

5

Análises dos resultados e discussão

Antes de analisarmos os resultados referentes à caracterização e produção dos OLEDs, gostaríamos de comentar sobre duas técnicas que foram aprimoradas no decorrer deste trabalho. A primeira técnica é a determinação de temperatura de transição vítrea (T_g) utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). É possível se determinar a T_g de uma molécula orgânica, mesmo que seu mecanismo de cristalização não esteja completamente compreendido. Neste trabalho a análise se pautou apenas em identificar a T_g , não sendo possível ainda de maneira sucinta associar o valor da T_g com as características estruturais das moléculas. Além disso, tudo o que foi feito é baseado em trabalhos realizados com polímeros. O que possibilitou a medida foi à realização de um tratamento térmico prévio para só depois realizar propriamente a análise. A T_g é diretamente relacionada a uma mudança de fase amorfo-cristalina e desta forma se um material estiver em um estado cristalino não será possível através de um aquecimento observar uma transformação de fase amorfo-cristalino. Desta forma, é necessário garantir que o material se encontre no estado amorfo quando se inicia a análise. É exatamente isso que o tratamento térmico inicial faz, garantindo a presença de fases amorfas nos sistemas utilizados. O entendimento sobre a necessidade de realizar este tratamento térmico prévio é um dos méritos deste trabalho.

A segunda técnica é a obtenção do nível HOMO utilizando a técnica de voltametria. Apesar desta técnica não ser nova, o fato de ser aplicada a filmes orgânicos de pequenas moléculas é a inovação desta análise. Em geral, estas medidas são realizadas em solução de acetonitrila, com uma janela de potencial de -2 a 2 V. O uso de acetonitrila tornaria a medida ineficiente nas moléculas em forma de filme, pois a acetonitrila dissolve a grande maioria dos filmes orgânicos utilizados em OLEDs. Assim, procuramos um eletrólito que não atacasse o filme, devido a isso foi escolhido uma solução de KCl, que se mostrou eficiente e segura. Devido ao alto valor dos potenciais de oxidação dos compostos utilizados (acima de 1,5 V), foi necessário aumentar a janela de potencial usada na varredura voltamétrica em solução de KCl. Apesar do valor ser maior do que o normalmente utilizado com este eletrólito (-1, 1V), a

ausência do pico de hidrogênio no ciclovoltagemograma (característico da dissociação da água), garante que a medida é confiável. De fato, entre a solução e o eletrodo existe um filme fino orgânico que transforma o eletrodo em um eletrodo modificado, permitindo assim a medida nestas condições.

Com relação ao trabalho em OLEDs, ele foi dividido em três partes: i) primeira parte onde investigamos as propriedades de OLEDs baseados em DSBs; ii) uma segunda parte na qual foram estudados os OLEDs baseados em DIP; iii) uma terceira parte onde foram investigados os OLEDs supramoleculares (SUPRAOLEDs) baseados em sistemas calixareno. A seguir iremos analisar os resultados referentes a estes três sistemas, que pela primeira vez foram utilizados na produção de OLEDs.

Os OLEDs baseados em DSBs apresentaram propriedades interessantes para a aplicação em dispositivos. O BPEB pela sua forma estrutural (linear) apresenta a propriedade de emitir uma PL polarizada. Esta característica foi investigada na produção de OLEDs. Na Figura 127 são mostrados os espectros de eletroluminescência de um OLED baseado em BPEB, que foram obtidos com um polarizador antes do detector (eletroluminescência polarizada). Apesar de uma visível diferença na intensidade da emissão, não é possível afirmar com certeza que se trata de um efeito de polarização devido à possível degradação do dispositivo que pode influenciar na forma da banda de emissão e na própria intensidade. Na Figura 128 é mostrado o comportamento do pico de emissão eletroluminescente deste dispositivo em função do tempo de funcionamento. É fácil entender que não é possível neste caso realizar medidas estáveis por tempos longos. Portanto, para confirmar a possibilidade de fabricar um OLED que emita luz polarizada será necessário estabilizar o dispositivo, eventualmente com a introdução de uma outra camada. Na seção de resultados foi mostrado, pela análise do diagrama de bandas de energia, que as barreiras de potencial na interface não são muito altas para impedir a injeção de portadores, fato este que pode ser confirmado pela aplicação da teoria de tunelamento ao gráfico I-V onde se observa a injeção de ambos os portadores, buracos pelo ITO e elétrons pelo Al. O valor da mobilidade dos elétrons também está em um bom nível para a produção de OLEDs, $\mu=1,69 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sendo esta duas ordens de grandeza menor que a do Alq_3 considerado até o momento como melhor transportador de elétrons.

Apenas o nível de energia das armadilhas é um pouco alto, $E_t=0,23$ eV, o que influencia diretamente a mobilidade e ainda podendo decair radiativamente deslocando a emissão para energias mais baixas, fato que realmente foi observado pelo alargamento da banda de EL. Quanto à estabilidade do dispositivo, o mecanismo de degradação não pode ser relacionado diretamente com uma degradação térmica, devido ao fato deste material possuir uma T_g alta. Uma possível explicação poderia estar relacionada com fatores ambientais (umidade) ou uma fotodegradação.

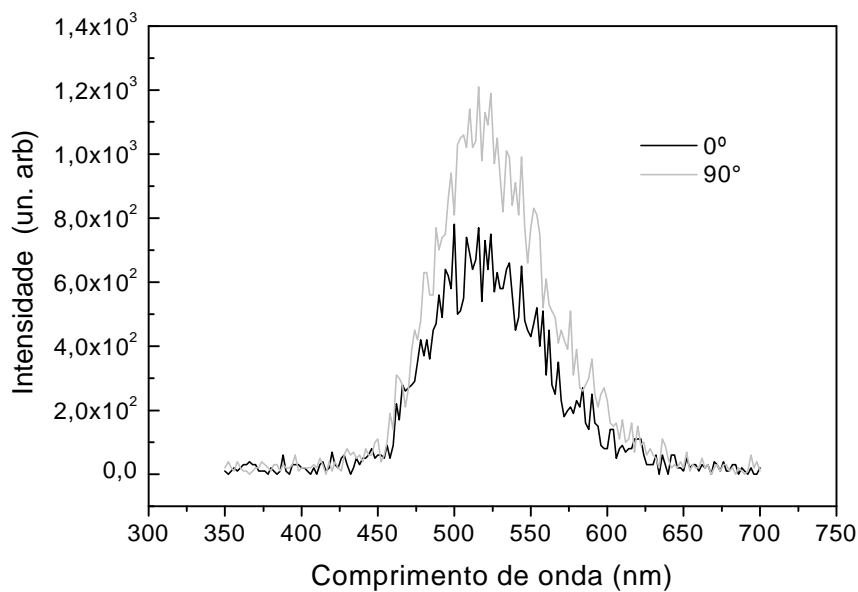


Figura 127 – Medida de eletroluminescência com a saída polarizada. A banda de emissão do dispositivo em comprimentos de onda de menor energia é devido a utilização de uma camada maior de Alq_3 , para tentar melhorar o tempo de vida. Estrutura do dispositivo NPB (35 nm)/BPEB (30 nm)/ Alq_3 (15 nm).

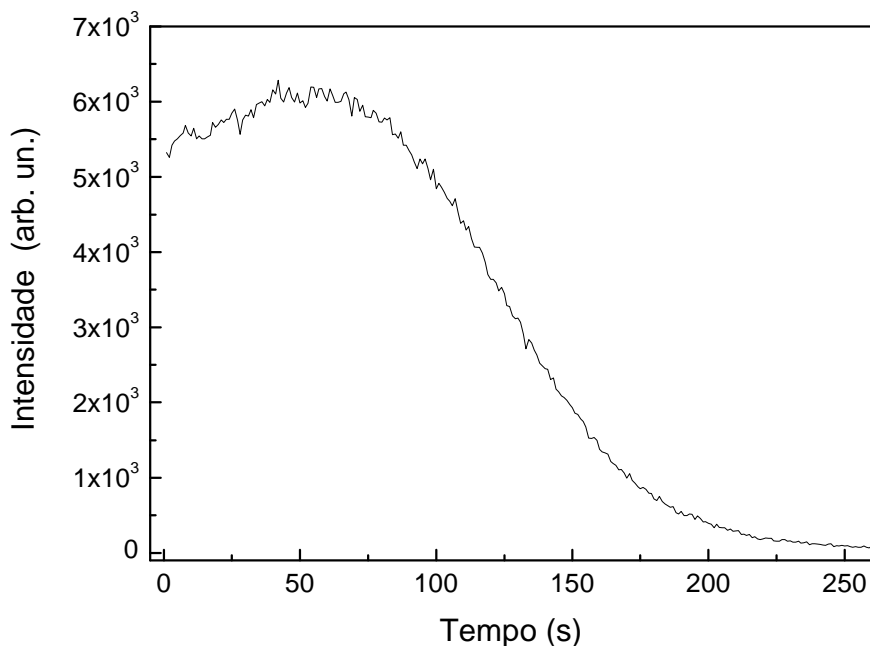


Figura 128 – Tempo de vida da eletroluminescência medida em $\lambda=515$ nm, para o dispositivo usado para medir a polarização da eletroluminescência.

Os OLEDs produzidos com o TBEB como camada eletroluminescente foram os que apresentaram as piores qualidades do ponto de vista de eficiência eletroluminescente. O principal motivo para tal, é a alta barreira de potencial existente para a injeção de elétrons. Como foi verificado, este alto valor caracteriza o material com um bloqueador de elétrons. Como se pode verificar no seu espectro de eletroluminescência, pág. 155, temos uma grande parte da emissão devido a emissão do Alq_3 . Ainda, pela análise do processo de injeção de portadores é verificado claramente que a injeção majoritária é de apenas um tipo de portador, no caso em questão, buracos. Os buracos não encontram grandes barreiras de potencial nas interfaces o que facilita muito a sua injeção. Quando estes portadores chegam na camada de TPEB não encontram um número de elétrons suficiente para se recombinarem. A recombinação ocorre somente quando estão muito próximos à interface com o Alq_3 , mas a transferência de energia é em grande parte para o próprio Alq_3 . Desta forma, a utilização do TPEB deve ser em dispositivos que apresentem uma alta diferença no balanço de injeção de portadores e onde seja necessário o uso de um bloqueador de elétrons. Uma possível idéia poderia ser a

utilização deste composto em poços quânticos orgânicos, pois ele cria uma barreira alta o suficiente para aprisionar elétrons.

Os dispositivos baseados em QPEB apresentam uma boa estabilidade no seu funcionamento, uma característica resultante do alto valor de T_g . Mas assim como no caso de TPEB o QPEB apresenta uma barreira de potencial alta para a injeção de portadores. Pode-se observar que as tensões de trabalho são altas para os OLEDs produzidos com o QPEB. As duas regiões lineares observadas no gráfico para investigar a injeção de portadores, demonstram que apenas quando aplicamos altas tensões temos a injeção dominada por elétrons, a baixas tensões temos uma predominância de buracos. Assim como o TPEB este material pode ser caracterizado como um bloqueador de elétrons.

Na comparação direta dos dispositivos fabricados com compostos DSBs podemos observar um deslocamento da banda de emissão eletroluminescente para menores energias. Este efeito batocrômico pode ser relacionado diretamente com o número de radicais [2-4(piridil)etenil], que se acentua a medida que se aumenta o número destes radicais. Em relação às propriedades de transporte de cargas e injeção, todos estes materiais obedecem à teoria de transporte TCL com os seguintes níveis de energia para as armadilhas: BPEB – 0,23 eV, TPEB – 0,10 eV e QPEB – 0,15 eV. Todas localizadas abaixo do nível LUMO. A variação do pico da banda de emissão presente entre a EL e PL pode estar relacionada ao decaimento radiativo destas armadilhas, pois fica evidente, para o BPEB e QPEB que apresentam o maior valor de energia para armadilhas, uma maior diferença entre a PL e a banda de eletroluminescência. A injeção por tunelamento descreve a injeção de portadores em todos os casos. Poderia ter sido avaliada a altura da barreira de potencial (aqui não seria a barreira do diagrama rígido de energia e sim a observada pelos portadores de carga em uma situação sobre o efeito de um campo elétrico aplicado) para a injeção de portadores, mas seria muito fora da realidade. Pelo fato de ambos os portadores serem injetados, é necessário fornecer ao modelo teórico o valor da barreira de potencial para um dos portadores. Assim, poderíamos utilizar o valor de potencial encontrado no diagrama rígido de energia, mas o valor encontrado não corresponderia à realidade para uma junção polarizada.

Os OLEDs produzidos com o sistema DIP apresentaram a melhor eficiência entre os sistemas estudados. Foram produzidos OLEDs com bons valores de luminância, da ordem de 1500 cd/m^2 . A altura das barreiras de energia e a mobilidade apresentadas pelos dispositivos se mostraram adequadas para a produção de OLEDs. Durante a caracterização dos dispositivos foi possível observar a influência direta da camada HTL na banda de emissão, onde foi postulado o mecanismo de eletroplex quando o MTCD era usado na fabricação do dispositivo. O mecanismo de eletroplex não é completamente entendido, mas é amplamente utilizado para explicar a formação de bandas de emissão em regiões de baixa energia, quando não se pode atribuir estas emissões aos materiais utilizados na fabricação do OLED. Neste trabalho a hipótese do eletroplex foi testada aumentando a espessura da camada do DIP. A ideia era observar que a banda de menor energia (centrada em 560 nm) desapareceria quando garantíssemos que a região de recombinação não ocorresse próxima à interface MTCD/DIP. É importante observar que a emissão não é resultado de um decaimento dos níveis normais do MTCD, pois este, mesmo que estivesse emitindo (fato este descartado por trabalhos anteriores) não seria nesta região do espectro eletromagnético. De fato, aumentando a espessura da camada HTL a emissão do eletroplex desapareceu, confirmando, pelo menos em primeira aproximação, a validade desta hipótese. Como aprimoramento deste sistema, foi substituído o MTCD por NPB. Isto permitiu obter melhores resultados em termos de emissão e estabilidade.

Para os OLEDs baseados em DIP, foi também possível determinar que o transporte de portadores de carga é por TCL (trapped charge limited) seguido de SCL (space charge limited). Este fato é muito interessante, já que é um dos primeiros casos em dispositivos nos quais o mecanismo de TCL se transforma em SCL após o preenchimento de todas as armadilhas. Apesar de estar previsto teoricamente, é muito difícil encontrar na literatura evidências experimentais sobre essa transição (TCL-SCL). Enfim, sempre para este tipo de dispositivo, a injeção de portadores pode ser descrita pela injeção por tunelamento, onde existem duas regiões distintas de injeção majoritária de portadores, a primeira dominada por buracos, baixas tensões e uma segunda dominada por elétrons, altas tensões.

Os OLEDs baseado em calix[Al]³⁺, apresentaram uma característica muito interessante relacionada com o deslocamento contínuo do pico da banda de eletroluminescência em função da tensão aplicada. Este comportamento depende da ação sinérgica entre os grupos cromóforos referentes aos grupos fenólicos do calixareno e ao grupamento quinolina. Assim, foi possível fabricar um OLED com emissão luminosa sintonizável e o primeiro utilizando sistemas supramoleculares. As energias dos níveis HOMO-LUMO, associadas com um alto valor para a mobilidade dos elétrons caracterizam este material como um bom ETL com propriedades comparáveis ao do Alq₃. Propriedades estas responsáveis também pela baixa tensão de trabalho apresentada pelos dispositivos produzidos com o calix[Al]³⁺ como ETL e camada eletroluminescente. O mecanismo de transporte de carga pode ser descrito como sendo SCL. Este foi o único sistema que não apresentou níveis de armadilhas. A injeção por tunelamento descreve a injeção de portadores. Com isso a eletroluminescência é dominada pela injeção de elétrons. Devido ao deslocamento do centro da banda de emissão deste dispositivo, não foi possível realizar uma medida acurada da luminância e da eficiência quântica. Medidas aproximadas forneceram valores de 100 cd/m², com uma eficiência quântica externa de $\eta=0,1$ cd/A .

A pesquisa referente à utilização do calix[Zn]²⁺ tinha por objetivo estudar se o seu comportamento se assemelhava ao apresentado pelo calix[Al]³⁺. Desde o início foi possível perceber que seu comportamento era bastante diferente. Primeiro não existia uma interação entre os sítios cromóforos, a emissão referente aos grupamentos fenólicos não estava presente na PL e nem na EL, de alguma forma ela foi suprimida. Com esta falta de sinergia entre os grupamentos que compunham o sistema supramolecular, suas propriedades ficaram prejudicadas. A interação com a quinolina é a responsável pela existência do baixo valor da barreira de potencial. Sem essa interação o valor da barreira se torna alto, fato este verificado pelo diagrama de energia que sucessivamente resulta nas altas tensões de trabalho utilizadas para funcionamento do dispositivo. Desta forma, a injeção de elétrons fica prejudicada, não sendo possível caracterizar este material como um ETL. A idéia desta parte do estudo era simplesmente realizar uma analogia aos sistemas Alq₃ e Znq₃. Por isso não foi utilizado um outro material que pudesse

melhorar a injeção de portadores, como o Alq₃ ou o mesmo calix[Al]³⁺. Para o calix[Zn]²⁺ o transporte de cargas é governado pelo regime TCL e a injeção de portadores é controlada por tunelamento. Podemos observar que existem duas regiões distintas de injeção de cargas, a primeira com injeção majoritária de buracos e uma segunda com uma injeção majoritária de elétrons. Apesar da evidência de injeção de ambos os portadores, não foi obtido um nível razoável de recombinação tendo em vista a baixa eletroluminescência apresentada. A mobilidade efetiva dos portadores é comparável à mobilidade do Alq₃, mas cerca de uma ordem de grandeza menor que a do calix[Al]³⁺. Devido aos baixos níveis de eletroluminescência não foi possível medir sua luminância.

Na Tabela 10 relacionamos as principais características dos materiais pesquisados neste trabalho (são incluídos os valores referentes ao Alq₃ para efeito de comparação).

Tabela 10 – Valores característicos para as principais propriedades físicas dos materiais estudados.

Material	Tg (°C)	Densidade (g/cm ³)	Mobilidade dos elétrons (cm ² /Vs)	Gap (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Energia das armadilhas (eV)
Alq ₃	X	1,45	5,0x10 ⁻⁵	3,0	5,6	2,6	0,15
BPEB	142	1,54	1,69x10 ⁻⁷	3,0	5,65	2,65	0,23
TPEB	142	1,55	2,80x10 ⁻⁷	3,48	5,7	2,22	0,10
QPEB	134	1,55	1,17x10 ⁻⁷	3,42	5,69	2,27	0,15
DIP	67	1,22	8,78x10 ⁻⁵	2,78	5,3	2,50	0,15
Calix[Al] ³⁺	X	1,25	1,12x10 ⁻⁴	3,15	5,82	2,67	X
Calix[Zn] ²⁺	X	1,15	2,90x10 ⁻⁵	3,35	5,67	2,32	0,13

Na Tabela 11 estão relacionadas algumas das características dos OLEDs produzidos neste trabalho. Foram incluídos os resultados referentes a um OLED, produzido com um filme de Alq₃ como camada eletroluminescente. Consideramos as características apresentadas por este dispositivo como referência para os demais OLEDs.

Tabela 11 – Valores para as principais características dos OLEDs fabricados neste trabalho.

Material	Tensão de operação (V)	Coordenada no CIE (x:y)	Luminância (cd/m ²)	η (cd/A)
BPEB	11,5	0,15:0,17	240	0,22
TPEB	-	0,12:0,26	-	-
QPEB	35	0,32:0,48	170	0,14
DIP	18	0,17:0,55	1500	4,5
Calix[Al] ³⁺	5,84	0,18:0,25	100	0,1
Calix[Zn] ²⁺	-	-	-	-
Alq ₃ *	20	0,19:0,58	2400	7,2

* O dispositivo foi fabricado com a seguinte estrutura: ITO (150 nm)/ NPB (40 nm)/Alq₃ (35nm)/LiF (0,5 nm)/Al (150 nm).