

4

Resultados

4.1.

Sistemas orgânicos utilizados neste trabalho

4.1.1.

Introdução

A pesquisa em novos materiais orgânicos eletroluminescentes é uma área importante a ser desenvolvida, tanto pelo fato de se produzir novos tipos de dispositivos, aumentando a sua eficiência e estabilidade, quanto por ajudar a entender os mecanismos que governam o funcionamento dos OLEDs. Assim, iremos apresentar nesta seção as propriedades e características de 6 novos OLEDs produzidos e estudados durante este trabalho.

Na primeira parte desta seção iremos tratar dos OLEDs produzidos a partir de uma série de distirilbenzenos (DSBs). Os DSBs em particular, possuem a propriedade de transportar cargas, assim são utilizados como “pontes” para transferência de carga em sistemas supramoleculares.

Na segunda parte desta seção, o assunto será a produção e caracterização de OLEDs produzidos a partir do dipiridamol (DIP). Esta molécula é bem conhecida no meio científico por se tratar de uma droga amplamente utilizada para o tratamento de doenças cardiovasculares. Por possuir uma PL muito intensa despertou o interesse em realizar estudos na utilização deste sistema orgânico em OLEDs.

Por ultimo iremos apresentar os resultados referente a caracterização de dispositivos baseados em sistemas calixarenos. Primeiro grupo de pesquisa a produzir este tipo de dispositivo supramolecular, iremos descrever o seu funcionamento e relacioná-lo com as propriedades presentes tanto na PL quanto na EL. Além disso, os dispositivos apresentaram uma considerável melhora no tempo de vida, em função da coordenação promovida pela sinergia entre o sistema calix e o sistema quinolina.

4.1.2.

Os distirilbenzenos

Recentemente os derivados de PPV (poli-para-fenileno vinileno), foram utilizados com sucesso para aplicações em dispositivos eletroluminescentes [1, 2]. Com isso, uma serie de distirilbenzenos (DSB), que são as unidades de repetição do PPV (monômeros), foram aplicados como camada emissora em POLEDs, mas sempre na forma de polímeros. Na Figura 34 é mostrada a estrutura molecular do PPV. Como assunto desta tese, procuramos mostrar a possibilidade da aplicação de três derivados de DSB como camadas eletroluminescentes em OLEDs, neste caso os sistemas não são poliméricos e sim pequenas moléculas. Ver Figura 35.

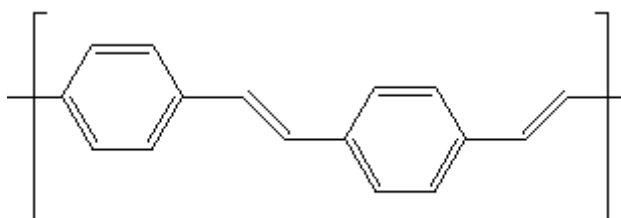


Figura 34 – Representação estrutural do PPV.

Neste trabalho utilizamos três DSBs. O primeiro, o BPEB (trans-1,4-bis[2-(4-piridil)etenil]benzeno é conhecido como uma típica ponte conjugada usada para transporte de elétrons entre conjugados metálicos [3] (sistemas orgânicos coordenados com metais). Devido a estas propriedades de transporte de carga e ao fato de possuir uma alta intensidade de PL, investigamos a possibilidade de utilizarmos esta molécula como camada EL ou HTL.

Para o segundo sistema DSB utilizado, o TPEB (trans-1, 3, 5-tris[2-(4-piridil)etenil]benzeno, não foram encontradas referências sobre suas características na literatura, possivelmente pelo fato de que na maioria dos trabalhos estes DSBs, são utilizados como ponte (ligações entre duas outras moléculas) e a natureza estrutural do sistema TPEB torna a sua utilização difícil. Mas a sua utilização em OLEDs se mostrou interessante.

O terceiro sistema DSB, o QPEB (trans-1, 2, 4, 5-tetrakis[2-(4-piridil)etenil]benzeno, apresentou uma característica muito interessante em

relação a sua EL. De fato, apesar do filme orgânico possuir uma emissão na região azul do espectro visível, o dispositivo apresenta uma EL com uma banda de emissão na região verde do espectro visível. Na seção referente à EL do QPEB iremos tratar mais detalhadamente o assunto.

Como se pode observar na Figura 35 a diferença entre os DSBs utilizados é basicamente devido ao aumento do número de radicais (2[4piridil]etenil). O BPEB possui dois radicais ligados ao anel central, o TPEB com três radicais e o QPEB com quatro radicais.

Os DSBs foram sintetizados e fornecidos pelo Laboratório de Química Supramolecular coordenado pelo Prof. Henrique E. Toma, Departamento de Química Fundamental Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

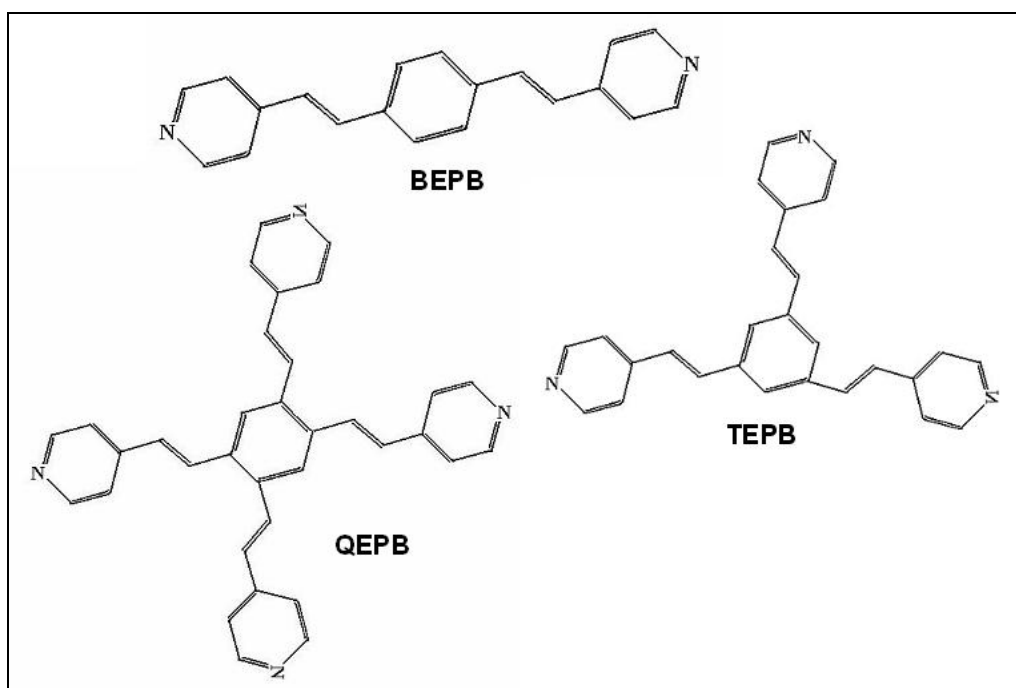


Figura 35 - Representação dos sistemas orgânicos DSBs utilizados: BPEB, TPEB e QPEB.

4.1.3.

O Dipiridamol

O Dipiridamol (DIP); 2; 6 - bis(dietanolamina) - 4; 8 - dipiperidinopirimida (5; 4-d) pirimidina, é uma droga amplamente usada na medicina como um vasodilatador e como anticoagulante [4] e sua estrutura molecular é

apresentada na Figura 36. Em solução apresenta uma intensa PL na região visível cuja intensidade depende, também, do pH do meio [5].

Uma das motivações deste trabalho foi à abertura do caminho para a utilização de sistemas moleculares normalmente utilizadas em outras áreas, aumentando o campo de possibilidades de interdisciplinaridade. O fato de se controlar a emissão em virtude da acidez do meio em que está inserido o dispositivo, não deve ser levado em conta para este estudo, pois tal efeito só acontece em solução, onde a interação do íons, H^+ e/ou OH^- , com a molécula é relevante em virtude do número de sítios que podem ser protonados na molécula.

A molécula DIP foi fornecida pelo Prof. Marcel Tabak do Instituto de Química de São Carlos – USP.

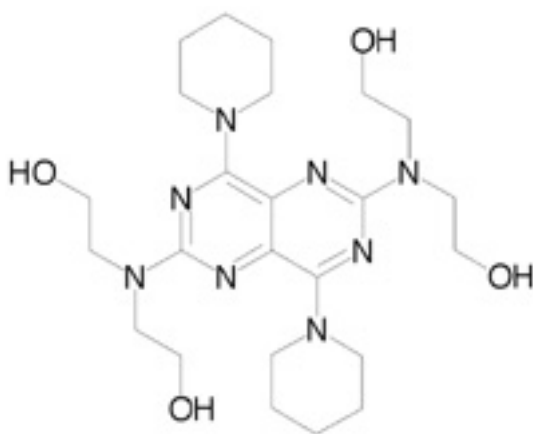


Figura 36 - Estrutura molecular do DIP.

4.1.4.

Os calixarenos

O interesse por novos materiais poliméricos na química dos produtos fenol-formaldeído, como a “bakelite” descrita no início do século XX [6] por Leo Baekeland, iniciou-se com a descoberta de tetrâmeros cíclicos, formulados por Zinke (1944). Estes oligômeros foram sintetizados a partir da reação de alquilfenóis e formaldeídos, Figura 37.

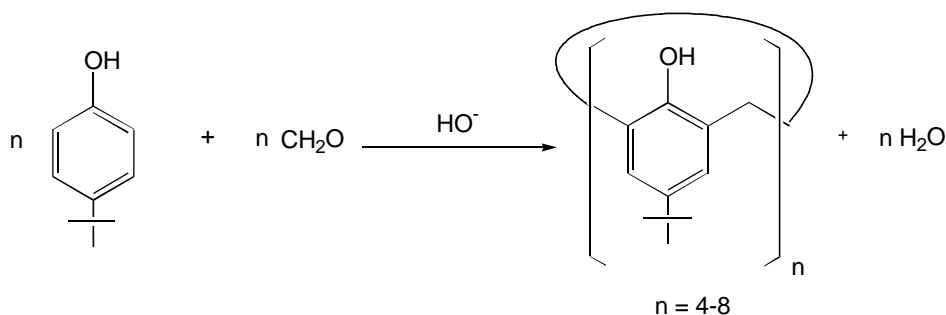


Figura 37 - Síntese de p-tert-butylcalixarenos a partir de formaldeído e tert-butilfenol.

Entusiasmado com a nova química de oligômeros cíclicos, David Gutsche a partir de 1972 iniciou um programa de pesquisa com o objetivo de explorar os compostos de Zincke como substâncias contendo cavidades apropriadas para a construção de receptores enzimáticos. Percebendo sua semelhança com a forma de um vaso grego, Gutsche denominou-as como “calixarenos”, derivado do grego *calix*, que significa vaso ou cálice.

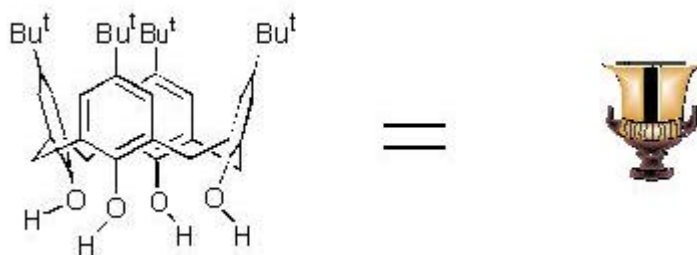


Figura 38 - Figura apresentando a forma básica de um calix[4] e sua semelhança com uma taça.

Desde então, a síntese dos calixarenos vem merecendo destaque no âmbito da química de macrocíclicos. O “design” e a síntese de sistemas capazes de reconhecimento seletivo de moléculas neutras ou carregadas representa um campo de pesquisa de grande relevância e estimula mudanças no desenvolvimento de novos processos e tecnologias.

Pelo fato de possuírem grande habilidade no reconhecimento de cátions metálicos e moléculas orgânicas, são comparados com as supramoléculas ciclodextrinas e os “crown” éteres e classificados como “terceira supramolécula” [7,8]. Os calixarenos possuem maior seletividade devido à estrutura rígida do anel formado.

Além disso, este macrocíclico pode ser seletivamente funcionalizado via grupos OH fenólicos “*lower rim*” [9] ou via posição *para* do anel fenol “*upper rim*” [10] tornando-se materiais de partida ideais para a síntese de vários tipos de moléculas hospedeiras bem como “*building blocks*” na construção de sistemas com funções e estruturas definidas. A conformação cone adotada por estes sistemas é apropriada para a complexação de íons metálicos.

Devido a funcionalização dos calixarenos, eles são extremamente adequados para coordenação de complexos de metais de transição combinando as propriedades da forma da cavidade molecular com aquelas do centro metálico.

Recentemente algumas publicações têm ressaltado as propriedades dos calixarenos em direção à aplicabilidade em materiais. Uma delas é a simultânea complexação de espécies hospedeiras aniônicas e catiônicas, de interesse na extração seletiva e/ou transporte de sais metálicos através de membranas lipofílicas [11].

Ainda, em menor número, calix[4]arenos modificados com novos sensibilizadores, na formação de complexos com íons lantanídeos, são espécies atraentes altamente luminescentes que podem ser usadas como sonda em bioensaios [12]. Estes sistemas são ferramentas analíticas promissoras para diagnóstico “*in vitro*”, pela possibilidade de troca dos radioisótopos usados atualmente[13].

Um dos objetivos deste trabalho foi à investigação de alguns sistemas baseados em calixareno que apresentavam propriedades interessantes do ponto de vista de fluorescência de solução e introduzir características próprias destes sistemas em novos OLEDs com particularidades específicas. A estrutura molecular dos sistemas $[Al\bullet 1]^{3+}$ e $[Zn\bullet 1]^{2+}$ (1 = 8-oxyquinolinecalix[4]arene utilizados são apresentados na Figura 39.

Os sistemas calixarenos foram sintetizados e fornecidos pela Prof. Izilda Bagatin do Laboratório de Química Supramolecular coordenado pelo Prof. Henrique E. Toma, Departamento de Química Fundamental Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

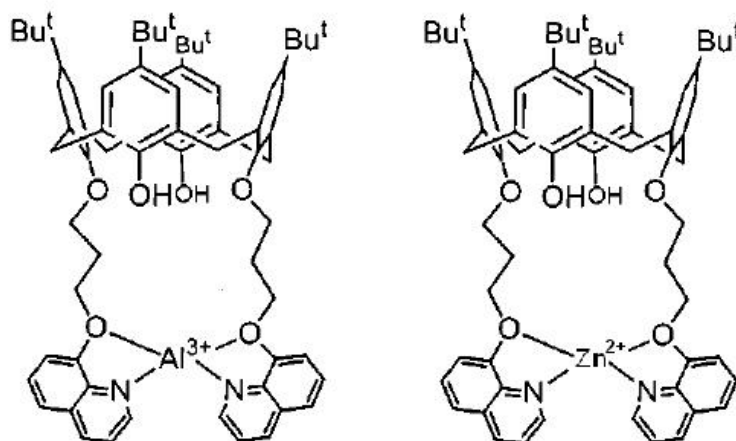


Figura 39 - Representação das moléculas utilizadas como EL e ETL nesta seção, sendo a da esquerda o Calix[Al]³⁺ e a direita o Calix[Zn]²⁺.

4.2.

Determinação da densidade e fator de correção geométrica, “*tooling factor*” (TF)

Para se estudar a EL dos sistemas orgânicos utilizados neste trabalho, foram testadas várias configurações. Mas antes foram estabelecidos os parâmetros necessários para realizar as deposições, como a densidade e a correção geométrica (TF). Na Tabela 4 são apresentados os valores encontrados para realizar as deposições. Como norma para realizar a investigação sobre a densidade e correção geométrica, foram utilizados: como densidade inicial o valor de 1,20 g/cm³ (valor médio entre os sistemas utilizados nos trabalhos do grupo), TF de 100% e depositados filmes com 50 nm (espessura nominal obtida com os parâmetros iniciais estabelecidos acima).

Os valores para as densidades do MTCD, BPEB, TPEB, QPEB, DIP e Calixarenos não foram encontrados na literatura para comparação.

Após a determinação destes parâmetros foi possível obter um controle preciso das espessuras envolvidas. Isto é importante, pois as características finais dos dispositivos dependem das espessuras dos filmes orgânicos utilizados.

Tabela 4 - Valores de densidade e correção geométrica utilizados para realizar os crescimentos dos filmes finos orgânicos.

Material	Densidade (g/cm ³)	Correção geométrica (%)
Alq ₃	1,45	85
NPB	1,22	55
MTCD	1,22	55
BPEB	1,54	56
TPEB	1,55	55
QBEB	1,55	55
DIP	1,22	55
Calix[Al]	1,25	90
Calix[Zn]	1,15	64

4.3.

Caracterização óptica dos sistemas orgânicos

Na Figura 40, apresentamos os espectros de absorção da molécula BPEB em forma de um filme fino de 50 nm de espessura depositado sobre um substrato de quartzo e em solução de acetonitrila utilizando cubetas de quartzo. Este material foi utilizado neste trabalho como camada eletroluminescente. É possível observar uma diferença na absorção entre o filme e a solução, o primeiro apresenta um pico de máxima absorção em 404 nm e o segundo a 350 nm. O espectro de absorção para a solução está de acordo com a literatura [14]. Não foi possível determinar o que ocasionou a mudança no espectro de absorção na comparação entre o filme e a solução. Uma possibilidade é a interação com as moléculas próximas quando em forma de filme.

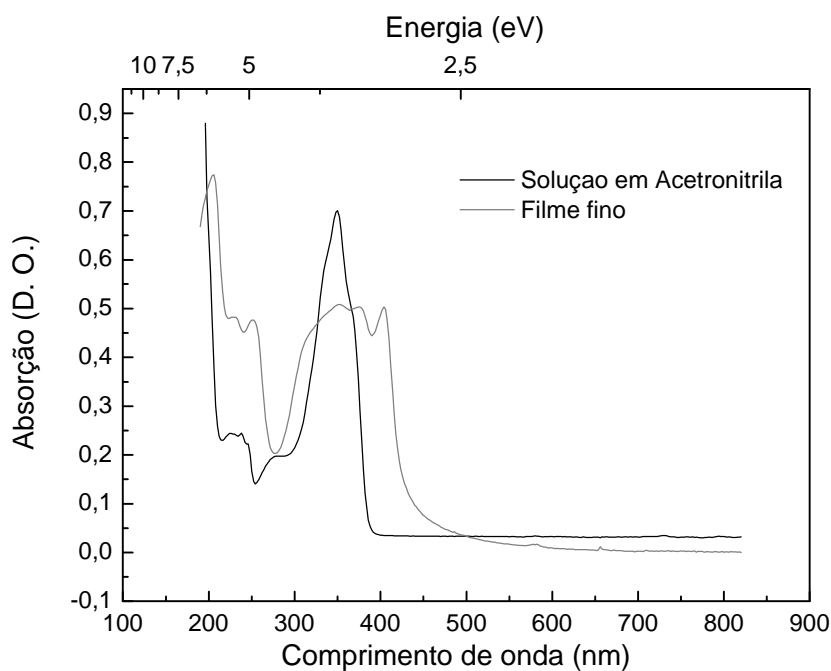


Figura 40 - Espectro de absorção para a molécula BPEB, comparação entre a solução em acetronitrila e um filme fino evaporado termicamente sobre quartzo.

Na Figura 41 apresentamos os espectros de fluorescência para o mesmo filme e para a solução. O centro de maior emissão para os dois casos está no azul, sendo que para a solução o pico de maior intensidade é o do 403 nm e para o filme o de 447 nm. A diferença deve estar relacionada a uma desordem estrutural causada pela evaporação, provavelmente uma degradação pode ter ocorrido durante a evaporação. O padrão observado na fluorescência é devido a componentes vibracionais. Mesmo com essa diferença entre os espectros, o material BPEB apresenta um alto valor de PL na forma de filme. Assim, foi interessante investigar se realmente ele pode ser utilizado como camada eletroluminescente.

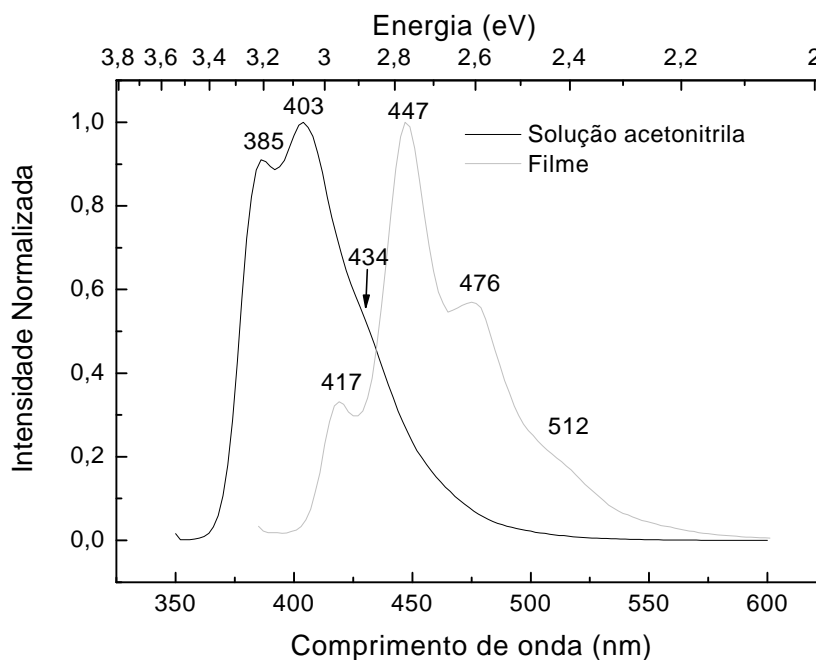


Figura 41 - Espectro de fluorescência para a molécula de BPEB na forma de filme sobre quartzo e em solução em acetoneitrila. O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm.

Na Figura 42, são apresentados os espectros de absorção da molécula TPEB na forma de um filme fino de 50 nm de espessura depositado sobre um substrato de quartzo e em solução de acetoneitrila utilizando cubetas de quartzo. O espectro de absorção apresenta um pico em 330 nm para o filme e 294 nm para a solução. Não foi encontrada na literatura informação referente à absorção para este sistema. A forma dos espectros, apesar de estarem deslocados se mantêm.

Na Figura 43 apresentamos o espectro de fluorescência do TPEB em forma de filme sobre substrato de quartzo e para a molécula em solução de acetoneitrila. O centro de emissão para ambos está em 433 nm, a diferença na semilargura, como já mencionado, pode ser atribuída a diferenças nos estados vibracionais da mesma molécula. Isso pode ser observado nos espectros de excitação, que apesar de possuírem formas diferentes são responsáveis por excitarem sítios idênticos (características atribuídas a centros vibracionais de mesma origem).

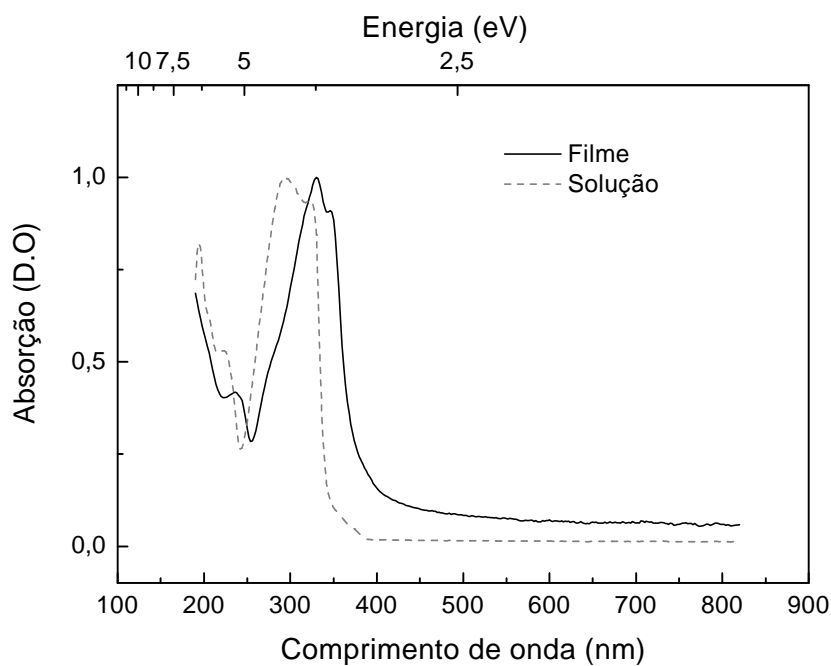


Figura 42 - Espectro de absorção, comparação entre a solução de TBPEB em acetonitrila e um filme fino de TPEB evaporado termicamente sobre quartzo.

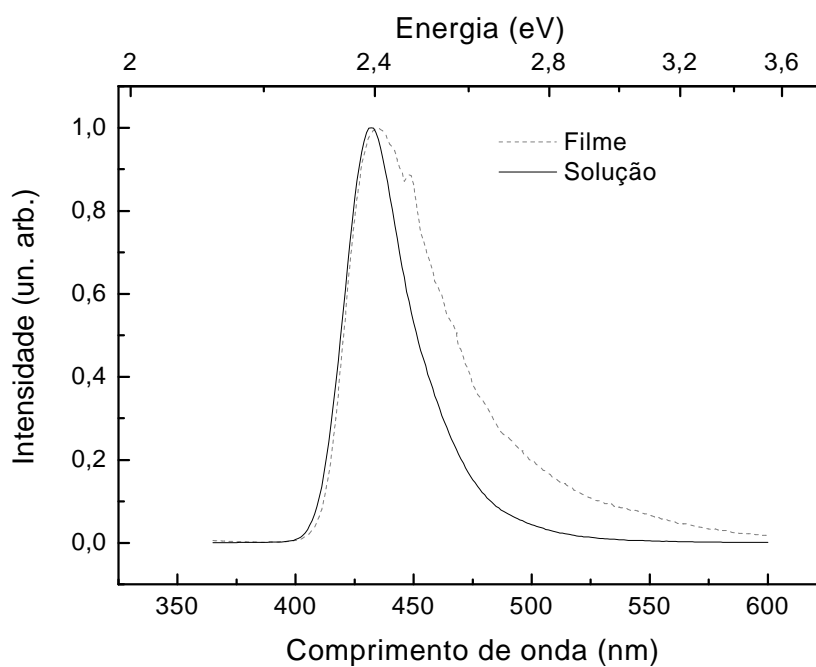


Figura 43 - Espectro de fluorescência para a molécula de TPEB na forma de filme sobre quartzo e em solução de acetonitrila. O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm.

A Figura 44, apresenta os espectros de absorção da molécula QPEB na forma de um filme fino de 50 nm de espessura depositado sobre um substrato de quartzo e em solução de acetonitrila utilizando cubetas de quartzo. Os espectros de absorção apresentam picos próximos centrados a 331 nm e 334 nm, para a solução e filme respectivamente. Não foi encontrada na literatura informação referente à absorção para este sistema.

Na Figura 45, apresentamos o espectro de fluorescência para o filme sobre quartzo e em solução de acetonitrila para a molécula QPEB. O centro de emissão para o filme está em 506 nm (região verde do espectro visível) já o centro da banda de emissão para a solução está a 441 nm. Apesar dos dois sistemas, solução e filme, apresentarem uma banda de absorção com valores muito próximos, aparece um deslocamento grande entre as emissões dos sistemas. O interessante neste caso é o fato de estarem sendo excitados centros cromóforos idênticos. Investigamos a influência do solvente no espectro de emissão da solução, mas não foram observadas mudanças. A questão central é identificar o mecanismo que está alterando a PL. Existe a possibilidade de estar havendo uma influência do fator de empacotamento, que é diferente para filme e solução. Outra possibilidade é o fato da deposição ter criado defeitos na rede molecular do filme orgânico, que pelo fato de apresentar uma banda larga de absorção, estão absorvendo a emissão do QPEB e emitindo comprimento de ondas de menor energia. Neste caso poderia estar ocorrendo formação de exciplex [20], onde a banda de emissão do QPEB coincide com a banda de absorção dos defeitos.

Para os três sistemas apresentados até o momento, no caso do BPEB e do TPEB o estado emissor e o alcançado pela excitação, $\pi \rightarrow \pi^*$, são de mesma natureza já que o deslocamento stokes é pequeno. No caso do QPEB deve estar ocorrendo cruzamentos entre seu estado emissor e o estado excitado dos possíveis defeitos introduzidos no filme.

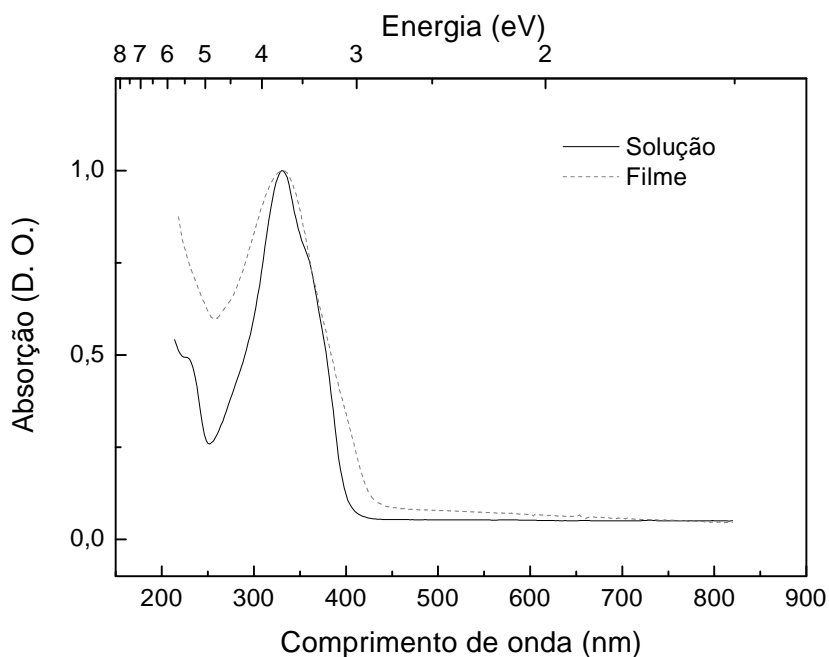


Figura 44 – Espectro de absorção para a molécula de QPEB na forma de filme sobre quartzo e em solução de acetonitrila.

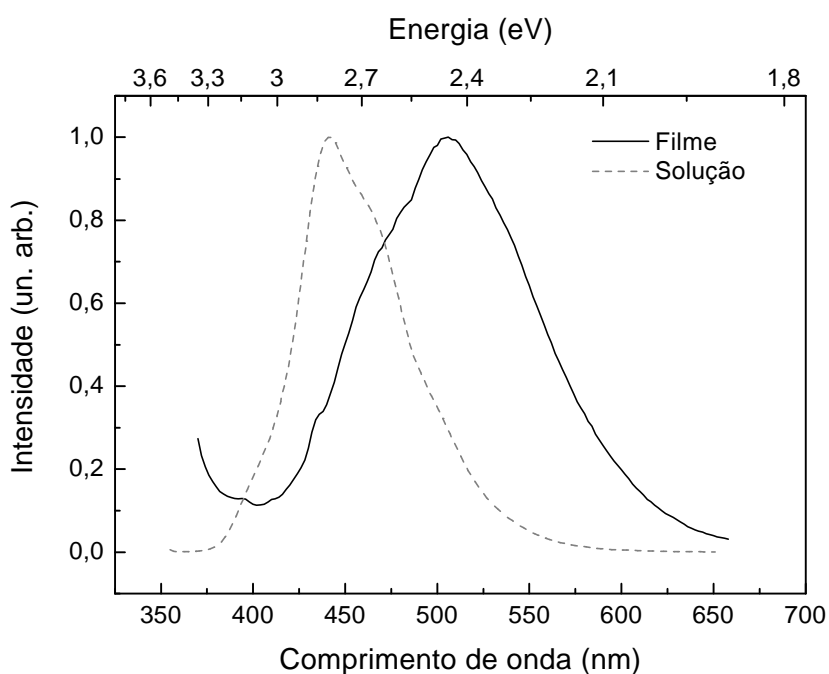


Figura 45 - Espectro de fluorescência para a molécula de QPEB na forma de filme sobre quartzo ($d=50$ nm) e em solução em acetonitrila. O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm.

Na Figura 46, é apresentado o espectro de absorção da molécula DIP, utilizada com camada EL, em forma de filme fino. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente para filmes com 100 nm de espessura depositados sobre substrato de quartzo. A decomposição do espectro de absorção em componentes Gaussianas mostrou a existência de seis componentes, centradas a; 206, 230, 290, 309, 412 e 432 nm. Em trabalho apresentado por Tabak [5] foi mostrado que as transições apresentam um alto coeficiente de extinção, o que sugere que as bandas de absorção são devidas a transições $\pi \leftrightarrow \pi^*$.

Os espectros de PL do filme e do pó foram obtidos entre 425 - 650 nm, como mostrado na Figura 47. No espectro de PL do pó se observa uma forte absorção centrada em 493 nm que é atribuída a transições $S_0 \rightarrow S_1$. O espectro do filme apresenta uma banda intensa em 467 nm, esta transição também aparece para o pó, mas não é tão proeminente. Tal transição pode ser relacionada a estados vibracionais da molécula.

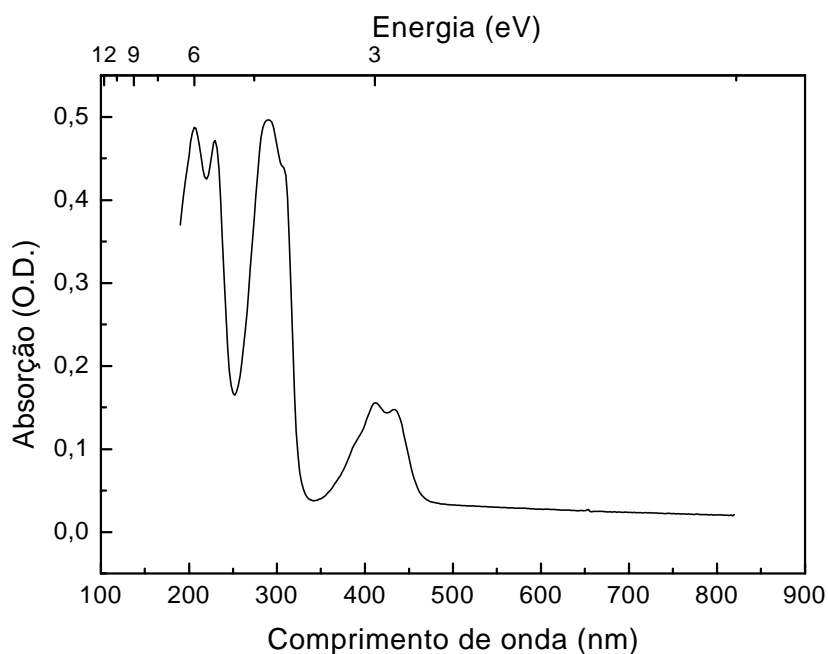


Figura 46 - Espectro de absorção de um filme fino ($d = 100\text{nm}$) de DIP evaporado termicamente sobre quartzo.

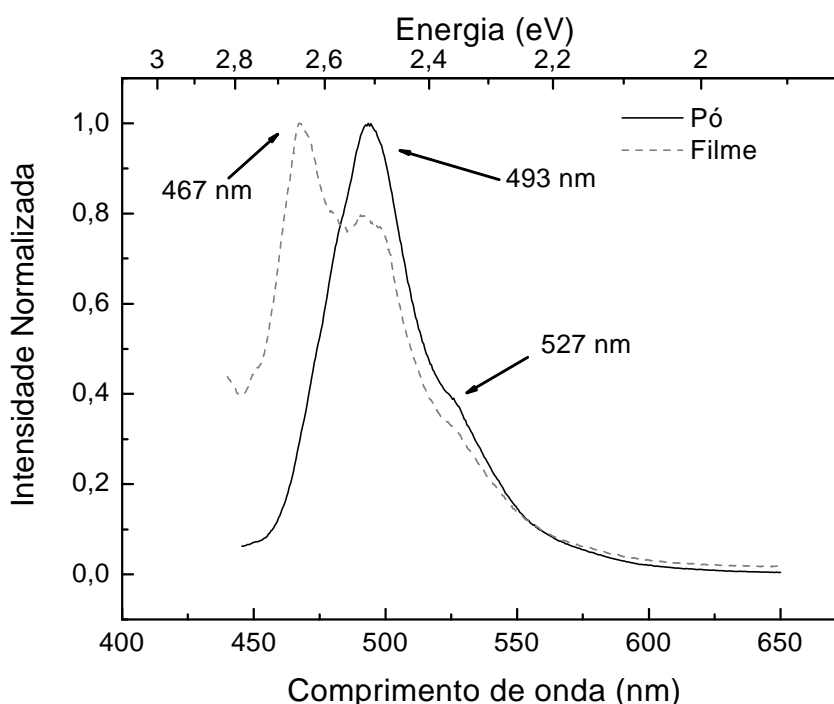


Figura 47 - Espectro de fluorescência para a molécula de DIP na forma de filme sobre quartzo e em Pó. O comprimento de onda de excitação é de 410 nm.

Na Figura 48 são apresentados os espectros de excitação e PL da molécula calix[Al]³⁺ em solução de acetonitrila para duas excitações diferentes, $\lambda_{exc1} = 313$ nm e $\lambda_{exc2} = 360$ nm. É evidente que existe uma variação na posição da banda de emissão em função do comprimento de onda de excitação. Quando excitamos o sistema a 313 nm e a 360 nm, é observada uma emissão centrada a 420 nm e 505 nm, respectivamente. Este fato pode estar relacionado com uma forte perturbação eletrônica do grupo 8-oxiquinolina coordenada com o Al (III). Esta característica chamou a nossa atenção para a possibilidade de criar um novo tipo de dispositivo eletroluminescente (sintonizável e composto por uma única camada emissora), além de criar uma nova “classe” de OLEDs os SUPRAOLEDs (OLEDs baseados em sistemas supramoleculares).

O espectro de absorção, Figura 49, apresenta uma forte transição $\pi \rightarrow \pi^*$ a 252 nm referente aos anéis aromáticos. As bandas características em 283 e 292 nm podem ser relacionadas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos fenólicos do calix[4]areno e a banda em 313 nm é referente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na

8-oxiquinolina. Uma banda a 360 nm é observada neste complexo em relação ao ligante, refletindo uma perturbação eletrônica induzida pelo íon metálico de coordenação.

Na comparação entre os espectros de absorção entre o filme e a solução, Figura 49, pode-se observar que as transições presentes no espectro da solução permanecem. Isto pode ser considerado um fator indicativo de que a molécula não sofreu degradação durante a deposição.

No final de cada deposição sobrava um pouco de material carbonizado no fundo do cadinho e suspeitávamos que o material poderia estar se degradando. Nos gráficos mostrados na Figura 50, podemos observar que realmente parte da molécula restante no cadinho sofreu degradação, observa-se que a emissão referente a quinolina ($\lambda = 505$ nm) foi suprimida do espectro. Em contrapartida pode-se garantir que a molécula não sofreu alterações significativas ao ser evaporada, pois o espectro de PL da molécula em forma de filme, Figura 51 continua apresentando comportamento semelhante ao da solução. A subida muito íngreme observada nos espectros a partir de 400 nm, deve-se a presença de um filtro passa-baixo (em energia) introduzido nas medidas de PL para eliminar a contribuição do comprimento de onda de excitação.

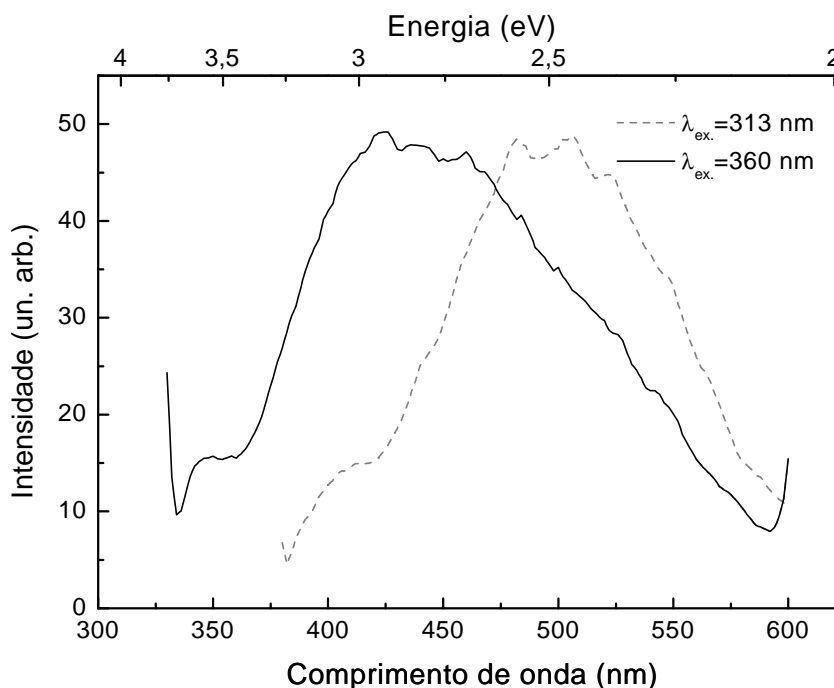


Figura 48 - Espectro de fluorescência e excitação para a molécula de calix[Al]³⁺ em solução de acetonitrila.

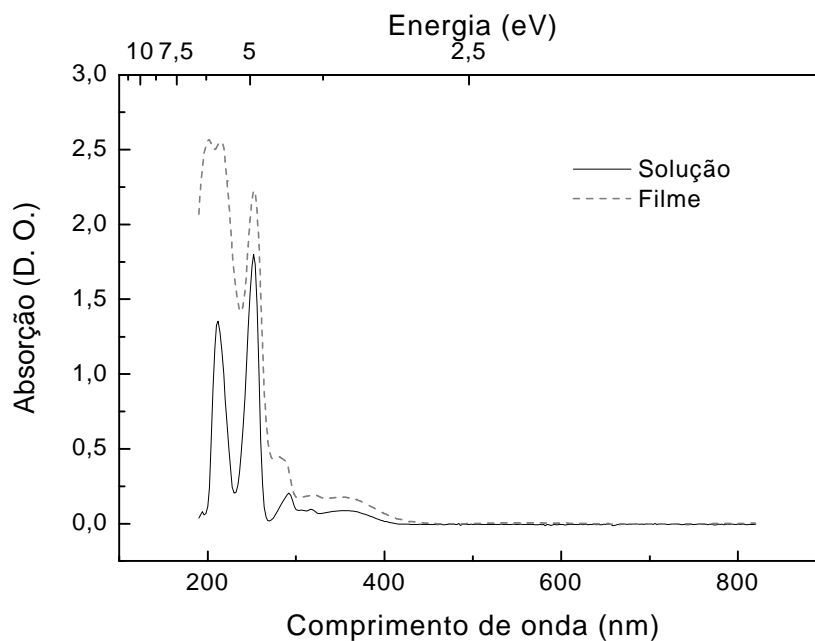


Figura 49 - Espectro de absorção para o calix[Al]³⁺. Comparação entre a solução e um filme fino vaporado termicamente sobre quartzo.

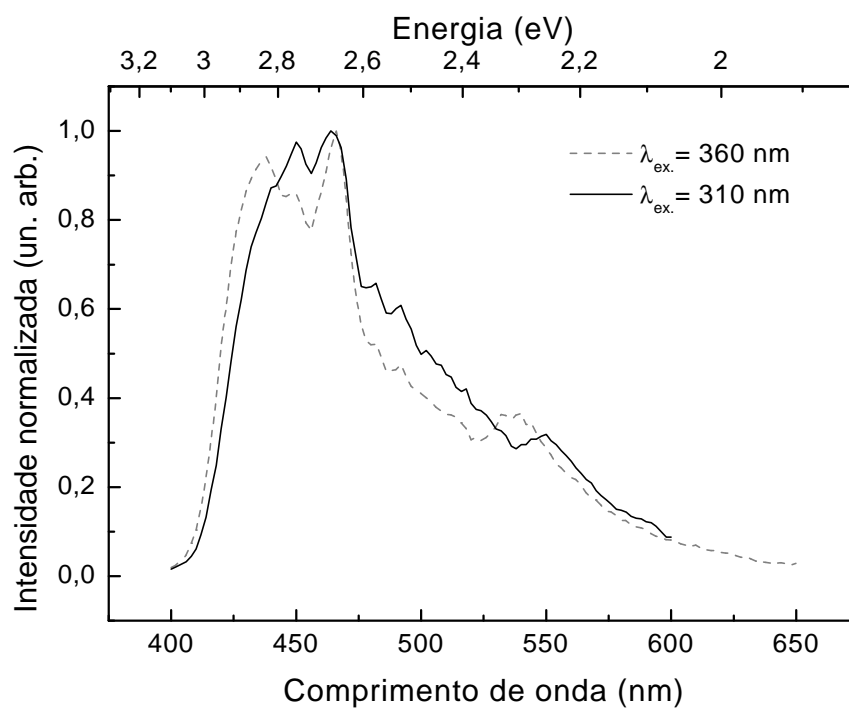


Figura 50 - Espectro de PL do material restante no cadinho. O pico de emissão em 505 nm não aparece.

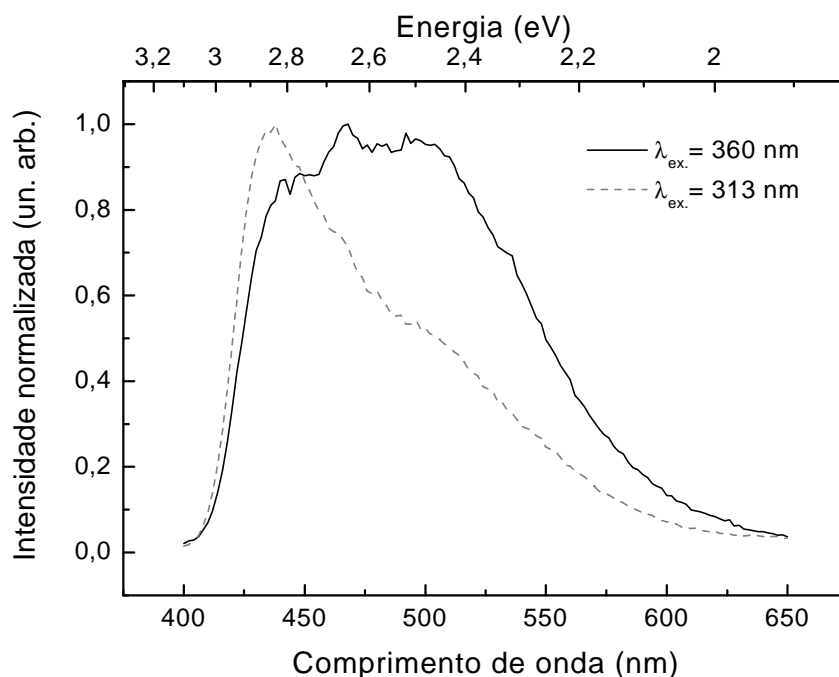


Figura 51 - Espectro de PL da molécula calix[Al]³⁺ na forma de filme sobre quartzo.

A Figura 52 mostra os espectros de fluorescência da molécula calix[Zn]²⁺ em solução de acetonitrila. Neste caso, diferentemente do caso anterior calix[Al]³⁺, não foi observada uma dependência do espectro de emissão em função do comprimento de onda de excitação, existe apenas um sítio cromóforo.

O espectro eletrônico, Figura 53, apresenta as mesmas transições observadas para o caso do calix[Al]³⁺, com exceção da banda presente em 360 nm (referente ao espectro eletrônico do calix[Al]³⁺), que para este sistema é quase inexistente. Dessa forma o íon metálico não deve estar perturbando fortemente o sistema.

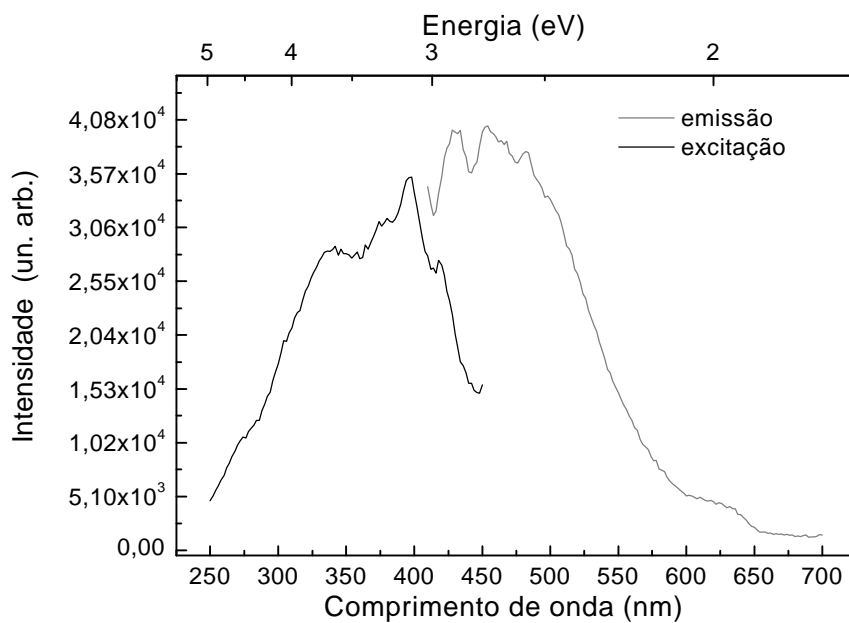


Figura 52 - Espectro de fluorescência e excitação para a molécula de calix[Zn]²⁺ em solução de acetonitrila.

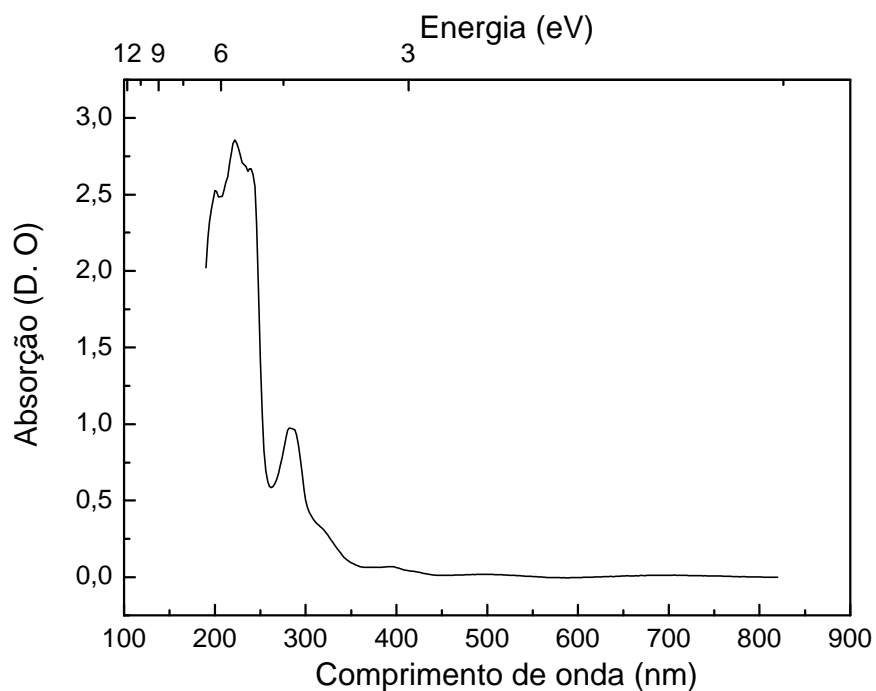


Figura 53 - Espectro de absorção para a molécula de calix[Zn]²⁺ em forma de filme fino evaporado termicamente sobre quartzo.

Um dos resultados atingidos através da caracterização óptica dos diversos compostos utilizados neste trabalho foi a determinação do gap-óptico pelo espectro de absorção. A informação do gap-óptico vai ser utilizada para se estabelecermos o diagrama rígido de energia, com o qual é possível determinar às barreiras de energia presentes nas heterojunções orgânica/orgânica e orgânica/metal. Com isso, determina-se a melhor forma de se construir o dispositivo escolhendo injetores de cargas ideais. E ainda, baseado na altura das barreiras de energia, prever o tipo do comportamento que o filme orgânico irá apresentar (HTL, ETL ou bloqueador de portador de carga).

Na Tabela 5 apresentamos os valores de gap determinados para os materiais orgânicos utilizados neste trabalho. O gap foi obtido a partir do espectro de absorção dos filmes sobre quartzo. Também foram incluídos os gaps dos materiais usados como ETL (Alq_3) e HTL (NPB e MTCD)

Tabela 5 - Valores de gap para os matérias orgânicos utilizados neste trabalho. Todos os valores foram obtidos a partir da molécula evaporada termicamente sobre quartzo.

Material	Gap (eV)
Alq_3	$2,90 \pm 0,05$
NPB	$3,00 \pm 0,05$
MTCD	$3,00 \pm 0,05$
BPEB	$3,00 \pm 0,05$
TPEB	$3,48 \pm 0,05$
QPEB	$3,42 \pm 0,05$
DIP	$2,78 \pm 0,05$
Calix[Al]	$3,15 \pm 0,05$
Calix[Zn]	$3,35 \pm 0,05$

4.4.

Estudo da polarizabilidade da fluorescência da molécula BPEB

A geometria linear da molécula BPEB sugere a possibilidade desta polarizar a luz e/ou emitir luz polarizada. Com isso investigamos o comportamento da molécula quando excitada com luz polarizada em forma de filme.

Para realizar esta medida polarizadores são colocados entre a fonte e a amostra (substrato + filme) e entre esta e a fotomultiplicadora. Com esse arranjo podemos observar a variação da intensidade de PL em função da polarização de incidência e de emissão. Quando a molécula apresenta diferenças entre os modos de excitação e emissão, pode se calcular a polarizabilidade da molécula. Durante a medida o substrato é rodado de 90° para observar o comportamento em função da posição do filme.

Utilizando a eq. 2.42 foi encontrado um valor médio de $P=0,31$ (independente da posição do filme em relação à posição dos polarizadores). Este valor confirma que a molécula em forma de filme emite luz polarizada quando excitada com luz polarizada. Na Figura 54, temos a comparação entre dois espectros de PL em que a luz de excitação foi polarizada e fixada paralelamente e o polarizador da luz emitida foi alternado entre a posição paralela e vertical. Apesar de que o cálculo de P envolve outras variáveis, na Figura 54 é possível observar uma diferença entre as intensidades relativas a direção de polarização observada.

O fato de que a molécula esteja emitindo luz polarizada despertou o interesse de se produzir um dispositivo que apresentasse emissão eletroluminescente polarizada.

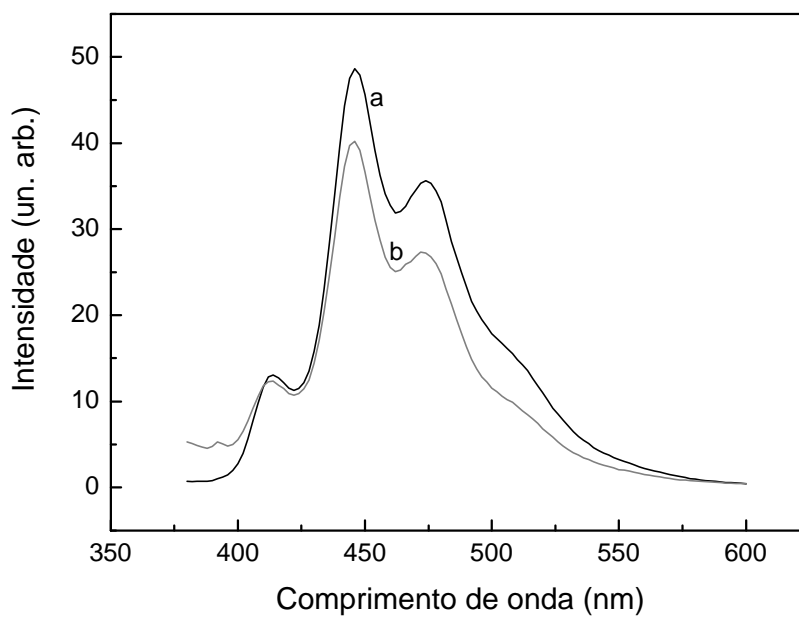


Figura 54 – Comparação entre os espectros de PL de um filme de 50 nm de espessura de BPEB, excitado com luz polarizada paralelamente ao plano de incidência. Onde temos que “a” é referente a PL observada com o polarizador de saída na posição paralela ao plano de incidência e “b” a PL observada com o polarizador de saída na posição perpendicular ao plano de incidência.

4.5.

Determinação da Tg

A temperatura de transição vítrea (Tg) foi determinada utilizando a técnica de DSC (calorimetria diferencial de varredura) como mostrado na seção 3. Aqui são ilustrados os resultados referentes às medidas realizadas nos diversos materiais utilizados neste trabalho.

4.5.1.

Sistemas DSBs

Na Figura 55 apresentamos o gráfico do fluxo de calor em função da temperatura obtido pela técnica de DSC para a molécula BPEB, onde se pode perceber uma pequena variação na forma da curva, caracterizando uma transição vítrea. O valor encontrado para a Tg foi de 142 °C, o qual é alto para moléculas orgânicas utilizadas em OLEDs [15, 16]. Uma possível explicação para este valor de Tg pode estar relacionada com a presença de anéis aromáticos que tornam a estrutura mais rígida.

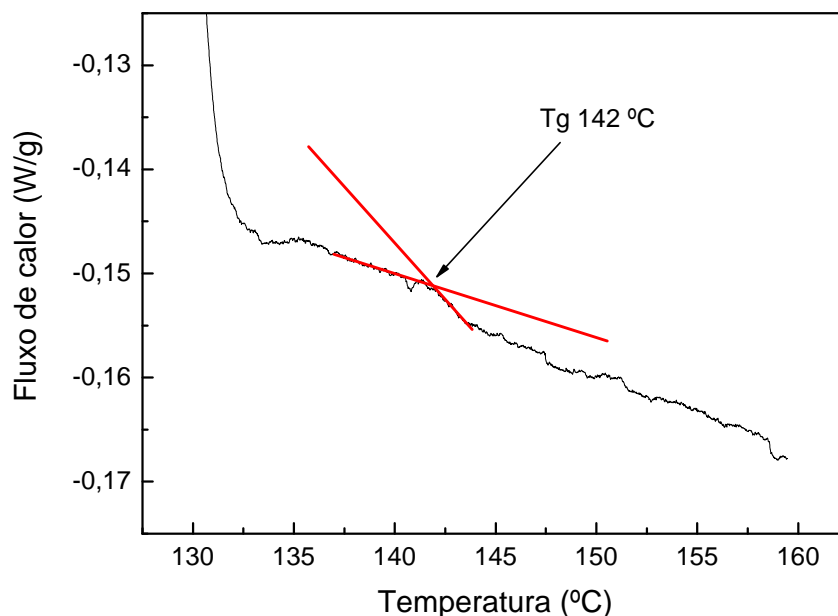


Figura 55 - Gráfico do fluxo de calor para a molécula BPEB. Massa de material utilizado para realizar a medida 1,55 mg.

Na Figura 56 apresentamos o gráfico do fluxo de calor em função da temperatura obtido pela técnica de DSC para a molécula TPEB, onde pode-se perceber uma variação bem tênue na curva, caracterizando uma transição vítrea. O valor encontrado para esta Tg foi de 142 °C, o mesmo encontrado para o BPEB. A estrutura básica dos materiais são semelhantes, a diferença está no radical ((piridil)etenil) adicionado em torno do anel central. Como o BPEB este material possui boas características térmicas para a aplicação em OLEDs.

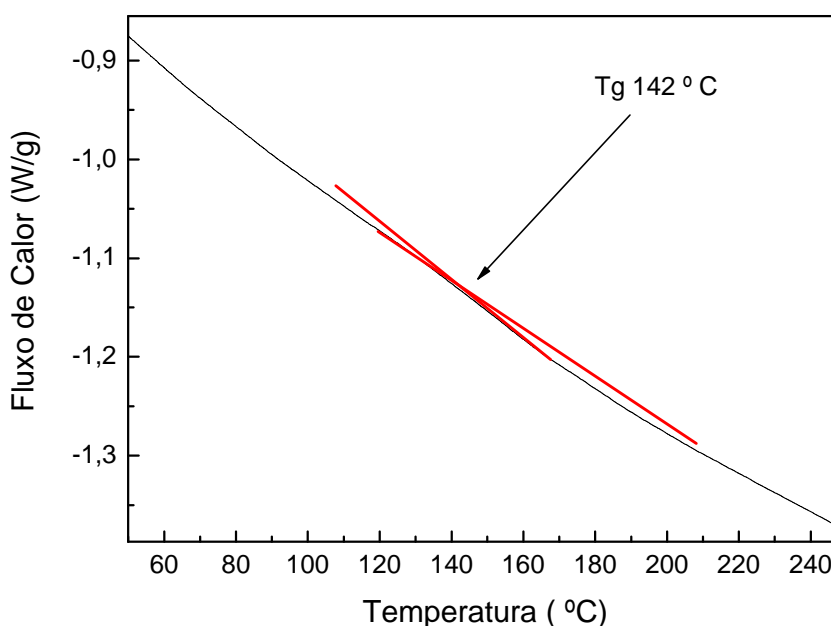


Figura 56 - Gráfico de DSC para a molécula TPEB mostrando a Tg. Massa de material utilizado para realizar a medida 1,56 mg.

Na Figura 57 apresentamos o gráfico do fluxo de calor em função da temperatura obtido pela técnica de DSC para a molécula QPEB. O valor encontrado para a Tg foi de 134 °C, este valor é menor que o encontrado para os outros dois sistemas, BPEB e TPEB. Neste caso existem quatro radicais ((piridil)etenil) e podem estar desestabilizando termicamente o anel central, tornando mais fraca a interação molecular. Mas ainda assim este material apresenta um valor alto para a Tg, tornando-o interessante para as aplicações eletroluminescentes.

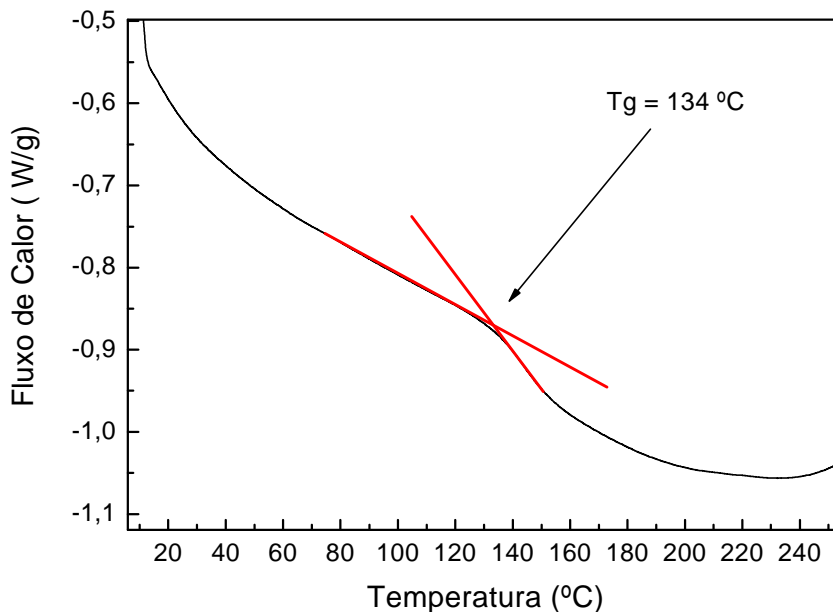


Figura 57 - Gráfico de DSC para o molécula QPEB indicando a Tg. Massa de material utilizado para realizar a medida 1,56 mg.

4.5.2.

Sistema DIP

Na Figura 58 apresentamos o gráfico do fluxo de calor em função da temperatura para o DIP. Este material apresentou o comportamento mais interessante entre os estudados, pelo fato de que somente neste sistema foi possível observar os picos de transição, Tg, Tm e Tc. Em outros sistemas a velocidade de tratamento térmico usado não permitia a detecção do pico de cristalização (Tc), pois os sistemas moleculares não dispunham de tempo suficiente para se cristalizar (lembrando que esta era a condição necessária para se observar a Tg). Neste caso, mesmo realizando um choque térmico mais drástico, parte do material se cristalizava. Pela diferença entre as intensidades do pico de fusão antes e depois do tratamento, pode-se afirmar que o material após o tratamento térmico estava em parte cristalizado e em parte amorfo, sendo que a parte cristalizada foi a responsável pela segunda fusão. Em materiais amorfos não foi possível observar Tm pela técnica de DSC.

A Figura 59 mostra um aumento da região tracejada na Figura 58 onde se observa uma variação característica para a transição vítrea. O valor encontrado para a T_g foi de $67,6\text{ }^\circ\text{C}$, valor baixo, mas em acordo com os resultados de outros compostos moleculares utilizados em OLEDs.

Em 2002 V. Berbeni e colaboradores realizaram um trabalho termoanalítico sobre o DIP [17], onde realizaram um estudo sobre a estabilidade térmica deste sistema, encontrando um valor para a T_m entre $163\text{-}168\text{ }^\circ\text{C}$. Para as condições em que foram realizadas as nossas medidas de DSC, encontramos um valor de $T_m = 163,35\text{ }^\circ\text{C}$, em acordo com os resultados de Berbeni.

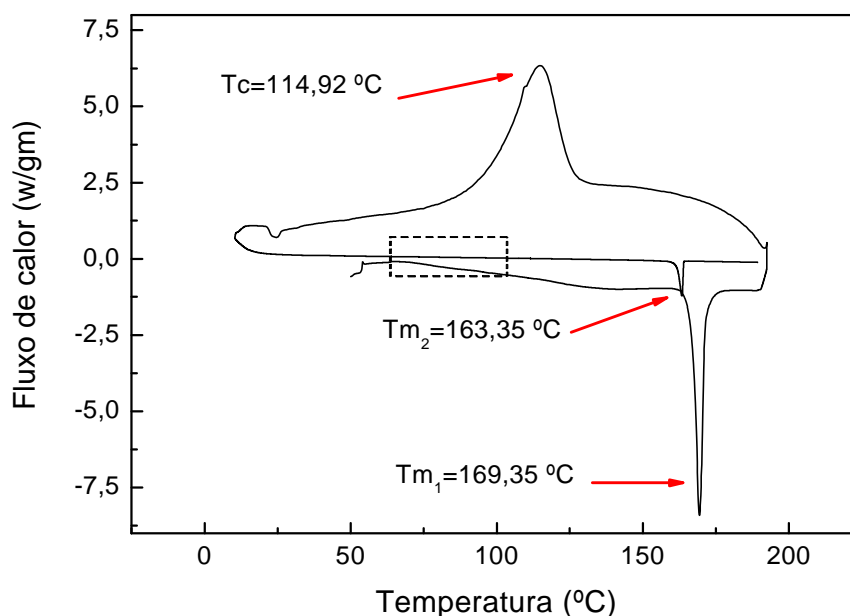


Figura 58 - Gráfico do fluxo de calor em função da temperatura obtido por DSC para o DIP. Massa de material utilizado para realizar a medida $1,52\text{ mg}$.

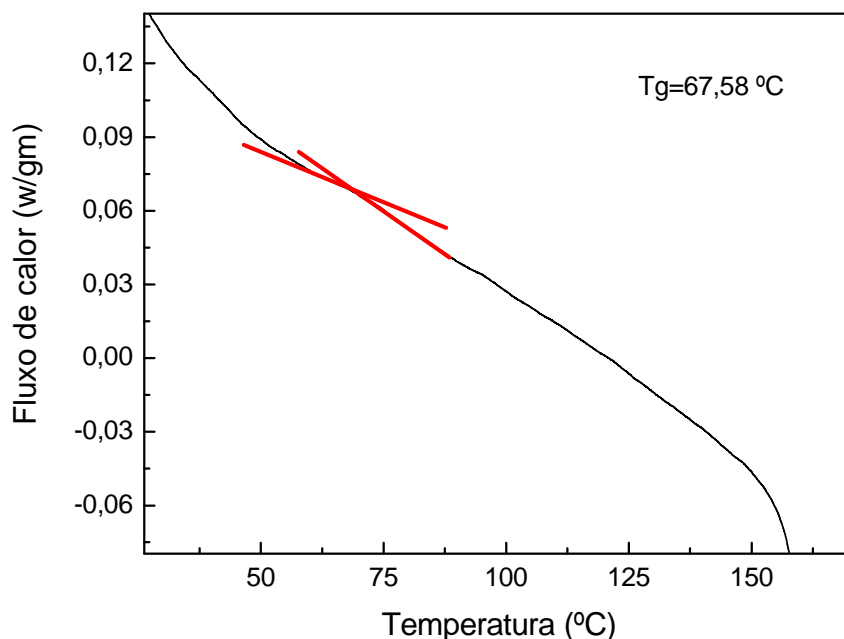


Figura 59 - Ampliação da Figura 58 para melhor observação da Tg para a molécula DIP.

4.5.3.

Sistemas calixarenos

No caso dos sistemas calix não foi possível observar a Tg devido ao fato de que estes não apresentaram ponto de fusão, mas sublimam. Para realizar as medidas nas condições necessárias (estar total ou parcialmente amorfo), seria necessário evaporar uma grande quantidade de material sobre um substrato e sucessivamente raspá-lo para analisá-lo. Com isso se torna difícil realizar tal medida em virtude da pouca quantidade de material disponível. Por outro lado, iremos abordar o comportamento térmico dessa classe de materiais na seção sobre a eletroluminescência.

4.6.

Estudo eletroquímico dos sistemas orgânicos

O conhecimento dos níveis HOMO/LUMO dos diversos compostos orgânicos utilizados é fundamental para se projetar os OLEDs. Como descrito anteriormente, na seção 2.2, foi possível, através de uma técnica simples,

determinar o potencial de ionização dos sistemas orgânicos e relacionarmos estes, diretamente com o nível energético HOMO. Foi mostrado que a diferença entre HOMO/LUMO é o "gap" óptico (banda proibida) e os valores obtidos para o gap dos materiais orgânicos foram apresentados na Tabela 5. Obtendo os valores do gap e do HOMO é possível construir o diagrama rígido de energia (sem a aplicação de tensão), onde o LUMO é a soma gap+HOMO. A seguir iremos apresentar os valores de HOMO e LUMO obtidos para os materiais utilizados neste trabalho bem como os diagramas de energia construídos utilizando estes valores.

4.6.1.

Diagramas de energia para os DSBs

Na Figura 60 apresentamos o voltamograma obtido para um filme de BPEB depositado sobre um eletrodo de grafite. Observe que a faixa de varredura é maior do que o limite estabelecido para voltametria com soluções aquosas com eletrodo de grafite (-1 a 1 V). Para este material utilizamos uma faixa de varredura de -1,5 a 2 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s sem o aparecimento do pico de hidrogênio. Isto é possível pelo fato de que o eletrodo não está em contato com a solução (existe o filme orgânico na interface eletrodo/solução) esta técnica é conhecida como eletrodo modificado, apresentada na seção 2.2.3.

Com o estabelecimento do HOMO foi possível construir o diagrama rígido de energia apresentado na Figura 61. Os níveis de energia são calculados em função do nível do vácuo (zero).

Analisando os níveis de energia encontrados para esta molécula, para a construção de um OLED seria necessária a inclusão de um HTL e de um ETL para diminuir as barreiras de energia entre as interfaces que existem entre o BPEB e os contatos elétricos. Do lado injetor de buracos a barreira que seria de 0,5 eV entre o injetor de buracos e a camada eletroluminescente passa a ser de 0,25 eV, do lado injetor de elétrons o desnível que seria de 0,6 eV e passa a ser de 0,35 eV. Com este diagrama fica evidente a necessidade da inclusão do NPB (HTL) e Alq₃ (ETL), pois as barreiras de potencial seriam altas

para um bom funcionamento do dispositivo. Assim, para uso do BPEB com camada eletroluminescente usaremos uma arquitetura ITO/NPB/BPEB/Alq₃/Al.

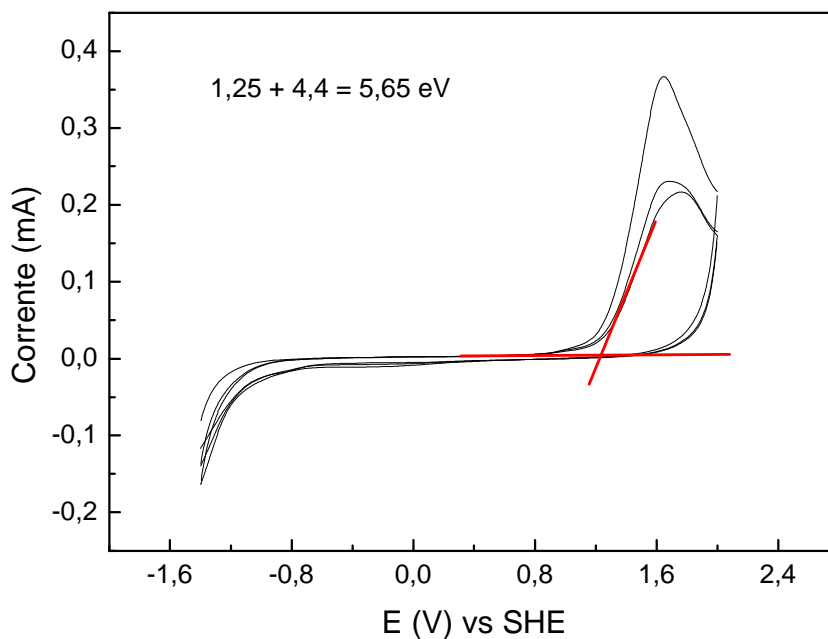


Figura 60 - Voltamograma para a molécula de BPEB, o filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.

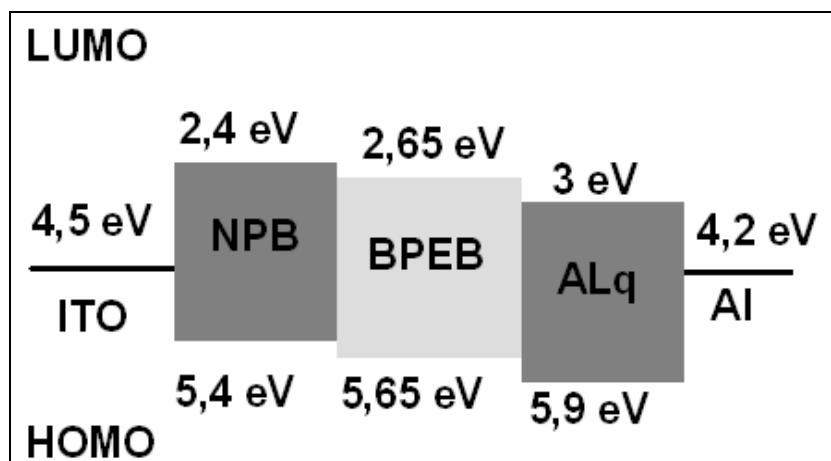


Figura 61 - Diagrama rígido de energia proposto para o OLED utilizando um filme fino orgânico de BPEB como camada eletroluminescente, as energias do HOMO apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.

Na Figura 62 apresentamos o voltamograma obtido para um filme de TPEB depositado sempre sobre o eletrodo de grafite. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de $-1,5$ a $2,2$ V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s e sem o aparecimento do pico de hidrogênio. Para esta molécula foi encontrado o valor de $5,7$ eV para o nível do HOMO. Utilizando o valor do HOMO e do gap foi possível determinar o LUMO e montar o diagrama rígido de energia para o TPEB.

Na Figura 63 é apresentado o diagrama de energia para um dispositivo construído com o TPEB com camada eletroluminescente. O filme fino de TPEB possui um valor muito baixo para o LUMO ($2,22$ eV) isso aumenta muito a barreira de potencial na interface com o Al. Este alto valor caracterizaria este material com um bloqueador de elétrons. Em alguns sistemas em que não se consegue um bom nível de balanceamento de injeção de portadores se faz necessário à inclusão de bloqueadores de portadores, o TPEB se comporta desta maneira em relação aos elétrons. Imaginando um dispositivo onde seria usando o TPEB como camada ativa seria necessário inserir um ETL que melhoraria as condições de injeção. Para isso escolhemos o Alq₃, que abaixa o potencial interfacial para $0,78$ eV e utilizamos o NPB como HTL que abaixa o potencial da heterojunção de $0,5$ eV para $0,2$ eV.

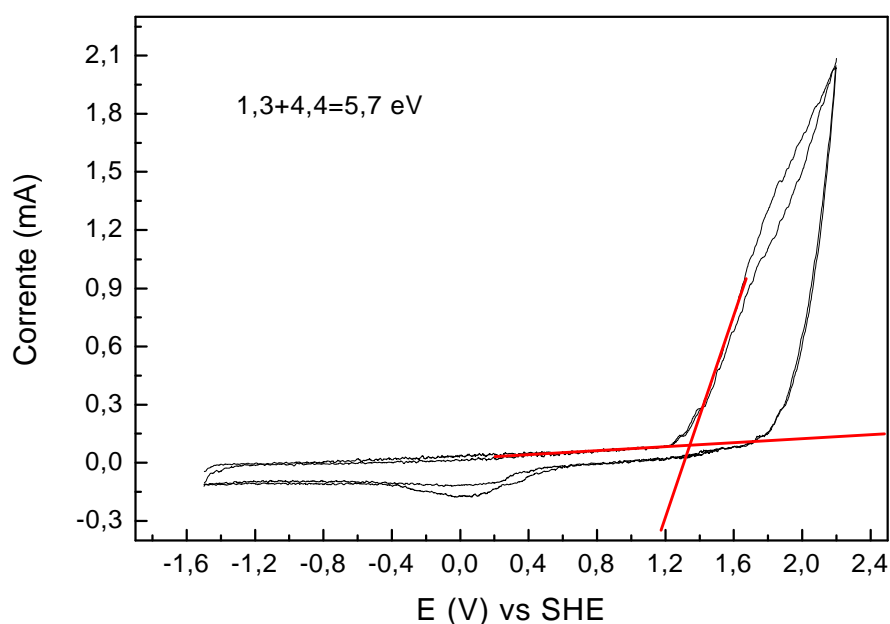


Figura 62 - Voltamograma para a molécula de TPEB, o filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.

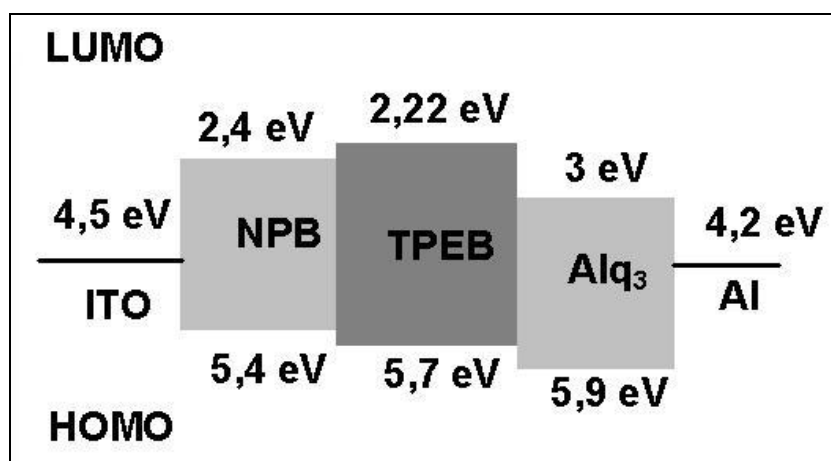


Figura 63 - Diagrama rígido de energia proposto para o OLED utilizando um filme fino orgânico de TPEB como camada eletroluminescente, as energias do HOMO apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltametria.

Na Figura 64 apresentamos o voltamograma obtido para o filme de QPEB depositado sobre o eletrodo de grafite. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de $-2,5$ a $2,5$ V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s e sem o aparecimento do pico de hidrogênio. Para esta molécula foi encontrado o valor de $5,69$ eV para o nível do HOMO. Utilizando o valor do HOMO e do gap foi possível determinar o LUMO e montar o diagrama rígido de energia para o QPEB.

Na Figura 65 é apresentado o diagrama rígido de energia para um dispositivos construído com o QPEB como camada eletroluminescente. Assim, como o filme de TPEB o QPEB possui um valor muito baixo para o LUMO ($2,27$ eV). Este resultado indica a existência de uma alta barreira de potencial na interface com o Al. Para melhorar a injeção de portadores do Al para o QPEB é necessário a inclusão de um filme fino de Alq₃, que abaixa o potencial para a injeção de elétrons para $0,73$ eV e utilizando o NPB como HTL a barreira de potencial para a injeção de buracos no QPEB passa de $0,5$ eV para $0,29$ eV.

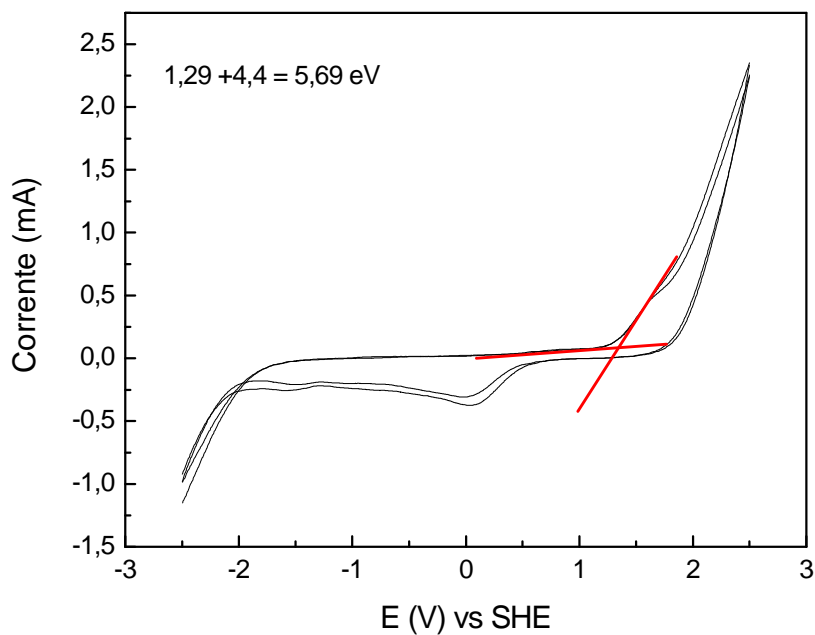


Figura 64 - Voltamograma para a molécula de QPEB, o filme é depositado sobre o eletrodo de grafite.

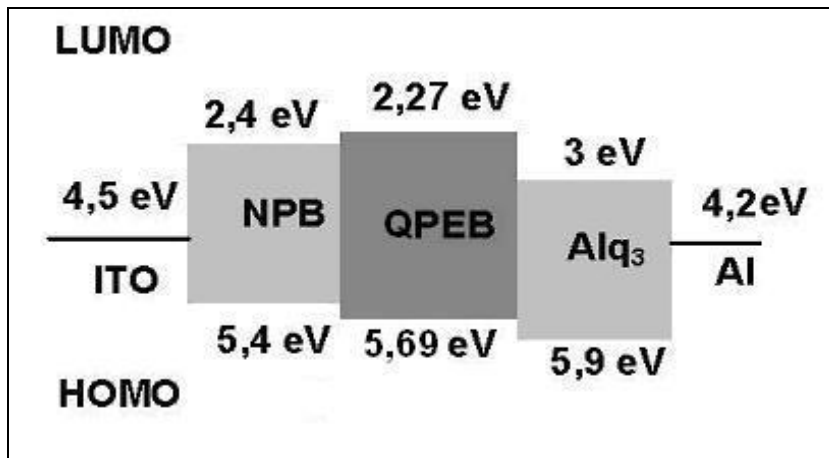


Figura 65 - Diagrama rígido de energia proposto para o OLED utilizando um filme fino orgânico de QPEB como camada eletroluminescente, as energias do HOMO apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem

4.6.2.

Diagramas de energia para o DIP

Na Figura 66 apresentamos o gráfico obtido pela técnica de voltametria cíclica para um filme de DIP depositado sobre o eletrodo de grafite. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de $-1,0$ a $2,0$ V, sem o aparecimento do pico de hidrogênio e uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

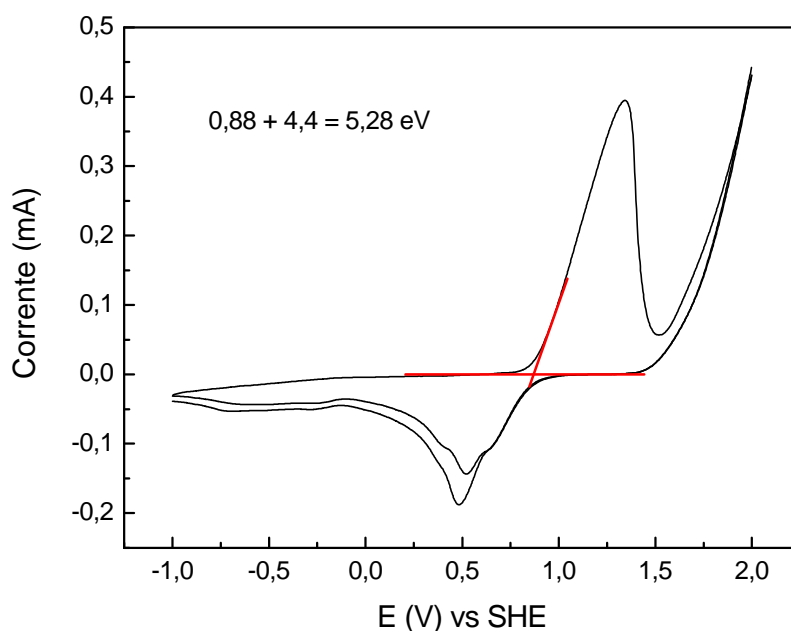


Figura 66 - Voltamograma para a molécula de DIP, o filme foi depositado sobre o eletrodo de grafite.

Na Figura 67 apresentamos o diagrama de energia de banda rígida obtido para um dispositivo utilizando o DIP com camada eletroluminescente. Os níveis de energia estão em função do nível do vácuo (zero).

A inclusão do Alq_3 abaixa a barreira de potencial para a injeção de elétrons de $1,7$ eV para $0,1$ eV tornando a injeção muito mais eficiente. A inclusão de um HTL, MTCD ou NPB, não traria grandes alterações na barreira de potencial existente na interface metal/orgânico. Mais adiante, na seção em que irá ser trata a EL, iremos observar as alterações que estes materiais (HTLs) podem causar ao comportamento do dispositivo.

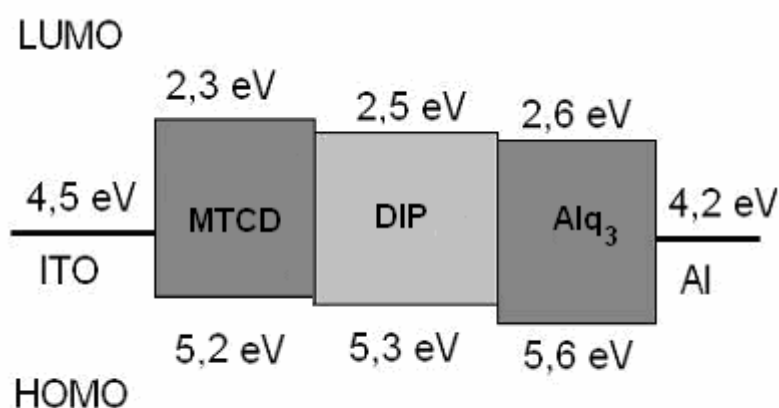


Figura 67 - Diagrama de energia proposto para o dispositivo baseado em DIP. As energias apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.

4.6.3.

Diagramas de energia para os sistemas calixarenos

Na Figura 69 apresentamos o gráfico obtido pela técnica de voltametria cíclica para o filme de calix[Al]³⁺ depositado sobre um eletrodo de grafite. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de -1,5 a 2,2 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s e sem o aparecimento do pico de hidrogênio. Para confirmar a validade das medidas os valores foram comparados aos obtidos pela voltametria cíclica do sistema orgânico em solução de acetonitrila, Figura 69. Como se pode observar o valor é o mesmo e a diferença na forma da curva se deve basicamente ao uso de uma faixa diferente de varredura (0.5 V a 2,5 V).

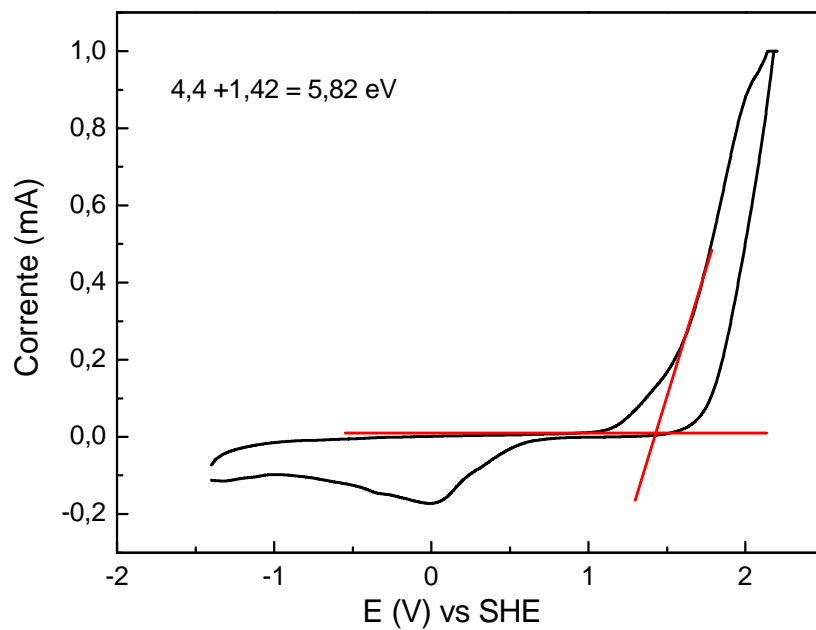


Figura 68 - Voltamograma para a molécula de calix[Al]³⁺. O filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.

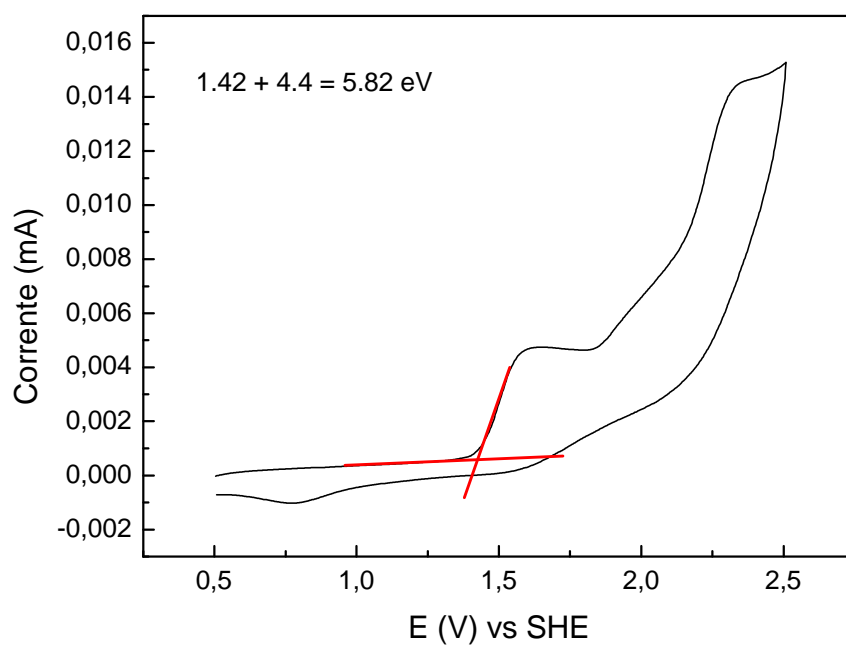


Figura 69 - Voltamograma para a molécula de calix[Al]³⁺ em solução de acetonitrila.

Na Figura 70 apresentamos o diagrama de energia proposto para o dispositivo onde o calix[Al]³⁺ seria utilizado como camada ETL e eletroluminescente. Os níveis de energia são calculados em função do nível de vácuo (zero).

A presença do filme de MTCD diminui a barreira de potencial entre o ITO e o calix[Al]³⁺ de 1,32 eV para 0,62 eV e isto contribui pra uma melhor injeção de buracos no dispositivo. A barreira de potencial existente entre o calix[Al]³⁺ e o Al, de 2,4 eV, é comparável a apresentada nos diagramas de energia onde o Alq₃ é usado como ETL. (vide os diagramas de energia apresentados anteriormente nesta seção, Figura 61, Figura 63, Figura 67 e Figura 65). Assim, o uso deste material a priori se mostra promissor, tanto pelo valor do seu LUMO quanto pela razoável PL apresentada pelo filme.

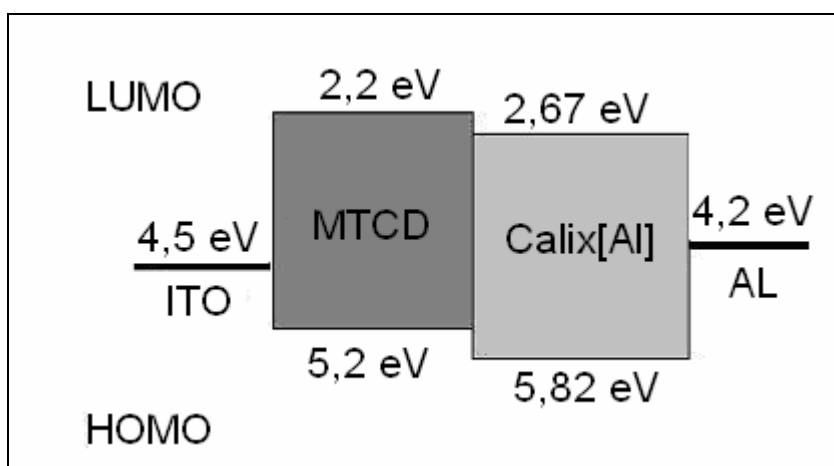


Figura 70 - Diagrama de energia proposto para o OLEDs baseado no calix[Al]³⁺. As energias apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.

Na Figura 71 apresentamos o gráfico obtido pela técnica de voltametria cíclica obtido para o filme de calix[Zn]²⁺ depositado sobre o eletrodo de grafite. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de -1,5 a 2,2 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s e sem o aparecimento do pico de hidrogênio.

Na Figura 72 apresentamos o diagrama de energia proposto para um dispositivo onde o calix[Zn]²⁺ é utilizado como camada ETL e eletroluminescente. Os níveis de energia são calculados em função do nível do vácuo (zero).

A barreira de potencial interfacial do filme calix[Zn]²⁺ com o HTL apresenta um valor (0,7 eV) dentro de limites razoáveis para seu funcionamento. Ao mesmo tempo, o potencial da interface com o metal usado como cátodo é muito alto, 1,88 eV. A razão pela qual isto pode estar acontecendo ainda não está claro.

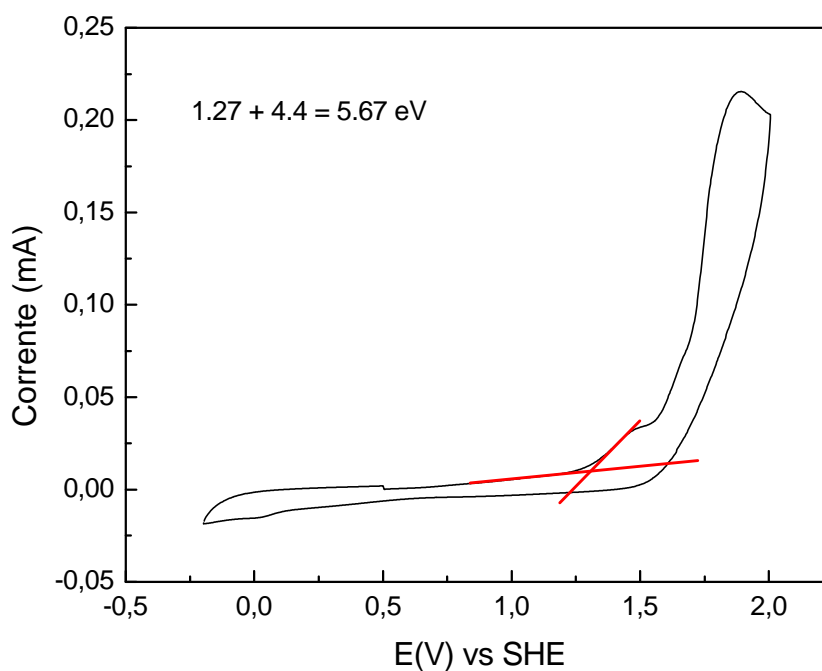


Figura 71 - Voltamograma para a molécula de calix[Zn]²⁺, o filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.

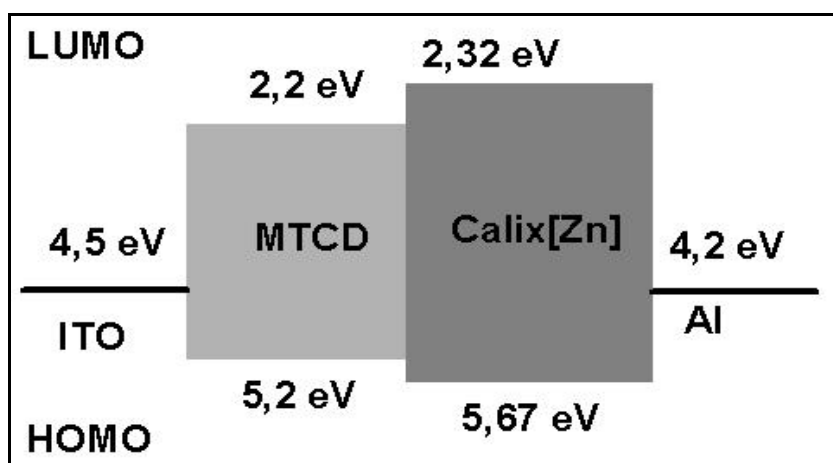


Figura 72 - Diagrama de energia proposto para o OLEDs baseado no calix[Zn]²⁺, as energias apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de HOMO e LUMO dos materiais estudados neste trabalho. Os valores do HOMO foram obtidos pela técnica de voltametria cíclica e o LUMO foi obtido a partir da soma da energia do HOMO com o gap.

Tabela 6– Valores de HOMO e LUMO dos materiais estudados neste trabalho

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)
BPEB	5,65	2,65
TPEB	5,70	2,22
QPEB	5,65	2,27
DIP	5,30	2,50
Calix[Al] ³⁺	5,82	2,67
Calix[Zn] ²⁺	5,67	2,32

4.7.

Estudo da eletroluminescência

4.7.1.

Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula BPEB

Na Figura 73 apresentamos a estrutura utilizada no dispositivo que apresentou as melhores características e Figura 74 é mostrado o espectro de eletroluminescência para este dispositivo. É possível observar que a EL do dispositivo difere da forma apresentada na PL do filme, principalmente no que concerne à estrutura.

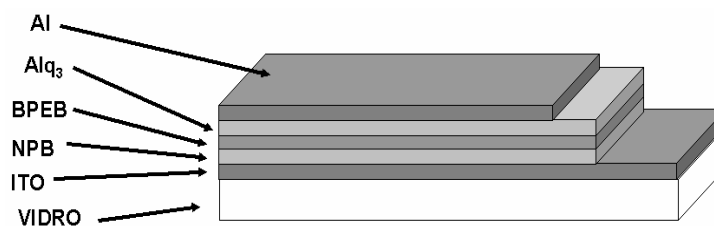


Figura 73 - Arquitetura do dispositivo otimizado baseado em BPEB. Espessuras utilizadas: ITO (1500 Å), NPB (350 Å), BPEB (300 Å), Alq₃ (50 Å) e Al (1500 Å).

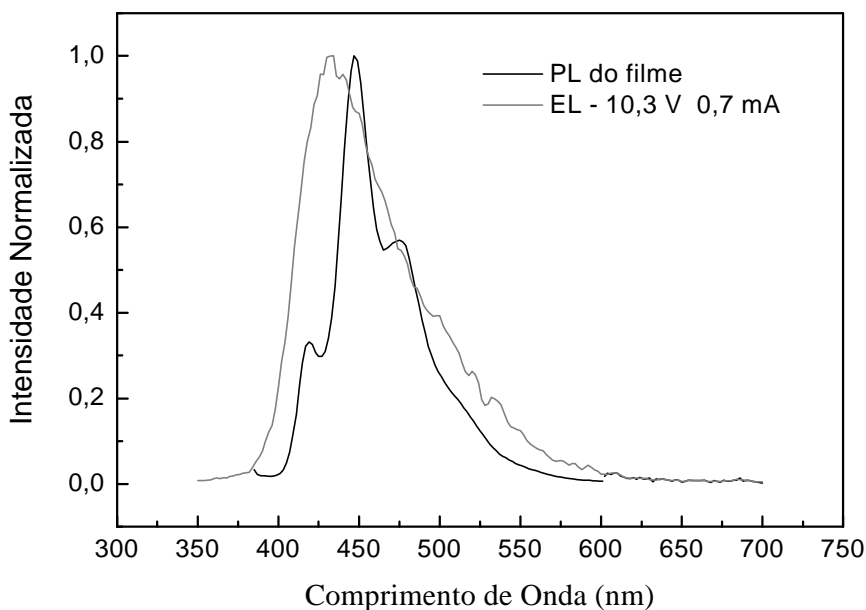


Figura 74 – Comparação entre os espectros de eletroluminescência e PL do filme, para o dispositivo baseado em BPEB, com a estrutura apresentada na Figura 73.

Na comparação entre os espectros de PL e EL apresentados na Figura 74, é possível notar que o centro de emissão está deslocado de 15 nm: o pico de PL está a 447 nm e o de EL a 432 nm. As diferenças nas larguras a meia altura se devem ao fato de que a emissão eletroluminescente apresenta pequenas variações na relação de intensidade entre os modos de emissão do sistema BPEB. Este fato é o responsável direto pela variação do centro de emissão. Assim, fica evidente que os estados emissores em ambos os casos, PL e EL, são de mesma origem, transições $\pi \rightarrow \pi^*$.

Na Figura 75 é apresentado o diagrama de cromaticidade (CIE, que representa a sensação, cor resultante, que o olho humano irá perceber. Obtido a partir do espectro de eletroluminescência) obtido para o dispositivo desta seção. Pode-se notar que a emissão do OLED é azul, em uma região relativamente próxima a borda, $x=0,15$ e $y=0,17$ (regiões próximas a borda indicam maior pureza de cor). A obtenção de OLEDs que emitam no azul é muito importante para uma possível composição com o vermelho e verde para a construção de displays multicoloridos. A obtenção deste tipo de OLED é difícil pois, o valor do gap e dos níveis de injeção muitas vezes são altos, implicando em uso de altas tensões, que podem degradar o dispositivo.

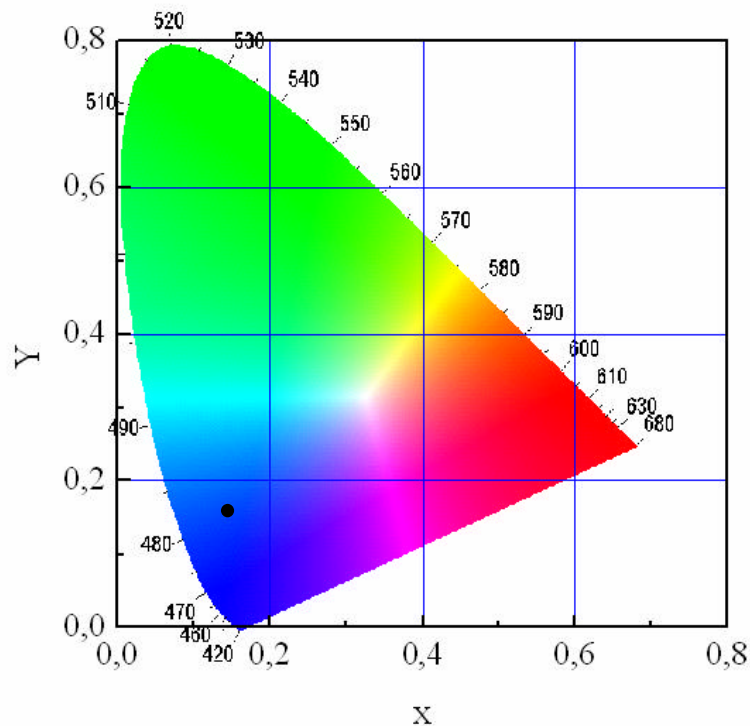


Figura 75 - Diagrama CIE obtido para o dispositivo baseado em BPEB arquitetura do dispositivo é apresentado na Figura 73. Coordenadas, $x = 0,15$ e $y = 0,17$.

Na Figura 76 é apresentado o comportamento I-V para o dispositivo bem como a variação da potência emitida em função da tensão aplicada, em polaridade direta, ITO positivo e Al negativo. No caso da curva I-V é possível notar o comportamento retificador do dispositivo, onde se observa uma baixa tensão de trabalho (tensão inicial de 8,5 V).

A potência de emissão varia em conformidade com a corrente no dispositivo. O melhor resultado de luminância foi de 240 cd/m² a 11,5 V. Com este resultado podemos calcular a eficiência quântica externa h , descrita por:

$$h = \frac{AL}{I} \quad (4.1)$$

onde A é a área ativa do dispositivo, L a luminância e I a corrente que passa pelo OLED. Para este dispositivo obtemos $h=0,22$ cd/A.

O dispositivo apresentou baixa resistência à degradação, para melhorar esta característica um encapsulamento do dispositivo é necessário.

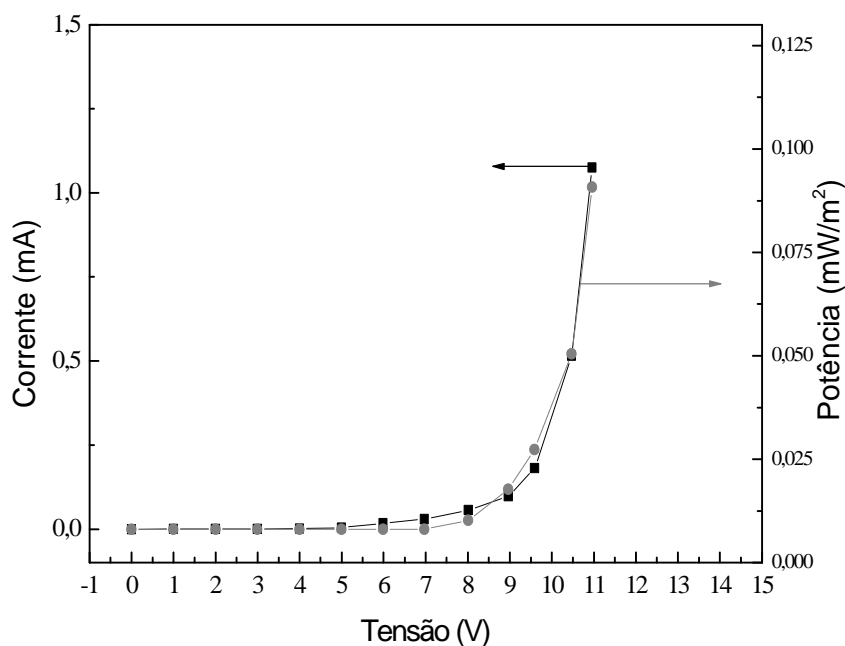


Figura 76 - Curva IxV e de potência emitida em função da tensão para o dispositivo baseado em BPEB.

4.7.2.

Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula TPEB

Para estudar a eletroluminescência foram fabricados diversos dispositivos, Com variações nas espessuras das diversas camadas procuramos otimizar o dispositivo final. Para a produção dos dispositivos foram utilizados os parâmetros para a deposição apresentados anteriormente na Tabela 4. Na Figura 77 apresentamos a estrutura do dispositivo que apresentou a melhor eficiência luminosa e na Figura 78 o seu espectro eletroluminescente em função da tensão aplicada para este.

O dispositivo não apresentou um comportamento eficiente. Mesmo variando as espessuras dos filmes (tanto das camadas HTL e ETL) não foi observada uma boa eletroluminescência. A deconvolução do espectro mostrou que grande parte da EL é devida a eletroluminescência do Alq₃ (Figura 79). Para a deconvolução foram utilizados os seguintes parâmetros, Tabela 7:

Tabela 7 – Parâmetros utilizados para o ajuste da eletroluminescência do TPEB.

Material	Pico (eV)	hwfw (eV)
Alq ₃	2,52	0,32
TPEB	2,82	0,27

Os valores utilizados para ajustar o espectro foram obtidos das emissões de fotoluminescência dos filmes de TPEB e Alq₃. O fato de que a banda de emissão do Alq₃ está presente já era esperado, tendo em vista a alta barreira de potencial (0,68 eV) existente na interface entre o TPEB e Alq₃. Este valor prejudica a injeção de elétrons no TPEB. Desta forma a recombinação acontece próximo à interface orgânica TPEB/Alq₃, justificando o aparecimento da banda de emissão do Alq₃.

Como o dispositivo apresenta um mecanismo de degradação muito rápido, (observe na Figura 78 que a intensidade do espectro obtido a 18 V é menor que o obtido a 15 V), não foi possível obter dados relativos a eficiência do dispositivo. Na Figura 80, é apresentado o diagrama CIE para este dispositivo, a emissão é verde azulada, com coordenadas $x = 0,12$ e $y = 0,26$.

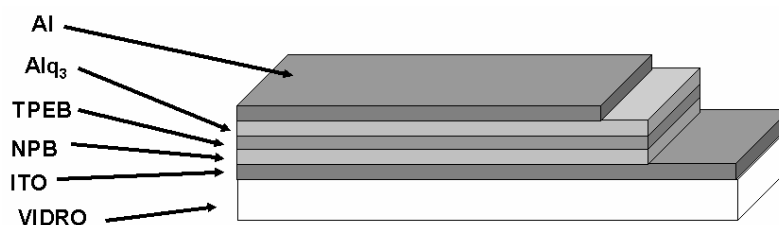


Figura 77 - Arquitetura do dispositivo otimizado baseado em TPEB. Espessuras utilizadas: ITO (150 nm), NPB (40 nm), TPEB (40 nm), Alq₃ (5 nm) e Al (150nm).

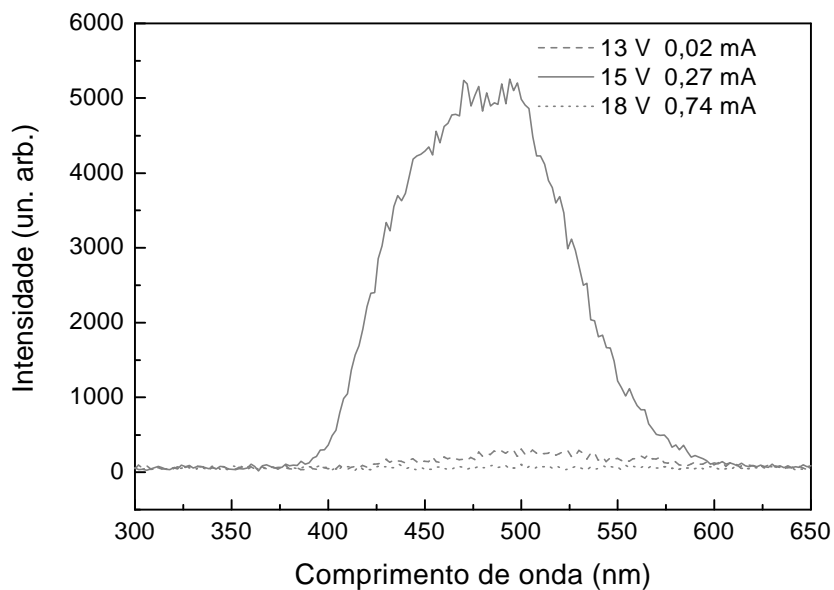


Figura 78 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada para o dispositivo baseado em TPEB.

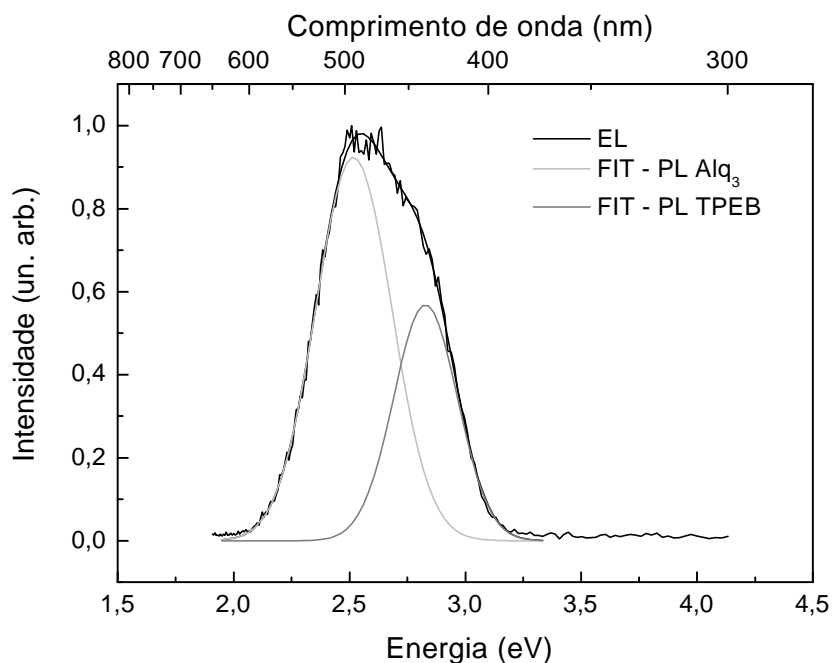


Figura 79 - Deconvolução do espectro de eletroluminescência do dispositivo baseado em TPEB. Os parâmetros utilizados para a deconvolução são apresentados na Tabela 7.

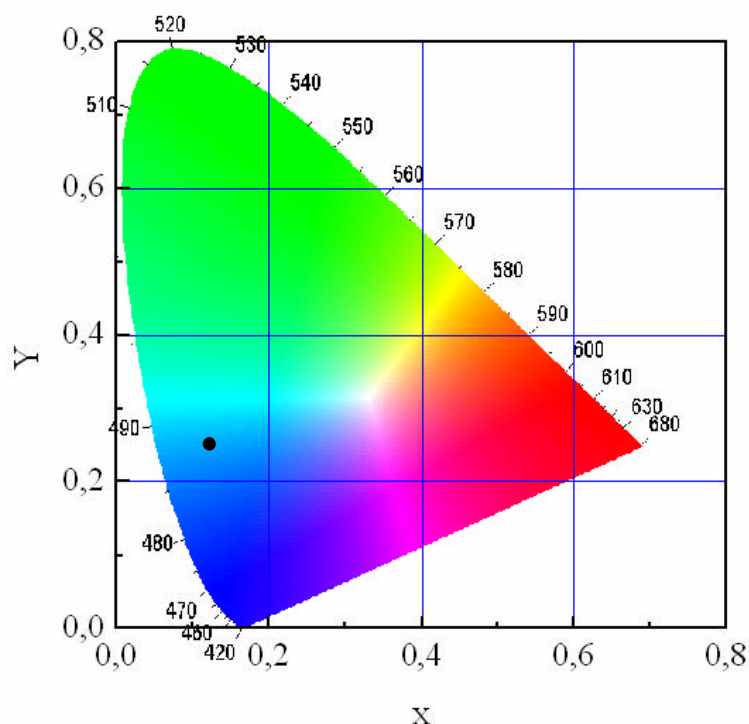


Figura 80 – Diagrama CIE para o dispositivo utilizando o TPEB como camada EL. Coordenadas $x = 0,12$ e $y = 0,26$.

4.7.3.

Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula QPEB

Para a produção dos dispositivos foram utilizados os parâmetros para a deposição apresentados anteriormente na Tabela 4. Na Figura 81 apresentamos a arquitetura utilizada para estudar a eletroluminescência do dispositivo construído com QPEB como camada eletroluminescente e na Figura 82 apresentamos o espectro eletroluminescente em função da tensão aplicada, obtido para o este dispositivo.

Este OLED foi o que se mostrou mais estável dentre os três sistemas DSBs estudados, mas sua luminância se mostrou baixa, da ordem de 170 cd/m^2 com uma eficiência quântica externa $\eta = 0,14 \text{ cd/A}$. Na Figura 83 é apresentado o diagrama CIE obtido para este dispositivo onde pode-se ver que a emissão do OLEDs é verde-amarelada, coordenadas $x=0,32$ e $y=0,48$. O espectro de eletroluminescência difere da PL obtida para o filme. O centro de

emissão do espectro de eletroluminescência está deslocado para regiões de menor energia (região do vermelho). Na Figura 84 apresentamos um gráfico onde é possível observar as diferenças entre a PL e a eletroluminescência. Este comportamento não pode ser atribuído a emissões referentes aos materiais utilizados como HTL ou ETL, pois os mesmos não apresentam bandas de emissão nesta região.

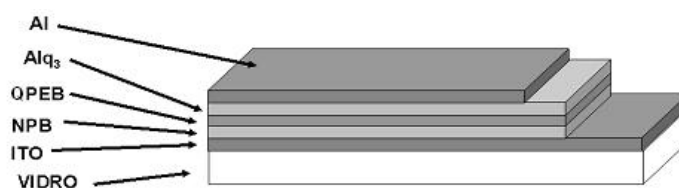


Figura 81 - Arquitetura do dispositivo otimizado baseado em QPEB. Espessuras utilizadas: ITO (150 nm), NPB (40 nm), QPEB (40 nm), Alq₃ (15 nm) e Al (150 nm).

Observando o comportamento apresentado pelos dispositivos construídos com BPEB, TPQB e QPEB, é possível notar, Figura 85, que a banda de emissão eletroluminescente está se deslocando para menores energias em função do aumento do número de radicais [2-(4-piridil)etenil]. Isto caracteriza um efeito batocrômico [18], onde o aumento do número de radicais é responsável por este deslocamento. O deslocamento entre a PL e a EL para regiões de menor energia é naturalmente observado em sistema OLEDs, em muitos casos devido a decaimento radiativo de armadilhas de cargas, como explicado na seção 2.

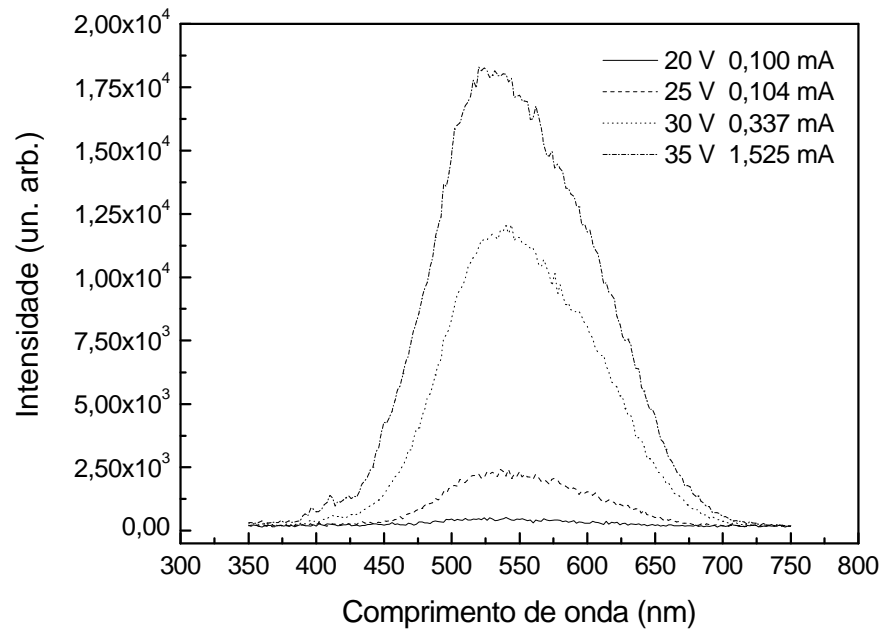


Figura 82 - Espectro de EL em função da tensão aplicada para o dispositivo baseado em QPEB.

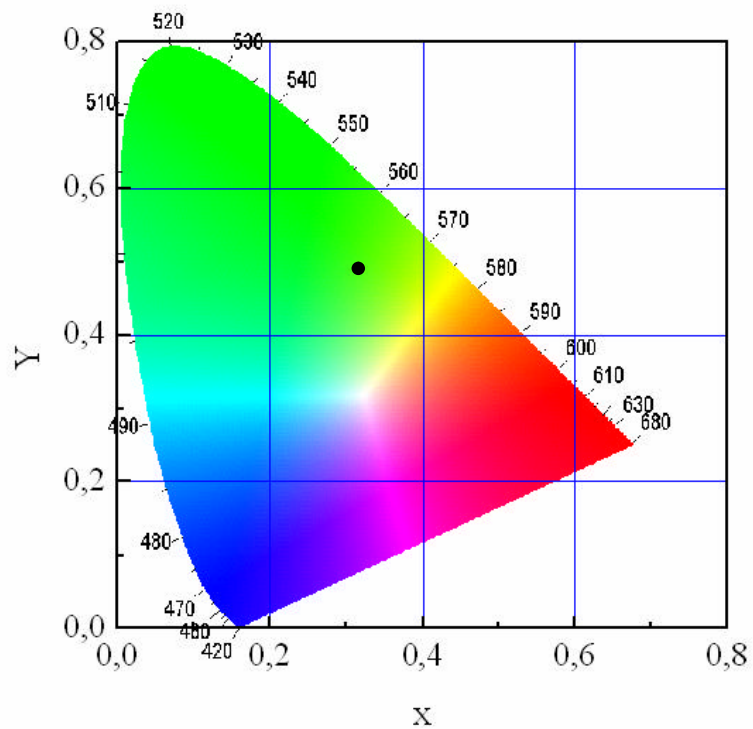


Figura 83 - Diagrama CIE para o dispositivo com QPEB como camada eletroluminescente. Coordenadas $x = 0,32$ e $y = 0,48$.

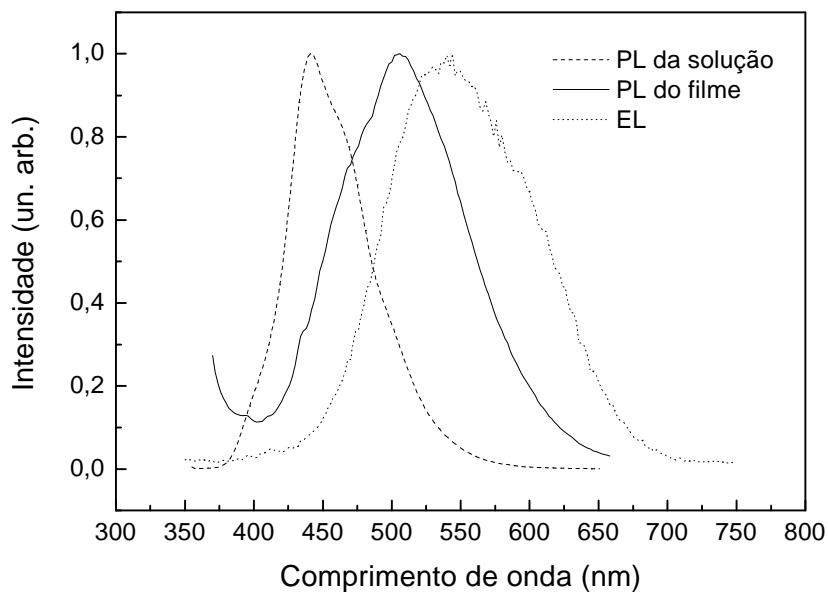


Figura 84 – Comparação entre o espectro de eletroluminescência do OLED com QPEB como camada eletroluminescente e a PL da solução de QPEB em acetonitrila e de um filme do mesmo composto com espessura de 50 nm sobre um substrato de quartzo.

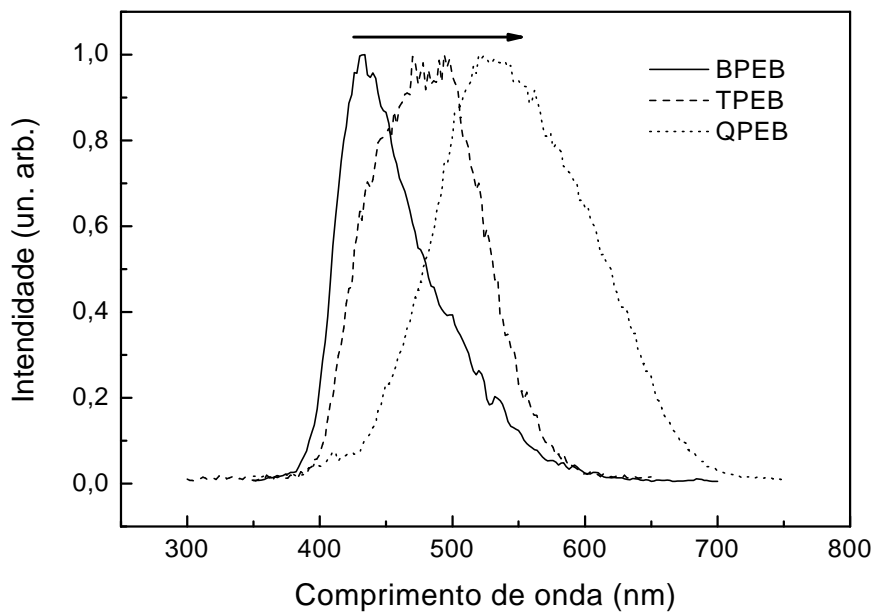


Figura 85 – Comparação entre os espectros de eletroluminescência de dispositivos construídos com DSBs como camada ativa. É visível o efeito batocrômico entre os diversos materiais.

4.7.4.

Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula DIP

Na Figura 86 apresentamos os espectros de eletroluminescência de um dispositivo monocamada (50 nm) de DIP. Este dispositivo foi construído para medir a emissão eletroluminescente do DIP sem a influência das camadas HTL e ETL. Como pode ser observado na Figura 87, o espectro a emissão eletroluminescente apresenta uma banda mais larga que a apresentada pela PL da molécula. Enquanto a emissão eletroluminescente apresenta, em energia, como centro da banda o valor de 2,47 eV e uma largura a meia altura de 0,27 eV, a PL apresenta uma largura a meia altura de 0,18 eV para uma banda de emissão centrada em 2,50 eV. Os parâmetros da banda de emissão, estabelecidos com o espectro de eletroluminescência do dispositivo mono camada, serão utilizados para ajustar os espectros de eletroluminescência dos dispositivos bi camada e tri camada.

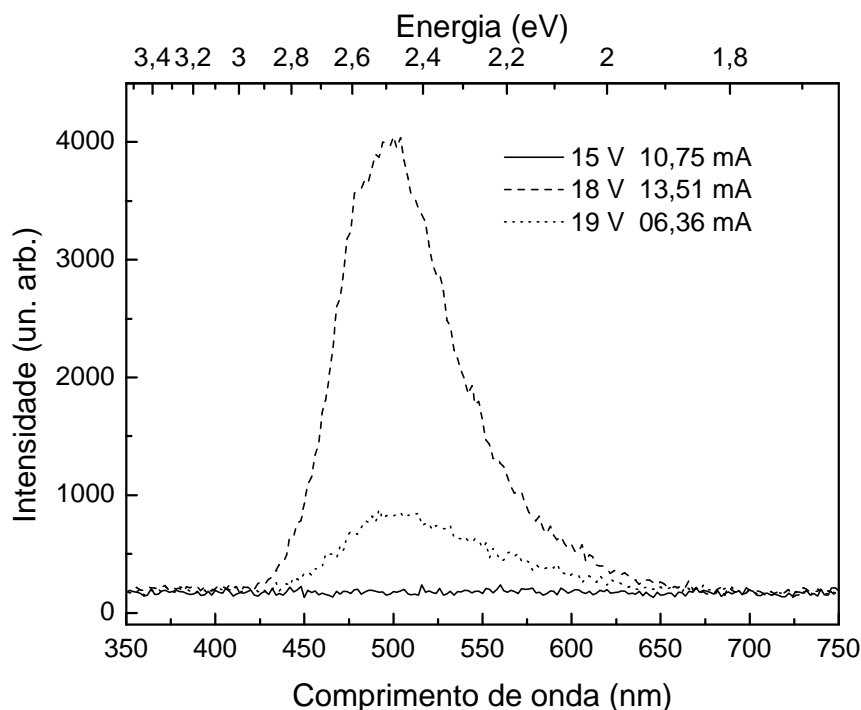


Figura 86 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada, dispositivo mono camada 50 nm de DIP.

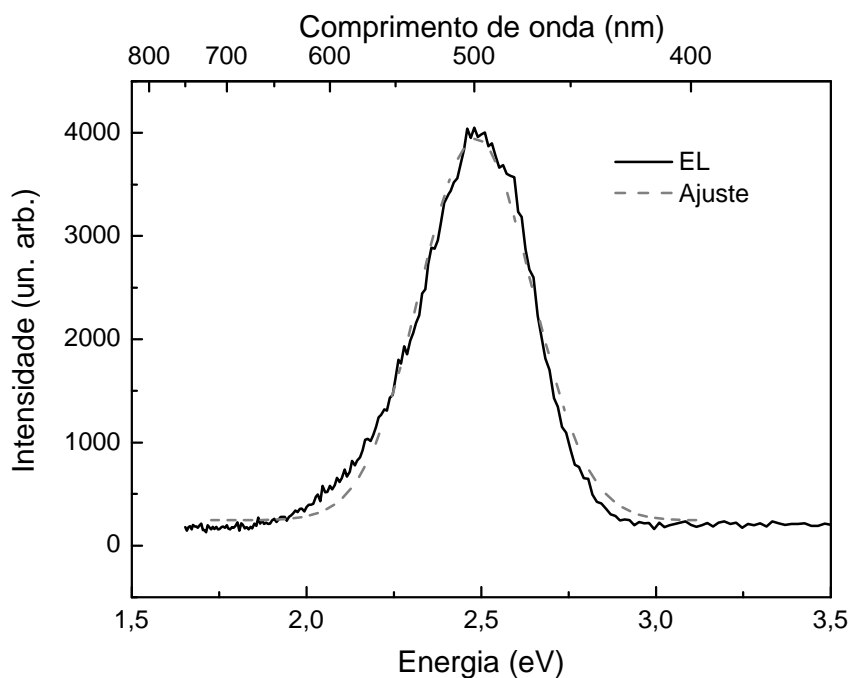


Figura 87 – Espectro eletroluminescente utilizado para encontrar os parâmetros de ajuste.

O dispositivo mono camada não apresentou uma boa EL e nem uma boa estabilidade. De fato como se pode notar na Figura 86, o espectro obtido a 19 V tem menor intensidade que o obtido a 18 V, indicando que ocorreu uma degradação dos mecanismos que governam a eletroluminescência. Com isso, procuramos estabelecer uma arquitetura que melhorasse as propriedades do dispositivo.

Uma primeira idéia foi colocar uma camada HTL para melhorar a eficiência na injeção de buracos e para isso foi escolhido o MTCD. Na Figura 88 apresentamos os espectros de EL para um dispositivo bicamada (50 nm de MTCD e 50 nm de DIP). A inclusão do filme HTL melhorou a estabilidade do dispositivo, mas a sua eletroluminescência continuou baixa. A largura a meia altura do espectro é maior (0,44 eV) e o centro da banda de emissão é deslocado para menores energias (2,41 eV). Ajustando o espectro de eletroluminescência, apresentado na Figura 88, com os parâmetros de ajuste encontrado para o dispositivo monocamada. É possível notar a existência de uma nova banda de emissão, junto com a banda de emissão eletroluminescente do DIP, apresentado Figura 89.

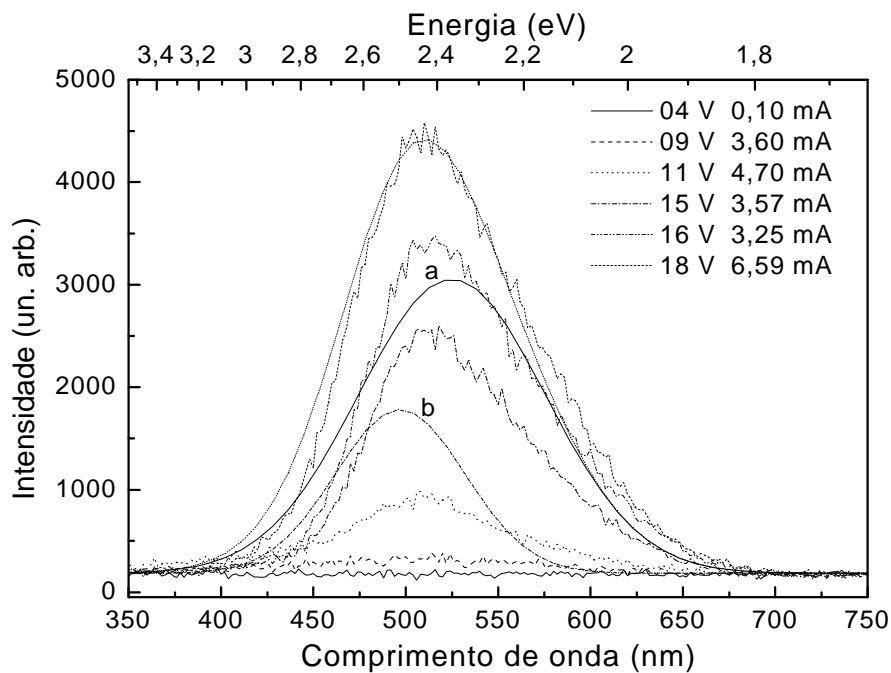


Figura 88 - Espectros de eletroluminescência em função da tensão aplicada no dispositivo com 50 nm de MTCD e 50 nm de DIP. A letra “a” se refere à banda de emissão eletroluminescente do DIP e a letra “b” é referente à banda desconhecida.

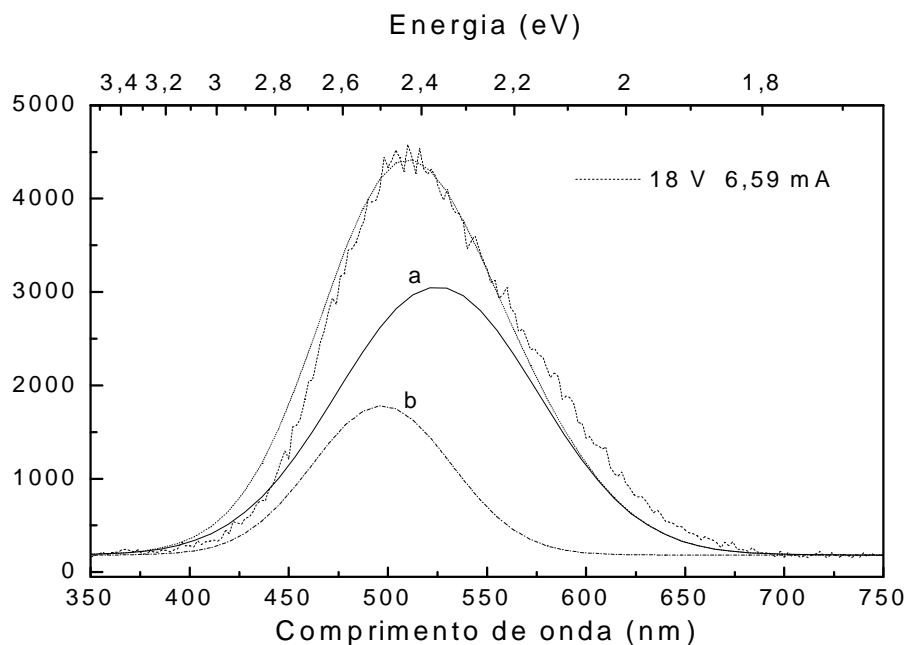


Figura 89 - Espectro de eletroluminescência com um ajuste para se determinar as componentes da banda de emissão eletroluminescente. A letra “a” se refere à banda de emissão eletroluminescente do DIP e a letra “b” é referente à banda desconhecida.

A inclusão do filme HTL não melhorou satisfatoriamente as propriedades do dispositivo. A banda de eletroluminescência está mais larga indicando que de alguma forma o balanço de injeção de portadores está alterando a emissão.

Procuramos então utilizar uma camada ETL (Alq_3) para melhorar a injeção de elétrons e possivelmente ajustar de maneira mais eficiente o balanço de injeção dos portadores.

Na Figura 90 apresentamos a estrutura básica de um dispositivos tri camada e na Figura 91 os espectros de eletroluminescência para o este dispositivo. A inclusão do filme ETL tornou o dispositivo mais estável e com uma eficiência eletroluminescente melhor, mas ainda temos uma banda larga de emissão e a intensidade não chegou a níveis satisfatórios. Para o melhor dispositivo baseado em DIP com o MTCD como HTL, obtivemos uma luminância de 70 cd/m^2 a 30 V com uma eficiência quântica externa $\eta = 0,22 \text{ cd/A}$.

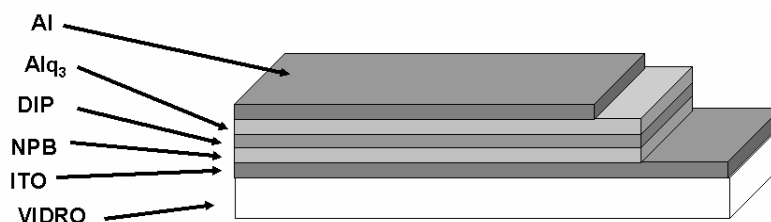


Figura 90 - Arquitetura de um dispositivo tricamada, otimizado baseado em DIP. Espessuras utilizadas: ITO (150nm), MTCD (35 nm), DIP (80 nm), Alq_3 (15 nm) e Al (150 nm).

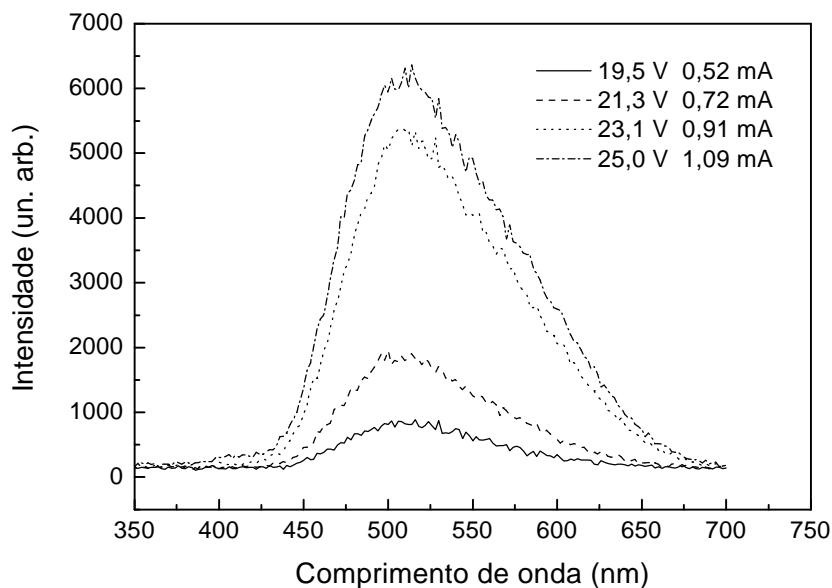


Figura 91 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada para um OLED baseado em DIP como camada eletroluminescente. Dispositivo tri camada com 35 nm de MTCD, 80 nm de DIP e 15 nm de Alq₃.

Com o objetivo de investigar o alargamento da banda de emissão eletroluminescente, construímos diversos dispositivos com espessuras diferentes do filme de DIP. Na Figura 92 apresentamos o comportamento da eletroluminescência em função da espessura do filme de DIP para dispositivos tri camada com um filme de MTCD como HTL. É evidente que com aumento da espessura do filme de DIP (de 40 para 80 nm) a banda de emissão se torna mais estreita e converge para os parâmetros estabelecidos para a banda de eletroluminescência do dispositivo mono camada.

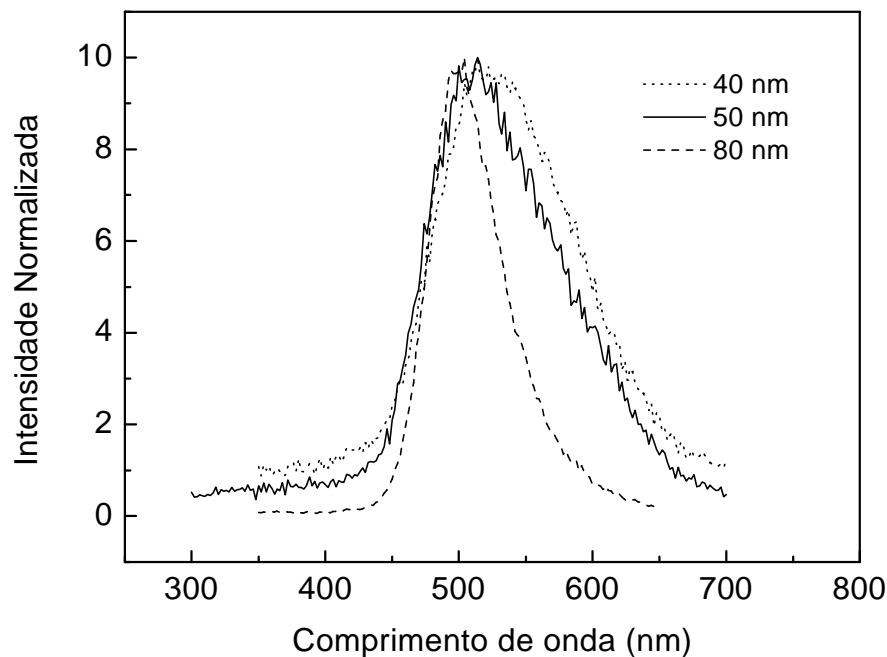


Figura 92 – Comportamento da banda de emissão eletroluminescente dispositivo tri camada em função da espessura usada para o filme de DIP.

O deslocamento observado na banda de emissão eletroluminescente não pode ser atribuído a uma emissão eletroluminescente do MTCD, pois já foi mostrado, [19], que este não apresenta eletroluminescência significativa. O aparecimento desta nova componente na banda de emissão sugere a possibilidade de estar ocorrendo uma emissão por eletroplex [20] junto à interface MTCD/DIP. A emissão eletroplex geralmente resulta em uma banda de emissão com comprimentos de onda de menor energia (deslocada para o vermelho). Pode-se discuti-la em termos de fosforescência ou recombinação direta de elétron-buraco na interface orgânica [21], diferentemente de uma emissão por exciplex, onde a excitação não é por campo elétrico e sim por uma foto-excitação. No nosso caso podemos comprovar a ocorrência do primeiro, onde apenas com a aplicação de altos campos se observa esta emissão que não pode ser atribuída a nenhum dos sistemas moleculares envolvidos. Como mostrado na Figura 92, a uma espessura suficientemente grande de DIP a emissão eletroplex deixa de ocorrer. Na Figura 93 é apresentado os decaimento normais e via electroplex assinalados por “a “ e “b” respectivamente.

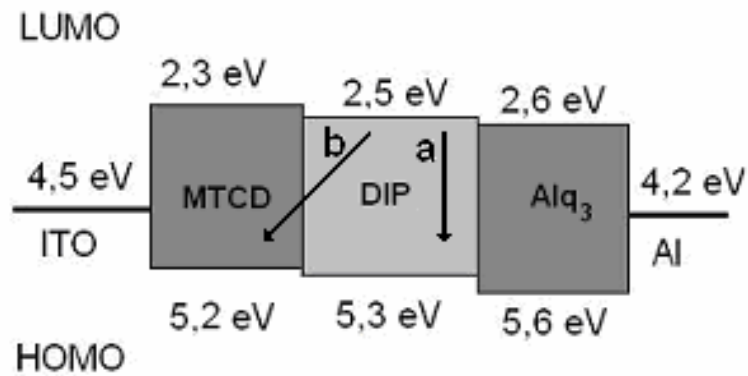


Figura 93 – Diagrama de energia proposto para o dispositivo baseado em DIP. As setas “a” e “b” são referentes a transições normais e electroplex respectivamente.

Devido a uma grande influência na banda de emissão gerada pelo MTCD, procuramos construir um dispositivo com uma diferente camada HTL. Neste caso escolhemos um filme de NPB. Na Figura 94 são apresentados os espectros de eletroluminescência para um dispositivo tri camada, com um filme de NPB como HTL. Foi observado que a intensidade da eletroluminescência aumenta consideravelmente bem como a banda de emissão ficou mais estreita

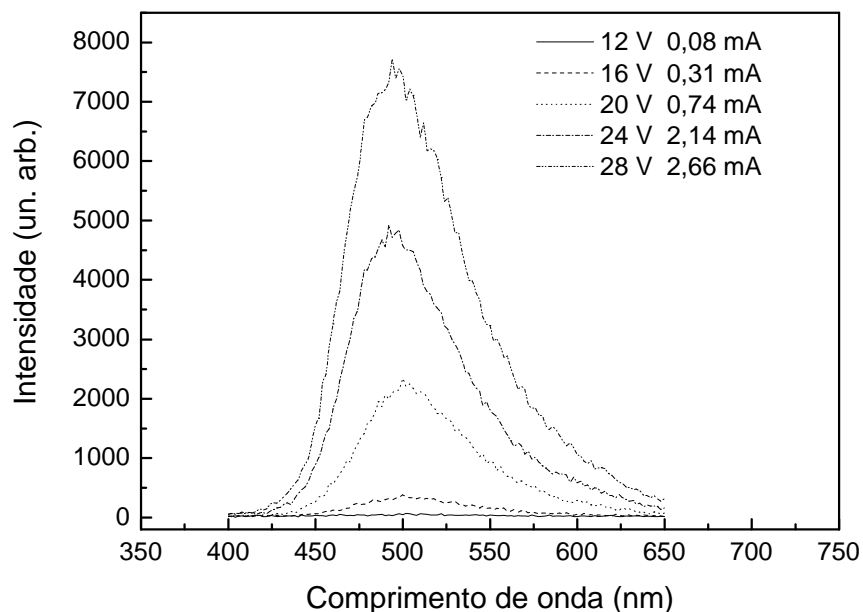


Figura 94 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada para um dispositivo tri camada com 50 nm de NPB, 50 nm de DIP e 15 nm de Alq₃.

Na Figura 95 apresentamos os espectros de eletroluminescência para o dispositivo que apresentou a maior eficiência, com uma banda de emissão estreita e uma tensão de trabalho razoável (consideramos tensões de trabalho próximas a 10 V como boas). A banda de emissão é ligeiramente diferente da banda obtida para o dispositivo mono camada. Isto pode ocorrer pelo fato de que a recombinação dos portadores é próxima à interface molecular DIP/Alq₃.

Na Figura 96 é apresentada a deconvolução do espectro de eletroluminescência deste dispositivo tri camada. Onde a banda assinalada com a letra “a” é referente a emissão do Alq₃. Com o ajuste da banda de emissão podemos confirmar a idéia de que a recombinação está ocorrendo próxima a interface molecular DIP/Alq₃, pois fica evidente a contribuição da eletroluminescência do Alq₃. Para realizar o ajuste do espectro utilizamos os seguintes parâmetros, Tabela 8;

Tabela 8 – Parâmetros utilizados para o ajuste da eletroluminescência do TPEB.

Material	Pico (eV)	hwfw (eV)
Alq ₃ [22]	2,33	0,33
DIP	2,47	0,27

Para este dispositivo nós conseguimos obter uma maior eficiência, obtendo uma luminância de 1.500 cd/m² com uma eficiência quântica externa $\eta = 4,5$ cd/A. Na Figura 97 é apresentado o diagrama CIE onde é indicada a cor aparente que o olho humano irá perceber, coordenada: $x = 0,17$ e $y = 0,55$.

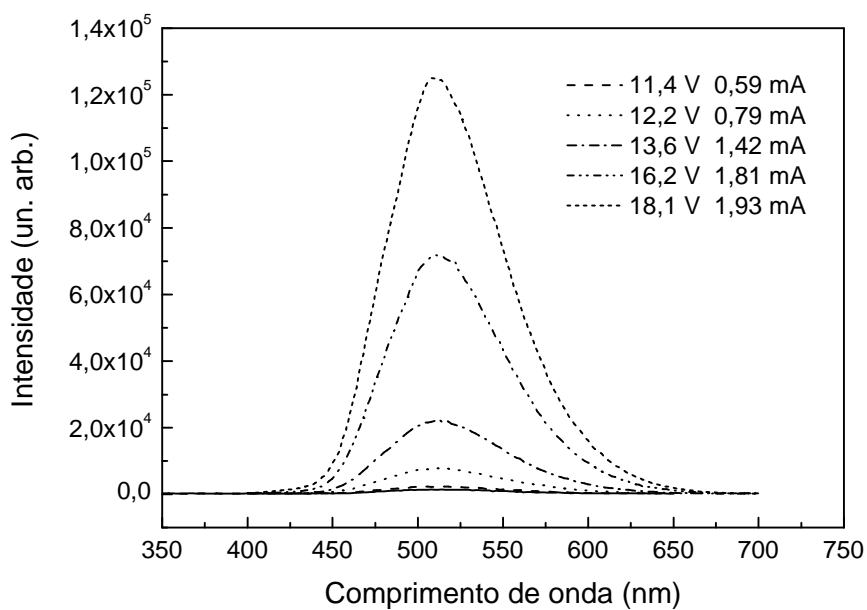


Figura 95 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada, dispositivo tri camada. Espessuras utilizadas 40 nm de NPB, 40 nm de DIP e 45 nm de Alq₃.

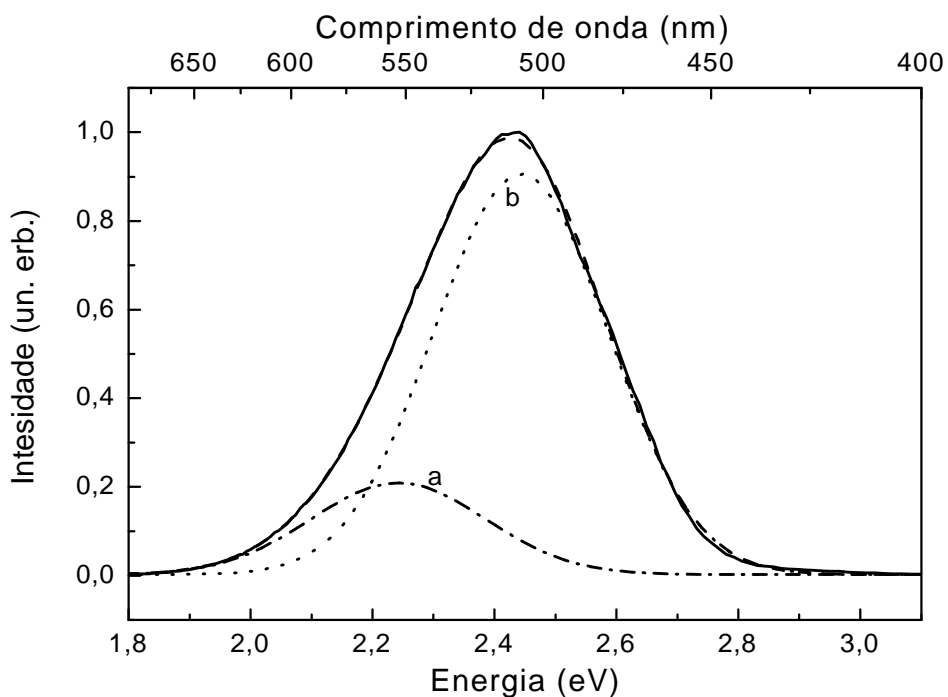


Figura 96 - Ajuste feito ao espectro de eletroluminescência do dispositivo tri camada. A letra "a" corresponde à emissão do Alq₃ a "b" à emissão do DIP.

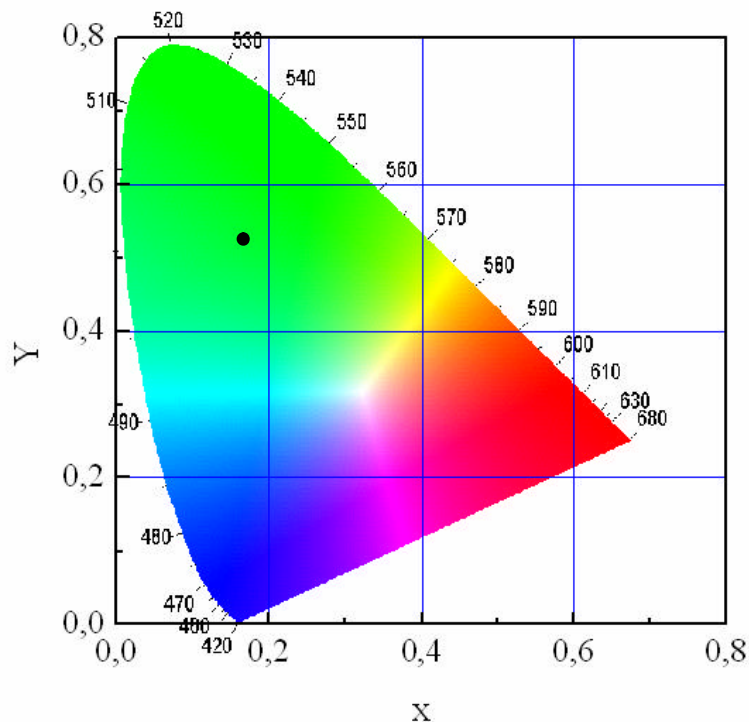


Figura 97 - Diagrama CIE para o dispositivo tricamada, com o NPB como HTL. Coordenadas $x = 0,17$ e $y = 0,55$.

4.7.5.

SUPRAOLEDs

4.7.5.1.

Estudo da eletroluminescência em dispositivos baseados na molécula calix[Al]³⁺

Na Figura 98 apresentamos os espectros de eletroluminescência para um dispositivo construído utilizando o calix[Al]³⁺ como camada emissora e ETL e na Figura 99 a estrutura utilizada para este dispositivo. Como pode ser observado, na estrutura não está incluído uma camada de Alq₃. A razão desta escolha se deve a tentativa de utilizar o calix[Al]³⁺ como camada emissora e ETL. Além disso, a emissão do Alq₃ na região verde do espectro, poderia mascarar a emissão do calix[Al]³⁺. Como esperado a banda de emissão eletroluminescente apresentou um comportamento bem peculiar. É possível perceber uma variação do centro da banda de emissão do verde (510 nm) para

o azul (446 nm) em função da tensão aplicada. É importante destacar que pequenas variações de tensão geraram desvios significativos na banda de emissão eletroluminescente. Na Figura 100 apresentamos o digrama CIE onde fica mais evidente a variação do centro da banda de emissão dos OLEDs em função da tensão aplicada. A intensidade da emissão eletroluminescente aumenta com o aumento do potencial aplicado e a forma do espectro muda continuamente. Para uma tensão de 4,3 V a banda de emissão do espectro é centrada em 510 nm e para 5,8 V em 446 nm. Esta variação do pico de emissão está provavelmente relacionada à transferência de energia entre os sítios cromóforos. Para baixos potenciais aplicados à emissão da banda centrada em 510 nm é mais eficiente e isto está relacionado com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no grupo 8-oxiquinolina. Quando aumentamos o potencial aplicado o centro da banda de emissão se desloca para 446 nm. Neste caso provavelmente a emissão está relacionada com o segundo sítio emissor, devido às interações fortes dos anéis do calixareno. Este comportamento foi observado na fluorescência do calix[Al]³⁺ em solução e filme. Na Tabela 9 são apresentados alguns dos valores do pico de emissão e das tensões correspondentes aplicadas. Como pode ser observado, o comportamento é bastante reversível. A reversibilidade existe até um determinado valor de tensão aplicada, acima deste valor começa a degradação do dispositivo.

Quanto a afirmação sobre a participação de dois sítios cromóforos na eletroluminescência do dispositivo com calix[Al]³⁺, fica confirmado pela observação da

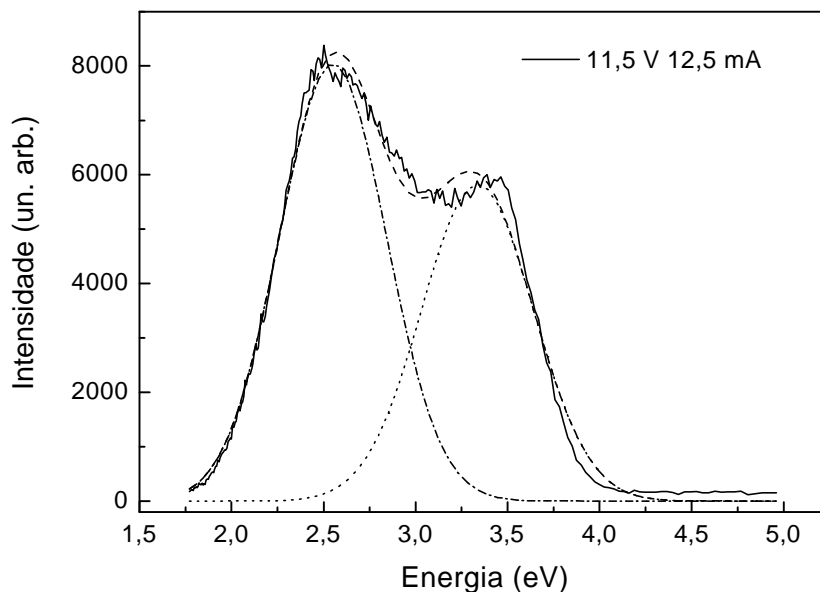


Figura 102. Aqui foi feita uma deconvolução em energia da banda de emissão total do dispositivo. Podemos observar a presença de duas bandas que compõem o espectro final. As curvas “a” e “b” correspondem a emissão dos grupamentos quinolina e fenólicos respectivamente. Poucos dispositivos fabricados apresentaram esta forte evidencia da participação das duas bandas. Em geral a transição entre as bandas de emissão com a tensão aplicada é suave e fica difícil distinguir as duas componentes.

O dispositivo apresentou uma boa estabilidade de operação a temperatura ambiente sem encapsulamento e um tempo de vida de várias horas de operação sem aparente degradação. Em comparação com outros materiais orgânicos os calixarenos apresentam um alto ponto de fusão (para este sistema não foi possível determinar o ponto de fusão) e uma alta estabilidade química agindo como uma cavidade protetora para o cromóforo quinolina. Na Figura 101, é apresentado um gráfico do tempo de vida de um dispositivo com um filme de calix[Al]³⁺ como camada emissora e ETL. Este dispositivo apresentou uma ótima estabilidade, funcionando durante 24 dias. A medida foi realizada com uma tensão aplicada constante de 4, 5 V. Durante o período de estudo do tempo de vida, a corrente variou, sendo que o decaimento da eletroluminescência é diretamente ligado a uma queda da corrente. Para ajustar a curva é necessário utilizar um decaimento exponencial de segunda ordem, com o qual obtemos dois tempos: para a primeira parte da curva 33 h e

para a segunda parte 649 h. Ao fim da experiência o dispositivo não apresentava sinais visíveis de degradação e durante vários dias era possível ligá-lo e observar uma fraca emissão.

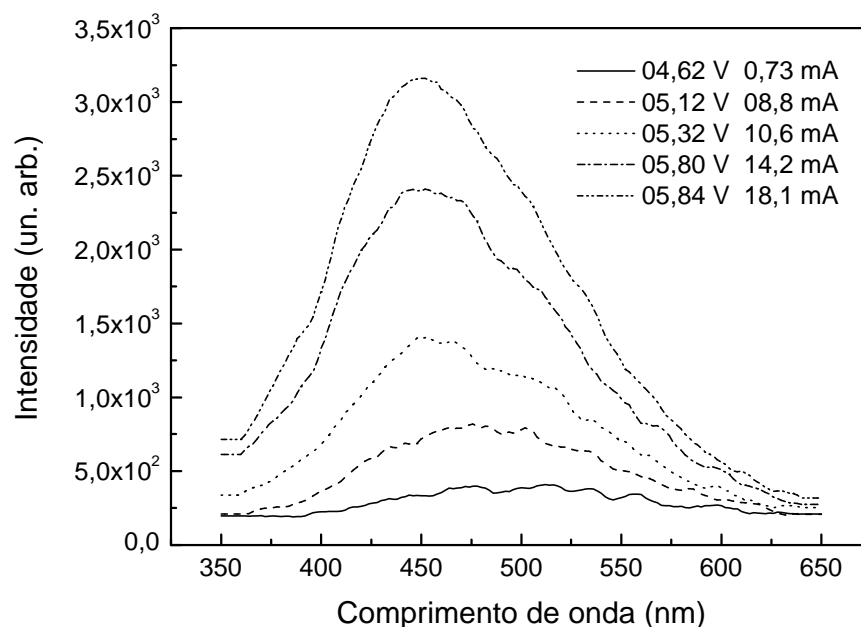


Figura 98 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada para o dispositivo baseado em calix[Al]³⁺ cuja estrutura está mostrado na Figura 99.

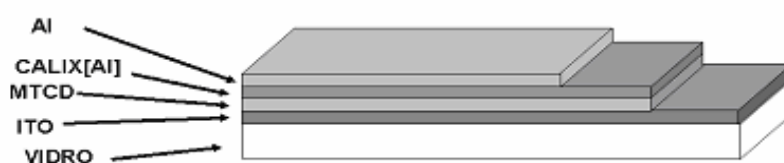


Figura 99 - Arquitetura do dispositivo baseado em calix[Al]³⁺. Espessuras utilizadas: ITO (150 nm), MTCd (50 nm), calix[Al]³⁺ (20 nm) e Al (150 nm).

Tabela 9 - Posição do centro da banda de emissão em função do potencial aplicado.

Voltagem (V)	λ (nm)	Voltagem (V)	λ (nm)
4,3	510	5,84	446
4,6	497	5,8	473
5,1	485	5,1	488
5,8	470	4,6	502
5,84	446	4,3	510

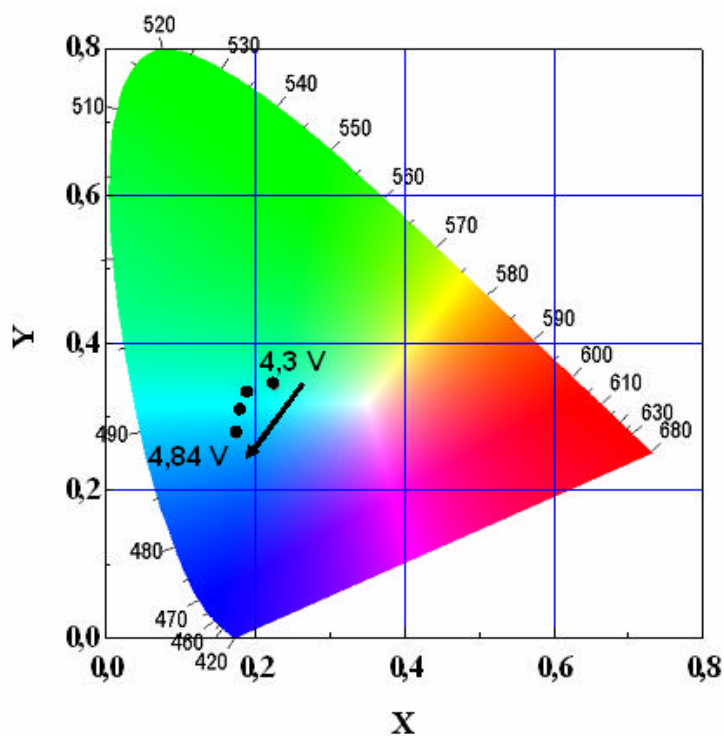


Figura 100 - Diagrama CIE para o dispositivo baseado em calix[Al]³⁺, é possível observar claramente a variação da cor resultante em função da tensão aplicada.

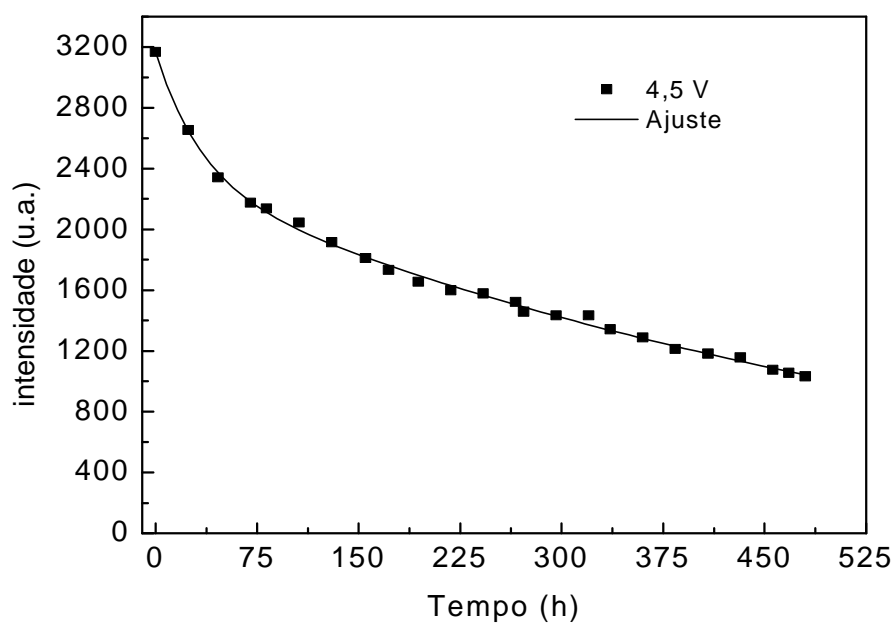


Figura 101 - Tempo de vida para o dispositivo baseado em calix[Al]³⁺.

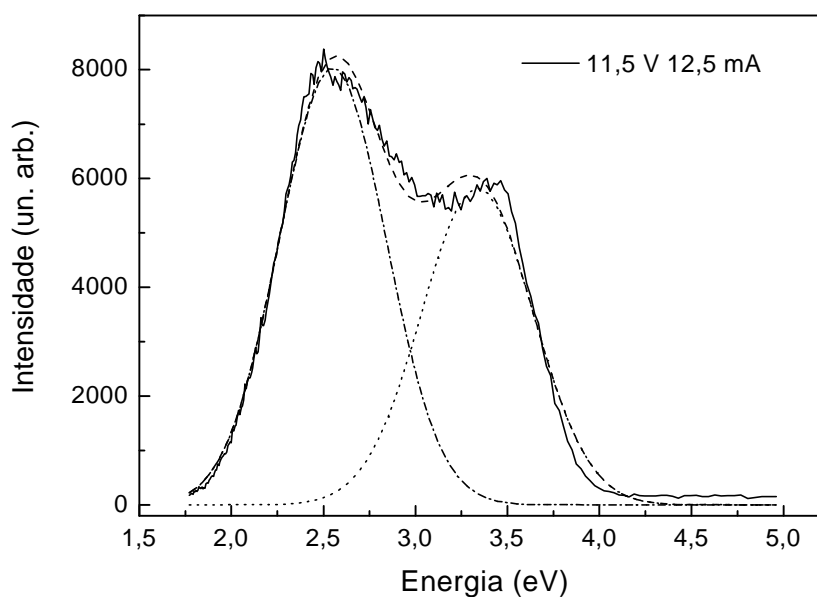


Figura 102 - Espectro de eletroluminescência para um dispositivo baseado em calix[Al]³⁺, nesta figura fica mais evidente a participação de dois sítios cromóforos na construção da banda de emissão total. O espectro “a” corresponde a emissão dos grupos quinolina e o espectro “b” corresponde a emissão dos grupos fenólicos.

4.7.5.2.

Estudo da eletroluminescência em dispositivos baseados na molécula calix[Zn]²⁺

O estudo da EL em dispositivos utilizando calix[Al]³⁺ se mostrou promissor, com isso abriu espaço para a pesquisa com outros sistemas calixarenos coordenados com outros metais. Na literatura é bem conhecida a utilização do tris-8-hidroxiquinolato de zinco (Znq₃) no lugar no Alq₃ [23]. Assim, começamos a investigar as propriedades do calix[Zn]²⁺ com a finalidade de aplicá-lo em OLEDs. Logicamente que a analogia feita entre os Mq₃ (M = Zn, Al) foi apenas uma senda a ser seguida e isto não significa necessariamente que os sistemas calix devem funcionar da mesma maneira.

Na Figura 104 apresentamos os espectros de eletroluminescência para um dispositivo onde utilizamos um filme de calix[Zn]²⁺ como camada

eletroluminescente e ETL, na Figura 105 apresentamos a estrutura utilizada para este dispositivo.

O dispositivo não apresentou boas características eletroluminescentes ou elétricas como pode ser visto na Figura 104. Na Figura 106 apresentamos um gráfico de I-V para os dois sistemas. Observe que a tensão de trabalho para o calix[Zn]²⁺ é muito maior que a apresentada pelo sistema calix[Al]³⁺.

Somente com uma tensão aplicada de 21 V era possível observar que a superfície do OLEDs apresentava uma emissão verde claro (o fato do espectro de emissão ser muito largo tende a produzir uma emissão com cores claras, próximo ao centro o diagrama CIE). O máximo de tensão que o sistema suportou foi de 22 V, mas já com uma emissão muito fraca.

Neste sistema parece que apenas a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ referente ao grupo 8-oxiquinolina participa da emissão, não aparecendo em momento algum à emissão relativa aos anéis benzênicos. Lembrando o diagrama de energia deste sistema:

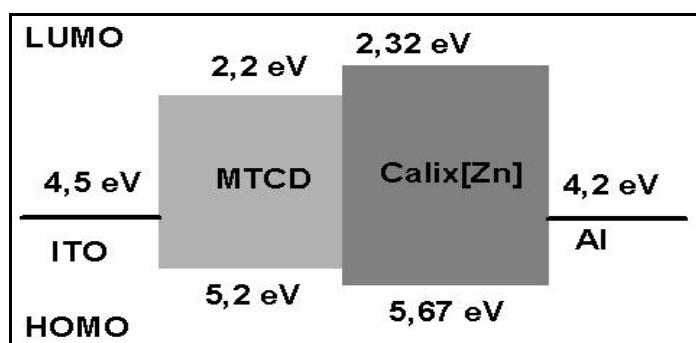


Figura 103 – Diagrama rígido de energia para o dispositivo baseado em calix[Zn]²⁺.

Fica claro que a existência de uma barreira de potencial de 1,88 eV na interface calix[Zn]²⁺/Al, torna a injeção de portadores muito complicada, explicando as altas tensões utilizadas (em comparação com aquelas do calix[Al]³⁺). Dessa forma para uma melhor utilização deste material é necessário utilizar camadas ETLs que melhorem o nível de injeção dos portadores. Como a idéia central deste estudo era a comparação direta das propriedades dos OLEDs utilizando os sistemas calixarenos seja como camadas ETL que como camadas eletroluminescentes, não foi dada continuidade a idéia de introduzir uma camada ETL neste dispositivo.

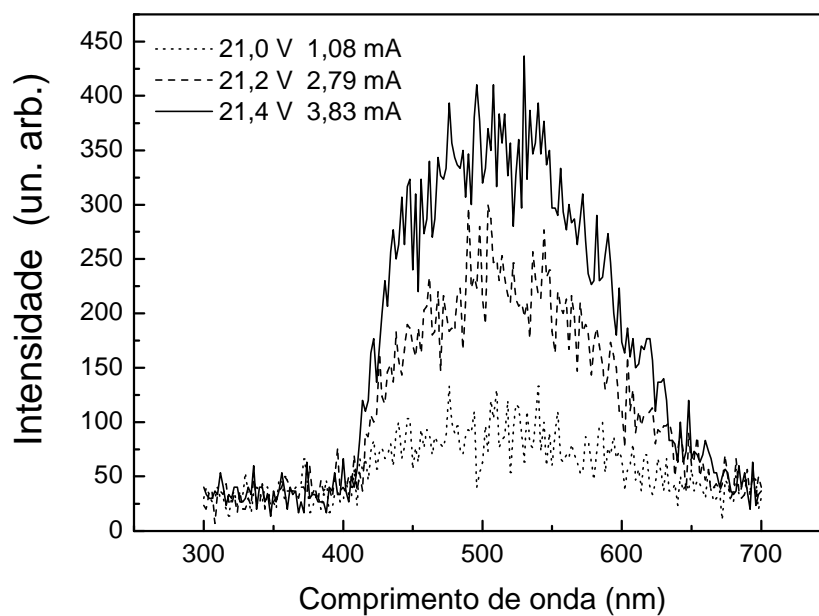


Figura 104 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada para o dispositivo baseado em calix[Zn]²⁺, estrutura do dispositivo mostrado na Figura 105.

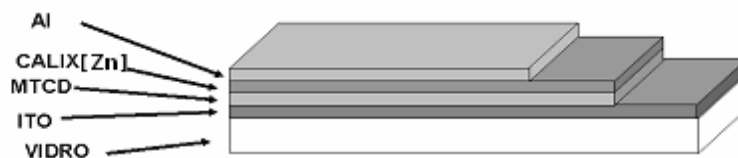


Figura 105 - Arquitetura do dispositivo baseado em Calix[Zn]²⁺. Espessuras utilizadas: ITO (150 nm), MTCD (50 nm), Calix[Zn]²⁺ (30 nm) e Al (150 nm).

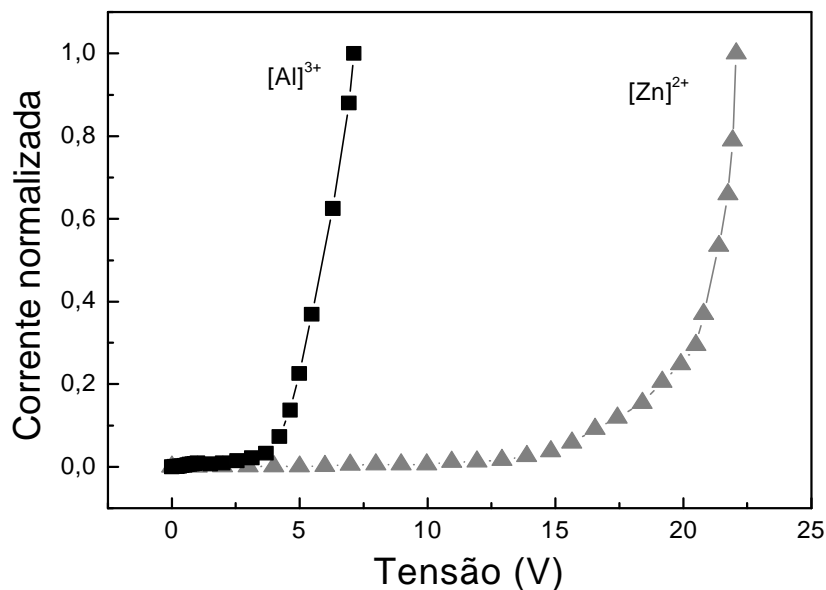


Figura 106 - Comparação entre as curvas I-V para os dispositivos baseados em calix[Me]. A corrente foi normalizada para ser possível comparar as curvas em um mesmo gráfico.

4.8.

Estudo das propriedades elétricas e de transportes dos dispositivos fabricados

Utilizando as medidas de caracterização elétrica dos diversos dispositivos fabricados foi feita uma investigação sobre os principais mecanismos de transporte e injeção que ocorrem nestes sistemas. Em alguns casos (DIP) foi possível observar a transição entre o regime de transporte limitado por carga espacial (SCL) para o regime limitado por armadilhas de cargas (TCL), efeito este previsto pela teoria, mas observado em situações reais. Para os sistemas TPEB, QPEB e DIP, foi possível utilizar uma fonte Keithley 2400 automatizada, para os sistemas BPEB e calixarenos foi utilizada uma fonte MINIPA MPC-303DI controlada manualmente.

4.8.1.

OLEDs baseados na molécula BPEB

Na Figura 107 é apresentado o comportamento J-V para o dispositivo apresentado na Figura 73, onde as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e no escuro.

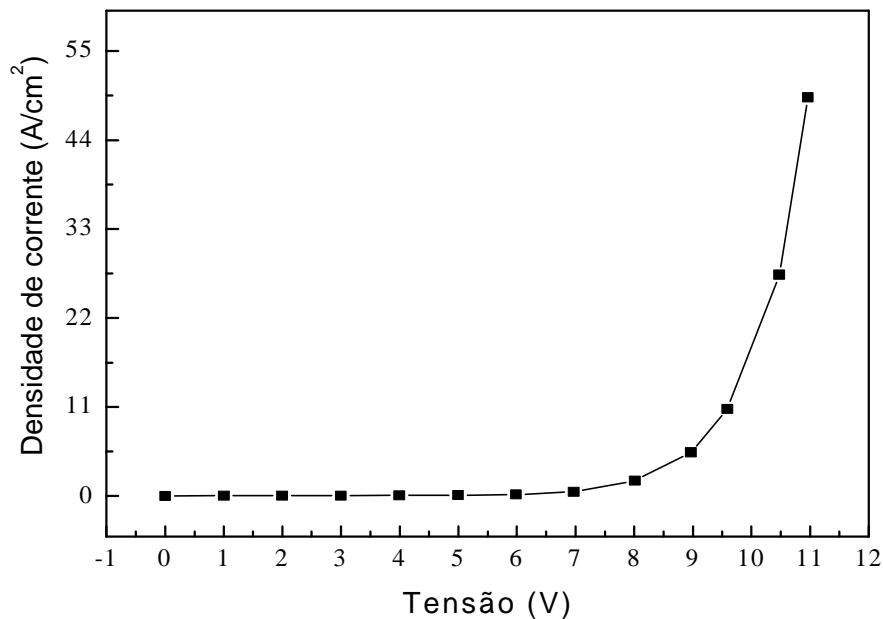


Figura 107 - Característica J-V para um dispositivo baseado em BPEB com estrutura apresentado na Figura 73.

Ajustando a curva em gráfico log-log, Figura 108, por uma razão de proporcionalidade do tipo:

$$J \propto V^{m+1} \quad (4.2)$$

é possível determinar duas regiões de transporte de cargas: a primeira, de 0 a 4 V, $m = 0$, caracterizando uma condução ôhmica e uma segunda região, 7 a 12 V, com $m = 9 \pm 1$, caracterizando um transporte por TCL.

Como já visto no capítulo 2, no regime TCL é possível determinar a mobilidade efetiva (μ_{eff}), utilizando a lei de Mott-Gurney modificada (eq. 2-11), de onde obtemos:

$$\mu_{\text{eff}} = 1,69 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Este valor está duas ordens de grandeza maior que o apresentado para materiais considerados como bons transportadores de elétrons, como por exemplo, o Alq₃ ($\mu_{\text{eff}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Utilizando a teoria TCL, é possível determinar o nível de energia (E_i) das armadilhas presentes na estrutura de banda da camada eletroluminescente, do capítulo 2:

$$E_i = mkT \quad (4-3)$$

Com $m = 9$ temos que $E_i = 0,23$ eV (para a temperatura ambiente) abaixo do nível do LUMO para o dispositivo baseado em BPEB como camada eletroluminescente.

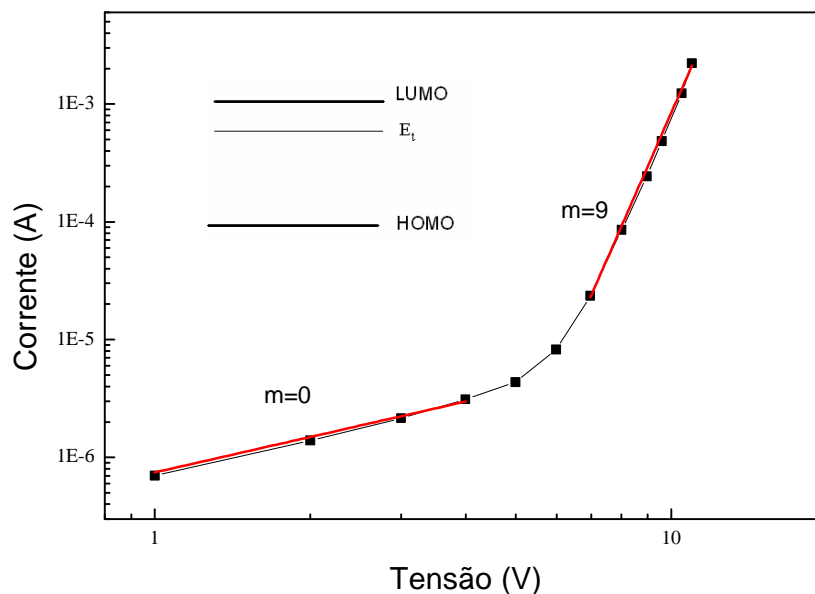


Figura 108 - Característica I-V em escala logarítmica para estudo das propriedades de transporte para o dispositivo apresentado na Figura 73. Inserido na figura é representado os níveis HOMO/LUMO com a posição relativa da distribuição das armadilhas.

É possível confirmar se o tipo de transporte de cargas é realmente controlado por TCL se o comportamento I-V satisfizer:

$$\frac{V_1}{V_2} \cong \frac{d_2^2}{d_1^2} \quad (4.4)$$

obtida a partir da eq. 2.12. Se o sistema obedece a esta relação podemos confirmar que o regime é TCL. Também podemos observar o comportamento linear que a variação da tensão deve apresentar em função do quadrado da

espessura. Para o caso do BPEB não temos muitos pontos para fazer um gráfico, mas os dados obtidos confirmam a validade do TCL, satisfazendo a eq. 4.4.

Para se determinar o mecanismo de injeção deve-se graficar o comportamento elétrico nas condições estabelecidas pela teoria (injeção por tunelamento ou termiônica), observando se o modelo em questão se ajusta à curva obtida. Na Figura 109 é apresentado um gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$, onde a linearidade presente em duas regiões distintas (p e n) caracterizam a injeção de portadores de carga por tunelamento. Neste caso, a primeira região (p), corresponde a uma injeção majoritária de buracos e a segunda região (n), corresponde a uma corrente líquida majoritária de elétrons. Na interseção das duas regiões temos uma injeção balanceada de ambos os portadores. Desta forma é possível afirmar que para o BPEB o mecanismo de injeção é por tunelamento. A região de tensões em que o dispositivo apresenta eletroluminescência é a relativa aos potenciais altos, onde a injeção de elétrons é majoritária. Assim, é possível afirmar que a eletroluminescência é governada pela injeção de elétrons.

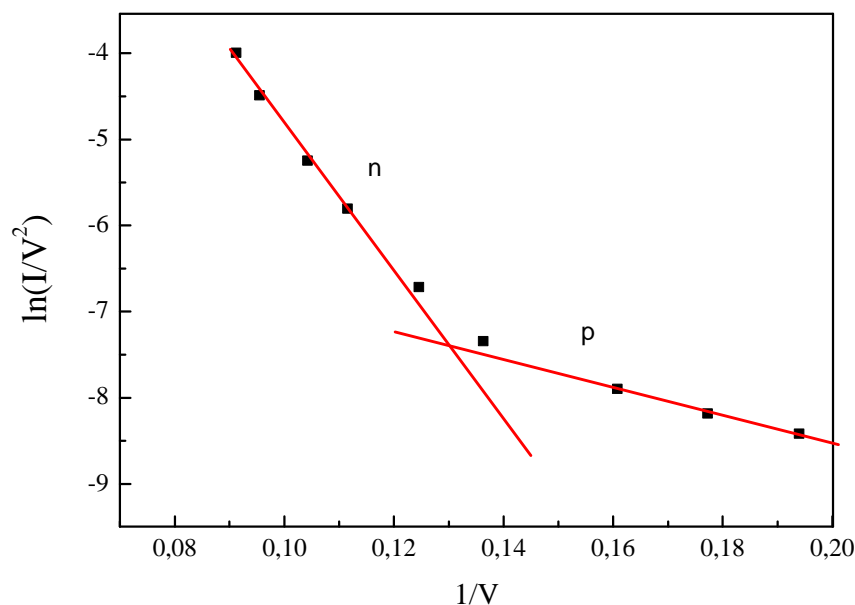


Figura 109 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado em BPEB. É possível distinguir duas regiões distintas de injeção de cargas; a primeira (p) onde temos injeção predominante de buracos e uma segunda (n) com injeção predominante de elétrons. As duas linhas contínuas representam aproximações do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim).

4.8.2.

OLEDs baseados na molécula TPEB

Na Figura 110 apresentamos o comportamento J-V para o dispositivo com TPEB e apresentado na Figura 77. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e no escuro. É possível notar o comportamento retificador do dispositivo.

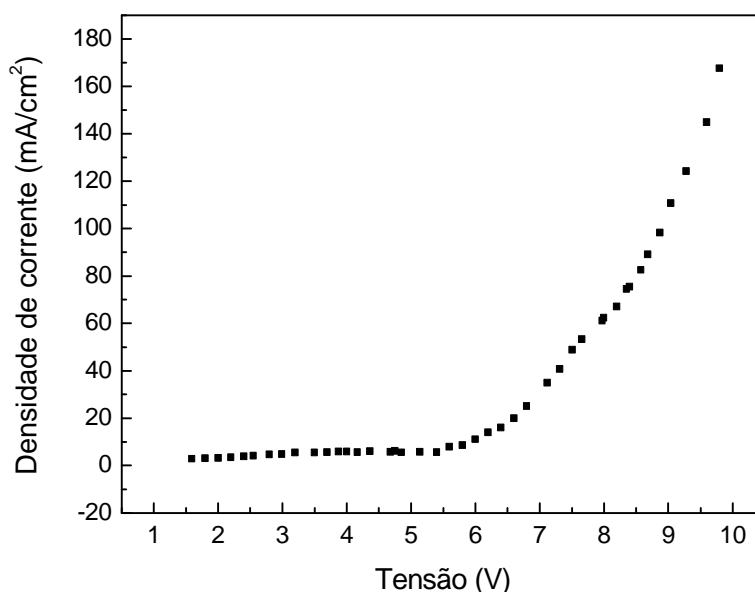


Figura 110 - Característica IxV para um dispositivo baseado em TPEB com estrutura apresentado na Figura 77.

Com o mesmo procedimento utilizado para o BPEB, é possível utilizar a eq. 4.2 para ajustar a característica I-V em um gráfico log-log. Neste caso, o ajuste fornece um valor de $m=0$, caracterizando condução ôhmica para valores baixos de corrente e tensão e de $m=4\pm 1$, caracterizando o transporte de cargas como TCL.

Neste caso, à mobilidade efetiva (μ_{eff}), calculada utilizando a lei de Mott-Gurney modificada (eq. 2-11) fornece o valor:

$$\mu_{\text{eff}}=2,80 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Esta mobilidade é maior que a encontrada para o BPEB.

O nível energético das armadilhas é, neste caso, utilizando a eq. 4.3, $E_t=0,1$ eV abaixo do nível do LUMO da molécula TPEB.

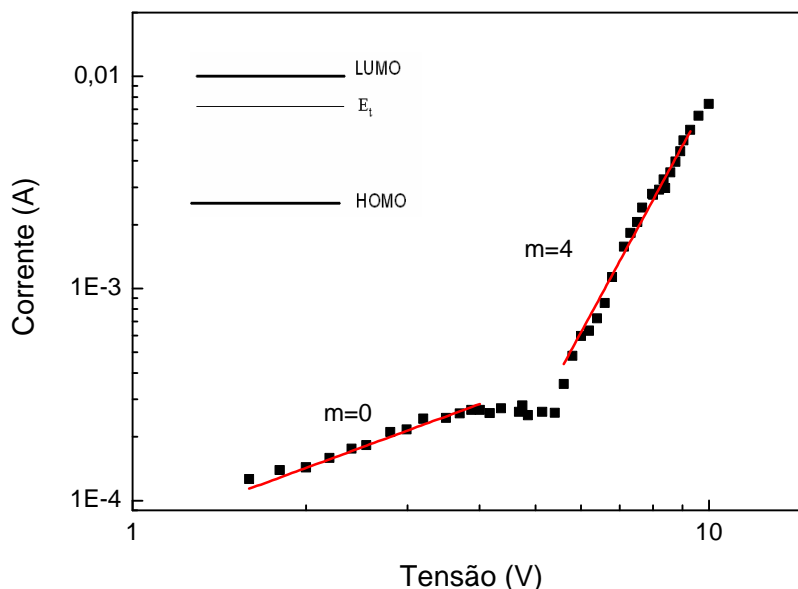


Figura 111 - Característica $I \times V$ em escala logarítmica para estudo das propriedades de transporte para o dispositivo apresentado na Figura 77. Inserido na figura é representado os níveis HOMO/LUMO com a posição relativa da distribuição das armadilhas.

Confirmando o regime TCL, os dados obtidos concordam com a eq. 4.4.

Aplicando a teoria de injeção por tunelamento, como descrito para o caso do BPEB, obtemos o comportamento pra injeção de portadores apresentado na Figura 113. Diferentemente do anterior, neste caso não foi possível perceber regiões de diferentes injeções, caracterizadas por elétrons ou buracos. Assim, a injeção está ocorrendo com predominância de apenas um tipo de portador. Baseado no diagrama de energia estabelecido para este OLED, Figura 112, podemos afirmar que se trata de uma injeção majoritária de buracos. Isto pelo fato de existir uma grande barreira de potencial para a injeção de elétrons.

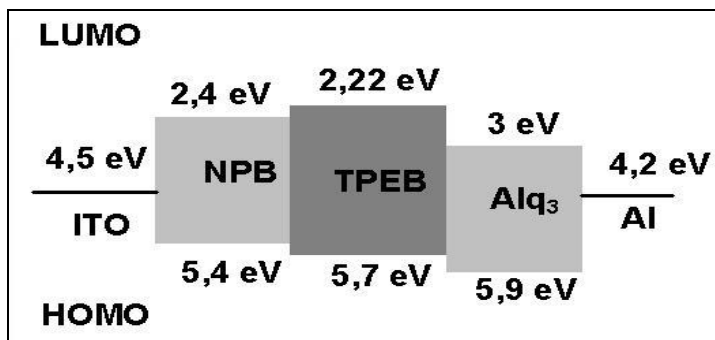


Figura 112 – Diagrama rígido de energia para o dispositivo baseado em TPEB.

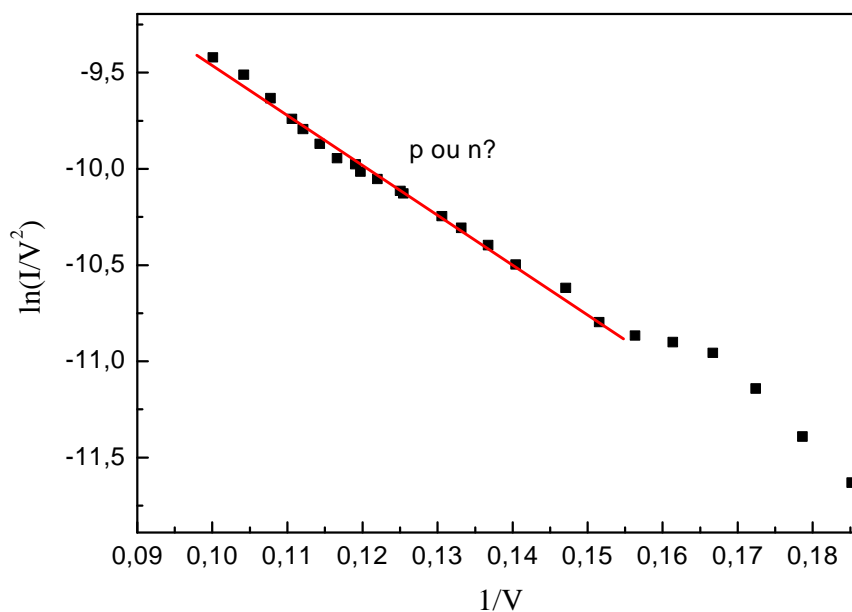


Figura 113 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado em TPEB. A linha contínua representa uma aproximação do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim).

4.8.3.

OLEDs baseados na molécula QPEB

Seguindo o mesmo desenvolvimento dos casos anteriores, na Figura 110 apresentamos o comportamento J-V para o dispositivo apresentado na Figura 77, com o comportamento J-V iremos determinar o tipo de transporte de cargas e o mecanismo de injeção de portadores.

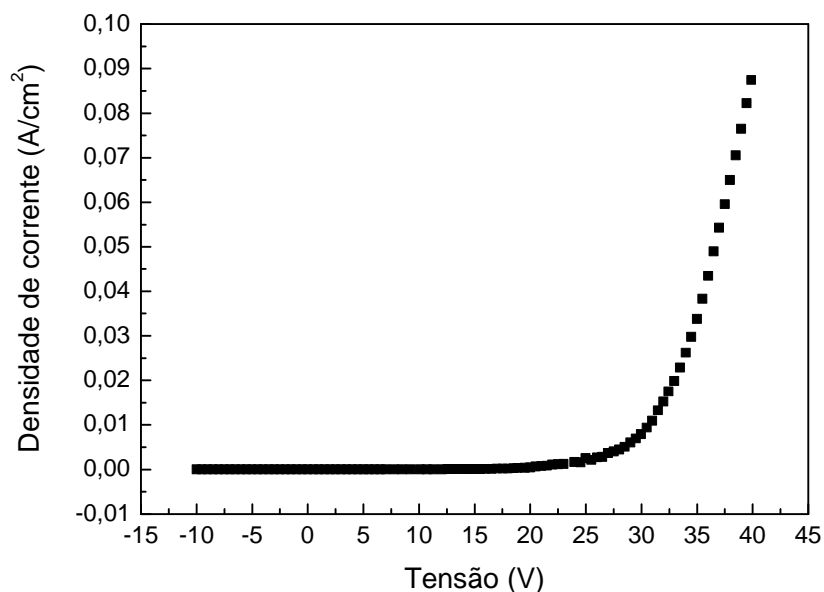


Figura 114 - Característica J-V para um dispositivo baseado em QPEB com estrutura apresentado na Figura 77.

Ajustando-se a curva, Figura 115, pela razão de proporcionalidade, eq. 4.2, encontramos duas regiões distintas de transporte de cargas: a primeira com $m=0$, caracterizando condução ôhmica para valores baixos de corrente e tensão e a segunda com $m=6\pm 1$, determinando o transporte como TCL.

Assim, é possível se determinar a mobilidade efetiva (μ_{eff}):

$$\mu_{\text{eff}} = 1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Podemos ainda determinar o nível de energia das armadilhas utilizando a eq. 4.3, que para $m=6$ temos que $E_t=0,15$ eV abaixo do nível do LUMO para a molécula QPEB.

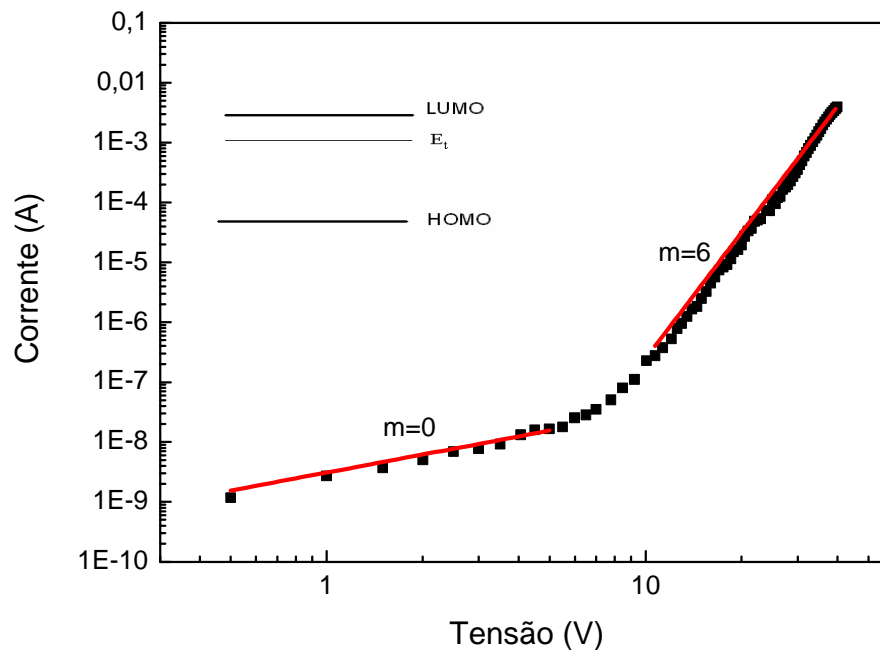


Figura 115 - Característica I-V em escala logarítmica para estudo das propriedades de transporte para o dispositivo apresentado na Figura 77. Inserido na figura é representado os níveis HOMO/LUMO com a posição relativa da distribuição das armadilhas.

Os dados obtidos obedecem a eq. 4.4., validando o regime TCL.

Aplicando a teoria de injeção por tunelamento, podemos observar pela Figura 116 que a linearidade presente em duas regiões distintas (p e n) caracteriza a injeção de portadores de carga por tunelamento. Neste caso, a primeira região de baixas tensões (p), corresponde a uma injeção majoritária de buracos e a segunda de região altas tensões (n), corresponde a uma corrente líquida majoritária de elétrons (altas tensões). Na interseção das duas regiões temos uma injeção balanceada de ambos os portadores. Com um comportamento semelhante ao apresentado pelo BPEB é possível afirmar que o mecanismo de injeção é por tunelamento e que o mecanismo de eletroluminescência é governado pela injeção de elétrons.

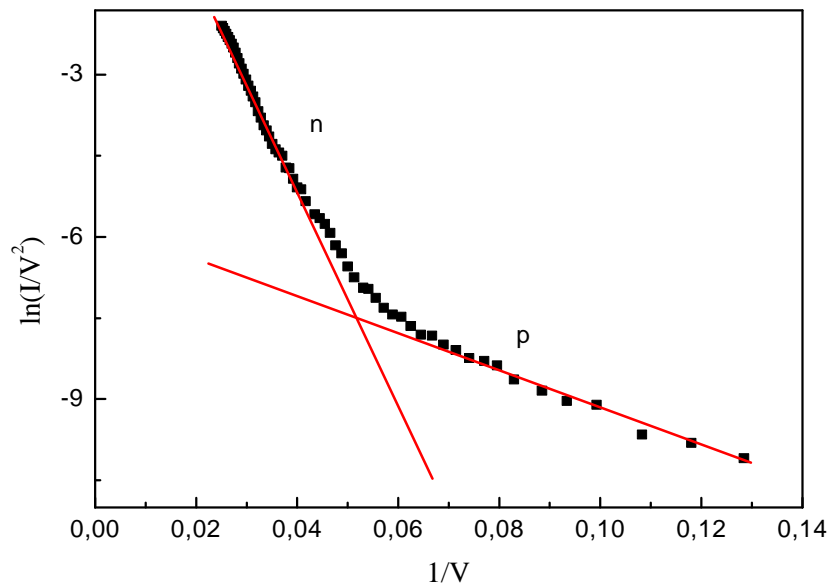


Figura 116 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado em QPTB. É possível distinguir duas regiões distintas de injeção e cargas, a primeira (p) onde temos injeção predominante de buracos e uma segunda (n) com injeção predominante de elétrons. As duas linhas contínuas representam aproximações do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim).

4.8.4.

Oleds baseados na molécula DIP

Analisando a Figura 117 é possível se estudar as características de transporte e injeção de portadores.

Ajustando a curva I-V em um gráfico log-log, Figura 118, através da eq. 4.2, determinamos três regiões distintas de transporte de cargas: a primeira com $m=0$, caracterizando uma condução de tipo ôhmica para valores baixos de corrente e tensão. A segunda região com $m=6 \pm 1$, que caracteriza o transporte como TCL e a terceira com $m=2 \pm 1$, que neste pode identificar um transporte limitado por carga espacial (SCL). Como apresentado anteriormente, após o “preenchimento” das armadilhas, em materiais que apresentam TCL, o excesso de cargas não sofre influência destas armadilhas e o comportamento passa a ser semelhante ao SCL.

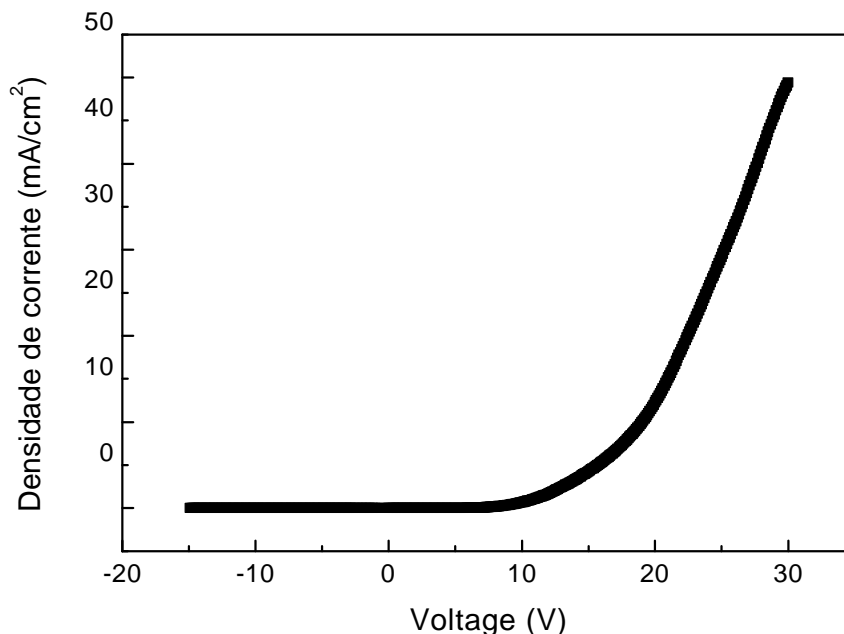


Figura 117 - Característica J-V para um dispositivo baseado em DIP com estrutura apresentado na Figura 90.

Com o ajuste de $m=2$ podemos aplicar a teoria SCL e calcular a mobilidade dos elétrons pelo ajuste da eq 2.10. Assim, foi possível obter a mobilidade dos elétrons para este dispositivo:

$$\mu = 8,78 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Para região de $m=6$ podemos calcular a mobilidade eficaz do dispositivo aplicando a teoria de Mott-Gurney modificada (eq. 2-11), assim obtemos:

$$\mu_{\text{eff}} = 1,67 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Como esperado $\mu > \mu_{\text{eff}}$, pois para $m=2$ o regime SCL não sofre influências das armadilhas. A mobilidade efetiva do sistema DIP apresenta um valor de mesma ordem de grandeza dos resultados anteriores. Mas neste caso foi possível avaliar a mobilidade do dispositivo sem a interferência das armadilhas. Sendo que o valor encontrado é comparável ao do Alq_3 . Esta alta mobilidade pode ser um indicativo que o DIP possa se comportar como um bom transportador de elétrons.

Utilizando a eq. 4.3 determinamos o nível das armadilhas para $m=6$, $E_f=0,15$ eV abaixo do nível do LUMO.

Na Figura 119 apresentamos a variação da tensão aplicada no dispositivo em função do quadrado da espessura. O comportamento linear apresentado pela curva confirma o mecanismo de transporte como sendo TCL, concordando com a eq. 4.4.

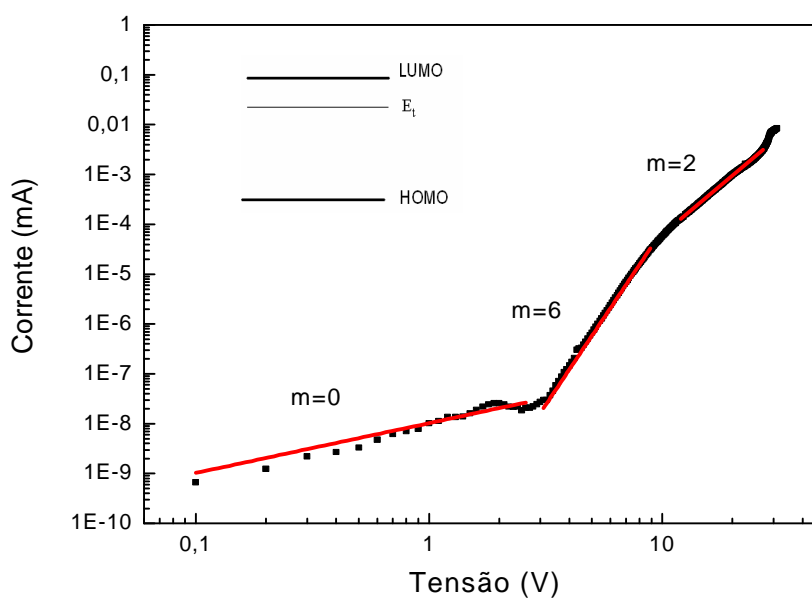


Figura 118 - Característica I-V em escala logarítmica para estudo das propriedades de transporte para o dispositivo apresentado na Figura 90. Inserido na figura é representado os níveis HOMO/LUMO com a posição relativa da distribuição das armadilhas.

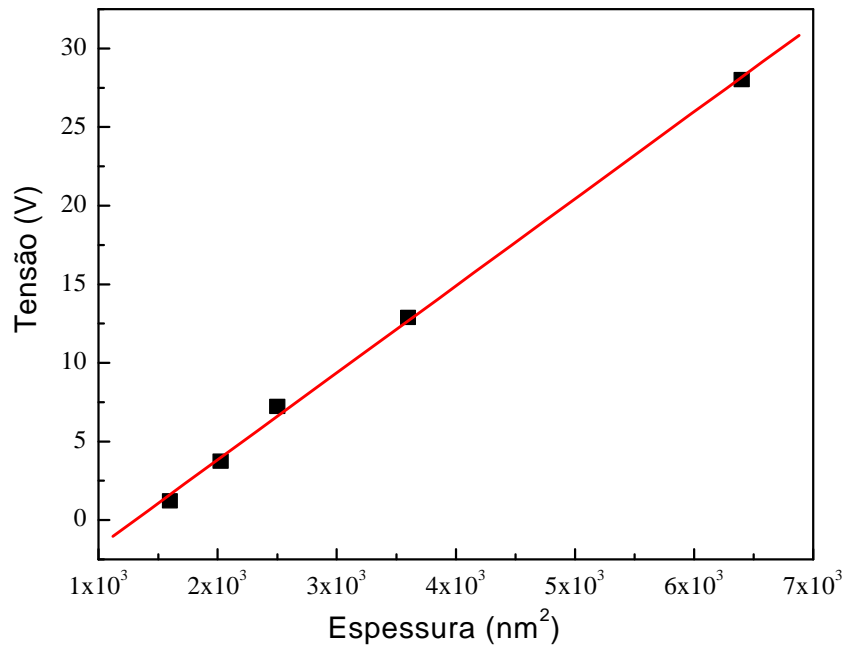


Figura 119 – Comportamento da variação da tensão em função da quadrado da espessura. O comportamento linear confirma o mecanismo de transporte de cargas por SCL.

Na Figura 120 é apresentado um gráfico onde o comportamento I-V é ajustado para a teoria de injeção de portadores por tunelamento. Fica bem evidente que a curva apresenta duas regiões distintas. A primeira região (p), de baixas tensões, tem a injeção predominante de buracos e uma segunda região (n), de altas tensões, com uma injeção majoritária de elétrons. Com o auxílio deste gráfico é possível afirmar que a injeção ocorre por tunelamento. Tendo em vista o regime de tensões em que o dispositivo opera a eletroluminescência é controlada pela injeção dos elétrons.

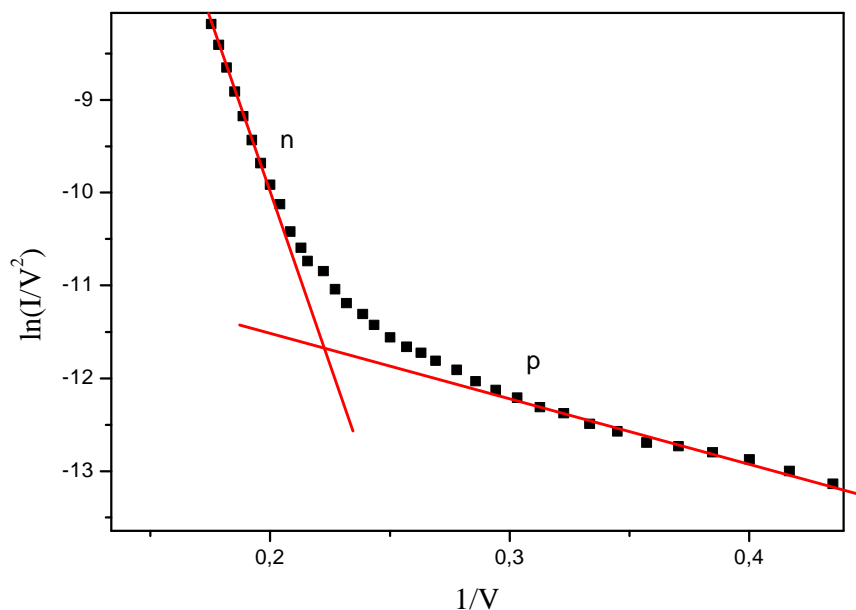


Figura 120 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$. É apresentada uma aproximação para a teoria de Fowler-Nordheim (linha contínua) para injeção por tunelamento, onde “n” indica uma região com injeção predominante de elétrons e “p” uma região com injeção predominante de buracos.

4.8.5.

Estudos das propriedades elétricas e de transportes de OLEDs baseados na molécula Calix[Al]³⁺

Na Figura 121 é apresentado o comportamento J-V para o dispositivo apresentado na Figura 99. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e no escuro. Neste caso o dispositivo como os anteriores também se comporta como um diodo.

Utilizando o gráfico de I-V, Figura 122, foi possível determinar a mobilidade dos elétrons no dispositivo.

Na Figura 122 é possível observar a existência de duas regiões bem definidas, a primeira de baixas tensões que vai de 0 V até quase 1 V, onde o mecanismo que governa o transporte de cargas é ôhmico. E uma segunda região acima de 1V onde o comportamento da curva pode ser explicado pela teoria SCL. Utilizando a lei de Mott-Gurney, eq. 2-11, obtemos um valor para mobilidade do elétrons de:

$$\mu = 1,128 \times 10^{-04} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Não existem dados referentes à mobilidade para o calixareno, mas podemos comparar com a mobilidade do Alq_3 ($5,0 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) sendo este uma ordem de grandeza menor que a do calix[Al]^{3+} . Essa alta mobilidade dos portadores na molécula é a razão pela qual o dispositivo apresenta tensões de trabalho baixas e ainda tem uma barreira de potencial interfacial com o Al comparável ao do Alq_3 .

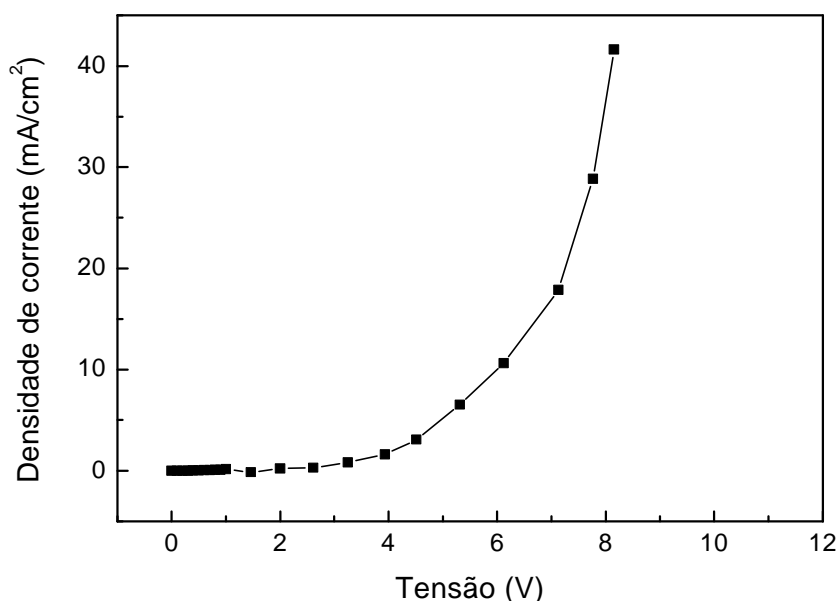


Figura 121 – Comportamento J-V para um dispositivo com a sistema calix[Al]^{3+} como ETL e camada eletroluminescente.

Na Figura 123 é apresentado um gráfico onde o comportamento J-V é ajustado para a teoria de injeção de portadores por tunelamento. Fica bem evidente que a curva apresenta duas regiões distintas. A primeira região (p), baixas tensões, onde temos a injeção majoritária de buracos e uma segunda região (n), altas tensões, dominada por injeção majoritária de elétrons. Com o auxílio deste gráfico é possível afirmar que a injeção de portadores é por tunelamento e que a eletroluminescência é controlada pela injeção de elétrons.

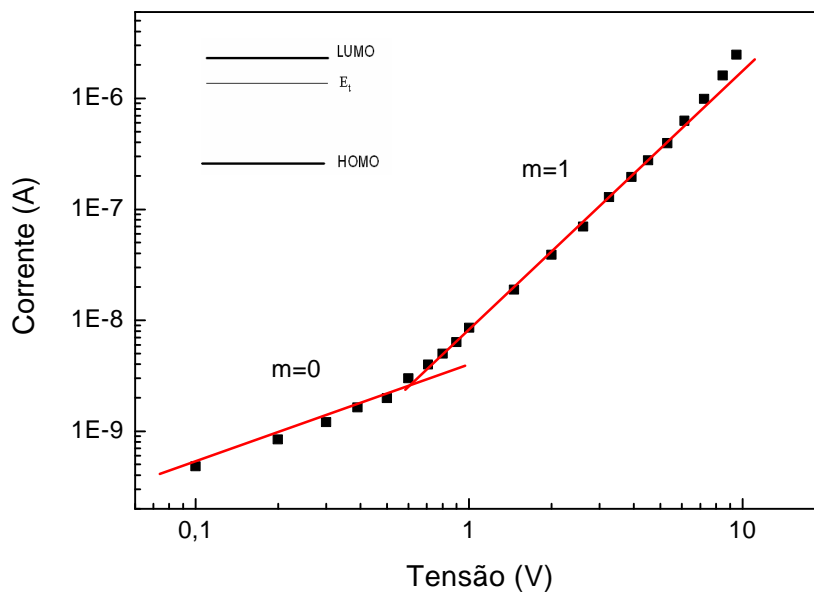


Figura 122 - Curva característica I-V em escala logarítmica para o dispositivo baseado em calix[Al]³⁺, utilizada para estudar o mecanismo de transporte de portadores. Inserido na figura é representado os níveis HOMO/LUMO com a posição relativa da distribuição das armadilhas.

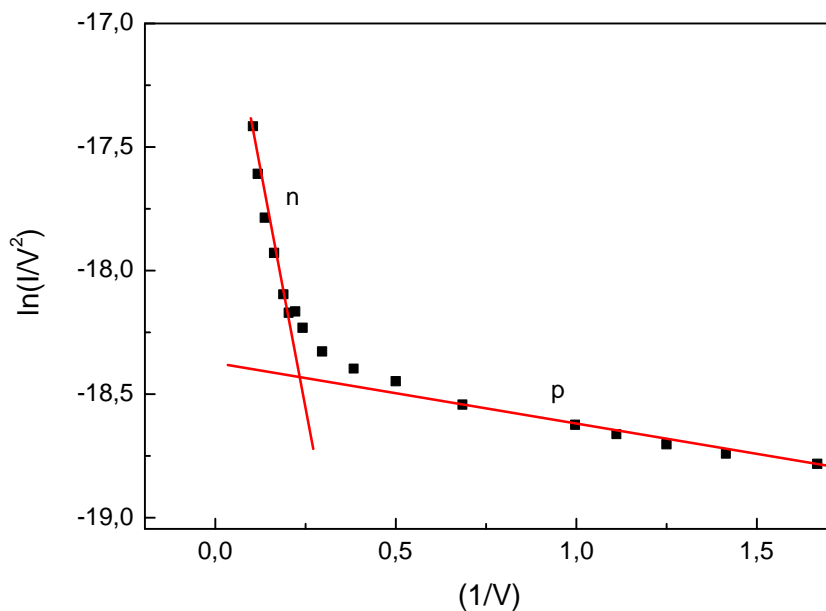


Figura 123 – Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado em calix[Al]³⁺. É apresentada uma aproximação para teoria Fowler-Nordheim (linha contínua) para injeção por tunelamento, onde n indica uma injeção predominante de elétrons e p uma injeção predominante de buracos.

4.8.6.

Oleds baseados na molécula calix[Zn]²⁺

Na Figura 124 é apresentado o comportamento J-V para o dispositivo apresentado na Figura 105. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e no escuro.

Utilizando o gráfico de J-V, Figura 125, foi possível determinar a mobilidade efetiva dos elétrons no dispositivo. Nesta Figura 125 é possível observar a existência de duas regiões bem definidas: a primeira de baixas tensões que vai de 0 V até quase 10 V, onde o mecanismo que governa o transporte de cargas é ôhmico. E uma segunda região, acima de 10 V, com $m=5\pm 1$, onde o comportamento da curva pode ser explicado pela teoria TCL. Assim, aplicando a lei de Mott-Gurney modificada (eq. 2.11), obtemos:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,97 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Em uma comparação direta do sistema [Zn]²⁺ com o sistema [Al]³⁺ observa-se que a mobilidade dos elétrons para o primeiro é cerca de uma ordem de grandeza menor que o segundo. Este fato, juntamente com uma altura de barreira maior presente entre a interface [Zn]²⁺/Al contribuem para uma maior tensão de trabalho apresentada pelo dispositivo, quando comparado com o construído utilizando um filme de calix[Al]³⁺ como ETL. Utilizando a eq. (4.1) determinamos $E_f=0,13$ eV abaixo do nível do LUMO.

Os dados referentes à variação da tensão em função da espessura concordam com a eq. 4.4, confirmando o regime TCL.

Na Figura 126 é apresentado um gráfico onde o comportamento J-V é ajustado para a teoria de injeção de portadores por tunelamento. Fica bem evidente que a curva apresenta duas regiões distintas. A primeira região (p), baixas tensões, tem uma injeção majoritária de buracos e uma segunda região (n), altas tensões, dominada por injeção majoritária de elétrons. Com o auxílio deste gráfico é possível afirmar que a eletroluminescência é controlada pela injeção de elétrons e o mecanismo de injeção é por tunelamento.

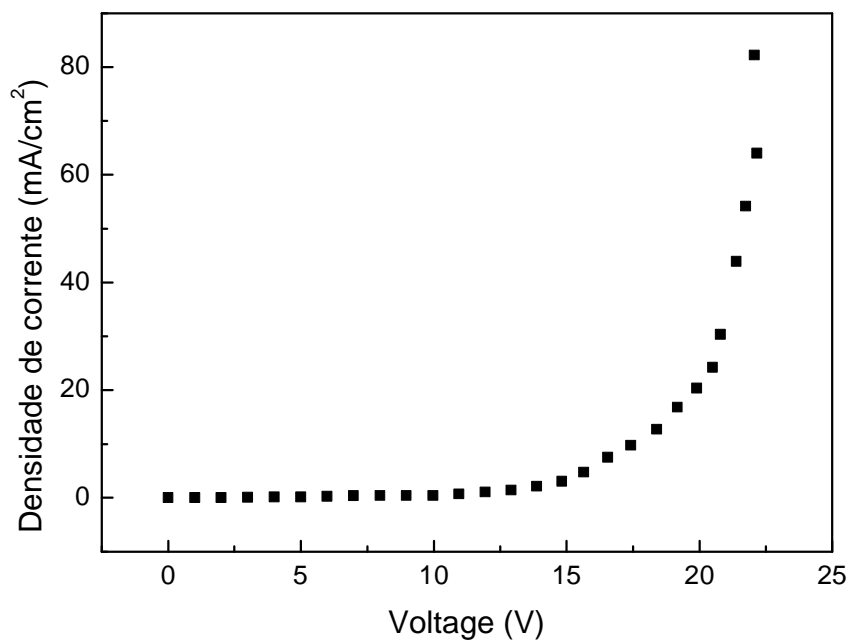


Figura 124 - Comportamento J-V para um dispositivo com o sistema calix[Zn]²⁺ como ETL e camada eletroluminescente.

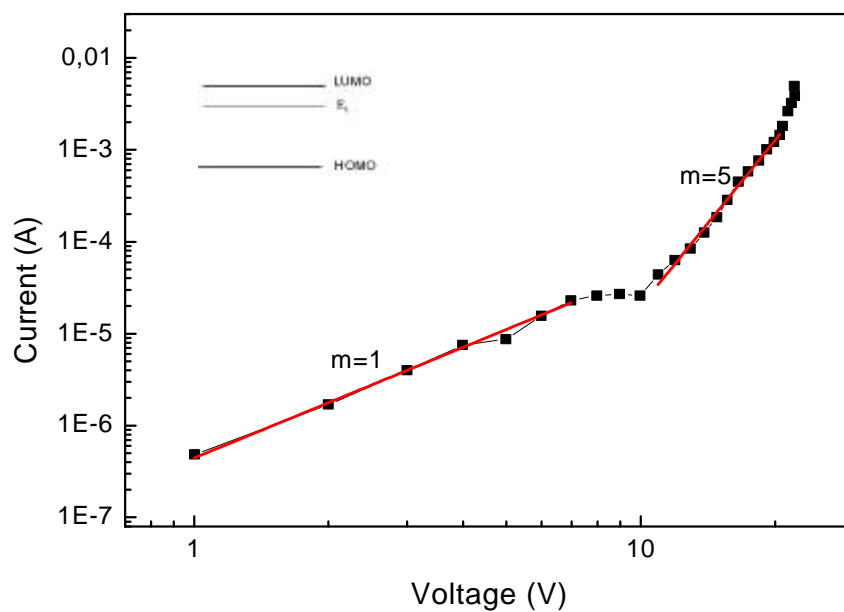


Figura 125 Curva característica I-V em escala logarítmica para o dispositivo baseado em Calix[Zn]²⁺. Inserido na figura é representado os níveis HOMO/LUMO com a posição relativa da distribuição das armadilhas.

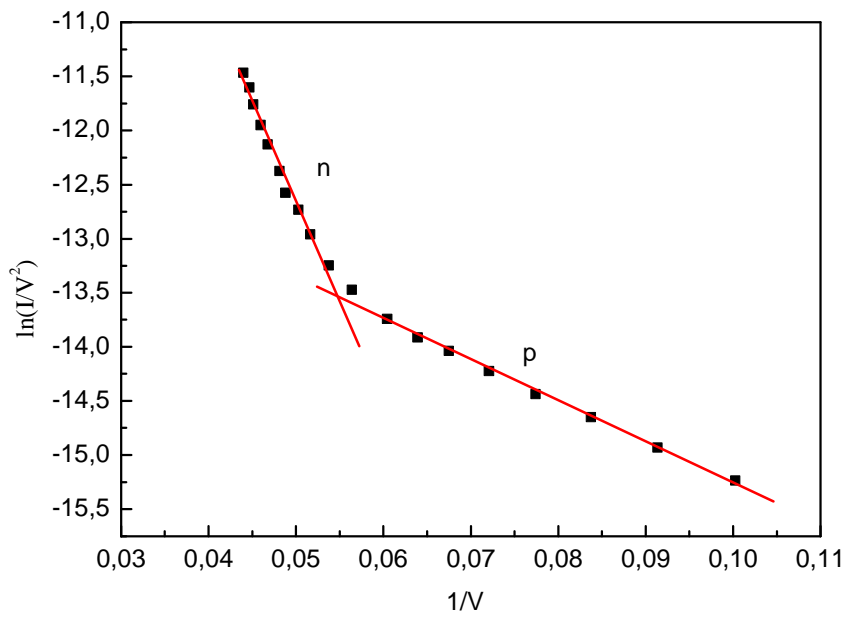


Figura 126 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado em calix[Zn]²⁺. É apresentada uma aproximação para teoria Fowler-Nordheim (linha contínua) para injeção por tunelamento, onde n indica uma injeção predominante de elétrons e p uma injeção predominante de buracos.

4.9.**Referências bibliográficas do capítulo 4**

[1] Bo-Cheng Wang, Jiang-Chiang Chang, Jiunn-Hung Pan, Cuihua Xue and Fen-Tair Luo, *TheoChem*, 636 (2003) 81.

[2] Yun Chen e Chih-Feg Huang, *Synth. Met.*, 125 (2002) 379.

[3] Toma S. H., Nikolaou S., Tomazela D., M, Eberlin M. N. e Toma H. E., *Inorg. Chim. Acta.*, 357 (2004) 2253.

[4] R. J. Marshall and J. R. Parrat, *Br. J. Pharmacol.* 49,(1973) 291.

[5] Iouri E. Borisevitch and Marcel Tabak, *Journal of Luminescence*, 51 (1992) 315.

[6] C. D. Gutsche, "Calixarenes", The Royal Society of Chemistry, Series Editor : J. Fraser Stoddart, University of Sheffield, UK, 1989.

[7] V. Böhmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 34(1995) 713.

[8] S. Shinkai, *Tetrahedron*, 49 (1993) 8933.

[9] C. Loeber, D. Matt, A. De Cian e J. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 475, (1994) 297.

[10] M. Conner, V. Janout e S.L. Regen, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 3744.

[11] P. D. Beer, M.G.B.Drew, R.J.Knubley e M. I. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3117 (1995).

[12] F.J. Steemers, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, E.B. van der Tol e J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 9408.

[13] F.J. Steemers, H. G. Meuris, W. Verboom e D.N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 4229.

[14] S. H. Toma, M. Uemi, S. Nikolaou, D. M. Tomazela, M. N. Eberlin e H. E. Toma, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 3521.

[15] M. Carrard, S. Gonçalves-Conto, L. Si-Ahmed, D. Ad'ès e A. Siove, *Thin Solid Films*, 352 (1999) 189.

[16] G. e. Jabbour, S. E. Shaheen, M. M. Morrell, J. D. Anderson, P. Lee, S. Thayumanavan, S. barlow, E. Bellmann, R.H. grubbs, B. kippelen, N. R. Armstrong e N. Peyghambarian, *IEEE J. Quantum Electron*, 36,12 (2000) 12.

[17] V. Berbenni, A. Marini, G. Bruni, A. Maggioni e P. Calorimetry, *J. Therm. Anal. Ca.*, 68 (2002) 413.

[18] Susan A. Odom, Sean R. Parkin, and John E. Anthony, *Organic Letters*, 5 (23) (2003) 4245

[19] R. G. R Guerrero, Tese de Doutorado, PUC-Rio, Janeiro de 2004.

[20] J. Kalinowski, G. Giro, M. Cocchi, V. Fattori, R. Zamboni, *Chem. Phys.* 277 (1997) 387.

[21] T. Zhang, Z. Xu, L. Qian, D.L. Tao, F. Teng, X. Gao, X.R. Xu, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 30.

[22] C.Y. Kwong, A.B. Djurišić, W.C.H. Choy, D. Li, M.H. Xie, W.K. Chan, K.W. Cheah, P.T. Lai and P.C. Chui, *Materials Science and Engineering B*, 1, 15 (2005) 75.

[23] G.Giro, M. Cocchi, P. Di Marco, E. Di Nicolb, V. Fattori, J. Kalinowski e M. Ghedini, *Synth. Met.*, 102 (1999) 1018-1019.