

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização das sondas moleculares fluorescentes

Para a fabricação dos OLEDs é necessário o conhecimento de algumas das propriedades dos compostos orgânicos. As medidas foram realizadas para as amostras na forma de pó e de filme. Para o pó, foram obtidas informações referentes ao comportamento térmico, transições de fase, como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e os valores dos níveis HOMO e LUMO.

Para os filmes foram obtidas informações de absorção óptica para a determinação do gap óptico, o perfil de emissão (luminescência) e as medidas de espessura para a calibração do equipamento de deposição. Ainda para os filmes foram desenvolvidos estudos de transferência de energia entre matriz e dopante. Os filmes co-depositados foram investigados através dos espectros de absorção UV-Vis e de emissão.

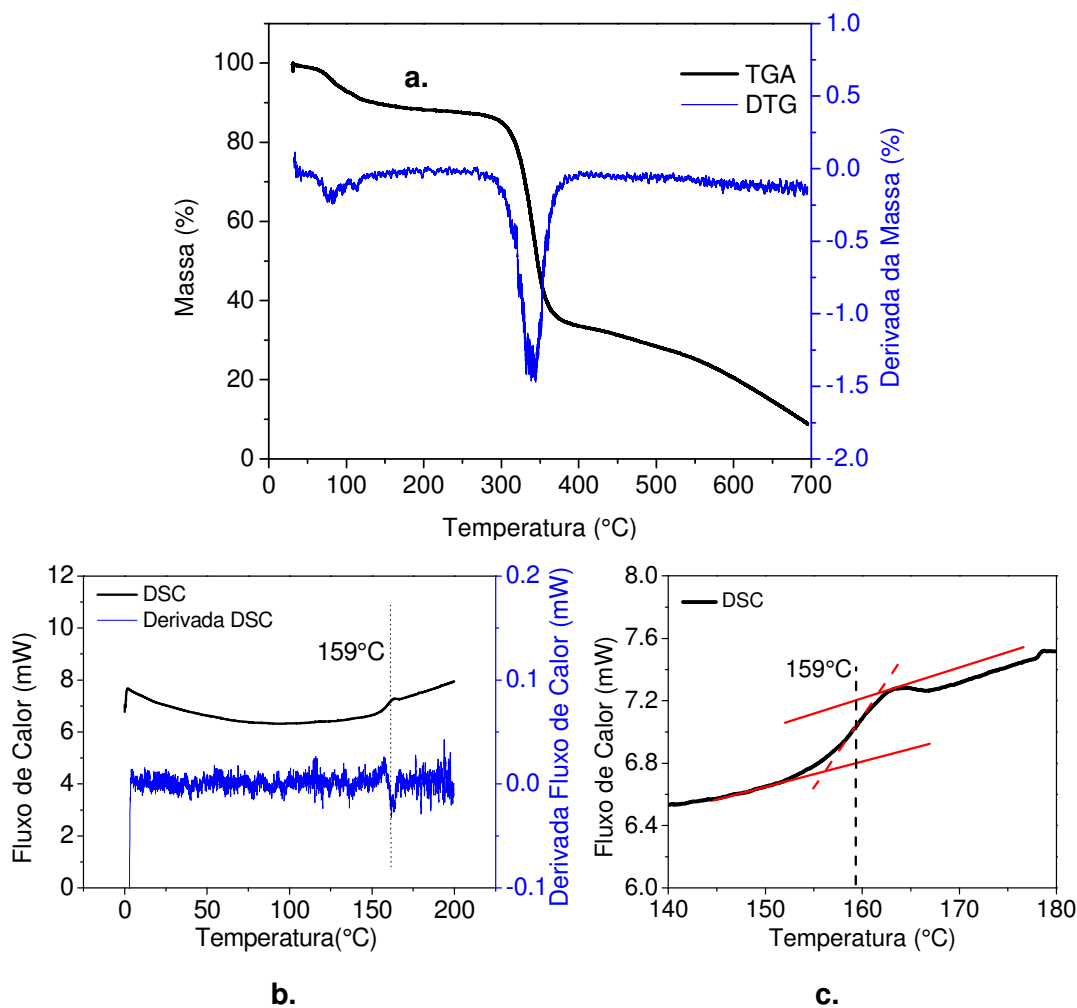
#### 4.1.1. Caracterização térmica dos compostos estudados

A obtenção das curvas TGA/DTG teve por objetivo principal investigar o comportamento térmico dos compostos investigados com relação a sua estabilidade. Já as curvas de DSC tiveram por objetivo determinar a temperatura de transição vítrea  $T_g$  e assim fornecer mais um parâmetro para o estudo do desempenho dos OLEDs fabricados a partir destes compostos.

A medida do valor da temperatura de evaporação no sistema de deposição foi obtida para comparar com a temperatura de decomposição obtida a partir das curvas TGA. Esta comparação nos fornece uma indicação sobre a estabilidade térmica do composto durante o processo de deposição. Contudo, é preciso lembrar que o processo de deposição ocorre no vácuo enquanto que as medidas de TGA são obtidas em atmosfera de  $N_2$ . A obtenção da temperatura durante o processo de deposição foi determinada através de um termopar do tipo K (Alumel-Cromel), cuja ponta esteve posicionada diretamente sob a parte inferior do cadinho, onde é colocado o composto a ser depositado.

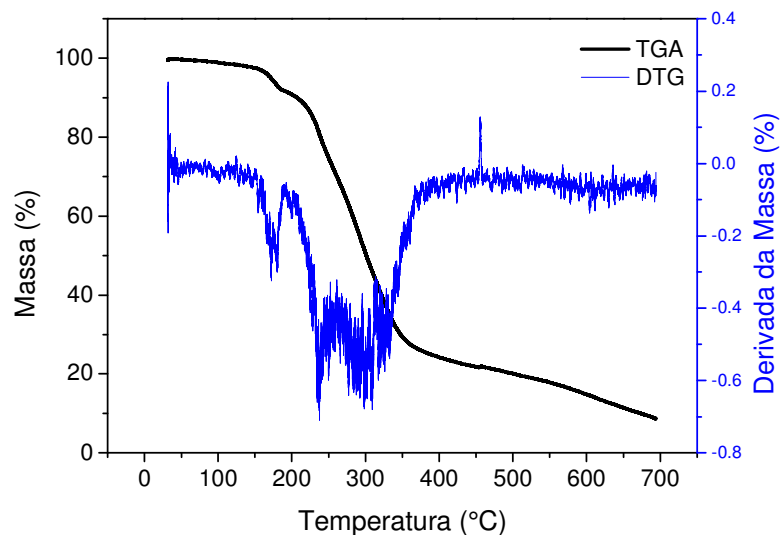
A *Figura 4.1* apresenta os termogramas referentes à hidrazona DMD. A *Figura 4.1.a* apresenta as curvas TGA/DTG, onde é possível comprovar a

presença de moléculas de água de hidratação, no intervalo de 57 a 102°C. Em seguida nota-se um processo de decomposição no intervalo entre 290 e 390°C, valores condizentes com o trabalho de Morais R.S.<sup>[1]</sup>. A *Figura 4.1.b.* apresenta as curvas de DSC e na *Figura 4.1.c.* se observa uma ampliação da região de interesse que permite determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 159°C.

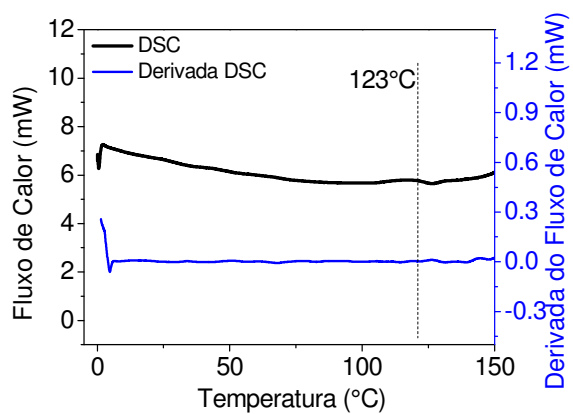


**Figura 4.1** Termogramas do DMD: **a.** Curvas TGA/DTG, **b.** curvas DSC e derivada e **c.** ampliação da região de 140° a 180°C para a determinação da  $T_g$ .

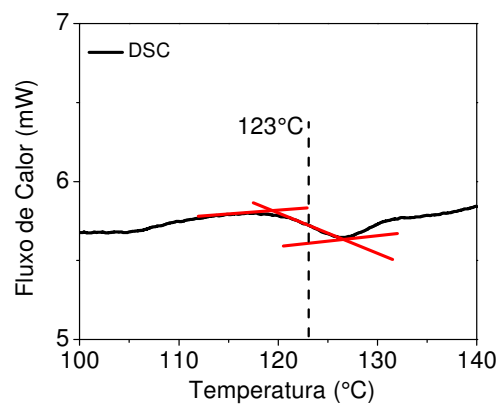
A *Figura 4.2* exibe os termogramas referentes à benzazola 5ONCS. A *Figura 4.2.a.* mostra as curvas de TGA/DTG, onde se verifica que o composto apresenta estabilidade térmica até 160°C. A partir deste ponto, passa a sofrer processos de degradação que ocorrem até 364°C. A *Figura 4.2.b.* apresentam as curvas de DSC e derivada, e a *Figura 4.2.c.* a ampliação da região que permite determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 123°C.



a.



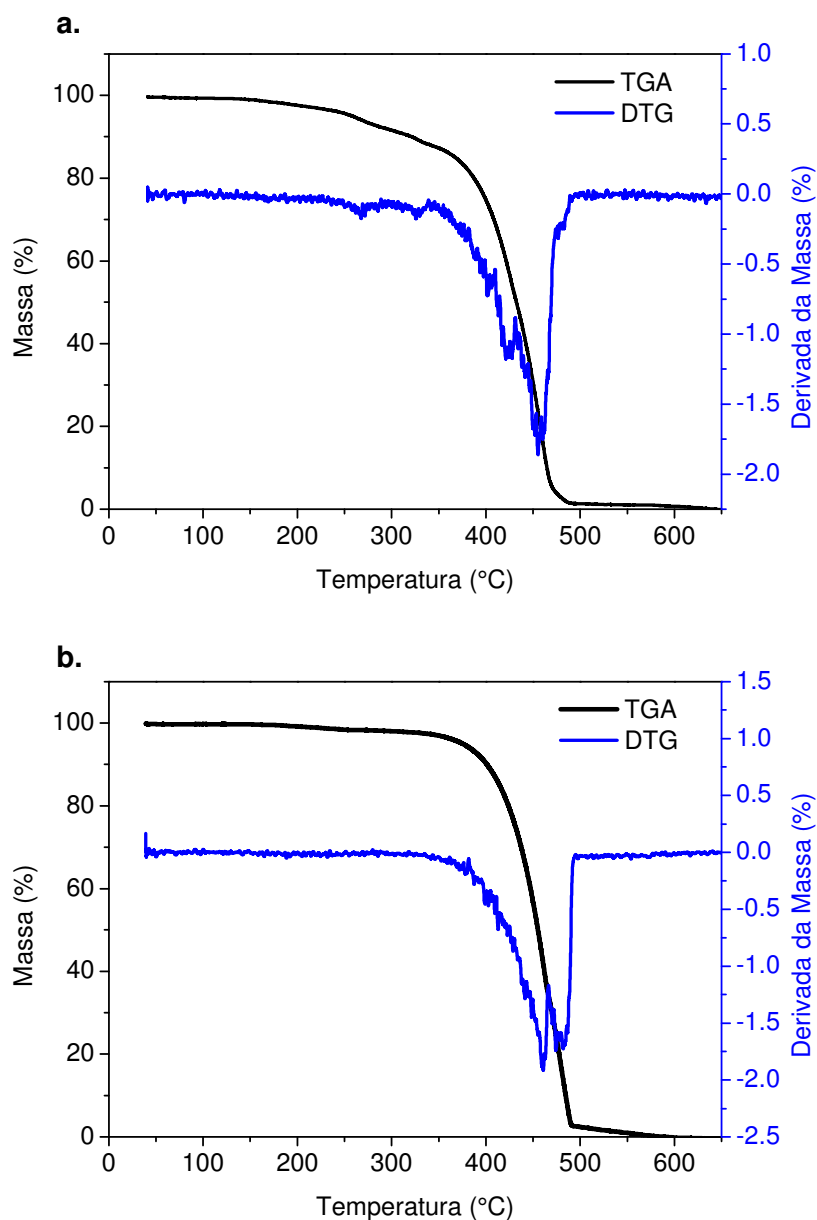
b.



c.

**Figura 4.2** Termogramas do 5ONCS: **a.** Curvas TGA/DTG, **b.** curvas DSC e derivada e **c.** ampliação da região entre 100° e 140°C para a determinação do  $T_g$ .

Na *Figura 4.3* são apresentadas as curvas de TGA /DTG referentes aos compostos DIPI e TDIPI. É possível verificar que ambos os compostos apresentam melhor estabilidade térmica em relação aos compostos da família das hidrazonas e benzazolas. O DIPI degrada a partir de 365°C até 484°C, enquanto TDIPI degrada a partir de 378°C até 490°C.



**Figura 4.3** Termogramas TGA e DTG **a.** para o DIPI **b.** para o TDIPI.

Foram realizadas medições das curvas de DSC para os compostos DIPI e TDIPI, no entanto não foi possível chegar a um resultado conclusivo para determinar a temperatura vítrea  $T_g$  destes compostos.

Na *Tabela 4.1*, são apresentados de forma resumida, os resultados das temperaturas de evaporação, de degradação e a de transição vítrea para cada um dos compostos investigados.

**Tabela 4.1 - Resultados da caracterização térmica**

Compostos	Temperatura de evaporação (°C)*	Temperatura de degradação (°C)	Temperatura de transição vítrea (°C)
DMD	96 – 110	290–390	159
5ONCS	77 –94	161–364	123
DIPI	168 –177	365 – 484	--
TDIPI	168 –179	378 – 490	--

\*Medidas através de um termopar K em contato com o cadinho da deposição

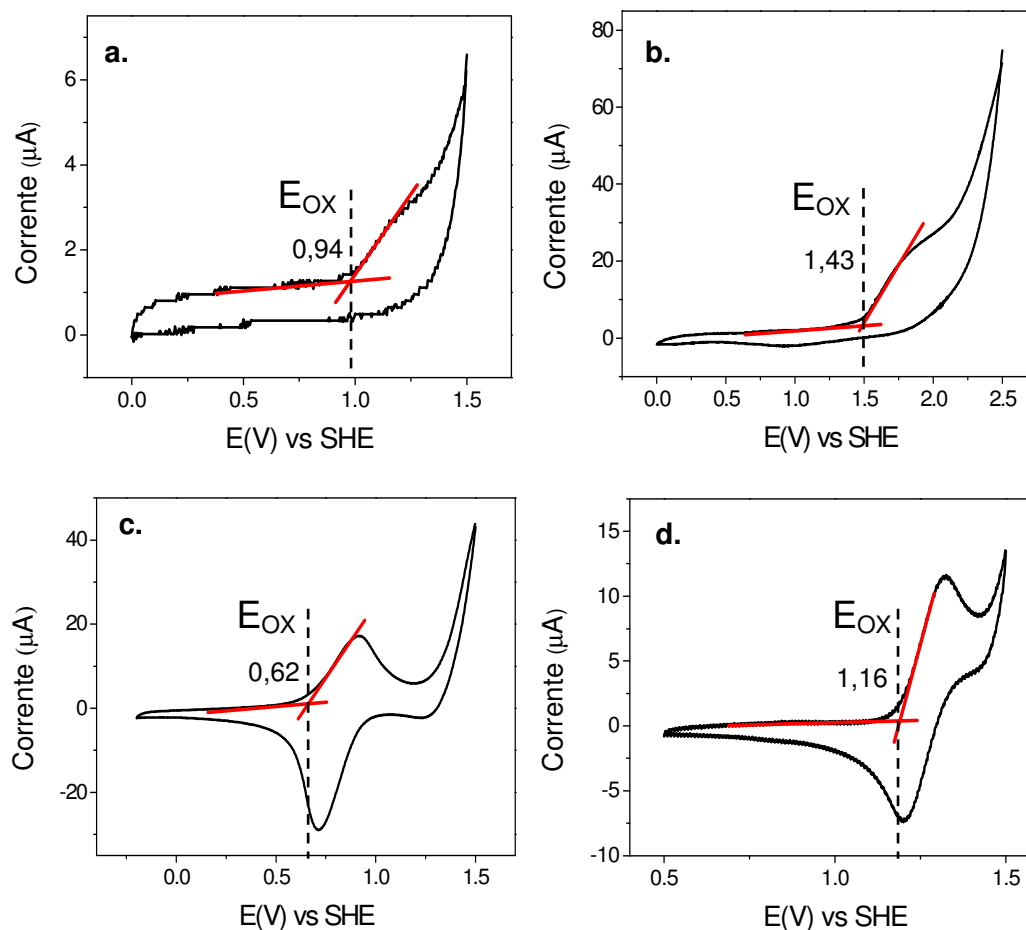
Tendo em vista que os valores de temperatura de degradação são superiores aos valores verificados para a temperatura evaporação, pode-se pressupor que os compostos não sofreram degradação durante o processo de fabricação de filmes finos.

Por outro lado, na fabricação de dispositivos OLEDs são utilizados diferentes compostos orgânicos dentre os quais, cada um apresenta um valor de  $T_g$  característico como, por exemplo: o composto  $\beta$ -NPB que desempenha importante função como transportador de buracos e que apresenta a  $T_g$  em 104°C.

Durante o funcionamento do OLED, a passagem de corrente elétrica promove o aquecimento do dispositivo por efeito Joule. Caso a temperatura atingida por esse OLED passe a temperatura de  $T_g$  de um dos compostos envolvidos na fabricação, o desempenho eletrônico do OLED se alterará.

## 4.2. Determinação dos níveis de HOMO e de LUMO

A *Figura 4.4* apresenta as medidas de voltametria cíclica dos compostos: DMD, 5ONCS, DIPI e TDIPI. A determinação do potencial de oxidação ( $E_{ox}$ ) foi obtida através do ponto *onset*, definido como a interceptação de duas retas projetadas, uma horizontalmente e outra sobre o sinal de um processo de oxidação. A reversibilidade do processo é um indício de que não houve degradação eletroquímica do composto durante as medições.

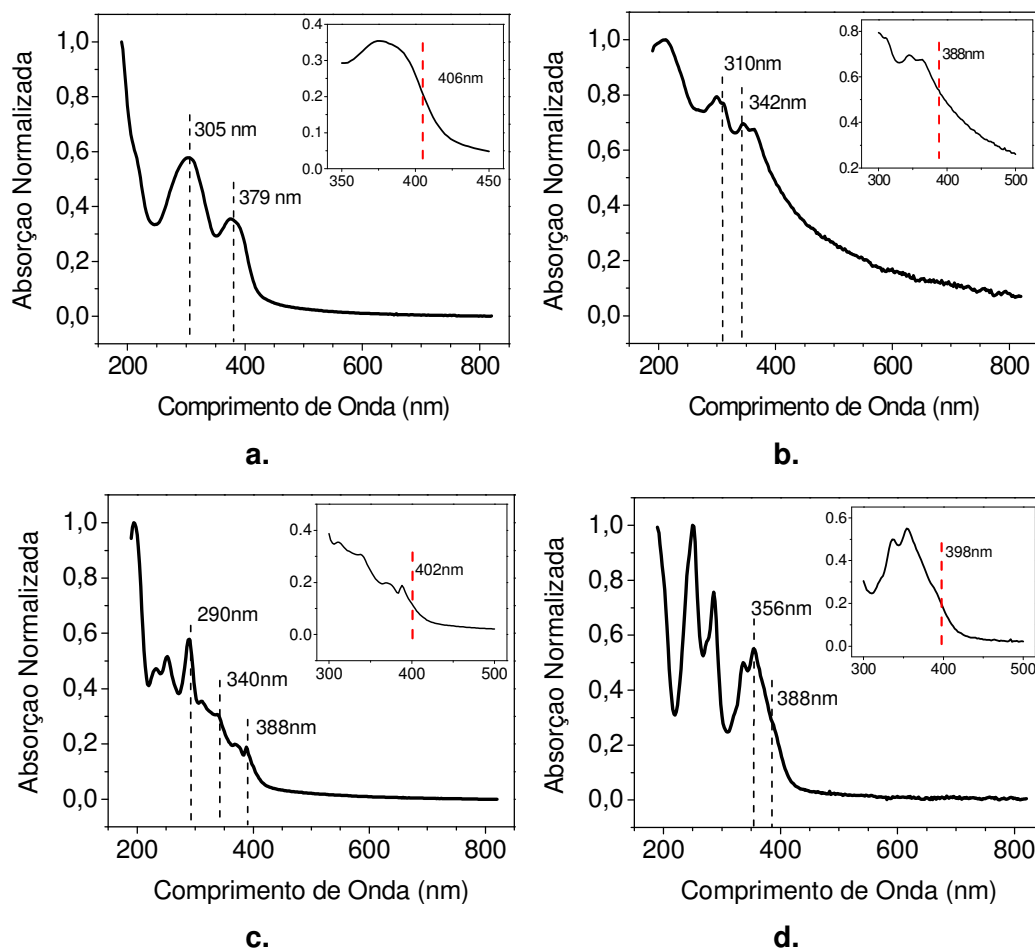


**Figura 4.4** Medidas de voltametria cíclica (voltamogramas) dos compostos investigados **a.** DMD, **b.** 5ONCS, **c.** DIPI e **d.** TDIPI

A determinação do valor da energia do HOMO dos compostos ocorre através do potencial de oxidação  $E_{OX}$ , e é apresentada pela equação (Eq 4.1).

$$E_{HOMO} = E_{OX} + 4,4 \text{ eV} \quad (\text{Eq 4.1})$$

A *Figura 4.5* apresenta os espectros de absorção dos compostos obtidos a partir de filmes de 400nm depositados sobre substratos de quartzo. A energia do *gap* foi determinada a partir do ponto de inflexão da curva de absorção, que pode ser observada com mais detalhe na figura inserida.



**Figura 4.5** Espectro de absorção dos compostos investigados **a.** DMD, **b.** 5ONCS, **c.** DIPI e **d.** TDIPI. As figuras inseridas evidenciam a determinação do gap.

A partir do valor do HOMO determinado com a voltametria cíclica e do gap determinado com as medidas de absorção ópticas é possível determinar o valor do LUMO dos diversos compostos, como é exibido na equação (Eq 4.2). Todos os resultados obtidos para os valores do HOMO, do LUMO e do *gap* são apresentados na *Tabela 4.2*.

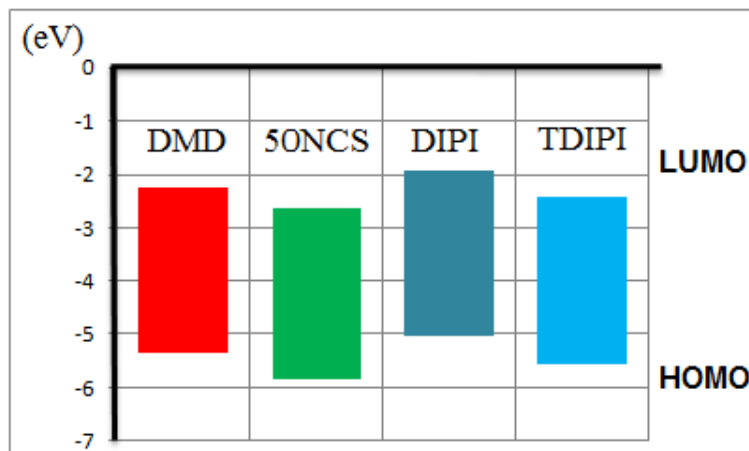
$$E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_{gap} \quad (\text{Eq 4.2})$$

**Tabela 4.2 – Valores dos níveis de energia dos compostos**

	DMD	5ONCS	DIPI	TDIPI
$E_{HOMO}$ (eV)	5,34	5,83	5,02	5,56
$E_{LUMO}$ (eV)	2,29	2,63	1,94	2,44
$E_{GAP}$ (eV)	3,05	3,20	3,08	3,12

Os valores encontrados permitem a modelagem de arquiteturas mais eficientes para os OLEDs, através da escolha dos compostos em função dos níveis de energia, o que resulta no transporte eficiente de cargas. A partir dos

dados da *Tabela 4.2* construiu-se o diagrama rígido das bandas de energia (*Figura 4.6.*) para os compostos investigados neste trabalho.



**Figura 4.6** Diagrama rígido das bandas de energia para os compostos estudados.

### 4.3. Perfilômetria

As medidas de espessura dos compostos na forma de filmes finos foram obtidas através da técnica de perfilômetria. Os valores medidos foram utilizados para calcular os parâmetros apresentados na *Tabela 4.3* : o *Tooling Factor* (TF) e o fator de correção *Fc* (apenas para filmes codepositados), importantes para serem inseridos no controlador de espessura para a fabricação dos filmes, conforme apresentado na seção 3.2.2.

**Tabela 4.3 --Valores de TF e Fc para os compostos investigados.**

Compostos	TF	Fc
DMD	25%	12%
5ONCS	23%	8,5%
DIPI	92%	--
TDIPI	136%	--
BSBF	53%	--
BSB	60,5%	--

O conhecimento do valor exato da espessura de um filme orgânico é muito importante na fabricação de um OLED devido à influência da espessura no transporte e recombinação das cargas.

Dentre os filmes dos compostos fabricados, o que mais se distinguiu dos demais foi o filme de 5ONCS, onde foi verificada uma alta rugosidade na sua



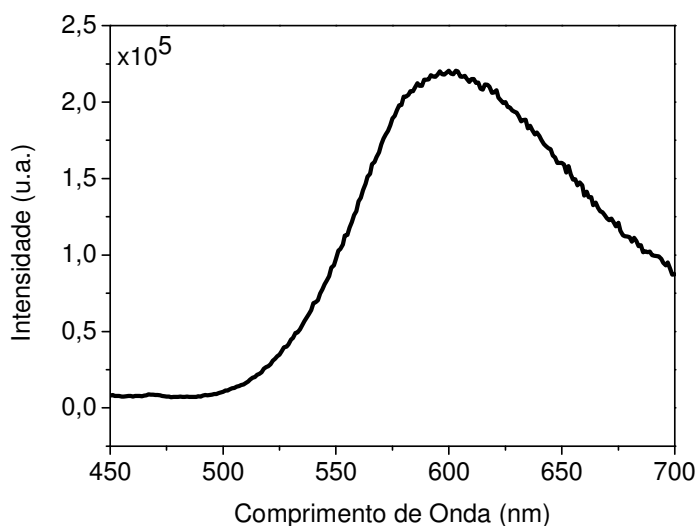
morfologia, que resulta num filme de baixa transparência com a presença de aglomerados. Assim, para este composto foi desenvolvido um estudo exaustivo das condições de deposição, onde se alteraram os valores dos parâmetros de densidade do composto, da taxa de deposição e do *Tooling Factor* (TF). Apesar da otimização das condições de fabricação e o uso de uma baixa taxa de deposição (de 0,4 - 0,8 Å/s), não foi possível encontrar uma condição que permitisse obter filmes de baixa rugosidade e regulares.

Nas próximas seções cada composto será tratado individualmente mostrando os resultados de foto e eletroluminescência assim como as caracterizações elétricas dos dispositivos.

## 4.4. Estudos das propriedades ópticas e elétricas do DMD <sup>1</sup>

### 4.4.1. Fotoluminescência

A *Figura 4.7*, apresenta o espectro de emissão obtido para um filme de DMD de 40nm, quando excitado com um comprimento de onda de 390nm. O composto DMD apresenta uma emissão de banda larga na região do laranja-vermelho com máximo em 590nm, com um deslocamento Stokes de 215nm. As fendas do fluorímetro foram ajustadas a 4nm. As coordenadas CIE 1931, calculadas a partir deste espectro, são  $X = 0,54$  ;  $Y = 0,44$ .



**Figura 4.7** Espectro PL do filme de DMD.

<sup>1</sup>N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona

## 4.4.2. Eletroluminescência

Inicialmente foi fabricado um dispositivo OLED com uma arquitetura simples bicamada. Esta arquitetura é exibida a seguir:

### **Dispositivo 1:**

- ITO/ $\beta$ -NPB(25nm)/DMD(40nm)/LiF(1nm)/Al(120nm);

Este dispositivo apresentou elevada resistividade e a ausência de emissão. Para tentar contornar este problema foi fabricado um dispositivo OLED tricamada com a seguinte arquitetura:

### **Dispositivo 2:**

- ITO/ $\beta$ -NPB(25nm)/DMD(40nm)/Alq<sub>3</sub>(15nm)/LiF(1nm)/Al(120nm);

Este dispositivo também apresentou elevada resistividade (com a mesma ordem de grandeza do *Dispositivo 1*) e ausência de emissão. Para o *Dispositivo 2* a introdução da camada de Alq<sub>3</sub> tinha o objetivo de aumentar a injeção e o transporte de elétrons nas camadas orgânicas permitindo a recombinação na camada do DMD.

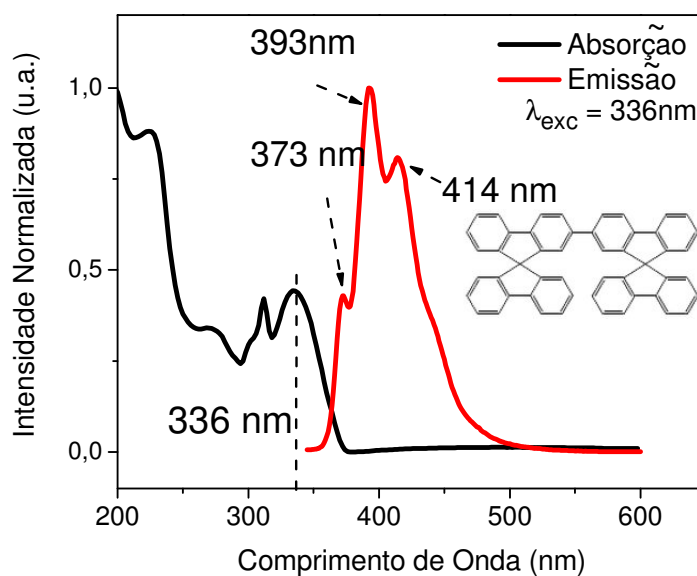
Para contornar este problema propôs-se inicialmente usar um sistema de matriz e dopante, de forma a incluir um composto (matriz) que apresente boas propriedades de transporte de cargas, que propicie uma transferência de energia para o dopante (DMD) e que mantenha as propriedades de emissão do composto DMD. Como as matrizes e o dopante não apresentaram propriedades compatíveis de evaporação (como por exemplo, uma mesma temperatura de evaporação), torna-se inviável a deposição de uma mistura dos dois compostos no mesmo cadinho. Assim a técnica de codeposição foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

### **4.4.2.1. Codeposição matriz : DMD**

A técnica de codeposição exige que a matriz apresente uma boa transferência de energia da matriz para o dopante. Alguns testes foram realizados com prováveis candidatos a matriz: Spiro-2-CBP, BSBF e BSB, a partir dos quais se verificou que somente os dispositivos fabricados utilizando a matriz BSBF apresentaram como resultado: a transferência de energia e,

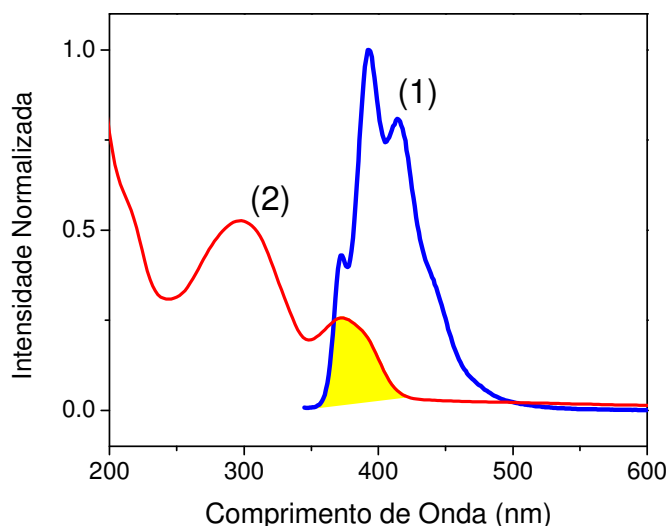
consequentemente, a emissão do dopante. Assim foi desenvolvido um estudo com essa matriz.

O composto BSBF apresenta uma emissão azul fluorescente no intervalo de 350-480nm, com três picos característicos (373nm, 393nm e 414nm), como pode ser verificado na *Figura 4.8*. A figura inserida apresenta novamente a estrutura da matriz BSBF.



**Figura 4.8** Espectro de absorção e de emissão da matriz BSBF.

A *Figura 4.9* apresenta os espectros de: (1) emissão da matriz BSBF como doador de energia e (2) de absorção do DMD com receptor de energia. Verifica-se uma região do espectro onde existe uma sobreposição, o que indica que o processo de transferência de energia (região colorida em amarelo), pode ocorrer entre a matriz e o dopante.

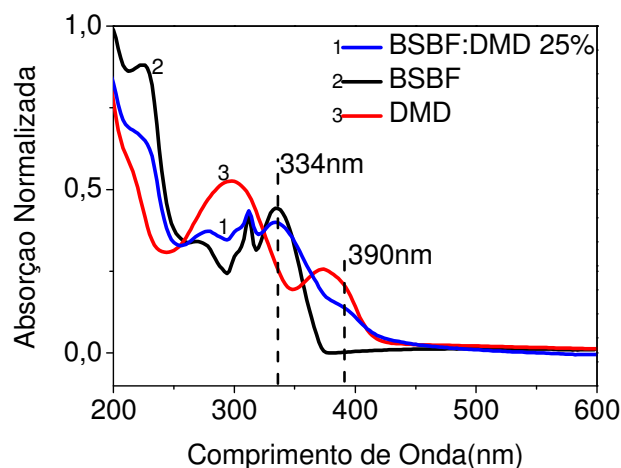


**Figura 4.9** Espectros de emissão do BSBF (1) doador e de absorção do DMD (2) receptor, a região em amarelo representa a sobreposição dos espectros.

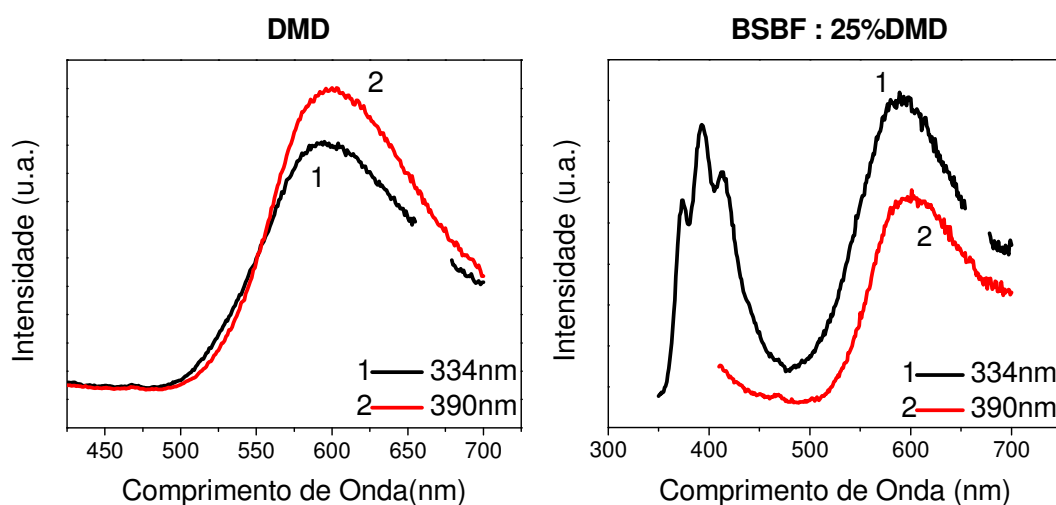
Antes de fabricar um dispositivo OLED foi realizada uma caracterização óptica dos filmes codepositados BSBF: DMD a fim de se verificar o comportamento do dopante em função da excitação direta na matriz.

Na *Figura 4.10.a* são apresentados os espectros de absorção para os filmes da matriz BSBF, do dopante DMD e do filme codepositado com uma concentração de 25% do dopante. Todos os filmes possuem uma espessura de 50nm. A concentração de 25% foi escolhida como valor inicial devido à fácil proporção entre as taxas de deposição da matriz e do dopante (3:1 Å/seg) durante a fabricação do filme, para que em seguida este valor de concentração possa ser otimizado.

A *Figura 4.10.b* apresenta os espectros de fotoluminescência da emissão de um filme fino de DMD, com excitação em 390nm e 334nm, a *Figura 4.10.c* apresenta o espectro de fotoluminescência da emissão do filme de BSBF:25%DMD quando excitado em 334nm (banda de absorção da matriz BSBF) e em 390nm (banda de absorção do dopante DMD). Na *Figura 4.10.c* primeiro caso é possível observar tanto a banda de emissão da matriz (~400nm) quando a emissão do DMD (590nm) devida à transferência de energia.



a.



b.

c.

**Figura 4.10** a. Espectros de absorção dos filmes de: DMD, BSBF, codepositado BSBF:25%DMD b. Espectro de fotoluminescência do filme de DMD c. Espectro de fotoluminescência do filme codepositado BSBF:25%DMD.

Verifica-se na *Figura 4.10.a.* que não existe uma região do espectro de absorção em que possa se excitar apenas a matriz, logo quando se excita a matriz se excita inevitavelmente também o dopante DMD. Porém na *Figura 4.10.b.* sabe-se que para um filme de DMD puro a emissão máxima de fluorescência é alcançada quando se excita em 390nm do que em 334nm. Desta forma, quando se excita um filme codepositado BSBF e DMD na *Figura 4.10.c.* se verifica que a excitação do DMD através da matriz é mais eficaz resultando numa maior intensidade de emissão. Tal conclusão se baseou na soma de duas contribuições: i) a própria emissão do DMD em 334nm observada na *Figura 4.10.b* e ii) a transferência de energia de energia entre matriz  $\rightarrow$  dopante, justificando o aumento de intensidade observado na *Figura 4.10.c.*

#### 4.4.2.2. OLEDs baseados no DMD

Uma vez encontrada a matriz mais adequada para o DMD, foram fabricados dispositivos OLEDs, com a seguinte arquitetura:

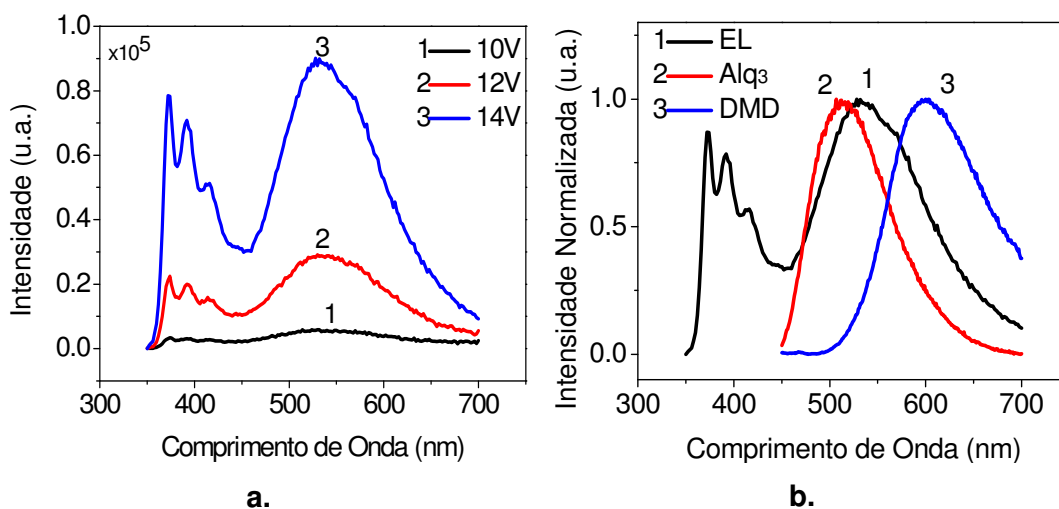
##### **Dispositivo 3:**

- ITO/  $\beta$ -NPB (25nm)/ BSBF:DMD 25%(30nm)/ BCP (10nm)/ Alq<sub>3</sub> (20nm)/ LiF (0,5nm)/ Al (120nm)

Neste dispositivo foi incluída uma camada de BCP (bloqueador de buracos) que visa dificultar o transporte dos buracos para a camada de Alq<sub>3</sub>, delimitando-os na camada emissora (camada co-depositada).

Na *Figura 4.11.a* são apresentados os espectros de EL do *Dispositivo 3* em função da tensão aplicada. O OLED apresentou um espectro de emissão largo resultando numa luz branca, o que corresponde a soma das contribuições das emissões de DMD em 590nm, da matriz BSBF com picos característicos em 373, 393 e 414nm e do Alq<sub>3</sub> em 513nm.

A *Figura 4.11.b* apresenta o espectro de eletroluminescência do OLED em 14V e os de fotoluminescência do DMD e do Alq<sub>3</sub>, mostrando a contribuição das diversas emissões, verifica-se que a contribuição do Alq<sub>3</sub> é a maior.



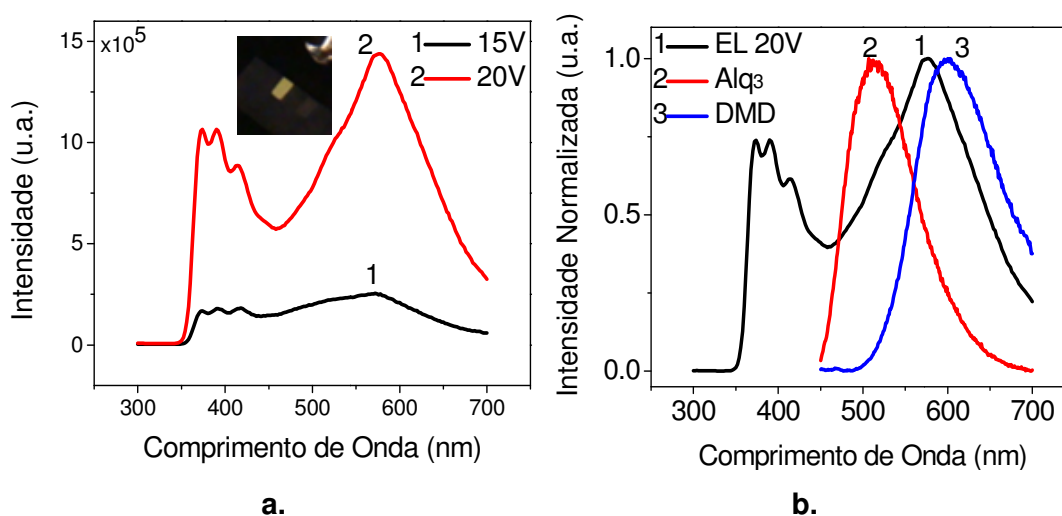
**Figura 4.11 a.** Espectro EL para o *Dispositivo 3* em função da tensão aplicada. **b.** Espectro de EL do *Dispositivo 3* e de PL dos filmes de Alq<sub>3</sub> e DMD.

Em razão da forte emissão do Alq<sub>3</sub> foi realizado um novo arranjo na arquitetura, para tentar reduzir a sua contribuição.

**Dispositivo 4:**

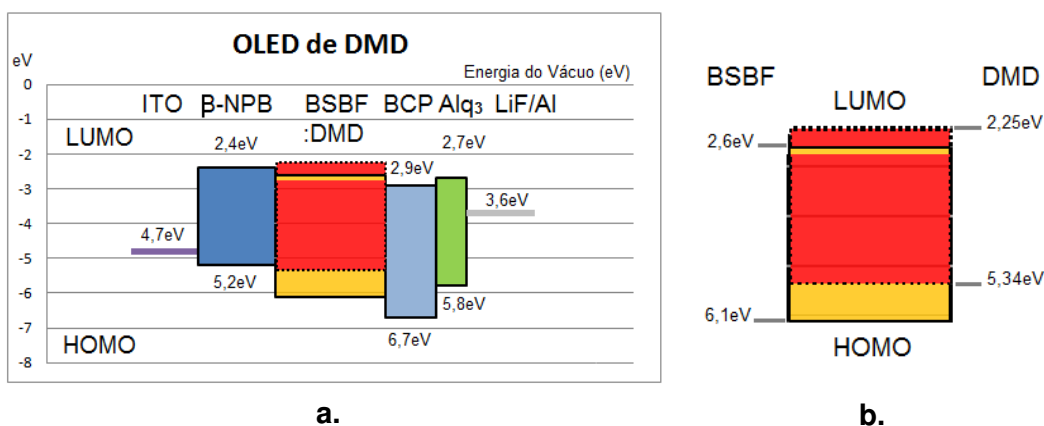
- ITO/  $\beta$ -NPB (25nm)/ BSBF:DMD 25%(35nm)/ BCP (15nm)/ Alq<sub>3</sub> (10nm)/ LiF (0,5nm)/ Al (120nm).

Na *Figura 4.12.a* é apresentado o espectro de eletroluminescência para o *Dispositivo 4* com uma concentração de 25% de dopante, onde identifica-se facilmente a emissão da matriz e do dopante na tensão de 20V, após esta tensão o dispositivo começa a degradar. A *Figura 4.12.b* mostra que neste caso houve aumento da contribuição da emissão do DMD em comparação com a emissão do Alq<sub>3</sub>, objetivo da otimização da arquitetura.



**Figura 4.12 a.** Espectro de EL do *Dispositivo 4*, para tensões de 15V e 20V. **b.** Espectro EL do *Dispositivo 2* (1) e de PL do Alq<sub>3</sub> (2) e do DMD (3).

Na *Figura 4.13.a* é apresentado o diagrama rígido das bandas de energia do OLED fabricado com os níveis de HOMO e LUMO para cada composto. Na *Figura 4.13.b*, são evidenciados em detalhes os níveis HOMO-LUMO da camada codepositada.



**Figura 4.13** Diagrama rígido de bandas de energia em função da espessura: **a.** para o Dispositivo 4 e **b.** para a camada co-depositada BSBF:DMD.

Através deste diagrama de energia, é possível entender o transporte de cargas através das camadas do dispositivo. Os buracos são injetados do eletrodo ITO para o  $\beta$ -NPB através de uma barreira de potencial de 0,5 eV e então transportados através do HOMO do  $\beta$ -NPB. Os elétrons são injetados pelo eletrodo LiF/Al para o  $\text{Alq}_3$  através de uma barreira de potencial de 0,9 eV e transportados através do LUMO do  $\text{Alq}_3$ . Após atravessarem o  $\beta$ -NPB as cargas positivas migram para a camada co-depositada BSBF:DMD. A função da camada de BCP é de confinar estas cargas nesta camada para otimizar a recombinação com os elétrons. Contudo, com o aumento da tensão aplicada, este bloqueio fica menos eficaz, em função disto se verifica a emissão do  $\text{Alq}_3$ .

A recombinação de cargas ocorre na camada do filme co-depositado, o que é comprovado pela emissão da matriz e do dopante. Os níveis de HOMO e LUMO efetivos da camada de codeposição são desconhecidos, porém é possível afirmar que estes níveis estejam: entre 5,34 e 6,1 eV para o HOMO, e entre 2,25 e 2,6 eV para o LUMO, de acordo com a *Figura 4.13.b*.

#### 4.4.2.3. Estudo das concentrações de dopante nos dispositivos

Para tentar otimizar a emissão do DMD no OLED, foram fabricados dispositivos com diferentes taxas de concentração do DMD: 0% (*Dispositivo 5*), 25% (*Dispositivo 4*), 35% (*Dispositivo 6*) e 50% (*Dispositivo 7*). A seguir as arquiteturas dos dispositivos:



**Dispositivo 5 -0%:**

- ITO/  $\beta$ -NPB(25nm)/ BSBF(35nm)/ BCP(15nm)/ Alq3(10nm)/ LiF(0,5nm)/ Al(120nm)

**Dispositivo 4 -25%:(já discutido)**

- ITO/  $\beta$ -NPB(25nm)/ BSBF:DMD 25%( (35nm)/ BCP(15nm)/ Alq3(10nm)/ LiF(0.5nm)/ Al(120nm)

**Dispositivo 6 - 35%:**

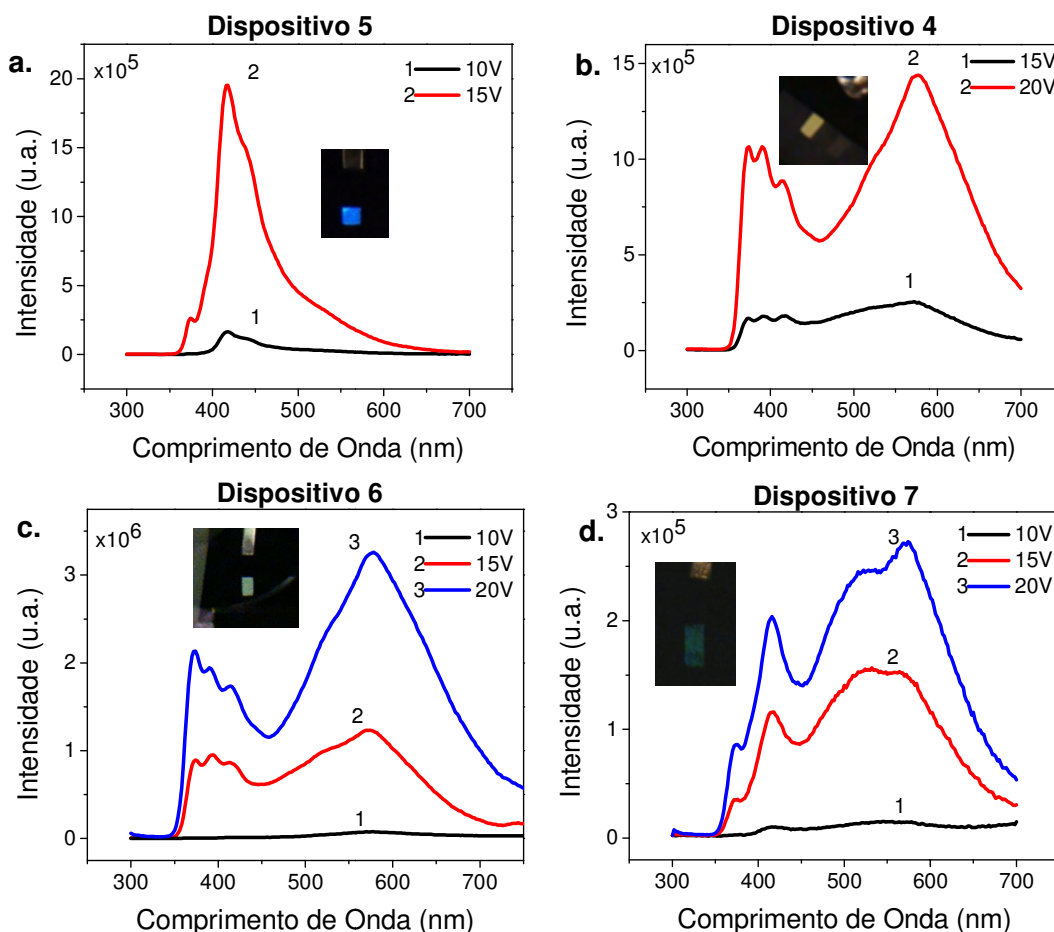
- ITO/  $\beta$ -NPB(25nm)/ BSBF:DMD 35%( (35nm)/ BCP(15nm)/ Alq3(10nm)/ LiF(0.5nm)/ Al(120nm)

**Dispositivo 7 -50%:**

- ITO/  $\beta$ -NPB(25nm)/ BSBF:DMD 50%( (35nm)/ BCP(15nm)/ Alq3(10nm)/ LiF(0.5nm)/ Al(120nm)

A *Figura 4.14* apresenta os espectros EL dos dispositivos acima descritos, medidos no fluorímetro com uma fenda de 12nm. Uma análise geral indica que a intensidade de emissão do dopante DMD aumenta com o percentual de dopante e com a tensão aplicada. Além disso, se verifica que a intensidade de emissão do dopante é superior em relação à emissão da matriz, mostrando uma boa transferência de energia.

O espectro de EL do *Dispositivo 5* não dopado (*Figura 4.14.a*) mostra uma intensa emissão no azul (figura inserida) em 415nm proveniente do  $\beta$ -NPB e um pequeno ombro em 373nm proveniente da matriz BSBF.



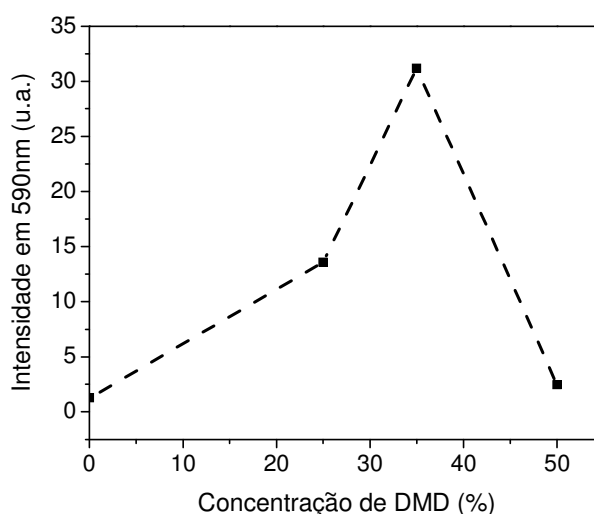
**Figura 4.14** Espectros de EL: **a.** *Dispositivo 5*, **b.** *Dispositivo 4*, **c.** *Dispositivo 6* e **d.** *Dispositivo 7*.

O *Dispositivo 4* apresentado e discutido na seção 4.1.1 é novamente incluído neste estudo de concentração de dopante. Na *Figura 4.14.b*, cujo perfil é similar ao espectro do *Dispositivo 6* (*Figura 4.14.c*) com concentração de 35%, onde se observa a emissão de DMD mais pronunciada, à medida que se aumenta a tensão. A emissão começou a ser observada a partir de 10V, atingindo um máximo de 20V. Para tensões superiores ocorre uma queda da intensidade de emissão, causada pelo excesso de corrente sobre o dispositivo, que causa degradação.

Na *Figura 4.14.d* é apresentado o espectro de EL para uma concentração de 50% da matriz BSBF e do dopante DMD, observa-se a diminuição da intensidade em relação aos dispositivos co-depositados em 25% e 35%, além de um perfil de emissão diferente, causado pelo aumento de concentração do dopante, modificando a dinâmica do transporte e recombinação das cargas. É possível a identificação da emissão do DMD a partir de 15V, tornando-se mais pronunciada à medida em que a tensão aumenta.

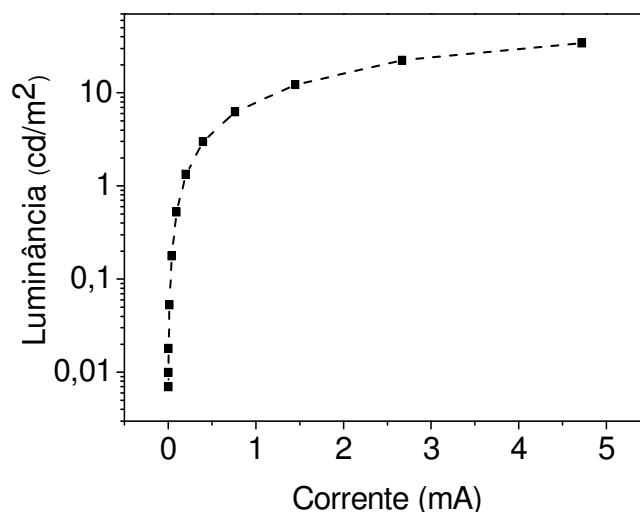
Pode-se concluir que com uma concentração maior de DMD, o dispositivo se tornou mais resistivo e conseqüentemente menos eficiente. A partir destas considerações fica claro que o composto DMD possui uma baixa condutividade e que afeta o desempenho dos OLEDs fabricados somente com ela como camada emissora.

Apesar da semelhança na faixa do espectro de EL entre o *Dispositivo 6* com 35% de DMD e o *Dispositivo 4* com 25%, observou-se um melhor desempenho na intensidade da emissão no *Dispositivo 6*, como pode ser visto resumidamente no gráfico da *Figura 4.15*, que mostra a intensidade do pico em 590nm em função da concentração do DMD.



**Figura 4.15** Relação das intensidades em 590nm em função das concentrações de DMD.

O melhor desempenho apresentado pelo *Dispositivo 6* foi verificado através de medidas de luminância em função da corrente aplicada. De acordo com a *Figura 4.16* o OLED em questão atingiu uma luminância máxima de 34,3 cd/m<sup>2</sup> a uma tensão de 18V que corresponde a uma eficiência de 0,9%.

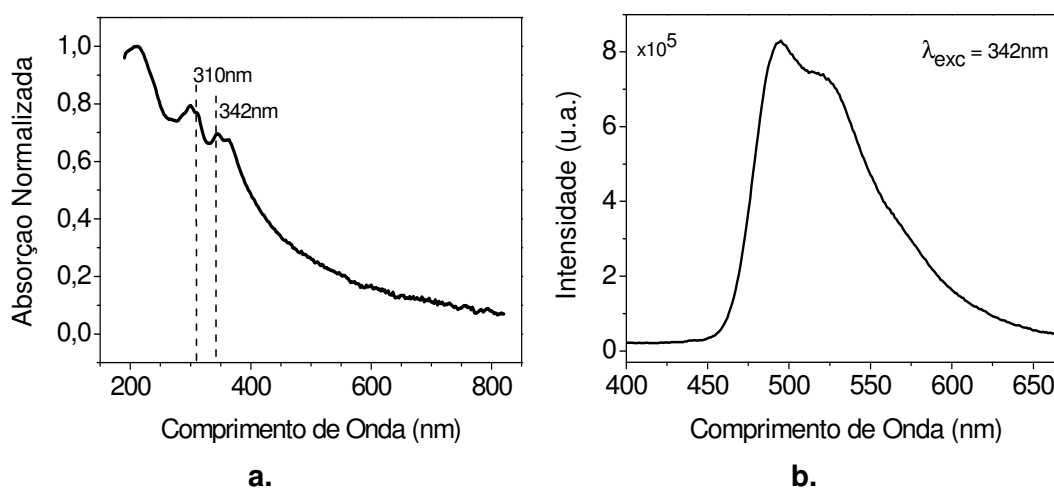


**Figura 4.16** Curvas de luminância para o *Dispositivo 6* com dopagem de 35% de DMD.

## 4.5. Estudos das propriedades ópticas e elétricas do composto 5ONCS<sup>2</sup>

### 4.5.1 Fotoluminescência

A *Figura 4.17*, apresenta os espectros de absorção e de fotoluminescência de um filme de 5ONCS com espessura de 40nm, excitado em 342nm no fluorímetro com as fendas ajustadas a 4nm. O composto 5ONCS apresenta emissão na região do verde com dois máximos em 495 e 521nm. O deslocamento Stokes é de 139nm, e as coordenadas CIE 1931, calculadas a partir do espectro, são  $X = 0,26$ ;  $Y = 0,52$ .



**Figura 4.17** Espectro de (a.) absorção e de (b.) fotoluminescência de um filme de 5ONCS com 40nm de espessura.

<sup>2</sup> 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol

## 4.5.2. Eletroluminescência

Para estudar o comportamento do composto 5ONCS como camada emissora num OLED, inicialmente foi fabricado um dispositivo com estrutura bicamada. Os compostos orgânicos utilizados foram  $\beta$ -NPB como injetor e transportador de buracos e 5ONCS como camada injetora, transportadora e emissora, a arquitetura proposta foi:

### **Dispositivo 8:**

- ITO/ $\beta$ -NPB(30nm)/5ONCS(70nm)/ LiF(0.5nm)/Al(120nm).

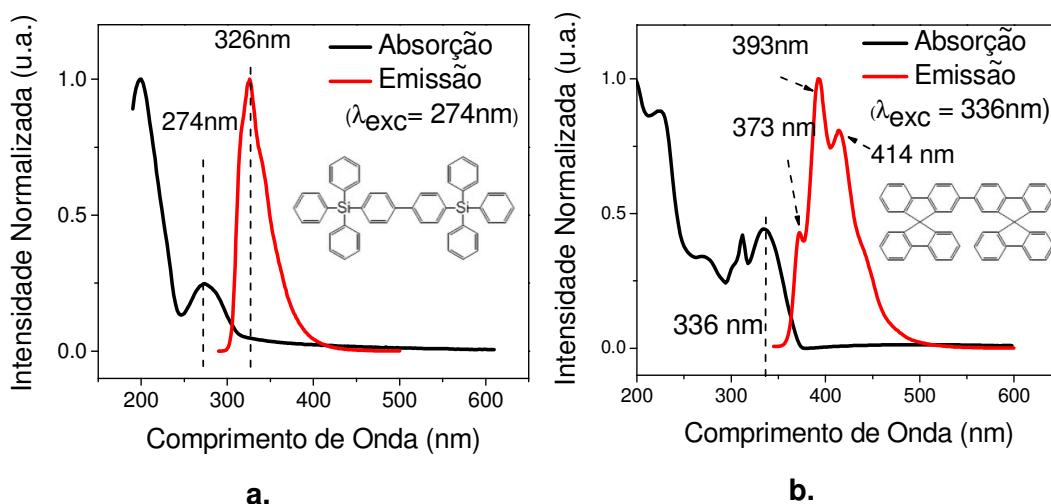
No entanto, o OLED fabricado não apresentou nenhuma emissão com elevada corrente para baixas tensões aplicadas. Este comportamento pode estar relacionado com a presença de curto-circuitos entre cátodo e ânodo.

A principal hipótese levantada está relacionada à alta rugosidade apresentada do filme de 5ONCS, o que foi verificado através da técnica de perfilometria. A não uniformidade do filme crescido sobre o  $\beta$ -NPB pode ter formado regiões de picos e vales, sendo este último responsável pelo curto-circuito, justificando a elevada corrente do dispositivo. Devido à grande dificuldade de se fabricar um filme de espessura homogênea e de baixa rugosidade, propôs-se a utilização de uma matriz que permita testar as propriedades do composto num OLED utilizando a técnica de codeposição.

### **4.5.2.1. Codeposição de filmes de 5ONCS**

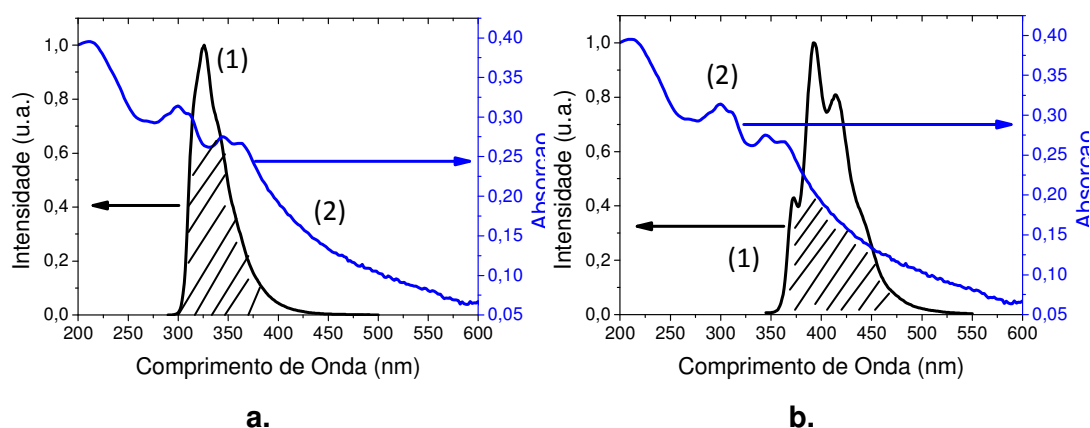
Para a codeposição foram propostos dois candidatos a matriz: BSB e BSBF, uma vez que apresentam propriedades adequadas para o composto 5ONCS, pois tanto no caso do BSB quanto do BSBF existe uma região de sobreposição entre o espectro de emissão destes compostos e o espectro de absorção do 5ONCS, porém no caso do BSB esta sobreposição parece ser mais efetiva.

A *Figura 4.18* apresenta os espectros de absorbância e de emissão dos filmes de BSB e de BSBF com espessura de 45nm. O espectro de absorção do BSB possui uma banda no UV com o máximo registrado em 274nm, e o espectro de emissão apresenta um pico com o máximo em 326nm. O BSBF já foi analisado na seção 4.4.2.1.



**Figura 4.18** Espectros de absorção e emissão dos compostos **a.** BSB e **b.** BSBF, inserida nas figuras a estruturas das moléculas.

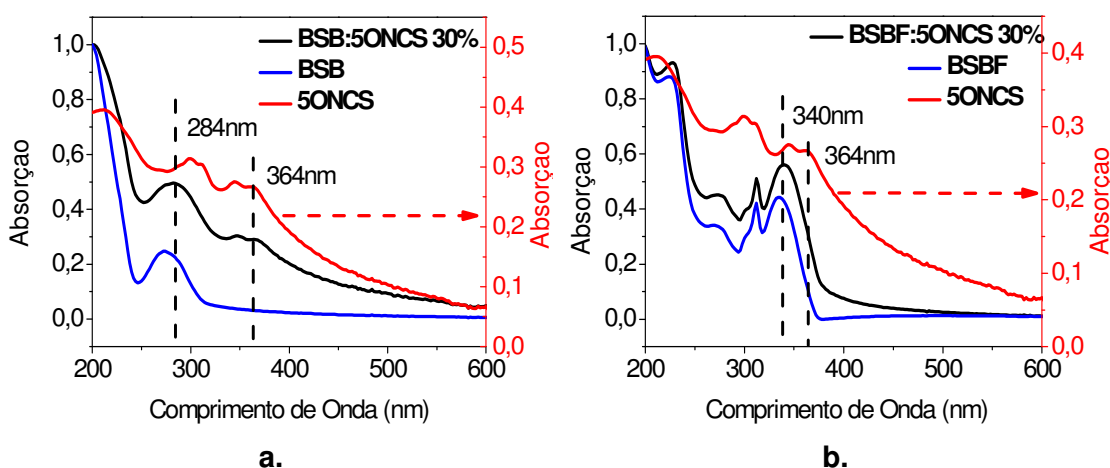
A Figura 4.19 mostra a comparação entre os espectros de emissão das matrizes BSB e BSBF com o espectro de absorção do 5ONCS, evidenciando as regiões onde pode ocorrer transferência de energia da matriz para o dopante. A matriz BSB parece apresentar um perfil de emissão mais adequado para o processo de transferência de energia para o dopante 5ONCS, pois está localizado na região de maior absorção deste composto. A matriz BSBF também apresenta emissão na região de absorção do dopante, porém a área de superposição dos dois espectros é menor, o que sugere uma menor transferência de energia.



**Figura 4.19 a.** Espectro de absorção 5ONCS (2) e espectro de emissão da matriz BSB (1) **b.** Espectro de absorção do dopante 5ONCS (2) e espectro de emissão da matriz BSBF (1).

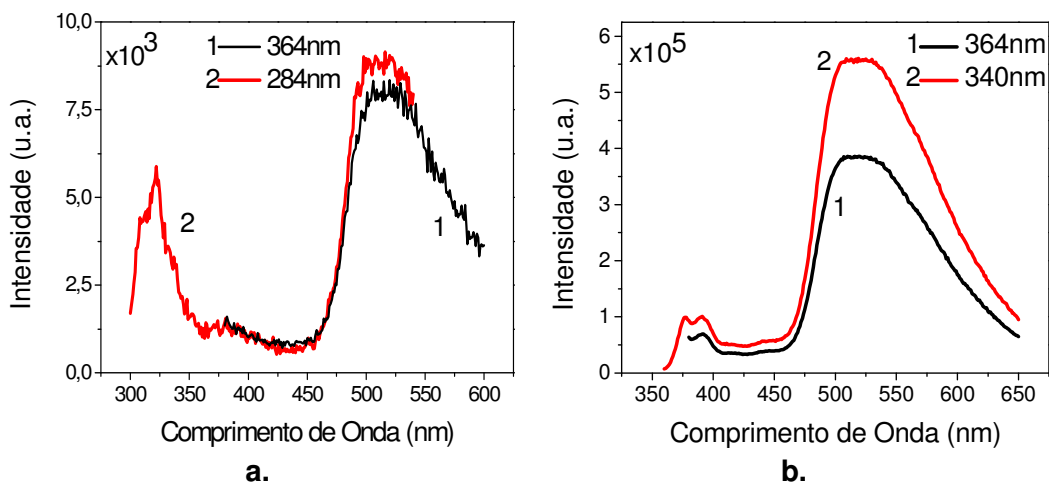
Foram crescidos dois filmes codepositados com concentração de 30% de dopante e espessura de 35nm sobre quartzo usando as duas matrizes. A *Figura 4.20.a* apresenta os espectros de absorção para filmes de BSB, 5ONCS e BSB:

5ONCS 30%, onde se destacam os comprimentos de onda de 284nm referente ao máximo de absorção da matriz, e 364nm referente ao máximo de absorção do 5ONCS no filme codepositado. A *Figura 4.20.b* apresenta os espectros de absorbância para os filmes de BSBF, 5ONCS e BSBF: 5ONCS 30% onde se destacam os comprimentos de onda de: 340nm referente ao máximo de absorção do filme codepositado e 364nm referente ao máximo do filme de 5ONCS. O uso das matrizes BSB e BSBF possibilitou a deposição de filmes mais transparentes e homogêneos em relação aos filmes de 5ONCS puro.



**Figura 4.20 a.** Espectro de absorção de filmes de BSB, 5ONCS e BSB:5ONCS 30%, **b.** Espectro de absorção de filmes de BSBF, 5ONCS e BSBF:5ONCS 30%.

Na *Figura 4.21.a* são apresentados os espectros de PL do filme codepositado de BSB:5ONCS 30% e na *Figura 4.21.b* são apresentados os espectros de PL para o filme codepositado de BSBF:5ONCS 30%. Para o espectro do filme BSB:5ONCS 30%, os comprimentos de onda de excitação foram: 284nm referente ao máximo de absorção do BSB e 364nm referente ao máximo de absorção do 5ONCS. Para o espectro do filme BSBF:5ONCS 30%, os comprimentos de onda de excitação foram: 340nm referente ao máximo de absorção da matriz BSBF e 364nm referente ao máximo de absorção do 5ONCS. Em todos os casos são observadas as bandas de emissão das matrizes BSB e BSBF e do dopante 5ONCS.

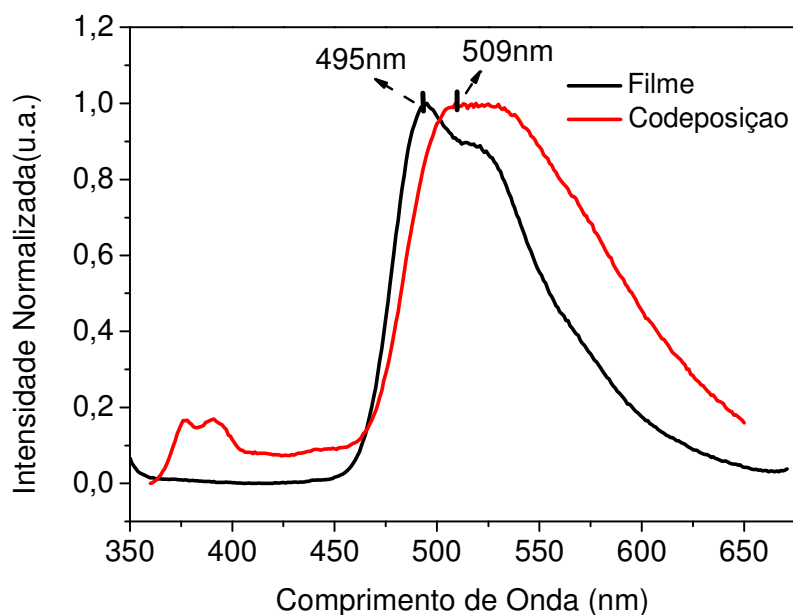


**Figura 4.21:** Espectro de PL do filme de **a.** BSB:5ONCS 30% e **b.** BSBF:5ONCS 30%.

Para o composto 5ONCS não há como confirmar a ocorrência de transferência de energia, uma vez que não existe um comprimento de onda em que seja possível a excitar apenas a matriz. Contudo, observando a Figura 4.21 é possível notar que no caso do uso da matriz BSBF, a emissão do filme é muito mais intensa em relação ao uso BSB, para os mesmos valores de espessura 35nm e concentração de 30% do 5ONCS.

Na *Figura 4.22* é realizada uma comparação entre os espectros de fotoluminescência do filme 5ONCS e do filme codepositado BSBF:5ONCS 30%. A excitação nos dois casos é a mesma  $\lambda_{exc}$  de 340nm. Na figura, observa-se uma diferença entre o máximo do pico de PL do filme 5ONCS comparado com aquele do filme codepositado. Uma justificativa para esta diferença de 14nm pode ser encontrada num efeito batocrômico devido à influência da polaridade da matriz BSBF no dopante. O mesmo efeito foi relatado para os estudos de Rodembusch, no qual mostrou que a molécula 5ONCS é suscetível ao deslocamento de emissão em função da polaridade do meio na qual é submetido.<sup>[2]</sup>





**Figura 4.22** Comparação entre o espectro de PL do filme 5ONCS e o do filme codepositado BSBF:5ONCS 30%.

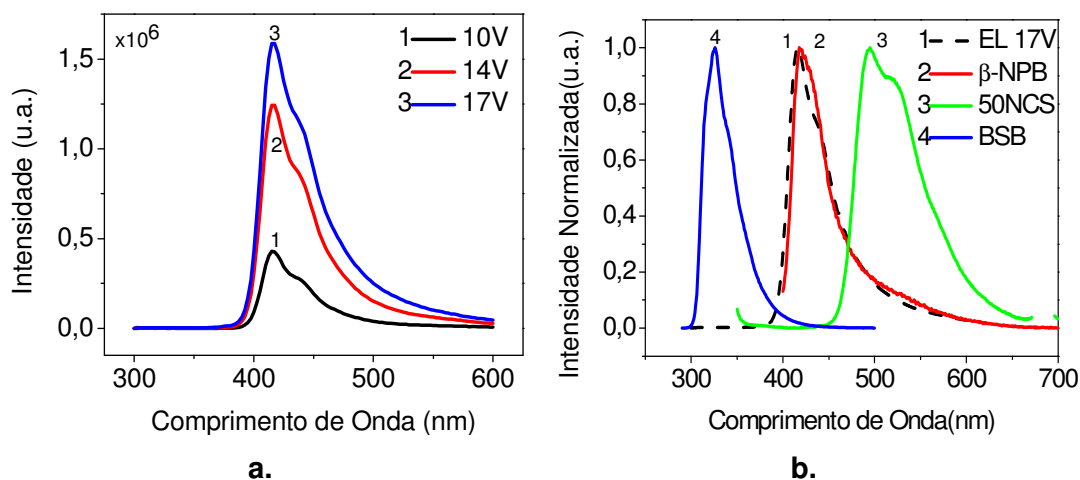
#### 4.5.2.2. OLEDs de filmes codepositados

Uma vez encontradas as matrizes adequadas para o composto 5ONCS, foram fabricados e medidos no fluorímetro com fendas de 12nm, os dispositivos OLED através da codeposição, com a seguinte estrutura:

##### **Dispositivo 9:**

- ITO/  $\beta$ -NPB (25nm)/ BSB : 5ONCS 30% (35nm)/ BCP(15nm)  
/Alq<sub>3</sub>(10nm)/ LiF(1nm)/ Al(120nm)

A *Figura 4.23.a* apresenta as curvas de EL para o *Dispositivo 9*, em função da tensão aplicada. Na *Figura 4.23.b*. é apresentada uma comparação entre os espectros de EL do *Dispositivo 9* (medido em 17V) com os espectros de PL do  $\beta$ -NPB, BSB e 5ONCS, em que ficou evidente a grande contribuição da emissão do  $\beta$ -NPB, nenhuma emissão do BSB e do 5ONCS foi observada.

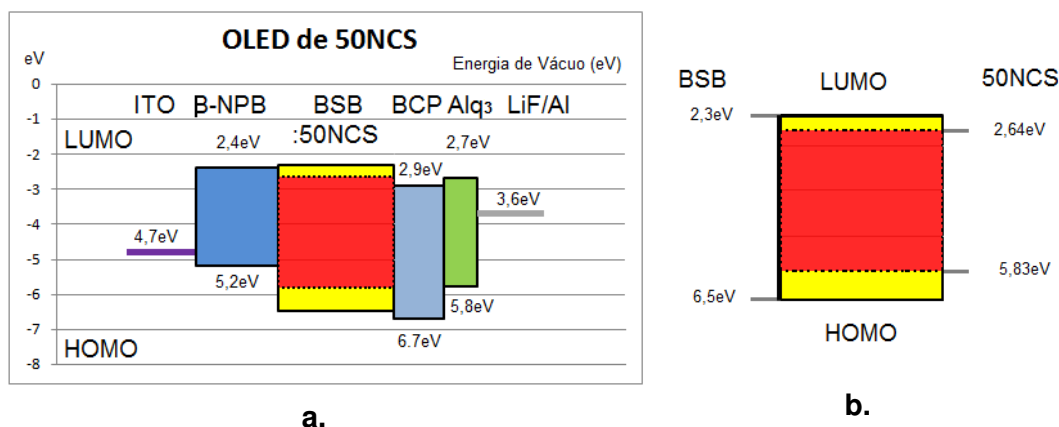


**Figura 4.23.a.** Espectro de EL do *Dispositivo 9*, **b.** Comparação entre os espectro de EL em 17V do dispositivo com os espectros de PL do BSB,  $\beta$ -NPB e 5ONCS.

Após a constatação da ausência de emissão EL do dopante, ficou evidente que a matriz BSB não é adequada para a fabricação do OLED de 5ONCS, apesar de apresentar uma área de sobreposição absorção-emissão para transferência de energia, conforme foi verificado na *Figura 4.19.a*.

O diagrama rígido de bandas de energia do *Dispositivo 9* é também apresentado na *Figura 4.24*. A partir da onde se observa a barreira de potencial formada entre o HOMO da camada de  $\beta$ -NPB com a camada BSB:5ONCS 30%, pode ser estimada em 1,3 eV para os buracos, enquanto que a barreira formada entre o LUMO da camada de BCP com a camada de BSB:5ONCS 30%, é da ordem de 0,6 eV para os elétrons. Para a camada codepositada os valores de HOMO e LUMO não são conhecidos. Estes valores são estimados através dos valores do HOMO no intervalo de 5,8 a 6,5 eV, e de LUMO no intervalo 2,3 a 2,6 eV da matriz e do dopante, conforme pode ser observado na *Figura 4.24.b*.

Aparentemente a utilização da matriz BSB não favoreceu o transporte de cargas com a consequente emissão eletroluminescente do 5ONCS. Uma razão pode ser a barreira de potencial existente entre o  $\beta$ -NPB e a camada codepositada, outra razão pode ser ao dessincronismo no tempo de relaxação da energia, o que resulta numa transferência de energia ineficiente, da matriz BSB fosforescente para o dopante 5ONCS fluorescente.



**Figura 4.24 a.** Diagrama rígido de bandas de energia do *Dispositivo 9* **b.** Níveis de energia da camada codepositada.

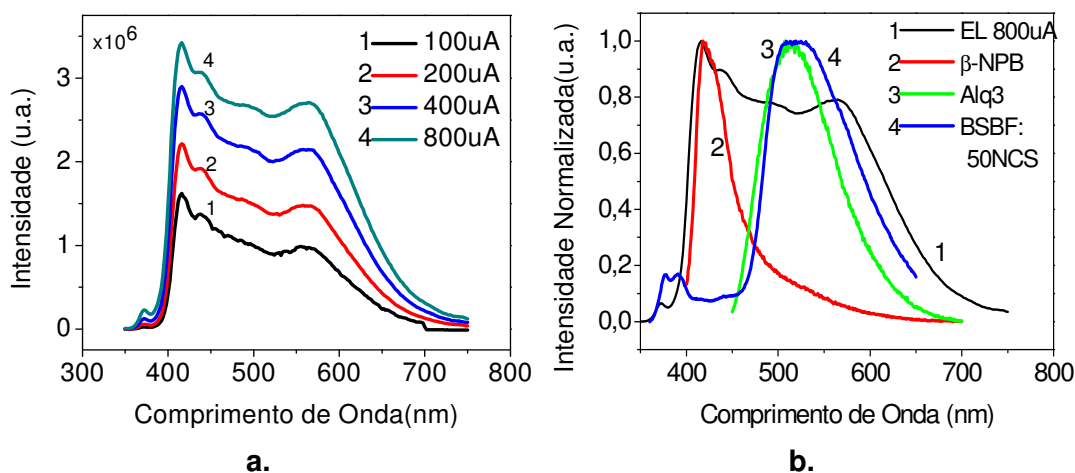
Como o uso da matriz BSB não favoreceu a emissão do dopante, foi fabricado um OLED com a matriz BSBF, com estrutura:

**Dispositivo 10:**

- ITO/  $\beta$ -NPB(25nm) / BSBF : 5ONCS 30% (35nm) / BCP(15nm) / Alq<sub>3</sub>(10nm) / LiF(1nm) / Al(100nm)

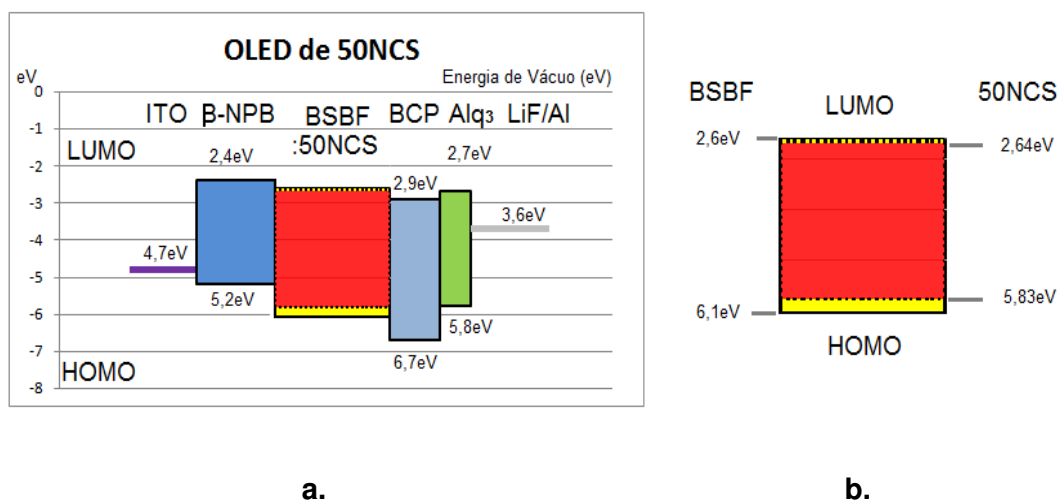
Na *Figura 4.25.a* são exibidos os espectros de EL do *Dispositivo 10* em função da corrente aplicada, em que se verificou uma intensa emissão no branco azulado. Além disso, no espectro de EL é possível identificar a emissão do  $\beta$ -NPB(416nm), da matriz BSBF(373nm) e de uma banda em 575nm, sendo esta última referente à emissão do dopante 5ONCS.

Na *Figura 4.25.b*, é apresentada a comparação entre o espectro de EL do dispositivo e os espectros de PL do  $\beta$ -NPB, do Alq<sub>3</sub> e do filme BSBF: 5ONCS 30%. O deslocamento da emissão do 5ONCS para o vermelho pode ser devido à presença da emissão do Alq<sub>3</sub> em torno de 520nm. Outro fator pode ser o favorecimento da emissão em 575nm que pode ser visto como ombro na PL do filme de 5ONCS (*Figura 4.22*). Este pico de emissão é atribuído a emissão do tautômero da benzaxola na forma ceto, descrito pelo processo ES IPT. Presume-se que a excitação elétrica tenha favorecido este ombro de emissão na banda do 5ONCS.



**Figura 4.25 a.** Espectro de eletroluminescência do *Dispositivo 10*. **b.** Comparação entre o espectro de EL do *Dispositivo 10* e os espectros de PL do  $\beta$ -NPB, Alq<sub>3</sub> e do filme codepositado BSBF:50NCS 30%.

Na *Figura 4.26.a* é apresentado o diagrama rígido de bandas de energia usado para a arquitetura do *Dispositivo 10*. A barreira de potencial formada entre o HOMO da camada de  $\beta$ -NPB com a camada BSBF:50NCS 30%, é da ordem de 0,9 eV para os buracos, enquanto que a barreira formada entre o LUMO da camada de BCP com a camada de BSBF:50NCS 30% é da ordem de 0,3 eV para os elétrons. Como não são conhecidos os valores de HOMO e LUMO para a camada co-depositada, estima-se que os valores do HOMO estejam no intervalo de 5,8 a 6,1 eV, e do LUMO no intervalo 2,3 a 2,6 eV da matriz e do dopante, conforme pode ser observado na *Figura 4.26.b*.



**Figura 4.26 a.** Diagrama de bandas de energia do *Dispositivo 10* **b.** Níveis de energia da camada codepositada de BSBF:50NCS 30%.

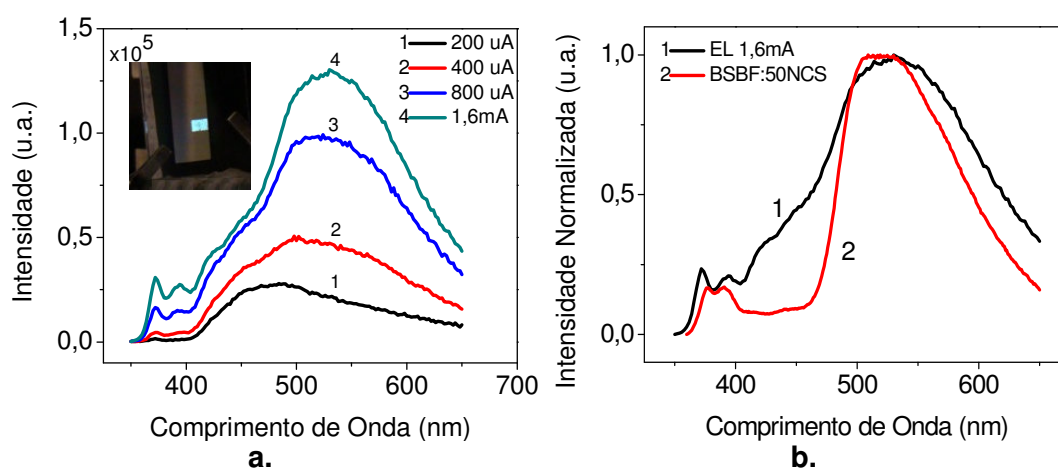
Devido à intensa emissão da camada do  $\beta$ -NPB, foi proposta uma nova arquitetura de dispositivos utilizando o composto MTCD no lugar do  $\beta$ -NPB. O MTCD atua como transportador de buracos, mas ao contrário do  $\beta$ -NPB não apresenta eletroluminescência<sup>[3]</sup>. Sendo assim foi fabricado o *Dispositivo 11*, com a seguinte estrutura:

**Dispositivo 11:**

- ITO/ MTCD(25nm) / BSBF :5ONCS 30% (35nm) / BCP(15nm) / Alq<sub>3</sub>(10nm) / LiF(1nm) / Al(100nm)

A *Figura 4.27.a* apresenta o espectro de EL do *Dispositivo 11* em função da corrente aplicada. Sem a presença da emissão do  $\beta$ -NPB, torna se mais evidente a identificação das bandas de emissão da matriz BSBF(em 373 e 393nm) e do dopante 5ONCS com máximo em 530nm. Também é possível notar que o pico da banda de EL tem um deslocamento para o vermelho em função da tensão/corrente aplicada. Para baixos valores de corrente o pico esta centrado em 480nm mudando para 550nm por correntes da ordem do mA.

A *Figura 4.27.b* apresenta a comparação entre o espectro de emissão EL com o espectro de PL do filme codepositado BSBF:5ONCS 30%. O espectro de EL apresenta um perfil mais largo em comparação com a PL do filme codepositado.

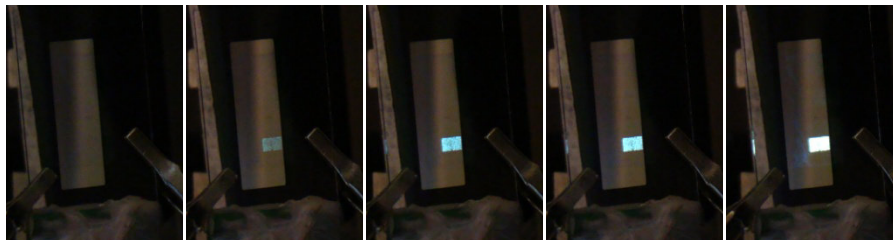
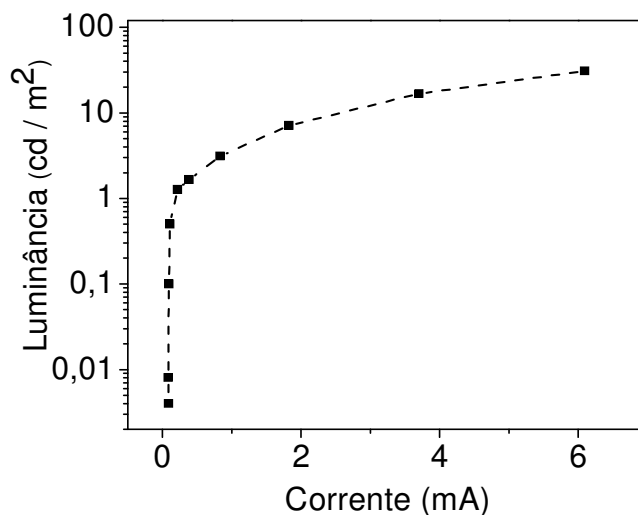


**Figura 4.27 a.** Espectros EL do *Dispositivo 11* com variação de corrente e a figura inserida exibe o OLED de 5ONCS em funcionamento **b.** Comparação entre o espectro EL com PL do filme codepositado.

A utilização do MTCD no *Dispositivo 11* revelou de forma mais clara a emissão EL da molécula 5ONCS. A principal dificuldade enfrentada durante o

desenvolvimento do OLED baseado no 5ONCS foi a emissão das demais camadas que mascaram a emissão do 5ONCS.

Para o *Dispositivo 11*, foram realizadas medições de luminância e eficiência. A *Figura 4.28.a* apresenta a variação da luminância em função da corrente, com um valor máximo de  $33\text{cd}/\text{m}^2$  para uma corrente de  $6\text{mA}$ , o que corresponde a uma eficiência de  $0,7\%$ . Na *Figura 4.28.b* são mostradas as fotos do OLED (*Dispositivo 11*) em função da tensão/corrente aplicada.

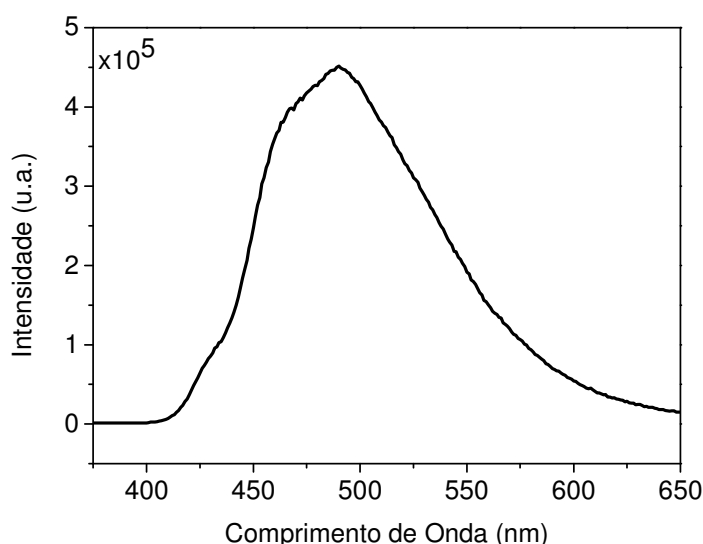


**Figura 4.28 a.** Curva de luminância do *Dispositivo 11* **b.** da esquerda para a direita, fotos: a 0 Volt, 5 Volts, 7 Volts, 9 Volts e 11 Volts.

## 4.6. Estudos das propriedades ópticas e elétricas do Dipireno (DIPI<sup>3</sup> e TDIPI<sup>4</sup>)

### 4.6.1. Fotoluminescência

Para o estudo de fotoluminescência foram produzidos filmes de DIPI e de TDIPI com uma espessura de 40nm sobre substratos de quartzo, com as fendas do fluorímetro ajustadas a 4nm. Na *Figura 4.29* é apresentado o espectro de fotoluminescência do filme de DIPI quando excitado em  $\lambda = 340\text{nm}$  correspondente ao máximo de absorção. O outro pico de absorção da molécula, em 290nm, apresentou uma baixa intensidade de emissão e não será considerado. A emissão do DIPI é na região do azul, com um pico em 490nm. O deslocamento Stokes é de 102 nm e as coordenadas CIE 1931 calculadas a partir do espectro são  $X=0,194$  ;  $Y=0,335$ .



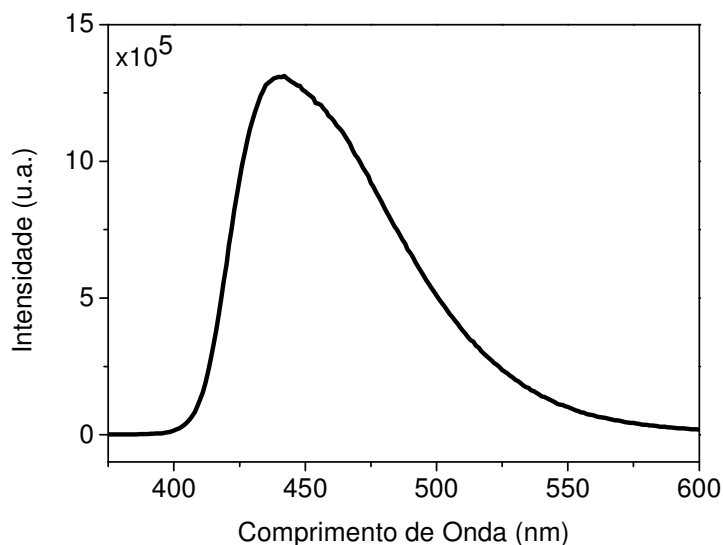
**Figura 4.29** Espectros de PL de um filme de DIPI de 40nm de espessura depositado termicamente sobre um substrato de quartzo.

Na *Figura 4.30* é apresentado o espectro de fotoluminescência do TDIPI, quando excitado em  $\lambda = 356\text{nm}$  que corresponde ao máximo de absorção. Outros pontos de absorção investigados (250 e 286nm) apresentaram baixa intensidade de emissão e não serão considerados. A emissão do TDIPI ocorre na região do azul com máximo em 436nm. O deslocamento Stokes é de 80nm e

<sup>3</sup> 1,1'- dipireno

<sup>4</sup> 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno

as coordenadas CIE 1931 calculadas a partir do espectro são  $X = 0,156$  e  $Y = 0,143$ .



**Figura 4.30** Espectro de PL de um filme de TDIPI de 40nm de espessura sobre um substrato de quartzo.

#### 4.6.2. Eletroluminescência

O primeiro dispositivo fabricado com estes compostos possui uma arquitetura bicamada formada por uma camada de  $\beta$ -NPB, com a função de injeção e transporte de buracos e uma outra camada para de dipireno (DIPI e TDIPI), como camada injetora, transportadora de elétrons e de emissão. As fendas do fluorímetro foram ajustadas em 4nm.

##### **Dispositivo 12:**

ITO/  $\beta$ -NPB(20nm)/ dipireno(40nm)/ LiF(1nm)/ Al(120nm).

Os dispositivos bicamada fabricados para os dois compostos (DIPI e TDIPI) apresentaram fraca emissão, além de apresentar pouca estabilidade elétrica. Os dispositivos apresentaram máxima emissão para tensões de 5V. Para valores de tensão acima deste, os dispositivos degradam.

A principal hipótese levantada para o baixo desempenho destes dispositivos levou em consideração o melhor transporte de buracos pela camada de  $\beta$ -NPB do que o transporte de elétrons pelos compostos DIPI e TDIPI. Desta forma pode-se concluir que a recombinação de cargas ocorreu de modo



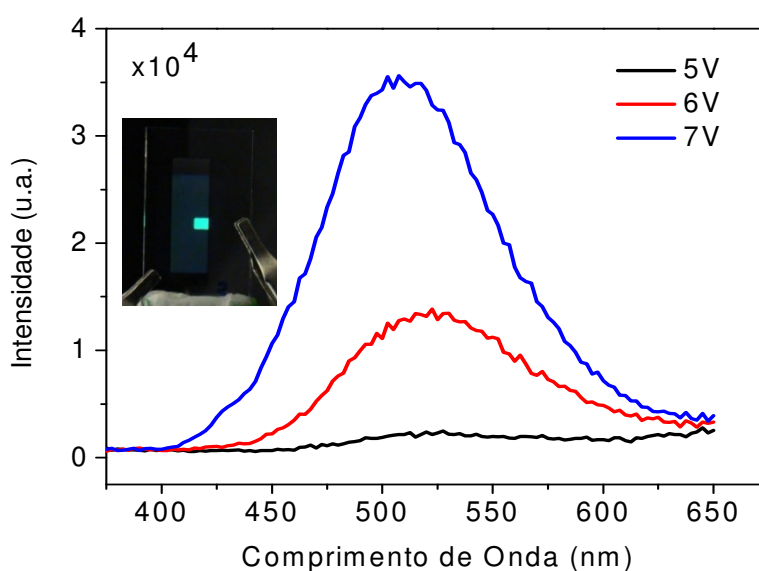
majoritário no eletrodo de Al, enquanto somente uma pequena parte se recombinou na camada do filme fino de dipireno (DIPI e TDIPI).

Em virtude da arquitetura ineficiente do dispositivo bicamada foi proposta uma nova arquitetura para estes compostos, onde foram incluídas camadas adicionais de BCP e Alq<sub>3</sub> para o aumentar o transporte nas camadas e otimizar a recombinação. A nova estrutura proposta para o OLED é:

**Dispositivo 13:**

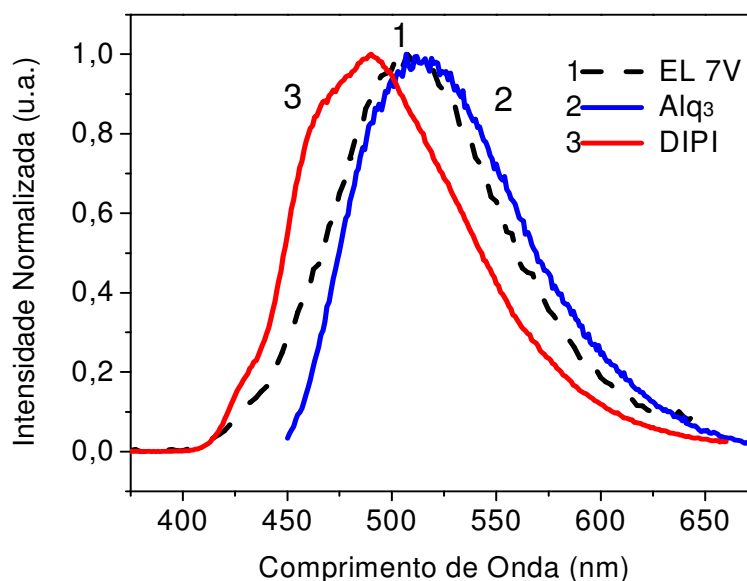
- ITO/ β-NPB(20nm)/ DIPI(40nm)/BCP (10nm) /Alq<sub>3</sub> (20nm)/ Al(120nm)

Os espectros de EL do *Dispositivo 13* são apresentados na *Figura 4.31*. É possível observar um melhor rendimento do dispositivo, atingindo uma tensão máxima de operação de 7V. Embora o DIPI apresente PL no azul observou-se o OLED com a emissão no verde. Para tensões maiores o dispositivo degrada.



**Figura 4.31** Espectro da eletroluminescência do *Dispositivo13* e uma foto inserida do OLED em funcionamento.

Através da comparação entre o espectro de EL do *Dispositivo 13* e o de PL do DIPI (*Figura 4.32*), é possível notar que a emissão deste dispositivo é influenciada fortemente pela emissão do Alq<sub>3</sub>. A recombinação dos éxcitons está acontecendo principalmente na camada do Alq<sub>3</sub>.

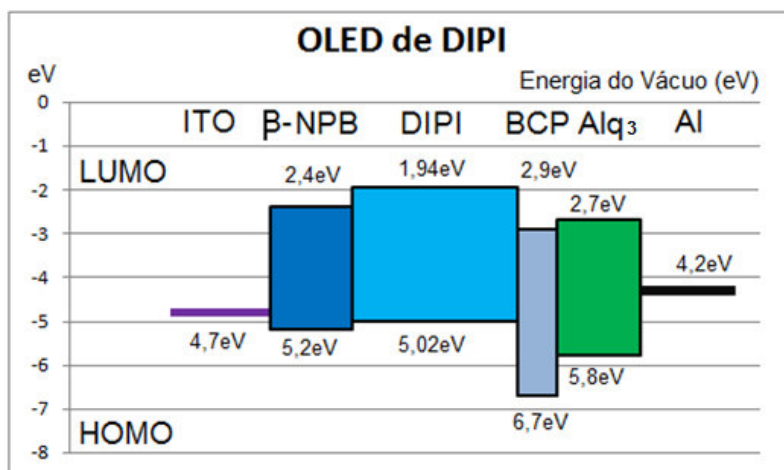


**Figura 4.32** Comparação entre os espectros de PL dos compostos utilizados com o espectro de EL do *Dispositivo 13*.

A *Figura 4.33* mostra o diagrama rígido de bandas de energia do *Dispositivo 13*. A camada de BCP forma uma barreira de potencial de 1,7eV no HOMO para os buracos. Ao mesmo tempo os elétrons encontram uma barreira de 0,96eV para o LUMO do DIPI. Esta estrutura deveria permitir o bloqueio dos buracos na camada de DIPI e aumentar a recombinação das cargas na mesma camada, contudo isso não aconteceu.

A razão disso pode ser procurada em dois fatores: i) o DIPI apresenta um melhor transporte de cargas positivas (buracos) que de cargas negativas (elétrons); ii) a espessura do BCP é fina demais para bloquear os buracos e permitir a recombinação na camada do DIPI. Além disso, como pode ser visto na *Figura 4.33*, as barreiras de potencial que os elétrons encontram, desde a injeção, são sempre maiores daquelas encontradas pelos buracos. Tudo isso pode ter contribuído para a recombinação acontecer principalmente na camada do Alq<sub>3</sub>.

De fato, somente para tensões maiores (>6V) é possível ter uma contribuição visível da camada de DIPI, como pode ser visto na *Figura 4.31* onde o pico de emissão da banda se desloca no azul aumentando a tensão aplicada. Infelizmente, o dispositivo não suportou tensões maiores, pois se verifica que a emissão do DIPI iria aumentar ainda mais. O *Dispositivo 13* apresentou luminescência máxima em 13cd/m<sup>2</sup> a 8V e uma eficiência de 0,6%.



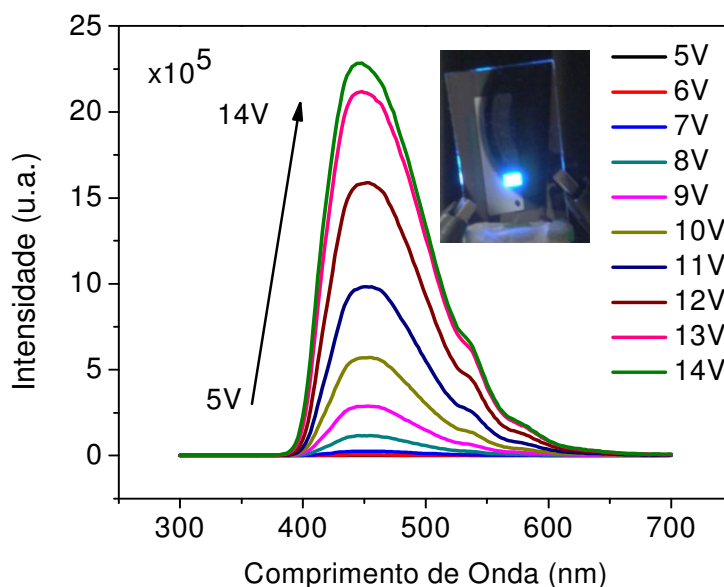
**Figura 4.33** Diagrama rígido de bandas de energia do OLED de DIPI.

A mesma arquitetura foi utilizada para testar o composto TDIPI:

**Dispositivo 14:**

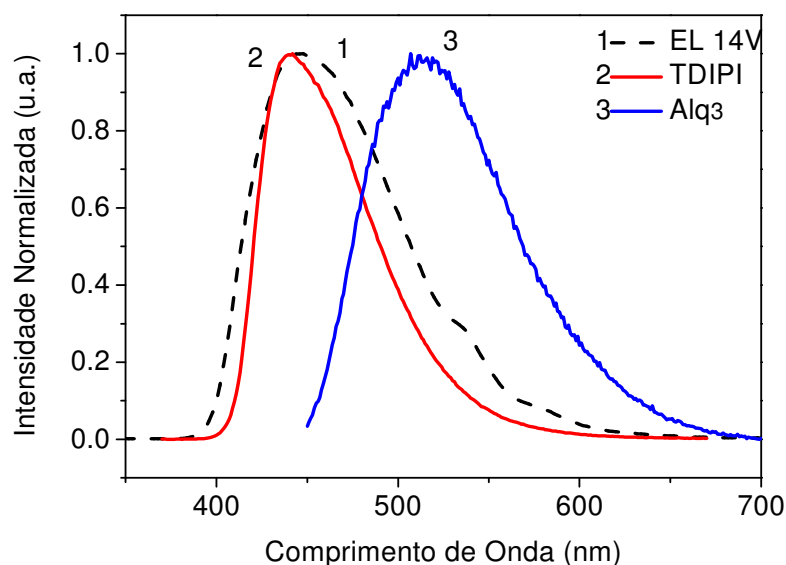
- ITO/ β-NPB(20nm)/ TDIPI(40nm)/BCP (10nm) /Alq<sub>3</sub> (20nm)/ Al(120nm)

A *Figura 4.34* apresenta os espectros de EL do *Dispositivo 14* em função da tensão aplicada. Este dispositivo, ao contrário do anterior, apresentou uma boa estabilidade elétrica, permitindo atingir uma tensão máxima de 14V.



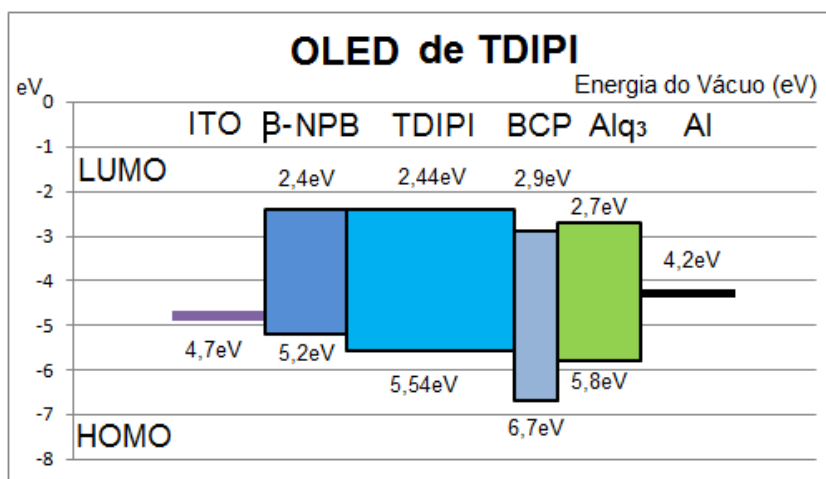
**Figura 4.34** Espectro de EL do *Dispositivo 14*. Na figura inserida uma foto do OLED em funcionamento.

A *Figura 4.35* apresenta a comparação realizada entre os espectros de PL do  $\text{Alq}_3$  e do TDIPI e o espectro de EL do *Dispositivo 14*. Pode-se observar que o espectro de EL tem uma boa superposição com o espectro de PL do TDIPI onde se verifica que o espectro de EL se sobre põem a emissão PL do composto TDIPI. Existe também uma pequena contribuição da emissão da  $\text{Alq}_3$ . Contudo, pode-se afirmar que para este dispositivo a recombinação acontece de forma dominante na camada TDIPI.



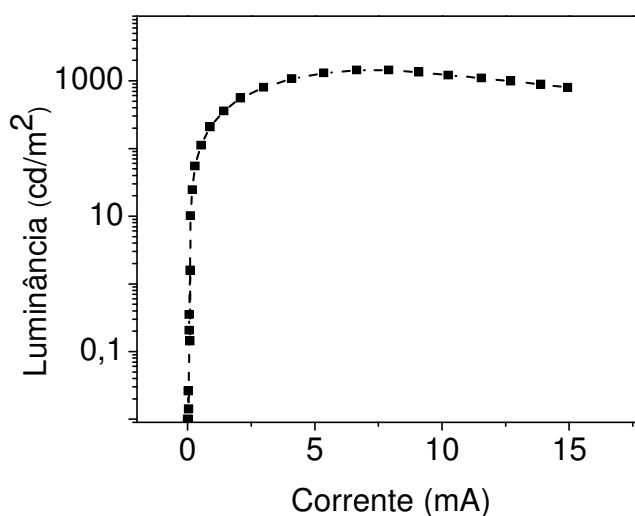
**Figura 4.35** Comparação entre os espectros de PL dos compostos com o espectro de EL do *Dispositivo 14*.

Na *Figura 4.36* é apresentado o diagrama rígido de bandas de energia do OLED fabricado. No caso do TDIPI as barreiras para os buracos aumentaram um pouco e ao mesmo tempo aquelas para os elétrons diminuem. Além disso, podemos imaginar que neste composto os buracos tenham uma menor mobilidade que no caso do DIPI.



**Figura 4.36** Diagrama rígido de bandas de energia para o *Dispositivo 14*

A *Figura 4.37* mostra o gráfico da luminância em função da corrente para o *Dispositivo 14*. O OLED baseado no TDIPI atingiu um valor de luminescência máximo de  $1430\text{cd/m}^2$  por uma tensão aplicada de 12V (6mA). Este mesmo dispositivo apresentou uma eficiência de 2,65% a 1mA.



**Figura 4.37** Luminescência do *Dispositivo 14*.

Embora a otimização dos dispositivos OLED esteja longe de ser terminada, neste estudo, procurou-se entender os efeitos do radical 7,7'-terc-butil na molécula 1,1'-dipireno e como isto interferiria na fabricação dos OLEDs.

Após a fabricação e a comparação dos OLEDs baseados em DIPI e TDIPI, observou-se enorme diferença de desempenho. Nas mesmas condições de fabricação, o OLED de TDIPI (*Dispositivo 13*) apresentou uma luminância duas ordens de grandeza superior ao OLED de DIPI (*Dispositivo 14*) e uma

eficiência quatro vezes maior. Além disso, a estabilidade do OLED baseado no TDIPI é bem maior daquela do OLED de DIPI.

Portanto, com a introdução do radical 7,7'-terc-butil na molécula 1,1'-dipireno, observa-se uma modificação nos níveis orbitais de HOMO e LUMO, melhoria de condução e estabilidade elétrica. Tais mudanças proporcionaram melhores resultados de desempenho no estudo comparativo entre as duas moléculas DIPI e TDIPI. A molécula de TDIPI demonstrou ser um excelente emissor fluorescente no azul com promissoras aplicações no desenvolvimento de OLEDs.

## 4.7. Regime de transporte de cargas

Foram realizadas as medidas de caracterização elétrica de corrente-tensão (I-V) para os mais relevantes dispositivos respectivos a cada um dos compostos: DMD, 5ONCS, DIPI e TDIPI. A partir deste estudo, foi possível verificar diferentes regimes de transportes presentes nos OLEDs. A seguir são apresentadas as estruturas dos OLEDs utilizados para esta investigação:

**Dispositivo 6:** ITO/ $\beta$ -NPB (25nm)/ BSBF:35%DMD (35nm)/ BCP (15nm)/ Alq3 (10nm)/ LiF (0,5nm)/ Al (120nm).

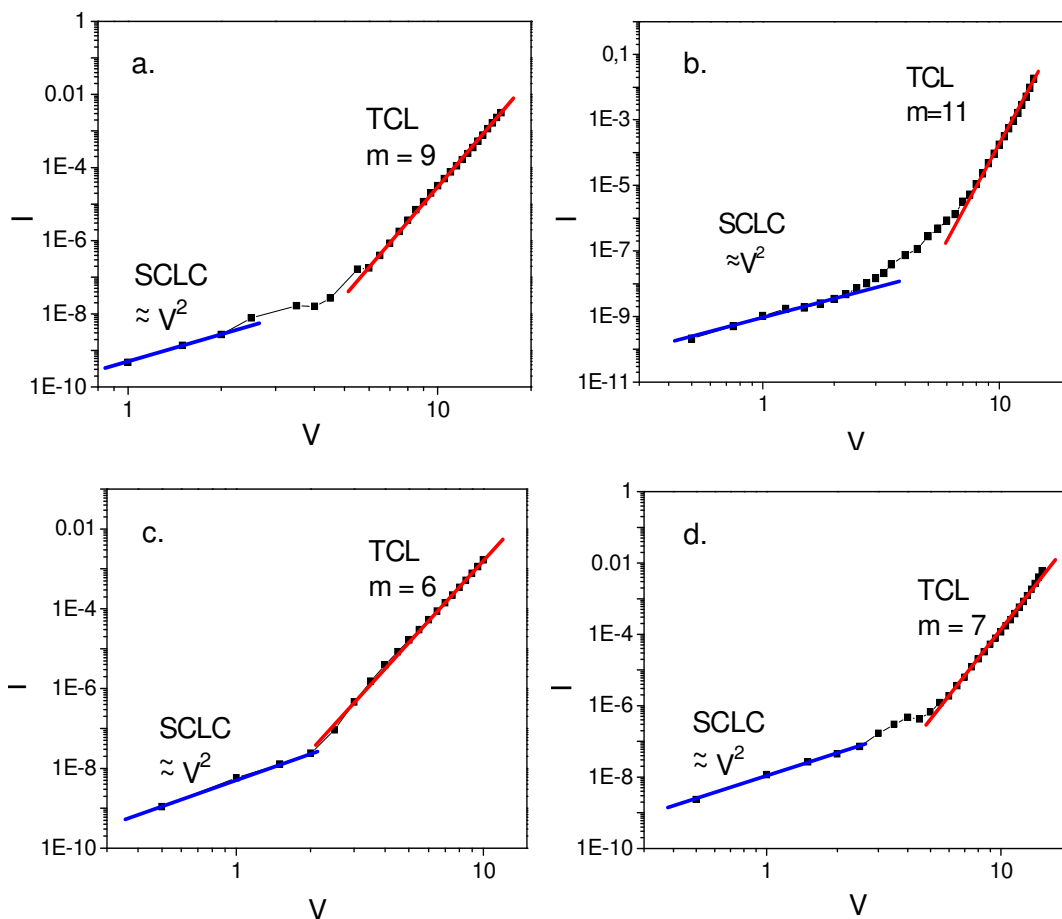
**Dispositivo 11:** ITO/MTCD(25nm)/ BSBF:30%5ONCS (35nm)/ BCP (15nm)/ Alq3 (10nm)/ LiF (0,5nm)/ Al (120nm).

**Dispositivo 13:** ITO/ $\beta$ -NPB (20nm)/ DIPI(40nm)/ BCP (10nm)/ Alq3 (20nm)/ Al (120nm).

**Dispositivo 14:** ITO/ $\beta$ -NPB (20nm)/ TDIPI(40nm)/ BCP (10nm)/ Alq3(20nm)/ Al (120nm).

Para definir os regimes de transportes, foram realizadas medidas das curvas características tensão-corrente nos dispositivos descritos acima. A partir de um gráfico log—log são identificados e selecionados intervalos de valores correspondentes aos diferentes regimes de transporte analisados na seção 2.4.1. Os coeficientes angulares dos ajustes lineares realizados em cada um destes intervalos revelam quais os regimes de transporte estão sendo observados nas respectivas condições de medida.

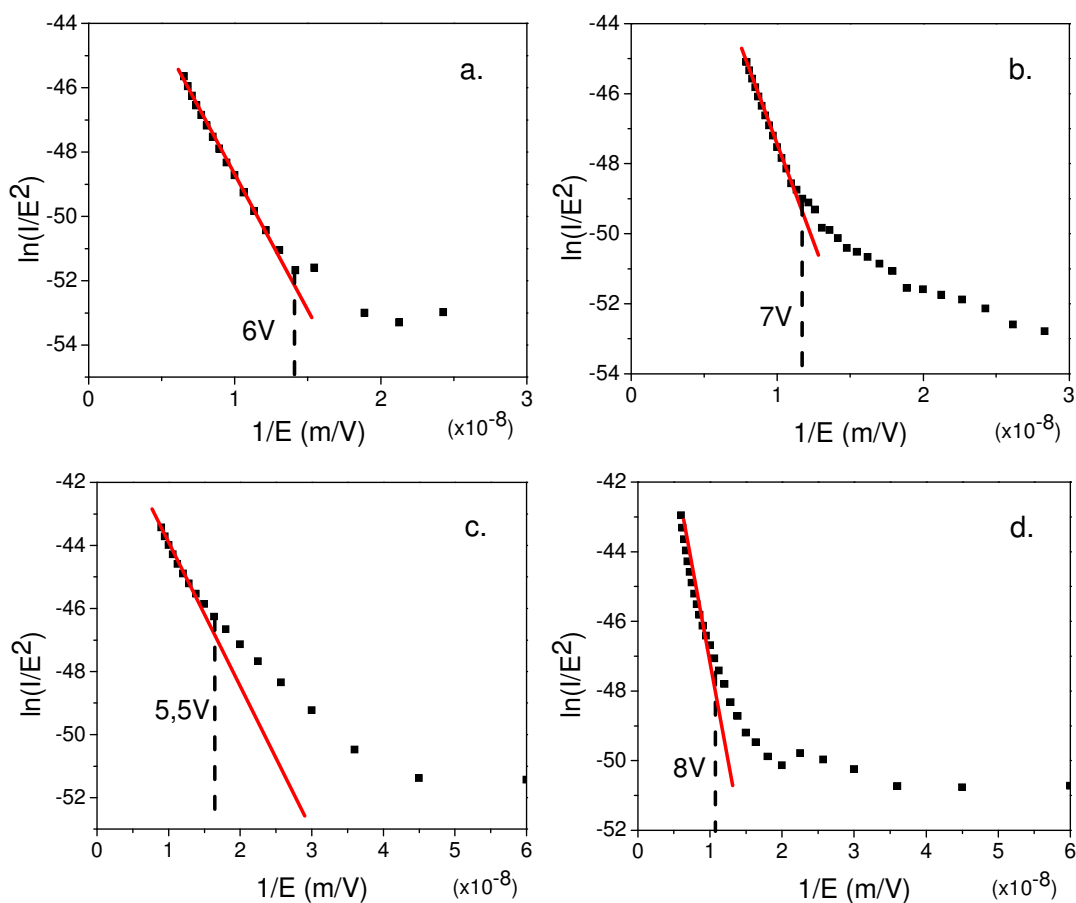
Na *Figura 4.38* são apresentados os gráficos para cada um dos dispositivos analisados revelando apenas dois regimes de transporte: o SCLC (corrente limitada por carga espacial) com coeficiente angular  $\alpha \approx 2$  e o TCL (corrente limitada por armadilhas). Não foi possível identificar o regime ôhmico, devido a obtenção de poucos dados entre 0 e 2 Volts, porém se presume que o regime ôhmico esteja presente, pois este precede necessariamente o regime SCLC.



**Figura 4.38** Gráficos  $V - I$  na escala log-log do: **a.** Dispositivo 5, **b.** Dispositivo 11, **c.** Dispositivo 13 e **d.** Dispositivo 14. Os ajustes lineares identificam os diferentes regimes de transporte de carga.

Conforme foi apresentado no capítulo 2, o processo de injeção de cargas nos dispositivos OLEDs pode ser descrito por dois modelos: a injeção termiônica e a injeção por tunelamento. A fim de se determinar o regime de tunelamento de Fowler-Nordheim, foram construídos gráficos  $\ln(I/E)$  vs  $1/E$ , onde  $I$  é a corrente e  $E$  é o campo elétrico, para os principais dispositivos. O ajuste linear identifica o regime de tunelamento como pode ser visto pelos gráficos da *Figura 4.39*. O

regime de injeção por tunelamento inicia para valores de tensão relativamente baixos, da ordem de 5-6V, para valores menores a injeção é termiônica.



**Figura 4.39** Gráfico de injeção por tunelamento para **a.** Dispositivo 5 **b.** Dispositivo 11 **c.** Dispositivo 13 e **d.** Dispositivo 14.

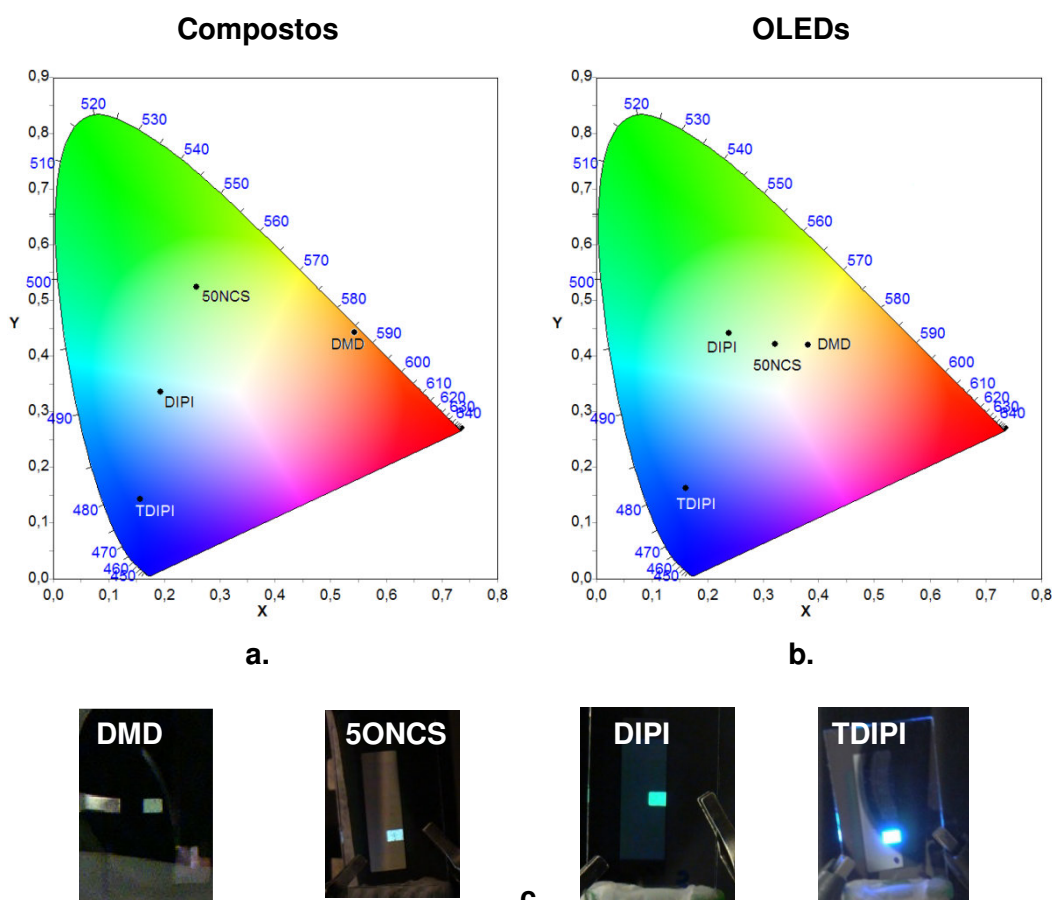
## 4.8. Diagrama CIE1931

Nesta seção serão apresentadas comparações realizadas entre os espectros de PL dos compostos investigados nesta dissertação com os espectros de EL dos dispositivos OLED, através do diagrama de cromaticidade CIE 1931. Na *Tabela 4.4* são apresentadas as coordenadas para os espectros de PL dos compostos e EL dos OLEDs de acordo com o diagrama de cromaticidade CIE 1931. E na *Figura 4.40* são apresentados os pontos correspondentes para cada um dos compostos e seus respectivos OLEDs.



**Tabela 4.4 -- Coordenadas CIE dos compostos e dos OLEDs fabricados**

Compostos	Coordenadas padrão CIE 1931		OLEDs	Coordenadas padrão CIE 1931	
	X	Y		X	Y
<i>DMD</i>	0,5424	0,4420	<i>DMD</i>	0,3814	0,4204
<i>5ONCS</i>	0,2583	0,5234	<i>5ONCS</i>	0,3214	0,4213
<i>DIPI</i>	0,1942	0,3350	<i>DIPI</i>	0,2394	0,4414
<i>TDIPI</i>	0,1564	0,1430	<i>TDIPI</i>	0,1612	0,1625



**Figura 4.40 a.** Coordenadas das emissões dos compostos estudados ,**b.** Coordenadas dos dispositivos fabricados para cada um dos compostos e **c.** fotos dos dispositivos produzidos (i. Dispositivo 5 ii. Dispositivo 11 iii. Dispositivo 13 e iv. Dispositivo 14).

Dos quatro compostos o único que não apresentou significativa mudança nas coordenadas foi TDIPI, para os demais, esta mudança deu-se em grande parte em função as contribuições de outras camadas na emissão dos dispositivos.

## Referências do capítulo 4

---

<sup>1</sup> MORAES R.S. Síntese e caracterização de ligantes binucleantes derivados da isoniazida e seus complexos binucleares de cobre(II). **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Química, Puc-Rio. Rio de Janeiro. 2011.

<sup>2</sup> RODEMBUSCH F. Síntese, caracterização e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ES IPT e suas aplicações na preparação de novos materiais. **Tese de Doutorado**, Instituto de Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2005.

<sup>3</sup> REYNALDO R. G. Dispositivos eletroluminescentes orgânicos baseados em complexos lantanídeos. **Tese de Doutorado**, Departamento de Física, Puc-Rio. Rio de Janeiro. 2004.