

Rian Esteves Aderne

Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro Setembro de 2013



Rian Esteves Aderne

Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

> **Prof. Marco Cremona** Orientador Departamento de Física - PUC-Rio

Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro Departamento de Física – PUC-Rio

> Prof. Simon John Garden UFRJ

Profa. Emy Niyama

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de setembro de 2013.

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

Rian Esteves Aderne

Bacharel em Física pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ, Rio de Janeiro–2010). Tem experiência na área de matéria condensada com ênfase em eletrônica orgânica.

Aderne, Rian Esteves

Ficha Catalográfica

Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes./Rian Esteves Aderne; orientador: Marco Cremona. – 2013. 140: il.(color.) ; 29,7 cm Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2013. Inclui bibliografia. 1. Física – Teses. 2. Semicondutores orgânicos. 3. Eletrônica orgânica. 4. Filmes finos. 5. Transferência de energia. 6. Eletroluminescência. 7. Fotoluminescência. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

" Sonda-me, ó Deus, e conhece o meu coração; prova-me, e conhece os meus pensamentos; vê se há em mim algum caminho perverso, e guia-me pelo caminho eterno."

Salmos, 139: 23 - 24.

Agradecimentos

Ao DEUS Pai, nosso Salvador Jesus Cristo, nosso SENHOR;

A meus pais Ricardo e Elizabeth, e aos meus irmãos, Eric e Lucas, pelo apoio e incentivo;

A minha namorada Malu pelo: carinho, incentivo, apoio e compreensão pela minha ausência nos finais de semanas;

Ao Prof. Dr. Marco Cremona, pela sua valiosa e dedicada orientação durante o trabalho do mestrado, pela sua vasta experiência em OLEDs, por me fazer despertar para o pensamento crítico na pesquisa e pelo seu bom exemplo de vida profissional;

A Dra. Emy, pela dedicada assistência durante o desenvolvimento do trabalho de mestrado, desde as simples conversas no café à até importante ajuda na revisão deste trabalho;

A Dra. Carol do INMETRO pelo ensinamento e treinamento da técnica de voltametria cíclica;

Aos colaboradores deste trabalho Prof. Dr. Nicolás Rey e sua doutoranda Rafaella Santos, pela amostra de DMD; ao Prof. Dr. Fabiano Rodembush e à Prof. Dra. Leandra Campos pela amostra 5ONCS e ao Prof. Dr. Simon Garden e sua doutoranda Paola Gama pelas amostras de DIPI e TDIPI;

Ao laboratório LMSCP da COPPE UFRJ pelas medidas de TGA e DSC, e em especial as técnicas Grazi e Rhanayara pelas medições das minhas amostras e pelos esclarecimentos sobre as técnicas de medidas;

Aos meus colegas do laboratório, LOEM: Emy, Rafael, Kelly, Vanessa, Harold, Yolanda, Gustavo, Bia, Anderson e Pedro; e aos muitos amigos e alunos da pósgraduação que de certa forma torceram por mim;

Ao pessoal do Departamento de Física, pela ajuda de todos os dias;

Ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro, e à PUC-Rio pela utilização das instalações e laboratórios.

Resumo

Aderne, Rian Esteves; Cremona, Marco. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes.** Rio de Janeiro, 2013. 140p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesta dissertação foram estudadas as propriedades ópticas, eletroquímicas, elétricas e morfológicas de novos compostos fluorescentes para o desenvolvimento de OLEDs. Para isto, foram estudadas algumas sondas moleculares fluorescentes utilizadas na área biomédica como agentes antitumorais e marcadores ópticos fluorescentes: a) N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD); b) 2-(5'-isotiocianato-2'hidroxifenil)benzoxazol, (5ONCS); c) 1,1'-dipireno (DIPI) e d) 7,7'-terc-butil-1,1'dipireno (TDIPI). Todos estes compostos foram sintetizados por Grupos de pesquisa brasileiros e depositados termicamente em forma de filmes finos no nosso Laboratório. No decorrer do estudo de fabricação dos OLEDs, os dispositivos bicamada baseados no DMD e no 5ONCS se mostraram pouco eficientes devido principalmente à baixa condutividade do DMD e à elevada rugosidade da camada de 5ONCS. A solução destes problemas foi encontrada na técnica de codeposição, que consiste na evaporação simultânea de uma matriz orgânica e de um dopante (DMD ou 5ONCS) numa única camada. Desta forma, foi possível alcançar um aumento da mobilidade das cargas nas camadas co-depositadas alem de favorecer a transferência de energia da matriz para o dopante. Os OLEDs fabricados nestas condições permitiram observar, pela primeira vez, a eletroluminescência dos compostos DMD e 50NCS. Já os OLEDs baseados nas moléculas DIPI e TDIPI apresentaram eletroluminescência sem a necessidade da co-deposição. Em particular, no caso do OLED baseado no TDIPI foi possível alcançar uma luminância de 1430 cd/m² com uma eficiência de 2,65% a 1mA. Os resultados deste trabalho evidenciam a potencialidade do uso destes materiais para a fabricação de OLEDs para aplicações na área de iluminação.

Palavras Chave

OLEDs; codeposição; sondas fluorescentes; filmes finos; transferência de energia; eletroluminescência; Eletrônica Orgânica; semicondutores orgânicos.

Abstract

Aderne, Rian Esteves; Cremona, Marco (Advisor). **Development and characterization of OLEDs based on fluorescent probes.** Rio de Janeiro, 2013. 140p. MSc. Dissertation - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this study the optical, electrochemical, electrical and morphological properties of new fluorescent compounds were studied in order to develop OLEDs based upon these materials. For this purpose some fluorescent molecular probes used in the biomedical field as antitumor agents and fluorescent optical probes were studied: a) N,N' diisonicotinoyl-2-hydroxy-5methylisophthalaldehyde dihydrazone (DMD), b) 2 - (5' -isothiocyanato -2'hydroxyphenyl) benzoxazole (50NCS), c) 1,1 '- dipyrene (DIPI) and d) 7,7 '-tertbutyl-1,1'-dipyrene (TDIPI). All these compounds were synthesized by Brazilian research groups and then thermally deposited as thin films in our Laboratory. During the study for the fabrication of OLEDs, bilayer devices based on DMD and 5ONCS proved to have low efficiency mainly due to the low conductivity of the DMD and the high roughness of the 5ONCS layer. The solution of these problems was found in the codeposition technique, which consists in the simultaneous evaporation of an organic matrix (host) and a dopant (guest) (5ONCS or DMD) in a single layer. Thus, it was possible to achieve an increase in the charge mobility in the co-deposited layers as well as energy transfer from the guest to the host. The OLEDs fabricated in these conditions allowed the observation, for the first time, of the electroluminescence of DMD and 5ONCS. On the other hand, the DIPI and TDIPI based OLEDs presented good electroluminescence without the need for co-deposition. In particular, in the case of the TDIPI it was possible to achieve a luminance of 1430 cd/m² with an efficiency of 2.65% at 1 mA. The results of this work showed the potential of these materials for the fabrication of OLEDs for lighting applications

Keywords

OLEDs; codeposition; fluorescent probes; thin films; energy transfer; electroluminescence; organic electronics; organic semiconductors.

Sumário

1. Introdução	19
1.1.Introdução	19
1.2. Objetivos	23
1.3. Referências do capítulo 1	24
2. Fundamentos teóricos	25
2.1. Sondas moleculares fluorescentes	25
2.1.1. Família das Hidrazonas	25
2.1.2. Família das Benzazolas	26
2.1.3. Familia dos Pirenos	28
2.2. Luminescência	28
2.2.1. Fotoluminescência	29
2.2.2. Eletroluminescência	32
2.3. Filmes Finos	33
2.3.1. Técnicas de deposição	34
2.3.2.Técnica de co-deposição térmica	35
2.3.2.1.Transferência de energia	37
2.4. OLEDs	39
2.4.1. Mecanismos de funcionamento de um OLED	40
2.5. Determinação dos níveis HOMO e LUMO	47
2.5.1. Obtenção dos parâmetros eletroquímicos	47
2.6. Diagrama CIE	50
2.7. Eficiência dos OLEDs	53
2.8. Referência capítulo 2	54
3. Materiais e Métodos	59

3.1. Materiais utilizados	59
3.1.1. Sondas moleculares fluorescentes	59
3.1.2. Demais materiais utilizados	62
3.2. Procedimentos experimentais	64
3.2.1. Limpeza de substratos	65
3.2.2. Evaporação térmica resistiva	66
3.3. Técnicas de caracterização	68
3.3.1. Perfilômetria	68
3.3.2. Análise Térmica	70
3.3.2.1. Análise termogravimétrica (TGA / DTG)	71
3.3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	72
3.3.3. Determinação dos níveis HOMO e LUMO	73
3.3.3.1. Voltametria Cíclica (VC)	74
3.3.3.2. Espectroscopia de Absorção UV-Vis	77
3.3.4. Espectroscopia de Fotoluminescência	78
3.3.5. Espectroscopia de Eletroluminescência	79
3.3.6. Medidas de luminância	80
3.3.7. Caracterização elétrica	81
3.4. Referências do capítulo 3	82
4. Resultados e discussão	85
4.1. Caracterização das sondas moleculares fluorescentes	85
4.1.1. Caracterização térmica dos compostos estudados	85
4.2. Determinação dos níveis de HOMO e de LUMO	89
4.3. Perfilômetria	92
4.4. Estudos das propriedades ópticas e elétricas do DMD ¹	93
4.4.1. Fotoluminescência	93

¹N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona

4.4.2. Eletroluminescência	94
4.4.2.1. Codeposição matriz :DMD	94
4.4.2.2. OLEDs baseados no DMD	98
4.4.2.3. Estudo das concentrações de dopante nos dispositivos	100
4.5. Estudos das propriedades ópticas e elétricas do composto 50NCS ²	104
4.5.1 Fotoluminescência	104
4.5.2 Eletroluminescência	105
4.5.2.1. Codeposição de filmes de 5ONCS	105
4.5.2.2. OLEDs de filmes codepositados	109
4.6. Estudos das propriedades ópticas e elétricas do Dipireno (DIPI ³ e TDIPI ⁴)	115
4.6.1. Fotoluminescência	115
4.6.2. Eletroluminescência	116
4.7. Regime de transporte de cargas	122
4.8. Diagrama CIE 1931	124
4.9. Referência do capítulo 4	126
5. Conclusão	127
6. Bibliografia	131

 ² 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzoxazol
 ³ 1,1'- dipireno
 ⁴ 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno

Lista de Figuras

Figura 1.1 a. Pentaceno (molécula orgânica) e b. Polipirrol (polímero).	21
Figura 1.2 Produtos já comercializados que utilizam a tecnologia OLED a. Smartphone Samsung Galaxy S IV b. SmartTV LG em substratos curvos.	22
Figura 2.1 Estrutura molecular de uma hidrazona.	26
Figura 2.2 Estrutura de um 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol.	27
Figura 2.3 Mecanismo ESIPT na molécula 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil) benzoxazol (5ONCS).	27
Figura 2.4 Estrutura molecular do pireno.	28
Figura 2.5 Diagrama de Jablonski apresentando as transições eletrônicas possíveis, quando uma molécula absorve energia.	30
Figura 2.6 a. Representação dos espectros de emissão (Ems) e de absorção (Abs) do conjunto matriz:dopante numa camada codepositada. Em amarelo a região de sobreposição que permite a transferência de energia entre a matriz e dopante; b. Digrama de Jablonski com a representação da transferência de energia.	36
Figura 2.7 Exemplo esquemático da codeposição com ênfase para a posição dos cristais de detecção de espessura e dos cadinhos da matriz(M) e dopante(D).	37
Figura 2.8 Arquiteturas comuns em OLEDs – a. Bicamada e b. Multicamada. Figura 2.9 Os mecanismos de eletroluminescência em OLEDs.	39 40
Figura 2.10 Esquema dos processos de injeção termiônica e injeção por tunelamento em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal. φ corresponde à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.	41

Figura 2.11 Comportamento característico para o gráfico In(I/E ²)x(1/E),	42
onde E é campo elétrico aplicado. Um ajuste para teoria Fowler-Nordheim	
(linha continua) para injeção por tunelamento é apresentado.	
Figura 2.12 Comportamento característico da corrente para um	43
dispositivo orgânico onde a injeção termiônica governa a injeção de	
portadores (linha continua). Inserida na figura é apresentado o	
comportamento do logaritmo da corrente em função do inverso da T.	
Figura 2.13 a. Comportamento da densidade de corrente em função do	44
campo elétrico aplicado para o funcionamento de um OLED e b. regimes	
de transporte para o funcionamento de um OLED.	
Figura 2.14 Processos de formação de éxciton, de recombinação e de	46
emissão num dispositivo OLED.	
Figura 2.15 Diagrama de bandas para uma estrutura	47
metal/orgânico/metal.	
Figura 2.16 Exemplo de um voltamograma, com ênfase nos potenciais de	48
oxidação e redução e nos processos de oxidação e de redução.	
Figura 2.17 Curvas padrões para as cores primárias do CIE.	51
Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931.	52
Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5	52 59
Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931.Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD).	52 59
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- 	52 59 60
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). 	52 59 60
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc- 	52 59 60
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI). 	52 59 60 61
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc- butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os 	52 59 60 61
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc- butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis 	52 59 60 61 61
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc- butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. 	52 59 60 61 61
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc- butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. Figura 3.5 Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β-NBP, 	52 59 60 61 61
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. Figura 3.5 Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β-NBP, MTCD, Alq₃), das matrizes (BSBF e BSB) e do bloqueador de elétrons 	52 59 60 61 61
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. Figura 3.5 Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β-NBP, MTCD, Alq₃), das matrizes (BSBF e BSB) e do bloqueador de elétrons (BCP). 	52 59 60 61 61 63
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. Figura 3.5 Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β-NBP, MTCD, Alq₃), das matrizes (BSBF e BSB) e do bloqueador de elétrons (BCP). Figura 3.6 a. Substratos de vidro recoberto com camada de ITO e b. 	52 59 60 61 61 63 63
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc-butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. Figura 3.5 Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β-NBP, MTCD, Alq₃), das matrizes (BSBF e BSB) e do bloqueador de elétrons (BCP). Figura 3.6 a. Substratos de vidro recoberto com camada de ITO e b. Representação das áreas ativas dos OLEDs fabricados. 	52 59 60 61 61 63 63
 Figura 2.18 Diagrama de cromaticidade CIE em 1931. Figura 3.1 Estrutura molecular N,N'- diisonicotinoil-2-hidroxi-5 metilisoftaldeído diidrazona (DMD). Figura 3.2 Estrutura da molecular 2-(5'-isotiocianato-2'- hidroxifenil)benzoxazol (5ONCS). Figura 3.3 Estrutura molecular de: a. 1,1'-dipireno (DIPI) e b. 7,7'-terc- butil-1,1'-dipireno (TDIPI). Figura 3.4 Representação da estrutura do 1,1'-dipireno a. ângulo entre os planos dos anéis de 72,11°(torção) e b. ângulo entre os planos dos anéis de 115.64°. Figura 3.5 Estruturas moleculares dos transportadores de cargas (β-NBP, MTCD, Alq₃), das matrizes (BSBF e BSB) e do bloqueador de elétrons (BCP). Figura 3.6 a. Substratos de vidro recoberto com camada de ITO e b. Representação das áreas ativas dos OLEDs fabricados. Figura 3.7 a. Foto do sistema de deposição UNIVEX 300 e b. as 5 	 52 59 60 61 61 63 64 66

Figura 3.8 a. Ilustração dos cadinhos usados para a evaporação dos	68
usado para deposição de Al	
Figura 3.9 a. Perfilômetro Veeco DekTak 150 com acessório "low force option" b. esquema de medida de uma amostra; c. gráfico obtido com o perfilômetro, nota-se o degrau de 50nm.	69
Figura 3.10 Exemplo de medida de TGA / DTG para o Alq ₃ .	71
Figura 3.11 Esboço teórico de uma curva DSC com as principais temperaturas de transição observáveis: T_g – temperatura de transição vítrea, T_c – temperatura de cristalização e T_m – ponto de fusão. Figura 3.12 Método para se determinar a T_g em uma curva de DSC.	73 73
Figura 3.13 Representação esquemática da disposição dos eletrodos na célula eletrolítica.	74
Figura 3.14 Curvas de voltametria cíclicas correspondentes ao Ferroceno (FC) e ao composto investigado DIPI (1,1'- dipireno).	76
Figura 3.15 Exemplo de um espectro de absorção coma indicação de comprimento de onda λ_g , do gap. Em detalhe o diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO, cuia diferenca resulta no valor de gap.	77
Figura 3.16 Representação esquemática do espectrofluorímetro da PTI: 1. Lâmpada de arco de Xe 150 Watts; 2. Fendas ajustáveis; 3. Modulo monocromador de excitação; 4. Câmara da amostra; 5. Lentes para focalização; 6. Suporte para a amostra; 7. Modulo monocromador de emissão: 8. Estomultiplicadora	78
Figura 3.17 a. Representação do espectrofluorímetro para medidas de Eletroluminescência e b. detalhe do porta-amostra para OLEDs.	79
Figura 3.18 Representação do sistema de medição de luminância.	80
Figura 4.1 Termogramas do DMD: a. Curvas TGA / DTG e b. curvas DSC e derivada e c. ampliação da região de 140° a 180°C para a determinação da T_{g} .	86
Figura 4.2 Termogramas do 5ONCS: a. Curvas TGA / DTG, b. curvas	87
DSC e derivada e c. determinação do T _g . Figura 4.3 Termogramas TGA e DTG a. para o DIPI b. para o TDIPI.	88
Figura 4.4 Medidas de voltametria cíclica (voltamogramas) dos compostos investigados a. DMD, b. 5ONCS, c. DIPI e d. TDIPI.	90

Figura 4.5 Espectro de absorção dos compostos investigados a. DMD, b.	91
5ONCS, c. DIPI e d. TDIPI. As figuras inseridas evidenciam a	• •
determinação do gap.	
Figura 4.6 Diagrama rígido das bandas de energia para os compostos	92
estudados.	• -
Figura 4.7 Espectro PL do filme de DMD.	93
Figura 4.8 Espectro de absorção e de emissão da matriz BSBF.	95
Figura 4.9 Espectros de emissão do BSBF (1) doador e absorção do	96
DMD (2) receptor, a região em amarelo representa a sobreposição dos	
espectros.	
Figura 4.10 a. Espectros de absorção dos filmes de: DMD, BSBF,	97
codepositado BSBF: DMD 25% b. Espectro de fotoluminescência do filme	0.
de DMD c. Espectro de fotoluminescência do filme co-depositado	
BSBF:DMD 25%.	
Figura 4.11 a. Espectro EL para o Dispositivo 3 em função da tensão	98
aplicada. b. Espectro de EL do <i>Dispositivo 3</i> e de PL dos filmes de Alq ₃ e	00
DMD.	
Figura 4.12 a. Espectro de EL do Dispositivo 4, para tensões de 15V e	99
20V. b. Espectro de EL do <i>Dispositivo 2</i> (1) e de PL do Alq ₃ (2) e do DMD	55
(3).	
Figura 4.13 Diagrama rígido de bandas de energia em função da	100
espessura: a. para o Dispositivo 4 e b. para a camada codepositada	
BSBF:DMD.	
Figura 4.14 Espectros de EL: a. Dispositivo 5, b. Dispositivo 4, c.	102
Dispositivo 6 e d. Dispositivo 7.	
Figura 4.15 Relação das intensidades em 590nm em função das	103
concentrações de DMD.	
Figura 4.16 Curvas de luminância para o Dispositivo 6 com dopagem de	104
35% de DMD.	104
Figura 4.17 Espectro de (a.) absorção e de (b.) fotoluminescência de um	104
filme de 5ONCS com 40nm de espessura.	104
Figura 4.18 Espectros de absorção e emissão dos compostos a. BSB e	106
b. BSBF, inserida nas figuras a estruturas das moléculas.	
Figura 4.19 a. Espectro de absorção e emissão dos compostos 50NCS	106
(2) e espectro de emissão da matriz BSB (1) b. Espectro de absorção do	

dopante 50NCS (2) e espectro de emissão da matriz BSBF (1).	
Figura 4.20 a. Espectro de absorção de filmes de BSB, 5ONCS e	107
BSB:50NCS 30% b. Espectro de absorção de filmes de BSBF, 50NCS e	107
BSBF:5ONCS 30%.	
Figura 4.21 Espectro de PL do filme de a. BSB:5ONCS 30% e b.	108
BSBF:5ONCS 30%.	100
Figura 4.22 Comparação entre o espectro de PL do filme 5ONCS e o do	109
filme codepositado BSBF:5ONCS 30%.	100
Figura 4.23 a. Espectro de EL do Dispositivo 9, b. Comparação entre os	110
espectro de EL em 17V do dispositivo com os espectros de PL do BSB, β -	110
NPB e 50NCS.	
Figura 4.24 a. Diagrama rígido de bandas de energia do Dispositivo 9 b.	111
Níveis de energia da camada codepositada.	•••
Figura 4.25 a. Espectro de eletroluminescência do Dispositivo 10 b.	112
Comparação entre o espectro de EL do Dispositivo 10 e os espectros de	
PL do β -NPB, Alq ₃ e do filme codepositado BSBF:50NCS 30%.	
Figura 4.26 a. Diagrama de bandas de energia do Dispositivo 10 b.	112
Níveis de energia da camada codepositada de BSBF:5ONCS 30%.	
Figura 4.27 a. Espectros EL do Dispositivo 11 com variação de corrente e	113
a figura inserida exibe o OLED de 5ONCS em funcionamento b.	
Comparação entre o espectro EL com PL do filme codepositado.	
Figura 4.28 a. Curva de luminância do Dispositivo 11 b. da esquerda a	114
direita, fotos o OLED desligado, a 5volts, 7Volts, 9Volts e 11Volts.	
Figura 4.29 Espectros de PL de um filme de DIPI de 40nm de espessura	115
depositado termicamente sobre um substrato de quartzo.	
Figura 4.30 Espectro de PL de um filme de TDIPI de 40nm de espessura	116
sobre um substrato de quartzo.	
Figura 4.31 Espectro da eletroluminescência do Dispositivo 13 e uma foto	117
inserida do OLED em funcionamento.	
Figura 4.32 Comparação entre os espectros de PL dos compostos	118
utilizados com o espectro de EL do <i>Dispositivo 13</i> .	
Figura 4.33 Diagrama rígido de bandas de energia do OLED de DIPI.	119
Figura 4.34 Espectro de EL do Dispositivo 14. Na figura inserida uma foto	110
do OLED em funcionamento.	
Figura 4.35 Comparação entre os espectros de PL dos compostos com o	120
espectro de EL do Dispositivo 14.	

-NO - CEMMAYAO DIGMA N- 11123

Figura 4.36 Diagrama rígido de bandas de energia para o Dispositivo 14. 12 12 12	21
Figura 4.37 Luminescência do <i>Dispositivo 14</i> .	21
Figura 4.38 Gráficos V - I na escala log-log a. Dispositivo 5 b. Dispositivo	23
11 c. Dispositivo 13 e d. Dispositivo 14. Os ajustes lineares identificam os	
diferentes regimes de transporte de carga.	
Figura 4.39 Gráfico de injeção por tunelamento para a. Dispositivo 5 b.	24
Dispositivo 11 c. Dispositivo 13 e d. Dispositivo 14.	
Figura 4.40 a. Coordenadas das emissões dos compostos estudados b.	25
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).	

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Classificação das fontes de excitação de luminescência	29
Tabela 3.1 –Compostos para a fabricação dos OLEDs	63
Tabela 4.1 Resultados da caracterização térmica	89
Tabela 4.2 Valores dos níveis de energia dos compostos	91
Tabela 4.3 Valores de TF e Fc para os compostos investigados.	92

Tabela 4.4 – Coordenadas CIE dos compostos e dos OLEDs 125 fabricados

Lista de abreviaturas

- A = Ampere
- Al = alumínio
- Alq3 = tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio
- BC = Banda de Condução
- BCP =2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina
- BSB =4,4 '-di (trifenilsililo)-bifenil
- BSBF =2 (9,9-spirobifluoreno-2-il)-9,9- spirobifluoreno
- BV = Banda de Valência
- β -NPB = n,n'-bis(naftaleno-2-il)-n,n'-bis(fenil)-bendizina
- CBB = camada bloqueadora de buracos
- CBE = camada bloqueadora de elétrons
- CE = camada emissora
- CIS = Cruzamento intersistema
- CTB = camada transportadora de buracos
- CTE = camada transportadora de elétrons
- DSC = Calorimetria diferencial de varredura
- DTG = Derivada da curva termogravimétrica
- EL = Eletroluminescência
- Fc = fator de correção
- FC = Ferroceno
- HOMO = Orbital molecular mais alto ocupado
- IP = Potencial de Ionização
- ITO = Óxido de índio dopado com estanho
- LOEM = Laboratório de optoeletrônica molecular
- LUMO = Orbital molecular mais baixo desocupado
- LUMTEC = Luminescence Technology Corporation
- OLED = Dispositivo orgânico emissor de luz
- PL = Fotoluminescência
- PVD = Physical vapor deposition
- SCLC = Corrente limitada por carga espacial
- TGA = Termogravimétrica
- T_g = Temperatura vítrea
- TCL = Corrente limitada por carga aprisionada
- TF = Tooling Factor
- UV-Vis = Ultravioleta visível

V = Volts