, 1977.
- 43 BALDACCHINI, G. et al. **Emission Intensity and Degradation Processo f Alq3 Films.** Electrochemical and Solid State Letters 8 (10) J24-J26. 2005.
- 44 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. **Organic electroluminescent diodes.** Applied Physics Letters, v. 51, n. 12, p. 913 - 915, 1987.
- 45 QUIRINO, W. et al. **Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter.** Synthetic Metals, v. 161, n. 11-12, p. 964-968, 2011.
- 46 Flexible OLED Displays Set for Big Market Growth in 2014, Samsung Leading Charge. Disponível em: <<https://hothardware.com/news/flexible-oled-displays-set-for-big-market-growth-in-2014-samsung-leading-charge>>
- 47 KALINOVSKI, J. **Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characterization and Process,** CRC Press, USA, 2004.

-
- 48 BLACKBURN, O. A. et al. **N-Aryl stilbazolium dyes as sensitizers for solar cells**. *Dyes and Pigments*, p. 766 – 777, 2011.
- 49 Researchers Make High-Efficiency Organic Photovoltaic Small Cells on a Glass Substrate. Disponível em < <https://mercomindia.com/organic-photovoltaic-small-cells-glass-substrate/>>
- 50 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.
- 51 Nishide, H. et al. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2-3, p. 827 - 831, 2004.
- 52 BAN, D. et al. **Near-infrared to visible light optical upconversion by direct tandem integration of organic light-emitting diode and inorganic photodetector** *Applied Physics Letters*, v.90, p. 093108, 2007.
- 53 LEGNANI, C. et al. **Transparent bacterial cellulose nanocomposites used as substrate for organic light-emitting diodes**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019.
- 54 FARACO, T. A. et al. **Ecological Biosubstrates Obtained from Onion Pulp (*Allium cepa* L.) for Flexible Organic Light-Emitting Diodes**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019.
- 55 ZOU, S. J. et al. **Recent advances in organic light-emitting diodes: toward smart lighting and displays**. *Materials Chemistry Frontiers*. 3, 2020.
- 56 AHMED, Z. et al. **Synthesis and NIR-optoelectronic properties of a seven- coordinate ytterbium tris β -diketonate complex with C3v geometrical structure**. *Polyhedron*, 117, 518-525. 2016.
- 57 ZAMPETTI, A. Minotto, A., Cacialli, F. **Near-Infrared (NIR) Organic Light-Emitting Diode (OLEDs): Challenges and Opportunities**. *Advanced Functional Materials*, 29, 44. 2019.
- 58 SHAFIKOV, M. Z. et al. Dinuclear Design of a Pt(II) Complex Affording Highly Efficient Red Emission: Photophysical Properties and Application in Solution-Processible OLEDs. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. 11, 8182-8193. 2019.
- 59 LEGNANI, C. et al. **Transparent bacterial cellulose nanocomposites used as substrate for organic light-emitting diodes**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019.

-
- 60 FARACO, T. A. et al. **Ecological Biosubstrates Obtained from Onion Pulp (*Allium cepa* L.) for Flexible Organic Light-Emitting Diodes.** ACS Applied Materials & Interfaces, 2019
- 61 BRASLAVSKY, S. E.; HOUNK K. N.; VERHOEVEN, J. W. **Glossary terms used in photochemistry.** International Union of pure and applied chemistry. 3rd edition. 2005.
- 62 RIBEIRO, J. N. et al. **Avaliação da atividade fotodinâmica de porfirinas para uso em terapia fotodinâmica através da fotoxidação de triptofano.** Eclética Química, 32(1). 2007.
- 63 BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology.** John Wiley & Sons Inc. New York. 457-463,1991.
- 64 DE ROSA, M. C.; CRUTCHLEY, R. J. **Photosensitized singlet oxygen and its applications.** Coordination chemistry reviews. 351 -371. 2002.
- 65 RONSEIN, G. E. et al. **Oxidação de proteínas por oxigênio singleto: mecanismos de dano, estratégias para detecção e implicações biológicas.** Química Nova, vol 29, 3 563-568, 2006.
- 66 THOMPSON, M. S. et al. **Photodynamic therapy and diagnostic of basal cell carcinomas using esterified and non-esterified delta-aminolevulinic-acid.** Journal of porphyrins and phthalocyanines, 5, 147-153. 2001.
- 67 ENTRADAS, T.; WALDRON, S.; VOLK, M. **The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments.** Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 204. 11787. 2020.
- 68 ZHANG, X. F.; Li, X. **The Photostability and Fluorescence Properties of Diphenylisobenzofuran .** Journal of Luminescence 131. 2263–2266. 2011.
- 69 DE SOUZA, R. M. et al. **Methylene Blue Location in (Hydroperoxized) Cardiolipin Monolayer: Implication in Membrane Photodegradation.** Journal of Physical Chemistry B. 121. 8512-8522. 2017.
- 70 ENTRADAS, T.; WALDRON, S.; VOLK, M. **The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments.** Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. 204. 11787. 2020.
- 71 CARLONI, P.; et al. **On the Use of 1,3-Dipheylisobenzofuran (DPBF). Reactions with Carbon and Oxygen Centered Radicals in Model and Natural Systems.** Res Chem Intermed, 19, 395, 1993.

-
- 72 OBANDO, M.P.R., **Estudo da interação de fotossensibilizantes derivados de ftalocianinas com sistemas de distribuição de fármacos para terapia fotodinâmica.** Tese (doutorado em física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 135. 2012.
- 73 ZOU, Y. et al., **Photodegradation of methylene blue in the visible spectrum: An efficient W6+ ion doped anatase titania photocatalyst via a solvothermal method.** *Vacuum*, 126, 63-69, 2016.
- 74 MELLISH, K. et al. **In Vitro Photodynamic Activity of a Series of Methylene Blue Analogues.** *Photochemistry and Photobiology American Society for Photobiology.* ed.75. 2002.
- 75 SOLOVIEVA A. B. et al. **Development of Novel Formulations for Photodynamic Therapy on the Basis of Amphiphilic Polymers and Porphyrin Photosensitizers. Pluronic Influence on Photocatalytic Activity of Porphyrins.** *Laser Physics.* 19, 817-824, 2009.
- 76 ABDULIN, T. I. et al. **Pluronic Block Copolymer-Mediated Interactions of Organic Compounds with Noble Metal Nanoparticles for SERS Analysis.** *Langmuir.* 26 (7)5153-5159. 2009.
- 77 Rahme, K., Oberdisse, J., Schweins, R.; Gaillard, C. Marty, J. D.; Mingotaud, C.; Gauffre, F. **Pluronic-Stabilized Gold Nanoparticles: Investigation of the Structure of Polymer-Particle Hybrid.** *Chem. Phys. Chem.* 9.2230-2236. 2008.
- 78 MCMURRY, J. **Química Orgânica:** combo. Cengage learning, 2011
- 79 CLAYDEN, J.; Greeves, N.; WARREN, S. **Organic Chemistry.** Orxord, 2012.
- 80 WU, J. et al. **Efficient multi-barrier thin film encapsulation of OLED using alternating Al₂O₃ and polumer layers.** *Royal Society of Chemistry Adv.*, 2018, 8, 5721-5727
- 81 MONTERO, J. M.; BISQUERT, J. **Trap origin of field-dependent mobility of the carrier transport in organic layers.** *Solid-state Electronics* 55, 1-4, 2011.
- 82 SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Variable-Range Hopping Conduction. In: Electronic Properties of Doped Semiconductors.** Springer Series in Solid-State Sciences, vol 45. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984.

-
- 83 POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**. Oxford University Press. 1999.
- 84 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 Letters, v.72, n.19, p 2448-2450, 1998.
- 85 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, 943-947. 2008.
- 86 FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. **Electron Emission in Intense Electric Fields**, Proceedings of the Royal Society A, Vol. 119, pp. 173-181, 1928.
- 87 Disponible em: <https://www.britannica.com/science/Schottky-effect>
- 88 BECKER, R.S. **Theory and Interpretation of fluorescence and phosphorescence**. Ed. John Wiley and Sons. Inc, Texas – US, 1969.
- 89 SILINSKI, E. A. **Organic Molecular Crystals**. Springer, Berlin, 1980.
- 90 Photophysics of fluorescent proteins. Disponible em: <https://www.ibs.fr/research/research-groups/dynamics-and-kinetics-of-molecular-processes-group-m-weik/pixel/photophysics-of-fluorescent/?lang=fr>
- 91 BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. **Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices**. Pure and Applied Chemistry, 71, 11 2095-2106. 1999.
- 92 TSUBOI, T. **Electronic states of phosphorescence molecules Ir(ppy)₃ and PtOEP used in organic light emitting diodes**. Journal of Luminescence. 119.288-292. 2006.
- 93 VALEUR, B. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley-VCH, 2002.
- 94 DEXTER, D. L. **A theory of sensitized luminescence in solids**. The Journal of Chemical Physics, v.21, n5, 836-850, 1953.
- 95 MCNAUGHT, A. D. **Compendium of chemical terminology**. Oxford: Blackwell Science. 1997.
- 96 PRAVEEN, V. K. et al. **Oligo (phenylenevinylene) hybrids and self-assemblies: versatile materials for excitation energy transfer**. Chemical Society Reviews. v 43. N 12. 4222-4242. 2014.

-
- 97 ROUND, H. J. **A note on carborundum.** Electron World 19,1907.
- 98 GOULD, R.D.; KASAP, S.; RAY, A.K. **Thin Films.** In: Kasap S., Capper P. (eds) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, Cham 2017.
- 99 CHEN, B. J. et al. **Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris(8-hydroxyquinolinolato) aluminum.** Applied Physics Letters. 75. 4010-4012.1999.
- 100 BREDÁS, J. L. et al. **Organic Semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport.** PNAS,99 (9) 5804-5809, 2002
- 101 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.
- 102 ADACHI, C. et al. **Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device.** Journal of Applied Physics, v. 90, n. 10, p. 5048-5051, 2001.
- 103 RESTREPO, J. H. S. **Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos dopados: Estudo da influência dos métodos de deposição nas propriedades ópticas e elétricas.** Dissertação (mestrado em física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 163. 2011.
- 104 CANDIOTTO, G. et al. **Emission redshift in DCM2-doped Alq3 caused by nonlinear Stark shifts and Förster-mediated exciton diffusion.** Physical Review B. 102, 235401, 2020.
- 105 CHEN, X.; KIM, D.; BREDÁS, J. L. **Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Path toward Efficient Electroluminescence in Purely Organic Materials: Molecular Level Insight.** Acc. Chem. Res. 51. 2215-2224, 2018.
- 106 Identifying Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) using an FS5 Spectrofluorometer. Disponível em: <<https://www.edinst.com/identifying-thermally-activated-delayed-fluorescence-tadf-using-an-fs5-spectrofluorometer/>>
- 107 Disponível em : <<https://www.kyulux.com/hyperfluorescence-the-most-efficient-oled-emission-technology/>>
- 108 Magnetron sputtering technology. Disponível em <<https://www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-illustration/>>.

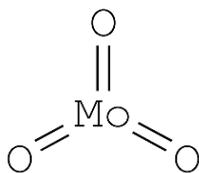
-
- 109 OHRING, M. **The material science of thin films**. Academic Press, San Diego, (document), 2.5,2.7,2.5.1,1992
- 110 CUSUMANO, P.; GARRAFFA, G.; STIVALA, S. **A simple method for the photometric characterization of organic light-emitting diodes**. *Solid-State Electronics*. 195.108394, 2022.
- 111 Disponível em:
<https://www.oceaninsight.com/products/software/acquisition-and-analysis/oceanview/>
- 112 ZHANG, X. F.; LI, X. **The Photostability and Fluorescence Properties of Diphenylisobenzofuran**. *Journal of Luminescence* 131. 2263–2266, 2011.
- 113 DE SOUZA, R. M. et al. **Methylene Blue Location in (Hydroperoxized) Cardiolipin Monolayer: Implication in Membrane Photodegradation**. *J. Phys. Chem. B*. 121. 8512-8522. 2017.
- 114 SANTOS, A. M. **Atividade fotodinâmica dos fotossensibilizadores clorina e6 e azul de metileno associados a nanopartículas de ouro sintetizadas por ablação a laser**. Dissertação (mestrado em ciências) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2018.
- 115 SWAYAMPBABHA, S. S. et al. **Approaches for long lifetime organic light emitting diodes**. *Advanced Science (Weinh)*. Jan; 8(1): 2002254, 2020.
- 116 Cebrian, A.V.S.; Carvalho, R.S.; Barreto, A.R.J.; Maturi, F.E.; Barud, H.S.; Silva, R.R.; Legnani, C.; Cremona, M.; Ribeiro, S.J.L. **Development of conformable substrates for OLEDs using Highly Transparent Bacterial Cellulose Modified with Recycled Polystyrene**. *Adv. Sustain. Syst.* 6, 2000258. 2022.

8.

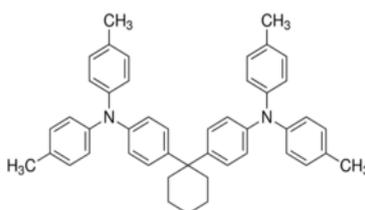
APÊNDICE

A3.1 Lista das moléculas utilizadas para fabricação dos OLEDs

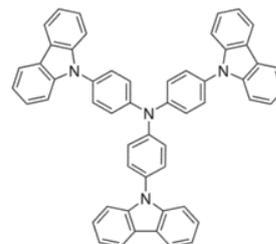
Injetor de buracos

MoO₃

Transportadores de buracos

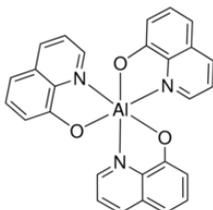
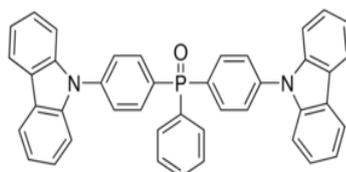


TAPC

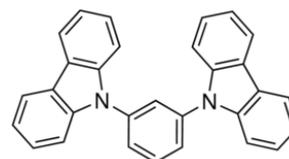


TCTA

Matrizes

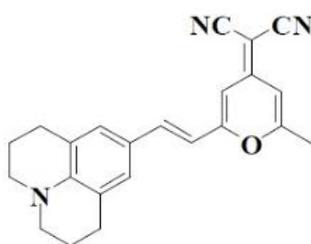
Alq₃

BCPO

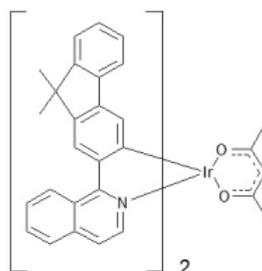
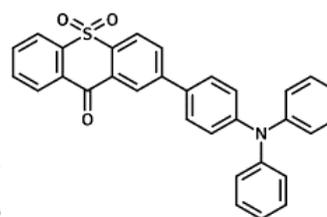


mCP

Dopantes

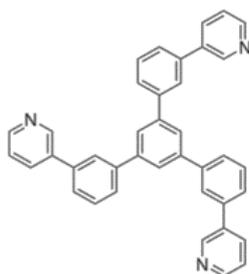


DCM2

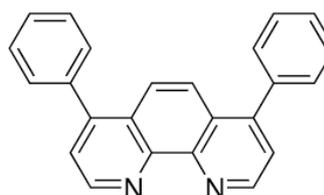
Ir(fliq)₂acac

TXO-TPA

Injetores de elétrons



TmPyPB



B-phen

A3.2 Aparato para teste de resistência mecânica dos substratos conformáveis

O circuito do programa testes de resistência mecânica foi elaborado pelo técnico Fredy Osório do departamento de física da PUC-Rio. O desenho esquemático com o programa controlador e motor que executa o teste estão no esquema abaixo:

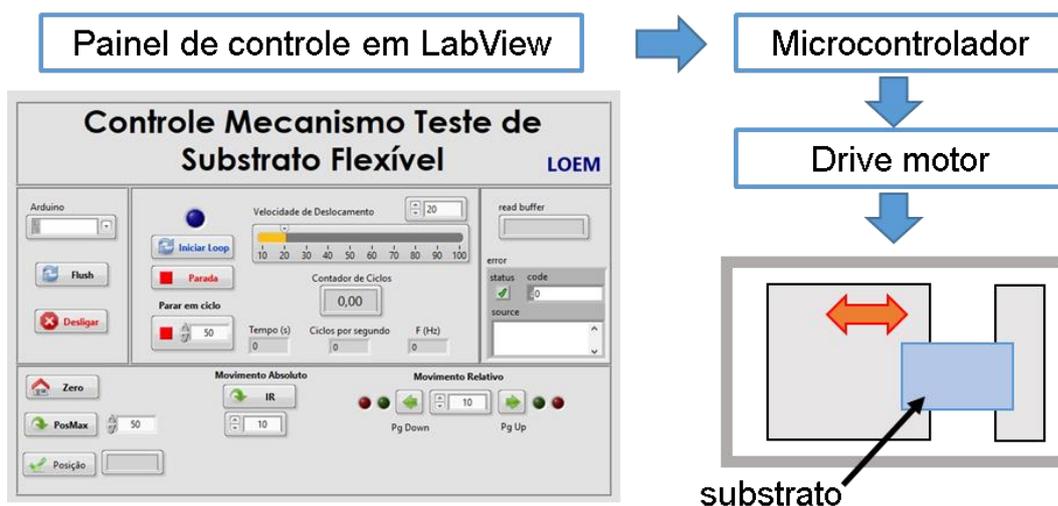


Figura 74: Desenho esquemático do aparato para teste de resistência mecânica dos substratos conformáveis.

A seguir encontram-se as fotos do substrato fixo no aparato nas posições extremas de teste.

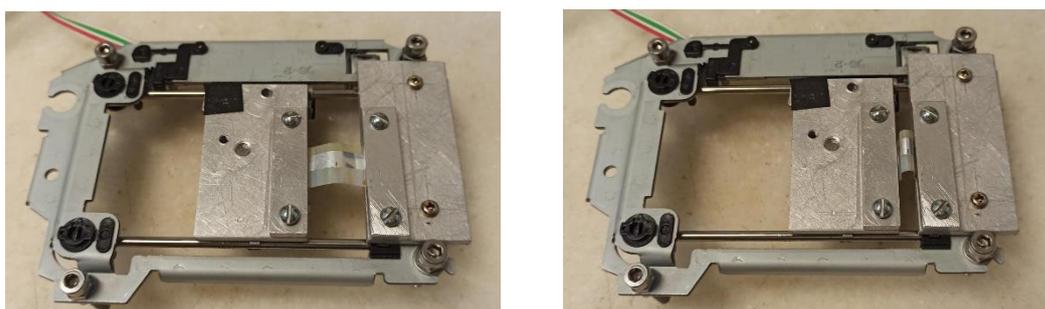


Figura 75: Fotos do substrato fixo no aparato de testes nas posições a) esticada e b) encolhida.