

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA - INSTITUTO DE QUÍMICA - INSTITUTO DE  
INFORMÁTICA – ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA - PGMICRO

LOUISE PATRON ETCHEVERRY

**Caracterização e aplicação de derivados de benzazolas em  
dispositivos orgânicos emissores de luz**

Porto Alegre

2016

Louise Patron Etcheverry

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE DERIVADOS DE BENZAZOLAS EM  
DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Microeletrônica da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Microeletrônica

Orientador Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov  
Co- Orientador Prof. Dr. Eduardo Ceretta  
Moreira

Porto Alegre  
2016

“Às vezes a felicidade demora a chegar, aí é que a gente não pode deixar de sonhar.

Guerreiro não foge da luta e não pode correr... Ninguém vai poder atrasar quem nasceu pra vencer!

Na vida é preciso aprender se colhe o bem que plantar, é Deus quem aponta a estrela que tem que brilhar”!

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira e ao Prof. Dr. Henri Boudinov pela orientação e pelo apoio e disponibilidade em todos os momentos durante a realização desse mestrado.

Aos meus pais Rosangela e Luis que são meus exemplos, minha base. Pelo apoio, amor e carinho incondicional e por todos sacrifícios que fizeram durante toda a minha vida para que o dia de hoje fosse possível.

Ao meu namorado Antonio, por toda a paciência, amor e dedicação.

Ao professor Fabiano Rodembusch pelas conversas e soluções de dúvidas sempre que precisei e também pela colaboração e parceria na realização dessa dissertação.

Ao Laboratório de Opto-Eletrônica Molecular da Puc-Rio, em especial Prof. Dr. Marco Cremona, Rian Aderne e Harold Avila pelas contribuições na realização deste trabalho.

Ao casal Caroline e Guilherme Sombrio pela ajuda e ensinamentos na utilização dos equipamentos nos primeiros meses no laboratório. Aos colegas de laboratório Ivan, Horácio Júnior, Eduardo, Eliasibe, Fabio, Breno e Sabrina pelos momentos de discussão e descontração. À Vanessa e à Laura pelas várias horas de conversas e risadas, pelo companheirismo, vocês tornaram o caminho mais leve!

À amiga Lara, pelas inúmeras vezes que me socorreu tirando minhas dúvidas. Aos amigos Débora, Eurico, Sandro, Taiane e Lisangela pela torcida, amizade e momentos de alegria. À família Action por me fazerem confiar em mim mesma, acreditar que posso vencer minhas limitações e pela sincera amizade que construímos.

Aos meus familiares de Porto Alegre, pela ajuda em todos os momentos, pela companhia, pelas muitas risadas e pela acolhida!

Aos laboratórios de Microeletrônica e Novos Materiais Orgânicos da UFRGS e ao laboratório de Espectroscopia da Unipampa pela realização das medidas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica.

Aos órgãos de fomento CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

## RESUMO

No presente trabalho são investigadas experimental e teoricamente as propriedades ópticas e estruturais de compostos orgânicos derivados da família hidroxifenil benzazolas visando aplicações em diodos orgânicos emissores de luz. Este trabalho baseou-se no estudo do efeito da incorporação de um radical isotiocianato nas moléculas 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazola, 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazola, 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazolas. Além disso, investigou-se o efeito da remoção da ligação de hidrogênio intramolecular responsável pela ESIPT da molécula 2-(4'-isotiocianato 2'-hidroxifenil)benzotiazol. Foram realizados experimentos de absorção e fotoluminescência para verificar as energias de excitação e fluorescência dos compostos, bem como o deslocamento Stokes. As propriedades ópticas e estruturais também foram investigadas teoricamente utilizando uma abordagem computacional de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), implementados no programa Gaussian. Foi feita uma investigação da estrutura geométrica molecular, obtendo-se as distâncias interatômicas, estrutura dos orbitais eletrônicos, valores dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, vibrações moleculares, e frequências dos modos vibracionais. Através da espectroscopia Raman foram obtidas as frequências dos modos vibracionais Raman ativos, que puderam ser comparados com os resultados teóricos da simulação. Após a caracterização a molécula 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazol denominado 4OITC, foi escolhida para a construção de um Diodo Orgânico Emissor de Luz (OLED). Foram obtidos os espectros de foto e eletroluminescência dos diferentes dispositivos construídos, com objetivo de entender como as diferentes camadas do OLED interagem.

## ABSTRACT

In this work the optical and structural properties of organic compounds derived from hydroxyphenyl benzoxazol family are investigated experimentally and theoretically aiming at applications in Organic Light Emitting Diodes. The work is based upon the study of the effect of incorporating an isothiocyanate moiety in the molecule 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole, 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole. Furthermore, it was investigated the effect of removing the bonding of the intramolecular hydrogen responsible for ESIPT of the molecule 2-(4'-isothiocyanate 2'-hydroxyphenyl) benzothiazole. Absorption and photoluminescence experiments were performed to verify the excitation energy and the fluorescence of the compounds, as well as the Stokes shift. Optical and structural properties were also investigated theoretically using a computational approach of first principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) implemented in Gaussian program. An investigation of molecular geometric structure was made, obtaining the interatomic distances, structure of the electronic orbitals, the molecular orbitals HOMO and LUMO values, molecular vibrations and frequencies of the vibrational modes. Through Raman spectroscopy were obtained the frequencies of the Raman active vibrational modes which could be compared with the theoretical simulation results. After it characterized, the molecule 2-(4'-isothiocyanate-2'-hydroxyphenyl)benzoxazole, called 4OITC, was chosen for the construction of an Organic Light Emitting Diode (OLED). The photo and electroluminescence spectra from the different devices built were obtained, in order to understand how the different layers of the OLED interact.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PLED – Diodo emissor de luz polimérico
- OLED – Diodos Orgânico emissor de luz
- OFET – Transistor orgânico de efeito de campo
- HOMO – Orbital molecular ocupado de mais alta energia
- LUMO – Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
- ITO – Óxido de Índio dopado com Estanho
- HBO - 2-(2'-hidroxifenil) benzazola
- DNA - Ácido desoxirribonucleico
- 4OITC - 2-(4'-isotiocianato-2' - hidroxifenil) benzazol
- 4SITC - 2-(4'-isotiocianato-2' - hidroxifenil) bentiazol
- 4NITC - 2-(4'-isotiocianato-2' - hidroxifenil) benzimidazol
- 4SITCS – 2-(4'-isotiocianatofenil) benzotiazol
- ESIPT – Transferência protônica intramolecular no estado excitado
- UV – ultravioleta
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade
- Uv-Vis – Ultravioleta e visível
- HTL - Cama da Transportadora de Buracos
- EML – Camada Emissiva
- ETL - Camada Transportadora de Elétrons
- PVK - Poli(9-vinilcarbazola)
- PBD – 2-(4-tert-Butilphenil)-5-(4-biphenilil)-1,3,4-oxadiazola

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura química de compostos 2-(2'-hidroxifenil) benzazola.....	5
<b>Figura 2:</b> Estrutura química de compostos 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazois.....	7
<b>Figura 3:</b> Estrutura química do composto que não apresenta o mecanismo ESIPT, denominado 4SITCS.....	7
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática do deslocamento Stokes.....	9
<b>Figura 5:</b> Diferença entre o comprimento de onda de absorção e emissão, denominado deslocamento Stokes.....	9
<b>Figura 6:</b> Representação do mecanismo ESIPT em uma molécula de HBO.....	10
<b>Figura 7:</b> Representação dos confôrmeros possíveis em solvente polares e apolares.....	10
<b>Figura 8:</b> Arquitetura de um Diodo Orgânico Emissor de Luz (OLED).....	11
<b>Figura 9:</b> Recombinação de portadores em a) dispositivo de monocamada e b) dispositivo de multicamadas.....	12
<b>Figura 10:</b> Mecanismo de emissão de luz de um OLED.....	13
<b>Figura 11:</b> Estrutura molecular do PVK.....	13
<b>Figura 12:</b> Eletroluminescência de PVK puro e Fotoluminescência do PVK em diferentes temperaturas.....	14
<b>Figura 13:</b> Estrutura molecular do butyl-PBD.....	15
<b>Figura 14:</b> Representação do processo de <i>spin-coating</i> .....	20
<b>Figura 15:</b> Representação do espelhamento Stokes, Rayleigh e anti- Stokes.....	22
<b>Figura 16:</b> Transições de energia que podem ocorrer quando um fóton é absorvido.....	23
<b>Figura 17:</b> Representação dos orbitais HOMO e LUMO no estado fundamental à esquerda, e a direita no estado excitado.....	25
<b>Figura 18:</b> Diagrama de Jablonski.....	25

<b>Figura 19:</b> Bruker MultiRAM, equipamento utilizado para realizar as medidas de espectroscopia Raman.....	32
<b>Figura 20:</b> Esquema experimental das medidas de PL.....	34
<b>Figura 21:</b> Esquema da montagem experimental para a medida de eletroluminescência.....	35
<b>Figura 22:</b> Estruturas geométricas dos compostos após a otimização por meio da simulação.....	36
<b>Figura 23:</b> Ampliação da região da ESIPT, com a variação das distâncias da ligação de hidrogênio interatômica dos sistemas.....	37
<b>Figura 24:</b> Distâncias interatômicas dos compostos 4SITC e 4SITCS.....	38
<b>Figura 25:</b> Modos vibracionais.....	39
<b>Figura 26:</b> Espectro Raman experimental do composto 4NITC.....	40
<b>Figura 27:</b> Espectro Raman experimental do composto 4OITC.....	41
<b>Figura 28:</b> Espectro Raman experimental dos compostos 4SITC e 4SITCS.....	41
<b>Figura 29:</b> Espectro de absorção dos filmes dos compostos.....	43
<b>Figura 30:</b> Espectro de absorção teórico dos compostos.....	44
<b>Figura 31:</b> Gap ótico do composto 4NITC.....	45
<b>Figura 32:</b> Gap ótico do composto 4OITC.....	45
<b>Figura 33:</b> Gap ótico do composto 4SITC.....	46
<b>Figura 34:</b> Gap ótico do composto 4SITCS.....	46
<b>Figura 35:</b> Espectros de emissão e de excitação do composto 4NITC.....	47
<b>Figura 36:</b> Espectros de emissão e de excitação do composto 4OITC.....	48
<b>Figura 37:</b> Espectros de emissão e excitação dos compostos 4SITC e 4SITCS.....	48
<b>Figura 38:</b> Espectros de emissão dos compostos 4SITC e 4SITCS dissolvidos em etanol.....	50
<b>Figura 39:</b> Densidade eletrônica dos orbitais moleculares dos compostos.....	52
<b>Figura 40:</b> Espectro de fotoluminescência dos dispositivos 1 e 3.....	53
<b>Figura 41:</b> Espectro de fotoluminescência dos dispositivos 4 e 5.....	54

<b>Figura 42:</b> Espectro de fotoluminescência dos dispositivos 6, 7 e 8.....	55
<b>Figura 43:</b> Espectro de eletroluminescência dos dispositivos 1, 2 e 3.....	55
<b>Figura 44:</b> Espectro de eletroluminescência dos dispositivos 4 e 5.....	56
<b>Figura 45:</b> Espectro de eletroluminescência dos dispositivos 6, 7 e 8.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: UV-Vis e fluorescência dos corantes.....	8
Tabela 2: Excitação experimental e teórica dos corantes.....	49
Tabela 3: Valores de absorção, emissão e deslocamento Stokes dos compostos.....	49

# SUMÁRIO

<b>Agradecimentos</b> .....	i
<b>Resumo</b> .....	ii
<b>Abstract</b> .....	iii
<b>Lista de abreviaturas e siglas</b> .....	iv
<b>Lista de Figuras</b> .....	v
<b>Lista de Tabelas</b> .....	viii
<b>1 Introdução</b> .....	1
1.1    Objetivos.....	3
<b>2 Fundamentos teóricos</b> .....	5
2.1    Hidroxifenil Benzazola.....	5
2.2    ESIPT.....	8
2.3    Funcionamento de um OLED.....	11
2.4    Poli(9-vinilcarbazola) - PVK.....	13
2.5    2-(4-tert-Butilphenil)-5-(4-biphenilil)-1,3,4-oxadiazola - PBD.....	15
<b>3 Técnicas de Caracterização</b> .....	16
3.1    Métodos Computacionais.....	16
3.1.1    Teoria do Funcional da Densidade.....	16
3.1.2    Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo.....	18
3.2    Métodos Experimentais.....	20
3.2.1    Filmes Finos.....	20
3.2.2    Espectroscopia Raman.....	21
3.2.3    Absorção UV-Vis.....	22
3.2.4    Refletância.....	23
3.2.4    Fotoluminescência.....	24
<b>4 Materiais e Métodos</b> .....	27
4.1    Procedimentos Computacionais.....	27
4.1.1    Otimização molecular e cálculo vibracional.....	27
4.1.2    Otimização molecular no estado excitado.....	28
4.2    Procedimentos Experimentais.....	28
4.2.1    Preparação das amostras.....	28
4.2.2    Diodos orgânicos emissores de luz.....	29
4.2.2.1    Limpeza do substrato.....	29
4.2.2.2    Preparação dos dispositivos.....	30
4.2.3    Espectroscopia Raman.....	32
4.2.4    Absorção e reflectância.....	33
4.2.5    Excitação e Fotoluminescência.....	33

4.2.6	Eletroluminescência.....	34
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões.....</b>	<b>36</b>
5.1	Otimização molecular.....	36
5.2	Espectroscopia Raman.....	38
5.3	Absorção e Refletância.....	43
5.4	Fotoluminescência.....	47
5.5	Orbitais Moleculares.....	50
5.6	Dispositivo Orgânico Emissor de Luz.....	53
4.2.1	Fotoluminescência.....	53
4.2.2	Eletroluminescência.....	55
<b>7</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>59</b>
<b>9</b>	<b>Trabalhos Apresentados em Congresso.....</b>	<b>66</b>

# 1 Introdução

Os semicondutores inorgânicos, principalmente o silício, são a base da indústria de eletrônicos atualmente, porém essa área está sofrendo grandes mudanças pela influência da descoberta de novos materiais semicondutores e também pelo advento da nanotecnologia. Contudo, os fatores determinantes para essas mudanças são a busca pela miniaturização dos dispositivos, a redução do consumo de energia e a redução do custo de fabricação, ocasionando assim a busca por novos materiais.

Com a descoberta de polímeros semicondutores, materiais orgânicos começaram a atrair bastante atenção da indústria de eletrônicos. Atualmente tem crescido cada vez mais as pesquisas nessa área, onde cristais inorgânicos são substituídos por materiais compostos por carbono. Esses materiais além de possuírem as características elétricas dos semicondutores possuem as propriedades de flexibilidade.

Os materiais orgânicos podem ser utilizados para a fabricação de *displays*, iluminação e até mesmo em celulares. Os dispositivos orgânicos são mais leves, mais finos, transparentes e com baixo custo de fabricação [1]. As desvantagens dos semicondutores orgânicos são baixa mobilidade dos portadores e forte influência pelo ambiente (humidade, oxidação, etc.).

Semicondutores orgânicos têm sido utilizados principalmente para a construção de diodos poliméricos (PLED)[2], diodos orgânicos emissores de luz (OLED)[3] e em transistores de efeito de campo (OFET)[4]. Quando esses semicondutores orgânicos são submetidos a um campo elétrico eles podem emitir luz, e é possível encontrar materiais orgânicos que emitem luz nos diversos comprimentos de onda, praticamente em todo o espectro visível. Além disso, os semicondutores orgânicos são quimicamente manipuláveis tornando possível modifica-los e obter diferentes comprimentos de onda de emissão.

Os semicondutores orgânicos classificam-se em dois grupos principais: polímeros conjugados e moléculas orgânicas pequenas. [5] Os polímeros conjugados são formados por várias repetições de uma unidade, denominada monômero, sendo assim uma macromolécula. Os polímeros podem existir na forma natural ou sintetizada. As moléculas orgânicas pequenas são formadas geralmente por átomos de carbono. Em sua maioria, possuem baixo peso molecular, e em geral são conjugados com ligações do tipo  $\pi$ .

Os semicondutores orgânicos assim como os semicondutores inorgânicos, podem ser classificados como transportadores de elétrons, ou de buracos. O transporte de portadores nos semicondutores orgânicos ocorre através de estados de energia bem definidos, os orbitais moleculares de

energia. Os buracos são transportados pelo HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), e os elétrons pelo LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [6].

Nos anos 2000, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa ganharam o Prêmio Nobel da Química por em 1977, terem descoberto e desenvolvido polímeros condutores [7]. Eles descobriram que dopando o poliacetileno (intrinsecamente isolante) com cloro, por exemplo, sua condutividade aumentava cerca de dez ordens de grandeza.

A primeira verificação da eletroluminescência, ou seja, emissão de luz devido a uma excitação elétrica ocorreu em 1963. Pope et al. [8] observaram a eletroluminescência em cristais de antraceno, a tensão utilizada era de 400V. Já no ano seguinte, Helfrich et al. [9] reproduziram o mesmo dispositivo incluindo um injetor de elétrons, fazendo com que a tensão de operação baixasse para 100V.

No final de 1980 a Kodak, através de dois pesquisadores Tang e Van Slyke, conseguiu construir um dispositivo OLED [10]. Esse dispositivo era composto por multicamadas, mostrando-se eficiente e com baixa tensão de operação. Sua estrutura era basicamente um ânodo de ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho), que é um óxido condutor transparente para o visível, depositado sobre o vidro, seguido da molécula diamina, uma camada de Alq3 (tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio) e a liga Mg:Ag como cátodo. O ânodo serve como injetor de buracos, a diamina transporta buracos, o Alq3 como emissor de luz, e o cátodo injetor de elétrons. Dessa forma a tecnologia de dispositivos emissores de luz vem se desenvolvendo ao longo dos anos e utilizando uma camada emissora de luz entre dois eletrodos.

Uma das principais dificuldades é a degradação rápida desses materiais. Por serem orgânicos, esses filmes são degradados quando expostos ao meio ambiente. Além disso, a tensão de operação desses dispositivos era muito alta e a sua eficiência quântica muito baixa.

Uma das aplicações de OLEDs são os *displays* de tela plana e também de tela curva, e suas principais vantagens são o alto brilho, o amplo ângulo de visão, a flexibilidade e o baixo consumo de energia. Entre as desvantagens de utilizar materiais orgânicos é que seus filmes não possuem uma rede cristalina, havendo assim um grande número de defeitos em sua estrutura, o que prejudica a condução de corrente elétrica no dispositivo. Como mencionado anteriormente, alguns materiais também são suscetíveis ao ambiente, podendo ter suas propriedades modificadas quando submetidos a altas temperaturas e expostos à umidade.

Os *displays* orgânicos são o maior segmento de geração de receita para o mercado de eletrônicos orgânicos, com 65-75% da receita para o mercado

global. Essa é uma área nova, porém até 2020 prevê-se um crescimento de US\$ 79.6 bilhões [11]. No Brasil desde 2008 o BNDES trata a eletrônica orgânica como uma área promissora, cerca de R\$ 80 milhões foram enquadrados para estruturação de operações de financiamento no BNDES[12, 13].

Dentre as moléculas orgânicas pequenas existem as sondas moleculares fluorescentes, que são moléculas utilizadas principalmente para marcação de proteínas. Essas moléculas possuem duas partes, uma biologicamente ativa, e um grupo funcional fluorescente que é responsável pela emissão de luz. Várias pesquisas sobre a aplicação de sondas fluorescentes como os compostos derivados da família 2-(2'-hidroxifenil)benzazol vêm sendo estudados para aplicação em OLED. Porém existe a necessidade de uma maior caracterização destas moléculas, envolvendo seu estudo fotofísico. A partir disso o objetivo deste trabalho é caracterizar estruturalmente, ópticamente e eletricamente compostos dessa família para a aplicação em OLED.

## 1.1 **Objetivos**

- Caracterizar teoricamente os compostos 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazóis através dos seguintes cálculos:
  - Otimização da geometria molecular no estado fundamental;
  - Frequências vibracionais das moléculas;
  - Otimização da geometria molecular no estado excitado;
  - Espectro de absorção;
  - *Gap* teórico;
  - Orbitais HOMO e LUMO;
- Caracterizar experimentalmente os compostos utilizando as seguintes técnicas:
  - Espectroscopia Raman;
  - Absorção;
  - Refletância;
  - Excitação e Fotoluminescência;
  - Eletroluminescência;
- Realizar o estudo comparativo entre os resultados obtidos teórica e experimentalmente;
- Comparar a influência da substituição dos átomos O, S e N nas propriedades fotofísicas e estruturais dos diferentes compostos;

- Identificar a influência do mecanismo ESIPT através do composto que possui a ligação de hidrogênio intramolecular e do que não possui;
- Fabricar OLEDs baseados nos materiais 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis;

## 2 Fundamentos Teóricos

### 2.1 Hidroxifenil benzazola

Corantes heterocíclicos da família hidroxifenil benzazola (HBO) são corantes orgânicos e sua estrutura química consiste basicamente em um anel azólico condensado a um anel benzênico, Figura 1. O primeiro anel está relacionado com a polimerização, e é constituído por cinco elementos sendo dois heteroátomos na posição 1 e 3. O heteroátomo da posição 3 é sempre um nitrogênio. Por sua vez o heteroátomo X pode ser variado, produzindo outros derivados. Este pode ser substituído por enxofre, oxigênio e nitrogênio, formando respectivamente benzoatiazolas, benzazolas e benzimidazolas [14]. Cada um desses compostos apresentam características fotofísicas diferentes. O segundo anel está relacionado com a emissão de luz, no qual os radicais que forem adicionados influenciam na transferência protônica.

Esses corantes apresentam intensa emissão de luz com um grande deslocamento Stokes devido a um mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT).

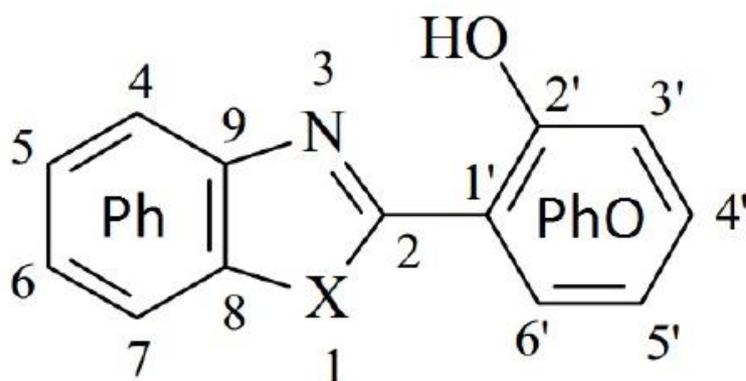


Figura 1: Estrutura química de compostos 2-(2'-hidroxifenil) benzazola.

Por apresentarem esse fenômeno esses compostos orgânicos têm sido estudados e utilizados para diversas aplicações. Essas aplicações podem ser biológicas e também em dispositivos.

Holler et al.[15], realizaram a síntese e a caracterização fotofísica de novas sondas fluorescentes, sendo estes derivados de benzazóis. Logo em seguida realizaram um teste com objetivo de utilizar esses novos compostos para a marcação de proteínas. A marcação de proteínas baseia-se na detecção direta da fluorescência da proteína que foi marcada com os fluoróforos benzazóis.

Outra aplicação biológica dos derivados de benzazóis é a capacidade que esses compostos possuem de se ligarem ao DNA na presença de íons metálicos. Esses compostos apresentam atividade contra uma ampla gama de linha de células de câncer humano. Mc Kee e Kerwin [16] produziram derivados de benzazóis e analisaram a atividade anti-câncer desses compostos em células de câncer de mama e de pulmão.

Corantes orgânicos também podem ser utilizados como meio ativo em laser de corantes [17]. Os corantes podem estar dissolvidos em diferentes solventes ou dentro de uma matriz sólida orgânica ou inorgânica para a composição do laser. Esses dispositivos funcionam através da iluminação da solução contendo o corante, com comprimento de onda da absorção das moléculas orgânicas. Sendo assim as moléculas são excitadas, e passam do nível fundamental  $S_0$  para um estado singlete  $S_1$ . Como a molécula colide com as outras, a energia se dissipa rapidamente e a molécula relaxa para um nível de menor energia, emitindo luz.

Chang et al. [18], utilizaram benzotiazolas para construir um dispositivo orgânico emissor de luz. Neste trabalho, o corante orgânico foi dissolvido junto com o polímero PVK em tolueno e clorofórmio. A camada emissora do dispositivo foi depositada por *spin-coating*. Para a metalização do dispositivo foi utilizado como ânodo o ITO, e como cátodo Mg/Ag.

Xiao-Ming et al. [19], construíram também dispositivos orgânicos emissores de luz com benzotiazolas e derivados juntamente com o PVK. A camada do polímero condutor foi depositada por *spin-coating* e a camada emissora de benzotiazola depositada por evaporação térmica. Esses dispositivos apresentaram emissões no azul e no verde.

Esses compostos orgânicos apresentam boa estabilidade térmica e fotoquímica, e por isso esses materiais provocam grande interesse científico e tecnológico. Desse modo há vários trabalhos que estudam as características fotofísicas destes materiais.

Phatangare et al. [20] estudaram as características ópticas de moléculas que apresentam ESIPT em diferentes solventes através das técnicas UV-Vis e espectroscopia de fluorescência, e ainda compararam os resultados experimentais com teóricos obtidos através de simulações. Eles demonstraram que os resultados experimentais apresentaram boa concordância com os resultados previstos teoricamente, a diferença entre os comprimentos de onda máximos de absorção do experimental e teórico foi de 16 e 7nm para diferentes solventes. A maior diferença encontrada, de 25nm, foi no espectro de emissão.

Lan et al. [21] investigaram o ESIPT teoricamente em compostos 2-hidroxifenilbenzoil, e também estudaram a influência do solvente salicilato de metila na transferência protônica. Através da simulação computacional no estado fundamental e excitado, encontraram parâmetros como distância entre os átomos. Também calcularam o espectro teórico das frequências vibracionais no infravermelho e seu espectro eletrônico. Eles demonstraram que ligação de hidrogênio intramolecular é significativamente reforçada após a excitação da molécula. Além disso, também incorporaram substituintes à estrutura original, obtendo quatro compostos diferentes, com objetivo de investigar os efeitos deste no ESIPT. Eles verificaram que a adição de um substituinte na estrutura pode facilitar a ocorrência do ESIPT.

Mary et al. [22] realizaram medidas de espectroscopia Raman e Infravermelho e compararam as frequências obtidas experimentalmente com os números de onda obtidos através da simulação. Além disso, através da

simulação puderam verificar para determinado número de onda qual vibração era atribuída. Os resultados foram de boa concordância para a predição de números de ondas e parâmetros estruturais.

Como pôde ser observado anteriormente, esses compostos possuem uma grande versatilidade, E é possível obter-se diversos derivados dessas moléculas. Incorporando na posição 4' o composto isotiocianato, e além disso, também variando o heteroátomo da posição X (X = O, S e N) pode-se obter os compostos 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazóis, estudados no presente trabalho (Figura 2).

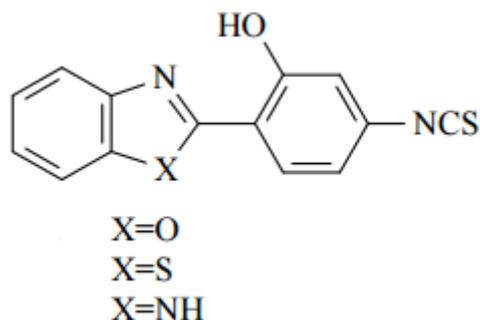


Figura 2: Estrutura química de compostos 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazóis.

Assim, obtém-se os compostos:

- 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazol denominado 4OITC
- 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzotiazol denominado 4SITC
- 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzimidazol denominado 4NITC

Além disso, também é possível obter-se um composto que não apresenta o mecanismo ESIPT, Figura 3, Neste trabalho o composto será chamado 4SITCS 2-(4'-isotiocianatofenil) benzotiazol.

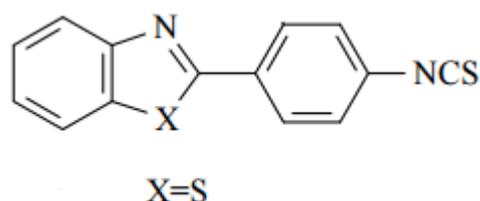


Figura 3: Estrutura química do composto que não apresenta o mecanismo ESIPT, denominado 4SITCS.

As características dos compostos benzazóis isotiocianatos já foram estudadas através dos espectros de absorção UV-Vis e de fluorescência [23]. Essas medidas foram realizadas apenas em solução. Os compostos foram dissolvidos em etanol, diclorometano e acetato de etila. Na tabela seguinte é

possível visualizar as energias de absorção e emissão dos compostos para os diferentes solventes.

Tabela 1: UV-Vis e fluorescência dos corantes

Corante	Solvente	Absorção(nm)	Emissão (nm)
4OITC	Diclorometano	323	475
	Acetato de etila	323	478
	Etanol	323	474
4SITC	Diclorometano	350	509
	Acetato de etila	347	503
	Etanol	347	509
4NITC	Diclorometano	339	463
	Acetato de etila	338	461
	Etanol	338	450

## 2.2 *ESIPT*

O mecanismo ESIPT, que nada mais é que a transferência de um próton, podendo ser inter ou intramolecular, é uma das principais características de algumas moléculas orgânicas denominadas cromóforos. Moléculas que apresentam essa característica atraem atenção devido à capacidade de emitir luz e assim serem utilizadas para fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Quando uma molécula adquire energia devido a absorção de fótons, no estado excitado ela pode passar para diferentes níveis vibracionais. Porém o que ocorre são perdas de energia para o ambiente na forma de radiação térmica, ou seja, ocorrem transições não-radiativas dos níveis vibracionais mais altos para o de menor energia [24]. Isso se deve ao fato de ocorrer uma relaxação vibracional da rede cristalina, representado na Figura 4. Assim, há uma diferença nas bandas de excitação e emissão do material, e esse deslocamento de energia é denominado deslocamento Stokes como pode ser visualizado na Figura 5. Esse deslocamento é geralmente da ordem de 50 a 70nm, e dependendo da estrutura da molécula esse deslocamento pode aumentar. As moléculas que apresentam ESIPT absorvem energia na região do ultravioleta e emitem na região do visível, portanto há uma larga separação entre as bandas de absorção e emissão, resultando em um grande deslocamento Stokes [25].

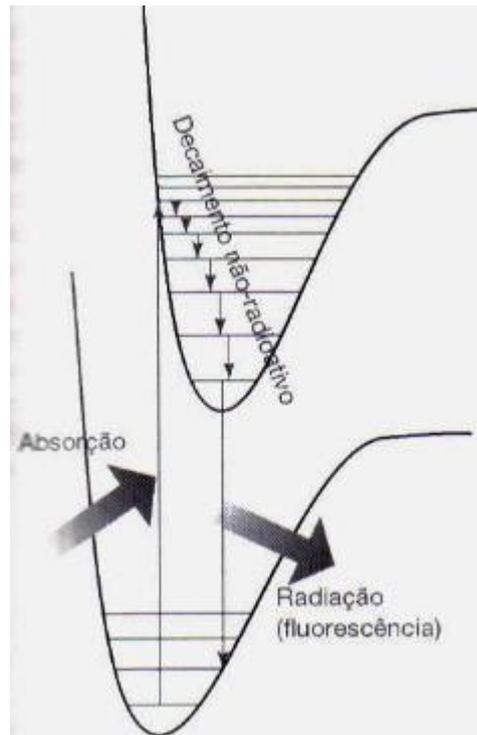


Figura 4: Representação esquemática do deslocamento Stokes.

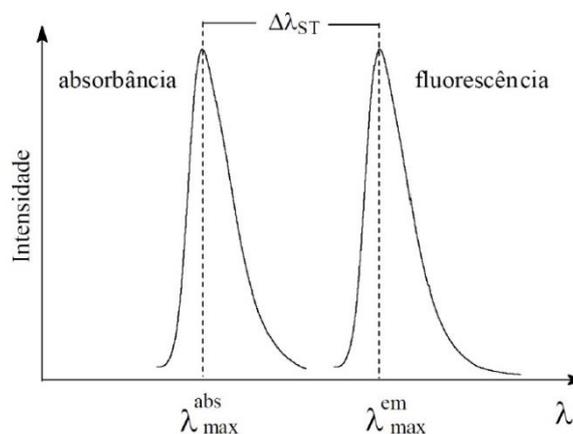


Figura 5: Diferença entre o comprimento de onda de absorção e emissão, denominado deslocamento Stokes.

Em 1950 o ESIPT foi observado pela primeira vez [26] em ácido salicílico. Esse composto apresentou um grande deslocamento Stokes comparado com outros derivados similares. Elétrons podem migrar do estado fundamental para um estado de maior energia. O ESIPT em geral acontece ao longo da ligação intramolecular de hidrogênio, Figura 6, e esse processo ocorre muito rapidamente levando em torno de  $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$  segundos.

O confômero enol-*cis* ( $E_I$ ) predomina no estado fundamental onde a ligação intramolecular de hidrogênio é formada. Há uma forte ligação entre o hidrogênio fenólico e o átomo de nitrogênio. Quando a molécula é excitada, ou seja, absorve radiação UV, o estado singleto  $S_1$  é povoado, passando assim para um estado localmente excitado enol-*cis* ( $E_I^*$ ), logo se convertendo no tautômero *ceto* excitado ( $C^*$ ) por meio da transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. O tautômero *ceto* excitado ( $C^*$ ) quando retorna para o seu estado fundamental ( $C$ ) emite luz. Logo após a emissão de luz, o tautômero *ceto* ( $C$ ) é convertido novamente para a forma enol ( $E_I$ ), devido esta conformação ser a mais estável no estado fundamental [27].

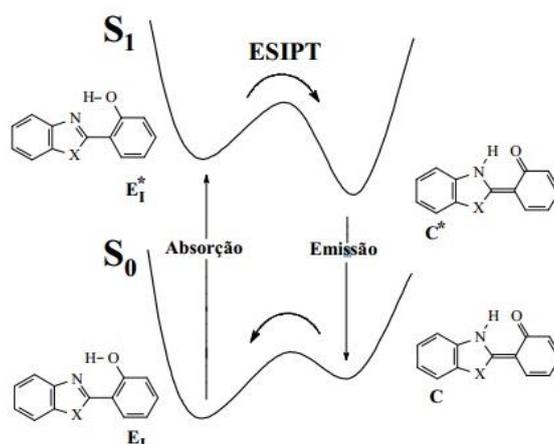


Figura 6: Representação do mecanismo ESIPT em uma molécula de HBO.

As características estruturais da molécula afetam diretamente o mecanismo ESIPT. Por exemplo, se um radical amina é incorporado na molécula, ele pode fazer com que a distância entre o átomo de hidrogênio e nitrogênio diminua, o que favorece a ocorrência do ESIPT [28][29]. Esse mecanismo também sofre influência por solventes nas diferentes geometrias estabilizadas (Figura 7) em solução, afetando assim a transferência protônica.

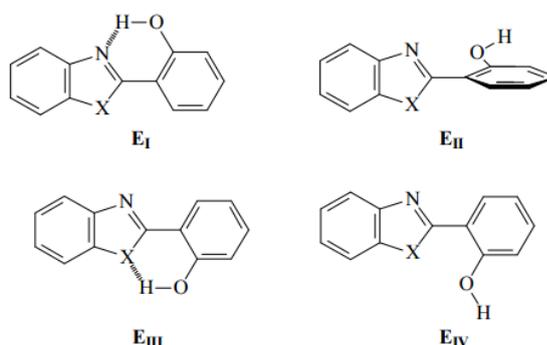


Figura 7: Representação dos confômeros possíveis em solvente polares e apolares.

Em solventes próticos e/ou polares, há um enfraquecimento da ligação de hidrogênio intramolecular, possibilitando a estabilização do confôrmero enol-*cis* aberto ( $E_{II}$ ). Em solventes apolares, confôrmeros do tipo enol-*trans* ( $E_{III}$ ) e enol-*trans* aberto ( $E_{IV}$ ) podem ser estabilizados. Portanto, todos os confôrmeros ( $E_{II}$  -  $E_{IV}$ ) podem competir com o enol-*cis*, responsável pelo ESIPT, podendo resultar em duas emissões de fluorescência [30].

### 2.3 Funcionamento de um OLED

Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz, como já fora mencionado anteriormente, são estruturas formadas por várias camadas de filmes finos depositados entre dois eletrodos.

Um OLED pode ser esquematizado conforme a Figura 8. Para a construção do dispositivo é necessário um substrato transparente, para que possa haver emissão de luz, geralmente é utilizado vidro, porém também podem ser polímeros transparentes. Os passos subseqüentes são a criação do ânodo, geralmente o material utilizado é o ITO, uma camada transportadora de buracos (HTL), essa camada transportadora de buracos torna mais homogênea a superfície do dispositivo, uma camada emissora de luz com material orgânico (EML), uma camada transportadora de elétrons (ETL) e por fim o cátodo de metal [31].

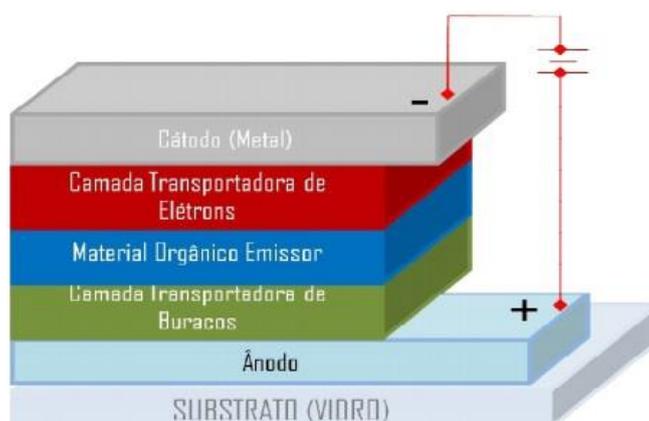


Figura 8: Arquitetura de um Diódo Orgânico Emissor de Luz (OLED).

Os OLEDs podem ser fabricados contendo arquiteturas diferentes. Um OLED pode conter apenas uma camada, porém esse material deve ser extremamente versátil e deve apresentar as características de todas as outras

camadas. Esse material deve ser eletroluminescente, e deve ser eficiente no transporte de cargas, ou seja, deve haver um equilíbrio entre elétrons e buracos nesse material. Um problema que pode acontecer em dispositivos de uma única camada é a recombinação dos portadores em uma zona muito próxima dos eletrodos, afetando assim a eficiência do dispositivo, como é ilustrado na Figura 9. Outro problema que envolve dispositivos de monocamadas é que os portadores tem a tendência de ficarem próximos de seus eletrodos o que propicia a geração de cargas espaciais que impedem a injeção de novos buracos e elétrons. Dessa forma dispositivos multicamadas são mais eficientes, pois adicionando outras camadas evita que buracos e elétrons se recombinem perto dos eletrodos [32].

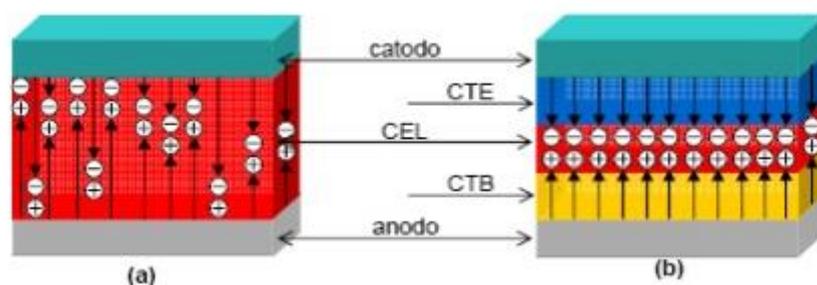


Figura 9: Recombinação de portadores em a) dispositivo de monocamada e b) dispositivo de multicamadas.

O funcionamento de um OLED pode ser dividido em quatro etapas: injeção de cargas, transporte de cargas, recombinação de cargas e emissão luminosa, como pode ser visto na Figura 10. O processo de emissão de luz em um OLED denomina-se eletroluminescência. Quando um potencial é aplicado entre os dois eletrodos começa o processo de injeção de carga no filme orgânico. A injeção de buracos depende da diferença de energia entre a função trabalho do ânodo ( $\Phi_A$ ) e a energia do nível HOMO do semiconductor orgânico. Já a injeção de elétrons depende da diferença de energia entre a função trabalho do cátodo ( $\Phi_B$ ) e a energia do nível LUMO do filme orgânico. Após serem injetados os buracos e elétrons iniciam o transporte dentro das suas respectivas camadas transportadoras. Seguidamente, os portadores se encontram numa região, formando éxcitons. Esses éxcitons decaem radiativamente emitindo luz. A cor da emissão da luz dependerá da diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO do material [33].

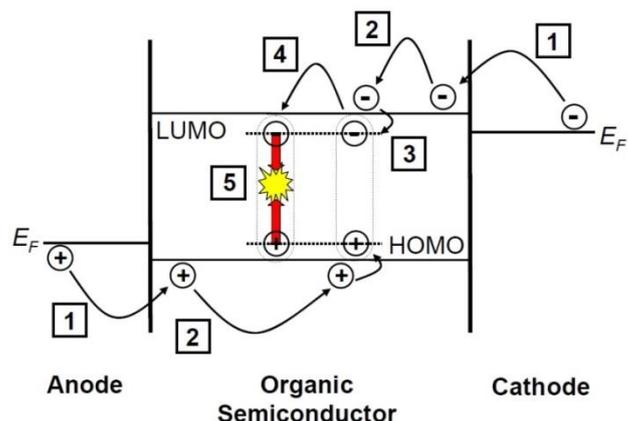


Figura 10: Mecanismo de emissão de luz de um OLED.

## 2.4 Poli(9-vinilcarbazola) - PVK

O PVK é um polímero conjugado, sua estrutura pode ser visualizada na Figura 11. Esses polímeros como já foi dito anteriormente possuem a característica de conduzir corrente elétrica, e, além disso, emitir luz [34]. Um polímero conjugado possui cadeias com duplas ligações de carbono alternando com ligações simples. Essa conjugação permite a criação de um fluxo de elétrons, fazendo com que esses polímeros apresentem características semicondutoras.

Um polímero é formado por vários átomos de carbono em conjunto denominados monômeros, as repetições desses monômeros constituem um polímero.

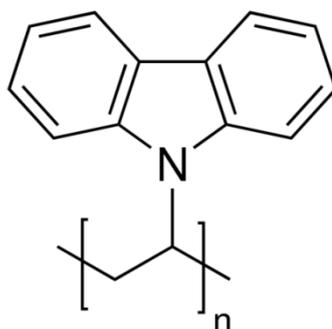


Figura 11: Estrutura molecular do PVK.

Este polímero foi sintetizado pela primeira vez por Reppe em 1934, através da polimerização do monômero N-vinil carbazola (NVK). O PVK é um transportador de lacunas.

Como estas moléculas são muito grandes suas funções de onda se superpõem, ocorrendo assim um desdobramento de níveis de energia, formando bandas contínuas de energia. Tendo a banda mais alta de energia que está ocupada com elétrons e a banda de energia mais baixa com estados desocupados, essas bandas são denominadas de HOMO e LUMO (estados  $\pi$  e  $\pi^*$ ), a condução então é feita através desses estados. A diferença de energia entre esses estados está na região do visível, o que justifica a utilização desses polímeros em dispositivos opto-eletrônicos. O PVK tem valores de HOMO 5.5eV e LUMO 2.2eV, portanto seu *gap* é de 3.3eV [35]. O PVK possui uma eletroluminescência na região do azul com emissão em torno de 480nm [36], e uma fotoluminescência em torno de 410nm [37] como pode ser visto na Figura 12.

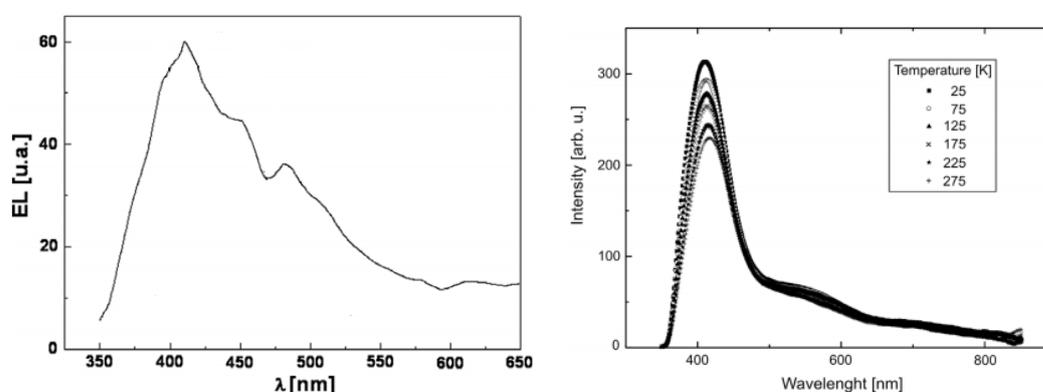


Figura 12: Eletroluminescência de PVK puro e Fotoluminescência do PVK em diferentes temperaturas.

O PVK tem sido utilizado como uma matriz hospedeira, sendo uma matriz polimérica onde um corante é incorporado. Essas matrizes apresentam transparência na região espectral do visível. Os polímeros fazem com que a recombinação entre elétrons-lacunas aumente, para desta maneira obter-se emissão de luz, em consequência dos decaimentos radiativos [38].

A matriz hospedeira absorve energia e transfere para as moléculas do corante e isso faz com que a eficiência da emissão de luz aumente. A transferência de energia ocorre quando há sobreposição do espectro de emissão do polímero doador e o de absorção do aceitador. O PVK que geralmente é utilizado tem peso molecular de 1,000,000g/mol.

## 2.5 2-(4-*tert*-Butilphenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oxadiazola - PBD

Em muitos dispositivos o butyl-PBD é utilizado como camada transportadora de elétrons, pois ele apresenta características boas para transporte desse portador. O butyl-PBD possui massa molecular de 354.44 g/mol. A estrutura química dessa molécula pode ser visualizada na Figura 13.

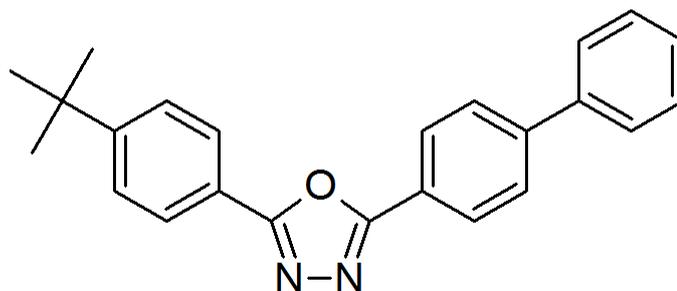


Figura 13: Estrutura molecular do butyl-PBD.

O butyl-PBD possui um HOMO de 6.2eV e LUMO de 2.4eV. Sua emissão característica é em torno de 364nm [39].

## 3 Técnicas de Caracterização

### 3.1 Métodos computacionais

#### 3.1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A equação de Schrödinger descreve um elétron em um campo elétrico criado pelo núcleo do átomo. Através da resolução dessa equação pode-se obter a função de onda de um sistema e deste modo é possível obter as informações para determinar o estado de um sistema. Além disso, é possível determinar os níveis de energia que podem ser ocupados pelo elétron. Porém a maioria dos sistemas físicos não possuem soluções analíticas para essa equação, deste modo é necessário a realização de aproximações [40].

Existem vários métodos computacionais para caracterização de materiais. Esses métodos simulam e modelam os materiais. Alguns métodos levam em conta informações empíricas sobre o sistema estudado. Os métodos denominados primeiros princípios ou *ab-initio* não utilizam informações que vem das medidas experimentais, o sistema eletrônico e nuclear do material é descrito a partir das posições dos átomos e interações entre eles, resolvendo o problema quântico de átomos interagentes [41].

Esse método tem como objetivo tentar solucionar a equação de Schrödinger, para isso é necessário levar em conta algumas aproximações. A primeira é a aproximação de Born Oppenheimer, que separa o movimento dos elétrons e dos núcleos. Como os elétrons se movem com velocidade próxima à da luz, os núcleos podem ser considerados estáticos em relação ao movimento dos elétrons [42].

A densidade eletrônica do sistema, ou a probabilidade de encontrarmos o elétron no ponto  $\vec{r}$ , é dada pelo quadrado do módulo da função de onda.

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (1)$$

Como a função de onda depende das coordenadas dos elétrons, e um sistema com N elétrons,  $\Psi$  depende de 3N variáveis. Isso torna impossível a solução analítica da equação. Thomas e Fermi trabalharam independentemente e formularam uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica [43]. Eles descreveram usando modelos estatísticos, uma aproximação para distribuição de elétrons de um átomo. Esse modelo era bastante distante da descrição real de um sistema, mas foi o precursor da Teoria do Funcional da Densidade.

Em 1964, Walter Kohn e seu aluno Hohenberg formularam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Por esse trabalho, Kohn ganhou o prêmio Nobel de Química em 1998 [44]. A teoria formulada é um método que se baseia não em funções de onda, mas sim na densidade eletrônica, sendo essa o objeto fundamental. Assim, a equação de Schrödinger pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Hohenberg e Kohn publicaram dois teoremas que fornecem os fundamentos da teoria do funcional da densidade [45].

O primeiro teorema estabelece que o potencial externo é um funcional único de  $\rho(\vec{r})$  além de uma constante aditiva. Portanto, a partir da densidade eletrônica de um sistema pode-se determinar o potencial externo e o número de elétron, e conseqüentemente o Hamiltoniano do sistema, do mesmo modo como a função de onda [46].

O segundo teorema estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica,  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , de modo que  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) dr = N$ , a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja,  $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ . Com este teorema, utilizando um dado potencial externo, através de tentativas, procura-se a densidade eletrônica de um sistema, utilizando o princípio variacional. São feitas varias tentativas de densidade, por meio da densidade eletrônica aproximada obtida, buscando sempre a minimização. Quando se encontra determinada densidade, na qual a energia é mínima, tem-se a densidade do estado fundamental [46].

O funcional da densidade de energia é basicamente descrito por três termos: a energia cinética ( $T[\rho]$ ), a interação elétron-elétron ( $U[\rho]$ ) e a energia potencial ( $V[\rho]$ ) [47].

Kohn e Sham propuseram uma solução para o cálculo dos níveis de energia de um sistema. Isso pode ser feito trocando a função de onda total pela função de onda de cada partícula, tratando assim a energia cinética a partir de partículas independentes. Dessa maneira, o problema de muitos corpos é contornado [48].

Nessa teoria, para a energia cinética, são levados em conta dois termos: o funcional da energia cinética de uma partícula independente e a energia cinética de correlação [48].

Também outro termo que é levado em conta nesse cálculo é energia de interação eletrostática clássica entre os elétrons e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema [48].

Então busca-se um sistema não-interagente (composto por partículas independentes), através da minimização em relação a densidade eletrônica  $\rho_s$ . A grande ideia de Kohn-Sham foi usar o sistema não-interagente, de potencial

$v_s(r)$  arbitrário, para determinar a densidade do estado fundamental do sistema interagente [48].

O potencial arbitrário escolhido para que o sistema não-interagente reproduza o sistema interagente é calculado da seguinte maneira, equação 2:

$$v_s[\rho, r] = v(r) + v_H[\rho, r] + v_{xc}[\rho, r] \quad (2)$$

onde o primeiro termo da equação é o potencial produzido pelos núcleos dos átomos, o segundo termo o potencial de Hartree e o terceiro o potencial de troca e correlação [48].

O sistema não-interagente pode ser resolvido facilmente, pois é um sistema de partículas independentes, de modo que resolvendo a equação de Schrödinger correspondente à partícula i:

$$\left[ \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_s[\rho, r] \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3)$$

Assim a densidade eletrônica  $\rho(r)$  é determinada pela equação 4:

$$\rho(r) = \sum_i^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (4)$$

onde  $f_i = 0$  ou  $1$  é a ocupação do  $i$ -ésimo orbital [48].

Então o sistema de Kohn-Sham nada mais é que um sistema auto-consistente que é exato, mas sua implementação só pode ser feita numericamente [48].

### 3.1.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

Quando o potencial depende explicitamente do tempo, é necessário utilizar a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT). Essa teoria é uma extensão da DFT, porém para potenciais efetivos dependentes do tempo. Através desse método é possível determinar-se espectros de absorção e transições eletrônicas.

A teoria está baseada na transformação do teorema de Hohenberg-Kohn para um equivalente dependente do tempo. Eles demonstram que há uma

correspondência entre o potencial externo dependente do tempo  $v[r, t]$  e a densidade eletrônica  $\rho[r, t]$  [49].

Tanto os métodos DFT e TD- DFT foram utilizados anteriormente com sucesso para os cálculos de estruturas eletrônicas e propriedades dos materiais derivados de benzazola. E foram escolhidos para esse estudo justamente por ser um método robusto, rápido que apresenta resultados coerentes quando comparados com os resultados experimentais.

## 3.2 Métodos experimentais

### 3.2.1 Filmes Finos

Um filme fino por definição é quando uma das suas dimensões é muito menor do que as outras duas, ou seja, sua espessura é muito menor que seu comprimento e largura. Um filme fino tem espessura igual ou menor que  $1\mu\text{m}$  [50].

A ciência e a tecnologia dos filmes finos influencia diretamente a indústria de eletrônicos semicondutores. E foi na microeletrônica que basicamente ocorreu o uso sistematicamente de filmes finos.

O desempenho dos filmes de materiais orgânicos depende da sua estrutura molecular, cristalinidade, modos de crescimento e pureza. No caso de um OLED, essas propriedades podem influenciar diretamente no funcionamento do dispositivo. Outro fator importante é a morfologia do filme, a qual também pode provocar mudanças na mobilidade e na injeção de cargas do dispositivo afetando o seu funcionamento [51].

Um problema na produção de um filme é a sua reprodutibilidade. Fatores como pressão, temperatura, velocidade de deposição e natureza do substrato devem ser bem controlados [50]. Para o uso em dispositivos orgânicos emissores de luz os filmes finos são depositados geralmente por *spin-coating* ou evaporação térmica.

A técnica de *spin-coating* consiste na deposição de uma pequena quantidade de solução do material no centro do substrato. O substrato é colocado em rotação em altas velocidades (entre 1000 e 4000rpm) por um determinado tempo (até 60s), veja na Figura 14.

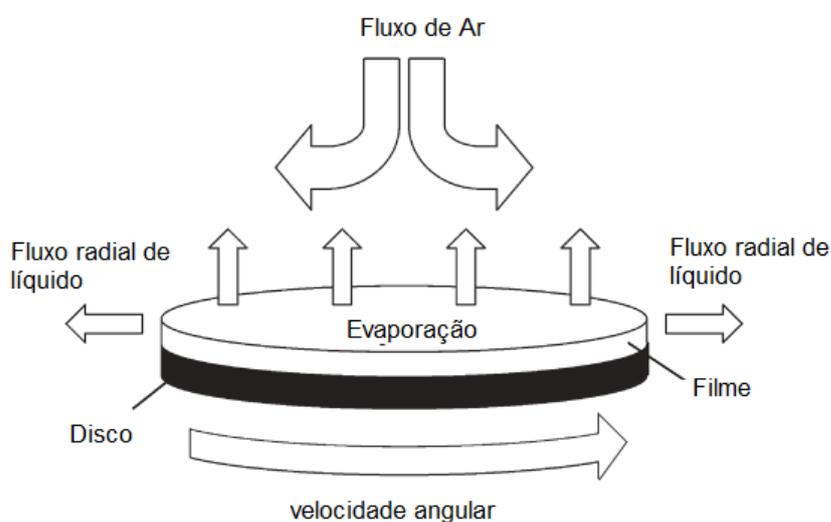


Figura 14: Representação do processo de spin-coating.

O material é depositado no substrato através da aceleração centrífuga que faz o fluido se espalhar do centro para as bordas do substrato [52]. Nessa técnica os fatores que influenciam a espessura do filme são a viscosidade, taxa de secagem, tensão superficial, etc [53]. A velocidade da deposição afeta também as propriedades dos filmes depositados [54]. Para obterem-se filmes mais finos, é necessária uma alta velocidade de rotação e um tempo mais longo de rotação no processo de deposição.

Outro processo de deposição amplamente utilizada para a fabricação de OLED é a evaporação térmica resistiva. Nesse processo uma energia térmica é fornecida a uma fonte que contém o material orgânico, e a partir daí as moléculas são evaporadas. A pressão de vapor é alta e faz com que as partículas difundam da fonte para o substrato onde são depositadas [55].

### **3.2.2 Espectroscopia Raman**

A Espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural de diversos materiais. Através dessa técnica é possível obter informações importantes a respeito da composição química dos materiais. Para a realização da medida Raman, não é necessária preparação especial de amostras e a medida é realizada em temperatura e pressão ambiente.

Esta técnica é baseada no Efeito Raman, que consiste na incidência de uma luz monocromática no material, que é espalhada inelasticamente, ou seja, a luz espalhada tem energia diferente da energia incidente [56]. Essa diferença de energia ocorre devido à luz incidente interagir com os modos normais de vibração do material.

O efeito Raman foi observado experimentalmente em 1928 pelo indiano chamado Chandrasekhara Venkata Raman, por isso a técnica é chamada efeito Raman. A descoberta concedeu ao indiano, em 1930, o Prêmio Nobel da Física [57].

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido da molécula pelo campo elétrico da radiação [58]. Nesta interação podem ocorrer três situações – espalhamento Stokes, Rayleigh e anti Stokes, como mostra a figura 15.

Quando um fóton incide sobre uma molécula, e não há troca de energia entre os mesmos, o espalhamento que ocorre é elástico, e é denominado espalhamento Rayleigh, ou seja, a molécula é excitada para um nível virtual de

energia, e retorna para o estado fundamental, re-emitindo um fóton com a mesma energia do incidente [59].

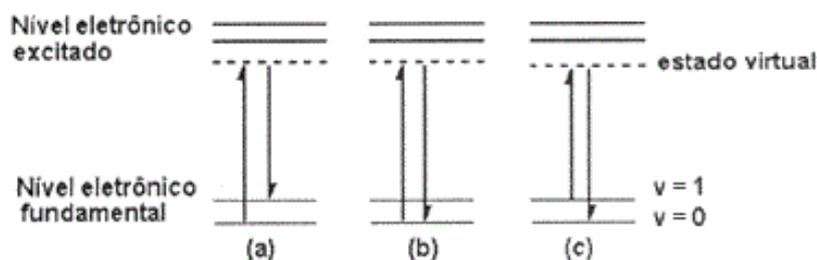


Figura 15: Representação do espalhamento Stokes, Rayleigh e anti Stokes.

Se a molécula, depois de excitada, decair para um estado com energia maior que o estado fundamental, ou seja, um estado vibracional  $E_1$ , o fóton reemitido terá uma energia menor que o fóton incidente. Essa energia corresponde a diferença entre a energia incidente e a energia do estado  $E_1$ , e é menor pois gerou uma vibração na molécula. Quando isso ocorre o espalhamento é denominado Stokes [59].

Denomina-se anti-Stokes, o espalhamento inelástico que ocorre quando a molécula já está vibrando em um estado de energia  $E_1$  e depois de excitada retorna para um nível menor de energia. A energia do fóton espalhado é maior que a energia incidente [59]. Essas moléculas inicialmente vibram devido a agitações térmicas, ou seja, há troca de calor do ambiente com as moléculas.

### 3.2.3 Absorção UV-Vis

Uma característica importante existente nos materiais é a possibilidade de absorverem radiação eletromagnética. Essa radiação pode ser absorvida em diferentes comprimentos de onda, porém, aqui será abordado apenas a absorção de energia em comprimentos de onda que variam do ultravioleta ao visível. Essas ondas eletromagnéticas possuem uma energia específica, determinada por  $E = h\nu$ .

Quando uma molécula é atingida por fótons, há uma mudança de energia e devido a essa mudança ocorrem transições nos níveis eletrônicos dessa molécula [60]. Essas transições só são possíveis de ocorrer se o fóton incidente for igual ou maior a diferença de energia entre dois níveis. As transições podem ocorrer em diferentes níveis da molécula: nos níveis rotacionais de uma molécula, e são na faixa de micro-ondas, as vibracionais na faixa do infravermelho e as eletrônicas na faixa do ultravioleta e do visível [61]. A transição eletrônica ocorre quando um elétron passa do orbital ocupado de

mais alta energia (HOMO), para o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO).

Os orbitais moleculares que descrevem o estado fundamental são orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ . Os orbitais  $\sigma$  constituem as ligações simples, e os  $\pi$  as ligações múltiplas. Os orbitais  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  são anti-ligantes e protagonizam os estados excitados nas transições. Existem ainda os orbitais  $n$  que são ocupados pelos pares livres dos heteroátomos [62]. As transições que podem ocorrer estão apresentadas na Figura 16.

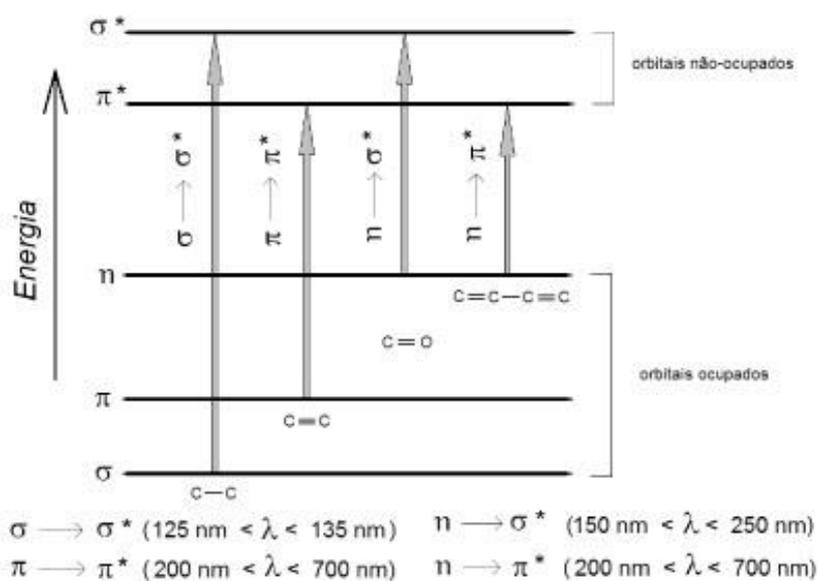


Figura 16: Transições de energia que podem ocorrer quando um fóton é absorvido.

Como é possível observar através da Figura 16, as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ocorrem em comprimentos de onda mais baixos, ou seja, maior energia. Já as transições  $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  e  $\sigma \rightarrow \pi^*$  geralmente são escondidas pela absorção do solvente. As transições que basicamente aparecem mais na espectroscopia UV-Vis são a  $n \rightarrow \pi^*$  e a  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Sendo que as transições  $n \rightarrow \pi^*$  envolvem menores energias, comparadas a  $\pi \rightarrow \pi^*$  e são proibidas e por isso apresentam baixa intensidade [63].

### 3.2.4 Refletância

Quando uma luz incide sobre uma determinada amostra, essa radiação poder ser absorvida, transmitida, refletida ou espelhada. Através da utilização de um espectrofotômetro que possui esfera integradora é possível medir o

espectro de refletância de amostras. O fluxo de radiação eletromagnética refletido ocorre de modo difuso, e é coletado e analisado gerando um espectro, ou curva de refletância em função do comprimento de onda [64].

Portanto a relação entre o fluxo de radiação eletromagnético refletido e incidente é dado pela equação 5:

$$R = \frac{F_R}{F_I} \quad (5)$$

Onde  $F_R$  é o fluxo de radiação eletromagnética refletido e  $F_I$  é o fluxo de radiação eletromagnética incidente.

Essa técnica é muito utilizada para se obter o *band gap* dos materiais. A determinação do gap é feita através do modelo de Kubelka Munk [65], utilizando esse modelo é possível obter a função de remissão de Kubelka Munk, dada pela equação 6:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

onde  $F$  é a absorção,  $R$  refletância,  $k$  a constante de absorção e  $s$  o coeficiente de espalhamento. Os coeficientes  $k$  e  $s$  são característicos de cada material.

O valor do *gap* pode ser estimado através do gráfico da raiz quadrada da função remissão pela energia. Quando uma reta é traçada no gráfico ( $F \times E$ ), o valor que intercepta o eixo das coordenadas é o valor estimado do *band gap*.

### 3.2.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência consiste no processo de emissão de luz quando um material é excitado. Isso ocorre quando uma radiação com determinada energia incide sobre o material e é absorvida, fazendo com que os elétrons do material passem para um nível excitado que possuem energias maiores que do estado fundamental, processo este denominado foto-excitação [66].

Os elétrons ao decaírem radiativamente para o estado fundamental possuem um excesso de energia e a expõem na forma de fluorescência, cruzamento intersistemas, fosforescência e conversão interna [67]. Neste trabalho será apenas abordado o processo de fluorescência, essa consiste na emissão de luz que ocorre devido ao decaimento radiativo do estado  $S_1 \rightarrow S_0$ , ela geralmente ocorre em um tempo muito curto, em torno de  $10^{-9}$ s [68].

Nas moléculas orgânicas a fotoluminescência ocorre quando elétrons do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) são excitados e migram para o orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), como pode ser visualizado na Figura 17.

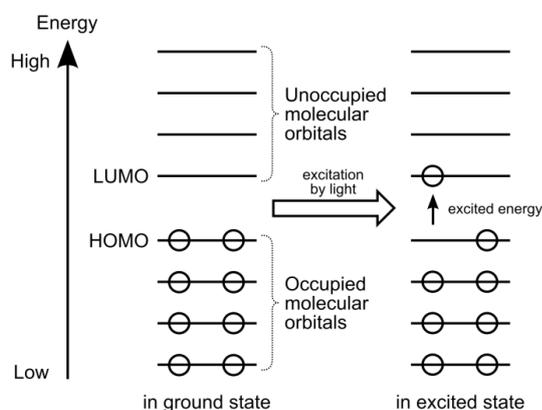


Figura 17: Representação dos orbitais HOMO e LUMO no estado fundamental à esquerda, e a direita no estado excitado.

As transições respeitam o diagrama de Jablonski, Figura 18. A fosforescência ocorre quando elétrons migram para estados de diferentes multiplicidades, por exemplo, tripleto-singlete. Quando elétrons que estão no estado singlete normalmente migram para um estado excitado com a mesma multiplicidade, ou seja, singlete – singlete ocorre a fluorescência [69].

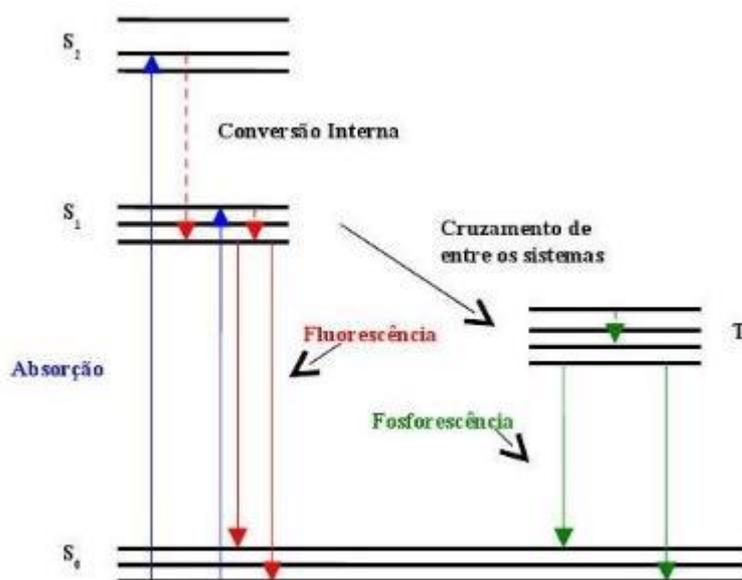


Figura 18: Diagrama de Jablonski

A energia emitida na fotoluminescência geralmente é menor que a energia dos fótons incidentes. Dessa forma o comprimento de onda de um espectro de fotoluminescência deve ser maior que o comprimento de onda de absorção.

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Procedimentos computacionais

#### 4.1.1 Otimização molecular e Cálculo vibracional

Os cálculos teóricos realizados a partir das simulações foram obtidos utilizando o software Gaussian 09 [70]. O primeiro passo do cálculo teórico é otimizar a geometria da molécula, ou seja, encontrar uma configuração de um mínimo de energia do sistema. Esse procedimento calcula uma função de onda e a energia a partir de uma geometria de partida e logo após começa a procurar uma nova geometria de energia mais baixa. Esse processo é repetido até a geometria com energia mais baixa ser encontrada. Essa energia mínima é calculada através da derivada da energia em relação às posições atômicas. O processo de otimização é finalizado quando é encontrado um ponto estacionário, ou seja, onde as forças sobre os átomos são iguais a zero.

Para a solução da Equação de Kohn-Shan foi utilizado o potencial de troca e correlação descrito através da aproximação de densidade local (LDA), parametrizada por Perdew e Zunger [71]. Portanto o potencial de troca-correlação é denominado B3LYP. Na simulação ainda é usado um conjunto de funções de base, que trata os orbitais atômicos internos e externos com um número de funções diferentes. A função escolhida foi 6-31G. Outro parâmetro implementado são as funções de polarização (d,p) passando-se a considerar os orbitais “d” no sistema e os orbitais “p” para os átomos leves [72].

Após o término da otimização molecular, é realizado o cálculo das propriedades vibracionais da molécula. Uma molécula com  $n$  átomos possui  $3n - 6$  modos normais de vibração, se a molécula for linear esse número é reduzido para  $3n - 5$ .

Através do cálculo de frequência pode-se descrever o que ocorre quando o sistema absorve uma determinada quantidade de energia. A frequência molecular é obtida através da derivada segunda da energia em relação a posição nuclear. O resultado desse cálculo indica a frequência na qual há absorção Infravermelha, atividade Raman e as intensidades relativas de cada frequência. Também é possível verificar que tipo de vibração ocorre e quais os átomos envolvidos naquela determinada vibração.

## 4.1.2 Otimização molecular no estado excitado

A otimização dos compostos no estado excitado foram feitas via métodos TD-DFT (conforme descrito no item 3.1.2) e através destes cálculos foi possível obter-se os valores de absorção, excitação, *gap*, orbitais HOMO e LUMO e densidade eletrônica.

Do mesmo modo que no estado fundamental, utilizaram-se os parâmetros B3LYP 6-31G(d,p).

## 4.2 Procedimentos experimentais

### 4.2.1 Preparação das amostras

Os compostos foram sintetizados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul [73].

Os compostos encontram-se na forma de pó, porém para fins de aplicação em OLED, é necessário que esse material seja dissolvido e depositado na forma de um filme fino. A dissolução foi feita 10 mL de acetona com 2 mg de cada composto (4OITC, 4SITC, 4NITC, 4SITCS).

10ml de acetona + 2mg de 4OITC

10ml de acetona + 2mg de 4SITC

10ml de acetona + 2mg de 4NITC

10ml de acetona + 2mg de 4SITCS

Após a dissolução dos materiais essas soluções foram depositadas por *spin-coating* para obter-se filmes finos que também serão utilizados para as medidas de absorção, refletância e fotoluminescência.

A técnica de *spin-coating* consiste na deposição de um filme que ocorre pelo espalhamento da solução de maneira centrífuga sobre o substrato. A deposição ocorre em toda a superfície do substrato. Após pipetar a solução sobre o substrato, este é colocado a uma rotação com alta velocidade angular, e a solução devido a força centrífuga se espalha do centro para fora, formando o filme. Enquanto o substrato é rotacionado acontece a evaporação parcial do solvente.

Os filmes foram depositados em temperatura ambiente sobre quartzo. Os substratos foram limpos utilizando 2-propanol (álcool isopropílico) e água deionizada.

A deposição por *spin-coating* foi realizada utilizando uma velocidade de rotação de 1000rpm durante 50s. Após a deposição, os filmes foram colocados sobre um prato quente a 40°C por 5min com o objetivo de evaporar os possíveis resquícios de solvente.

Além da dissolução dos materiais em acetona, esses compostos foram dissolvidos também em etanol, para a realização de medidas de fotoluminescência. O objetivo era verificar o efeito do solvente (apolar ou polar) no mecanismo da ES IPT nos compostos 4SITC e 4SITCS.

Do mesmo modo como anteriormente, utilizando as mesmas proporções foram dissolvidos:

5ml de etanol + 1mg de 4SITC

5ml de etanol + 1mg de 4SITC

Os materiais foram depositados por *spin-coating* com as mesmas condições já mencionadas anteriormente, velocidade de rotação de 1000rpm durante 50s, logo em seguida submetidas a 40°C por 5min para evaporação dos resquícios de solvente.

## **4.2.2 Diodos orgânicos emissores de luz**

### **4.2.2.1 Limpeza do substrato**

Além de caracterizar os compostos da família benzazola, foram desenvolvidos diodos orgânicos emissores de luz. Dentre os compostos que foram caracterizados e foram utilizados para a construção do dispositivo OLED estão o PVK, PBD, 2-(2'-hidroxifenil) benzazola(HBO) e 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil) benzazol(4OITC). O 4OITC foi escolhido pois, apresenta a mesma estrutura do HBO, e assim pode-se analisar a influência da incorporação do composto isotiocianato.

Para a construção de um OLED é necessário a utilização de dois eletrodos, sendo que um deve ser transparente. O eletrodo transparente utilizado neste trabalho foi o ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho). Ele possui boas propriedades condutoras e é considerado um semicondutor do tipo-n.

Os OLEDs foram fabricados sobre substrato de vidro já cobertos com o ITO. A camada de ITO no vidro apresenta uma superfície uniforme e uma resistência de folha de  $15\Omega/\text{sq}$ .

As lâminas de vidro/ITO comercial são cortadas com o tamanho de 2,5cm x 2,5cm. Em uma pequena parte de cada lâmina, é colocada uma fita adesiva evitando que nenhum material seja depositado. Isso é feito para que seja possível posteriormente na realização de medida de eletroluminescência fazer um contato somente no ITO.

Uma parte importante do processo de fabricação de um dispositivo é a limpeza do substrato. A presença de impurezas no substrato podem causar mudanças importantes na morfologia dos filmes influenciando e prejudicando assim o funcionamento do dispositivo.

Os substratos são imersos em um becker contendo uma solução que é preparada na proporção:  $\text{H}_2\text{O}$  (Deionizada) +  $\text{NH}_4\text{OH}$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4:1:1). Os substratos permanecem imersos nessa solução a  $80^\circ\text{C}$  durante 10min. O volume a ser preparado depende da quantidade de material a ser limpo. Esse processo é feito com o objetivo de remover metais e materiais orgânicos. Logo em seguida, os substratos são imersos em um becker com água deionizada corrente por 5min a temperatura ambiente. Para a utilização, os substratos são secos com nitrogênio.

#### **4.2.2.2 Preparação dos dispositivos**

Todos os compostos estavam em forma sólida (pó) e para a deposição foi necessário dissolver esses materiais. Os dispositivos 1, 2 e 3 foram depositados com velocidade de rotação de 1000rpm durante 50s. Já para os dispositivos 5, 6, 7 e 8 foi utilizada rotação de 2000rpm por 50s. Essas variações na velocidade de rotação foram realizadas com o objetivo de melhorar a homogeneidade da camada depositada. Logo após serem depositadas todas as camadas orgânicas dos dispositivos por *spin-coating* é necessário realizar a evaporação térmica do cátodo, nesse caso o material utilizado é o Al. Este foi depositado por evaporação térmica a uma pressão de  $10^{-6}\text{Tor}$ .

A seguir são apresentados cada dispositivo, e seus detalhes de concentração, deposição e arquitetura.

Dispositivo 1: O PVK foi dissolvido em clorobenzeno da seguinte maneira: 60mg de PVK em 4ml de clorobenzeno. Para a dissolução do PVK ser completa é necessário deixar a solução em agitação magnética por duas horas. Esse dispositivo foi construído com apenas uma camada de PVK, tendo o objetivo de se obter a eletroluminescência apenas do PVK puro.

Estrutura: ITO/PVK/Al

Dispositivo 2: O segundo dispositivo tinha por objetivo verificar a eletroluminescência apenas da molécula HBO. Então, 60mg de HBO foram dissolvidos em 4ml de clorobenzeno. O HBO dissolve instantaneamente em clorobenzeno.

Estrutura: ITO/HBO/Al

Dispositivo 3: Foram misturados então os dois materiais(PVK e HBO) em uma mesma solução de 4mL de clorobenzeno utilizando a proporção 1:1, 250mg de cada material.

Estrutura: ITO/PVK+HBO/Al

Dispositivo 4: Este foi construído com objetivo de obter-se a eletroluminescência do PBD puro. Esse material foi utilizado posteriormente como camada transportadora de elétrons. Foi utilizada 15mg de PBD por mL de 1,2-diclorobenzeno.

Estrutura: ITO/PBD/Al

Dispositivo 5: Nesse dispositivo buscou-se obter a injeção de buracos e elétrons no mesmo. A solução PVK e PBD foi feita através de 7.5mg de cada composto em 1ml de 1,2 diclorobenzeno. A solução de HBO em clorobenzeno, tendo proporção de 15mg/ml, foi depositada sob a camada de PVK e PBD.

Estrutura: ITO/PVK+PBD/HBO/Al

Dispositivo 6:

Para a construção desse dispositivo foi dissolvido 18mg de PVK em clorobenzeno. Foi preparada uma solução com 2mg de 4OITC em 10ml de acetona.

Estrutura: ITO/PVK/4OITC/Al

Dispositivo 7: Esse dispositivo foi construído utilizando o PBD como transportador de elétrons. Nele foi utilizado a solução de 2mg de 4OITC em 10ml de acetona e a solução de 18mg de PBD em 2ml de 1,2 – diclorobenzeno. Após a deposição do PBD sobre o 4OITC pode-se verificar que as camadas reagem, modificando a morfologia do filme, afetando assim na homogeneidade das camadas.

Estrutura: ITO/ 4OITC/PBD/Al

Dispositivo 8: No oitavo dispositivo buscou-se obter uma arquitetura de três camadas, contendo PVK, 4OITC e PBD. Sendo o PVK a camada transportadora de lacunas, o 4OITC a camada emissora e o PBD a camada

transportadora de elétrons. As concentrações são as mesmas dos dispositivos 4 e 5.

Estrutura: ITO/PVK/ 4OITC/PBD/Al

Dispositivo 9: Uma última tentativa realizada foi a diminuição da barreira de injeção de elétrons, isso ocorreu através da deposição de uma camada de aproximadamente 1.2nm de Fluoreto de Lítio (LiF) entre o catodo e o material orgânico. Esse material é amplamente utilizado em OLED's e ele faz com que elétrons tunelem para a camada orgânica.

Estrutura: ITO/PVK/4OITC/LiF/Al

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas experimentais de Espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia situado no campus Bagé da Universidade Federal do Pampa. Foi utilizado o espectrômetro modelo MultiRAM, marca Bruker Optik GmbH, como pode ser visto na Figura 19. Nesse equipamento é utilizado um laser Nd:YAG com comprimento de onda de excitação de 1064nm. O detector de germânio é resfriado com nitrogênio líquido e a óptica utilizada no interior do equipamento oferece ultra-baixa detecção de sinal com o mínimo ruído, garantindo excelente sensibilidade e resolução espectral.



Figura 19: Bruker MultiRAM, equipamento utilizado para realizar as medidas de espectroscopia Raman.

Uma das vantagens de se utilizar um laser com um comprimento de onda alto é a diminuição de interferências de fluorescência. Assim, tem-se uma energia de excitação do laser menor, de modo que o estado virtual é menor, evitando que estados eletrônicos superiores sejam ativados.

As medidas Raman foram feitas com as amostras em pó e foi utilizado uma potência de 400mW. Os espectros foram adquiridos com 40 leituras num intervalo de 0 a 3600cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 1,5cm<sup>-1</sup>.

#### **4.2.4 Absorção e refletância**

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi utilizado um Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível Shimadzu, Modelo UV-2450. O equipamento também apresenta uma esfera de integração ISR-2200 a qual possibilita a realização das medidas de refletância.

#### **4.2.5 Excitação e fotoluminescência**

Na realização das medidas de fotoluminescência e excitação, foi utilizado um Espectrofluorímetro Shimadzu, Modelo RF-5301PC. Essas medidas também foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos da UFRGS.

O sistema consiste de um feixe de luz gerado através de uma lâmpada de Xenônio passa através de um monocromador, que seleciona o comprimento de onda que excitará o material. O feixe de luz passa em uma célula onde a amostra se encontra. A luz emitida pelo material novamente passa por um monocromador (que realiza a análise do comprimento de onda emitido) e logo em seguida é enviada a um detector fotossensível que amplifica o sinal e possui sensibilidade entre os comprimentos de onda de 220nm a 900nm.

Este equipamento pode realizar medidas de emissão e de excitação. A primeira consiste em um determinado comprimento de onda de excitação fixo, enquanto varrem-se os comprimentos de onda de detecção. A segunda consiste na medida de emissão da amostra em um determinado comprimento de onda fixo, enquanto varre-se o espectro de excitação da amostra, desta forma se obtém uma relação entre o espectro de excitação em função de um comprimento de onda de emissão fixo.

Para cada composto, o comprimento de onda utilizado para a realização das medidas de fotoluminescência foi baseado na região de maior intensidade encontrado na medida de absorção.

As medidas de fotoluminescência dos dispositivos orgânicos emissores de luz foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica da Ufrgs, e o sistema

de medidas está representado na Figura 20. Esse sistema consiste basicamente em uma laser CW de 266nm FQCW 266 – 10 da empresa Cryslas (o qual fornece a energia de  $\sim 4,7$  eV), um monocromador e um controlador que funciona como interface entre o monocromador e o computador. A emissão das amostras foi coletada através de um sensor CCD PIXIS 256BR UV conectado diretamente com o computador através de uma porta USB. Na saída do porta amostra para o monocromador foi colocado um filtro passa baixa energia UV, de modo a bloquear comprimentos de ondas provenientes da excitação com energias acima de  $\sim 4,27$  eV (290 nm).

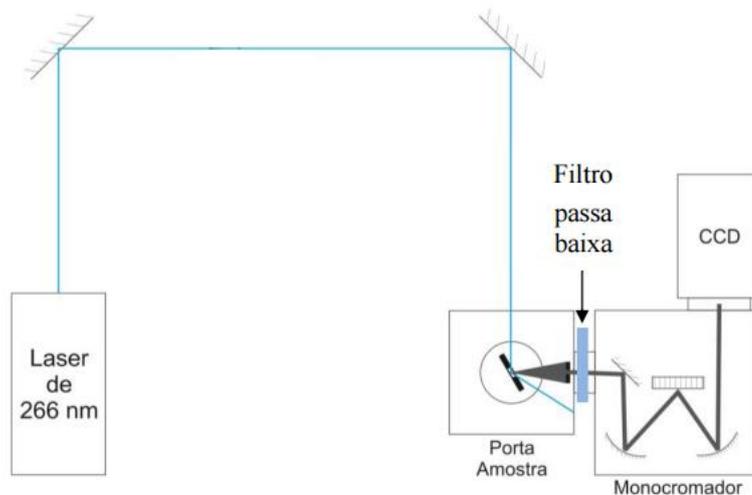


Figura 20: Esquema experimental das medidas de PL.

#### 4.2.6 Eletroluminescência

A técnica de eletroluminescência consiste na aplicação de um campo elétrico em determinado material, passando corrente pelo material, fazendo que esse material passe para seu estado excitado e logo em seguida se recombinem e emitam luz. Assim como na fotoluminescência, é possível encontrar compostos orgânicos que emitam luz nas mais diversas cores.

O sistema para aquisição dos espectros de eletroluminescência consiste basicamente em uma fonte de tensão e corrente (Keithley 2612A) ligado a um porta amostra o qual fará os contatos positivo e negativo no OLED e o sistema de detecção utilizado na fotoluminescência. O OLED é posicionado de forma que a face emissora do dispositivo esteja voltado para o detector.

Para a medida de eletroluminescência, a amostra é fixada no porta amostra e os contatos são conectados à fonte de tensão, como pode ser visto na Figura 21. A emissão de luz é coletada pelo monocromador/CCD e armazenado no computador.

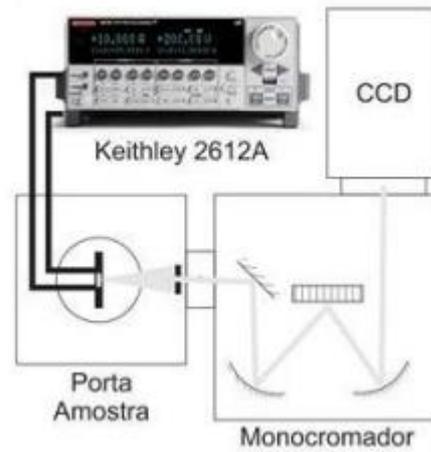


Figura 21: Esquema da montagem experimental para a medida de eletroluminescência.

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Otimização molecular

Através da simulação computacional foi possível obter a otimização da geometria molecular dos compostos estudados. Nesta configuração as estruturas moleculares estão em equilíbrio, ou seja, a força resultante aplicada sobre todos os átomos do sistema é praticamente zero.

A Figura 22 mostra a estrutura otimizada dos compostos, onde as posições dos núcleos atômicos são representadas pelas esferas, e a identificação representa a espécie atômica.

A partir da caracterização dos quatro compostos busca-se observar se a mudança do heteroátomo (NH, O e S) influencia nas propriedades das moléculas e também o que ocorre com essas propriedades quando a ligação de hidrogênio intramolecular é removida.

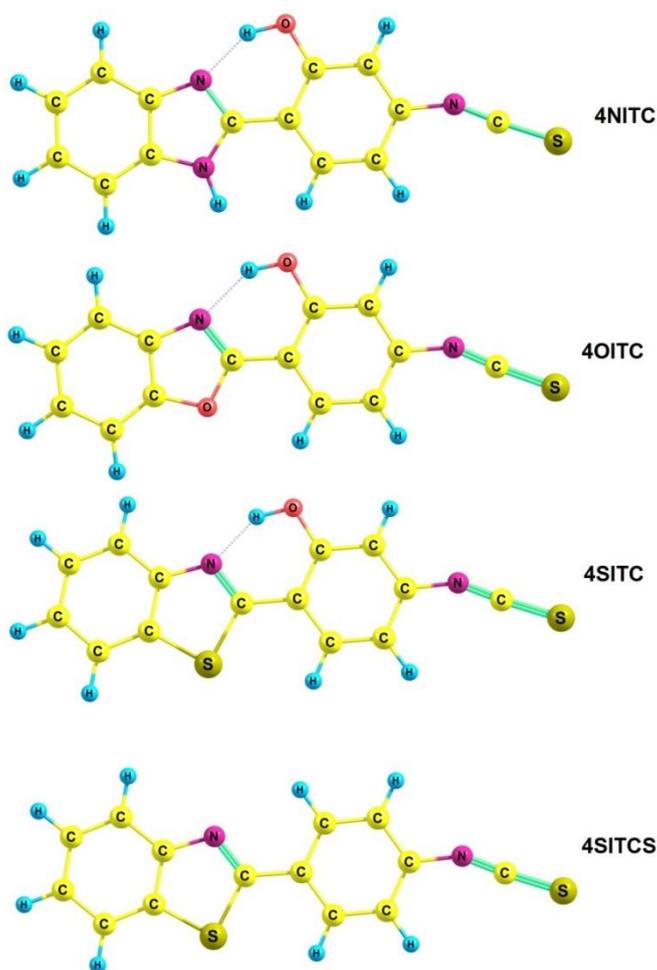


Figura 22: Estruturas geométricas dos compostos após a otimização por meio da simulação.

Através da geometria molecular é possível analisar aspectos importantes da estrutura da molécula, como por exemplo, a análise das distâncias interatômicas. Fazendo um estudo sobre a geometria molecular nota-se que a alteração do heteroátomo NH, O e S nos compostos altera as distâncias interatômicas dos compostos. Por exemplo, a ligação O-H que está envolvida na transferência protônica apresenta diferentes forças, o que ocasiona ligeiras diferenças nas distâncias interatômicas.

A principal alteração ocorre na distância ao longo da ligação intramolecular do hidrogênio, responsável pela ESIPT. As distâncias entre N...HO em 4NITC, 4OITC e 4SITC são respectivamente 1.698Å, 1.770Å e 1.725Å, como pode-se visualizar na Figura 23. Assim, preve-se que a força da interação da ligação de H aumenta em 4NITC. A probabilidade de ocorrência da ESIPT é diretamente dependente das posições desses átomos, sendo que quanto mais próximos, mais provável é o acontecimento do fenômeno. Desse modo, é possível dizer que é mais provável que ocorra a ESIPT no composto 4NITC.

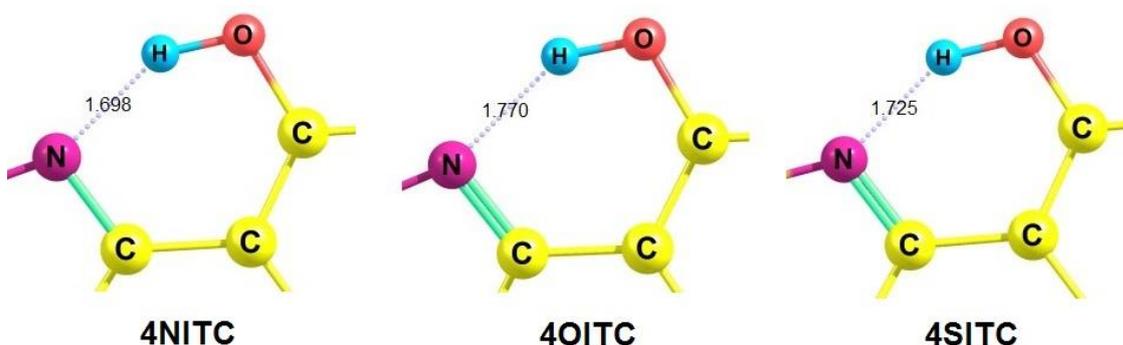


Figura 23: Ampliação da região da ESIPT, com a variação das distâncias da ligação de hidrogênio interatômica dos sistemas.

Com relação ao composto 4SITCS, o qual não apresenta o mecanismo da ESIPT, as mudanças nas distâncias interatômicas são significativas. Na Figura 24 pode-se verificar a diminuição da distância entre os átomos de carbono do anel benzênico C8 – C13 e o C13 – C12. Em 4SITC as distâncias eram de 1.426Å e 1.401Å diminuindo para 1.408Å e 1.388Å em 4SITCS. Quando não há mais ESIPT os átomos de carbono do anel benzênico que sofriam influência desta ligação intramolecular deixam de senti-la, resultando em um aumento da força entre esses átomos.

Outra alteração significativa é a diminuição da distância entre o átomo N14 com o átomo C7. Essa distância passou de 1.311Å em 4SITC para 1.301Å

no 4SITCS. Isso ocorre devido ao fato de que no composto 4SITCS não há mais o átomo de H que se liga intramolecularmente ao N, ou seja, não há mais ESIPT. Portanto, a força entre o átomo de N14 e o átomo de C7, em 4SITCS, tende a aumentar.

Do mesmo modo a distância entre o anel azólico e o anel benzênico aumenta em 4SITCS (C7–C8 - 1.468Å) comparado à 4SITC (C7–C8 - 1.454Å). Novamente com a ausência da ESIPT há uma tendência na diminuição da atração entre os dois anéis o que ocasiona um aumento na distância entre eles.

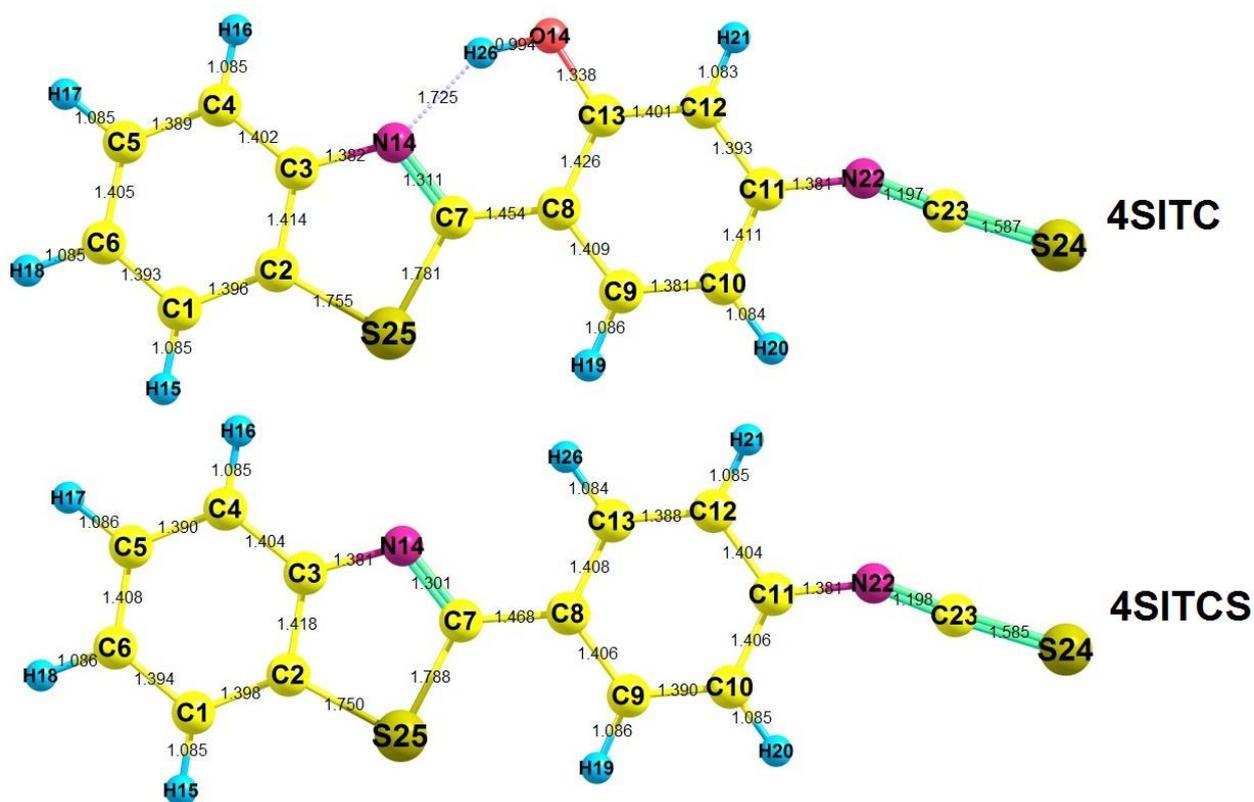


Figura 24: Distâncias interatômicas dos compostos 4SITC e 4SITCS.

## 5.2 Espectroscopia Raman

Outro método utilizado para realizar a caracterização destas moléculas foi a Espectroscopia Raman. Essa técnica fornece informações sobre a frequência das vibrações moleculares, permitindo a identificação das ligações moleculares existentes nos compostos analisados.

Os compostos isotiocianatos benzazóis apresentam um espectro com vários picos, ou seja, vários modos de vibração. No presente trabalho serão

feitas apenas análises de vibrações mais intensas nos espectros experimentais e que envolvem o mecanismo ESIPT. Para identificar a qual vibração cada pico está relacionado foram realizadas simulações computacionais. Essas simulações calculam os espectros Raman teóricos do material, e com isso torna-se possível a comparação dos modos de vibração teóricos com os obtidos experimentalmente. Os espectros foram obtidos experimentalmente num intervalo de 200 a 3600 $\text{cm}^{-1}$ .

Os modos vibracionais são divididos em seis grupos como apresentado na figura 25. A vibração de estiramento ( $\nu$ ) é caracterizada pela variação nas distâncias internucleares, essa vibração pode ser classificada como simétrica ( $\nu_s$ ) e antissimétrica ( $\nu_a$ ). A vibração de deformação angular no plano ( $\delta$ ) é caracterizada pela vibração angular entre os átomos envolvidos. As vibrações angulares fora do plano molecular ocorrem quando há mudança nas distâncias internucleares ou ângulos de ligações e podem ser classificadas em vibração de rotação ( $\rho$ ) quando há uma deformação angular no plano, porém dois átomos têm seus ângulos em relação ao terceiro alterado igualmente, deformação fora do plano ( $\gamma$ ), que é diferente da vibração torcional ( $\tau$ ) apenas pela simetria, sendo que a vibração ocorre fora do plano molecular [74].

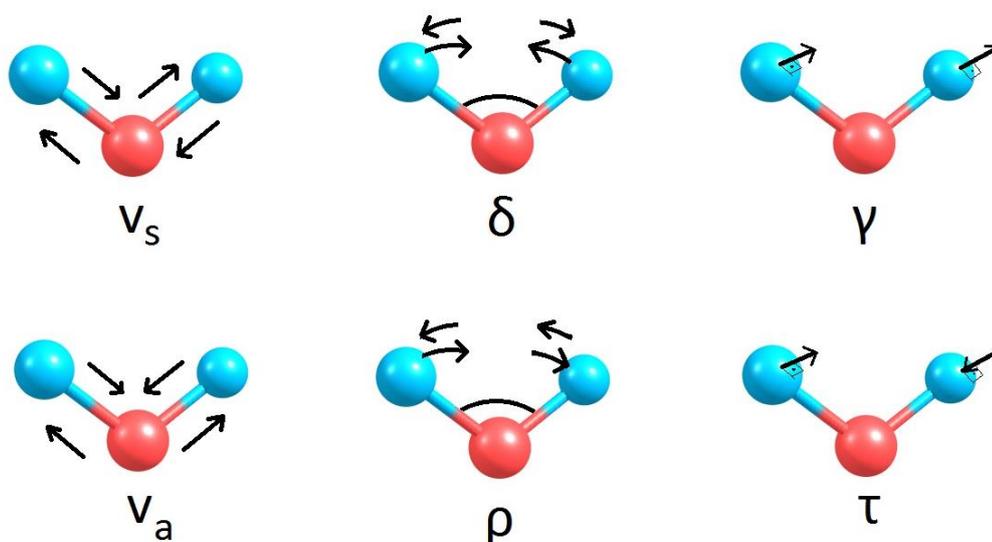


Figura 25: Modos vibracionais.

As frequências experimentais do composto 4NITC podem ser visualizadas na Figura 26. Um pico bastante intenso no espectro experimental é o de 1573 $\text{cm}^{-1}$  que pode ser comparado teoricamente com a frequência obtida em 1581 $\text{cm}^{-1}$ . Nessa vibração o anel azólico e o anel benzênico vibram bastante e também há uma grande contribuição da ESIPT. O pico mais intenso

no espectro experimental encontra-se em  $1609\text{cm}^{-1}$ , e está relacionado basicamente à vibração do hidrogênio da ESIPT.

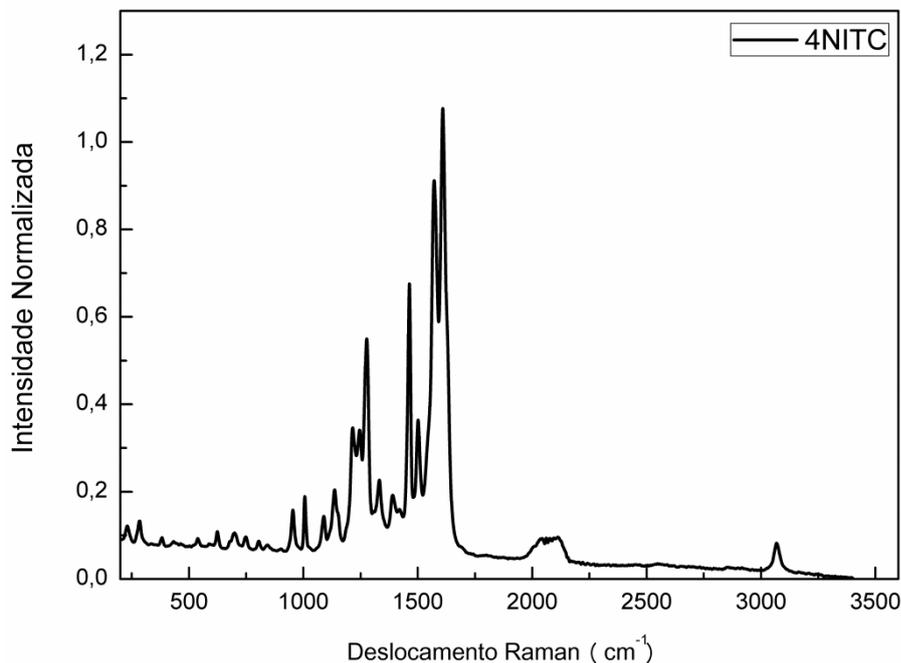


Figura 26: Espectro Raman experimental do composto 4NITC.

O espectro experimental do composto 4OITC está representado na Figura 27. A vibração obtida em  $1177\text{cm}^{-1}$  na simulação e em  $1187\text{cm}^{-1}$  no espectro experimental, é atribuída a deformação angular no plano dos átomos de hidrogênio do anel azólico do composto 4OITC. É devido principalmente a deformação angular dos hidrogênios do anel benzênico que a frequência experimental em  $1249\text{cm}^{-1}$  ocorre. Fortemente pronunciada a vibração envolvendo o mecanismo da ESIPT ocorre em  $1505$ ,  $1542$  e  $1627\text{cm}^{-1}$ . É devido a vibrações de estiramento que esse movimento acentuado da variação da distância intramolecular ocorre. A vibração de estiramento dos anéis que compõem a molécula, se relaciona ao pico encontrado experimentalmente em  $1636\text{cm}^{-1}$ .

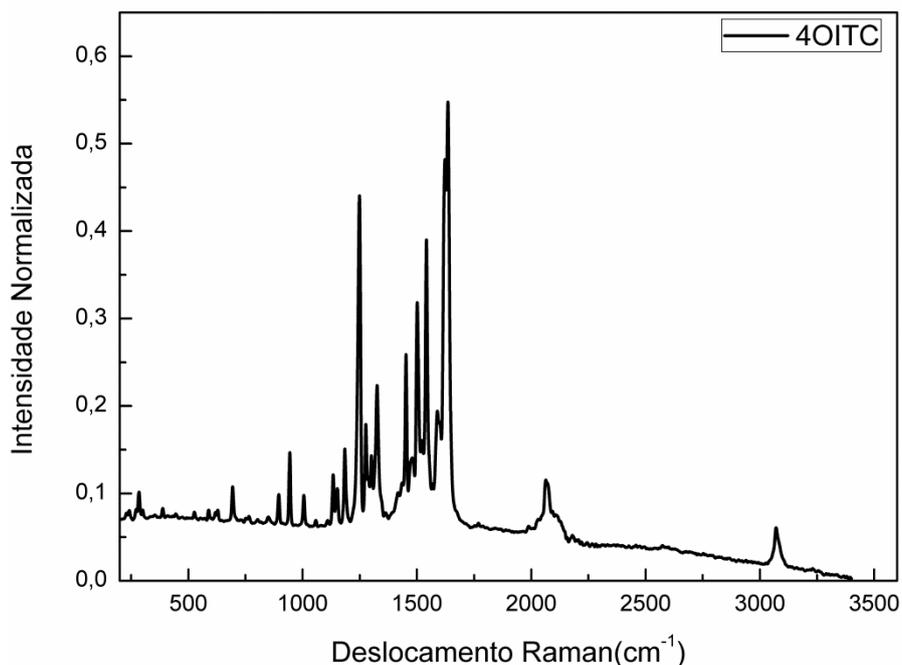


Figura 27: Espectro Raman experimental do composto 4OITC.

Na vibração em  $954\text{cm}^{-1}$  em 4NITC e  $955\text{cm}^{-1}$  em 4OITC há uma grande deformação do anel azólico, que influencia diretamente a ES IPT. A ligação intramolecular entre o hidrogênio e o nitrogênio varia fortemente de distância. Teoricamente estas frequências encontram-se em  $974\text{cm}^{-1}$  e  $955\text{cm}^{-1}$  e possuem uma intensidade mediana.

As diferenças mais significativas nas frequências ocorrem quando se compara os compostos 4SITC e 4SITCS, como pode-se observar na Figura 28.

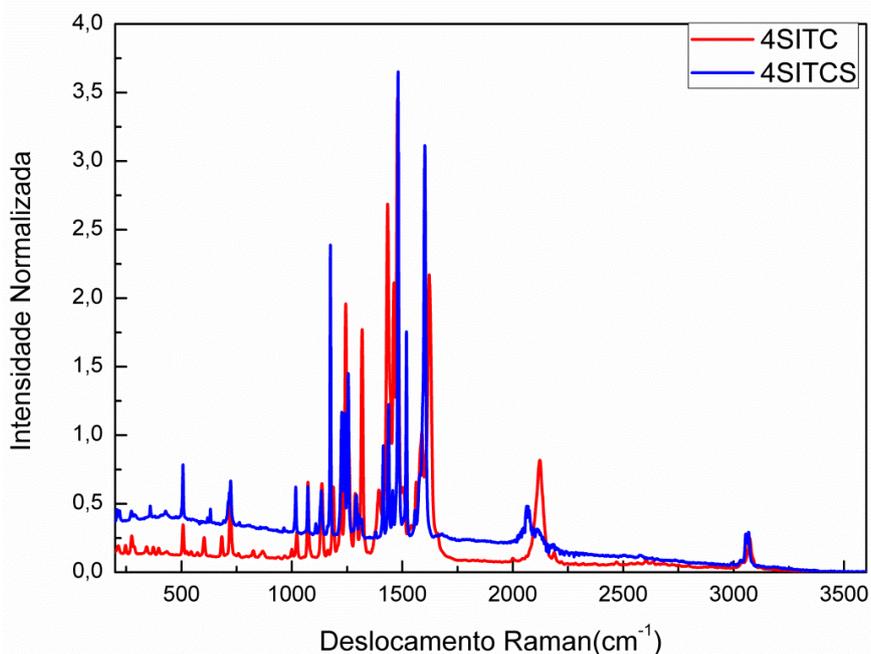


Figura 28: Espectro Raman experimental dos compostos 4SITC e 4SITCS.

Há uma diminuição da frequência que ocorre devido a vibrações de estiramento do anel azólico e da diminuição da distância N...H do 4SITC localizado em  $1318\text{cm}^{-1}$ , e também há a transformação em duas frequências na molécula 4SITCS centradas em  $1303$  e  $1317\text{cm}^{-1}$  ocorrendo apenas vibrações de estiramento dos anéis.

O pico que encontra-se em  $1393\text{cm}^{-1}$  e está relacionado a vibrações de estiramento do anel benzênico e principalmente vibrações HO do ESIPT da molécula 4SITC desaparece no composto 4SITCS.

A frequência em  $1587\text{cm}^{-1}$  onde há uma contribuição significativa do ESIPT em 4SITC, se desloca para  $1601\text{cm}^{-1}$  em 4SITCS onde há uma forte vibração de estiramento do anel benzênico.

A vibração em  $1622\text{cm}^{-1}$  do espectro de 4SITC, que apresenta uma forte vibração da ESIPT desaparece em 4SITCS, o que era esperado pois devido esta frequência apresentar intensidade muito grande devido ao ESIPT, no composto o qual não há ESIPT a vibração não deveria ocorrer.

Há algumas frequências que só ocorrem na molécula 4SITCS, estas são em  $1175$ ,  $1414$  e  $1520\text{cm}^{-1}$  e elas são relacionadas a deformações angulares dos hidrogênios do anel azólico, vibrações de estiramento do anel azólico e deformações angulares dos hidrogênios do anel benzênico juntamente com deformação angular dos átomos de nitrogênio e carbono.

Algumas frequências se repetem nos compostos 4NITC, 4OITC e 4SITC. Uma frequência com menor intensidade no espectro experimental em  $283\text{cm}^{-1}$ ,  $284\text{cm}^{-1}$  e  $286\text{cm}^{-1}$  é devido a vibração de toda molécula, mas um aspecto relevante é o fato de que durante essa vibração é possível observar uma variação da distância entre a ligação de hidrogênio intramolecular.

Outras frequências que se repetem são:  $1463\text{cm}^{-1}$ ,  $1453\text{cm}^{-1}$  e  $1461\text{cm}^{-1}$ , elas são bastante intensas e a partir da simulação verifica-se que esta vibração está relacionada ao mecanismo ESIPT. Nos três compostos, ocorre uma vibração acentuada da ligação de H intramolecular. Teoricamente estas frequências encontram-se em  $1444\text{cm}^{-1}$ ,  $1435\text{cm}^{-1}$  e  $1440\text{cm}^{-1}$ .

A assinatura do isotiocianato encontra-se na mesma região em todos os compostos  $2074$ ,  $2061$ ,  $2118$ ,  $2068\text{cm}^{-1}$  respectivamente 4NITC, 4OITC, 4SITC 4SITCS. Nesta região a vibração ocorre devido somente ao estiramento dos átomos de nitrogênio, carbono e enxofre que compõe o isotiocianato.

O que também pode-se observar na relação das frequências obtidas experimentalmente dos compostos 4NITC, 4OITC, 4SITC, com as vibrações obtidas via simulação, é que na maioria dos casos as frequências mais

intensas no espectro experimental estão relacionadas ao mecanismo da ESIPT. Já no composto 4SITCS as frequências mais intensas ocorrem devido a deformações angulares de hidrogênios do anel azólico.

### 5.3 Absorção e Refletância

Através dos espectros de absorção dos compostos, é possível encontrar a energia mínima necessária para a realização da medida de fotoluminescência dos compostos. Com o espectro de absorção obtém-se a informação da quantidade de energia que é necessária fornecer para que um determinado material passe do seu estado fundamental para um estado excitado de maior energia.

Na Figura 29 encontram-se os espectros de absorção dos filmes dos quatro compostos. Como anteriormente foi verificado, devido a troca do heteroátomo (N, O e S) e também devido a remoção do mecanismo que possibilita a transferência protônica intramolecular, existem algumas alterações na estrutura dos compostos. No caso dos máximos de absorção, também são observados pequenos deslocamentos.

A região de absorção destes compostos encontra-se no ultravioleta, em torno de 330nm. O composto 4NITC apresentou os valores mais energéticos com o máximo de absorção em 349nm. Para o composto 4OITC o máximo ficou em 335nm. Já o composto 4SITC obteve absorção maior em 314nm e por fim o composto 4SITCS com máximo em 330nm.

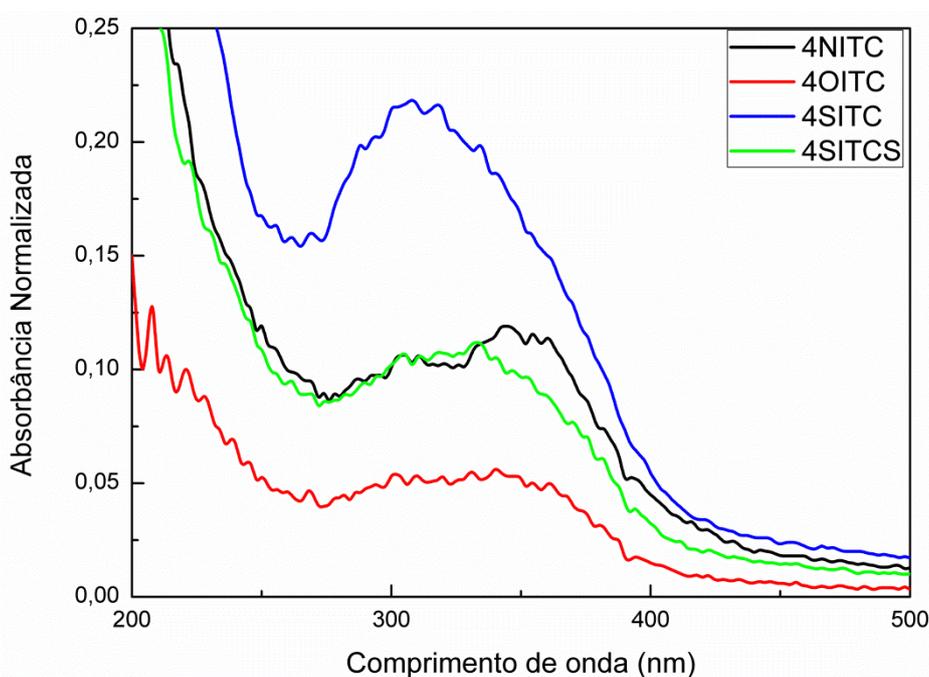


Figura 29: Espectro de absorção dos filmes dos compostos.

Além dos espectros experimentais de absorção foram obtidos os espectros teóricos, Figura 30, obtendo os máximos em 380nm, 340nm, 339nm e 372nm para os compostos 4NITC, 4OITC, 4SITC e 4SITCS, respectivamente. A partir da simulação dos compostos no estado excitado, tornou-se possível verificar que os dados experimentais estão de acordo com os dados teóricos.

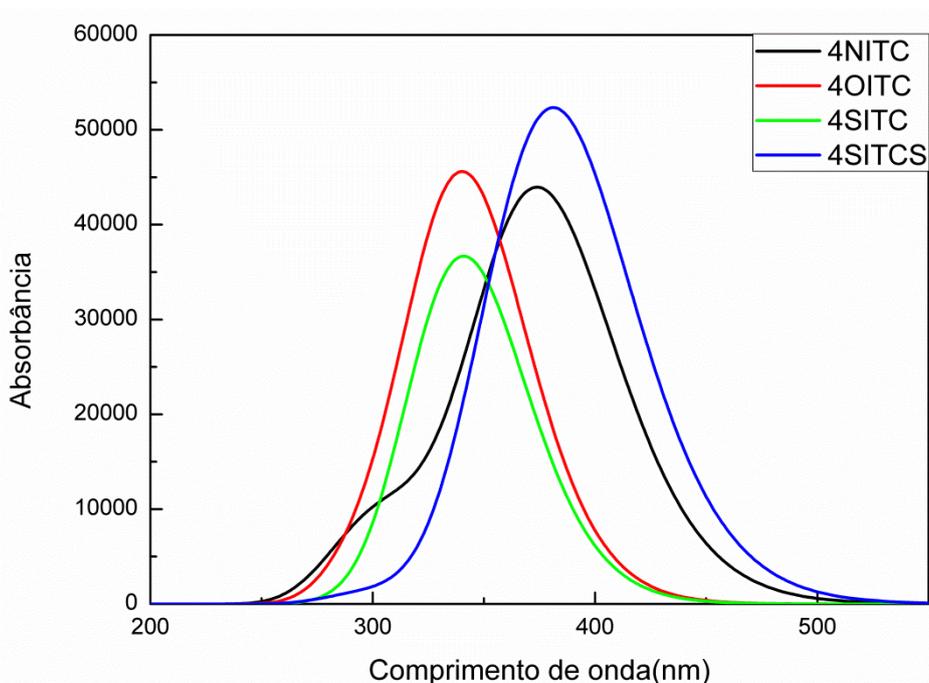


Figura 30: Espectro de absorção teórico dos compostos.

Com objetivo de obter-se o *gap* óptico dos compostos foram realizadas medidas de refletância. A partir destes espectros de refletância, utilizando o modelo de Kubelka, torna-se possível encontrar o *gap*. Além do *gap* óptico que foi obtido experimentalmente, através da simulação também torna-se possível descobrir o *gap* teórico dos compostos.

O *gap* é uma informação importante para a construção de um dispositivo orgânico emissor de luz, pois através dele é determinada a cor que o dispositivo deve emitir.

Para o composto 4NITC os valores de *gap* encontrados foram de 3.10eV experimentalmente (Figura 31) e teoricamente 3.49eV.

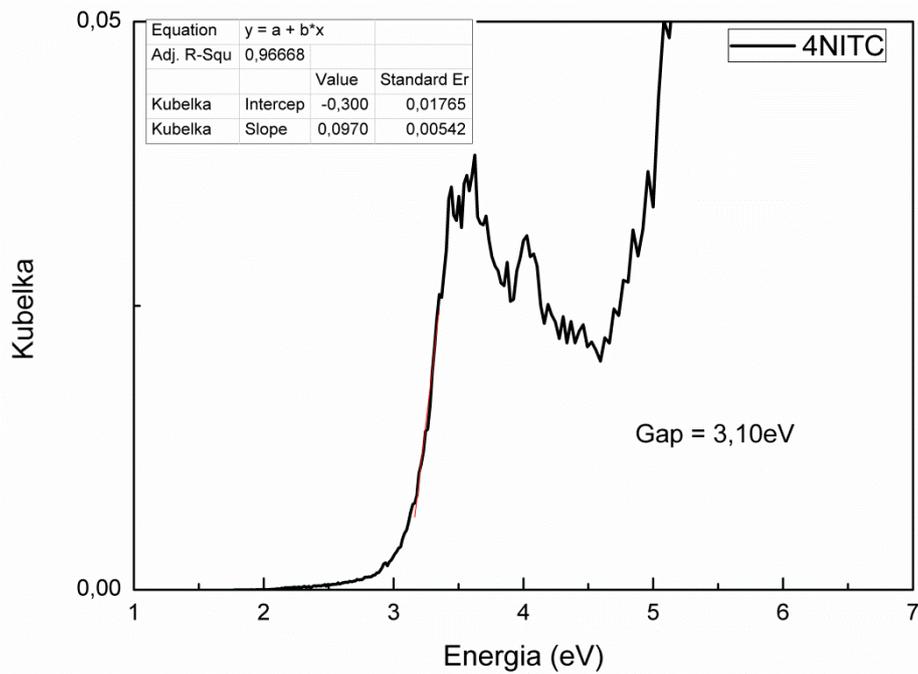


Figura 31: Gap ótico do composto 4NITC.

Já os valores de *gap* do composto 4OITC foram de 3.14eV experimentalmente (Figura 32) e teoricamente 3.91eV.

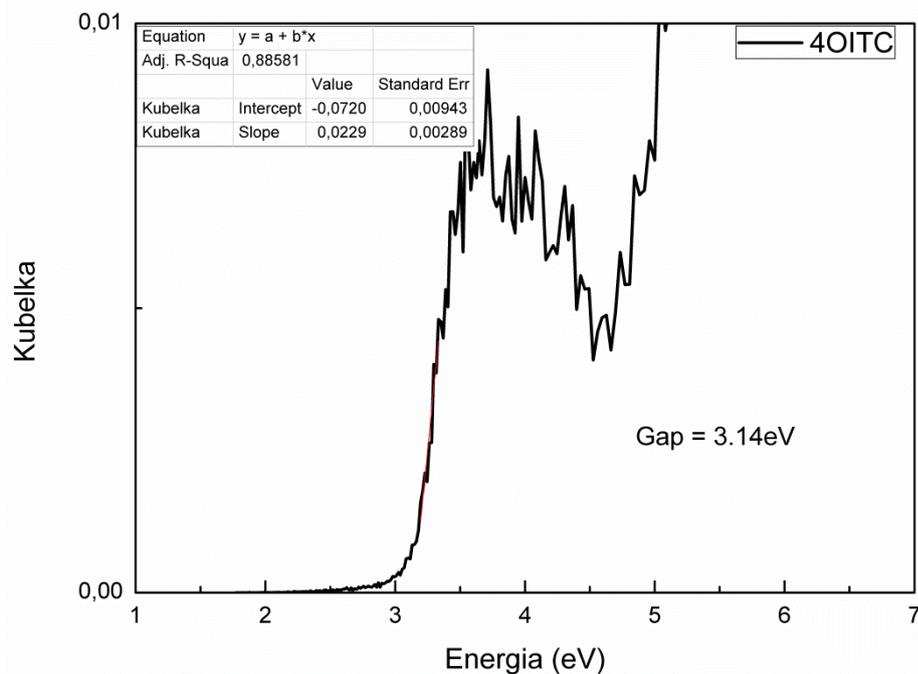


Figura 32: Gap ótico do composto 4OITC.

O *gap* experimental do composto 4SITC foi de 3.11eV e *gap* teórico de 3.99eV.

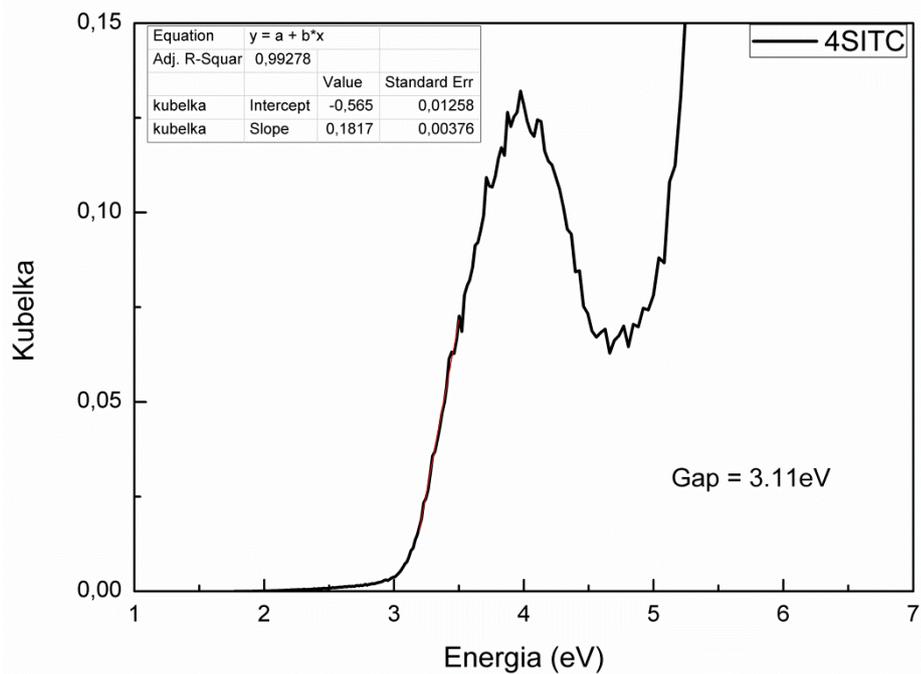


Figura 33: Gap óptico do composto 4SITC.

Por fim, o *gap* experimental do composto 4SITCS foi de 3.09eV sendo o *gap* teórico de 3.38eV.

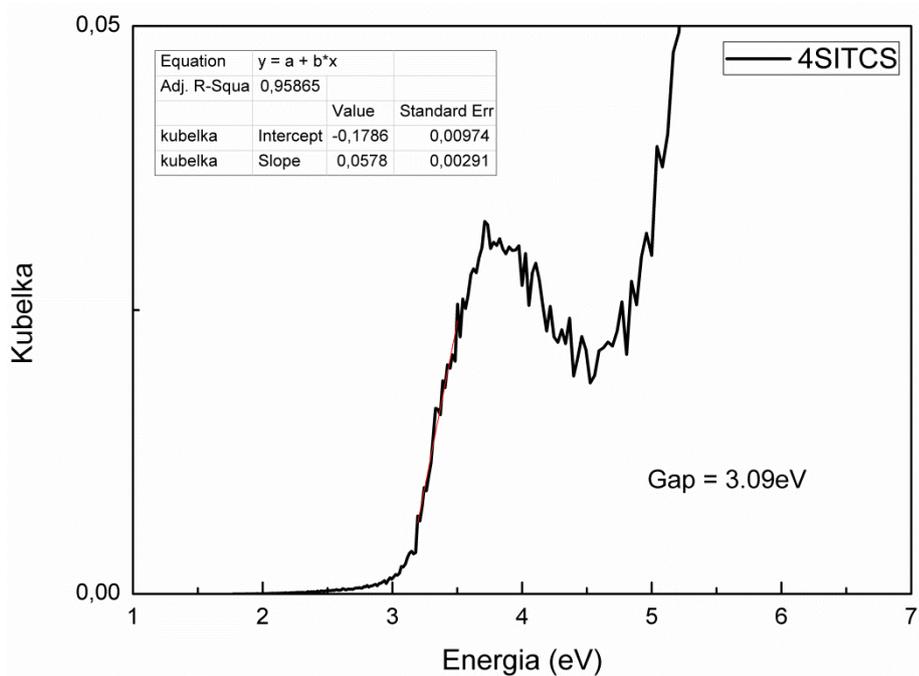


Figura 34: Gap óptico do composto 4SITCS.

## 5.4 Fotoluminescência

Quando um material recebe uma quantidade de energia específica para que este passe do estado fundamental para um estado excitado de maior energia, o material fica com energia excedente. No momento que o material relaxa, e retorna para o estado fundamental, essa energia precisa ser eliminada, e muitas vezes ela é eliminada na forma de luz.

No caso dos compostos isotiocianatos benzazois o principal mecanismo no qual ocorre a emissão de luz denomina-se ESIPT, já mencionado anteriormente. Nesse caso emissões de luz em dois comprimentos de onda são possíveis de acontecer, uma devido ao confômero *enol* e outro ao confômero *ceto*.

Nas Figuras 35, 36 e 37 encontram-se os espectros de emissão e excitação dos compostos 4NITC, 4OITC, 4SITC e 4SITCS, respectivamente. As energias utilizadas para excitar as moléculas nas medidas de fotoluminescência foram baseadas nas regiões de maior intensidade de absorção das mesmas.

Para o composto 4NITC utilizando um  $\lambda$  fixo de excitação de 350nm obteve-se uma emissão em 459nm.

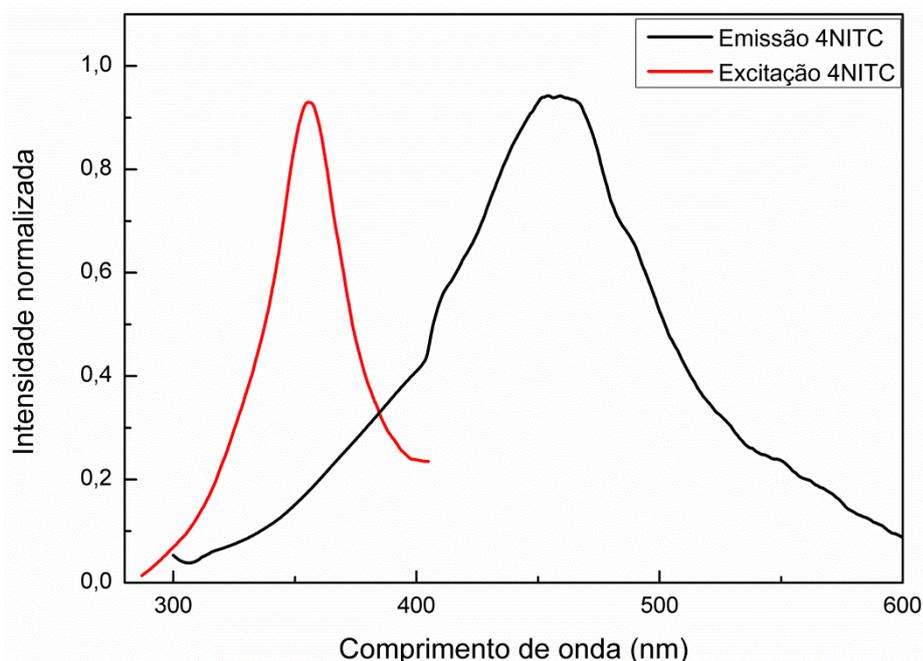


Figura 35: Espectros de emissão e de excitação do composto 4NITC.

Já o composto 4OITC com  $\lambda$  de excitação em 335nm apresentou uma emissão em 510nm.

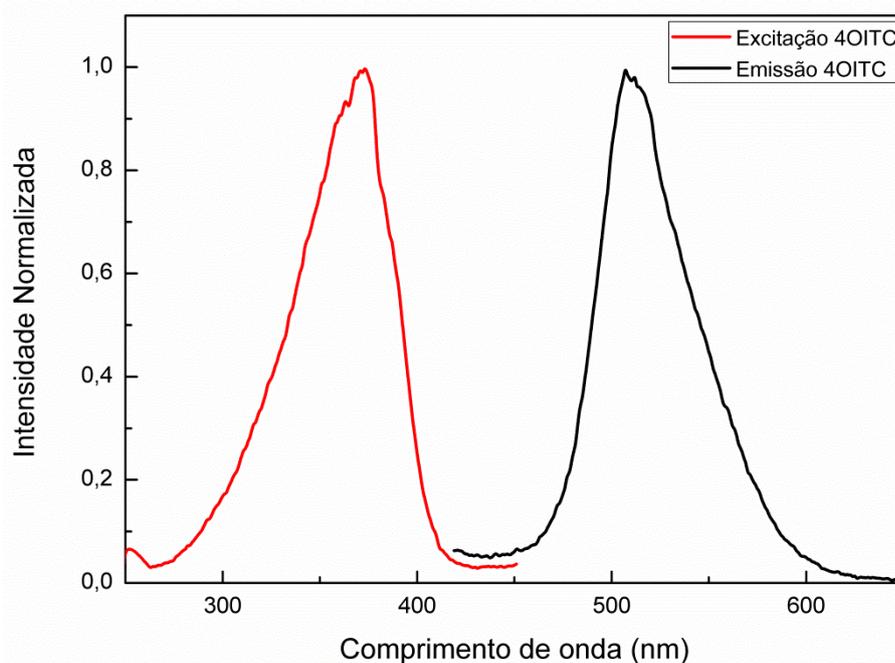


Figura 36: Espectros de emissão e excitação do composto 4OITC.

A emissão da molécula 4SITC, excitada em 330nm, ocorreu em 510nm, sendo que o composto 4SITCS, o qual não apresenta o mecanismo ES IPT, não emitiu luz. Isso corrobora a teoria de que a emissão de luz desses compostos ocorre devido a transferência protônico intramolecular.

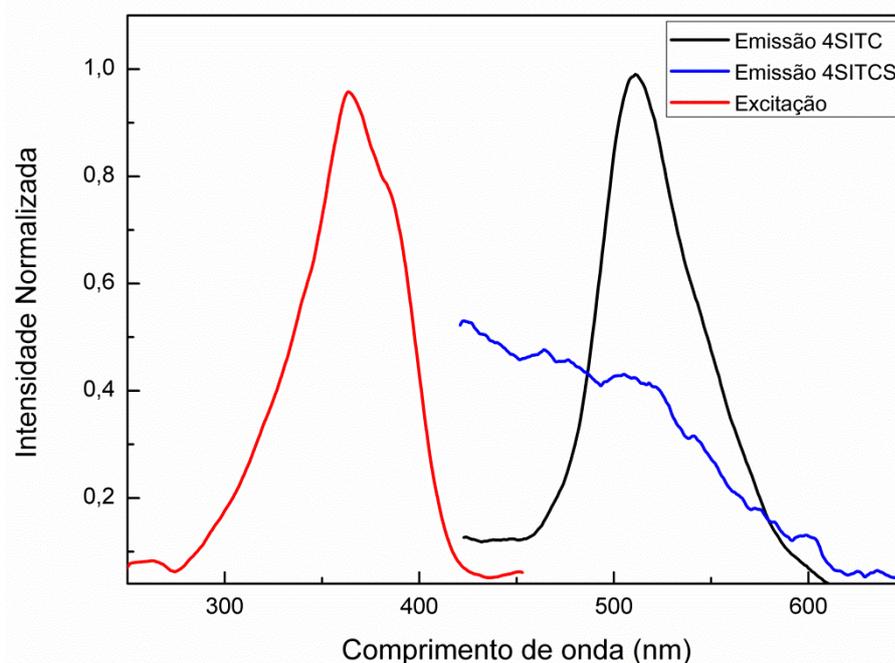


Figura 37: Espectros de emissão e excitação dos compostos 4SITC e 4SITCS.

Além de realizar as medidas de fotoluminescência foi medido o espectro de excitação dos compostos. Utilizando os valores de emissão, obtidos na fotoluminescência, como um  $\lambda$  fixo de observação, é possível encontrar a energia máxima de excitação das moléculas.

Além dos espectros de excitação experimental dos compostos, foram calculados pela simulação, os espectros de excitação teóricos dos mesmos. A comparação entre os resultados teóricos e experimentais pode ser visualizada na Tabela 2. Os dados experimentais apresentam boa concordância com os dados obtidos pela simulação, levando em conta ainda que a simulação é feita através de uma molécula isolada.

Tabela 2: Excitação experimental e teórica dos corantes.

Composto	Valor experimental	Valor teórico
4NITC	355nm	351nm
4OITC	372nm	325nm
4SITC	364nm	322nm
4SITCS	364nm	357nm

Uma característica importante desse conjunto de moléculas é o grande deslocamento Stokes, veja Tabela 3, que é a diferença entre o comprimento de onda de absorção e o comprimento de onda de emissão. Esses compostos absorvem no ultravioleta como visto do espectro UV-Vis, e emitem na região do azul-violeta (459nm – 4NITC) e do verde (510nm – 4OITC e 4SITC).

Tabela 3: Valores de absorção, emissão e deslocamento Stokes dos compostos.

Composto	Absorção	Emissão	Deslocamento Stokes
4NITC	349nm	459nm	110nm
4OITC	335nm	510nm	175nm
4SITC	314nm	510nm	196nm
4SITCS	330nm	-	-

Desse modo a emissão dos compostos ocorre somente devido ao mecanismo ESIPT, e mesmo utilizando um solvente apolar como a acetona, a emissão se dá apenas pelo confômero *enol-cis*, indicando que a ligação de hidrogênio intramolecular é forte, facilitando o processo ESIPT.

Com o objetivo de verificar a influência do solvente na emissão de luz devido ao ESIPT, foi selecionada as moléculas 4SITC e 4SITCS a qual possuem estruturas semelhantes, para serem feitas medidas de

fotoluminescência dos filmes desses compostos, porém utilizando como solvente o etanol, que é um solvente polar.

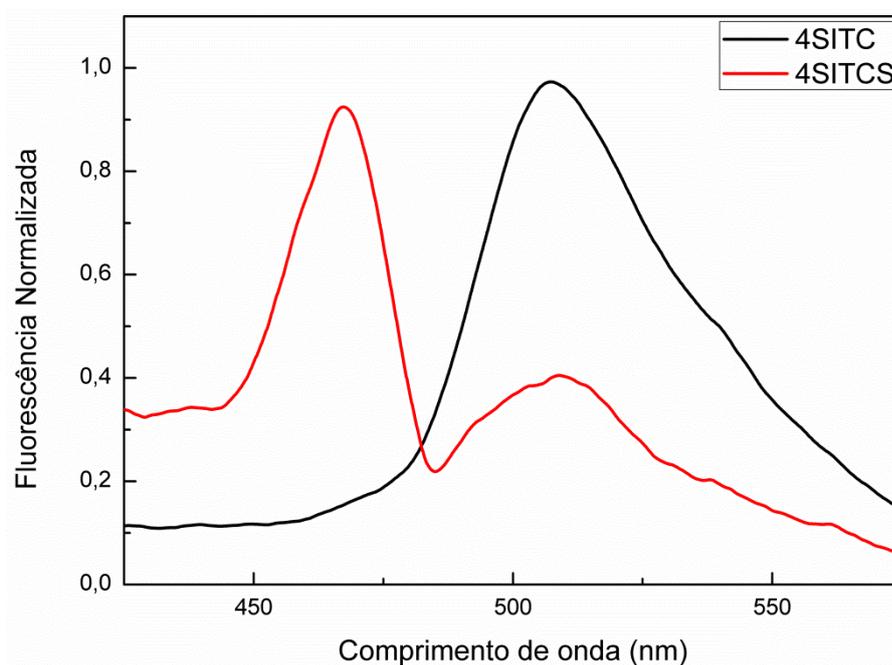


Figura 38: Espectros de emissão dos compostos 4SITC e 4SITCS dissolvidos em etanol.

Pode-se observar na Figura 38 que o composto 4SITC apresentou a mesma emissão nos dois filmes, em torno de 510nm, comprovando que nesse composto a ligação de hidrogênio intramolecular é muito forte, e a emissão do confôrmero enol-*cis* se sobrepõe aos outros confôrmeros.

Já no composto 4SITCS que anteriormente não havia emitido luz, no filme composto pela solução de etanol verificou-se uma emissão predominante em torno de 467nm, e uma menos intensa em torno de 510nm. Essas emissões podem ocorrer devido a estados localmente excitados [75].

## 5.5 Orbitais moleculares

Além das variações estruturais nos quatro compostos, já demonstradas anteriormente, existem também mudanças nas estruturas eletrônicas dos compostos. Para a constatação dessas mudanças, foi realizado o cálculo das energias dos estados dos orbitais eletrônicos para o estado excitado dos compostos.

Para a fabricação de um OLED é necessário saber informações sobre os orbitais moleculares, como por exemplo, o valor do HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e o valor do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Isto é importante, pois a injeção de cargas no dispositivo OLED é feita através desses orbitais, e, conhecendo os valores do HOMO e LUMO é possível calcular a barreira de injeção dos portadores de carga no semiconductor orgânico.

Utilizando a simulação computacional através do cálculo de otimização da geometria molecular no estado excitado é possível encontrar os valores de HOMO e LUMO dos compostos, além da representação das estruturas desses orbitais mostradas na Figura 39.

A estrutura de HOMO e LUMO nos compostos 4NITC, 4OITC, 4SITC e 4SITCS são similares, com apenas algumas diferenças quantitativas. Tanto o HOMO como o LUMO tem simetrias do tipo- $\pi$ . A natureza da simetria que rege a fototransferência é importante, porque acredita-se que um estado  $\pi \pi^*$  facilita a transferência de prótons [21].

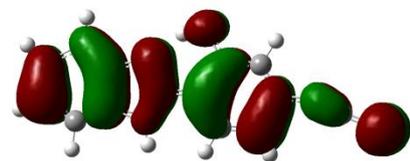
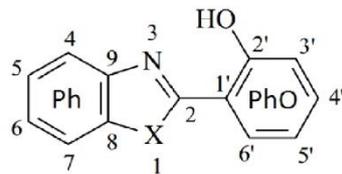
Na figura as cores representam a densidade eletrônica sobre determinado átomo, e está relacionada com a capacidade de doar elétrons no caso do HOMO e aceitar elétrons no caso do LUMO.

É possível observar que o HOMO das moléculas 4NITC, 4OITC e 4SITC tem caráter ligante principalmente através C4'-C5', C6'-C1'-C2', N3-C2-X1, C8-C9-C4 e C5-C6 e caráter antiligante através de C2'-O, C9-N3, C8-X1 E C2-C1. No HOMO, há uma grande densidade eletrônica sobre o átomo de O junto com o caráter ligante ao longo da ligação HO.

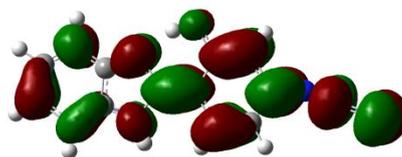
No HOMO do composto 4SITCS há algumas pequenas alterações nos orbitais ligantes: C3'-C4'-C5', C2'-C1'-C6', N3-C2-X1, C4-C9-C8 E C5-C6.

Os orbitais anti-ligantes do 4NITC, 4OITC e 4SITC encontram-se principalmente no LUMO em C2'-O, C8-X1, C2-X1, N3-C2. Ocorrendo a transferência protônica, há um aumento da distribuição eletrônica no átomo N3, e uma diminuição da mesma no átomo de oxigênio.

No LUMO do composto 4SITC há uma grande contribuição de orbitais anti-ligantes através de ligações como por exemplo: C8-C1, N3-C2, C1'-C6', C5'-C4', C4'-C1'.

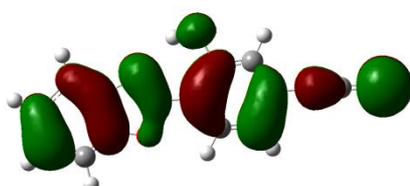


HOMO: 5.62eV

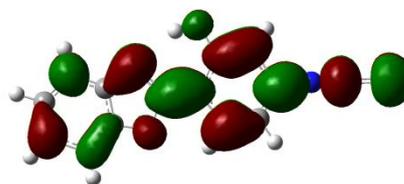


LUMO: 2.12eV

4NITC

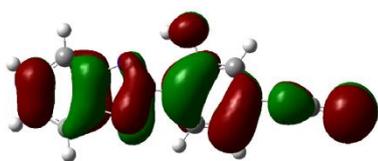


HOMO: 6.06eV

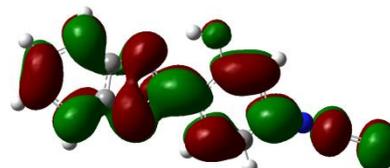


LUMO: 2.15eV

4OITC

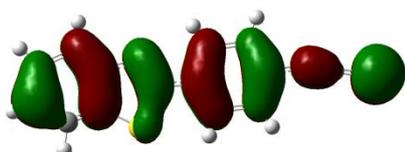


HOMO: 5.99eV

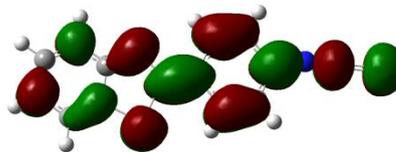


LUMO: 2.00eV

4SITC



HOMO: 5.81eV



LUMO: 2.44eV

4SITCS

Figura 39: Densidade eletrônica dos orbitais moleculares dos compostos.

## 5.6 Dispositivo Orgânico Emissor de Luz

### 5.6.1 Fotoluminescência

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para todos os dispositivos orgânicos emissores de luz. Essas medidas tiveram o intuito de obter a emissão de luz de cada dispositivo construído, além de tornar possível o entendimento das interações que podem ocorrer entre camadas e trocas de energia entre materiais. Essas medidas foram realizadas nos dispositivos antes de se realizar a deposição de contato de Al.

A Figura 40, apresenta o espectro de emissão obtido para dispositivo 1 e também para o dispositivo 3. O PVK, como previsto na literatura possui emissão em torno de 400nm. A mistura de PVK+HBO, tem emissão em torno de 510nm, essa emissão é característica da molécula HBO. Conclui-se que quando PVK e HBO são colocados em uma solução juntos, o PVK absorve energia e a transfere para a HBO.

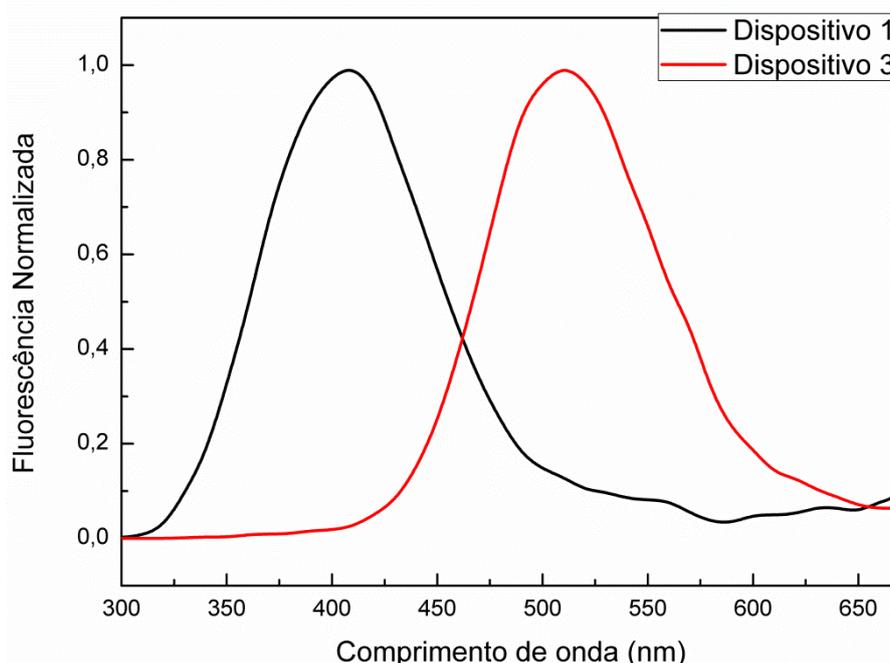


Figura 40: Espectro de fotoluminescência dos dispositivos 1 e 3.

Na figura 41 pode ser observado o espectro de emissão da molécula utilizada como transportadora de elétrons nos OLED's, dispositivo 4 e também na mesma figura, encontra-se a emissão do dispositivo 5. Observa-se uma emissão em 390nm para o PBD puro. No dispositivo 5, PVK+PBD absorvem energia e também a transferem para a molécula de HBO, e assim pode-se observar apenas a emissão em 520nm correspondente a emissão da HBO.

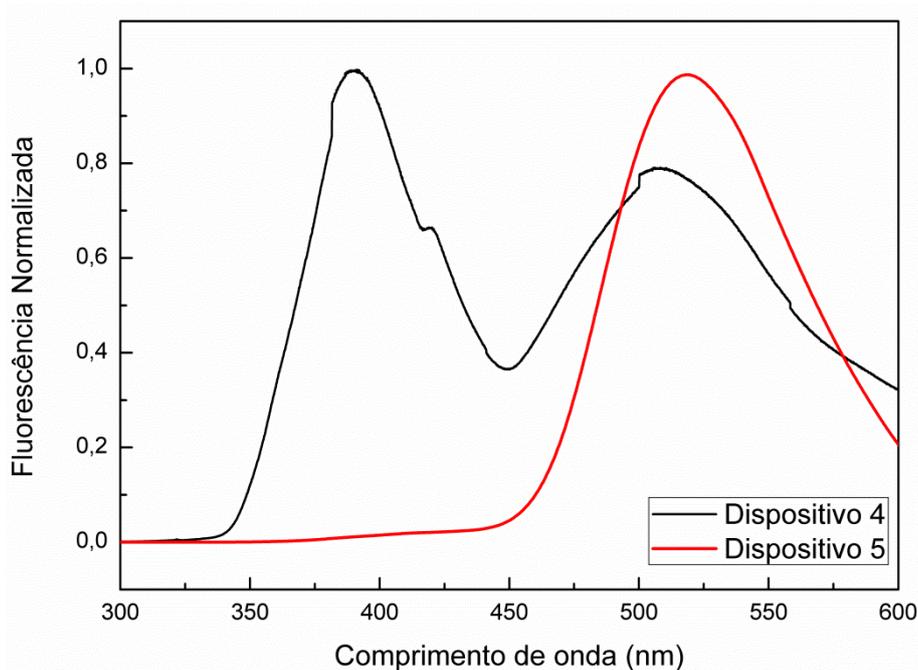


Figura 41: Espectro de fotoluminescência dos dispositivos 4 e 5.

As emissões dos dispositivos 6, 7, 8 encontram-se na Figura 42. Esses dispositivos foram construídos utilizando um derivado da HBO. No dispositivo 6 observa-se novamente que o PVK transfere sua energia para o composto 4OITC, portanto há apenas uma emissão em torno de 500nm, característica da molécula 4OITC.

No dispositivo 7, podemos observar duas emissões, uma em torno de 500nm, e outra em 394nm, sendo esta mais intensa. Nesse caso não houve troca de energia entre os dois materiais, e é possível se observar as emissões características dos dois materiais, porém, a emissão do PBD é mais intensa. O que foi observado durante a realização das medidas dos dispositivos é que a emissão que tem mais intensidade geralmente é devido ao último material que foi depositado.

A emissão do dispositivo 8 em 520nm, ocorre devido a HBO.

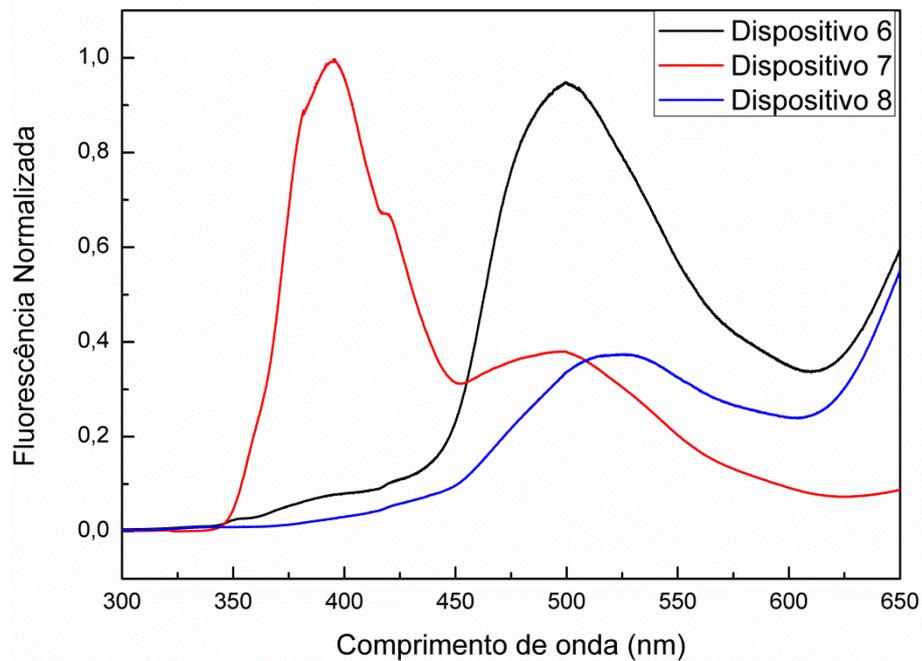


Figura 42: Espectro de fotoluminescência dos dispositivos 6, 7 e 8.

### 5.6.2 Eletroluminescência

A eletroluminescência de todos os dispositivos ocorreu na mesma região do espectro, região do vermelho, pode-se observar nas Figuras 43, 44 e 45, que a emissão começa em torno de 600nm e termina em 1100nm. Essa emissão não era esperada, visto que na maioria dos casos a eletroluminescência e a fotoluminescência possuem a mesma emissão.

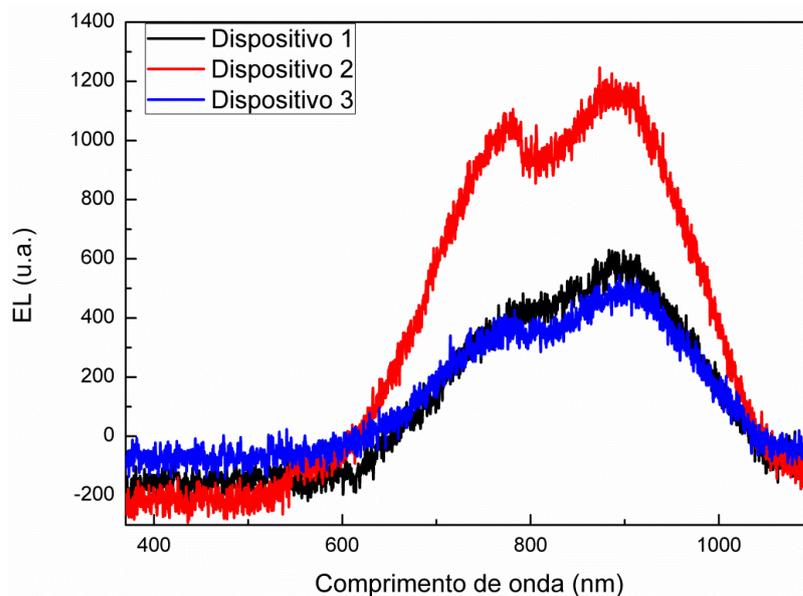


Figura 43: Espectro de eletroluminescência dos dispositivos 1, 2 e 3.

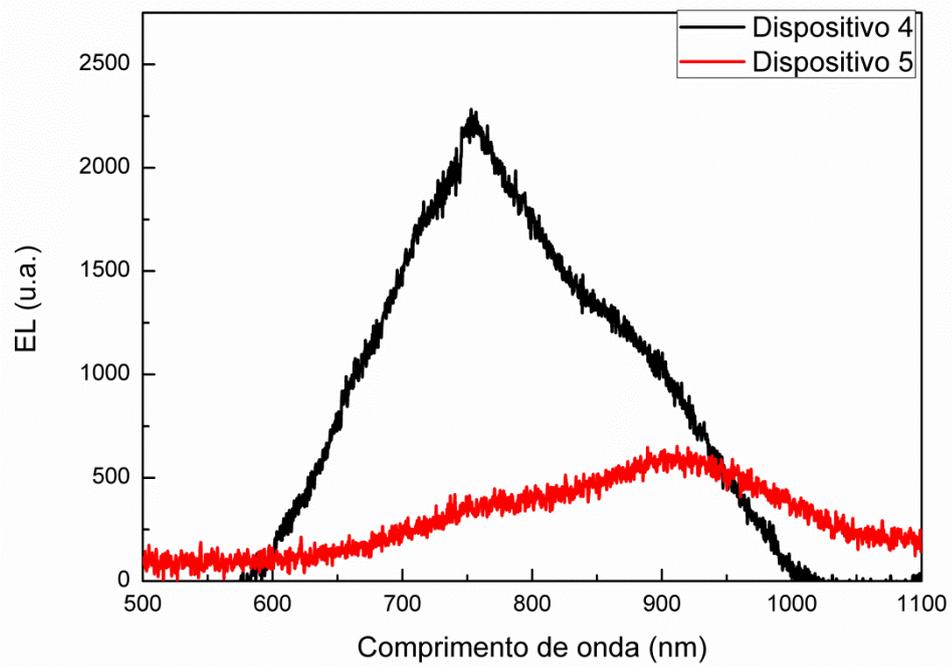


Figura 44: Espectro de eletroluminescência dos dispositivos 4 e 5.

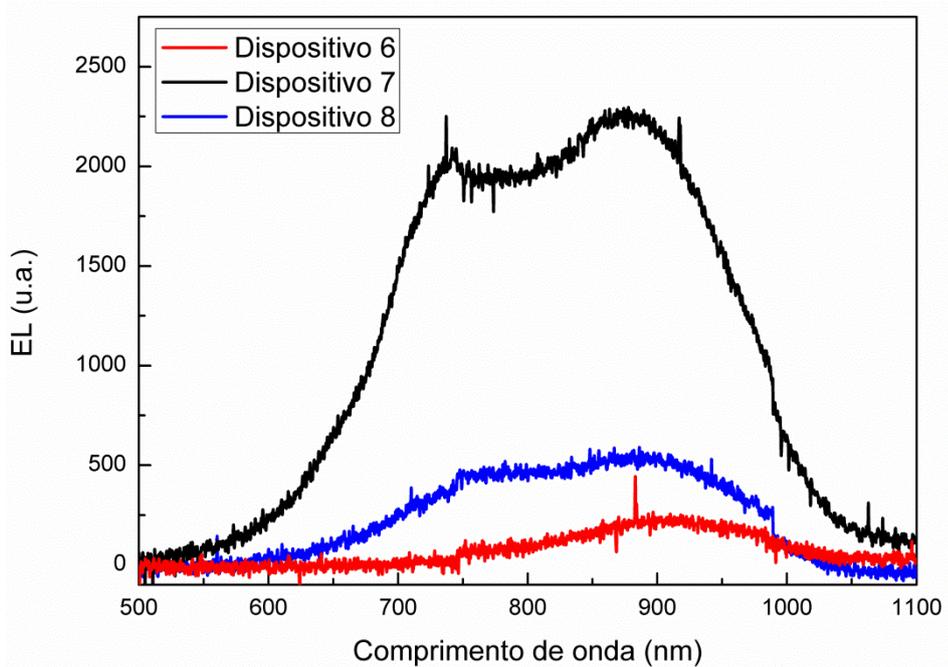


Figura 45: Espectro de eletroluminescência dos dispositivos 6, 7 e 8.

A hipótese encontrada para a ocorrência desta emissão ter praticamente o mesmo perfil em todos os materiais é o fato de que a espessura das camadas dos dispositivos podem ser muito finas, ocasionando uma mobilidade superior de algum portador, fazendo com que a recombinação dos portadores ocorra próximo aos contatos e não na camada orgânica emissora. Se houver mobilidade maior de buracos, a recombinação elétron-buraco, ocorre nas imediações do catodo. Desse modo, há um favorecimento de decaimentos não radiativos, fazendo com que a emissão de luz seja diminuída [76]. A baixa eficiência de emissão desse dispositivo, pode ser devido a características inerentes aos próprios materiais orgânicos.

As camadas dos dispositivos foram construídas através da deposição por *spin-coating* de soluções contendo os compostos, e pode ser que na eletroluminescência ocorra ativação de outros mecanismos diferentes da fotoluminescência, obtendo-se assim um espectro de emissão amplo.

## 6 Conclusões

Neste trabalho foi possível a realização da caracterização teórica e experimental das propriedades ópticas e vibracionais dos compostos de isotiocianatos benzazolas. Obteve-se as energias de absorção e emissão de luz, níveis de energia dos orbitais eletrônicos, densidade de energia dos orbitais e caracterização vibracional Raman ativa. Os resultados experimentais estão em boa concordância com os resultados obtidos via simulação computacional. A simulação computacional torna-se uma boa opção quando se deseja utilizar compostos novos.

Esses compostos apresentam o mecanismo de emissão de luz através da transferência protônica intramolecular e por meio dos resultados experimentais e teóricos pode-se constatar a influência da ligação intramolecular de hidrogênio nas características fotofísicas dos compostos. Com os resultados de absorção no ultravioleta e fotoluminescência na região do visível, foram observados grandes deslocamentos Stokes caracterizando a ocorrência do mecanismo de ESIPT.

Pode-se observar que a variação do heteroátomo N, O e S ocasionaram pequenas diferenças nas propriedades moleculares, porém a remoção da ligação de hidrogênio intramolecular acarretou em diferenças significativas em comparação ao composto 4SITC.

A partir da caracterização realizada verificou-se a potencialidade destes materiais para a construção de um dispositivo OLED. Os dispositivos apresentaram baixa emissão de luz e baixa eficiência. Para trabalhos futuros serão necessários novas técnicas de deposição de filmes, possibilitando a formação de multicamadas no OLED.

## 7 Referências Bibliográficas

- [1] S. D. E. M. Cassemiro; Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [2] J. H. Burroughes, et al.; Light-emitting diodes based on conjugated polymers; *Nature*; vol. 347, 1990.
- [3] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat; Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies; *Polym. Int.*, vol. 55(6), p. 572–582, 2006.
- [4] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, and U. Scherf; Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 47(22), p. 4070–98, 2008.
- [5] J. P. F. Martins; Desenvolvimento e Estudo de Novos Materiais para Aplicação em OLEDs; Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Coimbra, 2013.
- [6] K. de C. Teixeira; Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs; Dissertação de Mestrado, PucRio, Rio de Janeiro, 2010.
- [7] R. Fernandez; Polímeros condutores e suas principais aplicações na indústria eletrônica; Monografia, Faculdade de Tecnologia da Zona Oeste, São Paulo, 2011.
- [8] M. Pope, H. P. Kallmann, e P. Magnante; Electroluminescence in Organic Crystals; *Journal of Chemical Physics*, vol. 38, p. 2042, 1963.
- [9] W. Helfrich, W. Schneider; Recombination radiation in anthracene crystals; *Physical Review Letters*, vol. 14(7), p. 229 - 231, 1965.
- [10] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, vol. 51(12), p. 913 - 915, 1987.
- [11] World Organic Electronics Market - Opportunities and Forecasts, 2013 – 2020; <https://www.alliedmarketresearch.com/printed-organic-and-flexible-electronics-market>. Último acesso em 20/01/2016.
- [12] R. Faria, M. Cremona; Estratégia de Desenvolvimento da Nanoeletrônica (Eletrônica do Futuro); <http://www.forumnacional.org.br/pub/ep/EP0597.pdf> . Último acesso em 20/01/2016

- [13] R. E. Aderne; Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes; Dissertação de Mestrado, PucRio, Rio de Janeiro, 2013.
- [14] M. D. Kuplich; Síntese, caracterização e estudo fotofísico de novos derivados triazínil-benzazólicos fluorescentes por ESIPT; Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- [15] M. G. Holler, L. F. Campo, A. Brandelli, and V. Stefani; Synthesis and spectroscopic characterisation of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazole isothiocyanates as new fluorescent probes for proteins; *Journal of Photochemistry and photobiology at chemistry*, vol. 149, p. 217–225, 2002.
- [16] M. L. McKee and S. M. Kerwin; Synthesis, metal ion binding, and biological evaluation of new anticancer 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole analogs of UK-1; *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 16(4), p. 1775–83, 2008.
- [17] L. F. Campo; Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos; Tese de Doutorado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2003.
- [18] S. M. Chang, K. L. Hsueh, B. K. Huang, J. H. Wu, C. C. Liao, and K. C. Lin; Solvent effect of excited state intramolecular proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzothiazole upon luminescent properties; *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200(10), p. 3278–3282, 2006.
- [19] WU Xiao-Ming, et al; White Organic Light-Emitting Devices Based on 2-(2-Hydroxyphenyl) Benzothiazole and Its Chelate Metal Complex, *Chin. Phys. Lett.*; vol. 22(7), p. 1797, 2005.
- [20] K. R. Phatangare, V. D. Gupta, A. B. Tathe, V. S. Padalkar, V. S. Patil, P. Ramasami, and N. Sekar; ESIPT inspired fluorescent 2-(4-benzo[d]oxazol-2-yl)naphtho[1,2-d]oxazol-2-yl)phenol: experimental and DFT based approach to photophysical properties; *Tetrahedron*, vol. 69(6), p. 1767–1777, 2013.
- [21] X. Lan, D. Yang, X. Sui, and D. Wang; Time-dependent density functional theory (TD-DFT) study on the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-hydroxybenzoyl compounds: significance of the intramolecular hydrogen bonding; *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 102, p. 281–5, 2013.
- [22] Y. Sheena Mary, K. Raju, T. E. Bolelli, I. Yildiz, H. I. S. Nogueira, C. M. Granadeiro, and C. Van Alseony; FT-IR, FT-Raman, surface enhanced Raman scattering and computational study of 2-(p-fluorobenzyl)-6-nitrobenzoxazole; *J. Mol. Struct.*, vol. 1012, p. 22–30, 2012.

- [23] F. S. Rodembusch, P. Leusin, and C. Medina, Synthesis and spectroscopic characterisation of new ESIPT fluorescent protein probes; *Photochem. Photobiol. Sci.*; vol. 4, p. 254-259, 2005.
- [24] L. S. Lima; Síntese e estudo das propriedades luminescentes do SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado com íons Cr<sup>3+</sup>; Dissertação de Mestrado Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- [25] G. Wiethaus; Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear; Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.
- [26] V. S. Padalkar and S. Seki; Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT)-inspired solid state emitters; *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45(1), p. 169–202, 2015.
- [27] P. F. Dick; Síntese e Estudo Fotofísico de marcadores moleculares fluorescentes para bicamadas lipídicas; Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2012.
- [28] L. M. Schneider; Propriedades Ópticas e vibracionais de compostos orgânicos visando aplicações em optoeletrônica; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2012.
- [29] R. M. Alves, F. S. Rodembusch, C. Habis, and E. C. Moreira; FT-Raman and FTIR spectra of photoactive aminobenzazole derivatives in the solid state: A combined experimental and theoretical study; *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148(3), p. 833–840, 2014.
- [30] F. dos S. Grasel; Síntese, caracterização e estudo fotofísico de novos derivados triazínil-benzazólicos fluorescentes por ESIPT; Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- [31] V. L. e Calil; Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis; Dissertação de Mestrado Departamento de Física, PucRio, Rio de Janeiro, 2010.
- [32] A. Pereira; Desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [33] T. B. Fortuna, W. L. de Almeida; Estudo teórico de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) constituídos de pequenas moléculas (SMOLEDs); Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2010.
- [34] G. dos Santos; Estudo de dispositivos orgânicos emissores de luz empregando complexos de terras raras e de metais de transição; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- [35] S. K. Mizoguchi, G. Santos, A. M. Andrade, F. J. Fonseca, L. Pereira, e N. Y. Murakami Iha; Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with fac-[CIRe(CO)<sub>3</sub>(bpy)]; *Synth. Met.*, vol. 161(17–18), p. 1972–1975, 2011.
- [36] P. D. Angelo, M. Barra, A. Cassinese, M. G. Maglione, P. Vacca, C. Minarini e A. Rubino; Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinyl carbazole) for electroluminescent devices applications; *Solid-State Electronics*, vol. 51, p. 123-129, 2007.
- [37] M. Rebarz, et al; Photoluminescence of poly (N-vinylcarbazole) thin films deposited by dip-coating technique; *Optica Applicata*, vol. XXXV (3), p. 407-412, 2005.
- [38] J. de F. P. Souza; Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [39] I. Glowacki e Z. Szamel; The nature of trapping sites and recombination centres in PVK and PVK–PBD electroluminescent matrices seen by spectrally resolved thermoluminescence; *J. of Phy. D: Applied Physics*, vol. 43, 2010.
- [40] J. R. de Lucena Jr.; Estudo teórico e experimental de CFC's e HCFC's isolados em matrizes criogênicas; Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [41] P. A. D. Petersen; Cálculos *Ab initio* de interações entre Cd e bases nitrogenadas de DNA; Tese de Doutorado Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [42] P. F. Fávero; Análise da representatividade de nanopartículas via teoria do funcional da densidade; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- [43] N. H. Nicoleti; Modelagem computacional de óxidos da família das perovskitas; Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.
- [44] L. C. G. Freitas; Walter Kohn e Johgn Pople; Química nova na escola; *Premio Nobel 1998*, vol. 8, p. 8–11, 1998.
- [45] A. F. de Oliveira; Investigação da adsorção de arsênio e ácidos organofosfônicos em minerais de alumínio através de uma nova abordagem baseada na teoria do funcional de densidade; Tese de

Doutorado Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

- [46] N. H. Morgon, K. Coutinho, E. F. Laschuk, and P. R. Livotto; Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular; Livraria da Física, 2007.
- [47] T. Guerra; Estudo por teoria do funcional da densidade da adsorção do 2, 4, 6- trinitrotolueno sobre a superfície de óxido de magnésio; Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- [48] A. R. Silva; Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009.
- [49] H. de C. Georg; Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas; Tese de Doutorado Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [50] L. M. Sigaud; Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos; Dissertação de Mestrado Departamento de Física, PucRio, Rio de Janeiro, 2005.
- [51] Y. D. R. A. Paredes; Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular; Tese de Doutorado, PucRio, Rio de Janeiro, 2012.
- [52] M. C. F. Alves;  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ): filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos; Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- [53] A. S. Costa; Obtenção de filmes finos do sistema ZnO:Co depositados em substratos de vidro e safira via *spin-coating*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.
- [54] B. H. R. de Lima; Análise estrutural de filmes finos de hematita produzidos por *spin-coating* para geração de hidrogênio; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [55] F. O de Araújo; Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- [56] M. X. Oliveria; Efeitos da fototerapia de baixa intensidade em modelo experimental de tendinite em ratos; Tese de Doutorado, Universidade Camilo Castelo Branco, São José dos Campos, 2013.

- [57] "The Nobel Prize in Physics 1930". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 18 Jan 2016. <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1930/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/)>
- [58] O. Sala; I2 – uma molécula didática; Química Nova; vol. 31(4), p. 914–920, 2008.
- [59] D. P. P. Filho; Espectroscopia Raman aplicado ao beta-caroteno; Dissertação de Mestrado Instituto de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.
- [60] F. de S. D. dos S. Vilhena; Mecanismos de nitrosilação de Ferro-porfirinas por SNAP: cinética de reação e estabilidade em ambiente aeróbico; Tese de Doutorado, PucRio, Rio de Janeiro, 2006.
- [61] E. A. C. Guevara; Efeitos de um antipsicótico e um antidepressivo tricíclico sobre a bomba de sódio e potássio, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase: Estudo através de fluorescência; Dissertação de Mestrado, PucRio, Rio de Janeiro, 2005.
- [62] L. da S. G. Filho; Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópicas do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo; Tese de Doutorado, PucRio, Rio de Janeiro, 2010.
- [63] M. Takara; Propriedades Ópticas de Absorção e Emissão Fluorescente do Ácido orto-Aminobenzóico e seus Derivados em meio solvente; Tese de Doutorado, Departamento de Física e Matemática, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.
- [64] T. S. Bürger; Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise; Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2011.
- [65] V. D. de Araújo; Síntese e caracterização estrutural, morfológica e e óptica de partículas de PbCrO<sub>4</sub> e Pb<sub>2</sub>CrO<sub>5</sub> e sua dispersão em SiO<sub>2</sub>; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [66] J. M. Ferreira; Fotoluminescência dos tungstatos Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>WO<sub>4</sub>; Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- [67] A. D. G. Rodrigues; Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades; Rev. Brasileira de Ensino de Física; vol. 34(4), p. 4309, 2012.
- [68] I. R. Grova; Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-2,5-tiofeno); Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

- [69] M. M. Faleiros; Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados; Dissertação de Mestrado Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [70] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [71] J. M. Toldo; Estudo teórico da reação de cicloadição [3+2] 1, 3-dipolar para a formação do anel isoxazolina utilizando teoria do funcional da densidade e modelos implícitos de solvente; Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- [72] A. A. R. Mota, J. R. Corrêa, T. O. Lopes, H. C. B. De Oliveira, and B. A. D. Neto; Theoretical Photophysics (DFT) of Fluorescent Benzothiadiazole Probes; *Rev. Virtual Química*, vol. 7(1), p. 357–389, 2015.
- [73] F. S. Rodembusch; Síntese, caracterização e e estudo fotofísico de heterociclos fluorescentes por ESIPT e suas aplicações na preparação de novos materiais; Tese de Doutorado Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- [74] J. F. M. Cruz; Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-Raman; Tese de Doutorado, PucRio, Rio de Janeiro, 2003.
- [75] L. P. Etcheverry, F. S. Rodembusch, H. I. Boudinov, A. Gündel, E. C. Moreira; Photoactive thin films based on benzoxazole derivatives; *Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, 2015 30th Symposium on , vol., n., p.1-4, 2015.
- [76] C. A. F. de F. R. Costa; Projeto de Diodos Orgânicos Emissores de Luz com o Auxílio de Técnicas da Inteligência Computacional, Dissertação de Mestrado Departamento de Física, PucRio, Rio de Janeiro, 2011.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:**

Resultados parciais desta Dissertação apresentados no seguinte evento:

30th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2015.

**Título:** Photoactive thin films based on benzoxazole derivatives (pôster).

**Autores:** L. P. Etcheverry, F. S. Rodembusch, H. I. Boudinov, A. Gündel, E. C. Moreira