

Cristiano Legnani

**Produção e caracterização de dispositivos orgânicos
eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos
supramoleculares**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona.



Cristiano Legnani

Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares

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

Prof. Marco Cremona
Orientador
PUC-RIO

Prof. Carlos Alberto Achete
UFRJ

Prof. Marcel Tabak
USP

Prof. Henrique Eisi Toma
USP

Prof. Lucimara Stolz Roman
UFPR

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial de Pós-Graduação
Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 maio de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Cristiano Legnani

Graduou-se em Física pela Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná em 2000. Obteve o título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais pelo Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, em 2002.

Ficha Catalográfica

Legnani, Cristiano

Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares / Cristiano Legnani ; orientador: Marco Cremona. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Física, 2006.

213 f. : il. ; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. Dispositivos eletroluminescentes. 3. OLEDs. 4. Eletroluminescência. 5. Sistemas supramoleculares. 6. Filmes finos. 7. nanotecnologia. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

A Deus e minha Família.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado força e coragem para que mesmo longe da família eu suportasse as dificuldades.

A meu orientador, Dr. Marco Cremona, pelos ensinamentos, apoio, amizade e paciência. “Não há nenhum problema tão terrível ao qual você não pode adicionar um pouco de culpa e fazer ele ficar pior” pode ser, mas “O segredo é quebrar os problemas em pequenos pedaços administráveis. Se você lidar com eles, termina antes de saber disso”.

Aos Professores Marcel Tabak, Henrique Toma e Izilda Bagatin pelos sistemas orgânicos utilizados neste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade Industrial (Inmetro), pelas medidas de DSC dos sistemas orgânicos e de espessura dos filmes.

Ao Professor Carlos A. Achete, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e técnicos do Departamento de Física, pelos conhecimentos adquiridos e pelo apoio técnico. Em especial a Welington, Hélio, Julinho, João, Zaneli, Raquel, Márcia, Majo e Giza,

A Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio) por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (Renami), pelo suporte financeiro.

A todos os meus colegas de curso, em especial à minha turma, pelo grande apoio no decorrer do curso.

Aos meus amigos do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) Welber,

Reynaldo, Sergio, Patrícia, Letícia, Mariana, Rafael e Denis pelo apoio, discussões e trabalhos desenvolvidos em conjunto.

Aos meus amigos, Grande, Ingrid, LP, Fefet e Marlene, pela amizade, sinceridade e por sempre acreditarem em min.

A minha amada namorada Gabriela, por entender os finais de semana que tive que ficar estudando, pela paciência e por ficar do meu lado em momentos difíceis.

Aos meus avós David, Maria e Orestes, quando vocês partiram eu não estava presente de corpo, mas os levo sempre em meu coração.

A toda minha família que rezou e torceu por min.

A minha vó Ângela, pelo carinho e orações.

Em especial aos meus pais, Idamir e Lésia, meus irmãos Alessandro, Adriano e Amanda, agradeço pela minha vida e pelo amor que sentem por mim. Por eles estou aqui e por eles continuo minha jornada.

Resumo

Cristiano Legnani. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares.** Rio de Janeiro, 2006. 213p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho são apresentados os resultados da produção e caracterização de novos dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs), que podem ser divididos idealmente em três grupos. O primeiro composto pelos OLEDs que utilizam os distirilbenzenos (DSBs) como camada eletroluminescente. Os DSBs são sistemas utilizados em química supramolecular como pontes para transferência de carga. No segundo colocamos os OLEDs baseados em 2; 6 - bis(dietanolamina) - 4; 8 - dipiperidinopirimida (5; 4-d) pirimidina (DIP), que é uma droga amplamente conhecida e utilizada no tratamento de doenças cardiovasculares, que por possuir uma intensa fluorescência despertou a curiosidade para investigarmos a possibilidade da sua utilização com camada eletroluminescente. A utilização do DIP como camada eletroluminescente resultou em um OLED com a maior luminância dos grupos estudados, 1500 cd/m². O terceiro grupo é formado por OLEDs que utilizam moléculas de calixarenos ([Al•1]³⁺ e [Zn•1]²⁺ onde 1 = 8-oxiquinolinacalix[4]areno) como camada transportadora de elétrons e eletroluminescente. Foram estudados dois sistemas calixarenos, o primeiro sistema é coordenado com alumínio (calix[Al]³⁺) e o segundo coordenado com zinco (calix[Zn]²⁺). O sistema calix[Al]³⁺ apresentou uma interessante propriedade de cooperação entre o anel central calix e um grupamento quinolina coordenado com Al. Utilizando este mecanismo de sinergia produzimos um OLED sintonizável, o qual varia o pico de sua banda de eletroluminescência de 510 nm pra 470 nm em função da tensão aplicada. Desta forma a cor da luz emitida pelo dispositivo pode ser variada com continuidade do azul (X=0,26 : Y=0,33 coordenadas CIE) até o verde claro (X=0,18 : Y=0,25). Todos os sistemas orgânicos foram analisados de um ponto de vista térmico através da análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), com a qual determinamos sua

temperatura de transição vítrea (T_g). Com o auxílio de medidas eletroquímicas, estabelecemos um procedimento experimental simples e rápido para determinar os níveis energéticos HOMO (highest occupied molecular orbital) dos materiais orgânicos estudados na forma de filmes. Enfim, através da caracterização elétrica foi possível determinar o tipo de injeção de portadores que governa os dispositivos bem como o modelo que controla o transporte de cargas no interior dos OLEDs.

Palavras-chave

Eletroluminescência, OLEDs, complexos supramoleculares, semicondutores orgânicos, eletrônica molecular.

Abstract

Cristiano Legnani. **Production and characterization of organic light emitting devices (OLEDs) based on supramolecular complexes.** Rio de Janeiro, 2006. 213p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work the results of the production and characterization of new organic electroluminescent devices (OLEDs) are presented and discussed. The work can be ideally divided in three parts. The first is composed by the OLEDs that use the distyrylbenzene (DSBs) compounds as electroluminescent layer. The DSBs are systems used in supramolecular Chemistry as bridges for load transfer. This is the first time that they are used in small molecule OLEDs. The second part deals with OLEDs based on dipyridamole (2; 6-bis(diethanolamino) - 4; 8 - dipiperidinopyrimido (5; 4-d)pyrimidine) (DIP) molecule, which is a very well known anti-platelet drug thoroughly used in the treatment of hearth diseases that for possessing an intense fluorescence woke up our curiosity in order to investigate the possibility of its use as electroluminescent layer. The use of DIP as electroluminescent layer resulted in a particular OLED with the highest luminance of the investigated devices, about 1500 cd/m². Finally, the third part involves OLEDs that use calixarenes molecules [Al•1]³⁺ and [Zn•1]²⁺ (1 = 8-oxyquinolinecalix[4]arene) as electroluminescent and electron transporting layer. In this work were studied two calixarenes systems: the first system is coordinated with aluminum (calix[Al]³⁺) and the second one is coordinated with zinc (calix[Zn]²⁺). The first one presented an interesting cooperation property among the central calix ring and the quinolina group coordinated with the Al metal. Using this synergic mechanism we were able to produce a tunable OLED, which electroluminescent emission varies continuously from 510 nm to 446 nm as a function of the applied bias voltage. All the organic compounds used in this work were analyzed from a thermal point of view through a Differential Scanning Calorimetry (DSC), in order to determine their transition glass temperature (Tg). By

using electrochemistry measurements it was possible to establish a systematic and simple experimental procedure to determine the HOMO (highest occupied molecular orbital) energy levels of the organic materials studied in the form of films. Finally, through the electrical characterization it was possible to determine the type of carrier injection that governs the fabricated devices as well as the model that controls the carrier transport inside the OLEDs.

Key-Words

Electroluminescence, OLEDs, supramolecular complex, organic semiconductor, molecular electronic.

Sumário

1	Introdução	27
1.1.	Histórico	27
1.2.	OLEDs	30
1.3.	Química Supramolecular	32
1.4.	Arquitetura e mecanismo de funcionamento dos OLEDs	33
1.5.	Injeção de portadores	37
1.5.1.	Materiais injetores de elétrons	38
1.5.2.	Materiais utilizados como injetores de buracos	39
1.6.	Referências bibliográficas do capítulo 1	43
2	Introdução teórica	46
2.1.	Injeção e transporte de cargas em materiais orgânicos	46
2.1.1.	Mecanismos de injeção de portadores de carga em camadas orgânicas	47
2.1.2.	Condições para injeção de apenas buracos ou apenas elétrons	51
2.1.3.	Influência do processo de transporte na condutividade elétrica	55
2.1.4.	Características de corrente-voltagem em OLEDs	58
2.1.5.	Eletroluminescência em OLEDs	64
2.2.	Determinação dos níveis HOMO e LUMO dos materiais orgânicos	69
2.2.1.	Introdução	69
2.2.2.	Obtenção dos parâmetros eletroquímicos	69
2.2.3.	Eletrodos quimicamente modificados	73
2.3.	Transição Vítreas	75
2.3.1.	Introdução	75
2.3.2.	A natureza da transição vítrea	76
2.3.3.	Fatores que podem alterar a Tg em sistemas orgânicos	76
2.4.	Polarização na fluorescência	79
2.4.1.	Introdução	79
2.4.2.	Definições de polarização e anisotropia	80
2.4.3.	Método de mono canal (<i>single channel</i>)	81
2.5.	Referências bibliográficas do capítulo 2	84

3 Método experimental	89
3.1. Produção dos filmes finos	89
3.1.1. Pulverização Catódica	89
3.1.2. Evaporação térmica resistiva	90
3.1.3. Descrição do sistema de deposição utilizado	92
3.1.4. Calibração do medidor de espessura (X-tal)	94
3.1.5. Medidas de densidade e de Calibração do X-tal	95
3.2. Caracterização das amostras	97
3.2.1. Filmes orgânicos	97
3.2.2. Caracterização eletroquímica	105
3.2.3. Dispositivos orgânicos	107
3.3. Preparação dos substratos de ITO	108
3.3.1. Litografia dos substratos de ITO	108
3.3.2. Limpeza dos substratos	110
3.4. Referências bibliográficas do capítulo 3	112
4 Resultados	113
4.1. Sistemas orgânicos utilizados neste trabalho	113
4.1.1. Introdução	113
4.1.2. Os distirilbenzenos	114
4.1.3. O Dipiridamol	115
4.1.4. Os calixarenos	116
4.2. Determinação da densidade e fator de correção geométrica, “ <i>tooling factor</i> ” (TF)	119
4.3. Caracterização óptica dos sistemas orgânicos	120
4.4. Estudo da polarizabilidade da fluorescência da molécula BPEB	133
4.5. Determinação da Tg	135
4.5.1. Sistemas DSBs	135
4.5.2. Sistema DIP	137
4.5.3. Sistemas calixarenos	139
4.6. Estudo eletroquímico dos sistemas orgânicos	139
4.6.1. Diagramas de energia para os DSBs	140
4.6.2. Diagramas de energia para o DIP	145
4.6.3. Diagramas de energia para os sistemas calixarenos	146
4.7. Estudo da eletroluminescência	150
4.7.1. Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na	

molécula BPEB	150
4.7.2. Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula TPEB	153
4.7.3. Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula QPEB	156
4.7.4. Estudo da eletroluminescência em dispositivos orgânicos baseados na molécula DIP	160
4.7.5. SUPRAOLEDs	169
4.8. Estudo das propriedades elétricas e de transportes dos dispositivos fabricados	177
4.8.1. OLEDs baseados na molécula BPEB	177
4.8.2. OLEDs baseados na molécula TPEB	181
4.8.3. OLEDs baseados na molécula QPEB	183
4.8.4. Oleds baseados na molécula DIP	186
4.8.5. Estudos das propriedades elétricas e de transportes de OLEDs baseados na molécula Calix[Al] ³⁺	190
4.8.6. Oleds baseados na molécula calix[Zn] ²⁺	193
4.9. Referências bibliográficas do capítulo 4	196
5 Análises dos resultados e discussão	199
6 Conclusões	208
7 Produção	211
7.1. Lista de publicações	211
7.2. Patente registrada	213
7.3. Prêmio recebido	213

Lista de figuras

- Figura 1 - Representação da molécula: (a) tetraceno e (b) antraceno. 28
- Figura 2 - Representação de uma junção retificadora pn, polarização direta (região n polarizada negativamente e p positivamente). Em destaque a região de depleção também conhecida com região de carga espacial. O campo elétrico (e) é criado na região de depleção corresponde a uma diferença de potencial entre o lado n e p. 29
- Figura 3 - Molécula orgânica, diamina, utilizada como HTL no trabalho de Tang e VanSlyke. 30
- Figura 4 - Estrutura de um OLED típico (Tipo Kodak). 34
- Figura 5 - Esquema simplificado do mecanismo da eletroluminescência. Φ_A : função trabalho do ânodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_e : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_h :barreira de potencial para a injeção de buracos. 35
- Figura 6 - Estrutura molecular dos materiais orgânicos HTL; a) MTCD, b) NPB e c) TPD. 36
- Figura 7 - Estrutura molecular do Alq₃, material luminescente e transportador de elétrons. 36
- Figura 8 - Diagrama de energia mostrando as barreiras de potencial para a injeção de portadores em um material orgânico. Onde Φ_1 e Φ_2 são as funções trabalho dos injetores de buracos e de elétrons respectivamente, φ_1 e φ_2 são as barreiras de potencial na interface injetor/orgânico, χ é a eletroafinidade do sistema orgânico e HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) são orbitais moleculares. 38
- Figura 9 - Representação da célula unitária do ITO. 40
- Figura 10 - Diagrama de bandas do ITO, V_0 corresponde aos elétrons gerados pelas vacância de oxigênio. 41
- Figura 11 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e da injeção termiônica, em uma estrutura metal/semicondutor intrínseco/metal.Onde ϕ é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. 48

- Figura 12 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/F^2) \times (1/F)$, onde F é campo elétrico aplicado. Um ajuste para teoria Fowler-Nordheim (linha contínua) para injeção por tunelamento é apresentado. 49
- Figura 13 - Comportamento característico da corrente para um dispositivo orgânico onde a injeção termiônica governa a injeção de portadores (linha contínua). Inserida na figura é apresentado o comportamento do logaritmo da corrente em função do inverso da T . 50
- Figura 14 - Diagrama de bandas para um estrutura metal/orgânico/metal. Condição (a) sem campo aplicado, condição (b) tensão aplicada permitindo a injeção de elétrons a partir do metal2 e condição (c) tensão aplicada permitindo a injeção de elétrons a partir do metal1. 54
- Figura 15 - Comportamento J-V para um OLED. As regiões a, b e c correspondem ao transporte: ôhmico, SCL e TCL respectivamente. 58
- Figura 16 - Estrutura do p-terfenil. 59
- Figura 17 - Estrutura molecular do CuPc. 60
- Figura 18 - Esquema mostrando a distribuição exponencial da armadilhas em um ETL, em relação as energias dos orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi. 63
- Figura 19 - Diagrama esquemático mostrando a relaxação de elétrons aprisionados em um sistema orgânico ETL (camada transportadora de elétrons e eletroluminescente) com buracos como portadores minoritários, para formar uma distribuição de éxcitons de Frenkel na banda proibida do ETL, que pode se recombinar e decair radiativamente. Temos que E_n e E_p são as posições dos níveis quase Fermi para os elétrons e buracos respectivamente. 66
- Figura 20 - Relação entre o potencial eletroquímico, E'_{ox} e E'_{red} , potencial de ionização IP e banda proibida E_g , de um estrutura de bandas de uma molécula. 70
- Figura 21 - Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização, em destaque o ponto onde se determina o IP. 73
- Figura 22 - Representação estrutural do PET. 77
- Figura 23 - Representação estrutural do PVC. 78
- Figura 24 - Diagrama esquemático para medidas simples da polarização da fluorescência. 80
- Figura 25 - Vista externa do sistema utilizado para a deposição de filmes finos metálicos e orgânicos. 93

- Figura 26 - Vista interna do sistema de deposição, sistema de medição de vácuo estão localizados na parte posterior do campânula. 94
- Figura 28 - Gráfico de DSC com as principais temperaturas de transição observadas: Tg – temperatura de transição vítrea, Tc – temperatura de cristalização e Tm ponto de fusão. 100
- Figura 29 - Comportamento da Tg com relaxação entálpica com relação ao tempo de tratamento térmico (h). 101
- Figura 30 - Métodos para se determinar a Tg em uma curva de DSC. 104
- Figura 31 - Ciclovoltamograma, obtido para o Alq₃ em forma de filme sobre eletrodo de grafite. 106
- Figura 32 - OLEDs com ITO litografado para obtenção de padrões especiais. 109
- Figura 33 - Substrato com o ITO litografado. Padrão para fabricação de OLEDs para caracterização. 110
- Figura 34 – Representação estrutural do PPV. 114
- Figura 35 - Representação dos sistemas orgânicos DSBs utilizados: BPEB, TPEB e QPEB. 115
- Figura 36 - Estrutura molecular do DIP. 116
- Figura 37 - Síntese de p-tert-butilcalixarenos a partir de formaldeído e tert-butilfenol. 117
- Figura 38 - Figura apresentando a forma básica de um calix[4] e sua semelhança com uma taça. 117
- 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⁺. 119
- Figura 40 - Espectro de absorção para a molécula BPEB, comparação entre a solução em acetonitrila e um filme fino evaporado termicamente sobre quartzo. 121
- Figura 41 - Espectro de fluorescência para a molécula de BPEB na forma de filme sobre quartzo e em solução em acetonitrila. O comprimento de onda de excitação foi de 350 nm. 122
- Figura 42 - Espectro de absorção, comparação entre a solução de TBPEB em acetonitrila e um filme fino de TPEB evaporado termicamente sobre quartzo. 123
- 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. 123
- Figura 44 – Espectro de absorção para a molécula de QPEB na forma de filme

- sobre quartzo e em solução de acetonitrila. 125
- 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. 125
- Figura 46 - Espectro de absorção de um filme fino ($d = 100$ nm) de DIP evaporado termicamente sobre quartzo. 126
- 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. 127
- Figura 48 - Espectro de fluorescência e excitação para a molécula de calix[Al]³⁺ em solução de acetonitrila. 128
- Figura 49 - Espectro de absorção para o calix[Al]³⁺. Comparação entre a solução e um filme fino vaporado termicamente sobre quartzo. 129
- Figura 50 - Espectro de PL do material restante no cadinho. O pico de emissão em 505 nm não aparece. 129
- Figura 51 - Espectro de PL da molécula calix[Al]³⁺ na forma de filme sobre quartzo. 130
- Figura 52 - Espectro de fluorescência e excitação para a molécula de calix[Zn]²⁺ em solução de acetonitrila. 131
- Figura 53 - Espectro de absorção para a molécula de calix[Zn]²⁺ em forma de filme fino evaporado termicamente sobre quartzo. 131
- 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. 134
- Figura 55 - Gráfico do fluxo de calor para a molécula BPEB. Massa de material utilizado para realizar a medida 1,55 mg. 135
- Figura 56 - Gráfico de DSC para o molécula TPEB mostrando a Tg. Massa de material utilizado para realizar a medida 1,56 mg. 136
- Figura 57 - Gráfico de DSC para o molécula QPEB indicando a Tg. Massa de material utilizado para realizar a medida 1,56 mg. 137
- 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 mg. 138
- Figura 59 - Ampliação da Figura 58 para melhor observação da Tg para a

molécula DIP.	139
Figura 60 - Voltamograma para a molécula de BPEB, o filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.	141
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.	141
Figura 62 - Voltamograma para a molécula de TPEB, o filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.	142
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 ciclovoltagem.	143
Figura 64 - Voltamograma para a molécula de QPEB, o filme é depositado sobre o eletrodo de grafite.	144
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.	144
Figura 66 - Voltamograma para a molécula de DIP, o filme foi depositado sobre o eletrodo de grafite.	145
Figura 67 - Diagrama de energia proposto para o dispositivo baseado em DIP. As energias apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.	146
Figura 68 - Voltamograma para a molécula de calix[Al] ³⁺ . O filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.	147
Figura 69 - Voltamograma para a molécula de calix[Al] ³⁺ em solução de acetonitrila.	147
Figura 70 - Diagrama de energia proposto para o OLEDs baseado no calix[Al] ³⁺ . As energias apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.	148
Figura 71 - Voltamograma para a molécula de calix[Zn] ²⁺ , o filme é depositado no sobre o eletrodo de grafite.	149
Figura 72 - Diagrama de energia proposto para o OLEDs baseado no calix[Zn] ²⁺ , as energias apresentadas foram obtidas pela técnica de ciclovoltagem.	149
Figura 73 - Arquitetura do dispositivo otimizado baseado em BPEB. Espessuras utilizadas: ITO (1500 Å), NPB (350 Å), BPEB (300 Å), Alq ₃ (50 Å) e Al (1500 Å).	150

- 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. 151
- Figura 75 - Diagrama CIE obtido para o dispositivo baseado em BPEB arquitetura do dispositivo é apresentada na Figura 73. Coordenadas, $x = 0,15$ e $y = 0,17$. 152
- Figura 76 - Curva $I \times V$ e de potência emitida em função da tensão para o dispositivo baseado em BPEB. 153
- 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). 154
- Figura 78 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada para o dispositivo baseado em TPEB. 155
- Figura 79 - Deconvolução do espectro de eletroluminescência do dispositivo baseado em TPEB. Os parâmetros utilizados para a deconvolução são apresentados na Tabela 7. 155
- Figura 80 – Diagrama CIE para o dispositivo utilizando o TPEB como camada EL. Coordenadas $x = 0,12$ e $y = 0,26$. 156
- 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). 157
- Figura 82 - Espectro de EL em função da tensão aplicada para o dispositivo baseado em QPEB. 158
- Figura 83 - Diagrama CIE para o dispositivo com QPEB como camada eletroluminescente. Coordenadas $x = 0,32$ e $y = 0,48$. 158
- 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. 159
- 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. 159
- Figura 86 - Espectro de eletroluminescência em função da tensão aplicada, dispositivo mono camada 50 nm de DIP. 160
- Figura 87 – Espectro eletroluminescente utilizado para encontrar os parâmetros de ajuste. 161

- 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. 162
- Figura 90 - Arquitetura de um dispositivo tricamada, otimizado baseado em DIP. Espessuras utilizadas: ITO (150nm), MTCD (35 nm), DIP (80 nm), Alq₃ (15 nm) e Al (150 nm). 163
- 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. 164
- Figura 92 – Comportamento da banda de emissão eletroluminescente dispositivo tri camada em função da espessura usada para o filme de DIP. 165
- 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. 166
- 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. 168
- 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. 168
- Figura 97 - Diagrama CIE para o dispositivo tricamada, com o NPB como HTL. Coordenadas x = 0,17 e y = 0,55. 169
- 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. 172
- 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). 172
- 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. 173
- Figura 101 - Tempo de vida para o dispositivo baseado em calix[Al]³⁺. 173
- 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. 174

Figura 103 – Diagrama rígido de energia para o dispositivo baseado em calix[Zn]²⁺. 175

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. 176

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). 176

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. 177

Figura 107 - Característica J-V para um dispositivo baseado em BPEB com estrutura apresentado na Figura 73. 178

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. 179

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). 180

Figura 110 - Característica IxV para um dispositivo baseado em TPEB com estrutura apresentado na Figura 77. 181

Figura 111 - Característica IxV 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. 182

Figura 112 – Diagrama rígido de energia para o dispositivo baseado em TPEB. 183

Figura 113 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado em TPEB. A linha continua representa uma aproximação do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim). 183

- Figura 114 - Característica J-V para um dispositivo baseado em QPEB com estrutura apresentado na Figura 77. 184
- 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. 185
- 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). 186
- Figura 117 - Característica J-V para um dispositivo baseado em DIP com estrutura apresentado na Figura 90. 187
- 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. 188
- 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. 189
- 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. 190
- Figura 121 – Comportamento J-V para um dispositivo com a sistema calix[Al]³⁺ como ETL e camada eletroluminescente. 191
- 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. 192
- 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. 192

Figura 124 - Comportamento J-V para um dispositivo com o sistema calix[Zn]²⁺ como ETL e camada eletroluminescente. 194

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. 194

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. 195

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 Alq₃, para tentar melhorar o tempo de vida. Estrutura do dispositivo NPB (35 nm)/BPEB (30 nm)/Alq₃ (15 nm). 201

Figura 128 – Tempo de vida da eletroluminescência medida em $\lambda=515$ nm, para o dispositivo usado para medir a polarização da eletroluminescência. 202

Lista de tabelas

Tabela 1 - Valores da função trabalho (F_2 na Figura 8) para diversos metais.	39
Tabela 2 - Valores da função trabalho (F_1 na Figura 8) para 3 óxidos condutores transparentes.	42
Tabela 3 - Valores encontrados na literatura para os níveis HOMO e LUMO para o Alq_3 .	106
Tabela 4 - Valores de densidade e correção geométrica utilizados para realizar os crescimentos dos filmes finos orgânicos.	120
Tabela 5 - Valores de gap para os materiais orgânicos utilizados neste trabalho. Todos os valores foram obtidos a partir da molécula evaporada termicamente sobre quartzo.	132
Tabela 6- Valores de HOMO e LUMO dos materiais estudados neste trabalho	150
Tabela 7 – Parâmetros utilizados para o ajuste da eletroluminescência do TPEB.	154
Tabela 8 – Parâmetros utilizados para o ajuste da eletroluminescência do TPEB.	167
Tabela 9 - Posição do centro da banda de emissão em função do potencial aplicado.	172
Tabela 10 – Valores característicos para as principais propriedades físicas dos materiais estudados.	206
Tabela 11 – Valores para as principais características dos OLEDs fabricados neste trabalho.	207

Lista de símbolos e abreviações

EL – Eletroluminescência

PL – Fotoluminescência, do inglês *photoluminescence*.

LEDs – Light emission diodes,

HTL – Transportador de buracos

ETL – Transportador de elétrons

OLEDs – Dispositivos emissores de luz, do inglês *Organic Light emission diodes*.

LOEM – Laboratório de Optoeletronica molecular

SMOLEDs – Oleds baseados em pequenas moléculas, do inglês *Small molecule organic Light emission diodes*.

POLEDs – Oleds baseados em polímeros , do inglês *Polymer Organic Light emission diodes*.

CSS – Sublimação em espaço fechado

ALCVD – Atomic layer chemical vapor deposition

HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado, do inglês *The highest occupied molecular orbital*.

LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês *The lowest unoccupied molecular orbital*.

TCO – Óxidos transparentes condutores

TCL – Transporte de cargas limitado por armadilhas

SCL – Transporte de carga limitado por carga espacial

TFL – Limite de transporte de armadilha cheia

ϵ - Campo elétrico aplicado

Δ – Diferença de energia entre a função trabalho do metal e o nível molecular

Φ - Energia do nível molecular

J – Densidade de corrente

h – Constante de Planck

k – Constante de Boltzmann

ϕ - Barreira de potencial para injeção de portadores

E_T - Nível de energia das armadilhas em relação ao LUMO

μ - Mobilidade dos portadores

hfw – Largura a meia altura da banda de emissão.