

**Welber Gianini Quirino**

**Produção e caracterização de dispositivos orgânicos  
eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  
 $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras**

**Tese de Doutorado**

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

Orientador: Prof. Marco Cremona.

Rio de Janeiro, 16 de Março de 2007.

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Welber Gianini Quirino**

**Produção e caracterização de dispositivos orgânicos  
eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  
 $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras**

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

**Prof. Marco Cremona**  
Orientador  
PUC-RIO

**Prof. Hermi Felinto de Brito**  
USP

**Prof. Maria José V. Bell**  
UFJF

**Prof. Maria Luiza Rocco**  
UFRJ

**Prof. Sônia Renaux Wanderley Louro**  
PUC-RIO

**Prof. José Eugênio Leal**  
Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de Março de 2007

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

**Welber Gianini Quirino**

Graduou-se em Física pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Bauru, São Paulo, em 2000. Obteve o título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, Minas Gerais, em 2003.

## Ficha Catalográfica

Quirino, Welber Gianini

Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras/ Welber Gianini Quirino; Orientador: Marco Cremona. - Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2007.

1v., 256 p.: il.; 29.7 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

1. Física - Teses. 2. Dispositivos eletroluminescentes. 3. OLEDs. 4. eletroluminescência. 5. Complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras. 6. filmes finos. 7. nanotecnologia. I. Cremona, Marco. II Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III Título.

*Aos meus filhos Matheus e Júlia e à minha esposa Mariana.*

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus.

Aos meus pais Valmir e Maria Helena pelo poio e incentivo constante.

Aos meus filhos Matheus e Júlia e à Minha esposa Mariana pelo carinho, pelo incentivo e pela paciência durante todos esses anos.

Aos meus familiares, Alda, René, Henrique, Daniel e Carolina, por toda ajuda durante este período.

Ao meu orientador, Marco Cremona, por ter me dado a oportunidade de concluir mais esta etapa, por ter tido interesse e dedicação em todos os momentos desse curso, por ter me ajudado nos momentos difíceis, além de ter me proporcionado um trabalho novo, empolgante e bonito.

Aos professores e técnicos do Departamento de Física, pelos conhecimentos adquiridos e pelo apoio técnico.

Aos Professores Hermi F. Brito, Marian Davolos, Severino A. Júnior e Petrus A. Santa Cruz pelos complexos orgânicos utilizados neste trabalho.

Aos colaboradores e amigos Hércules E. Teotônio, Marco A. Guedes, Patrícia Lima, Renata Adati, Sérgio Lima, Patrícia Nobrega, pelos complexos orgânicos sintetizados, pelos trabalhos e discussões em conjunto e pelo apoio em todos esses anos.

Aos meus amigos do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) Reynaldo, Cristiano, Sully, Paula, Letícia, Bernardo, Mariana, Laura, Renata, Denis, Rafael Brasil, Rafael Mendes, Denis, Helder e Felipe pelo apoio, sugestões, discussões e trabalhos desenvolvidos em conjunto.

A todos os professores e funcionários da PUC-Rio que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

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

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

## Sumário

1	Introdução	1
1.1.	Estado da Arte	2
1.2.	Justificativa	7
1.3.	Escolha dos materiais	8
1.4.	Objetivos Gerais	8
1.4.1.	Objetivos Específicos	9
1.5.	Metas e Resultados Esperados	11
1.6.	Organização da Tese	11
2	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs	15
2.1.	Configuração e Funcionamento	15
2.1.1.	Fabricação e Arquitetura dos Dispositivos	15
2.1.2.	Funcionamento	18
2.2.	Materiais	20
2.2.1.	Injetores de Carga	20
2.2.1.1.	Injetores de Elétrons	21
2.2.1.2.	Injetores de Buracos	23
2.2.2.	Transportadores de Carga	26
2.2.2.1.	Transportadores de Elétrons	26
2.2.2.2.	Transportadores de Buracos	28
2.3.	Mecanismos de Injeção e de Transporte de Cargas	29
2.3.1.	Mecanismo de Injeção de Cargas em OLEDs	30
2.3.2.	Influência do processo de transporte na condutividade elétrica	32
2.3.3.	Injeção e transporte de cargas num OLED tipo heterojunção	34
2.3.4.	A eletroluminescência nos OLEDs de heterojunção	38
2.3.5.	Limites Operacionais de Funcionamento	40
2.3.5.1.	Acoplamento Óptico	40
2.3.5.2.	Eficiência Quântica	41
3	Os Íons Terras-Raras	48
3.1.	Introdução	48
3.2.	Resumo Histórico	48
3.3.	Propriedades Gerais	49

3.4. Propriedades Espectroscópicas dos Íons TR <sup>3+</sup>	50
3.5. Os Complexos organo-metálicos de Terras-raras	54
3.5.1. Estrutura dos complexos de terras-raras β-dicetonatos	54
3.5.2. Mecanismo de transferência de energia	55
3.5.3. Eletroluminescência dos complexos contendo íons lantanídeos	58
4 Procedimentos Experimentais	63
4.1. Introdução	63
4.2. Amostras	63
4.3. Síntese dos compostos orgânicos β-dicetonatos	65
4.4. Preparação das amostras	66
4.4.1. Preparação dos substratos dos dispositivos	66
4.4.1.1. Padrões simples com fita adesiva	66
4.4.1.2. Padrões Especiais com Fotolitografia	69
4.4.1.3. Limpeza	72
4.5. Deposição de filmes finos	72
4.5.1. Deposição física de filmes finos por fase vapor	72
4.5.2. Descrição do sistema de deposição	74
4.5.3. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos	76
4.5.3.1. Parâmetros de calibração do sistema de medidas de espessura dos filmes orgânicos (INFICON)	77
4.5.4. Deposição de filmes finos por <i>spin-coating</i>	78
4.5.5. Desenho dos dispositivos	79
4.5.6. Fabricação dos OLEDs	81
5 Técnicas Analíticas	83
5.1. Introdução	83
5.2. Medidas de Ópticas	83
5.2.1. Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência	87
5.2.2. Absorbância	89
5.2.3. Medidas de Fotometria e Radiometria	90
5.2.4. Medidas Radiométricas	90
5.3. Medidas Elétricas	93
5.3.1. Medidas I vs V	93

5.4. Caracterização Física e Química as amostras	94
5.4.1. Medidas de Espessura de Filmes Finos	94
5.4.2. Voltametria Cíclica	95
5.4.2.1. Obtenção dos parâmetros eletroquímicos	96
5.4.2.2. Eletrodos quimicamente modificados	100
5.4.2.3. Medidas de Voltametria Cíclica	101
5.4.3. Transição Vítreas	103
6 Fabricação e Caracterização de OLEDs usando complexos $\beta$ -dicetonatos de Terra- Raras como camada emissora	106
6.1. Introdução	106
6.2. <u>Sistema 1</u> – O Complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$	106
6.2.1. Experimental	107
6.2.1.1. Síntese do Complexo	107
6.2.1.2. Fabricação dos dispositivos	108
6.2.2. Resultados e Discussões	109
6.2.3. Conclusão (Sistema 1)	126
6.3. <u>Sistema 2</u> – O Complexo Binuclear $\beta$ -dicetonato	128
6.3.1. Introdução	128
6.3.1.1. Sistema Aceitador-Doador	130
6.3.2. Experimental	130
6.3.2.1. Síntese do Complexo	131
6.3.2.2. Fabricação dos Dispositivos	132
6.3.3. Resultados e Discussões	133
6.3.4. Conclusão (Sistema 2)	157
6.4. <u>Sistema 3</u> – Os Complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de $\text{TR}^{3+}$ - (Sais de Lítio)	159
6.4.1. Introdução	159
6.4.2. Experimental	160
6.4.2.1. Os Complexos	160
6.4.2.2. Fabricação dos Dispositivos	161
6.4.3. Resultados e Discussões	162
6.4.3.1. Caracterizações ópticas dos compostos dos Sais de Lítio na forma de pó e filmes finos	162
6.4.3.2. Dispositivos com $\text{Eu}^{3+}$	166
6.4.3.3. Dispositivos com $\text{Tb}^{3+}$	171

6.4.4. Conclusão (Sistema 3)	177
7 Fotodegradação de Compostos Orgânicos	181
7.1. Introdução	181
7.2. Espectroscopia de fotoelétrons (Fotoabsorção e Fotodegradação)	182
7.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy)	184
7.2.2. Espectroscopia de Camada Interna - NEXAFS ( <i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i> )	185
7.2.2.1. Ressonâncias $\pi^*$	187
7.2.2.2. Ressonâncias de Forma, $\sigma^*$	187
7.3. Luz Síncrotron	188
7.3.1. Linhas de Luz utilizadas neste trabalho	190
7.3.2. D08A - SGM ( <i>Spherical Grating Monochromator beam line</i> )	190
7.3.3. D05A - TGM ( <i>Toroidal Grating Monochromator beam line</i> )	191
7.4. Experimental	191
7.4.1. Deposição dos filmes	191
7.4.2. Montagem dos filmes orgânicos para análise por UPS, XPS e NEXAFS	192
7.5. Resultados	193
7.5.1. Alq <sub>3</sub>	196
7.5.2. MTCD	200
7.5.3. Complexo de Európio - Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub>	203
7.5.4. Conclusão	209
7.6. Aplicação – OLED usado como dosímetro de radiação UV portátil	211
7.6.1. Introdução	211
7.6.2. Experimental	213
7.6.3. Resultados	214
7.7. Conclusão	220
8 Conclusões	223
9 Produção	228
9.1. - Lista de publicações	228
9.2. - Patente registrada	229

## Lista de Figuras

- Fig. 2.1 - Arquiteturas típicas de OLEDs – (a) OLED monocamada, (b) OLED bicamada, (c) OLED tricamada e (d) OLED multicamada, onde CIB é a camada injetora de buracos, CTB é a camada transportadora de buracos, CEL é a camada eletroluminescente, CTE a camada transportadora de electrons e CIE a camada injetora de elétrons..... 16
- Fig. 2.2 – Representação da região de recombinação. (a) No dispositivo monocamada as mobilidades entre buracos e elétrons são bem diferentes, causando a recombinação em várias regiões diferentes, sendo que muitas das cargas são perdidas ao se recombinarem perto dos eletrodos. (b) no dispositivo tri-camada ideal as mobilidades de cardas são balanceadas, fazendo com que os portadores se recombinem numa região ótima, ou seja dentro da camada CEL..... 18
- Fig. 2.3 – Processo esquemático da Eletroluminescência. .... 19
- Fig. 2.4 – Diagrama de energias para um OLED monocamada de  $\text{Alq}_3$  para dois metais, mostrando a diferença entre Mg e Al. .... 21
- Fig. 2.5 – Característica (corrente-voltagem) para três OLEDs usando Al, Mg:Ag e LiF/Al como catodo respectivamente [3]..... 22
- Fig. 2.6 – (I a IV) Representação de algumas das várias reflexões que a luz emitida por um OLED pode sofrer ao passar de uma camada para outra até sair através do vidro. Também há emissão de luz pelas laterais do dispositivo (V), mas como a espessura de todas as camadas somadas não passa de algumas centenas de nanômetros, essa porção de luz é praticamente desprezível. Dependendo dos índice de refração das várias camadas e também do ângulo em que raio de luz é emitido dentro da zona de recombinação, este pode sofrer reflexões totais e/ou parciais durante sua trajetória até escapar para o ambiente. Nota: Usaremos na séc. 2.3.5 essa mesma figura para analisar mais detalhadamente os limites operacionais de funcionamento. .... 26
- Fig. 2.7 – Estrutura molecular do  $\text{Alq}_3$  ..... 27
- Fig. 2.8 – Eletroluminescência do  $\text{Alq}_3$  ..... 27
- Fig. 2.9 - Estrutura molecular de materiais orgânicos transportadores de buracos ..... 29
- Fig. 2.10 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e a injeção termoiônica, em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal.

- $\phi$  é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos..... 30
- Fig. 2.11 - (a) Vista em seção esquemática de um OLED com estrutura tipo heterojunção. (b) Esquema mostrando a distribuição exponencial de armadilhas no Alq<sub>3</sub>, em relação às energias orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi. (HOMO: *highest occupied molecular orbital*; LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*). ..... 35
- Fig. 2.12 – Junção orgânica “tipo p-n” num dispositivo bicamada sob tensão. A recombinação na CEL emite luz verde (~510 nm) proveniente dos estados excitados do Alq<sub>3</sub>. ..... 36
- Fig. 2.13 - Esquema mostrando a relaxação dos elétrons aprisionados no Alq<sub>3</sub> com um buraco minoritário, para formar uma distribuição de éxcitons Frenkel no gap do Alq<sub>3</sub>, os quais posteriormente se recombina para gerar a emissão eletroluminescente. .... 39
- Fig. 2.14 – Modelo clássico para a distribuição da luz no interior de um dispositivo OLED. .... 41
- Fig. 2.15 - Diagrama esquemático mostrando os processos de Eletroluminescência..... 42
- Fig. 3.1 - Níveis de energia para os TR<sup>3+</sup>. Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida sobre o íon no estado fundamental radiação cuja frequência é variada continuamente <sup>□</sup>. ..... 53
- Fig. 3.2 - Estrutura simplificada dos complexos de terras-raras octacoordenados. [O] indica o íon terra-rara central, [●] indica os átomos de oxigênios e/ou nitrogênios provenientes dos ligantes..... 55
- Fig. 3.3 - (a) Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras. Como exemplo foi usada uma das molécula β-dicetonas estudadas nesta tese (Eu(dmbm)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub>), que será descrita posteriormente. (b) Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para um íon lantanídeo trivalente, Ln<sup>3+</sup>, neste exemplo específico o íon Eu<sup>3+</sup>, onde nível de <sup>5</sup>D<sub>1</sub> é mais baixo que o estado tripleto T<sub>1</sub>. Notação: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia..... 56
- Fig. 3.4 - Representação esquemática do processo de emissão eletroluminescente envolvendo o “efeito antena”. ..... 60

Fig. 4.1 – Fotos mostrando o equipamento de deposição utilizado (UNIVEX 300) (esquerda) e parte interior da câmara de alto vácuo, onde são colocados os cadinhos com os materiais a serem depositados.....	74
Fig. 4.2 – Esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo utilizado para a deposição dos filmes orgânicos. (1) câmara de deposição, (2) visor (obló), (3) eixo central para rotação do porta-amostra, (4) porta-amostra, (5) shutter, (6) cristal de quartzo do controlador XTC-INFICON, (7) cadinhos, (8) eletrodos da fonte de alimentação.....	75
Fig. 4.3 – porta substratos usado na deposição dos filmes e dispositivos orgânicos. ....	76
Fig. 5.1 - Diagrama ilustrando a absorção, o decaimento radiativo e não radiativo caracterizados pelas suas taxas $\Gamma$ e $k$ , respectivamente. (A, absorção; F, fluorescência). ....	86
Fig. 5.2 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. O sistema eletrônico de controle e o computador não são mostrados.....	88
Fig. 5.3 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. A região em destaque ilustra como é feita a conexão para a medida de eletroluminescência. ....	89
Fig. 5.4 - Exemplo de um espectro de absorção de um material na vizinhança do edge ( $\lambda_0$ ) de absorção.....	90
Fig. 5.5 – Função da luminosidade relativa, como definido pela CIE para a visão fotóptica normal. ....	92
Fig. 5.6 - Esquema utilizado nesta tese para obter as curvas características $I$ - $V$ dos OLEDs. ( $\Omega$ ) resistência elétrica ( $1K\Omega$ ).....	94
Fig. 5.7 - Linha traçada pelo perfilômetro de um risco feito num filme orgânico. 95	
Fig. 5.8 - Diagrama de bandas para um estrutura metal/orgânico/metal. ....	96
Fig. 5.9 - Relação entre o potencial eletroquímico, $E'_{ox}$ e $E'_{red}$ , potencial de ionização IP e banda proibida $E_g$ , de um estrutura de bandas de uma molécula. ....	97
Fig. 5.10 - Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização, em destaque o ponto onde se determina o IP. ....	100
Fig. 5.11 – Ciclovoltamograma de um filme fino de $Alq_3$ depositado sobre o eletrodo de grafite.....	102
Fig. 6.1 - Estrura química do complexo bmdm.....	106
Fig. 6.2 - Representação esquemática do complexo $[Eu(bmdm)_3(ttpo)_2]$ .....	108
Fig. 6.3 - Espectros de Absorção na região do UV-vis do complexo de Európio (linha vermelha – gap = 3,22 eV), bmdm (linha preta – gap = 3,22 eV) e	

tpo (linha azul – gap = 4,50 eV) todos em solução alcoólica e medidos a temperatura ambiente.....	110
Fig. 6.4 - Espectro de fotoluminescência à baixa temperatura do complexo de Európio, mostrando as estreitas e típicas linhas de emissão do íon $\text{Eu}^{3+}$ , atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_J$ ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). O gráfico inserido mostra o espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de um filme de 50nm depositado termicamente sobre quartzo.....	111
Fig. 6.5 – Estrutura esquemática do dispositivo 1 .....	112
Fig. 6.6 - Eletroluminescência do dispositivo 1 – (bicamada) em função da tensão aplicada. O gráfico inserido mostra o aumento da intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ em função do aumento da tensão aplicada. ....	113
Fig. 6.7 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, $X = 0,66$ , $Y = 0,33$ (circulo).....	114
Fig. 6.8 – Característica I vs V para o dispositivo 1 - bicamada.....	114
Fig. 6.9 - Estrutura esquemática do dispositivo 2.....	115
Fig. 6.10 – A transição radiativa ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ não é favorecida devido ao efeito de desativação por relaxação cruzada entre íons TR vizinhos. ....	116
Fig. 6.11 – Eletroluminescência do dispositivo 2 – tricamada em função da tensão aplicada.....	117
Fig. 6.12 – Espectro de Fotoluminescência do complexo ligante bmdm excitado a $\lambda = 360$ nm.....	118
Fig. 6.13 - Eletroluminescência do dispositivo 3 em função de algumas tensões aplicadas.....	118
Fig. 6.14 – Eletroluminescência do dispositivo 3 com o ligante bmdm como camada emissora (linha preta contínua); Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 2 (linha pontilhada vermelha).....	119
Fig. 6.15 - Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon lantanídeo trivalente, $\text{Eu}^{3+}$ , com ênfase para o mecanismo de eletrofosforescência molecular (EP), $T_1 - S_0$ , linha (3). Notação: A = absorção; F = fluorescência; EP = Eletrofosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia. ....	120
Fig. 6.16 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, $X = 0,66$ , $Y = 0,33$ (circulo) e para o dispositivo 2, $X = 0,46$ , $Y = 0,44$ (triângulo) ....	121
Fig. 6.17 - Eletroluminescência de outro dispositivo tricamada em função da tensão aplicada.....	122

- Fig. 6.18 – Característica I vs V do segundo dispositivo 2 – tricamada, utilizando a fonte de tensão programável Keithley 2240. .... 122
- Fig. 6.19 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 – tricamada com eixos log-log. .... 123
- Fig. 6.20 - Comportamento característico para o gráfico  $\ln(I/V^2) \times (1/V)$  para o OLED baseado  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$  tricamada. É possível distinguir duas regiões distintas de injeção de cargas; a primeira (p) onde temos injeção predominante de buracos e uma segunda (n) com injeção predominante de elétrons. As duas linhas contínuas representam aproximações do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim). .... 124
- Fig. 6.21 – Voltamograma do complexo  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ . O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite. A expressão matemática inserida no gráfico mostra o cálculo realizado para achar o valor em energia do HOMO, utilizando a expressão (5.7) da Sec. (5.4.2). .... 125
- Fig. 6.22 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorbância. As linhas pontilhadas representam a posição do  $\text{Alq}_3$  (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV). .... 126
- Fig. 6.23 – Passado e futuro da iluminação ambiente. Um OLED branco produzido pela *GE Global Research*, que produz 70 lúmens e com uma eficiência de 7 lm/W. .... 129
- Fig. 6.24 – Sistema doador-aceitador. A sobreposição das bandas é condição necessária para transferência de energia. .... 130
- Fig. 6.25 – Estrutura Molecular do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  ... 131
- Fig. 6.26 – Estrutura molecular do ligante phenterpy - 4',4''-(1,4-Phenileno)bis-(2,2':6',2''-terpiridina), chamado ao longo deste trabalho de apenas "phenterpy". .... 132
- Fig. 6.27 - Espectros de Absorção na região do UV-vis do complexo binuclear, (linha vermelha – detector em 614 nm, (Eu)), (linha verde – detector em 440 nm, (Tb)). Ambos os espectros obtidos a partir de um filme do complexo binuclear depositado termicamente sobre quartzo e medidos a temperatura ambiente. O gap óptico foi estimado em 3,61 eV. .... 134
- Fig. 6.28 – Espectro de Fotoluminescência do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  em solução alcóolica a (a) baixa temperatura e (b) temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm. O pico em 614 nm

- corresponde à transição eletrônica  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que o pico em 550 nm corresponde à transição eletrônica do  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  do  $\text{Tb}^{3+}$ . ..... 135
- Fig. 6.29 - Espectro de Fotoluminescência a temperatura ambiente do filme de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  depositado sobre quartzo com  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm. Não há diferença significativa entre este espectro e o obtido a partir do composto em pó. .... 136
- Fig. 6.30 - Estrutura esquemática do dispositivo 1..... 137
- Fig. 6.31 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/[ $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3(20)$ ]/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 580 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB. A seta indica a eletroemissão do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante. O gráfico inserido mostra a característica I vs V de um diodo típico. .... 138
- Fig. 6.32 – Foto do dispositivo 1 em funcionamento com emissão predominantemente azul, conseqüência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência dos ligantes. .... 139
- Fig. 6.33 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,24; Y = 0,19 (círculo) ..... 139
- Fig. 6.34 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/phenterpy(20)]/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 510 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante phterpy. .... 140
- Fig. 6.35 – Espectros de Electroluminescência na região do azul a temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/Al(100) para diferentes valores de tensão. .... 141
- Fig. 6.36 - Eletroluminescência do dispositivo 1 com o complexo binuclear como camada emissora (linha azul contínua); Eletroluminescência do dispositivo 3 com o complexo phterpy como camada emissora (linha preta contínua); Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 3 (linha vermelha contínua). .... 142
- Fig. 6.37 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0.15, Y = 0,12 (círculo) ..... 143
- Fig. 6.38 - Característica I vs V para o dispositivo 2 – (NPB)..... 143
- Fig. 6.39 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 com eixos log-log.... 144
- Fig. 6.40 - Estrutura esquemática do dispositivo 4..... 145

- Fig. 6.41 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(20)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Houve um aumento banda larga centrada em 580 nm associada com a eletrofosforescência do ligante. Este aumento se deve ao aumento da banda centrada em 510 nm associada com a emissão do Alq<sub>3</sub>. A seta indica a eletroeluminescência do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante. .... 146
- Fig. 6.42 - Foto do dispositivo 3 em funcionamento. A intensa emissão branca (20 cd/m<sup>2</sup>) é consequência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência do ligante, (iii) fluorescência do Alq<sub>3</sub> e (iv) fluorescência do Eu<sup>3+</sup> ..... 146
- Fig. 6.43 – Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 5 com maior espessura do complexo binuclear (40) e menor espessura do Alq<sub>3</sub> (20) para diferentes valores de voltagem aplicada. .... 147
- Fig. 6.44 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE (círculo) para o dispositivo 3 funcionando a 18 V e (triângulos) quando o dispositivos está funcionando a diferentes voltagens (A=23V, B=25V, C=27V, D=28V and E=30). O espectro correspondente a cada um desses pontos está mostrado na Fig. 6.43. .... 148
- Fig. 6.45 - Voltamograma do complexo binuclear. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica. .... 150
- Fig. 6.46 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq<sub>3</sub>. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorbância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq<sub>3</sub> (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV). .... 150
- Fig. 6.47 – Estrutura molecular do ligante 4'4'Bipiridina..... 151
- Fig. 6.48 - Espectro de Fotoluminescência do Eu(btfa)<sub>3</sub>•Bipy•Tb(acac)<sub>3</sub> a temperatura ambiente com  $\lambda = 357$  nm e  $\lambda = 369,9$  nm. O pico em 614 nm corresponde à transição eletrônica <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> do Eu<sup>3+</sup>. O gráfico inserido é uma ampliação da região 450 a 560 e mostra os picos característicos do Tb<sup>3+</sup>, onde a transição em 550 nm corresponde à transição eletrônica do <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub>..... 152
- Fig. 6.49 – Espectros de excitação do complexo binuclear 2. Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup> (linha

- vermelha). Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do  $Tb^{3+}$  (linha verde). ..... 153
- Fig. 6.50 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo A: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•Bipy•Tb(acac)<sub>3</sub>(10)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Neste caso, uma banda larga está cobrindo todo o espectro de 400 a 700 nm. Esta banda está, como no caso dos dispositivos anteriores, associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB e do Alq<sub>3</sub>. É possível identificar agora a eletroemissão do  $Tb^{3+}$  junto com algumas bandas do  $Eu^{3+}$ , ambas parcialmente encobertas pela banda larga mencionada acima..... 154
- Fig. 6.51 – Característica I vs V do dispositivo A – binuclear 2..... 155
- Fig. 6.52 – Estrutura molecular do ligante bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona ..... 155
- Fig. 6.53 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do OLED baseado no composto trinuclear, com Tm(0,8), Tb(0,15) e Eu(0,05). O resultado é uma grande banda que cobre todo o espectro visível. .... 157
- Fig. 6.54 – Fórmula estrutural do complexo tetrakis-dibenzoilmetrano de európio (III) tetrahidratado. .... 161
- Fig. 6.55 - Fórmula estrutural do complexo tetrakis-acetilacetato de térbio (III). ..... 161
- Fig. 6.56 - O espectro de fotoluminescência do complexo sólido  $Li[Eu(dbm)_4]$  a baixa temperatura com  $\lambda_{exc} = 394$  nm, mostra as transições típicas do íon  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0-^7F_{0,1,2,3,4}$ ), acima. O espectro de fotoluminescência do complexo sólido  $Li[Tb(acac)_4]$  a baixa temperatura com  $\lambda_{exc} = 342$  nm, mostra as transições típicas do íon  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4-^7F_{2,3,4,5,6}$ ), abaixo..... 164
- Fig. 6.57 – Espectros de absorção e fotoluminescência na região do UV-vis do filme do complexo  $Li[Tb(acac)_4]$ , gráfico (a). Espectros de absorção, excitação e de fotoluminescência do filme de  $Li[Eu(dbm)_4]$ , gráfico (b). Todos os espectros obtidos a partir de um filme de fino sobre uma amostra de quartzo a temperatura ambiente..... 166
- Fig. 6.58 – Estrutura esquemática do dispositivo 1 ..... 167
- Fig. 6.59 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/ $Li[Eu(BDM)_4](50)$ /Al(160) para diferentes valores de voltagem. A pequena banda larga centrada em 435 nm pode ser associada com a eletroemissão do NPB. O gráfico inserido, mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico. .... 169
- Fig. 6.60 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/ $Li[Eu(BDM)_4](50)$ /Alq<sub>3</sub>(25)/Al(130) para

- diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB. O gráfico inserido, mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico. .... 169
- Fig. 6.61 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 3: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)<sub>4</sub>](70)/LiF(0,5)/Al(150) para diferentes valores de voltagem. .... 170
- Fig. 6.62 - Foto do dispositivo 3 em funcionamento com emissão predominantemente vermelha do íon Európio. .... 171
- Fig. 6.63 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,54, Y = 0,35, dispositivo 2, X=0,40 ; Y=0,33 e dispositivo 3, X=0,56 ; Y=0,36. .... 171
- Fig. 6.64 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/Li[Tb(acac)<sub>4</sub>](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB. .... 172
- Fig. 6.65 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 5: ITO/MTCD(40)/Li[Tb(acac)<sub>4</sub>](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. .... 173
- Fig. 6.66 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 4, X = 0,22, Y = 0,43 e para o dispositivo 5, X=0,24 ; Y=0,50. .... 174
- Fig. 6.67 - Característica I vs V para o dispositivo 5 - bicamada. .... 174
- Fig. 6.68 - Voltamogramas dos sais de Lítio. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica. .... 175
- Fig. 6.69 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq<sub>3</sub>. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorbância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq<sub>3</sub> (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV). .... 177
- Fig. 7.1 - Esquema do processo de fotoemissão. .... 184
- Fig. 7.2 – Mapa das linhas de Luz instaladas no LNLS. As linhas de luz que operam em raio-x estão representadas em azul, as linhas de luz que operam em ultravioleta e raios-x moles estão representadas em vermelho. Também aparecem no mapa, em verde, as três novas linhas previstas... 190
- Fig. 7.3 - Disposição dos filmes dos compostos orgânicos empregados em OLEDs no porta-amostra utilizado para os experimentos de UPS, XPS e NEXAFS realizados no LNLS. .... 192

- Fig. 7.4 - Representação 3D dos espectros de emissão (FL) do MTCD - gráfico (a), do Alq<sub>3</sub> - gráfico (b) e do complexo de Európio - gráfico (c), irradiados com lâmpada UV em 379, 397 e 348 nm, respectivamente. Decaimento da intensidade de FL em função do tempo de irradiação para os três compostos, gráfico (d). As constantes de tempo para os compostos são 45,8 ± 1,8 min para o MTCD, 19,6 ± 1,4 min para o Alq<sub>3</sub> e 23,2 ± 2,1 min para o complexo [Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], considerando-se a transição hipersensível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> do íon Eu<sup>3+</sup> [29]. ..... 195
- Fig. 7.5 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). 196
- Fig. 7.6 - Orbitais moleculares do Alq<sub>3</sub> obtidos pelo programa computacional Gaussian 98, utilizando o método Hartree-Fock na base 6-311g\*: a) HOMO, b) LUMO, c) LUMO+1, d) LUMO+2 <sup>[16]</sup>. ..... 197
- Fig. 7.7 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do nitrogênio do Alq<sub>3</sub> (degradado e não-degradado). ..... 198
- Fig. 7.8 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do oxigênio do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). 199
- Fig. 7.9 - Espectro de NEXAFS na borda K do nitrogênio do MTCD degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). ..... 200
- Fig. 7.10 - Espectro de fotoemissão do MTCD na borda N 1s do nitrogênio, antes (linha preta) e depois da irradiação em ordem zero da luz síncrotron (linha vermelha) (~10<sup>10</sup> fótons s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). ..... 201
- Fig. 7.11 - Os espectros de fotoabsorção e de fotodegradação do MTCD na borda 1s do carbono (hν = 400 eV), antes (linha preta) and depois da exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (~10<sup>10</sup> fótons s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). ..... 202
- Fig. 7.12 - Espectros de fotoemissão do MTCD cobrindo a banda de valência (hν = 250 eV) antes (linha preta) e depois de 20 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha). ..... 203
- Fig. 7.13 - Estrutura molecular do complexo de Európio - Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> .. 204
- Fig. 7.14 - Espectro de NEXAFS na borda do carbono e do Oxigênio do complexo de Európio Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). ..... 204
- Fig. 7.15 - Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da banda de valência (hν = 250 eV) até a borda 1s do carbono (hν

- = 400 eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha). ..... 206
- Fig. 7.16 - Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da borda do Eu 4p ( $h\nu = 400$  eV) até a borda 1s do oxigênio ( $h\nu = 600$  eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha). ..... 208
- Fig. 7.17 – Mapa da Radiação U.V sobre a Terra ( $\text{kJ/m}^2$ )..... 212
- Fig. 7.18 - Estrutura esquemática do dispositivo tricamada usado como dosímetro de radiação U.V. .... 214
- Fig. 7.19 – Estrutura molecular do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{Bipy}$  ..... 214
- Fig. 7.20 – Espectro de excitação (Exc – linha vermelha) e espectro de absorção do composto  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  depositado na forma de filme fino sobre quartzo. É evidente que ambos os espectros estão centrados em torno de 332 nm, confirmando a posição em energia da excitação para este complexo na forma de filme..... 215
- Fig. 7.21 – Espectro de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  sob a forma de filme fino depositado sobre quartzo. O espectro mostra as estreitas linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuídas às transições  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). ..... 216
- Fig. 7.22 – Eletroluminescência do dispositivo tricamada do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  em função da tensão aplicada. Como no caso da (FL) é possível identificar facilmente as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ... 216
- Fig. 7.23 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo sem a exposição da radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que intensidade inicial ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ) cai à metade em aproximadamente 80 minutos..... 217
- Fig. 7.24 – Montagem esquemática para os experimentos de fotodegradação dos filmes e Oleds baseados no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ . Onde, (1) Lâmpada de Xe, (2) monocromador de excitação, (amostra) filme fino ou OLED, (3) monocromador de emissão e (4) detector (fotomultiplicadora). ..... 218
- Fig. 7.25 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo entre doses de radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que intensidade inicial ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ) cai à metade em aproximadamente 60 minutos para o filme (quadrados pretos) contra apenas 5 minutos para o dispositivo (triângulos azuis). ..... 219

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Valores típicos de algumas propriedades do Alq <sub>3</sub> <sup>[36]</sup> .....	28
Tabela 3.1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os parênteses representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente. ....	49
Tabela 4.1 - Lista de compostos orgânicos usados durante a tese .....	64
Tabela 4.2 – detalhes do processo de decapagem do ITO .....	67
Tabela 4.3 – Fases e protótipos do processo de Fotolitografia .....	71
Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados durante o processo de deposição dos vários compostos estudados. ....	77
Tabela 4.5 – Detalhes dos dispositivos OLEDs construídos .....	80
Tabela 5.1 – Designação dos tipos de luminescência mais significativos.....	84
Tabela 5.2 – Principais unidades de medidas Radiométricas e Fotométricas ....	92
Tabela 5.3 - Valores encontrados na literatura para os níveis HOMO e LUMO para o Alq <sub>3</sub> . ....	102
Tabela 7.1 – Porcentagem de fotodegradação para o complexo de Európio Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> para excitações de O 1s, C 1s e valência. As porcentagens para as excitações do S 2p, S 2s, P 2p e P 2s não estão relacionados na tabela por terem tido 100% de degradação. Todos os espectros foram aproximadamente normalizados à mesma linha de base. ....	208

## Resumo

Welber Gianini Quirino. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-raras.** Rio de Janeiro, 2007. 260p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo que envolve a fabricação e a caracterização de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras. O estudo se coloca como continuação lógica da linha de pesquisa em dispositivos eletroluminescentes baseados em íons terras-raras, começada alguns anos atrás neste grupo de pesquisa.

Para a produção dos dispositivos foram empregadas várias técnicas de deposição de filmes finos, tais como deposição térmica resistiva, pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e *spin-coating*. A síntese dos compostos orgânicos, bem como alguns estudos adicionais pôde ser realizada através de colaborações com diversos grupos de pesquisas nacionais, os quais dispõem de recursos e capacitação em áreas complementares.

Os complexos orgânicos estudados foram divididos em três conjuntos, que chamamos de sistemas.

No sistema 1 estudou-se o complexo  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$  onde o ligante orgânico bmdm é um conhecido agente absorvedor de radiação UV bastante usado em protetores solares. Os OLEDs baseados neste complexo apresentaram intensa foto- e eletroluminescência com alta pureza de cor dada apenas pelas finas transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

No sistema 2 estudou-se o complexo chamado de binuclear. Este composto tem dois núcleos terras-raras coordenados numa mesma molécula. O primeiro binuclear estudado, o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$ , não apresentou as transições características dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  como era esperado inicialmente. Por outro lado, apresentou uma eletroluminescência sintonizável em duas situações distintas, a primeira em função da tensão aplicada e a segunda através de mudanças na arquitetura das camadas constituintes. Por causa desse efeito, mostramos a possibilidade de se construir um dispositivo

OLED emissor de luz branca.

Dentro desse sistema 2, ainda foram estudados OLEDs com complexos modificados quimicamente, chamados de “binuclear 2” e trinuclear. O complexo binuclear 2 apresentou as linhas de emissão dos íons  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ . Apesar de menos eficiente que o primeiro complexo binuclear, este estudo mostrou que através de manipulações moleculares (nanotecnologia) é possível sintetizar compostos capazes de emitir as linhas características de emissão dos íons terras-raras, ou seja, com um único complexo é possível obter duas emissões distintas. Por último, ainda como sistema 2, o complexo trinuclear, é uma mistura de compostos orgânicos contendo Tm, Tb e Eu e não formam uma única molécula, como no caso dos compostos binucleares. Este estudo foi iniciado recentemente e ainda não foi completamente explorado. Os primeiros testes mostraram que é possível usar este complexo também para fabricar OLEDs com emissão de cor branca, variando-se as quantidades relativas de Tm, Tb e Eu da mistura.

Sabendo-se que os ligantes  $\beta$ -dicetonas são os responsáveis pela transferência de energia para os íons  $TR^{3+}$ , através do efeito antena, o sistema 3, despontou como grande novidade, mostrando a construção de dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de TR, ou seja, compostos que possuem quatro ligantes  $\beta$ -dicetonas coordenados a um único íon TR. Com esse sistema conseguimos pela primeira vez uma emissão eficiente e pura das principais transições do íon Tb à temperatura ambiente.

O trabalho apontou, também, que tanto a irradiação com luz UV, quanto a exposição aos agentes atmosféricos (oxigênio, água, umidade, etc.) contribuem para uma rápida degradação dos complexos orgânicos com conseqüente decaimento do desempenho dos dispositivos fabricados. Para tanto, iniciamos um estudo para investigar as causas da degradação de alguns dos compostos orgânicos utilizados na fabricação de OLEDs. Os estudos de fotoabsorção e fotoemissão no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron foram fundamentais para tentar entender mais estes efeitos. Os resultados desse estudo mostraram que a técnica espectroscópica empregada neste trabalho pode ser utilizada para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. Utilizando a espectroscopia de fluorescência, se estudou a viabilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV.

## **Palavras-chave**

Dispositivos eletroluminescentes orgânicos, OLEDs, eletroluminescência, complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras, filmes finos, nanotecnologia.

## Lista Símbolos e abreviações

EL – Eletroluminescência; FL – Fotoluminescência.

LEDs – Light emission diodes,

HTL – Transportador de buracos

ETL – Transportador de elétrons

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

LOEM – Laboratório de Optoeletronica molecular

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

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

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

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

TCO – Óxidos transparentes condutores

TCL – Transporte de cargas limitado por armadilhas

SCL – Transporte de carga limitado por carga espacial

TFL – Limite de transporte de armadilha cheia

$\varepsilon$  - Campo elétrico aplicado

$\Delta$  – Diferença de energia entre a função trabalho do metal e o nível molecular

$\Phi$  - Energia do nível molecular

J – Densidade de corrente

$h$  – Constante de Planck

$k$  – Constante de Boltzmann

$\varphi$  - Barreira de potencial para injeção de portadores

$E_T$  - Nível de energia das armadilhas em relação ao LUMO

$\mu$  - Mobilidade dos portadores

## 1

## Introdução

Hoje em dia, a quase totalidade dos equipamentos eletrônicos incorpora displays e indicadores coloridos, sendo os mais comuns os LEDs (Light Emitting Diodes) e os LCDs (Liquid Crystal Displays). Porém, ao longo das últimas décadas houve um grande desenvolvimento na pesquisa para se obter dispositivos integrados baseados em materiais orgânicos, os quais são fortes candidatos à substituição dos LEDs e LCDs convencionais, como veremos a seguir <sup>[1,2,3]</sup>. De fato, existe uma infinidade de aplicações para esta nova classe de materiais nas mais diferentes áreas, a saber: dispositivos fotovoltaicos, sensores ópticos, sensores químicos, dispositivos emissores de luz.

Dentre os vários dispositivos baseados em compostos orgânicos mencionados anteriormente, destacamos os dispositivos orgânicos emissores de luz, os OLEDs. Estes dispositivos são de grande interesse científico/industrial devido à suas aplicações no desenvolvimento de displays, sensores e monitores de telas planas, além de aplicações relacionadas com o armazenamento óptico e a visualização de informações, tais como leitores e gravadores de CD/DVD e etc.) <sup>[1,2,3,4,5]</sup>. É importante frisar que o mercado de monitores de telas planas tem crescido rapidamente devido ao aumento da demanda de computadores portáteis, equipamentos de comunicação e produtos eletrônicos em geral. Este mercado consome cerca de dez bilhões de dólares por ano. Em 1998 esse orçamento atingiu a cifra de dezoito bilhões de dólares <sup>[6]</sup>. Estima-se que os dispositivos eletroluminescentes orgânicos reduzirão (a partir de 2020) em 50% o consumo de energia elétrica em iluminação nos Estados Unidos. Conseqüentemente, o estudo destes novos materiais tem aumentado significativamente nas últimas décadas com o intuito de abaixar o custo de fabricação, aumentar a eficiência e proporcionar alto contraste, larga faixa de temperatura de operação, ausência de irregularidades, objetivando uma vida útil maior quando comparado com monitores de telas planas que utilizam a tecnologia de cristais líquidos. As medidas ou propriedades de maior interesse do mercado são: luminância, representação de cor e contraste. Além disso, em comparação com os LCD, os OLEDs possuem: maior ângulo de visão, tempo de resposta mais rápido, maior brilho (luminância) e não precisam de fonte de

iluminação auxiliar para funcionar, consumindo, assim, menos energia elétrica [7,8,9,10,11,12].

Com a tecnologia OLED tem-se ainda a possibilidade de se construir displays sobre vários tipos de substratos, incluindo substratos flexíveis, o que dá margem à fabricação de uma série de novos dispositivos, que podem ser usados para em telas de computadores, TVs de telas planas, celulares, mostradores luminosos, iluminação de interiores em automóveis, aviões, estações de trem, metrô, aeroportos, sensores ópticos, sensores químicos, células fotovoltaicas e etc.

Os compostos orgânicos eletroluminescentes são capazes de produzir praticamente todas as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores [6]. Porém, muitos compostos orgânicos, como a maioria dos polímeros, apresentam bandas de emissões largas dificultando assim o seu uso em displays de alta resolução cromática. O problema com os compostos emissores de bandas largas pode ser contornado com a utilização de compostos de íons terras-raras trivalentes ( $TR^{3+}$ ) [13,14]. Uma das maiores vantagens da aplicação de complexos contendo estes íons como centros emissores é devido aos seus comportamentos espectroscópicos oriundos da blindagem efetiva do ambiente químico dos elétrons 4f pelos elétrons das subcamadas preenchidas  $5s^2$  e  $5p^6$ . Um detalhamento mais aprofundado sobre os sistemas terras-raras será mostrado em momento oportuno, por hora importa saber que esse efeito de blindagem torna os íons  $TR^{3+}$  promissores em sistemas eletroluminescentes por exibirem espectros luminescentes característicos com a presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível. Por exemplo, compostos contendo os íons trivalentes európio ( $Eu^{3+}$ ) e térbio ( $Tb^{3+}$ ) são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas estreitas oriundas das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~ 610 nm) e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (~ 545 nm), permitindo assim a obtenção de dispositivos que emitam cores puras (monocromáticas).

## 1.1. Estado da Arte

A física do estado sólido é uma vasta área da física onde se trata da compreensão das propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e ópticas da matéria sólida. Há muito tempo que a física do estado sólido considera que os materiais podem ser classificados basicamente em três grupos distintos, sendo eles os metais, os isolantes e os semicondutores.

Sabe-se que os metais não têm *bandgap*<sup>1 [15]</sup> e que seus elétrons livres podem se mover livremente na banda de condução, o que lhes confere excelente condutividade. Os isolantes, antagonicamente, possuem um *bandgap* muito grande para mover os elétrons da banda de valência para a de condução, lhes conferindo assim, péssima condutividade. Já os semicondutores, comportam-se de maneira intermediária, ou seja, é possível transferir os elétrons para a banda de condução e dar início à passagem de corrente elétrica, desde que se dê a eles energia suficiente para transpor seu *bandgap*. Sem querer aprofundar muito nos fundamentos de semicondutores, vale aqui ressaltar alguns aspectos para entender seu funcionamento. Os semicondutores são considerados “isolantes”, no zero absoluto, pois sua banda de valência está cheia e a banda de condução totalmente vazia. Porém os semicondutores têm tipicamente um *bandgap* inferior a 2 eV, bem menor que o dos isolantes. À temperatura ambiente, o número de estados disponíveis na banda de condução é elevado e a excitação térmica da banda de valência para banda de condução ocorre para um número significativo de elétrons. Assim, a condutividade de um semicondutor cresce rapidamente com a temperatura. A condutividade dos semicondutores provenientes de excitações térmicas é denominada de condutividade intrínseca. Além disso, existem outras maneiras de aumentar a condutividade, como por exemplo, por fotoexcitação, dopagem e etc.

Os semicondutores são normalmente sólidos covalentes, formados geralmente pelos elementos que compõem o grupo-IV da tabela periódica. Além desses, os compostos gerados da combinação de elementos dos grupos-III e V também têm propriedades semicondutoras.

Há uma exceção nesta discussão. Apesar de que o carbono, base de todos os materiais orgânicos, esteja posicionado junto com os materiais semicondutores no grupo-IV da tabela periódica, ele é classificado pela física do estado sólido como um material isolante. E assim, por muito tempo considerou-se que os materiais orgânicos, ou seja, a base de carbono, não poderiam conduzir corrente elétrica. Porém, em 1963, Pope, Kallman e Magnante

---

1 Banda proibida (em inglês *bandgap*) é a separação em energia entre a banda de condução e a banda de valência. Não pode haver elétrons ou buracos eletrônicos com as energias correspondentes ao *band gap*<sup>[15]</sup>.

mostraram que cristais orgânicos de antraceno emitiam luz quando se aplicava uma tensão de operação de 400 V<sup>[16,17,18]</sup>.

Em 1964 Helfrich e Schneider, também utilizando cristais de antraceno, conseguiram emissão de luz com tensões mais baixas que Pope, mesmo assim operando próximo à 100 V<sup>[19]</sup>. Deixando de lado a extração de luz, que será abordada mais adiante, esses experimentos mostraram que em determinadas situações é possível conduzir corrente elétrica em materiais orgânicos. Até meados dos anos 70 este aspecto foi praticamente mantido, ou seja, os materiais orgânicos foram considerados isolantes, podendo conduzir apenas pequenas correntes ao custo de altas tensões. Em 1977, o químico Hideki Shirakawa (Univ. de Tsukuba, Japão) descobriu que alguns materiais orgânicos têm a habilidade de conduzir corrente elétrica, em condições parecidas como as dos semicondutores. Este fato lhe rendeu o prêmio Nobel de química em 2000 junto com o químico Alan G. MacDiarmid (Univ. da Pensilvânia, EUA) e o físico Alan J. Heeger (Univ. da Califórnia, EUA) e deu início à nova era de tecnologia de semicondutores orgânicos o que resultou rapidamente em novas aplicações, como por exemplo, o armazenamento de dados em dispositivos baseados em polímeros e os dispositivos orgânicos emissores de luz, os OLEDs<sup>[20]</sup>.

Apesar do grande entusiasmo, a promessa de condutores baratos e de fácil processabilidade falhou devida, principalmente, à instabilidade dos materiais orgânicos ao ambiente<sup>[21]</sup> e ao fato de que a tensão de trabalho era ainda muito alta para aplicações práticas. Assim, o desenvolvimento se voltou para os materiais inorgânicos que, na mesma época, apresentaram resultados mais promissores, introduzindo no mercado diodos emissores de luz, LEDs baseados no semicondutor inorgânico GaAsP<sup>[22, 23]</sup>.

A extração de luz de um material semicondutor quando ele está submetido a um campo elétrico, é conhecido como Eletroluminescência (EL). Todos os LEDs construídos de materiais semicondutores utilizam desse princípio, e têm sido produzidos em massa desde então. No decorrer destes anos, os LEDs foram inseridos nas mais diversas aplicações, das quais as maiores foram sem dúvida as comunicações ópticas através dos “*dot matrix displays*”, conhecidos no Brasil por letreiros luminosos. Os LEDs são, além disso, comumente usados como luz de fundo “*backlight*” para displays LCDs devido à sua habilidade de emitir luz intensa.

Assim, durante os últimos 50 anos, a física de semicondutores inorgânicos representou o papel principal no desenvolvimento industrial e

tecnológico e é usado em incontáveis aplicações, das quais, talvez as mais importantes sejam os diodos e os transistores.

O interesse nos materiais orgânicos com relação à eletrônica, só veio ganhar forças em 1987, quando C. Tang e S. VanSlyke apresentaram, pela Eastman Kodak, o primeiro dispositivo emissor de luz eficiente baseado em materiais orgânicos funcionando a baixas tensões (menores de 10 V)<sup>[24,25]</sup>. Para isso eles usaram moléculas conjugadas, em um dispositivo bicamada: uma camada de uma molécula aromática diamina, transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons; e outra camada de uma molécula fluorescente pertencente à classe dos complexos metálicos de quelato, tris-(8-hidróxidoquinolina) (Alq<sub>3</sub>), transportador de elétrons e responsável pela emissão do dispositivo. Esse tipo de dispositivo ficou conhecido como OLED, do inglês, *Organic Light Emitting Diodes*.

Em seguida, a Eastman Kodak, junto com Sanyo Electric, formaram a primeira indústria a produzir OLEDs, principalmente voltados para os displays de matriz ativa de 1-6 polegadas e de baixa resolução. Muitas companhias tiveram suas pesquisas e produções baseadas na patente da Kodak, como por exemplo, as eMagin, Lite Array, Osram e Rohm<sup>[26]</sup>.

Pouco tempo depois, em 1990 o grupo do Professor R. Friend da Universidade de Cambridge anunciou o primeiro LED baseado em polímero condutor (POLED ou simplesmente PLED)<sup>[27,28]</sup>. Como resultado desse trabalho, surgiu a companhia Cambridge Display Technology Ltd (CDT). Para dar início às futuras produções de displays, a CDT começou colaborações com várias empresas do ramo, como a Philips, Micro Emissive Displays Ltd (MED) e AU Optronics. Hoje em dia a CDT é a companhia que lidera as pesquisas em displays usando a tecnologia de polímeros conjugados.

Deste então, o grande interesse no campo de dispositivos orgânicos é largamente motivado principalmente pela promessa de usar essa tecnologia em monitores muito finos, conhecida como *flat panel displays technology*, em substituição às telas convencionais de tubos de raios catódicos, CRT (*Cathode Ray Tube*) e também os LDCs.

Entre 1987 e 1997 o desenvolvimento nesta área foi tão grande a ponto de permitir a comercialização de produtos utilizando esta tecnologia, como é o caso da Pioneer que no final de 97 introduziu no mercado o primeiro equipamento, um rádio automotivo, a utilizar o display com a tecnologia de dispositivos orgânicos<sup>[29]</sup>. A partir daí, novos produtos e protótipos surgem a cada ano com displays baseados em OLEDs. Apesar disso, essa tecnologia ainda é

considerada incipiente e os seus produtos ainda não atingiram o mercado de massa. Acredita-se que quando essa tecnologia estiver totalmente amadurecida ela substituirá o mercado os dispositivos CRTs e LCDs ou, pelo menos, tomará uma boa parte do seu mercado.

Sem dúvida, um dos fatores que ainda impede essa substituição são os processos de degradação dos compostos orgânicos utilizados na fabricação desses dispositivos. Embora, os OLEDs mais recentes tenham alcançado uma estabilidade operacional mais longa, os processos de degradação dos EL ainda não são completamente entendidos. Mesmo assim, sabe-se que a ação do ambiente, e o aquecimento devido à passagem de corrente elétrica são os principais responsáveis pela diminuição do tempo de operação neste tipo de dispositivo.

Um ponto importante no desenvolvimento dessa tecnologia está relacionado com necessidade de se ter alta qualidade das camadas moleculares depositadas, ou seja, o desenvolvimento da tecnologia OLED avança também com o avanço da melhoria da técnica de deposição das várias camadas orgânicas constituintes de um dispositivo. Além disso, os dispositivos OLEDs, tanto os baseados em pequenas moléculas quanto os baseados em polímeros conjugados, possuem características ópticas, químicas e elétricas e com frequência é necessário fazer ajustes acurados nessas características para se conseguir aumentar sua eficiência. É justamente nesse ponto que destacamos a importância das pesquisas em novos materiais, pois o desenvolvimento da tecnologia OLED depende também da síntese de complexos orgânicos mais eficientes e mais puros.

Visto que o design dos compostos eletroluminescentes para uso em OLEDs também é crítico à performance do dispositivo, uma outra frente de estudos tem buscado a melhoria das propriedades de superfície, no sentido de aumentar a extração de luz, dos processos de degradação dos compostos orgânicos, da arquitetura das camadas, da melhoria das técnicas de deposição de filmes finos, dos métodos de encapsulamento, além do entendimento dos processos de funcionamento dos dispositivos.

Assim, desde a década de 80 muitas das atividades de pesquisa são direcionadas para a investigação dessas problemáticas. Por isso, busca-se incessantemente a melhoria das qualidades físicas, químicas, elétricas e ópticas dos materiais usados na fabricação dos dispositivos. Dessa forma, muitos esforços têm sido concentrados nesta área por cientistas, tanto em empresas quanto em Universidades, tentando otimizar os dispositivos e entender os

fenômenos relacionados a estes materiais e estão conseguindo enormes progressos no que diz respeito à pureza das cores emitidas, ao aumento da luminosidade, à eficiência e confiabilidade dos dispositivos fabricados.

## 1.2. Justificativa

A nanociência e a sua aplicação, a nanotecnologia (N&N), emergem como um dos mais fascinantes avanços nas tradicionais áreas do conhecimento definidas como Física, Química, Biologia Molecular e Engenharia dos materiais e vem produzindo grande impacto no mundo atual. Apesar dos desenvolvimentos nesta área ainda estarem no seu início, as possibilidades já parecem quase sem limites e a nanotecnologia promete ser uma nova revolução tecnológico-industrial. Hoje o Brasil privilegia, entre outras linhas de atuação, a área da Nanotecnologia como uma área estratégica, ou seja, uma área em que o investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) deve receber tratamento prioritário.

Parte muito significativa da N&N concentra-se na criação de novas moléculas orgânicas com arquiteturas muito especiais, das quais resultam propriedades particulares e novas. Esse é um campo muito amplo e interdisciplinar envolvendo a Química, a Física, a Bioquímica, a Biofísica, a Engenharia de Materiais entre outros. Particularmente, o desenvolvimento dessas moléculas tem trazido grandes avanços para a Eletrônica Molecular, principalmente pelo fato de exibirem propriedades ópticas e elétricas modificáveis do ponto de vista molecular e/ou atômico (materiais nanoestruturados e funcionalização de compostos orgânicos).

A optoeletrônica é uma das áreas estratégicas para o desenvolvimento tecnológico brasileiro e representa um mercado internacional de muitos bilhões de dólares. Inserido neste aspecto, a pesquisa para a realização de dispositivos integrados baseados em materiais orgânicos vem se desenvolvendo consideravelmente nos últimos anos. Dentre eles, destacamos as células fotovoltaicas, sensores e dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Na sua maioria, fabricados a partir de diversas camadas de compostos orgânicos, esses dispositivos representam uma típica aplicação da Eletrônica Molecular e, portanto, da Nanotecnologia, uma vez que suas características são fortemente dependentes da dimensão nanométrica das diferentes camadas que os constituem.

Além disso, podemos ainda considerar os problemas energéticos que o Brasil vem atravessando ao longo das últimas décadas. Neste sentido, a luz produzida a partir dos LEDs e OLEDs vem se propondo como uma via alternativa à utilização das lâmpadas incandescentes, reduzindo drasticamente os gastos energéticos com iluminação.

### **1.3. Escolha dos materiais**

Este trabalho é motivado principalmente pelo fato de que existe atualmente, um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes utilizando íons terras-raras como centro emissor, principalmente visando suas aplicações tecnológicas. Dentre estes destacamos os complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras por exibir uma série de propriedades de interesse científico e tecnológico, tais como eletroluminescência, fotoluminescência, triboluminescência, condutividade elétrica e etc. Dessa forma esses materiais são excelentes candidatos à fabricação de displays *full colors* com alta eficiência e pureza de cor. Assim, promover um estudo científico de filmes finos orgânicos usados na fabricação de dispositivos orgânicos, mais especificamente os OLEDs é uma ação que visa, primeiramente o estudo acadêmico para o desenvolvimento de física básica e aplicada; segundo, a formação pessoal mais qualificada nessa área, possibilitando assim futuras colaborações e suporte às instituições de ensino e pesquisas nacionais e por fim visa a possibilidade de apoiar e auxiliar as inserções de novas tecnologias no mercado, auxiliando à crescente indústria brasileira neste setor. Dessa forma, esta tese foi concebida com o intuito de implementar estas iniciativas, se ocupando de quase todas as problemáticas relacionadas com a produção, a caracterização e a utilização de OLEDs baseados em compostos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras (TR).

### **1.4. Objetivos Gerais**

Para implementar as iniciativas descritas na seção anterior, esta proposta teve como objetivo principal a fabricação e a caracterização de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras. Essa é uma ação que visa a continuação e o fortalecimento de uma linha de pesquisa em OLEDs contendo terras-raras que começou em nosso grupo com o trabalho desenvolvido por Reynaldo G. Reyes no período de 2000-

2004<sup>[30]</sup> além da parceria com uma extensa rede de colaborações existente entre os grupos de pesquisa, nacionais e internacionais, atuantes na área. Colaboram neste trabalho os Grupos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), coordenado pelo professor Hermi F. Brito, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), coordenado pelo professor Severino A. Junior, do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP/Araraquara), coordenado pela professora Marian R. Davolos. Por fim, este trabalho se enquadra no âmbito da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces – RENAMI, dos Institutos do Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP) de Materiais Complexos (IM2C) e do Instituto Virtual de Nanociência e Nanotecnologia, dos quais nosso grupo faz parte.

Visou-se ao longo deste projeto a fabricação e caracterização de protótipos de OLEDs tentando uma ligação dos conhecimentos nas áreas de filmes finos, caracterização de novos materiais e componentes fotônicos, buscando também o desenvolvimento de modelos para compreender o mecanismo e a dinâmica interna de funcionamento dos diversos dispositivos eletroluminescentes fabricados.

Para a produção destes dispositivos foram empregadas várias técnicas de deposição de filmes finos, tais como deposição térmica resistiva, pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e *spin-coating*. Para a caracterização de filmes finos e dispositivos emissores de luz estudaram-se os mecanismos pelos quais estes dispositivos funcionam a fim de determinar seus limites práticos e operacionais.

A síntese dos compostos orgânicos, bem como alguns estudos adicionais puderam ser realizados através dos grupos de colaborações citados acima os quais dispõem de recursos e capacitação em áreas complementares.

#### **1.4.1. Objetivos Específicos**

1. Produção de filmes finos e dispositivos emissores de luz.
  - a. Crescer os filmes finos através das várias técnicas de deposição disponíveis.
  - b. Depositar os compostos orgânicos sobre o ânodo ITO - (Óxido de Estanho dopado com Índio, depositados sobre vidro e/ou sobre superfícies plásticas flexíveis) usando os seguintes

compostos orgânicos<sup>2</sup>: (i) MTCD, NPB e TPD – usados como transportadores de buracos, (ii) Alq<sub>3</sub> - usado como transportador de elétrons e/ou camada luminescente. (iii) complexos de β-dicetonatos de terras-raras usados como camadas emissoras de luz (iv) Al – usado como cátodo. Outros compostos, usados normalmente para melhoria e/ou funcionamento do dispositivo final, como por exemplo, LiF, CuPC e etc, poderão ser usados em alguns dispositivos.

2. Caracterizar filmes finos e dispositivos emissores de luz. A caracterização dos filmes finos empregados na fabricação de dispositivos orgânicos é fundamental como “feedback” na otimização do processo de crescimento dos filmes. Para tanto foram realizadas a determinação das características físicas dos filmes finos depositados (espessura, morfologia e etc.), a determinação das características ópticas dos filmes depositados (absorbância, transmitância, refletância, modos vibracionais e etc.) e a determinação das características eletro-ópticas dos dispositivos fabricados (curva IxV, luminância, potência luminosa e etc.). Para este fim, foi utilizado o arsenal de técnicas disponíveis nos laboratórios da PUC e em alguns casos nos laboratórios colaboradores.
3. Obtenção de dispositivos com altos rendimentos quânticos e eficientes. Como consequência teria a necessidade de obter complexos β-dicetonatos contendo íons terras-raras com altos rendimentos quânticos de emissão e tempo de vida longo. Neste caso, a abordagem deste objetivo é estritamente de química orgânica, permitindo o planejamento e a síntese de novos materiais a partir dos requisitos dos dispositivos produzidos. Os grupos de Química mencionados acima foram os responsáveis pela preparação dos compostos de terras-raras.

---

<sup>2</sup> A definição de cada uma dessas siglas será mostrada no capítulo 2

### **1.5. Metas e Resultados Esperados**

O desenvolvimento dessa tese esteve desde sua elaboração norteada pelas seguintes metas e resultados esperados:

1. Melhoria das propriedades, físicas, óticas e elétricas em filmes finos orgânicos para dispositivos orgânicos;
2. Domínio de tecnologias envolvidas na fabricação e caracterização de OLEDs e materiais orgânicos usados para a fabricação desses dispositivos;
3. Redução da dependência externa com o domínio de tecnologias de produção e caracterização de materiais, filmes finos e dispositivos orgânicos;
4. Publicação de artigos em conferências nacionais, internacionais e revistas indexadas.
5. Participação em workshop, congressos e etc, relacionados com o tema de eletrônica molecular e dispositivos orgânicos.

### **1.6. Organização da Tese**

Esta tese foi dividida em 8 capítulos. No primeiro capítulo o leitor encontrará uma sucinta descrição da importância desse estudo, bem como motivação e expectativas quanto ao que será apresentado. Este capítulo está subdividido da seguinte forma: Introdução, revisão bibliográfica (estado da arte), motivação e justificativa do estudo do tema, objetivos e resultados esperados.

O capítulo 2 dará ao leitor uma revisão sobre a tecnologia OLED, abordando desde a fabricação até os processos físicos relacionados com o funcionamento dos dispositivos. Para isso, este capítulo mostra algumas das teorias em vigor relacionadas com o assunto.

O capítulo 3 contém uma revisão mais detalhada dos elementos terras-raras e suas propriedades espectroscópicas singulares. São mostradas em seguida as principais características dos compostos orgânicos de terras-raras, com ênfase nos complexos  $\beta$ -dicetonatos. Este capítulo termina abordando a eletroluminescência e os processos de transferência de energia desses compostos.

Os capítulos 4 e 5 trazem as informações dos detalhes experimentais do trabalho, mostrando as etapas de fabricação e de caracterização dos dispositivos construídos.

No capítulo 6, são apresentados e discutidos os resultados referentes aos dispositivos eletroluminescentes orgânicos fabricados com os complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras, sob diferentes arquiteturas e condições. Faz-se uma comparação entre os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência.

O capítulo 7 mostra um estudo sobre foto-degradação dos compostos orgânicos realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em cooperação com o do Laboratório de Química de Superfícies, coordenado pela Professora Maria Luiza Rocco da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Este estudo teve como objetivo central ampliar os conhecimentos sobre os processos de degradação dos vários materiais orgânicos que são normalmente aplicados na fabricação de OLEDs. É mostrado, também, um estudo sobre uma possível aplicação tecnológica usando a foto-degradação de OLEDs como o princípio de funcionamento de um dosímetro para luz U.V. Apesar de não pertencer ao escopo principal dessa tese, esse capítulo é o início de um estudo muito relevante no desenvolvimento dessa tecnologia. Alguns resultados preliminares já mostram que esse tema terá continuidade em trabalhos futuros.

Por fim, o capítulo 8 mostra os aspectos mais relevantes alcançados durante a tese e a conclusão final.

## Referências Bibliográficas do Capítulo 1

- 
- [1] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescence Materials*, Springer Verlag, Heildeberg, 1994.
- [2] A.A.S. Araujo, H.F. Brito, O.L. Malta, J.R. Matos, E.E.S. Teotonio, S. Storpirtis, C.M.S. Izumi, J. Inorg. Biochem. 88 (2002) 87.
- [3] J. Kido, Y. Okamoto, Chem. Rev. 102 (2002) 2357.
- [4] Legnani, Cristiano, Louro, S.R., Quirino, W.G., Tabak, M., Cremona, M., Thin Solid Films, 515, 902-906, 2006.
- [5] Quirino, W.G., Legnani, C., Lima, P.P., Junior, S.A., Malta, O.L., Cremona, M., Thin Solid Films, 23-27, 494, 2005.
- [6] Rack, P.D., Naman, A., Holloway, P.H., Sun, S.S., Tueng, R.T., MRS Bull. 21 (3), 49, 1996.
- [7] T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Hamada, K. Shibata e K. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995)1883.
- [8] L. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall LTDA, London, 6a.
- [9] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. Silva, H.F. Brito, and C.A. Achete, Thin Solid Films 420-421 (2002) 23.
- [10] R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, Thin Solid Films 469-470 (2004) 59.
- [11] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr. A.V.M. de Andrade, J. Lumin. 75 ( 1997 ) 255.
- [12] G.F. de Sá, O.L. Malta, C.D. Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva, Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 300.
- [13] Quirino, W.G., Legnani, C., Cremona, M., Adati, R.D., Lima, S.A.M., Davolos, M.R., Thin Solids Films, 515, 927-931, 2006.
- [14] Lima, S.A.M., Quirino, W.G., Legnani, C., Davolos, M.R., Cremona, M., Journal Of Alloys anda Compounds, 2005.
- [15] <http://www.wikipedia.org.br/>
- [16] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, Journal of Chemical Physics, 38 (1963) 2042.
- [17] Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxidoquinolina) alumínio, José Pedro Mansueto Serbena, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Curitiba, 2005.

- 
- [18] E. Gurnee, R. Fernandez, US Patent 3172862 (1965).
- [19] W. Helfrich, W. G. Schneider, Physical Review Letters, 14 (1965) 229.
- [20] Organic Electroluminescent Materials and Devices; Miyata, S., Nalwa, H. S., Eds.; Gordon and Breach: Amsterdam, 1997.
- [21] N. C. Greenham, Electroluminescence in Conjugated Polymers, Tese de Doutorado, Cambridge (1995).
- [22] N. Holonyak Jr, S. F. Bevacqua, Applied Physics Letters, 1 (1962) 82.
- [23] U. Mitschke, P. Bäuerle, Journal of Materials Chemistry, 10 (2000) 1471.
- [24] C.W. Tang, US Patent 4356429 (1982).
- [25] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.
- [26] OLED – Evaluation and clarification of the new Organic Light Emitting Display technology, Patrik Stark & Daniel Westling, LITH-ITN-MT-EX-02/08-SE, Fredrik Mattinson Saab Avionics, Stockholm.
- [27] R. Friend, J. Burroughes, D. Bradley, WO Patent 90/13148 (1990).
- [28] R. Friend, J. Burroughes, D. Bradley, US Patent 5247190 (1993).
- [29] <http://www.pioneer.co.jp/index-e.html>
- [30] Dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Reynaldo G. Reyes, Departamento de Física, PUC-Rio, 2004.

## 2

### Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs

#### 2.1. Configuração e Funcionamento

##### 2.1.1. Fabricação e Arquitetura dos Dispositivos

Os OLEDs podem ser divididos em basicamente dois tipos, os SMOLEDs, e os PLEDs. O primeiro é a contração de *Small e OLEDs*, sigla usada para os dispositivos fabricados a partir de moléculas orgânicas pequenas e o segundo é a contração de *Polymers e OLEDs*, sigla usada para os dispositivos fabricados a partir de polímeros conjugados. Nesta tese, trabalhamos apenas com os dispositivos orgânicos emissores de luz baseados em pequenas moléculas. Portanto, para as futuras discussões, não utilizaremos o nome completo SMOLEDs, mas simplesmente OLEDs.

Os OLEDs são construídos a partir da sobreposição em camadas de uma série de filmes finos, os quais são normalmente depositados seqüencialmente em sistemas de alto vácuo. Vários métodos de deposição de filmes finos podem ser empregados na fabricação desses dispositivos, como por exemplo, evaporação térmica resistiva, usada para a deposição de moléculas orgânicas, evaporação assistida por plasma (R.F. magnetron sputtering), usada para deposição de óxidos e metais. Além disso, é possível mesclar estas técnicas com técnicas de deposição por vias úmidas, como spin-coating, Langmuir-Blodgett e etc, normalmente usadas para deposição de polímeros ou moléculas que se degradam quando depositadas termicamente.

Os dispositivos são construídos de forma que o composto, ou os vários compostos orgânicos moleculares depositados fiquem sanduichados entre dois eletrodos de injeção, conforme ilustrado na Fig. 2.1(a-d).

Existe uma quantidade ilimitada de arquiteturas possíveis, visto que para cada dispositivo construído pode-se variar: (i) o número de camadas, (ii) a espessura de cada camada e (iii) os materiais usados em cada uma delas, algumas já ilustradas na Fig. 2.1(a-d). Além disso, estes filmes podem ser depositados sobre vários tipos de substratos, incluindo substratos flexíveis.

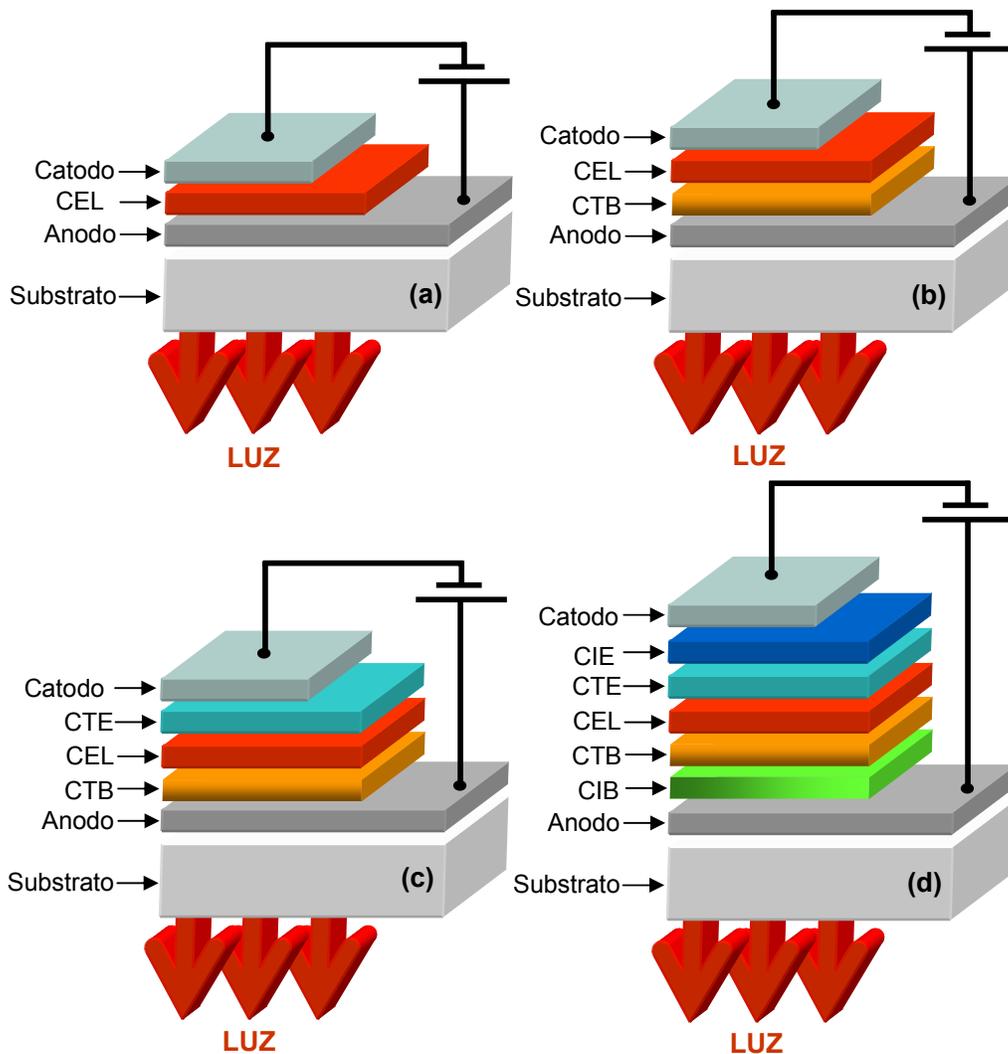


Fig. 2.1 - Arquiteturas típicas de OLEDs – (a) OLED monocamada, (b) OLED bicamada, (c) OLED tricamada e (d) OLED multicamada, onde CIB é a camada injetora de buracos, CTB é a camada transportadora de buracos, CEL é a camada eletroluminescente, CTE a camada transportadora de electrons e CIE a camada injetora de elétrons.

Excetuando-se o anodo e o catodo, os dispositivos eletroluminescentes podem ser construídos com uma ou múltiplas camadas de material orgânico. Na configuração mais simples, monocamada, a camada luminescente, normalmente designada por (CEL – camada eletroluminescente) é sanduichada entre os dois eletrodos de injeção, Fig. 2.1(a). Nesta configuração tem-se geralmente baixa eficiência quântica de emissão porque os materiais orgânicos, na sua maioria, possuem grande disparidade entre a mobilidade de transporte de elétrons e de buracos. Isto faz com que o local de recombinação esteja distribuído por toda a espessura do material, concentrando-se principalmente próximo à interface de

um dos eletrodos o que contribui sensivelmente para o aumento as perdas, conforme ilustrado na Fig. 2.2(a).

Este obstáculo é contornado utilizando-se a configuração bi-camada, tricamada ou multi-camadas, onde são usados compostos moleculares com propriedades de transporte de cargas bem específicos, na tentativa de fazer com que a região de recombinação esteja dentro da camada CEL e ao mesmo tempo longe dos eletrodos, Fig. 2.2(b). Um estudo mais detalhado das propriedades de transporte, injeção e recombinação de cargas e dos processos de perdas, será abordado nas seções que seguem.

Um OLED bicamada típico é constituído pelas seguintes camadas: um anodo injetor, seguido de uma camada transportadora de buracos (CTB), seguida de uma camada de material luminescente (CEL) que possui também boas propriedades de condução eletrônica e por fim a camada metálica do catodo injetor, Fig. 2.1(b). Nesta tese e, na maioria dos nossos trabalhos usamos a forma abreviada para descrever a arquitetura dos dispositivos, que aplicado a este caso fica:

Dispositivo bicamada:

**vidro/anodo( $x_1$  nm)/CTB ( $x_2$  nm)/CEL( $x_3$  nm)/catodo( $x_4$  nm);**

onde  $x_n$  indica a espessura de cada camada.

Um OLED tricamada difere do anterior apenas pelo acréscimo de uma camada de um semicondutor orgânico molecular transportador de elétrons, chamada de camada transportadora de elétrons (CTE). Esta camada fica localizada entre a camada (CEL) e o catodo injetor, Fig. 2.1(c). O mais desejável, porém é que os materiais luminescentes tenham também propriedades de transporte de elétrons de forma que esta última não seja necessária, reduzindo, assim, o número de camadas.

Por fim, um OLED multicamada pode conter outras camadas com outros materiais, além dos já mencionados, para desempenhar as mais variadas funções, como por exemplo, bloqueadores de buracos (CBB), também com a finalidade de otimizar a região de recombinação, injetores de cargas (CIE – camada injetora de elétrons, ou CIB camada injetora de buracos), usados para aumentar a injeção de portadores de cargas dentro do dispositivo, entre outros.

Portanto, só em termos da arquitetura dos OLEDs já se pode fazer um extenso trabalho de análise de funcionalidade e desempenho dos dispositivos fabricados. Nesta tese, para alguns dos materiais eletroluminescentes estudados, também houve a necessidade de se fazer modificações da

arquitetura dos dispositivos, sendo hora necessário incluir novas camadas e hora sendo necessário retirar alguma delas.

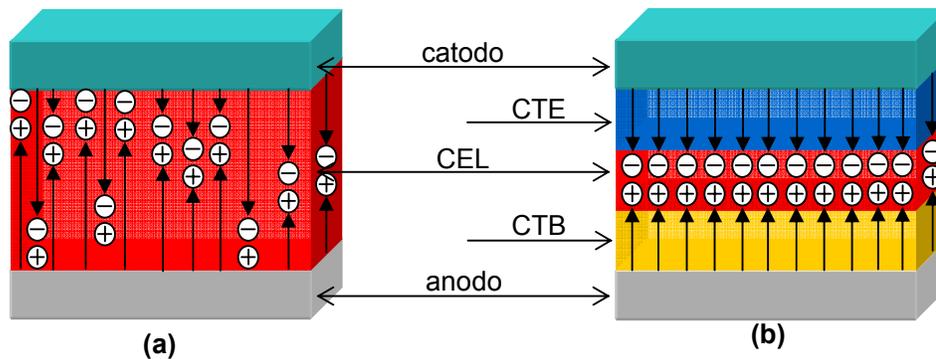


Fig. 2.2 – Representação da região de recombinação. (a) No dispositivo monocamada as mobilidades entre buracos e elétrons são bem diferentes, causando a recombinação em várias regiões diferentes, sendo que muitas das cargas são perdidas ao se recombinarem perto dos eletrodos. (b) no dispositivo tri-camada ideal as mobilidades de cargas são balanceadas, fazendo com que os portadores se recombinem numa região ótima, ou seja dentro da camada CEL.

### 2.1.2. Funcionamento

Nos OLEDs, a emissão de luz é obtida por excitação elétrica através dos buracos e dos elétrons injetados pelos eletrodos. Para entender esse processo faremos um resumo esquemático das principais etapas, enumerando-as de 1 a 4 e acompanhando-as através da Fig. 2.3:

**(1) e (1')**: ao se aplicar uma voltagem externa entre os eletrodos, os buracos são injetados através do anodo e os elétrons injetados através do catodo, formando pólarons  $p^+$  e  $p^-$  respectivamente;

**(2)**: Os buracos são transportados através da camada (CTB) e de outras que por ventura existirem depois dela. O transporte se dá através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dessa camada, que é a correspondente da banda de valência ( $E_v$ ) nos semicondutores. Em contrapartida, os elétrons são transportados através da camada (CTE) e de outras, se existirem. O transporte de elétrons ocorrerá através dos orbitais desocupados de mais baixa energia, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dessa camada, que é análogo à banda de condução ( $E_c$ ) nos semicondutores. Geralmente o transporte acontece por “*hopping*” dentro do HOMO e do LUMO;

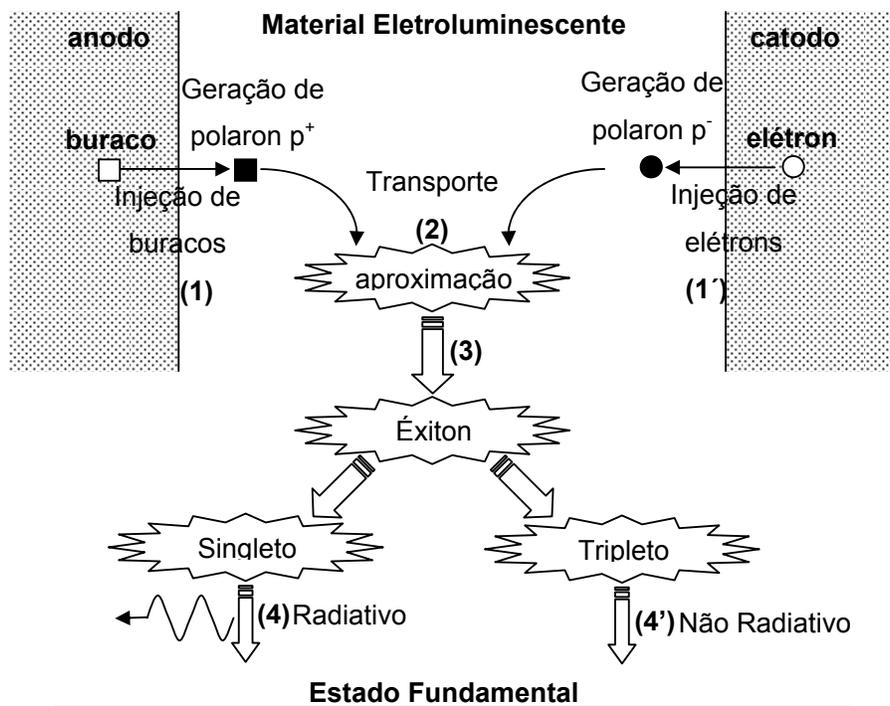


Fig. 2.3 – Processo esquemático da Eletroluminescência.

**(3):** Os elétrons e buracos migram de camada em camada até se encontrem na mesma região, conhecida como zona de recombinação, dando origem a um estado ligado neutro (quase-partícula), chamado éxiton. Como já foi dito, no dispositivo ideal esses éxitons devem ser formados na camada emissora (CEL);

**(4) e (4'):** a energia de excitação proveniente dos éxitons pode ser transferida, para os estados moleculares excitados de singleto e de tripleto do composto molecular (EL). Em muitos trabalhos estes éxcitons são denominados éxitons de singleto e éxcitons de tripleto respectivamente. A luz é produzida na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados de singleto do composto EL, e a cor emitida depende da diferença de energia entre estes estados e o estado fundamental do composto (EL). Uma parte da energia é normalmente perdida pelo decaimento não radiativo dos estados excitados de tripleto, provenientes da transferência de energia dos éxitons de tripleto. Porém, um grande volume de pesquisas vem tentando desenvolver compostos e/ou blendas capazes de aproveitar a energia proveniente dos estados de tripletos, seja para decaimentos radiativos mais

lentos (fosforescência) seja para transferi-la para centros emissores, como o que acontece, por exemplo, nos compostos moleculares com terras-raras.

As etapas mostradas aqui são os fundamentos gerais do funcionamento de um dispositivo OLED. Porém, para o completo entendimento dos resultados que serão apresentados depois, será necessário detalhar cada uma dessas etapas em separado. Este detalhamento começa já na próxima seção, quando falaremos dos vários materiais usados nos OLEDs, focando principalmente naqueles que foram usados nesta tese.

## **2.2. Materiais**

A maioria dos materiais orgânicos pode transportar tanto elétrons como buracos, com mobilidades que vão de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Porém, para a maior parte desses materiais, os elétrons têm mobilidade ordens de magnitude menor que a mobilidade dos buracos<sup>[1,2]</sup>. Por esse motivo, para se conseguir um OLED eficiente é preciso, muitas vezes, balancear essas cargas dentro dos dispositivos usando materiais específicos como os transportadores de carga, injetores de carga, bloqueadores de carga, além é claro, dos orgânicos eletroluminescentes e os eletrodos propriamente ditos. Existe um número muito grande de materiais já estudados que desempenham essas funcionalidades, porém um levantamento e um estudo aprofundado desses materiais fogem do escopo deste trabalho. Assim, falaremos apenas dos materiais usados nesta tese, separando-os por funcionalidade.

### **2.2.1. Injetores de Carga**

Nos OLEDs, tanto a voltagem de operação como a eficiência da luminescência dos dispositivos dependem de uma injeção de cargas eficiente para dentro das camadas orgânicas subseqüentes através dos eletrodos do dispositivo. Em geral, para se conseguir a menor voltagem aliada à uma maior eficiência possível é necessário ter um contato Ôhmico entre a camada orgânica e os injetores de carga além de maximizar a velocidade de escoamento de ambas as correntes. Portanto, tanto a injeção de cargas quanto o seu transporte constituem papel importantíssimo no sentido de otimizar a eficiência dos dispositivos OLEDs. Uma injeção desbalanceada resulta num excesso de corrente, de buracos ou de elétrons, que não contribui para a emissão de luz, e

sim para o aumento de processos não radiativos devido à interação dos éxitons com o excesso de corrente de carga.

### 2.2.1.1. Injetores de Elétrons

Os valores da barreira de potencial entre o contato metálico e o LUMO dos materiais orgânicos luminescente são normalmente altos, o que dificulta a injeção de elétrons. Sendo assim, o uso de metais com baixa função trabalho como (K, Na, Li, Mg e Ca) é altamente desejável para formar um contato de injeção de elétrons mais eficiente. O Mg, por exemplo, é um metal com baixa função trabalho (3.66 eV) o que o torna ideal para a injeção de elétrons nas camadas orgânicas, e dentre os metais citados é até agora o mais indicado como catodo para OLEDs. Contudo, estes metais têm a desvantagem de serem quimicamente muito reativos o que os tornam suscetíveis à oxidação atmosférica e a corrosão. Neste caso, o melhor é usar ligas metálicas como a Mg:Ag ou LiF:Al e etc., pois em ligas os processos de degradação são bastante minimizados <sup>[32]</sup>. Porém, o alumínio, apesar de ter uma função trabalho maior, ~4,28 eV é amplamente usado na fabricação de OLEDs, principalmente para fins de pesquisa do que as ligas de Mg:Ag, devido à facilidade em depositá-lo diretamente em comparação à dificuldade de se co-evaporar a liga Mg:Ag. A Fig. 2.4 mostra o diagrama de energias para um OLED monocamada de *ITO/Alq<sub>3</sub>/Metal*, onde  $\phi_M$  é o símbolo para função trabalho,  $\Delta p$  é o símbolo para diferença de potencial.

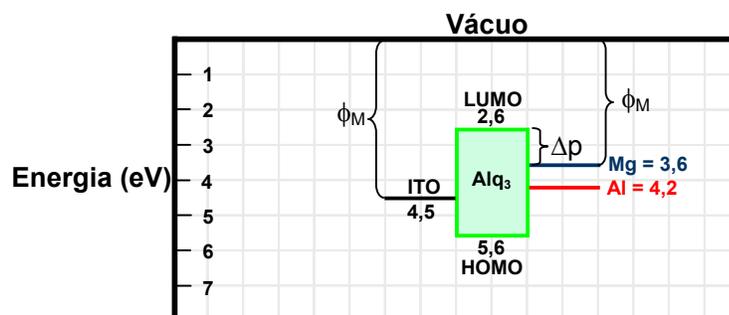


Fig. 2.4 – Diagrama de energias para um OLED monocamada de Alq<sub>3</sub> para dois metais, mostrando a diferença entre Mg e Al.

Além da camada metálica, outras camadas podem ser inseridas num dispositivo OLED para melhorar a injeção de elétrons. O catodo bicamada usando Fluoreto de Lítio e Alumínio, (LiF/Al) é um dos mais usados<sup>[3,4]</sup>, pois

diferentemente dos metais citados acima, é termodinamicamente estável tanto com o contato de Al como com o de  $\text{Alq}_3$ .

Vários trabalhos na literatura mostram que com a inclusão de uma fina camada de LiF (0,1-1,0 nm) entre o Al e  $\text{Alq}_3$ , há uma sensível melhora nas características de I-V e um aumento da eficiência EL em comparação àqueles construídos, por exemplo com o catodo Mg:Ag ou somente Al, além de apresentar melhor estabilidade contra a corrosão e oxidação ambiente [3,5], conforme pode ser confirmada através da Fig. 2.1, retirada da ref. [3].

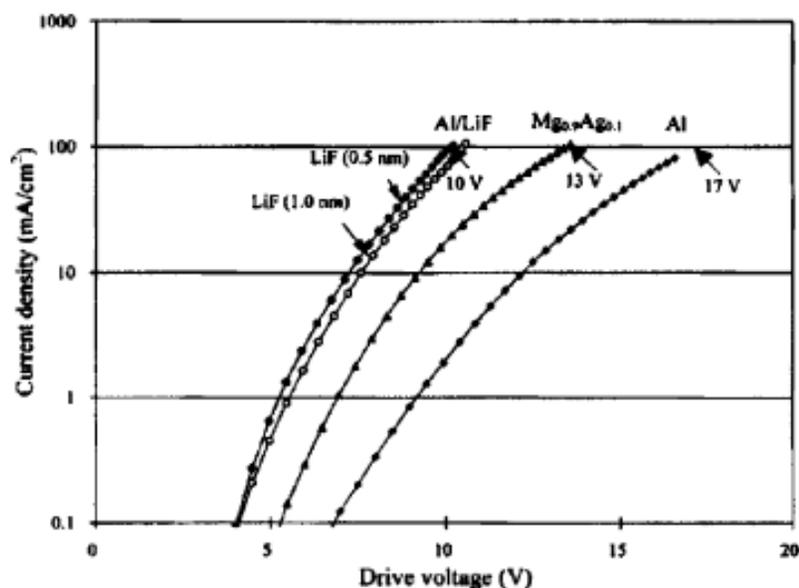


Fig. 2.5 – Característica (corrente-voltagem) para três OLEDs usando Al, Mg:Ag e LiF/Al como catodo respectivamente [3].

É notória a grande melhoria de desempenho nos dispositivos que têm uma camada de LiF interposta entre o Al e o  $\text{Alq}_3$  contra os dispositivos que não a tem, o que pode ser facilmente comparado, por exemplo em termos de luminância a uma dada voltagem fixa. Isto pode ser explicado pelo significativo aumento da injeção de elétrons nos dispositivos que levam LiF. Como já foi dito antes, a mobilidade dos elétrons é ordens de grandeza menor que a mobilidade dos buracos, portanto aumentando-se a injeção de elétrons, melhora-se em muito o equilíbrio entre ambas as correntes, promovendo maior formação de éxcitons e conseqüentemente maior luminescência. Embora, essas informações sejam difundidas no meio acadêmico e o LiF largamente usado na fabricação de OLEDs, não há ainda um consenso entre a comunidade científica sobre os mecanismos que explicam esse súbito aumento da injeção de cargas pela

inclusão de uma fina camada de LiF. Existem vários mecanismos propostos e eles ainda continuam sendo investigados, entre vários, podemos citar: “*Tunelamento e Redução do Gap*”<sup>[6]</sup>, “*Dipolos Interfaciais*”<sup>[7]</sup>, “*Redução da Função Trabalho do Al na Presença de Moléculas de Água*”<sup>[8]</sup>, “*Reação Química na Presença de Moléculas de Água*”<sup>[9]</sup>, “*Dissociação de LiF na Coexistência de Alq<sub>3</sub>, LiF e Al*”<sup>[10,11]</sup> entre outros. Novamente, não entraremos nos detalhes dessas teorias para não fugir do escopo deste trabalho.

### 2.2.1.2. Injetores de Buracos

Ao contrário do injetor de elétrons, o contato para a injeção de buracos requer um eletrodo de alta função trabalho para casar com o HOMO dos materiais moleculares. Em um OLED, a barreira de potencial para a injeção de buracos é normalmente quantificada como a diferença de energia entre a função de trabalho do anodo e o potencial de ionização do composto orgânico. Geralmente esta diferença é uma aproximação e alguns trabalhos mostram estar quantitativamente incorreta para muitas interfaces eletrodo/orgânico. Estes estudos indicam que a injeção de buracos não pode ser completamente controlada variando somente diferença de energia entre o eletrodo e o composto orgânico. Outros fatores, como boa adesão entre os filmes orgânicos e o anodo, além de que estados de defeito de interface entre a camada orgânica e o eletrodo precisam ser levados em conta. Por outro lado, considerando-se que função de trabalho é uma propriedade de superfície, vários trabalhos têm mostrado que é possível mudar do seu valor através de tratamentos de superfície <sup>[12]</sup>.

Todavia, não é interessante que o anodo seja um metal, visto que para o caso específico dos dispositivos emissores de luz, existe a necessidade de se extrair a luz emitida pela camada (CEL) através das várias camadas adjacentes até que esta saia, por exemplo, pelo vidro, uma vez que o metal, já adotado como catodo, é refletor e não deixa que a luz escape por ele. Do contrário, a luz ficaria confinada nesse sanduíche podendo apenas escapar pelas laterais, o que com certeza resultaria numa baixa eficiência de emissão, visto que a espessura de todas as camadas somadas não passa de algumas centenas de nanômetros, veja a representação da Fig. 2.6. Por isso, o metal é normalmente substituído por uma camada de óxidos transparentes e condutores (TCOs). É interessante em algumas aplicações que o metal do catodo também seja substituído pelos

óxidos condutores, dando origem ao que se chama de OLED transparente (TOLED - *Transparent OLED*).

Dentre os TCOs, o mais largamente usado como anodo é o óxido de índio dopado com estanho (ITO), que reúne as características necessárias para essa função, quais sejam: condutividade, transparência e alta função trabalho<sup>[13]</sup>. O filme de ITO é um semiconductor tipo-n altamente degenerado o qual tem uma baixa resistividade elétrica entre 2 e  $4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ <sup>[13]</sup>. Este baixo valor é devido a uma alta concentração de portadores já que o nível de Fermi ( $E_f$ ) neste material esta localizado acima do nível de condução ( $E_c$ ). A degeneração é causada por vacâncias de oxigênio criadas durante a deposição do filme e a sucessiva substituição por átomos de estanho. A concentração de portadores em filmes de ITO de alta condutividade está na faixa de  $10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$ <sup>[13]</sup>.

Os filmes de ITO podem ser depositados por diversos métodos, incluindo a deposição de vapor químico (CVD)<sup>[14]</sup>, erosão catódica (*sputtering*)<sup>[15]</sup>, evaporação<sup>[16]</sup>, deposição por laser pulsado (PLD) (*pulsed laser deposition*)<sup>[17,18]</sup>, *spray-pyrolysis*, entre outras<sup>[13]</sup>. Por outro lado, atualmente vem-se experimentando outros materiais para serem utilizados como anodos transparentes e injetores de buracos nos dispositivos OLEDs, tal como o óxido de estanho (TO)<sup>[19]</sup>, óxido de zinco (ZnO) ou os óxidos de zinco dopados, como o (AZO) óxido de zinco dopado com alumínio<sup>[20]</sup> entre outros.

As propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes de ITO são altamente dependentes dos parâmetros de deposição e da composição do material utilizado para evaporação. Em geral, para ser um bom condutor, o filme depositado deve conter uma grande densidade de portadores de carga. Estes portadores são elétrons livres e vacâncias de oxigênio. No entanto, uma excessiva população destes, produz filmes com alta absorção óptica. A alta condutividade (ou baixa resistência elétrica) é contrabalançada pela alta transmissão na região visível. Ou seja: quanto mais transparente o filme, mais resistivo ele fica.

A função trabalho do ITO varia entre 4,5 a 5,0 eV, e é fortemente dependente dos métodos de tratamento de superfície. Tratamentos da superfície do ITO sobre vidro usando-se UV ou plasma de oxigênio aumenta substancialmente sua função trabalho e conseqüentemente melhora a injeção de buracos para dentro da camada (CTB). Além disso, o ITO é um semiconductor de gap largo (3,5 – 4,3 eV), e por tanto possui alta transmissão na região do visível

e do infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Em termos gerais, o índice de refração de filmes de ITO, permanece perto de 1.95<sup>[17]</sup>.

Devido a estas propriedades únicas, o ITO tem sido usado em muitas aplicações optoeletrônicas, como por exemplo, eletrodos transparentes em displays, células solares, lentes de câmaras e espelhos, assim como material transparente em janelas refletoras de calor para edifícios, lâmpadas e coletores solares<sup>[21]</sup>.

Assim, os filmes de ITO têm mostrado boa eficiência para injeção de buracos em materiais orgânicos, e têm sido amplamente utilizados como anodos em OLEDs. Para o presente trabalho, utilizamos substratos de vidro recobertos com filmes de ITO, produzidos na Asahi Glass Company, Japão, com as seguintes características: espessura média de 180 nm, resistividade média de  $8 \times 10^{-4} \Omega/\square$  e transmitância média de 88.5 % para um comprimento de onda de 550 nm. Em alguns casos, foram também usados substratos de ITO produzidos pela Sanyo, com características ópticas e elétricas muito semelhantes às amostras da Asahi.

Além de tratamentos de superfície, outras camadas podem ser inseridas num dispositivo OLED para melhorar a injeção de buracos. Isto é feito com a inserção de uma intercamada de alguns nanômetros de espessura de algum complexo orgânico que tenha seu HOMO entre o nível de Fermi do ITO e o HOMO da CTB, como é o caso, por exemplo, do CuPc (*Copper Phthalocyanine*). Isto cria uma estrutura em energia do tipo “escada”, a qual já se mostrou melhorar a injeção de buracos<sup>[22,23]</sup>.

Ambas a estabilidade do dispositivo e a eficiência podem ser aumentadas dramaticamente interpondo uma camada de CuPc entre o anodo de ITO e a CTB, porém, a sua capacidade de atuar como injetor de buracos depende fortemente das condições de deposição. Forsythe et al.<sup>[23]</sup> demonstraram que o transporte de buracos do anodo de ITO para o NPB (N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difetil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina - um dos transportadores de buracos mais usados em OLEDs e que será apresentado nas próximas seções) é limitado pela injeção e que a eficiência dessa injeção é progressivamente reduzida com o aumento da espessura do CuPc no intervalo de 0–30 nm. Por esse motivo é que o aumento da eficiência de dispositivos induzida pela inserção da camada de CuPC é correlacionada também com o efeito de *buffer* (bloqueador), ou seja, depois de um certo limite de espessura ele diminui a injeção de buracos podendo atuar no equilíbrio entre as correntes de buracos e de elétron que chegam à zona de recombinação.

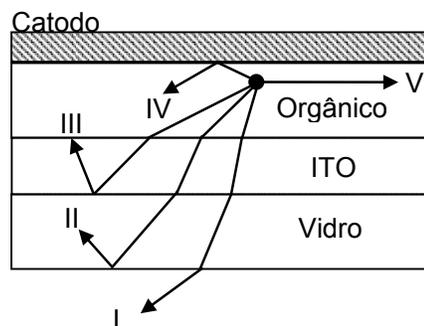


Fig. 2.6 – (I a IV) Representação de algumas das várias reflexões que a luz emitida por um OLED pode sofrer ao passar de uma camada para outra até sair através do vidro. Também há emissão de luz pelas laterais do dispositivo (V), mas como a espessura de todas as camadas somadas não passa de algumas centenas de nanômetros, essa porção de luz é praticamente desprezível. Dependendo dos índices de refração das várias camadas e também do ângulo em que raio de luz é emitido dentro da zona de recombinação, este pode sofrer reflexões totais e/ou parciais durante sua trajetória até escapar para o ambiente. Nota: Usaremos na séc. 2.3.5 essa mesma figura para analisar mais detalhadamente os limites operacionais de funcionamento.

## 2.2.2. Transportadores de Carga

Como já foi mencionado anteriormente, a mobilidade de elétrons nos materiais orgânicos é ordens de magnitude menores do que a mobilidade de buracos. Este argumento foi demonstrado pela medida do campo elétrico interno em um OLED bicamada ITO/NPB/Alq<sub>3</sub>/Al, no qual o campo na camada do NPB é consideravelmente menor do que na camada de Alq<sub>3</sub><sup>[24]</sup>. Isso mostra que, tanto a alta eficiência como a baixa voltagem de operação nos dispositivos é fortemente controlada pela corrente de elétrons do catodo para a zona de recombinação, mostrando o quão importante é o estudo e o desenvolvimento dos transportadores de carga.

### 2.2.2.1. Transportadores de Elétrons

Os compostos moleculares orgânicos usados na fabricação de OLEDs têm normalmente baixa mobilidade de elétrons, na faixa de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/(V.s) em comparação à mobilidade de buracos  $\sim 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/(V.s). Além disso, sabe-se que os materiais com melhores mobilidades são também os mais quimicamente sensíveis ao ambiente, conseqüentemente, pouco se conseguiu incrementar em mobilidade de transporte nos compostos estudados até agora.

Dentre os vários compostos já estudados, os que contêm oxidiazol geralmente possuem boa mobilidade de elétrons e vários destes compostos,

como o 2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (butil-PBD), vêm sendo usados como camadas transportadoras de elétrons em OLEDs [25,26,27,28]. Porém, o tris(8-hydroxyquinolato)alumínio ( $\text{Alq}_3$ ), cuja estrutura molecular está representada na Fig. 2.7, é sem dúvida o mais importante e o mais estudado material transportador de elétrons. Isto porque o  $\text{Alq}_3$  é termicamente e morfológicamente estável para ser evaporado como filme fino, de fácil síntese e purificação, além de ser um ótimo emissor na região do verde, com uma emissão larga centrada em aproximadamente 510 nm, conforme ilustrado na Fig. 2.8. Outras cores podem ser obtidas dopando-se o  $\text{Alq}_3$  ou escolhendo-se diferentes materiais fluorescentes como emissores.

O  $\text{Alq}_3$  continua sendo o mais robusto transportador de elétrons para ser usado na camada (CTE) em OLEDs, [29]. Outros estudos mostram que é possível melhorar as propriedades de transporte dopando-se o  $\text{Alq}_3$  com lítio ou metais alcalinos [30] para promover injeções maiores e abaixar a voltagem de operação [31]. Foi mostrado pela técnica de tempo-de-vôo que a mobilidade de corrente de elétrons em  $\text{Alq}_3$  é aumentada aproximadamente duas ordens de magnitude (para  $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ) se a sua taxa de deposição é diminuída de 0,7 para 0,2 nm/s. Sua mobilidade de elétrons é fortemente dependente do campo elétrico aplicado, sendo aproximadamente de  $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  a  $4 \times 10^{-5} \text{ V/cm}$  [32,33,34,35]. A Tabela 2.1 apresenta algumas das características físico-químicas do  $\text{Alq}_3$  [36].

O  $\text{Alq}_3$  usado nesta tese é de procedência da Sigma Aldrich Co. e tem sido utilizado sem ser submetido a nenhum outro tratamento.

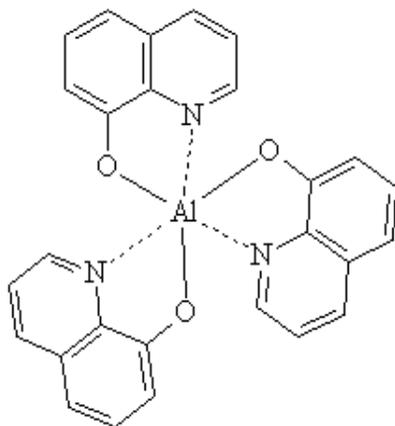


Fig. 2.7 – Estrutura molecular do  $\text{Alq}_3$

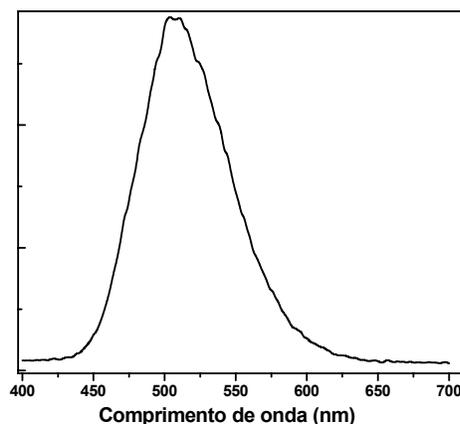


Fig. 2.8 – Eletroluminescência do  $\text{Alq}_3$

Tabela 2.1 – Valores típicos de algumas propriedades do Alq<sub>3</sub><sup>[36]</sup>

Propriedade	Símbolo	Valor	Unidade
Densidade	$\rho$	1,3	g/cm <sup>3</sup>
Mobilidade do Elétron	$\mu_n$	$(5\pm 2)\times 10^{-5}$	cm <sup>2</sup> /Vs
Mobilidade do Buraco	$\mu_p$	$0,01\mu_n$	cm <sup>2</sup> /Vs
Gap Óptico		2,7	eV
Comprimento de Difusão do Buraco	$L_p$	400	nm
Energia típica das armadilhas	$E_t$	0,15	eV
Densidade de Armadilhas	$N_t$	$(3,1\pm 0,1)\times 10^{18}$	cm <sup>-3</sup>
Densidade de Estado do LUMO	$N_{LUMO}$	$(1\pm 0,5)\times 10^{19}$	cm <sup>-3</sup>
Densidade de Estado do HOMO	$N_{HOMO}$	$0,07 N_{LUMO}$	cm <sup>-3</sup>
Secção eficaz de captura de Buracos	$\sigma_p$	$4\times 10^{-15}$	cm <sup>2</sup>
Vida média dos Buracos	$\tau_p$	2	$\mu$ s

### 2.2.2.2. Transportadores de Buracos

Desde que se descobriu que usar “tri-arilamina” com centros “bi-fenil” como camadas transportadoras de buracos aumenta tanto a eletroluminescência quanto a estabilidade operacional dos OLEDs<sup>[37]</sup>, muitos compostos moleculares desse tipo vem sendo estudados e desenvolvidos extensivamente nos últimos anos. Entre elas, o N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB), continua sendo, talvez, o composto mais estudado<sup>[32,37]</sup>. Uma das razões para sua popularidade se deve ao fato de que o NPB é de fácil deposição como filme fino para a construção desses dispositivos e a pesar de se degradar a temperaturas maiores que 98°C, tem estabilidade térmica e morfológica satisfatória quando operado em temperaturas próximas a do ambiente. Conseqüentemente contínuos trabalhos de síntese de novas moléculas estão cada vez mais focados em materiais com alta estabilidade térmica e morfológica. Alguns estudos de tratamento térmico em dispositivos multicamadas mostraram que existe uma interdifusão entres as várias camadas do dispositivo<sup>[38]</sup> e que isso afeta diretamente sua estabilidade operacional. Conseqüentemente, aumentar a faixa de temperatura em que os transportadores de buracos podem

operar é uma medida crítica para se obter dispositivos mais duráveis termicamente<sup>[39,40,41,42]</sup>.

Além do NPB, o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD) e o MTCD 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenilhidrazona), vêm sendo estudado pelo nosso grupo como compostos alternativos, visto que possuem características parecidas com as do NPB<sup>[33,34]</sup>. O MTCD nos foi enviado pelo Prof. Sung Hoon Kim do *Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, Korea*, no âmbito de uma colaboração entre os dois grupos de pesquisa. Estes materiais, cujas estruturas moleculares estão representadas na Fig. 2.9, tem mobilidades na faixa entre  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

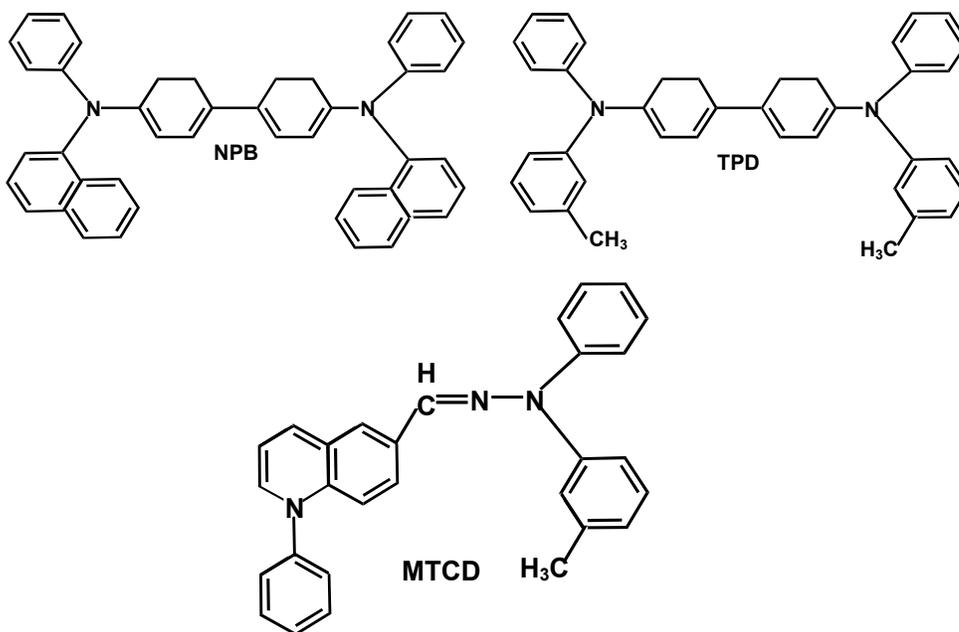


Fig. 2.9 - Estrutura molecular de materiais orgânicos transportadores de buracos

### 2.3. Mecanismos de Injeção e de Transporte de Cargas

Em termos gerais, os estudos das características fotométricas dos dispositivos orgânicos, em particular sua eficiência quântica e dos tempos de vida, são guiados pelo entendimento dos mecanismos de injeção de cargas e de recombinação (radiativa ou não) dentro de materiais orgânicos. Vários modelos

têm sido propostos e discutidos para explicar e compreender a injeção dos portadores e o processo de transporte de cargas nos dispositivos orgânicos eletroluminescentes<sup>[43,44,45,46,47]</sup>.

### 2.3.1. Mecanismo de Injeção de Cargas em OLEDs

No processo de injeção de cargas, onde os portadores são injetados dos eletrodos metálicos para o interior dos filmes orgânicos, podem ser destacadas as injeções por tunelamento (emissão de campo) tipo Fowler-Nordheim e a emissão termoiônica<sup>[48]</sup>. Inicialmente, Fowler e Nordheim desenvolveram a teoria de emissão de campo para explicar a emissão de elétrons da superfície de um condutor no vácuo, sob a influência de um campo elétrico externo<sup>[49]</sup>. Supondo que os elétrons em um metal obedeçam a estatística de Fermi-Dirac, Fowler e Nordheim encontraram a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico destes elétrons através de um potencial triangular, derivado da existência do campo elétrico na superfície do metal. Levando em conta esta teoria, pode-se explicar a característica da corrente em função da tensão em dispositivos do tipo metal/semicondutor-intrínseco/metal (Fig. 2.10), nos quais a altura da barreira presente na interface metal/semicondutor e a intensidade do campo elétrico são tais que permitem o *tunelamento* dos elétrons do metal para a banda de condução do semicondutor.

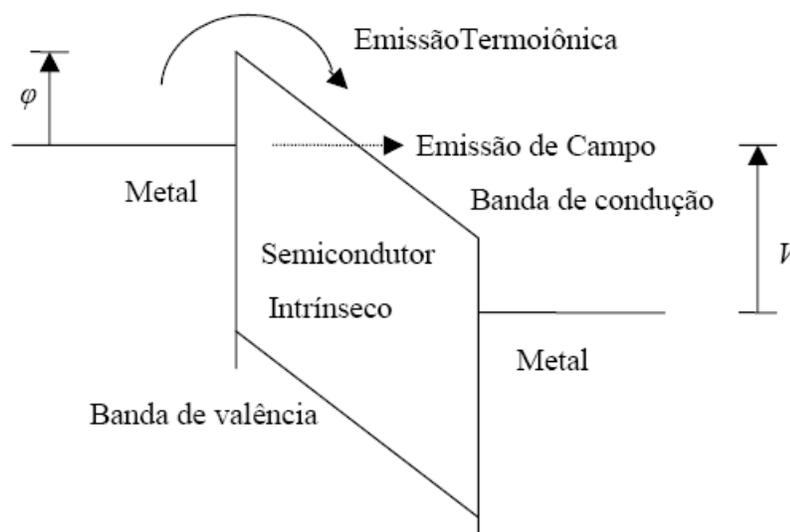


Fig. 2.10 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e a injeção termoiônica, em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal.  $\phi$  é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

Considerando que na interface eletrodo/semicondutor forma-se uma barreira de potencial  $\varphi$  para a injeção de elétrons, e que os elétrons, uma vez injetados na banda de condução, são dirigidos pelo campo elétrico em direção ao contra-eletrodo, a densidade de corrente  $j$  que atravessa o dispositivo pode ser descrita pela relação <sup>[50]</sup>:

$$j = \frac{q^3 \xi^2}{2\pi\hbar \varphi} \left[ -\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \quad (2.1)$$

onde  $q$  é a magnitude da carga elétrica elementar,  $h$  a constante de Planck,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\xi$  a intensidade do campo elétrico,  $\varphi$  a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor,  $m$  a massa efetiva do portador de carga. Considerando que os elétrons não se acumulam no interior, encontra-se que  $\xi = V/d$ , onde  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e  $d$  é a espessura do semicondutor. Observando a eq. (2.1), pode-se

notar que a densidade de corrente no caso da emissão de campo não depende da temperatura e sim do campo elétrico aplicado.

O processo de injeção termiônica se dá quando os elétrons possuem energia térmica suficiente para pular por cima da barreira de energia potencial estabelecida na interface metal/semicondutor, como é ilustrado na Fig. 2.10. Quando a condutividade elétrica do dispositivo é limitada por este tipo de injeção termiônica, a densidade de corrente em circulação é dada pela relação <sup>[48,51]</sup>:

$$j = \left( -\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (2.2)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann (os outros termos são iguais aos da equação (2.1)). A dependência de  $j$  com a intensidade do campo elétrico  $\xi$  aplicado pode ser obtida considerando o chamado efeito Schottky <sup>[51,52]</sup>. Este efeito consiste numa redução da altura da barreira efetiva para a injeção do portador, devido à combinação do campo elétrico e do potencial da carga imagem, sentido pela partícula emitida. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor é dado por <sup>[47]</sup>:

$$\varphi_e = \varphi - \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \xi^{1/2} \quad (2.3)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor. Substituindo a relação (2.3) na (2.2), é possível obter a dependência da corrente termiônica com a intensidade do campo elétrico aplicado e com a temperatura.

### 2.3.2. Influência do processo de transporte na condutividade elétrica

Consideremos um arranjo eletrodo/semicondutor-intrínseco/eletrodo, no qual os contatos formados são de tipo ôhmico, isto é, funcionam como um reservatório infinito de portadores de carga a serem injetados, elétrons, por exemplo<sup>[51]</sup>. Consideremos ainda que os eletrodos sejam constituídos de um mesmo metal, de modo a permitir a injeção de um único tipo de portador de carga. Nesta situação, e considerando que o semicondutor é perfeito, isto é, não apresenta armadilhas de portadores de carga (*traps*), para baixos valores de tensão aplicada espera-se uma condutividade ôhmica de baixa mobilidade via carga livre gerada termicamente, que domina a contribuição da injeção de carga. Assim a densidade de corrente é descrita pela relação<sup>[43]</sup>:

$$j = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (2.4)$$

onde  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron e  $n_0$  é a densidade de carga livre gerada termicamente. Neste caso, pode-se observar que a característica *J-V* do dispositivo é linear e obedece a lei de Ohm. Por outro lado, quando a tensão aplicada é suficientemente grande de modo que a densidade de elétrons injetados é alta, e como a carga em excesso vai se formar nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons, a densidade desses portadores é alta nesta região e sua carga diminui o campo elétrico no local. Em consequência, sendo a velocidade dos portadores proporcional ao campo elétrico, eles se movem lentamente nas proximidades do catodo. Diz-se então, que existe uma carga espacial próxima ao catodo cujo campo elétrico limita o transporte dos elétrons naquele local e com isso limita também a corrente ou a condutividade elétrica do dispositivo. A situação descrita é chamada de condutividade limitada por carga espacial ou também corrente limitada por carga espacial (*space charge limited current: SCLC*). Neste caso a expressão para a densidade de corrente é dada por a lei de Mott-Gurney<sup>[53,54,55]</sup>:

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (2.5)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica da camada orgânica,  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron,  $d$  a espessura, e  $V$  é a tensão aplicada.

No entanto, para ter uma melhor compreensão da condução de correntes nos semicondutores orgânicos, deve-se considerar também a influência das armadilhas de portadores de carga. Ao contrário do que se sucede com um semicondutor perfeito, no qual toda a carga injetada é livre, num semicondutor com armadilhas apenas uma parte dela torna-se livre. Isto leva a uma diminuição na densidade de corrente, que já não é mais plenamente representada pela expressão (2.5). Nesta situação, o sistema obedece a lei de Mott-Gurney modificada, na qual  $\mu_n$  é substituída por uma mobilidade efetiva  $\mu_{\text{eff}}$ , que vem a ser menor em relação à mobilidade na ausência de armadilhas, por uma fração igual à razão entre a densidade de carga livre e a densidade de carga espacial total injetada (cargas livres mais as cargas aprisionadas) <sup>[47]</sup>. Em outras palavras, podemos ilustrar estas situações com uma figura-de-mérito, uma “eficiência de injeção  $\eta$ ”, onde  $\eta = 1$  para um contato Ôhmico e,  $\eta < 1$  para uma corrente limitada por carga espacial e armadilhas.

Aumentando-se a tensão aplicada nos eletrodos, a densidade de portadores injetados pode ser grande o suficiente para que as armadilhas tornem-se todas ocupadas. Nesta circunstância, os portadores injetados em excesso são livres e participam da condução, mas a carga espacial é, em essência, dada pelas cargas aprisionadas, determinada pela densidade de armadilhas (e, portanto, independente da tensão aplicada). Desta forma, o tempo que os portadores de carga gastam para atravessar o semicondutor é praticamente constante com o aumento de  $V$ , de forma que a densidade da corrente elétrica cresce muito rapidamente com o potencial aplicado aos eletrodos <sup>[47]</sup>. Este é o chamado limite das armadilhas cheias. Se a tensão é aumentada para valores ainda maiores, então a densidade de elétrons injetados torna-se muito maior que a densidade de carga aprisionada nas armadilhas. Nesta situação, tanto a carga espacial quanto a condução são resultados dos portadores livres, de tal forma que o sistema novamente se comporta como no caso de um semicondutor perfeito, e assim a densidade de corrente é dada pela expressão (2.5).

Suponhamos agora que o dispositivo eletrodo/semicondutor-perfeito/eletrodo<sup>[53]</sup> seja constituído por dois metais diferentes que ainda formem contatos ôhmicos com o semicondutor, de modo que a aplicação de uma tensão  $V$  entre eles permita a injeção de elétrons no catodo e buracos no anodo. Nesta circunstância, aparece um novo fenômeno além da carga espacial, chamado de recombinação dos portadores de carga, que também tem influência no processo de condutividade elétrica do sistema. Entende-se a recombinação como a formação, por interação eletrostática, de um par elétron-buraco ligados, denominado éxciton, que não possui carga elétrica. Este estado excitado pode decair radiativamente, emitindo luz, ou não radiativamente, fornecendo energia elástica para o semicondutor (fônons).

Neste caso, a densidade de corrente que resulta da injeção bipolar é influenciada por dois processos concorrentes. O transporte simultâneo de elétrons e buracos ao longo da amostra favorece uma neutralização da carga espacial de buracos junto ao anodo e elétrons junto ao catodo, fazendo com que a densidade de corrente  $j$  possa atingir magnitudes maiores que os estabelecidos pela lei de Mott-Gurney para a injeção de um único tipo de portador. Por outro lado, o processo de recombinação, ao “drenar” elétrons e buracos da banda de condução e valência, respectivamente, diminui essa neutralização, favorecendo o efeito de carga espacial. Desta forma, uma elevada taxa de recombinação implica numa importância maior do fenômeno de carga espacial em limitar a condução elétrica no dispositivo.

A teoria acima apresentada será utilizada para analisar as características elétricas de um OLED do tipo heteroestrutura. No entanto, cabe ressaltar, que este argumento continua ainda hoje a ser objeto de estudo para a compreensão dos processos de injeção e de transporte de cargas nestes dispositivos orgânicos.

### **2.3.3. Injeção e transporte de cargas num OLED tipo heterojunção**

Nesta seção vamos aplicar as considerações que foram feitas anteriormente para o caso de um dispositivo eletroluminescente orgânico do tipo ITO/TPD/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag<sup>[43, 56]</sup>. Consideremos a estrutura mostrada na Fig. 2.11(a). Este OLED consiste em um eletrodo injetor de buracos (ITO), um semicondutor orgânico molecular transportador de buracos (TPD), formando uma heterojunção com a camada luminescente e transportadora de elétrons (Alq<sub>3</sub>), e finalmente um eletrodo metálico injetor de elétrons (Mg:Ag). Para analisar esta estrutura

suponhamos que sob uma tensão usada para gerar eletroluminescência (EL), a altura da barreira na interface contato-metálico/camadas-orgânicas seja suficientemente pequena de tal maneira que a corrente é somente limitada pelas propriedades da espessura das camadas orgânicas (*bulk*).

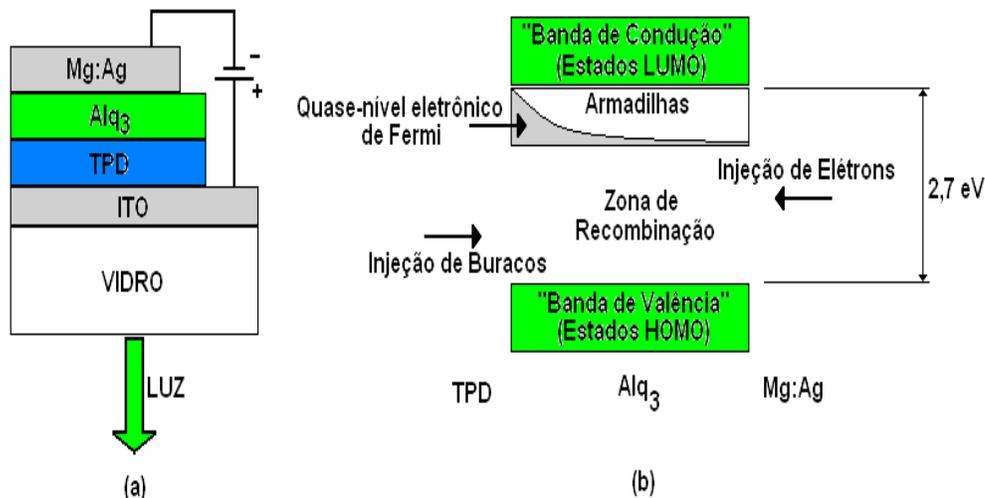


Fig. 2.11 - (a) Vista em seção esquemática de um OLED com estrutura tipo heterojunção. (b) Esquema mostrando a distribuição exponencial de armadilhas no  $\text{Alq}_3$ , em relação às energias orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi. (HOMO: *highest occupied molecular orbital*; LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*).

Pelo fato de o  $\text{Alq}_3$  ser um condutor de elétrons com baixa mobilidade<sup>[57,58,59]</sup> em comparação aos semicondutores tradicionais é esperado que seja dominante uma corrente de elétrons no  $\text{Alq}_3$ , enquanto os buracos injetados nele terão somente um limitado alcance antes da recombinação. O adjacente TPD é um condutor de buracos e tem mobilidade de buracos suficientemente alta para permitir um rápido transporte de buracos do anodo até a interface  $\text{Alq}_3$ /TPD, onde alguns buracos difundem-se dentro da camada de  $\text{Alq}_3$  para se recombinar radiativamente com os elétrons, Fig. 2.12. O restante da recombinação ocorre via caminhos não radiativos na heterointerface. Em regime de baixas tensões, é esperado que a condução ôhmica de baixa mobilidade via carga livre gerada termicamente domine à contribuição da injeção de carga. Nesta situação, como temos visto anteriormente, a densidade de corrente  $j$  é descrita pela Eq.(2.4). No entanto, se a densidade de corrente gerada termicamente  $n_0$  é desprezível em comparação com a densidade de carga injetada  $n_{inj}$ , e se o nível de Fermi  $E_f$  encontra-se abaixo da energia das armadilhas, é possível observar uma corrente limitada por carga espacial (SCLC), como descrito anteriormente na pela Eq. (1.5). Neste caso,  $d$  é a espessura da camada transportadora de elétrons,  $\text{Alq}_3$ .

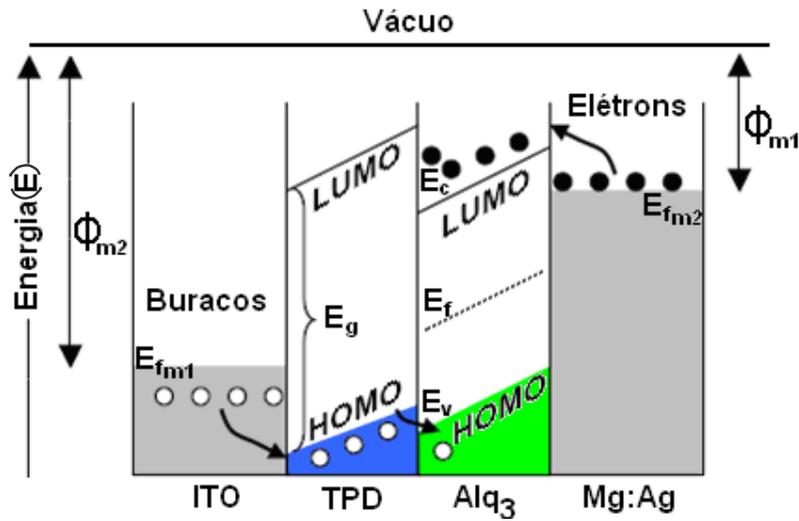


Fig. 2.12 – Junção orgânica “tipo p-n” num dispositivo bicamada sob tensão. A recombinação na CEL emite luz verde (~510 nm) proveniente dos estados excitados do Alq<sub>3</sub>.

Para compreender melhor a condução de corrente, devemos considerar agora a influência das armadilhas na banda proibida da camada de Alq<sub>3</sub><sup>[60]</sup>. Como a tensão de funcionamento é maior, o quase-nível de Fermi eletrônico ( $E_n$ ) desloca-se no orbital molecular mais baixo vazio (LUMO), com um consequente incremento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas abaixo de ( $E_n$ ) são preenchidas, reduzindo a densidade disponível de armadilhas vazias e consequentemente aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons,  $\mu_{eff} = \mu_n(n_{inj}/n_t)^{[43]}$ . Aqui,  $n_t$  é a densidade total de carga nas armadilhas.

Esta situação é definida como um novo mecanismo de injeção e transporte de cargas, definido como regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (*Trapped-Charge-Limited: TCL*). Neste regime observa-se uma dependência maior da lei-de-potência da corrente a tensão. Por simplicidade, pode-se assumir que as energias das armadilhas estão distribuídas exponencialmente na banda proibida<sup>[53]</sup>, de tal maneira, que a densidade de armadilhas por unidade de energia centrados na energia  $E$  é dada por:

$$N_t(E) = \left( \frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left( \frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right) \quad (2.6)$$

onde,  $E_{LUMO}$  é a energia da banda LUMO,  $N_t$  é a densidade total de armadilhas,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T_t$  é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas (i.e.,  $T_t = E_t/k$ , onde  $E_t$  é a energia característica da armadilha). Se  $T_t \gg T$ , na temperatura ambiente, pode-se assumir que as armadilhas estão cheias, abaixo do nível de quase-Fermi, e vazios acima deste. Isto é, nesta aproximação, a função de Fermi-Dirac é tomada como uma função degrau. A Fig. 2.11(b) mostra a distribuição de armadilhas proposta em relação às bandas de energia e ao nível quase-Fermi do elétron no Alq<sub>3</sub>.

Considerando então que a energia das armadilhas está distribuída exponencialmente na banda proibida, a densidade de corrente para injeção unipolar de elétrons no Alq<sub>3</sub> é dada por<sup>[43,47]</sup>:

$$j_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left( \frac{\varepsilon m}{N_t (m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (2.7)$$

onde  $m = T_t / T$  e  $N_{LUMO}$  é a densidade de estados na banda LUMO.

Das Eqs. (2.4) e (2.7), a transição da condução ôhmica para a condução limitada por cargas aprisionadas (TCL), acontece numa tensão  $V_{\Omega-TCL}$ , dada por:

$$V_{\Omega-TCL} = \left( \frac{q N_t d^2}{m \varepsilon} \right) \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \frac{(m+1)^{(2+1/m)}}{(2m+1)^{(1+1/m)}} \quad (2.8)$$

que, para grandes valores de  $m$  ( $T_t \gg T$ ), esta equação pode ser rescrita como:

$$V_{\Omega-TCL} \cong \left( \frac{q N_t d^2}{m \varepsilon} \right) \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \quad (2.9)$$

Por outro lado, para níveis de injeção suficientemente altos, as armadilhas são ocupadas completamente e, assim, perdem sua influência sobre o transporte dos elétrons e espera-se que o filme orgânico se comporte novamente como um condutor ideal de corrente limitada por carga espacial (SCL). Esta situação acontece para um valor de tensão, que pode ser deduzido das Eqs. (2.5) e (2.7), e expressado como:

$$V_{\Omega-SCLC} = \frac{en_0 d^2}{\varepsilon} \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right) \left( \frac{N_t}{n_0} \right)^m \left[ \frac{9}{8} \left( \frac{m+1}{m} \right)^m \left( \frac{m+1}{2m+1} \right)^{m+1} \right]^{1/(m-1)} \quad (2.10)$$

Por outro lado, quando se deseja obter uma dependência funcional da característica corrente-tensão ( $j$ - $V$ ) mais realista, pode ser utilizada a técnica chamada “aproximação regional”<sup>[47,53]</sup>, que no regime TCL depende da distribuição de energia das armadilhas. Por exemplo, uma distribuição uniforme (o caso limite da distribuição exponencial para valores muito grandes de  $T_t$ ) produz uma dependência exponencial da corrente em função da tensão<sup>[53]</sup>.

#### 2.3.4. A eletroluminescência nos OLEDs de heterojunção

De acordo com as teorias vigentes, observa-se que as propriedades ópticas de sólidos orgânicos com baixa mobilidade de portadores são dominados por éxcitons de tipo Frenkel, de pequeno raio<sup>[61,62]</sup>. O éxciton de Frenkel corresponde a um par correlacionado elétron-buraco, localizado sobre uma molécula simples. Seu raio é comparável ao tamanho da molécula (tipicamente  $< 5 \text{ \AA}$ ) ou é menor do que a distância intermolecular.

Assim, para entender o comportamento da emissão eletroluminescente nos OLEDs moleculares, assumimos que esta é originada pela geração e sucessiva recombinação dos éxcitons de Frenkel na camada de (CEL), como por exemplo, no Alq<sub>3</sub>. Estes éxcitons são formados por elétrons, localizados nas armadilhas de densidade  $N_t$ , com uma distribuição exponencial definida pela Eq.(2.5) e buracos injetados através da camada transportadora de buracos (CTB), como por exemplo, o TPD. A recombinação radiativa acontece então, primariamente na região localizada até um comprimento de difusão dos buracos perto da interface CEL/CTB (Alq<sub>3</sub>/TPD)<sup>[43]</sup>. A região de recombinação de éxcitons perto da interface CEL/CTB (Alq<sub>3</sub>/TPD) é conhecida como a “zona de recombinação”, cuja largura é determinada pelo comprimento de difusão de portadores e éxcitons no material emissor (i.e., Alq<sub>3</sub>). Estes estudos mostram que o comprimento de difusão dos éxcitons dentro de materiais orgânicos tal como o Alq<sub>3</sub>, é de aproximadamente 100-300  $\text{\AA}$ <sup>[62]</sup>. Na Fig. 2.13 é mostrado o diagrama de níveis de energia proposto para o Alq<sub>3</sub>, ilustrando o processo de recombinação junto com a posição do nível quase-Fermi dos elétrons e buracos ( $E_n$  e  $E_p$ ), respectivamente.

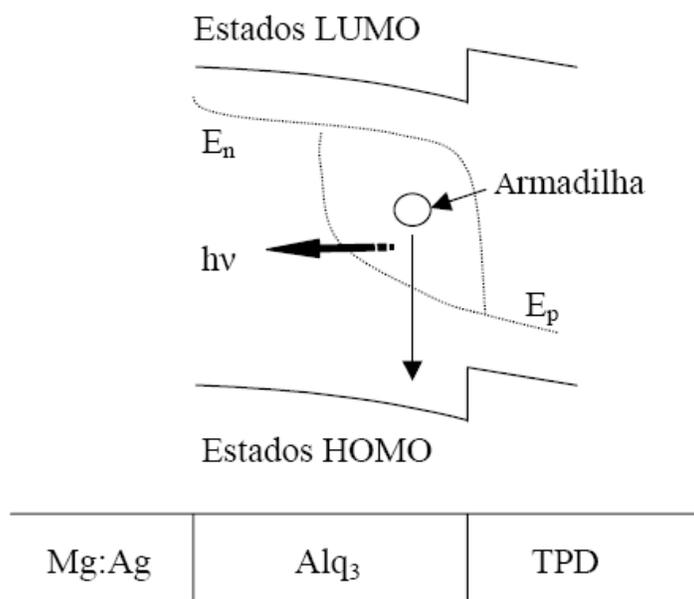


Fig. 2.13 - Esquema mostrando a relaxação dos elétrons aprisionados no Alq<sub>3</sub> com um buraco minoritário, para formar uma distribuição de éxcitons Frenkel no gap do Alq<sub>3</sub>, os quais posteriormente se recombinam para gerar a emissão eletroluminescente.

Nas explicações anteriores usamos o caso particular de um dispositivo padrão bicamada do tipo (TPD/Alq<sub>3</sub>) para facilitar a compreensão dos mecanismos envolvidos. No entanto, essa teoria é válida também para maioria dos sistemas eletroluminescentes em estudo atualmente. Porém essa teoria é ligeiramente modificada para sistemas mais complexos, onde há também processos de transferência de energia internos à molécula eletroluminescente, como é o caso dos compostos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras estudados nesta tese. Nesses sistemas a energia dos éxcitons é transferida para os estados excitados de singleto e tripleto das moléculas ligantes as quais contêm o íon terra-rara e através de processos relaxação cruzada e transferência é que essa energia ou parte dela chega aos estados excitados do íon terra-rara, podendo então decair radiativamente para o estado fundamental.

O detalhamento desses processos é de vital importância para a compreensão dos resultados que serão apresentados posteriormente, visto que estão diretamente relacionados com os compostos estudados neste trabalho. Para tanto, será dedicado um capítulo em separado, para uma discussão mais detalhada. Antes, porém, cabe aqui a discussão de um último tópico sobre eficiência quântica.

### 2.3.5. Limites Operacionais de Funcionamento

Este e o próximo tópico têm o objetivo apenas mostrar algumas das inúmeras problemáticas envolvidas no estudo de dispositivos emissores de luz, tais como a eficiência quântica de conversão de portadores em luz, chamada de eficiência quântica interna, a eficiência de extração de luz, a qual realmente nos interessa uma vez que este é o “produto final” almejado, chamada de eficiência quântica externa e além de alguns problemas práticos como os modelos que podem ser utilizados para tratar os tipos de acoplamentos ópticos internos a um dispositivo dessa natureza. Esses são cálculos e estimativas que nem sempre são simples de serem efetuados na prática, mas, contudo são importantes de se ter em mente no momento de se dizer algo sobre a eficiência ou qualidade do dispositivo construído.

#### 2.3.5.1. Acoplamento Óptico

Como vimos até aqui, um OLED consiste de uma heteroestrutura de filmes finos de compostos orgânicos que têm espessuras típicas  $t_{org} \sim 0,1$  a 50 nm e índice de refração  $n_{org} \sim 1,6$  a 1,8 sobre um substrato plano de vidro ( $t_{vidro} \sim 1$  mm e  $n_{vidro} \sim 1,51$ ), ou possivelmente plástico e flexível, recoberto com uma camada de ITO ( $t_{ITO} \sim 100$  nm e  $n_{ITO} \sim 1,9$ ) além de um catodo refletor. O problema de acoplamento óptico pode ser facilmente analisado se pudermos ignorar ambos os efeitos de microcavidade e espalhamento difuso nas interfaces e considerarmos o problema como simples óptica clássica. Se as superfícies são planares, a parte da luz gerada dentro da camada CEL que efetivamente contribui para a eficiência externa será aquela originada a ângulos menores que o ângulo crítico da interface orgânico-ar,  $\theta_1$ , dado por  $\sin^{-1}(n_{ar}/n_{org})$  (raio I da Fig. 2.14). A luz emitida a ângulos maiores que  $\theta_1$ , mas menores que o ângulo crítico da interface orgânico-substrato,  $\theta_{II}$ , dado por  $\sin^{-1}(n_{sub}/n_{org})$  é refletido novamente para dentro do substrato (raio II da Fig. 2.14). A luz emitida a ângulos maiores que  $\theta_{II}$  são refletidas novamente para dentro do ITO e para o a camada orgânica (raio III da Fig. 2.14), e será rapidamente absorvida no ITO ou no catodo [63].

Com isso, pode-se determinar a fração de luz que escapa do substrato (raio I), a fração de luz aprisionada no substrato (raio II), e a fração de luz aprisionada nas camadas ITO/orgânico (raio III) como sendo 18,9%, 34,2% e 46,9%, respectivamente (para substratos de vidro e  $n_{org} = 1,7$ ). Por outro lado, o modelo baseado na teoria mecânico quântica de microcavidade tem

estabelecido a distribuição da emissão da luz para esses dispositivos, onde examinam, entre outras coisas, os efeitos da espessura do ITO e do índice de refração do substrato nesta distribuição [64]. A eficiência externa de emissão calculada por esse modelo cobre a faixa entre 24 a 52%, a qual é muito maior que os 18,9% esperados pelo modelo simples de óptica clássica. A principal diferença entre o modelo clássico e o modelo mecânico quântico vem da supressão modos de altos ângulos em relação à normal considerados no modelo de microcavidade e não no clássico.

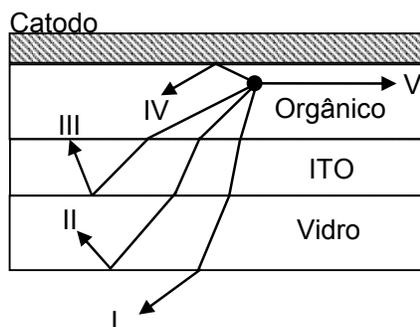


Fig. 2.14 – Modelo clássico para a distribuição da luz no interior de um dispositivo OLED.

### 2.3.5.2. Eficiência Quântica

Em OLEDs, os seguintes processos acontecem sucessivamente: A injeção de correntes de cargas opostas, a formação de éxcitons, e a emissão de luz durante a recombinação de elétrons e buracos, Fig. 2.15. A eficiência quântica  $\eta(q)$  é definida como a razão entre a quantidade de luz emitida por unidade de área por unidade de tempo e a quantidade de corrente que passa por unidade de área por unidade de tempo. De acordo com a Fig. 2.15 a eficiência quântica interna é descrita como  $\eta_{(int)} = \gamma \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$  e a eficiência quântica externa como  $\eta_{(ext)} = \gamma \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$ .

A variável  $\gamma$  é o número de pares elétron-buraco (éxcitons) formados por unidade de volume por unidade de tempo dividido pela corrente por unidade de área.

O número de éxcitons formado é determinado pelo número de cargas minoritárias. É óbvio que  $\gamma$  nunca será poderá ser maior que 0,5.

De forma alternativa, a eficiência é definida como a razão do número de quantas de luz emitida pelo número de elétrons, dessa forma então  $\gamma$  é aproximadamente igual a um.

A quantidade  $\eta_1$  representa a eficiência da luminância dos éxcitons. Éxcitons de spin simétricos, com spin total  $S=1$  têm multiplicidade três e são conhecidos como éxcitons de tripleto. Éxcitons de spin anti-simétricos, com spin total  $S=0$  têm multiplicidade um e são conhecidos como éxcitons de singleto<sup>[65]</sup>.

Durante a excitação elétrica um éxciton de singleto é criado para cada três éxciton de tripleto (0,25:0,75), mas somente as relaxações de singleto conservam o spin e geram fluorescência. Isso se deve ao fato de que o estado fundamental é também tipicamente spin-anti-simétrico. Portanto, é esperado perder-se 75% dos pares elétrons-buraco para os estados de tripleto, que não decaem radiativamente com alta eficiência.

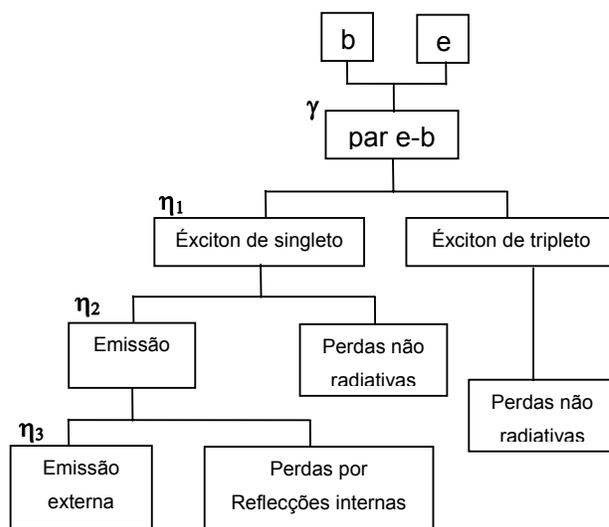


Fig. 2.15 - Diagrama esquemático mostrando os processos de Eletroluminescência.

A quantidade  $\eta_2$  é definida como a taxa de transições radiativas dos estados de singleto. Na ausência de processos não radiativos competitivos, esse valor é aproximadamente igual a 1.

A variável  $\eta_3$  representa a fração de luz emitida na superfície em relação à quantidade de luz produzida no interior do dispositivo, ou seja, na camada CEL. Este valor é determinado principalmente pela estrutura do dispositivo e pela extração de luz, vinculada diretamente aos índices de refração de luz ( $n$ ) de cada camada. Uma porção considerável de luz originária dos centros emissivos no interior do filme fino nunca escapa devido à reflexão interna total da interface

filme-filme e ar-filme, a qual é espalhada e emitida pelas bordas ou perdida novamente para dentro do filme, Fig. 2.14. Esta é uma das maiores razões pelas quais a eficiência de emissão em OLEDs continua relativamente baixa. Este fator pode ser estimado pela lei de Fresnel ( $1/2n^2$ ) como sendo 20% considerando o índice de refração dos orgânicos aproximadamente 1,6. Adicionando-se todos os fatores juntos, a máxima eficiência quântica externa é estimada entre 2 e 3%. Esse valor de eficiência é prioritariamente limitado pelas restrições impostas pela conservação de spin e por perdas internas, das quais sem dúvida a maior ainda é a extração de luz.

## Referências Bibliográficas do Capítulo 2

---

- [1] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3618.
- [2] B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, W.A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4010.
- [3] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 152.
- [4] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, *Thin Solid Films* 331 (1998) 96.
- [5] G.E. Jabbour, V. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1762.
- [6] S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, M.M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E.A. Mash, N.R. Armstrong, *Appl. Phys. Lett.* 84 (1998) 2324.
- [7] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, V. Taga, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2763.
- [8] R. Schlaf, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N.R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6729.
- [9] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. Von Seggern, M. Stoßel, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 420.
- [10] M.G. Mason, C.W. Tang, L.S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q.T. Le, Y. Gao, S.T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W.R. Salaneck, D.A. dos Santos, J.L. Bredas, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2756.
- [11] L.S. Hung, R.Q. Zhang, P. He, G. Mason, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 103.
- [12] D.F. O'Brien, P.E. Purrows, S.R. Forrest, B.E. Koene, D.E. Loy, M.E. Thompson, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1108.
- [13] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6451.
- [14] T. Maruyama, K. Fukui, *Thin Solid Films* 203 (1991) 297.
- [15] W.F. Wu, B.S. Chiou, S.T. Hsieh, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1242.
- [16] P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol, O.M. Staffsud, *Thin Solid Films* 72 (1980) 463.
- [17] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, *J. App. Phys.* 86 (1999) 6451.
- [18] F. Hanus, A. Jadin, L.D. Laude, *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996) 807.

- 
- [19] E.R. Triboni, M.R. Fernandes, J.R. Garcia, M. C. Carreira, R.G.S. Berlinck, P.B. Filho, F.C. Nart, L.S. Roman, I.A. Hummelgen, R. Reyes, C. Legnani, M. Cremona, Blue Emitting Naphtalimide-Derivative for Organic Light Emitting Devices, Relatório, IQ-São Carlos-USP (2003).
- [20] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, T. Yang, Synth. Met. 114 (2000) 251.
- [21] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, Semiconducting Transparente Thin Films (Institute of Physics, Bristol, 1995).
- [22] Tadayyon S. M., Grandin H. M., Griffiths K., Norton P. R., Aziz H., Popovic Z. D., Org. Electron.,5, 157-166, 2004.
- [23] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3948.
- [24] T. Yamada, F. Rohlfig, T. Tsutsui, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 1382.
- [25] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3433.
- [26] J. Bettenhausen, P. Strohrriegl, W. Brutting, H. Tokuhisa, T. Tsutsui, J. Appl. Phys. 82 (1997) 4957.
- [27] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, Adv Mater. 10 (1998) 404.
- [28] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 2639.
- [29] Y. Hamada, N. Matsusue, H. Kanno, H. Fujii, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L753.
- [30] J. Kido, T. Mizukami, US Patent 6,013,384 (2000).
- [31] Z. Liu, J. Pinto, J. Soares, E. Pereira, Synth. Met. 122 (2001) 177.
- [32] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.
- [33] R. Reyes, C.F.B. da Silva, H.F. Brito, M. Cremona, Braz. J. Phys. 32-2B (2002) 535.
- [34] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. da Silva, H.F. Brito, C.A. Achete, Thin Solid Films 420-421 (2002) 23.
- [35] J. Kido, M. Kimura, K. K. Nagai, Science 267 (1995) 1332.
- [36] S.R. Forrest, P.E. Burrows, M.E. Thompson em S. Miyata, H.S. Nalwa (Editores), Organic Electroluminescent Materials and Devices (Gordon & Breach, 1997).
- [37] S.A. VanSlyke, C.W. Tang, US Patent 5,061,569 (1991).
- [38] Y. Sato, S. Ichinosawa, H. Kanai, IEEE J. Selected Top. Quantum Electron. 4 (1998) 40.
- [39] Y. Sato, S. Ichinosawa, T. Ogata, M. Fugono, Y. Murata, Synth. Met. 111 (2000) 25.
- [40] D.F. O'Brien, P.E. Burrows, S.R. Forrest, B.E. Koene, D.E. Loy, M.E. Thompson, Adv. Mater. 10 (1998) 1108.

- 
- [41] Y. Shirota, K. Okumoto, H. Inada, *Synth. Met.* 111 (2000) 387.
- [42] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissotel, H. Bestgen, *Synth. Met.* 91 (1997) 209.
- [43] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, M.E. Thompson, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7991.
- [44] C. Giebeler, H. Antoniadis, D.D.C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2448.
- [45] M. Stobel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.H. Johannes, W. Kowalsky, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 19.
- [46] S. Barth, P. Muller, H. Riel, P.F. Seidler, W. Rieb, H. Vestweber, U. Wolf, H. Bassler, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 327.
- [47] M. Koehler, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFSC, 2000.
- [48] D.R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanism in Thin Insulating Films*, Methuen and Co., London, 1967.
- [49] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 119 (1928) 173.
- [50] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, *Rev. Modern. Phys.* 60 (1988) 781.
- [51] K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon, Oxford, 1981.
- [52] R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics* (Plenum, NY, 2da Edição, 1990).
- [53] M.A. Lampert, P. Mark, *Current injection in Solids* (Academic, NY, 1970).
- [54] M. Abkowitz, J.S. Facci, J. Rehm, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2670.
- [55] Y. Shen, D.B. Jacobs, G.G. Malliaras, G. Koley, M.G. Spencer, A. Ioannidis, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1234.
- [56] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [57] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3618.
- [58] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 331.
- [59] B. Chen, C. Lee, S. Lee, P. Webb, Y. Chan, W. Gambling, H. Tian, W. Zhu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1190.
- [60] J. Steiger, R. Shmechel, h.V. Seggern, *Synth. Met.* 129 (2002) 1.
- [61] E.A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals* (Springer, Berlin, 1980).

- 
- [62] V. Bulovic, M.A. Baldo, S.R. Forrest em R. Farchioni, G. Grosso (Editores), Organic Electronic Materials (Springer, Berlin, 2001).
- [63] C.F. Madigan, M.-H. Lu, J.C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1650.
- [64] M.-H. Lu, J.C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1927.
- [65] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Phys. Rev. B 60 (1999) 1442.

## 3

### Os Íons Terras-Raras

#### 3.1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas informações gerais sobre os íons terras-raras. Será mostrado um breve histórico da origem desses íons seguido de suas características espectroscópicas. Em seguida serão mostrados os processos de transferência de energia intramolecular nos complexos lantanídeos. Por fim, serão apresentadas as principais características em relação às aplicações nos OLEDs com ênfase na sua importância científica e tecnológica.

#### 3.2. Resumo Histórico

Os cientistas do final do século XVIII utilizavam a denominação “terra” para classificar os óxidos de metais, por acreditar que estes eram elementos simples. J. G. Gadolin descobriu, em 1794, em um mineral sueco uma nova terra em forma impura, a qual chamou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Em 1803 foi descoberta uma nova terra neste mesmo mineral que fora chamado de Céria, hoje conhecida como Gadolinita. Devido ao fato de as terras Yttria e Céria terem sido encontradas em um mineral raro, estas foram então chamadas de “terras-raras”<sup>3</sup>. Entre 1839 e 1843 C. G. Mosander, químico sueco, descobriu que Yttria e Céria eram uma mistura de óxidos. Nesta época, os elementos eram separados através da análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos vários compostos. A partir da Céria, foram separados os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Tércia. A utilização de um espectroscópio em 1859 permitiu grandes avanços na separação destes óxidos, pois permitiu determinar padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos. No período de 1879 a 1907 o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia, e Euróbia. Nos óxidos de Érbia e Tércia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytércia e Lutécia.

---

<sup>3</sup> Usaremos algumas vezes, por conveniência, o símbolo TR que quer dizer Terra-Rara.

A localização dos íons terras-raras na tabela periódica aconteceu entre 1913 e 1914, quando o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos. Estas dificuldades fizeram com que só a partir da década de 50 fosse possível consegui-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação às suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc <sup>[1]</sup>. Assim, apesar de sua denominação sugestiva, os terras-raras não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre. O elemento terra-rara mais abundante é o Cério. Este elemento é mais abundante que o Bóron, o Cobalto, o Germânio, o Chumbo, o Estanho e o Urânio. Os terras-raras ocorrem como constituintes de mais de cem diferentes minerais e como traços em muitos outros.

### 3.3. Propriedades Gerais

Os elementos terras-raras são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros da série Lantanídica (do Lantânio ao Lutécio). A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na Tabela 3.1. Nesta tabela, apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento seqüencial da camada 4f. A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior <sup>[1]</sup>.

As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.

Tabela 3.1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os parênteses representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

Elemento	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Y (39)	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>

La (57)	$[\text{Xe}]5d^16s^2$
Ce (58)	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
Pr (59)	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
Nd (60)	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
Pm (61)	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
Sm (62)	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
Eu (63)	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
Gd (64)	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
Tb (65)	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
Dy (66)	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
Ho (67)	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
Er (68)	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
Tm (69)	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
Yb (70)	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
Lu (71)	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada 4f completa, ver Tabela 3.1. No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas  $4s^2$ ,  $5s^2$  e  $6s^2$ , Tabela 3.1. Entre os Lantanídeos <sup>[1]</sup>, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+. Alguns, no entanto, aparecem também em estados 2+ e 4+. As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras-raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento; as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas, que serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

### 3.4. Propriedades Espectroscópicas dos Íons TR<sup>3+</sup>

Como já foi dito os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que as terras-raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes e ou ligantes nas quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os elementos terras-raras

possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta sendo que muitas ocorrem na região do visível, Fig. 3.1.

As transições dos íons  $TR^{3+}$  são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados  $4f$ , B. Judd <sup>[1]</sup> e G. Ofelt <sup>[2]</sup> trabalhando independentemente, consideraram as transições nos terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração  $4f^N$  e  $5d$ . Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, não será necessária uma abordagem desta teoria para este trabalho. Ao invés disso, pode-se entender bastante das propriedades espectroscópicas desses íons, olhando-se rapidamente o que acontece na absorção e na emissão ópticas desses íons:

**Absorção:** Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico<sup>[3]</sup>, as transições f-f dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas, são aquelas acompanhadas da troca de paridade<sup>[4]</sup>, como por exemplo a transição f-d. Lembre que os números quânticos secundários  $p$  e  $f$  são ímpares e  $s$  e  $d$ , são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como as f-f por exemplo. A blindagem dos elétrons do orbital  $4f$  também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos.

**Luminescência:** as emissões dos íons terras-raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas  $4f^N$ . Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Colombianas a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de  $20.000\text{ cm}^{-1}$ . Existem ainda algumas outras interações que podemos levar em conta, como é o caso das interações spin-orbita que podem levar à separações da ordem de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais  $J$  estejam bem separados<sup>[5]</sup>. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor simples do momento orbital angular  $J$  e por um

primeiro estado excitado numa energia  $kT$  muitas vezes acima do estado fundamental. Portanto o primeiro estado excitado é essencialmente depopulado de elétrons, exceto em temperaturas muito altas. No entanto, os íons  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  são duas exceções: seu primeiro estado excitado está situado suficientemente perto do estado fundamental, assim que eles são populados por elétrons ainda a temperaturas ambientes<sup>[5]</sup>.

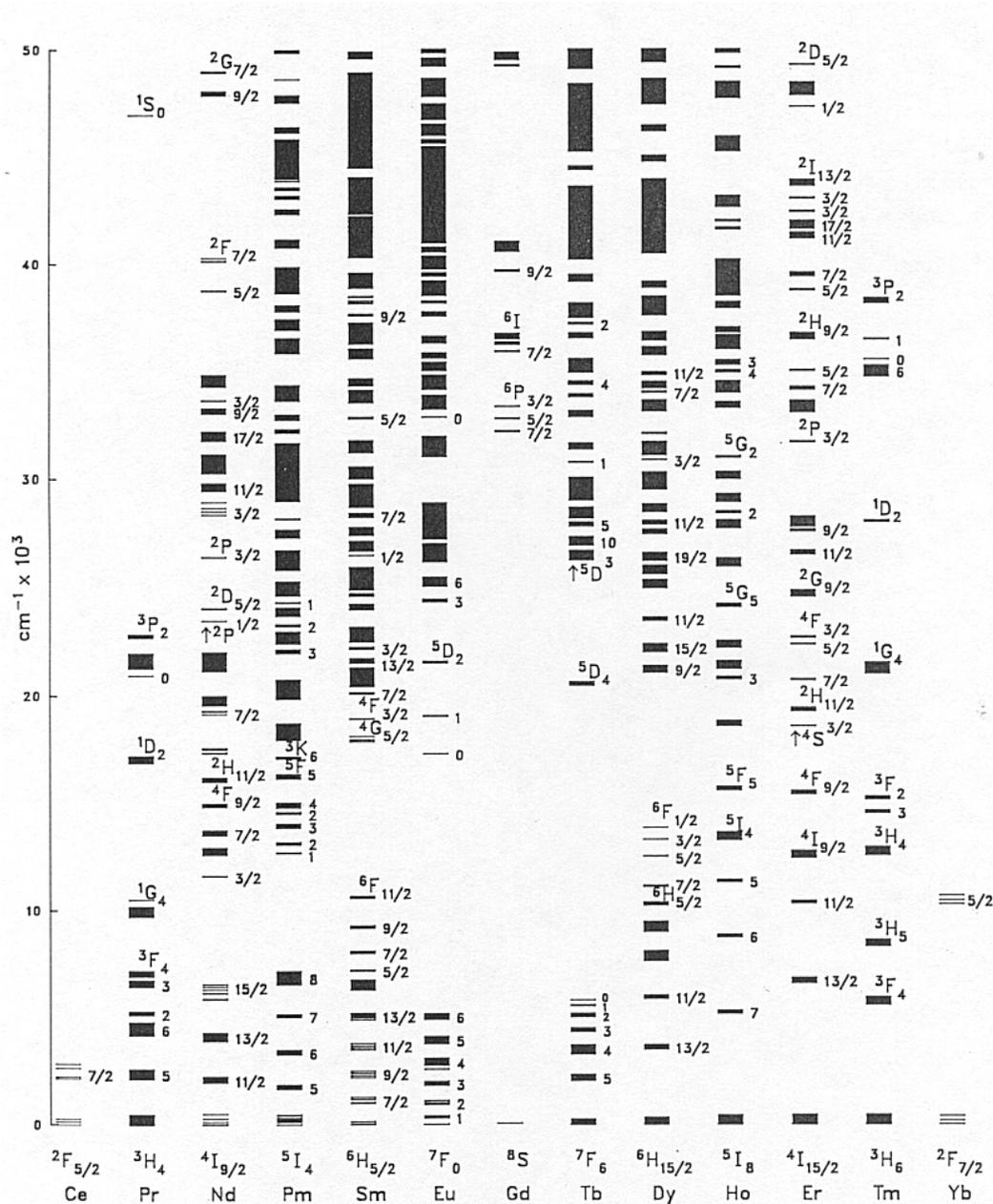


Fig. 3.1 - Níveis de energia para os  $TR^{3+}$ . Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida sobre o íon no estado fundamental radiação cuja frequência é variada continuamente<sup>[6]</sup>.

Em princípio, os íons terras-raras podem ser classificados em três grupos<sup>[7]</sup> em virtude de suas faixas de emissão:

1)  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Sm^{3+}$  são emissores fortes. Todos esses íons têm fluorescências na região visível ( $Tb^{3+}$ : 545 nm,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ;  $Dy^{3+}$ : 573 nm,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ;  $Eu^{3+}$ : 614 nm,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ;  $Sm^{3+}$ : 643 nm,  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ ).

2)  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. Para o íon Érbio, ainda existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e outra em 1.55  $\mu\text{m}$  ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ), a mais importante delas, devido às suas aplicações comerciais, como por exemplo, o uso de fibras ópticas dopadas com Érbio em amplificadores de luz.

3)  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

### 3.5. Os Complexos organo-metálicos de Terras-raras

Para contornar o problema com os baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos livres, os íons trivalentes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que têm altos coeficientes de absorção. Assim, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento e em seguida, transferem a energia para o íon central através de relaxação cruzada, mais comumente chamada de efeito antena [8]. Diferentes tipos de ligantes (quelatos) podem ser usados na complexação com os íons terras-raras. Os mais comuns são os  $\beta$ -dicetonas [9,10,11,12,13], estudados nesta tese, piridinas [14], bipyridinas [15,16], calixarenos [17,18], cyclodextrinas [19], entre outros. Os sistemas complexados têm ótima solubilidade em um grande número de solventes orgânicos comuns como, clorofórmio, benzeno, tolueno, etc em contraste aos sais lantanídeos puros.

#### 3.5.1. Estrutura dos complexos de terras-raras $\beta$ -dicetonatos

Todos os complexos estudados nesta tese são octacoordenados, ou seja, o íon terra-rara está ligado a oito átomos de oxigênios e/ou nitrogênios provenientes dos ligantes, veja a Fig. 3.2, sendo que a maioria deles segue a seguinte regra: o íon trivalente central está ligado por três ligantes  $\beta$ -dicetonas e dois outros ligantes bidentatos heteroaromáticos, como por exemplo, os óxidos fosfinatos (tppo) [20].

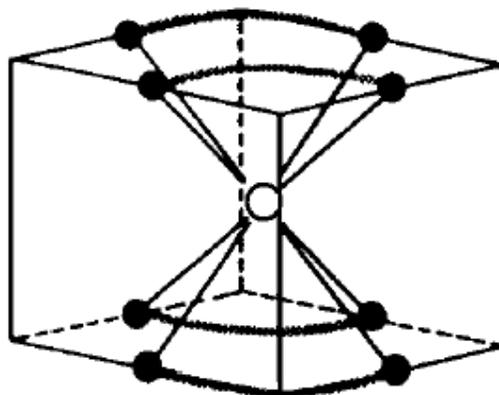


Fig. 3.2 - Estrutura simplificada dos complexos de terras-raras octacoordenados. [O] indica o íon terra-rara central, [●] indica os átomos de oxigênios e/ou nitrogênios provenientes dos ligantes.

Os três ligantes  $\beta$ -dicetonas são os principais responsáveis por absorver a energia de excitação e transferi-la para o íon central. Os outros dois ligantes, normalmente não contribuem para a absorção de energia de excitação. O principal papel desses ligantes é completar as oito coordenações para impedir a coordenação de água com o íon lantanídeo. Isso é extremamente importante, por que os modos de vibração da água são uma grande fonte de perda de energia (relaxações não radiativas)<sup>[21]</sup>.

### 3.5.2. Mecanismo de transferência de energia

A transferência de energia intramolecular nos complexos lantanídeos logo após a excitação por luz UV próxima tem sido objeto de muitos estudos. Foi Weissman que, em 1942, mostrou que logo após a irradiação da parte orgânica de um complexo de európio, era possível observar a linha de emissão atômica do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [22]. Foi proposto que a excitação direta do íon lantanídeo trivalente não era responsável pela emissão observada, mas que esta, era resultado de uma transferência interna de energia do ligante às subcamadas 4f do íon metálico central. Usaremos os níveis de energia do Európio para ilustrar o modelo proposto, para explicar o mecanismo de transferência de energia nesses complexos<sup>[23,24,25]</sup>,

Fig. 3.3.

O processo de emissão fluorescente envolve primeiro a absorção de energia pela parte orgânica do complexo, excitando os elétrons do estado singleto fundamental ( $S_0$ ) ao estado singleto excitado ( $S_1$ ). Depois disso, e antes

de chegar a observar a emissão do íon lantanídeo  $\text{Ln}^{3+}$  se podem apresentar os seguintes processos [5,26,27]:

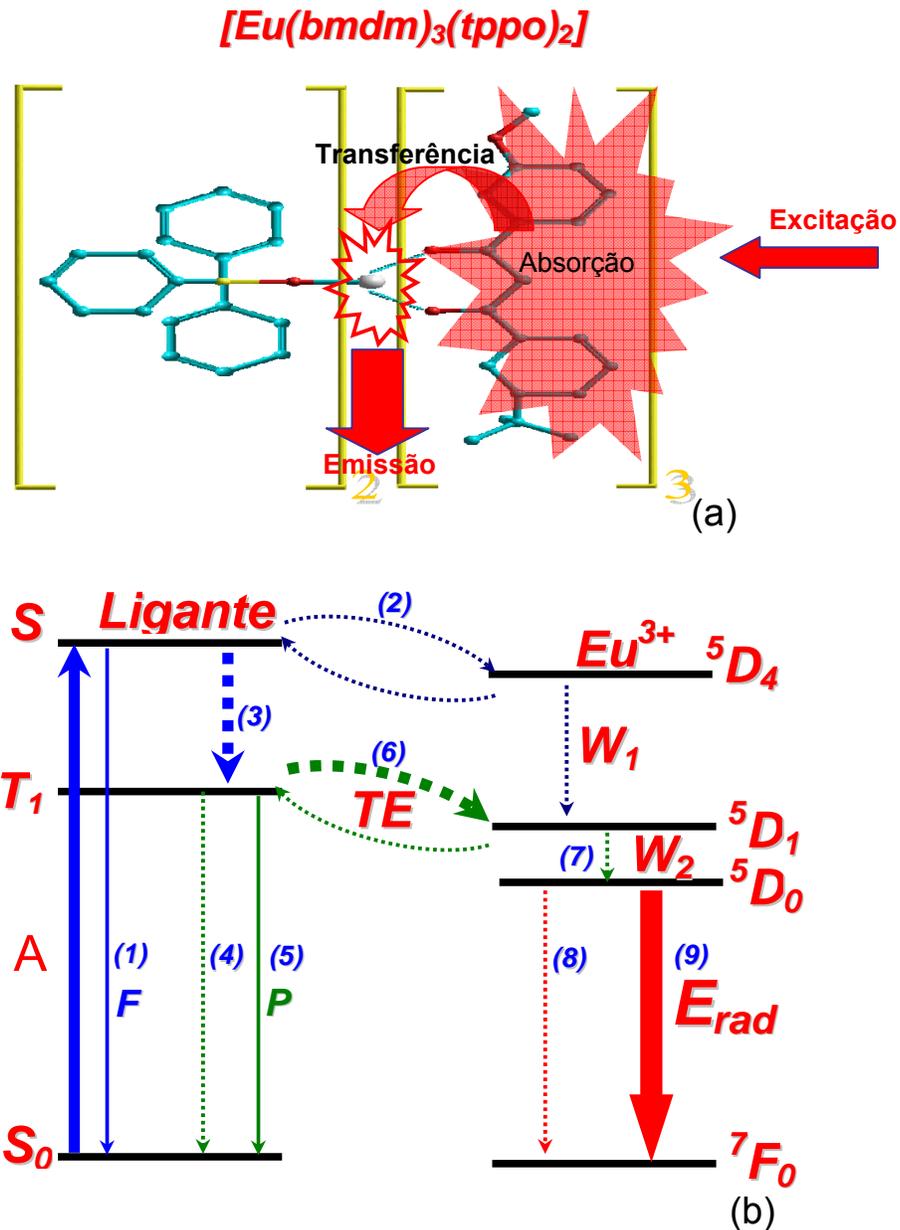


Fig. 3.3 - (a) Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras. Como exemplo foi usada uma das molécula  $\beta$ -dicetonas estudadas nesta tese ( $\text{Eu}(\text{dmbm})_3(\text{tppo})_2$ ), que será descrita posteriormente. (b) Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para um íon lantanídeo trivalente,  $\text{Ln}^{3+}$ , neste exemplo específico o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , onde nível de  $^5\text{D}_1$  é mais baixo que o estado tripleto  $T_1$ . Notação: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia.

1. **Fluorescência do ligante ( $S_1-S_0$ ):** essa transição acontece se não tem relaxação cruzada interna (*inter system crossing*  $S_1-T_1$ ) ou se ela não é

favorecida. Essa transição tem um tempo de vida característico muito curto, ( $\sim 10^{-8}$  s). No entanto,  $S_1$  pode também decair não radiativamente para  $S_0$  mediante o processo de conversão interna, que pode ser definido<sup>[26,28]</sup> como uma transição rápida entre estados da mesma multiplicidade. O tempo de vida da conversão interna é estimado<sup>[28]</sup> como menor que  $10^{-13}$  s.

2. **Transferência de energia diretamente do estado de singlete do ligante  $S_1$  para o nível  $^5D_4$  do Európio:** proibido pelas regras de seleção quando se leva em conta a interação spin-orbita. Outros processos envolvendo transferência de elétrons podem popular o estado excitado do íon lantanídeo<sup>[29]</sup>;
3. **Processo não radiativo de relaxação cruzada interna ( $S_1-T_1$ ):** O estado  $S_1$  pode sofrer um decaimento não radiativo, chamado de relaxação cruzada interna ou cruzamento intersistema (*ISC – intersystem crossing*), para o estado tripleto ( $T_1$ ).

Depois da relaxação cruzada interna temos mais três possibilidades:

4. **Decaimento não radiativo ( $T_1-S_0$ ):** essa transição acontece se não tem ou se a transferência de energia (TE) para o íon central é pouco favorecida.
5. **Fosforescência do ligante, ou seja, decaimento radiativo do ( $T_1-S_0$ ):** também se não tem transferência de energia para o íon lantanídeo ou se ela é pouco favorecida. Essa transição tem um tempo de vida característico longo, de milissegundos até segundos<sup>[26]</sup>, que é característico de uma transição proibida (fosforescência, P).
6. **Transferência de energia (TE) do estado de tripleto do ligante para o íon lantanídeo:** O estado tripleto T pode também transferir energia (TE) para o íon lantanídeo trivalente, cujo nível de energia excitado seja mais baixo que o nível  $T_1$ . Para o nosso exemplo, são os níveis mais altos ( $^5D_n$   $n=0,1$ ) do Európio.

Depois da relaxação cruzada para o íon terra-rara temos mais três possibilidades:

7. **Relaxação da energia** através de processos não radiativos para os níveis excitados de menor energia, sendo o mais provável o nível  $^5D_0$ ;

8. **Decaimento não radiativo:** ( ${}^5D_{0-1} \rightarrow {}^7F_J$   $J=0,1,2,3,4$ ) se o decaimento radiativo é pouco favorecido;
9. **Transição radiativa:** Os estados excitados dos íons  $La^{3+}$  são depopulados, decaindo radiativamente para o estado fundamental, resultando na emissão característica do íon lantanídeo. Para o caso do  $Eu^{3+}$  essa é a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), sendo a transição mais provável (hipersensível)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (aproximadamente 612 nm).

Em suma, a emissão nos complexos contendo íons lantanídeos trivalentes é o resultado de uma transferência de energia intramolecular dos estados tripletos do ligante aos níveis de energia dos íons  $Ln^{3+}$ . Conforme visto até aqui, a energia do nível tripleto do complexo ligante é de suma importância. A posição relativa entre o estado de tripleto os primeiros estados excitados do íon lantanídeo é determinante para a existência e a eficiência de emissão do sistema. O mais baixo nível de tripleto do complexo ligante deve se igualar ou estar acima do nível de ressonância dos íons terras-raras<sup>[30,31,32]</sup>. As linhas de emissão e absorção características consistem principalmente de transições tipo dipolo elétrico entre dois níveis de multipletos, resultantes das configurações eletrônica  $4f_n$ .

### 3.5.3. Eletroluminescência dos complexos contendo íons lantanídeos

Os compostos orgânicos eletroluminescentes são capazes de produzir as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores. No entanto, um dos problemas originados pelas emissões desses compostos é que geralmente eles apresentam bandas de emissão muito largas, como por exemplo, é o caso dos polímeros, do  $Alq_3$  e etc. O problema com compostos emissores de bandas largas pode ser evitado com a utilização de compostos de íons lantanídeos trivalentes. Como vimos nas seções precedentes, uma das maiores vantagens da aplicação de complexos contendo estes íons como centros emissores é devida aos seus comportamentos espectroscópicos singulares, oriundos da blindagem efetiva do ambiente químico dos elétrons 4f pelos elétrons das subcamadas preenchidas  ${}^5s_2$  e  ${}^5p_6$ . Isso faz com que os íons  $TR^{3+}$  exibam espectros luminescentes característicos com presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível, tornando-os excelentes candidatos a integrarem sistemas luminescentes e eletroluminescentes. Por exemplo, compostos contendo os íons trivalentes

európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  (ao redor 612 nm) e  $^5\text{D}_4 - \text{F}_5$  (~ 545 nm).

Geralmente, a estrutura típica dos OLEDs que utilizam complexos lantanídeos como camada emissora de luz é também de tipo heterojunção, podendo ser mono, bi, ou multicamadas<sup>[33,34,35,36,37]</sup>, conforme vimos no Capítulo 2. O processo de emissão eletroluminescente destes OLEDs está baseado na excitação dos íons lantanídeos pelo processo de transferência de energia intramolecular dos estados tripleto do ligante<sup>[22,23,11,33]</sup>. Assim, completando o raciocínio iniciado no capítulo anterior, o processo de emissão de luz nestes OLEDs pode-se entender da seguinte maneira<sup>[33,35,38]</sup>: buracos são injetados pelo anodo e transportados pela camada transportadora de buracos (CTB); elétrons são injetados pelo catodo e transportados pela camada transportadora de elétrons (CTE); os buracos e elétrons se recombinam na camada emissora (CEL), que neste caso é o complexo lantanídeo. A energia da recombinação radiativa dos pares elétrons-buraco (éxcitons) é absorvida pelo ligante e posteriormente é transferida ao íon lantanídeo central através do estado de tripleto do ligante e, finalmente, é observada a emissão do íon lantanídeo. Este processo de emissão eletroluminescente do complexo lantanídeo é parecido com a emissão fotoluminescente, com a diferença que agora em vez de excitar o ligante com uma fonte externa de radiação (luz de bombeio), a energia para excitar o ligante vem da energia produzida pelo decaimento radiativo dos éxcitons formados na camada emissora.

Devido ao fato de que a emissão de energia nos OLEDs que utilizam complexos lantanídeos é obtida por uma população proveniente dos estados de tripleto então, a princípio, a eficiência quântica interna pode chegar até 100%, se os complexos são projetados adequadamente<sup>[33]</sup>. Isto não é possível para outros tipos de compostos orgânicos, como o  $\text{Alq}_3$ , onde a emissão é dada pela transição entre estados de singletos, e o limite superior teórico para a eficiência quântica da emissão é da ordem de 25%<sup>[39,40]</sup>.

No que concerne à utilização e escolha dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos, a grande vantagem vem da sua habilidade de realizar o “efeito antena”<sup>[14]</sup>, proporcionando um alto rendimento quântico<sup>[41,42,43]</sup>. O “efeito antena” é um processo de conversão de luz utilizando a seqüência: absorção, transferência de energia intramolecular e emissão, envolvendo o componente de absorção (ligante, coletor de luz) e emissor (íon lantanídeo).

No caso da eletroluminescência, o “efeito antena” se realiza da maneira análoga, seguindo a seguinte seqüência (Fig. 3.4): absorção da energia do decaimento radiativo dos éxcitons formados na camada emissora; transferência de energia para o íon lantanídeo; e emissão de luz do íon. Similarmente ao caso da fotoluminescência, tem-se um componente de absorção (o ligante, coletor de energia) e o emissor (o íon lantanídeo).

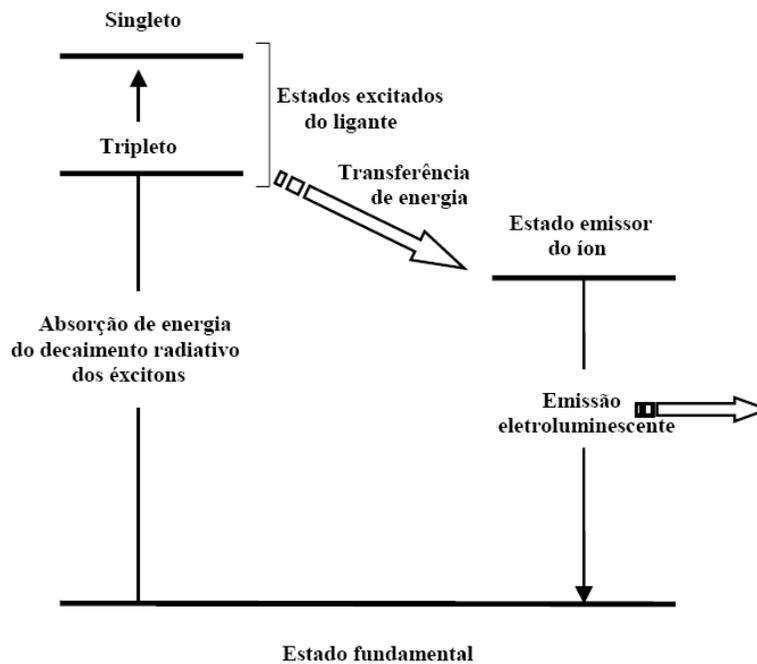


Fig. 3.4 - Representação esquemática do processo de emissão eletroluminescente envolvendo o “efeito antena”.

O desenho dos ligantes, como no caso dos  $\beta$ -dicetonatos, para serem utilizados nos dispositivos eletroluminescentes, é regido principalmente por três fatores: (i) o mais baixo estado de tripleto deve casar-se com o estado emissor do íon lantanídeo, idealmente estando acima (Fig. 3.4); (ii) para facilitar os processos de transporte dos portadores de carga, o ligante deve estar enriquecido com grupos químicos que sejam aptos ou melhorem as características de transporte dos elétrons e buracos, para facilitar a injeção dos portadores de carga e a captura dos éxcitons no complexo; e (iii) para uma boa qualidade do filme para a fabricação do dispositivo eletroluminescente, o complexo deve apresentar a característica de ser depositado sem problemas de agregação ou cristalização e, se necessário, deve ser miscível com outras espécies.

### Referências Bibliográficas do Capítulo 3

- 
- [1] Judd, B.R., Phys. Rev., 127, 750 (1962).
- [2] Ofelt, G.S., J. Chem. Phys., 37, 511 (1962).
- [3] Espectroscopia Óptica De Vidros Tetrafosfatos Dopados Com Yb<sup>3+</sup>, Welber Gianini Quirino, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- [4] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft.
- [5] G.E.B. Core, H.Li, B. Marciniak, Coord. Chem. Rev. 99 (1990) 55.
- [6] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K. and Rana, R. S., "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>"; Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 (1988).
- [7] Whan, R. E., and Crosby, G. A., Journal of Molecular Spectroscopy, 8 (1962) 315.
- [8] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatici, Photochem. and Photobiol., 52-2 (1990) 299.
- [9] J. S. Brinen, F. Halverson, J. R. Leto, J. Chem. Phys, 42-12 (1965) 4213.
- [10] A. Heller, E. Wasserman, J. Chem. Phys, 42-3 (1965) 949.
- [11] H. Samelson, A. Lempicki, V.A. Brophy, C. Brecher, J. Chem. Phys., 40-7 (1964) 2547.
- [12] W. G. Quirino, Legnani C, Cremona M, Lima PP, Junior SA, Malta OL, Thin Solid Films 494 (1-2): 23-27, 2006.
- [13] W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, R. D. Adati, S. A. M. Lima and M. R. Davolos, Thin Solid Films, 515, 927-931, 2006.
- [14] V. M. Mukkala, J. J. Kankare, Helvetica Chimica Acta, 75 (1992) 1578.
- [15] G. Blasse, G. J. Dirksen, N. Sabbatini, S. Perathoner, J. M. Lehn, B. Alpha, Phys. Chem., 92 (1988) 2419.
- [16] Dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Reynaldo G. Reyes, Departamento de Física, PUC-Rio, 2004.
- [17] M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, J. Lum., 75 (1997) 49.
- [18] Legnani C, Reyes R, Cremona M, and Bagatin I. A, Toma H. E., Applied Physics Letters, 85, Number 1, 2004.
- [19] Z. Pikramenou, D. Nocera, Inorganic Chemistry, 31 (1992) 532.
- [20] H. Bauer, J. Blanc, D.L. Ross, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 5125-5131.
- [21] Zhang, Long; Hu, Hefang, J.; Phys. Chem. Solids 63 575-579 (2002).

- 
- [22] S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- [23] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743.
- [24] R.E. Whan, G.A. Crosby, *J. mol. Spectrosc.* 8 (1962) 315.
- [25] G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2493.
- [26] A. Lempicki, H. Samelson, em A.K. Levine (Editor), *Lasers: A Série of Advances*, vol. 1 (Macel Dekker Inc., NY, 1966).
- [27] S. Sabbatini, M. Guardigli, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [28] M. Kasha, *Discussions Faraday Soc.* 19 (1950) 1182.
- [29] Surajit Bhattacharyya, L. R. Sousa, Sanjib Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, 297 (1998) 154.
- [30] G. A. Grosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *J. Chem. Phys.*, 34-3 (1961) 743.
- [31] S. Bhattacharyya, L.R. Sousa, S. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, 297 (1998) 154.
- [32] M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 1349-1354.
- [33] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357.
- [34] D.G. Moon, O.V. Salata, M. Etchells, P.J. Dobson, V. Christou, *Synth. Met.* 123 (2001) 355.
- [35] C.J. Liang, Z.R. Hong, X.Y. Liu, D.X. Zhao, D. Zhao, W.L. Li, J.B. Peng, J.Q. Yu, C.S. Lee, S.T. Lee, *Thin solid Films* 359 (2000) 14.
- [36] R. Reyes, C.F.B. Silva, H.F. Brito, M. Cremona, *Braz. J. Phys.* 32-B (2002) 535.
- [37] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. Silva, H.F. Brito, C.A. Achete, *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 23.
- [38] D. Ma, D. Wang, B. Li, Z. Hong, S. Lu, L. Wang, X. Zhao, N. Minami, N. Takada, Y. Ichino, K. Yase, H. Zhang, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* 102 (1999) 1136.
- [39] S. Capecchi, O. Renault, D.G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P.J. Dobson, O.V. Salata, V. Christou, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1591.
- [40] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 14422.
- [41] G.F. Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-ruz, E.F. Silva, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
- [42] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, S. Alves, F.S. Farias, A.V.M. Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
- [43] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kifu, T. Nakaya, *Synth. Met.* 91 (1997) 259.

## 4

### Procedimentos Experimentais

#### 4.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentadas as condições experimentais, procedimentos e equipamentos utilizados para a deposição dos filmes orgânicos e para a fabricação dos dispositivos OLEDs. O capítulo começa com a apresentação dos compostos orgânicos utilizados, passando à preparação dos substratos e por fim à fabricação dos dispositivos.

#### 4.2. Amostras

A Tabela 4.1 mostra o conjunto de compostos orgânicos (amostras) estudados durante essa tese. Os compostos orgânicos estão agrupados em subconjuntos que chamamos de sistemas. Na frente de cada sistema é mostrado somente os compostos de interesse para usados como emissores nos OLEDs construídos. Outros compostos, como ligantes e partes de complexos não estão listados na Tabela 4.1, porém, em alguns casos estes compostos foram usados para se obter informações complementares e serão apresentados durante as discussões dos resultados.

Estes complexos foram sintetizados e caracterizados do ponto de vista químico, pelos Laboratórios de química com os quais o nosso grupo possui uma profícua colaboração.

Os complexos do sistema 1 foram sintetizados no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, sob a coordenação do Prof. Petrus A. Santa-Cruz. Os complexos orgânicos dos sistemas 2 e 5 foram sintetizados no Laboratório dos elementos do Bloco *f* do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob a coordenação do Prof. Hermi Felinto de Brito.

Tabela 4.1 - Lista de compostos orgânicos usados durante a tese

Sistema	Composto	Nome da amostra	Procedência
1	$\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$	Eu-bmdm	UNESP/ Araraquara Profa. Marian Davolos
2	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{PhterpyTb}(\text{acac})_3$	Binuclear	UFPE/ Prof. S. A. Junior
	$\text{Eu}(\text{btfa})_3$ 4,4 Bipy $\text{Tb}(\text{acac})_3$	Binuclear 2	
	$\text{Tm}_{0,8}\text{-Tb}_{0,15}\text{-Eu}_{0,05}(\text{btfa})+\text{H}_2\text{O}$	Trinuclear	
3	$\text{Li}[\text{Eu}(\text{BDM})_4]$	Sal de Európio	USP/São Paulo Prof. H. F. Brito
	$\text{Li}[\text{Tb}(\text{DBM})_4]$	Sal de Téribio	
Aplicação	$\text{Eu}(\text{bfta})_3\text{bipy}$	Eu-bipy	UFPE/ Prof. Petrus A. Santa Cruz
Transporta- dores de carga	$\text{Alq}_3$	$\text{Alq}_3$	Aldrich Co.
	HTL	NPB – KODAK	KODAK Co.
	$\alpha$ -NPB	NPB-Aldrich	Aldrich Co.
	TPD	TPD	Aldrich Co.
	MTCD	MTCD	Kyungpook National University, Korea Prof. Sung Hoon Kim

Os complexos que pertencem ao sistema 3 foram sintetizados e caracterizados no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara, sob a coordenação da Professora Marian R. Davolos. E por fim, todos os complexos orgânicos do sistema 4 foram sintetizados e caracterizados no Instituto de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, sob coordenação do Professor Severino Alves Junior.

### 4.3. Síntese dos compostos orgânicos $\beta$ -dicetonatos

Uma grande variedade de complexos  $\beta$ -dicetonatos apresenta altos coeficientes de absorção e estado tripleto emissor acima do estado emissor de vários íons lantanídeos trivalentes. Estes fatores tem proporcionado o ponto de partida para a obtenção de complexos altamente luminescentes, devido aos eficientes processos de absorção e de transferência de energia dos estados tripletos da  $\beta$ -dicetona para o nível emissor dos íons lantanídeos<sup>[1,2,3]</sup>, mais comumente chamada de efeito antena.

Vimos que todos os complexos estudados aqui seguem a mesma regra, ou seja, o íon trivalente central está ligado por três ligantes  $\beta$ -dicetonas e dois outros ligantes bidentados heteroaromáticos, como por exemplo, os óxidos fosfinatos (tppo). Vale lembrar que o principal papel desses ligantes é completar as oito coordenações para impedir a coordenação de água com o íon lantanídeo. Isso é extremamente importante, por que os modos de vibração da água são uma grande fonte de perda de energia (relaxações não radiativas). Dentre os íons  $\beta$ -dicetonatos estudados, o tenoiltrifluoroacetato (tta), o butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm) e o 4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona (btfa), apresentam uma eficiente transferência de energia nos processos de absorção e emissão<sup>[4,5,6,7,8,9]</sup>.

Os complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras raras da Tabela 4.1 foram sintetizados pelos seus respectivos grupos de forma independente e distinta. Cada complexo recebeu ajustes diferenciados, como tipo de solvente, concentrações, misturas estequiométricas, ajustes de PH e etc. Mesmo assim, é possível dizer que todos eles seguem rotas de síntese semelhantes, tal que podemos resumir da seguinte forma:

A síntese começa dissolvendo-se os precursores  $\beta$ -dicetonatos em etanol, sob constante agitação. Essa solução é misturada numa solução aquosa contendo cloreto de terra-rara numa razão estequiométrica particular de cada composto. Ajusta-se o PH da solução entre 4,5 e 5,0 usando-se, normalmente

NH<sub>4</sub>OH. Depois disso, a solução é aquecida e os cristais sólidos formados são filtrados, lavados em etanol e secados. Nessa primeira parte se obtém o precursor do complexo esperado, que neste ponto tem uma fórmula do tipo NH<sub>4</sub>[TR(β-dicetona)<sub>4</sub>], caso se tenha usado o NH<sub>4</sub>OH para ajustar o PH. Este precursor é então misturado aos ligantes bidentados heteroaromáticos, como por exemplo, o óxido fosfinato (tppo) ou a bipyridina, numa razão 1:2. Essa mistura fica então em constante agitação por algumas horas a temperatura ambiente. Os cristais sólidos formados dessa última etapa são filtrados, lavados em acetona e/ou álcool e secados. Como resultado se obtém um complexo β-dicetonato octacoordenado do tipo [TR(β-dicetona)<sub>3</sub>(ligante)<sub>2</sub>].

A estrutura química final dos principais compostos estudados estará representada junto com seus respectivos dados, nos capítulos de resultados que serão apresentados a seguir.

#### **4.4. Preparação das amostras**

##### **4.4.1. Preparação dos substratos dos dispositivos**

O nosso laboratório, através de diversos projetos, vem desenvolvendo seu próprio ITO sobre vidro e sobre materiais flexíveis utilizando a deposição por *r.f. Sputtering*. Porém, esse trabalho ainda está em processo de aprimoramento das características ópticas e elétricas desejáveis e, além disso, o sistema de deposição disponível não tem a capacidade de suprir a quantidade de amostras necessárias para o grande número de OLEDs construídos. Dessa forma, para que este trabalho pudesse ser desenvolvido, utilizamos substratos de vidro recobertos com uma fina camada de ITO disponíveis comercialmente.

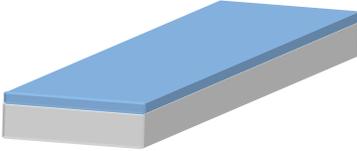
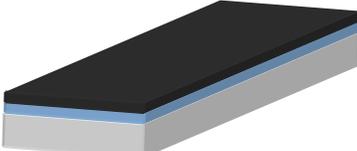
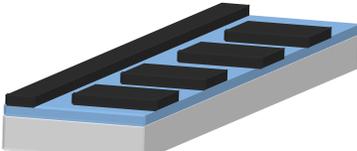
Os OLEDs são fabricados sobre substratos de vidro/ITO previamente preparados. Esta preparação é importante tanto para se ter um maior controle sobre as regiões de emissão do dispositivo, quanto para se evitar curto circuito entre os dois eletrodos. Existem várias técnicas que permitem decapar o ITO de cima do vidro de forma controlada e precisa. A seguir são descritas as técnicas utilizadas nesse trabalho.

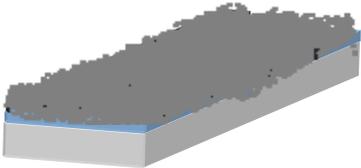
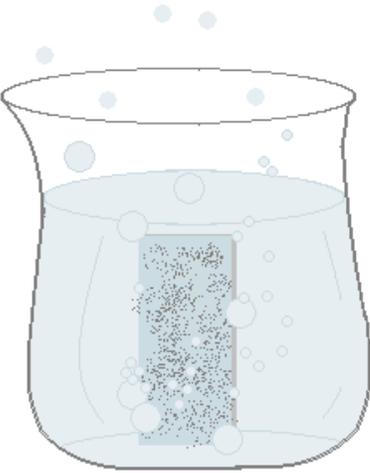
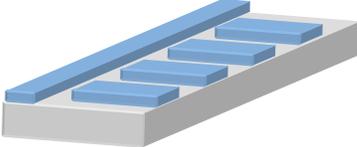
###### **4.4.1.1. Padrões simples com fita adesiva**

Esse método consiste em proteger a superfície do ITO desejada com uma fita adesiva, (normalmente fita isolante) com o desenho desejado. A seguir,

os substratos são submetidos a um processo químico de corrosão descrito na literatura <sup>[10]</sup> que remove o ITO desprovido de fita. As etapas a seguir ilustram esse método e mostram como foram preparados os substratos usados neste trabalho:

Tabela 4.2 – detalhes do processo de decapagem do ITO

Etapas	Descrição	Ilustração
1	A lâmina de vidro/ITO comercial é recortada com o tamanho desejado utilizando-se de um cortador padrão de vidro com ponta de diamante. Para o nosso caso específico, geramos substratos de 1,5 cm por 2,0 cm;	 <p data-bbox="1019 762 1138 793">Vidro/ITO</p>
2	Recobre-se toda a superfície com fita isolante, tomando cuidado para que a adesão seja perfeita e sem bolhas de ar. Para melhorar a adesão, é aconselhável limpar os substratos com acetona e álcool isopropílico para se retirar eventuais produtos orgânicos adsorvidos pela superfície;	 <p data-bbox="946 1171 1211 1203">Vidro/ITO/fita isolante</p>
3	Recorta-se a fita com o desenho desejado. Essa etapa é a limitação dessa técnica, pois é muito difícil recortar desenhos mais complexos a mão e de forma precisa. Ela é mais indicada para formas retas, como retângulos ou linhas, onde se pode usar uma régua para facilitar o corte. Depois remove-se os pedaços de fitas indesejadas, deixando reaparecer o ITO a ser corroído;	 <p data-bbox="943 1648 1214 1724">Vidro/ITO/ Fita isolante recortada</p>

4	<p>Cobre-se toda a superfície com uma pasta de Zinco (uma suspensão de pó de zinco em uma pequena quantidade de água) e espera-se secar;</p>	 <p>Vidro/ITO/ Fita isolante recortada/pasta de zinco</p>
5	<p>Em seguida, os substratos são mergulhados numa solução 7:3 de ácido clorídrico em água para corroer o ITO restante. O zinco ao entrar em contato com o ácido reage formando cloreto de zinco que reage com o ITO desprotegido, formando sais de estanho e índio, que por sua vez são solúveis em água. Quando necessário, usa-se um “cotonete” para esfregar as partes que se deseja remover, caso elas não tenham saído completamente durante o mergulho no ácido.</p>	 <p>Solução 7:3 HCl em água</p>
6	<p>Ao final do processo, os substratos são lavados em água corrente e as fitas são retiradas. Como resultado, as regiões de ITO que foram protegidas com a fita permanecem sobre o vidro, obtendo-se os padrões (desenhos) desejados.</p>	 <p>Padrões de ITO sobre vidro</p>

#### 4.4.1.2. Padrões Especiais com Fotolitografia

Este método é freqüentemente usado para se obter padrões (desenhos) em vários tipos de materiais, sendo um dos métodos mais utilizados, por exemplo, em microeletrônica por ser bastante preciso e também por permitir fazer linhas muito finas da ordem de alguns micrometros. O processo de fotolitografia pode ser descrito de forma concisa da seguinte forma, (conforme esquematizado na Fig. 1): uma camada de resina especial (Fotoresist) é depositada sobre toda a superfície do ITO através da técnica de spin-coating (espalhamento por centrifugação) e esta resina é tratada termicamente numa estufa (passo 1). Depois, uma máscara opaca à passagem da Luz U.V. com o desenho que se pretende que o ITO tenha ao final do processo é colocada sobre a amostra. O conjunto amostra, mais resina, mais máscara é submetido à irradiação de luz U.V. (passo 2). Logo após, a máscara é retirada e a amostra é mergulhada numa solução reveladora que retira de sobre o ITO a resina que ficou sensibilizada pela luz U.V. e fixa a parte da resina que não foi irradiada (passos 3 e 4). Por fim, a amostra é corroída com ácido clorídrico e zinco para remoção do ITO indesejável, do mesmo modo que foi descrito no método anterior. As parcelas de ITO que ainda estão sobre o abrigo da resina não são atacadas (passos 5 e 6). O resultado final é que quando a resina é removida com acetona o que se obtém é uma superfície de ITO no formato do desenho da máscara ( passo 7).

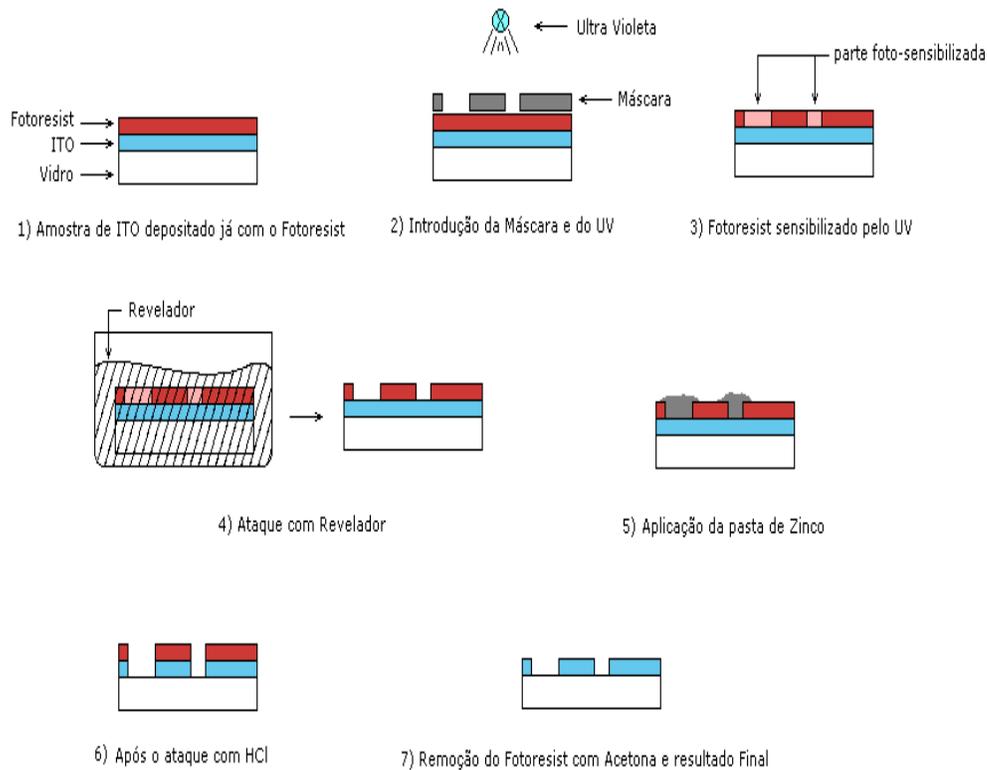
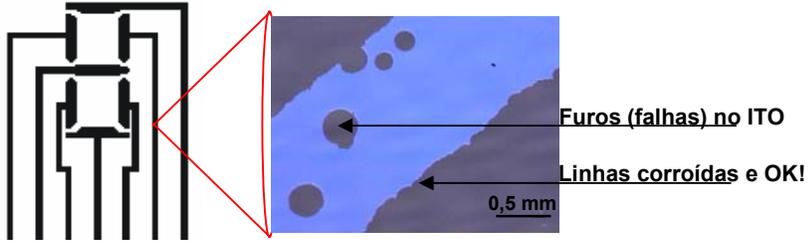
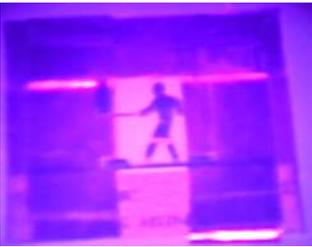


Fig. 1 – Esquema do desenvolvimento do processo de Fotolitografia.

Depois de completado o processo de fotolitografia, as amostras passam por um processo de análise no microscópio óptico para verificar se existem falhas no desenho final. A primeira linha da Tabela 4.3 mostra a imagem do primeiro teste realizado na tentativa de se desenhar o número oito para a fabricação de um display (fase 1). O zoom mostra numa pequena parte do desenho original constituído de linhas retas de ITO. As partes em cinza é vidro e a parte em azul é o que restou do ITO após a corrosão. Note que as linhas laterais foram corroídas bem, formando uma tira de ITO como pretendíamos. Mas, note também a presença de furos por toda a parte que deveria estar protegida, mostrando as falhas no processo de fotolitografia. Essas falhas foram diminuindo sensivelmente a cada melhoria feita no processo, fases 2 e 3. Essas melhorias se desenvolveram rapidamente com a ajuda de diversos alunos de iniciação científica. A segunda linha da tabela mostra os primeiros avanços no domínio dessa técnica, já sendo possível, nesta fase, (fase 2) chegar até a um dispositivo final. Por fim a terceira linha mostra um dos últimos aprimoramentos feitos no roteiro (fase 3). Note que a qualidade das linhas dos dispositivos fabricados é bem superior à do anterior.

Tabela 4.3 – Fases e protótipos do processo de Fotolitografia

 <p>1ª - Fase – problemas no processo de fotolitografia Imagem de microscópio óptico com aumento de 5X.</p>		
<p>2ª Fase – Melhorias no processo de fotolitografia</p>		
 <p>Máscara sobre o ITO</p>	 <p>Irradiação com luz U.V</p>	 <p>Dispositivo final</p>
<p>3ª Fase – Domínio no processo de fotolitografia</p>		
 <p>Símbolo do nosso Laboratório</p>	 <p>“Semáforo de pedestre”</p>	 <p>Display de 7 segmentos</p>

### 4.4.1.3. Limpeza

A qualidade da interface substrato-orgânico é de grande importância para o estudo das propriedades ópticas e/ou elétricas dos complexos orgânicos e seus dispositivos OLEDs. Assim, todos os substratos utilizados, sejam eles, lâminas de vidro, de quartzo, de silício ou os padrões de vidro/ITO já litografados, passaram por todo um processo de limpeza antes de serem utilizados como suporte para os complexos orgânicos ou para os dispositivos OLEDs, tal como segue:

Os substratos são esfregados com lenços de papel e éter de petróleo, para remover materiais gordurosos de sua superfície. Depois, são colocados num becker com solução 9:1 de água destilada/deionizada e detergente industrial. Essa solução é aquecida até a fervura, permanecendo neste estado por aproximadamente 10 minutos; em seguida os substratos transferidos para outro becker com água destilada/deionizada e novamente são aquecidos até a fervura, num processo de enxágüe que se repete algumas vezes até sair todo o detergente. No último enxágüe os substratos são então levados ao ultra-som por 10 minutos. Terminado essa etapa, o próximo passo é transferi-los para um becker com acetona P.A e levá-los ao ultra-som por 15 minutos, e por fim são colocados em um becker com álcool isopropílico e levados ao ultra-som por 15 minutos. Depois de todo esse processo, os substratos permanecem fechados neste álcool até o momento de serem utilizados, quando são então retirados e secados com nitrogênio.

## 4.5. Deposição de filmes finos

### 4.5.1. Deposição física de filmes finos por fase vapor

A técnica de evaporação física por fase vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*) consiste basicamente de quatro etapas (i) emissão de partículas de uma fonte (aquecimento do material a ser depositado e transformação do mesmo do estado sólido para o estado gasoso); (ii) transporte destas partículas até o substrato; (iii) condensação no substrato e (iv) processos de superfície ativados termicamente.

Ao aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, as partículas difundem-se da fonte (normalmente um cadinho metálico) para a câmara de deposição. A temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo fato do sistema estar a baixíssimas

pressões, muito menor do que a pressão atmosférica. Isso acontece porque a pressão de vapor do material diminui com a diminuição da pressão ambiente. Existe, assim, um fluxo de material da fonte em direção aos substratos. Para que a deposição seja eficiente, é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa de modo que o caminho livre médio das partículas na pressão do sistema seja muito maior que a distância fonte-substrato. Para uma molécula deixar a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente ao componente perpendicular à superfície, seja maior que a necessária para manter as forças intermoleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura e desta forma a evaporação ocorre com a perda de energia interna do material, sendo suprida continuamente pelo sistema de deposição. Ao encontrar a superfície do substrato que se encontra a uma temperatura menor, as partículas, desde que exista um coeficiente de adesão não nulo<sup>4</sup>, condensarão e formarão o filme. Em todos os casos é necessário um bom sistema de vácuo que garanta a pureza do material depositado.

De fato, as partículas liberadas da fonte viajam no espaço com suas respectivas velocidades ao longo de uma linha reta até colidir com uma outra partícula ou atingir o substrato. Para assegurar o menor número de colisões entre a fonte e o substrato, a concentração das partículas que constituem o gás residual no espaço, tem de ser baixa. A quantidade de partículas espalhadas ( $N_e$ ) antes de atingir o substrato por colisões com partículas do gás residual é dada por <sup>[11]</sup>:

$$\frac{N_e}{N_0} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_0}{L}\right) \right] \quad (4.1)$$

onde  $h_0$  é a distância do cadinho ao substrato ( $\sim 25$  cm, no nosso caso) e  $L$  é o caminho livre médio. Para o ar, à uma temperatura de 300 K e pressões na faixa de  $10^{-6}$  mbar, o caminho livre médio  $L$  é de 5000 cm [11]. Substituindo estes valores na expressão (4.1), a razão  $N_e/N_0$ , para o nosso sistema, está no intervalo de 0,005. Isto significa que nestas condições experimentais, para cada 1000 moléculas que saem da fonte de evaporação em direção ao substrato, 5 ou menos são espalhadas e o resto atinge o substrato. A

---

<sup>4</sup> O coeficiente de adesão é a taxa de adsorção das partículas quando colidem com o substrato

teoria da evaporação (em vácuo) inclui a termodinâmica das transformações da fase, de onde pode ser derivada a pressão de vapor de equilíbrio dos materiais, assim como a teoria cinética dos gases, que fornece os modelos para uma descrição atomística dos processos envolvidos. Não entraremos nos detalhes destas teorias que, contudo, são bem tratadas em vários textos especializados [12,13].

#### 4.5.2. Descrição do sistema de deposição

A deposição dos filmes finos orgânicos foi realizada em um sistema de alto vácuo da LEYBOLD, modelo UNIVEX 300, mostrado na Fig. 4.1. O sistema consta de uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombeio (mecânico + turbo molecular), um sistema de aquecimento resistivo e um medidor de espessura *in situ*, que serve também para avaliar continuamente o processo de deposição. Na Fig. 4.2 é mostrado um esquema simplificado do sistema de deposição térmica utilizado.



Fig. 4.1 – Fotos mostrando o equipamento de deposição utilizado (UNIVEX 300) (esquerda) e parte interior da câmara de alto vácuo, onde são colocados os cadinhos com os materiais a serem depositados.

No equipamento de deposição, o sistema de bombeamento para vácuo conta com dois tipos de bombas. A primeira, mecânica (rotativa a palheta)<sup>[14]</sup> permite a realização de um pré-vácuo da ordem de  $10^{-3}$  mbar na câmara de deposição. A segunda, que entra em funcionamento somente depois do pré-vácuo, é do tipo turbo molecular<sup>[14]</sup> (LEYBOLD) e chega a um vácuo final de  $\sim 10^{-6}$  mbar. Montados na câmara existem dois sensores de vácuo, um do tipo Pirani (vácuo até  $10^{-3}$  mbar) e um outro do tipo Penning (alto vácuo), que permitem o controle das condições de vácuo. A medição da espessura *in situ* foi realizada através de um sensor, ligado a um monitor LEYBOLD, modelo XTC-

INFICON. O método de medição baseia-se na variação da frequência de oscilação de um cristal de quartzo, que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal <sup>[15]</sup>. Este sensor permite também fazer a leitura da taxa de deposição (em Å/s) do material que está sendo depositado. Para isso, é necessário no início do processo de deposição inserir alguns parâmetros físicos do material a ser depositado, como por exemplo, a densidade do material. A distância entre a fonte (o cadinho com o material) e o substrato foi mantida constante em  $27 \pm 0.5$  cm. Esta altura foi escolhida para obter uma distribuição homogênea tanto na parte central como nos extremos do porta-substratos, no intuito de obter filmes mas uniformes no que se refere a sua espessura. Os substratos foram mantidos sempre a temperatura ambiente.

Tendo em mente que os cadinhos utilizados para evaporar os materiais orgânicos devem ter reatividade nula ou mínima com os compostos orgânicos durante a evaporação, foram utilizados cadinhos adequados para cada material, sendo que os mais comuns são, de tungstênio (W), Tântalo (Ta) e Molibidênio (Mo).

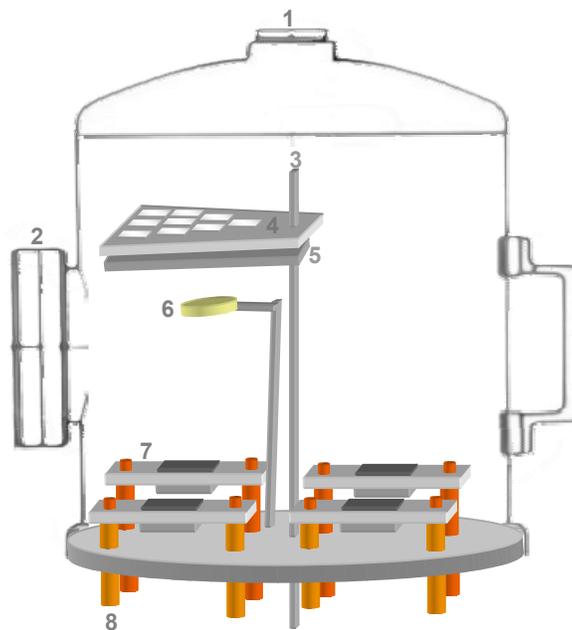


Fig. 4.2 – Esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo utilizado para a deposição dos filmes orgânicos. (1) câmara de deposição, (2) visor (obló), (3) eixo central para rotação do porta-amostra, (4) porta-amostra, (5) shutter, (6) cristal de quartzo do controlador XTC-INFICON, (7) cadinhos, (8) eletrodos da fonte de alimentação.

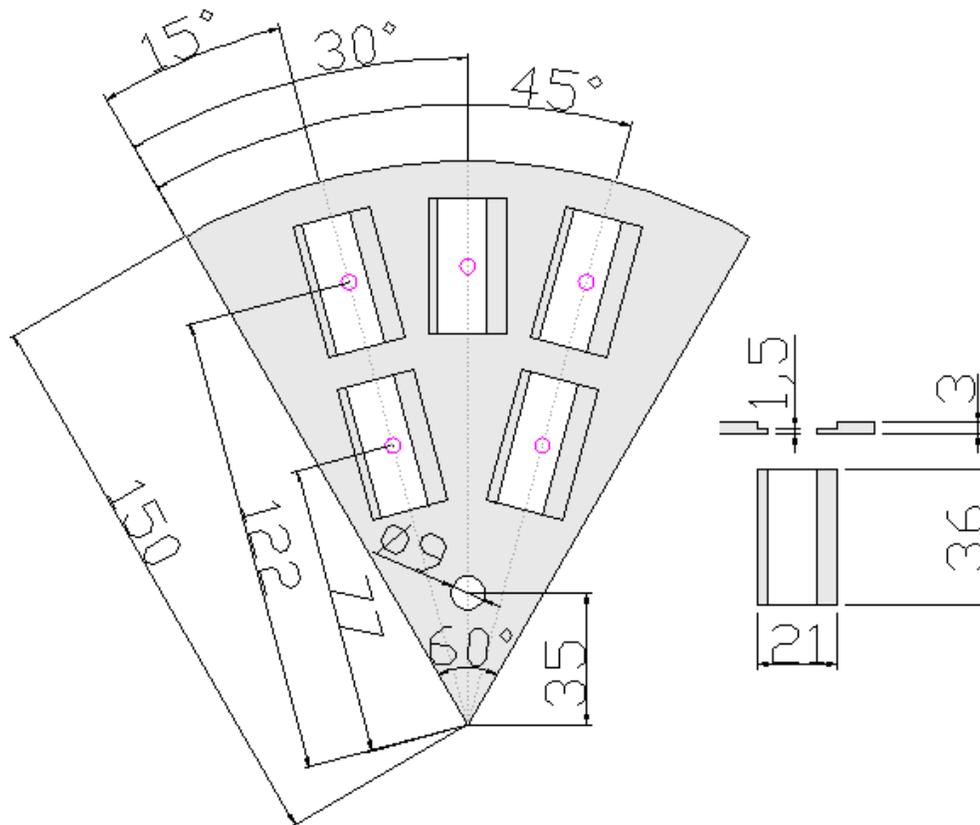


Fig. 4.3 – porta substratos usado na deposição dos filmes e dispositivos orgânicos.

#### 4.5.3. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos

Os parâmetros utilizados nas deposições dos diversos filmes orgânicos são mostrados na Tabela 4.4. Estes valores são os parâmetros de entrada para o sistema de monitoramento XTC-INFICON que foram utilizados para os vários materiais depositados.

Os valores da densidade dos complexos de terras-raras são aproximados e foram utilizados, com base numa calibração de espessura<sup>[13,15]</sup>. Essa calibração consiste em escolher um valor aproximado para a densidade do material e ajustar as duas variáveis de deposição chamadas de “*Z-ratio*” e “*Tooling Factor*” (descritas mais adiante) para 1,0 e 100% respectivamente. Feito isso, realiza-se a deposição do material a ser calibrado. O sistema de monitoramento, com base nestes parâmetros, vai fornecer a indicação da espessura depositada. Em seguida mede-se a espessura do filme com auxílio de um perfilômetro. A espessura indicada pelo perfilômetro serve como “feedback” para corrigir os parâmetros iniciais até que a espessura final do filme medido in situ pelo sensor XTC-INFICON, coincida (dentro de uma aproximação de  $\pm 10$

%), com a medição da espessura do filme realizada em seguida com o perfilômetro.

Como se pode observar na Tabela 4.4, os valores da taxa de deposição para os materiais orgânicos são relativamente baixos. Isto se deve ao fato de que o sistema cadinho/material não deve ser aquecido demais para não afetar as propriedades dos compostos orgânicos.

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados durante o processo de deposição dos vários compostos estudados.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Z-ratio	Tooling Factor (%)	Taxa de Deposição (Å/s)
Alq <sub>3</sub>	1,45	1,0	85	0,8 - 1,5
MTCD, NPB, TPD	1,22	1,0	62	0,8 - 1,5
Al	2,70	1,080	100	5,0 – 6,0
Eu(btfa) <sub>3</sub> bipy	1,20	1,0	100	0,8 - 1,5
Eu(tta) <sub>2</sub> (tppo) <sub>2</sub> -NO <sub>3</sub>	1,50	1,0	50	0,8 - 1,5
Eu(bmdm) <sub>3</sub> (tppo) <sub>2</sub>	1,45	1,0	100	0,8 - 1,5
Eu(btfa) <sub>3</sub> PhterpyTb(acac) <sub>3</sub>	1,50	1,0	73	0,8 - 1,5
Yq <sub>3</sub> , Laq <sub>3</sub>	1,45	1,0	85	0,8 - 1,5

#### 4.5.3.1. Parâmetros de calibração do sistema de medidas de espessura dos filmes orgânicos (INFICON)

O *Z-ratio* é um parâmetro que depende do material que está sendo depositado e que em geral é tabelado para uma grande quantidade de substâncias<sup>[15]</sup>. Este parâmetro possui a seguinte relação com a densidade e o módulo de cisalhamento dos materiais envolvidos na deposição:

$$Z = \sqrt{\frac{d_q \mu_q}{d_f \mu_f}} = \frac{8.84 \times 10^5}{\sqrt{d_f \mu_f}} \quad (4.2)$$

onde,  $d_f$  e  $\mu_f$  são as densidades do filme (em g/cm<sup>3</sup>) e o seu módulo de cisalhamento (em dine/cm<sup>2</sup>), respectivamente;  $d_q$  e  $\mu_q$  são as densidades do quartzo (2.648 g/cm<sup>3</sup>) e o seu módulo de cisalhamento (2.95x10<sup>11</sup> dine/cm<sup>3</sup>). O parâmetro *Tooling Factor* é um parâmetro empírico e corrige a indicação no monitor XTC relativa à espessura do filme, pelas diferenças geométricas entre o

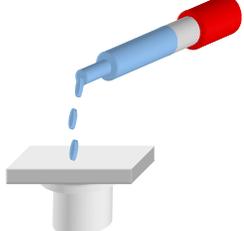
sensor (quartzo) e substratos. Para este parâmetro é indispensável uma calibração, por meio de um processo de aproximações sucessivas (feedback), utilizando a medida de espessura realizada a posteriori num perfilômetro<sup>[13]</sup>. A razão entre o valor indicado pelo XTC e aquele que se obtém com o perfilômetro serve como fator de correção, de acordo com a relação:

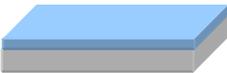
$$Tooling(\%) = TFI \frac{T_M}{T_X} \quad (4.3)$$

onde:  $T_M$  é a espessura determinada com o perfilômetro,  $T_x$  a espessura lida no monitor XTC e TFI o valor inicial do Tooling Factor.

#### 4.5.4. Deposição de filmes finos por *spin-coating*

No método *spin-coating* uma solução do composto orgânico escolhido com um particular solvente é depositada sobre um substrato que, por meio de centrifugação, elimina todo o excesso de solução de sua superfície. Como resultado, filmes finos e razoavelmente homogêneos são obtidos. As etapas a seguir ilustram esse método e mostram como foram preparados alguns dos filmes usados neste trabalho.

Etapas	Descrição	Ilustração
1	Um substrato é fixado sobre a plataforma giratória do <i>spin-coating</i> . O substrato é preso a um o-ring pela sucção de uma bomba mecânica ligada ao eixo central.	 Eixo giratório
2	No controlador do equipamento escolhe-se a aceleração de partida a velocidade e o tempo de rotação. A solução é depositada sobre toda a superfície do substrato.	 Eixo giratório + substrato

3	O substrato gira com uma frequência angular ( $\omega$ ) fixa e por um intervalo de tempo pré determinado.	 Eixo giratório em rotação
4	Por fim, se obtém um filme fino sobre o substrato. Em alguns casos é preciso fazer um tratamento térmico posterior para evaporar totalmente o solvente da solução.	 Filme fino sobre o substrato
5	Foto do sistema spin-coating da empresa <i>Headway Research Inc.</i> utilizado.	

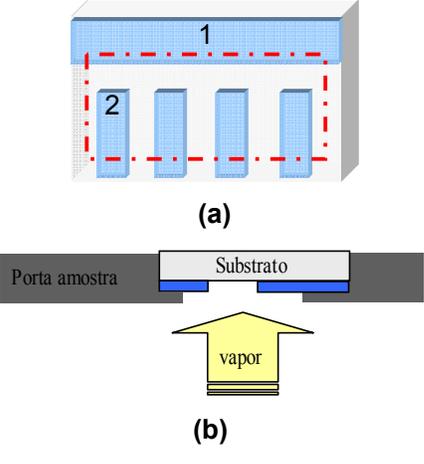
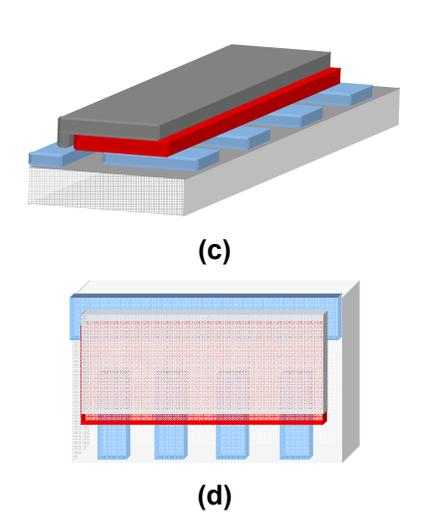
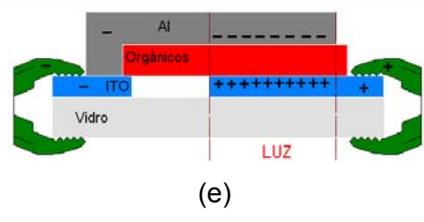
Cabe ressaltar que apesar da boa qualidade dos filmes obtidos com essa técnica, a homogeneidade e uniformidade é inferior aquela que pode ser obtida facilmente pelo método de deposição térmica. A vantagem da técnica de *spin-coating* se dá pela simplicidade e pela possibilidade de depositar materiais poliméricos ou que não podem ser depositados termicamente.

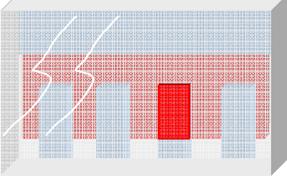
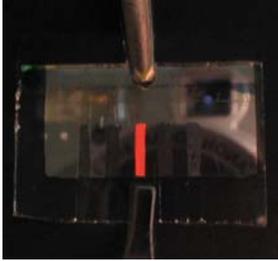
#### 4.5.5. Desenho dos dispositivos

Previamente, para formar as regiões de ITO que serão utilizadas como eletrodos no dispositivo eletroluminescente, são realizados os processos de decapagem e limpeza dos substratos de vidro/ITO, como descrito anteriormente. No nosso caso adotamos uma estrutura particular de eletrodos de ITO, (vide Tabela 4.5), por dois motivos principais: (i) Com esse modelo é possível depositar todos os filmes sem a necessidade de se usar máscara para delimitar a região dos orgânicos e/ou do Alumínio. Dessa forma o dispositivo pode ser totalmente depositado sem a quebra de vácuo, que além de diminuir o tempo de fabricação, melhora sensivelmente a qualidade dos dispositivos fabricados. Essa

melhora é atribuída à não formação de camadas de óxido pela quebra de vácuo entre o último orgânico depositado e o alumínio; (ii) com esse modelo é possível ter entre quatro e seis OLEDs em um único substrato, visto que cada tira de ITO não faz qualquer ligação com outra. Assim, cada uma delas se comporta como se as outras não existissem, constituindo um dispositivo isolado. Isso se tornou uma facilidade no momento de analisar o dispositivo, pois se uma dessas tiras quebra ou queima, basta transferir o contato elétrico para a tira vizinha e continuar a medida. Veja os detalhes.

Tabela 4.5 – Detalhes dos dispositivos OLEDs construídos

<p><b>(a)</b> A tira de ITO que atravessa todo o comprimento do vidro (1) é usada como suporte para o filme de alumínio. As tiras de ITO (2) são os eletrodos positivos, e constituem cada um deles um OLED independente. Todas as tiras compartilham o mesmo eletrodo negativo (1). O tracejado em vermelho da figura <b>(a)</b> corresponde à área útil de deposição limitada pela abertura do porta-substrato, figura <b>(b)</b>.</p>	 <p>(a)</p> <p>(b)</p>
<p>Ilustrações do dispositivo final. Em (c) tem-se uma vista em perspectiva do lado dos filmes finos depositados. Em (d) um vista de cima dos filmes finos depositados. Note que o filme de alumínio faz contato com a tira de ITO número (1) e não toca (não entra em curto) com as tiras número (2).</p>	 <p>(c)</p> <p>(d)</p>
<p>Com esse tipo de arranjo, se pode usar conectores presos ao ITO para fazer a conexão elétrica do dispositivo sem correr o risco de que eles perfurem o dispositivo e causem curto circuito. Na tira de ITO</p>	 <p>(e)</p>

<p>número (1) se conecta o terminal negativo, e nas tiras de ITO número (2) o terminal positivo. A região tracejada indica a área útil emissora de luz, tipicamente em nossos dispositivos essa área vale em média 4 mm<sup>2</sup>.</p>	
<p>Ilustrações do dispositivo final. A figura (f) mostra uma vista do lado do vidro oposto aos filmes depositados, que é por onde a luz escapa, mostrando um dos OLEDs aceso. Em (g) um exemplo real de um OLED de cinco tiras e com um OLED aceso.</p>	 <p>(f)</p>  <p>(g)</p>

#### 4.5.6. Fabricação dos OLEDs

Os filmes orgânicos foram depositados sucessivamente por evaporação térmica resistiva até formar a estrutura monocamada, bicamada ou multicamada, conforme desejado. O eletrodo de alumínio também foi depositado por evaporação térmica resistiva sobre as camadas de materiais orgânicos, no mesmo sistema, UNIVEX 300, já descrito anteriormente. Os pellets de alumínio (pureza de 99.99 %) são depositados logo em seguida aos compostos orgânicos e sob o mesmo vácuo, em filamentos de tungstênio (W), ambos adquiridos na Kurt & Lesker<sup>[16]</sup>. Os parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 4.4. As espessuras típicas dos filmes serão indicadas junto com os resultados.

Para realizar os contatos elétricos, os conectores elétricos são colados diretamente sobre o ITO, tal como mostrado na Tabela 4.5. Previamente, para formar as duas regiões de ITO que são utilizados como eletrodos no dispositivo eletroluminescente, foram realizados os procedimentos de decapagem do ITO (Tabela 4.2), utilizando pó de zinco/solução aquosa de ácido clorídrico.

## Referências Bibliográficas do Capítulo 4

- 
- [1] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kifu, T. Nakaya, B. Chem. Soc. Jpn. 71 (1998) 2253.
- [2] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kifu, T. Nakaya, Synth. Met. 91 (1997) 259.
- [3] G.F. Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F.Silva, Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 165.
- [4] A.S. Araujo, H.F. Brito, O.L. Malta, J.R. Matos, E.E.S. Teotonio, S. Storpirtis, C.M.S. Izumi, J. Inorg. Biochem. 88 (2002) 87.
- [5] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, C.M. Donegá, S.Alves Jr., Chem. Phys. Lett. 282 (1998) 233.
- [6] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias, A.V.M. Andrade, J. Luminesc. 75 (1997) 255.
- [7] A.M.G. Massabni, Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP-Sao Paulo (1976).
- [8] R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos and M. Jafelicci, Jr., Journal of Alloys and Compounds, Volume 418, Issues 1-2, 20 July 2006, Pages 222-225.
- [9] W.G. Quirino, R.D. Adati, S. A.M. Lima, C. Legnani, M. Jafelicci, Jr, M.R. Davolos and M. Cremona, Thin Solid Films, 515, 927-931, 2006.
- [10] SASSAKI C.A, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP (1989).
- [11] L. Eckertová, Physics of Thin Films, 2nd ed. (Plenum Press, NY, 1977).
- [12] L.I. Maissel, R. Glang (Editores), Handbook of Thin Film Technology (McGraw Hill, 1970).
- [13] M. Cremona, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio (1999).
- [14] A. Chambers, R.K. Fitch, B.S. Halliday, Basic Vacuum Techonology (Adam Hilger, Bristol, 1991).
- [15] Manual XTC-INFICON, Leybold (1990).
- [16] [www.lesker.com](http://www.lesker.com)

## 5

### Técnicas Analíticas

#### 5.1. Introdução

Este capítulo apresenta de forma sucinta as condições experimentais das diversas técnicas de caracterização dos materiais e dispositivos utilizados na realização desta tese. As espectroscopias de luminescência (PL) e (EL), além da característica elétrica (I vs. V) dos dispositivos, são apresentadas com algum detalhe uma vez que estas constituem o cerne desta tese. Outras técnicas, tais como, espectroscopia de fotoluminescência em função do tempo (tempo de vida), UV-vis, infravermelho, Raman, potência luminosa, luminância, análise térmica, voltametria cíclica, entre outras, não foram, por um motivo ou outro, aplicadas a todas as amostras e/ou dispositivos, dessa forma quando relevantes, os pormenores das condições experimentais serão apresentados conjuntamente com a apresentação dos resultados obtidos.

#### 5.2. Medidas de Ópticas

O termo luminescência<sup>5</sup> foi introduzido na literatura, por E. Wiedemann em 1888, para definir todos os fenômenos em que se observa emissão de luz por uma substância devido a qualquer razão que não seja o aumento da temperatura<sup>[1]</sup>. Mais corretamente, luminescência pode ser definida como radiação instável que está em excesso, além da radiação térmica base, e que surge na presença de processos intermédios de transformação de energia entre a absorção e a emissão<sup>[1]</sup>. Para que um material luminescente emita luz é necessária a absorção de uma determinada quantidade de energia para popular o seu estado excitado (instável). A designação diferenciada da luminescência baseia-se no tipo de energia envolvido no processo de excitação do material. A Tabela 5.1 apresenta os tipos de luminescência mais significativos<sup>[2]</sup>.

---

<sup>5</sup> A tradução literal do Latim para luminescência é “brilho fraco”.

Tabela 5.1 – Designação dos tipos de luminescência mais significativos

<b>Designação</b>	<b>Descrição</b>
Bioluminescência	Emissão de luz proveniente ou derivada de organismos vivos.
Catodoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por elétrons.
Eletroluminescência	Emissão de luz “fria” resultante da aplicação de um campo elétrico ao material.
Fotoluminescência	Emissão de luz resultante da excitação por fótons.
Ionoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por íons.
Quimioluminescência	Luminescência que ocorre durante uma reação química.
Radioluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por partículas ionizadas tais como, partículas $\alpha$ , raios-X ou raios- $\gamma$ .
Sonoluminescência	Emissão de luz resultante da aplicação de um campo sonoro.
Termoluminescência	Emissão de luz por aquecimento de um material que previamente absorveu energia por irradiação.
Triboluminescência	Emissão de luz resultante de ação mecânica sobre sólidos.

Podem ser distinguidas duas classes de espectros de luminescência: excitação e emissão. O espectro de excitação dá informação acerca das posições dos estados excitados, enquanto que o espectro de emissão fornece informação da distribuição espectral da luz emitida pela amostra. Para coletar espectros de luminescência são necessários três elementos básicos: uma fonte de luz (lâmpadas, Leds ou Lasers), um elemento dispersor de luz (prisma ou

grade de difração) e um detector de luz. O princípio de funcionamento de cada um desses elementos está bem descrito na literatura[3].

Métodos de fluorescência são utilizados em muitas áreas de pesquisa, por causa da grande sensibilidade da técnica. A emissão de fluorescência acontece aproximadamente  $10^{-8}$  s (10 ns) após a excitação<sup>[4]</sup>. Durante este período de tempo, um amplo conjunto de processos moleculares podem acontecer e podem afetar as características espectrais do composto fluorescente. A excitação do composto fluorescente (fluoróforo) pode ser efetuada por meio da absorção de luz ou, como no caso da eletroluminescência, por meio da absorção de energia produzida pelo decaimento radiativo dos éxcitons, tal como foi descrito nos capítulos anteriores.

Dos experimentos de luminescência estamos interessados em quatro medidas (ou parâmetros) específicas: os espectros de fotoemissão, os tempos de vida da fluorescência, os rendimentos quânticos dos compostos orgânicos e os espectros de eletroluminescência dos dispositivos fabricados. O significado destes parâmetros é explicado utilizando o diagrama da Fig. 5.1, onde, porém, não estão ilustrados explicitamente os processos de relaxação individuais que levam ao estado relaxado  $S_1$ . Em vez disso, tem-se dirigido maior atenção àqueles processos responsáveis pelo retorno ao estado fundamental. Em particular, estamos interessados na taxa emissiva do fluoróforo ( $\Gamma$ ) e na sua taxa de decaimento não radiativo para  $S_0$ ,  $k$ . O rendimento quântico da fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. A depopulação do estado excitado é caracterizada pelas taxas ( $\Gamma$ ) e  $k$ . A fração de fluoróforos que decaem através da emissão, definem o rendimento quântico, dado por:

$$q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k} \quad (5.1)$$

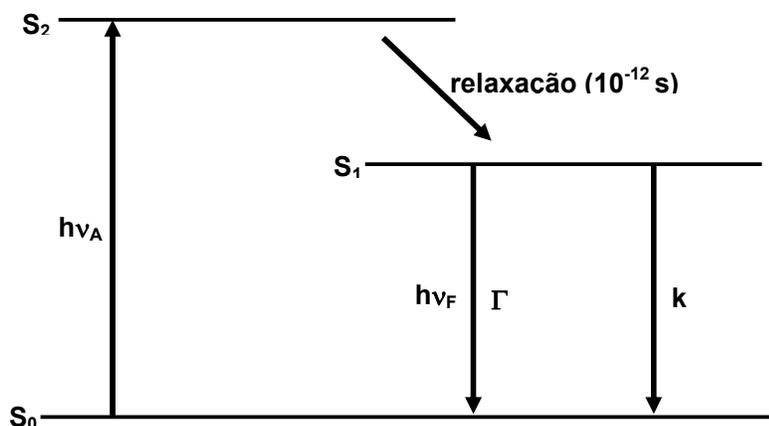


Fig. 5.1 - Diagrama ilustrando a absorção, o decaimento radiativo e não radiativo caracterizados pelas suas taxas  $\Gamma$  e  $k$ , respectivamente. (A, absorção; F, fluorescência).

O rendimento quântico  $q$  pode ser próximo da unidade se a taxa não radiativa é muito menor do que aquela de decaimento radiativo, isto é  $k \ll \Gamma$ . Em geral, nota-se que o rendimento quântico da fluorescência é sempre menor que a unidade por causa das perdas Stokes<sup>[4]</sup>. Por conveniência, todos os processos não radiativos estão agrupados na constante de taxa  $k$ . O tempo de vida do estado excitado é definido como o tempo médio que a molécula passa no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental. Geralmente, tempos de vida da fluorescência são próximos a 10 ns. Para o fluoróforo ilustrado na Fig. 5.1, a relação entre o tempo de vida e as taxas de decaimento radiativo e não radiativo é dada pela expressão<sup>[4]</sup>:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k} \quad (5.2)$$

Vale lembrar que a emissão fluorescente é um processo aleatório. Para um decaimento exponencial simples, 63% das moléculas tem decaído antes de  $t = \tau$  e 37 % decaem num tempo  $t > \tau$ <sup>[4]</sup>. O tempo de vida do fluoróforo na ausência de processos não radiativos é chamado de tempo de vida intrínseco  $\tau_0$  e é dado por:

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma} \quad (5.3)$$

que substituindo na equação (5.1) chega-se à relação familiar entre o rendimento quântico e o tempo de vida:

$$q = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (5.4)$$

O rendimento quântico e o tempo de vida podem ser modificados por qualquer fator que pode afetar as constantes de taxa. Por exemplo, uma molécula pode ser não fluorescente (baixo “q”) como resultado de uma grande conversão interna (k grande) ou uma baixa taxa de emissão ( $\Gamma$  pequeno).

### 5.2.1. Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência

Para detectar e analisar o espectro luminoso emitido pelos OLEDs fabricados ao longo deste estudo, foi utilizado um espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 1469. Este mesmo espectrofluorímetro foi utilizado, também, para obter espectros de excitação e emissão dos diversos compostos orgânicos, seja como pó, solução ou filmes finos depositados de modo a caracterizá-los do ponto de vista da fluorescência. A Fig. 5.2 mostra um diagrama esquemático deste equipamento que possui uma lâmpada de arco de xenônio (Xe) de 75 W como fonte de luz de excitação. A seleção do comprimento de onda de excitação e da emissão é realizada por meio de dois monocromadores, um para a excitação e um outro para a emissão. Os monocromadores são auto calibrados e são controlados através de um computador para a varredura e posicionamento<sup>[5,6]</sup>. A detecção no espectrofluorímetro é realizada por meio de um tubo fotomultiplicador (PMT) com sensibilidade entre os comprimentos de onda de 200 a 700 nm. Todo o equipamento, inclusive a aquisição de dados, é controlado por um software adequado (FELIX).

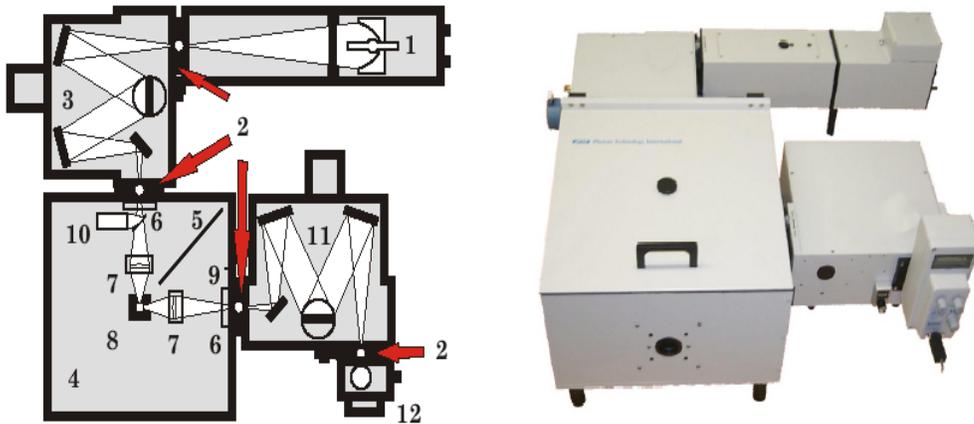


Fig. 5.2 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. O sistema eletrônico de controle e o computador não são mostrados.

### Legenda:

- 1 Lâmpada de arco de Xe
- 2 Fendas ajustáveis
- 3 Monocromador da excitação
- 4 Compartimento da amostra
- 5 Anteparo
- 6 Suporte de filtros
- 7 Óptica da excitação/emissão
- 8 Suporte da amostra
- 9 Shutter para emissão
- 10 Corretor da excitação
- 11 Monocromador da emissão
- 12 Detector PMT

Para se realizar as medidas de excitação e fotoemissão, as amostras são colocadas a um ângulo maior que  $45^\circ$ , normalmente  $90^\circ$ , para que nenhuma luz da fonte chegue ao detector. Para as medidas de eletroluminescência, usamos apenas do compartimento de amostra (4) em diante, visto que neste caso a excitação é elétrica e, portanto não se necessita da lâmpada. O suporte da amostra (8) é retirado e um suporte para o OLED é adaptado em seu lugar. O OLED é posicionado de frente para a lente de emissão (7) e alimentado externamente por uma fonte de tensão, conforme o esquema da Fig. 5.3.

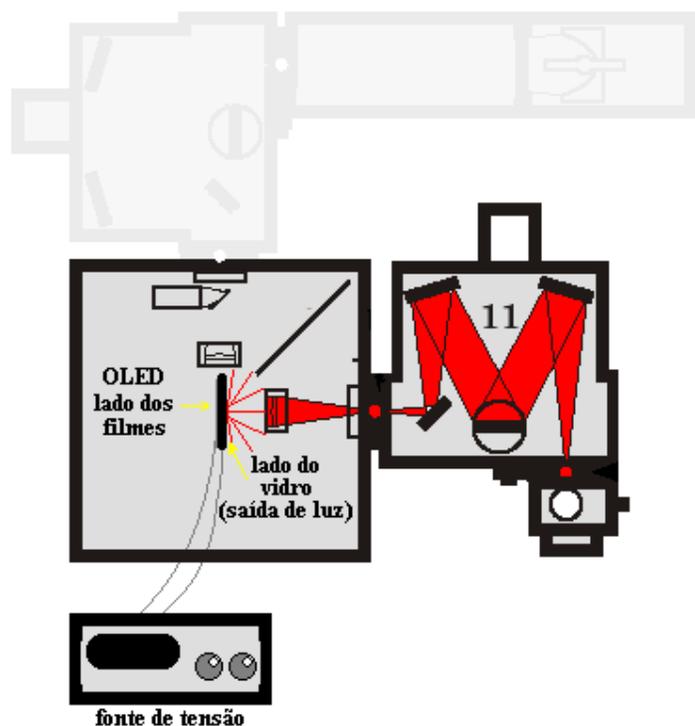


Fig. 5.3 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. A região em destaque ilustra como é feita a conexão para a medida de eletroluminescência.

### 5.2.2. Absorbância

Para as medidas de absorção óptica na região do UV-Vis foram utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo Lambda 19 e um HP 8452A. Esses equipamentos permitem a realização de medidas de absorção por transmitância. Esta medida é de suma importância para se obter o gap óptico dos filmes depositados. De fato, o gap óptico  $E_g$  dos materiais orgânicos (depositados em forma de filmes) pode ser determinado pelo espectro de absorção, medindo o comprimento de onda no qual acontece a absorção fundamental (*edge*)<sup>[7]</sup>, como é ilustrado esquematicamente na Fig. 5.4.

A absorção óptica é extremamente útil para se estimar a banda de energia LUMO desses compostos. Isso é feito com o auxílio de outra técnica, chamada voltametria cíclica (descrita mais a frente), a qual permite determinar o HOMO dos compostos. Assim, numa aproximação, se pode expressar o LUMO como sendo a soma em energia do HOMO mais o gap óptico. Esses valores ajudam a projetar os dispositivos fabricados e a entender alguns fenômenos luminescentes que podem ocorrer em OLEDs, os quais serão discutidos em momento oportuno.

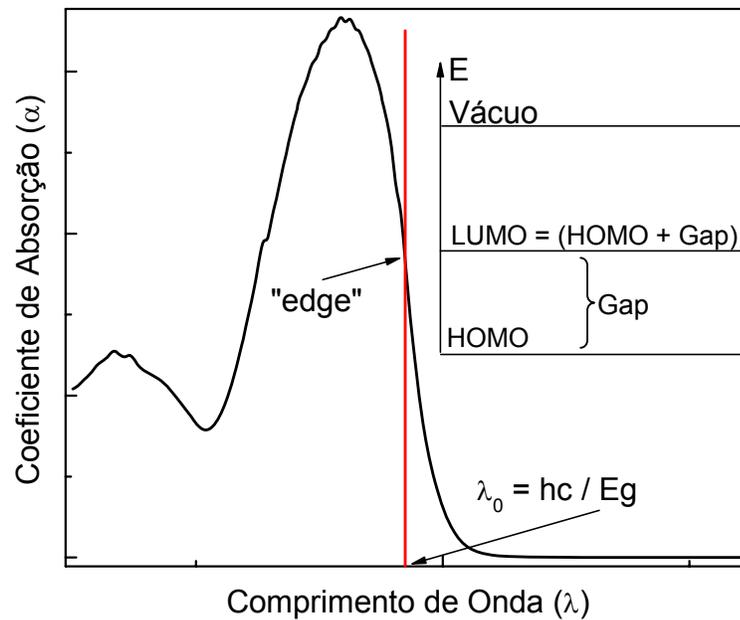


Fig. 5.4 - Exemplo de um espectro de absorção de um material na vizinhança do edge ( $\lambda_0$ ) de absorção.

### 5.2.3. Medidas de Fotometria e Radiometria

### 5.2.4. Medidas Radiométricas

Para a maior parte de nossos estudos estamos concentrados em quanta energia é emitida por uma fonte<sup>6</sup> (chamada de “energia radiante” ou fluxo radiante). Fontes de luz transformam energia elétrica em energia radiante com a eficiência de conversão ditada pela física da fonte de luz. A “energia radiante”, expressada em watt (Joule/segundo) é a medida da taxa de fluxo de energia emitida por uma fonte (uma unidade “radiométrica”), ou seja, o fluxo radiante é uma medida da potência radiométrica<sup>[8]</sup>. Define-se Radiância, a medida da

<sup>6</sup> Comumente fonte é a designação geral para qualquer dispositivo elétrico/eletrônico que emite luz, pode ser uma lâmpada incandescente, fluorescente ou um OLED.

densidade de fluxo de energia radiante por unidade de área por unidade de ângulo sólido<sup>7</sup> expressado por  $W/cm^2/sr$ .

Para saber quão brilhante uma fonte iria parecer para um observador humano, devemos escalonar a energia radiante de uma fonte por uma curva que reflete a sensibilidade do olho a diferentes comprimentos de onda. Essa sensibilidade é dada pela função  $g(\lambda)$  (resposta fotóptica em função da forma), definida pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) como função do comprimento de onda, como mostrado pela Fig. 5.5. O resultado é chamado de "energia luminosa" ou Fluxo Fotóptico<sup>[9]</sup> e é expressado em lúmens (lm) (uma unidade fotométrica e não radiométrica). O pico fotóptico de maior sensibilidade para o olho humano está em 555nm. Dessa forma, 1 W (fluxo radiante) = 683.0 lm a 555 nm. Porém, no sistema internacional de medidas, SI, a unidade de fluxo luminoso fundamental é a candela (cd). 1 lm =  $1/(4\pi)$  cd, válida somente para medidas isotrópicas, ou seja uma fonte que emite 1 candela de luz, emite 1 lúmen por steradiano (sr) em todas as direções (isotropicamente).

Por exemplo, imagine que uma fonte de luz vermelha e uma fonte de luz verde estejam emitindo a mesma energia radiométrica, mas de acordo com  $g(\lambda)$ , o olho humano é menos sensível à luz vermelha do que à verde, isto significa que em unidades fotométricas a fonte verde possui maior energia luminosa do que uma fonte vermelha.

Porém, de forma geral, estamos mais preocupados com a luz fornecida a uma superfície e não a saída total de energia da fonte. Em unidades fotométricas, esse valor é chamado de Luminância. Define-se Luminância a medida de fluxo fotométrico por unidade de área, por unidade de ângulo sólido, ou seja, é a densidade de fluxo visível por unidade de ângulo sólido. A Luminância é tipicamente expressada em  $lm/m^2/sr = cd/m^2 = nit$  <sup>[10,11,12]</sup>.

A unidade de Luminância leva em conta fatores geométricos, isto é, a forma da distribuição da luz emitida pela fonte. Como os dispositivos OLEDs emitem luz em um semiplano, é considerado que a emissão é Lambertiana. A

---

<sup>7</sup> O ângulo sólido pode ser definido como aquele que, visto do centro de uma esfera, percorre uma dada área sobre a superfície dessa esfera. Ângulos sólidos assim definidos são medidos em esferorradianos (também designados esterradianos) e explicitados pela letra  $\Omega$  (ômega). Trata-se do equivalente tridimensional do ângulo ordinário, com o esferorradiano (unidade de ângulo sólido, com o símbolo sr) análogo ao radiano (rd). Assim o ângulo sólido é dado por  $\Omega = \frac{A}{r^2} [sr]$ .

Luminância,  $L$ , para uma superfície difusa (Lambertiana) é definida como a excitação radiante (densidade de fluxo) da superfície,  $M = E \cdot \rho$ , onde  $E$  é a iluminância ( $\text{lux} = \text{lm}/\text{m}^2$ ) e  $\rho$  é a reflectividade da superfície iluminada em (%), e é dada pela relação  $L = M/\pi$  e expressada em  $\text{cd}/\text{m}^2$ . Um estudo mais aprofundado sobre medidas radiométricas e fotométricas foge dos objetivos deste trabalho. Para maiores detalhes, esse assunto é facilmente encontrado em revistas especializadas, livros e nos meios de comunicação eletrônicos <sup>[9,10,11,12]</sup>. A

Tabela 5.2 faz um resumo das unidades mais relevantes para este trabalho.

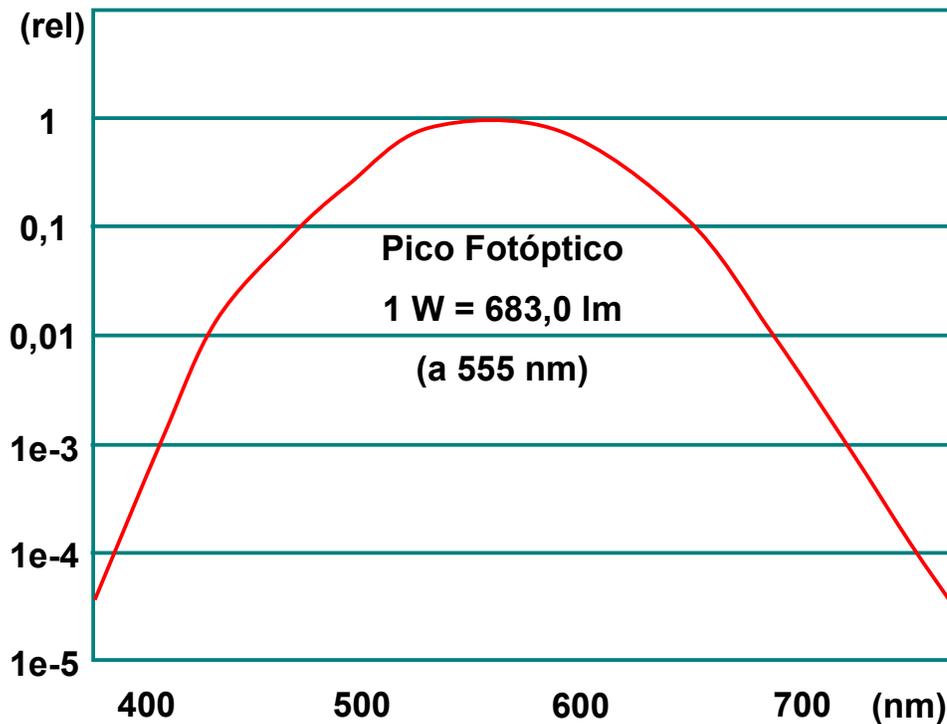


Fig. 5.5 – Função da luminosidade relativa, como definido pela CIE para a visão fotópica normal.

Tabela 5.2 – Principais unidades de medidas Radiométricas e Fotométricas

Classificação das Medidas	Unidade Fundamental	Regras de Conversão
Radiométricas	Energia Radiante	$W = J/s$

	J/s	
	Radiância W/cm <sup>2</sup> /sr	1 W = 683.0 lm a 555 nm 1 lm = 1/(4π) cd
Fotométricas	Energia Luminosa Lúmen (lm)	10 <sup>4</sup> W/m <sup>2</sup> = 6,83x10 <sup>6</sup> lux a 555 nm lux = lm/m <sup>2</sup>
	Luminância Cd/m <sup>2</sup>	lm/m <sup>2</sup> /sr = cd/m <sup>2</sup> = nit

Para as medidas de irradiância em OLEDs foi utilizado um radiômetro/fotômetro calibrado da marca United Detector Technology (UDT), modelo 350. A superfície emissora é considerada Lambertiana e a área de emissão é tipicamente entre 4 e 6 mm<sup>2</sup>.

A luminância foi medida diretamente com o luminômetro portátil, da marca Konica Minolta modelo LS-100 que mede luminâncias de 0,001 cd/m<sup>2</sup> até 299.900 cd/m<sup>2</sup>. A aquisição deste equipamento é recente em nosso laboratório e por isso nem todos os resultados mostrados neste trabalho foram medidos com este luminômetro. Para os primeiros OLEDs fabricados essa grandeza era estimada com base em alguns cálculos e em dados da literatura. A luminância pode ser calculada “aproximadamente” levando em consideração que para um diodo orgânico com o Alq<sub>3</sub> como emissor, uma Irradiância de 0.1 mW/cm<sup>2</sup> é equivalente a 100 cd/m<sup>2</sup> [13].

### 5.3. Medidas Elétricas

Do ponto de vista elétrico os OLEDs são tratados como diodos semicondutores orgânicos e como tal, através de medidas elétricas do tipo I vs V é possível obter algumas características importantes. Além do caráter retificador das heterojunções orgânicas as curvas I vs V, ou em termos da densidade de corrente, J vs V se pode obter informações a respeito dos processos de injeção e transporte de cargas.

#### 5.3.1. Medidas I vs V

Para se obter as curvas I vs V dos OLEDs fabricados, foi utilizado uma fonte de tensão programável da marca Keithley modelo 2240. Um software específico, desenvolvido no departamento de Física, sob a plataforma LabView

permite a aquisição de dados. Nomeado de “VIO” (*V vs I OLED*), o software controla a varredura de tensão simultaneamente à leitura da corrente do dispositivo e armazenamento dos dados. O software também permitiu a automatização simultânea das medidas de eletroluminescência e irradiância com a curva *I vs V*. A Fig. 5.6 mostra um esquema de como foram realizadas estas medidas.

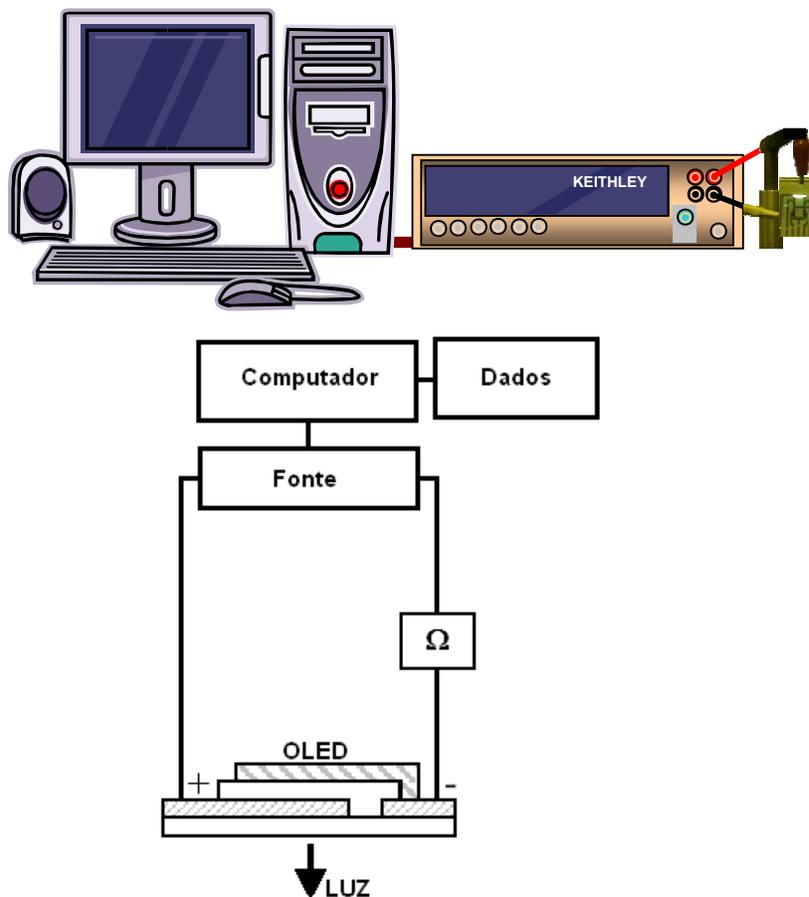


Fig. 5.6 - Esquema utilizado nesta tese para obter as curvas características *I-V* dos OLEDs. ( $\Omega$ ) resistência elétrica ( $1K\Omega$ ).

## 5.4. Caracterização Física e Química as amostras

### 5.4.1. Medidas de Espessura de Filmes Finos

A espessura dos filmes depositados foi medida a posteriori com um perfilômetro. O método consiste na medida do movimento mecânico de uma

agulha que segue a topografia da amostra no degrau substrato-filme. Em geral são utilizadas agulhas com pontas de diamante ou de SiN, com um diâmetro da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . A força da agulha é ajustável entre 1 e poucas dezenas de mg. A espessura do filme analisado é fornecida diretamente durante a medida, como altura do degrau. A Fig. 5.7 mostra um exemplo de medida de espessura. Para realizar as medidas de espessura foi utilizado o perfilômetro da TENCOR modelo ALPHASTEP 200, do Centro de Estudos em Telecomunicações (CETUC), PUC-Rio. Algumas medidas também foram realizadas utilizando o perfilômetro pertencente à Divisão de Metrologia em Materiais / Diretoria de Metrologia Científica / Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Dimat/Dimci/Inmetro), marca Veeco modelo Dektak 6M (metrológico). Mais sensível que o primeiro, este perfilômetro foi usado para medidas de filmes muito finos e/ou comparação com os valores encontrados no perfilômetro do CETUC. De fato, o equipamento instalado no Inmetro possui diversos padrões de espessura, possibilitando a calibração.

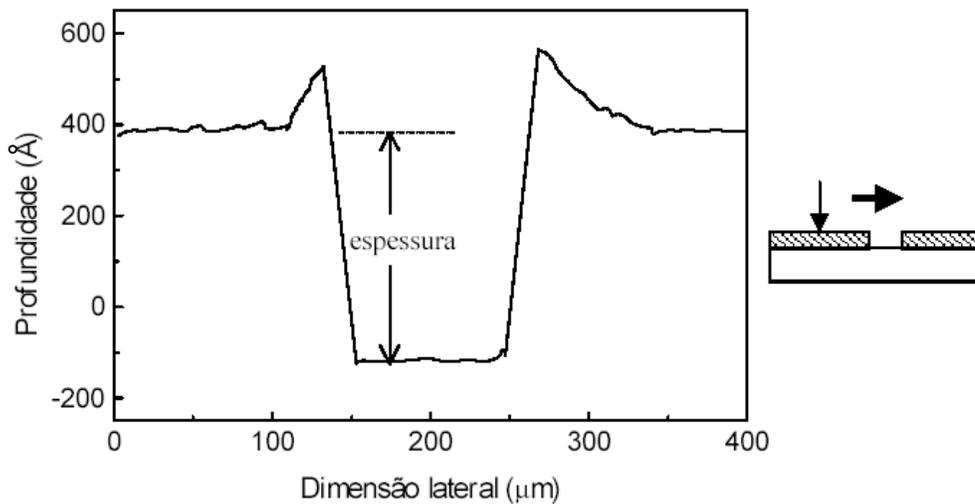


Fig. 5.7 - Linha traçada pelo perfilômetro de um risco feito num filme orgânico.

#### 5.4.2. Voltametria Cíclica

### 5.4.2.1. Obtenção dos parâmetros eletroquímicos

Parâmetros eletroquímicos como potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica ( $\chi$ ), obtidos pela técnica de voltametria são importantes para entender e controlar as propriedades elétricas e ópticas dos materiais usados na fabricação dos dispositivos. Por exemplo, a diferença entre IP e  $\chi$  nos fornece o valor da  $E_g$  (valor em energia do gap óptico) que é associada às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas destes materiais.

Estes parâmetros são utilizados para construir o diagrama de energia de dispositivos orgânicos [14], como por exemplo apresentado na Fig. 5.8. O diagrama de energia é importante para desenvolver e entender o desempenho dos dispositivos. Os valores de IP e  $\chi$  são diretamente relacionados aos níveis HOMO/LUMO dos materiais orgânicos e assim, permitem determinar a barreira de energia interfacial [15].

A relação entre os diversos parâmetros eletroquímicos considerando uma estrutura de níveis simplificados é apresentado esquematicamente na Fig. 5.9.

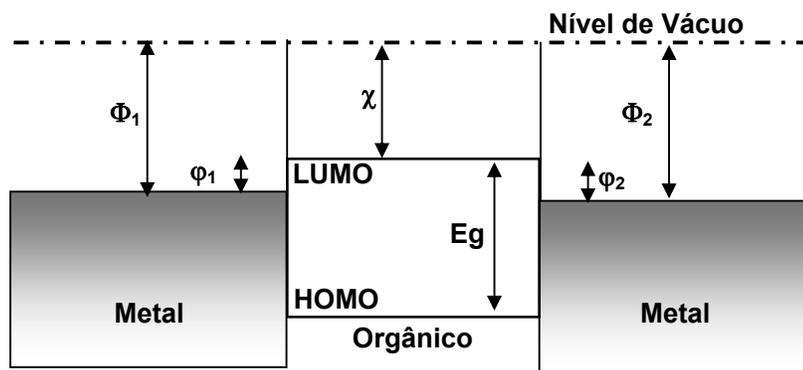


Fig. 5.8 - Diagrama de bandas para um estrutura metal/orgânico/metal.

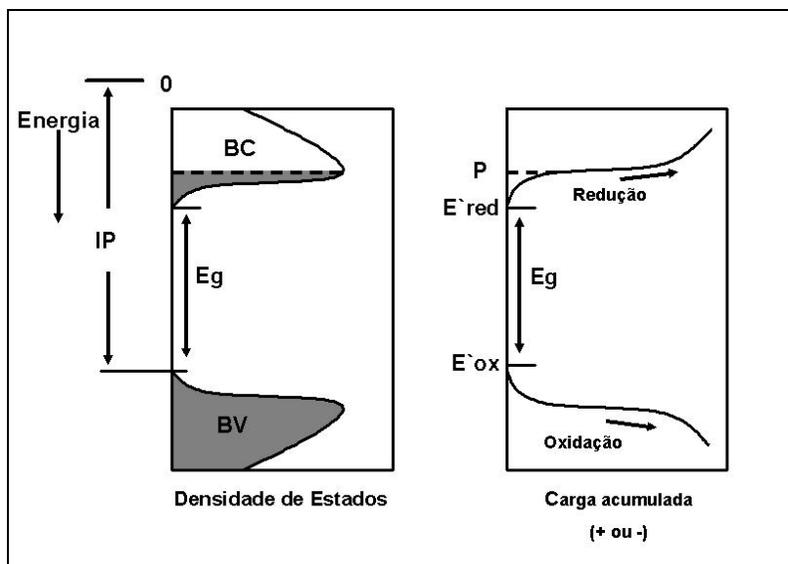


Fig. 5.9 - Relação entre o potencial eletroquímico,  $E^{\text{red}}$  e  $E^{\text{ox}}$ , potencial de ionização IP e banda proibida  $E_g$ , de um estrutura de bandas de uma molécula.

No lado esquerdo, a densidade de estados é obtida para duas bandas, a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB). A banda proibida ( $E_g$ ) é a diferença de energia entre o topo de banda de valência e o fundo da banda de condução; o potencial de ionização (IP) é a energia entre o nível de vácuo e a banda de valência. No lado direito da Fig. 5.9, os potenciais para uma redução ou ciclo de oxidação como uma função de acúmulo de carga é mostrado esquematicamente <sup>[16]</sup>.

Rigorosamente, a existência de bandas de valência e condução exige que os portadores de carga sejam descritos por funções de Bloch que pressupõem uma periodicidade unidimensional na sua distribuição <sup>[17]</sup>. Cadeias orgânicas reais estão distantes desta condição perfeita, apresentando de fato vários defeitos conformacionais que quebram a conjugação produzindo desordem no arranjo espacial e nos níveis de energia. À parte de moléculas isoladas, valores de IP local e  $\chi$  são influenciados por efeitos de polarização e relaxamento estrutural. Com estas condições, os materiais orgânicos não apresentam uma banda como em um semicondutor inorgânico cristalino; há somente intervalos de energia com uma densidade alta de estados energeticamente distribuídos que correspondem ao HOMO ou LUMO das moléculas. Uma desordem maior na distribuição dos estados implica em uma distribuição mais larga.

Apesar destas diferenças é possível fazer uma analogia com os conceitos aplicados aos semicondutores inorgânicos: os limites de densidade alta, HOMO

e LUMO, são chamados de banda de valência e de condução orgânica, respectivamente. O transporte de carga neste sistema não-ideal acontece então por um mecanismo de “saltos” (*hopping*) (mecanismo quântico de tunelamento por fono-assistência).

No caso do processo de oxidação, nenhuma carga será removida do eletrodo (filme fino orgânico) até a voltagem aplicada não alcançar um valor de potencial o qual corresponde ao estado ocupado mais alto na banda de valência. Com o aumento da voltagem, cada vez mais estados são esvaziados. O contrário também ocorre durante o ciclo de redução.

Sendo possível a oxidação e redução no mesmo sistema de eletrólito (sistema reversível), a diferença entre os dois potenciais, de redução e de oxidação, deve corresponder ao valor de energia da banda proibida e pode ser comparado diretamente com gap óptico<sup>[16]</sup>. Em alguns casos somente a redução ou a oxidação é observada. Além disso, para correlacionar a oxidação e os potenciais de redução com o IP e  $\chi$ , respectivamente, os processos eletroquímicos devem manter a estrutura molecular do material em exame, isto é, nenhuma degradação da molécula deve acontecer. Neste caso, a oxidação ou redução não pode ser relacionada ao potencial de redução pela perda ou captura de um elétron, mas sim, para processos como dissociação de ligações na estrutura molecular como um todo. A injeção de portadores tem que converter a molécula em um íon orgânico.

Para garantir que efeitos de relaxação, causados pelo transporte de íon para dentro e fora do filme durante o processo de redução sejam minimizados, deve-se usar apenas o potencial do processo de oxidação. Neste momento a molécula começa a ser oxidada e o transporte de íon não causará grandes mudanças na estrutura.

Para transpor o comportamento de redução e estimar o potencial de ionização e a eletroafinidade (capacidade de receber elétrons), é necessário relacionar os potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo relacionado com o IP e  $\chi$ . É conveniente se referir aos valores potenciais (E) para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) e assim, corrigir a referência para o nível do vácuo. A conversão do SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos e meios experimentais. Neste caso, se obtém uma energia correspondente de E, com referência o SHE, de aproximadamente  $-4.6 \pm 0.1$  eV na escala do vácuo<sup>[18]</sup>. É importante considerar que esta estimativa varia muito pouco entre os trabalhos estudados<sup>[19]</sup>, mas a média é 4.6 eV<sup>[20]</sup>.

Assumindo a validade da diferença de valores, expressando os potenciais em volts podemos escrever:

$$E_{SHE} \cong E_{VAC} + 4,6 \quad (5.5)$$

onde  $E_{SHE}$  é o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e  $E_{vac}$  o potencial do vácuo. Levando-se em conta a correção para o caso onde Ag/AgCl é usado como a eletrodo de referência, o potencial é expresso como:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong E_{VAC} + 4,4 \quad (5.6)$$

É então possível, tendo o potencial de oxidação  $E_{ox}$  relativo ao eletrodo Ag/AgCl, calcular o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo:

$$E_{OX} = E'_{OX} + E_{Ag/AgCl} \cong E'_{OX} + E_{VAC} + 4,4 \quad (5.7)$$

Assumindo que  $E_{vac}=0$ , nós podemos calcular o potencial de ionização,  $IP = eE_{ox}$  (onde  $e$  é a carga elementar), que permite determinar o nível do HOMO em um diagrama de energia, correlacionando com outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e ânodo. De um modo semelhante, pode se obter  $\chi$  se for possível determinar experimentalmente  $E_{red}$  (potencial de redução).

Na Fig. 5.10 é mostrado um voltamograma típico de um filme orgânico, onde é indicada a posição onde se obtém o valor do IP.

Os potenciais de absorção são encontrados na posição de máxima absorção e são diretamente relacionados com a eq. 5.7.

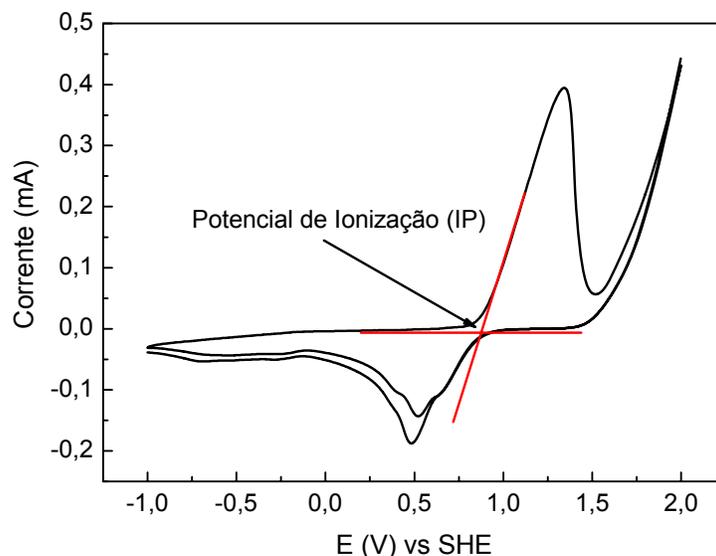


Fig. 5.10 - Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização, em destaque o ponto onde se determina o IP.

#### 5.4.2.2. Eletrodos quimicamente modificados

Em todas as medidas realizadas neste trabalho foi usada uma faixa de tensão acima do potencial permitido para a configuração escolhida. Por exemplo, a escolha da solução de KCl como eletrólito e o eletrodo de trabalho o grafite, limitava a faixa de varredura de -1 V a 1 V. O fato de que o filme orgânico analisado é depositado na interface eletrodo de trabalho/solução, permite o uso de uma faixa de potencial de varredura, sem o aparecimento de picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação da água. De certa forma foi criado um novo eletrodo com a inclusão do filme orgânico, um eletrodo quimicamente modificado (EQM).

O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido por Murray e colaboradores<sup>[21]</sup> para designar eletrodos com espécies imobilizadas sobre a superfície de eletrodos convencionais tais como platina e carbono, com o objetivo de pré estabelecer e controlar a natureza físico-químico da interface eletrodo-solução.

Basicamente a modificação da superfície de eletrodo visa à imobilização de espécies eletroquimicamente ativas (geralmente aquelas cujo comportamento químico e eletroquímico são bastantes conhecidos em solução), de modo que o eletrodo passe a apresentar as mesmas propriedades químicas, eletroquímicas, ópticas, dentre outras da espécie imobilizada<sup>[22]</sup>. Dessa forma, é possível a construção de uma interface eletroquímica de maneira racional e obter a reatividade e a seletividade desejada para as aplicações de interesse, tornando

possível o projeto de eletrodos feitos sob medida para uma determinada aplicação.

Os EQMs são muito úteis em situações onde as espécies a serem analisadas requerem a aplicação de altos sobrepotenciais em eletrodos convencionais, havendo dessa forma um aumento do efeito de interferentes, através da oxidação ou redução de outras espécies presentes no meio e também do próprio solvente.

### 5.4.2.3. Medidas de Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se o equipamento da Analyser modelo CV 50W, pertencente ao Departamento de Química da PUC-Rio. O equipamento utiliza três eletrodos sendo o eletrodo de trabalho (ouro ou grafite), o de referência (prata/cloreto de prata) e o contra eletrodo (platina). Os eletrodos são imersos num eletrólito, um a solução iônica de KCL 0,1 mol/litro. O KCL é muito utilizado como solução eletrolítica nesse tipo de medida, visto que as mobilidades dos íons catiônicos e aniônicos nesta solução são praticamente iguais. Este fato proporciona um acúmulo igualitário de cargas junto aos eletrodos proporcionando uma medida livre de interferências e distorções que normalmente são decorrentes do desequilíbrio iônico da solução condutora. Essa técnica admite o uso de outros eletrólitos com o uso de ácidos e também com uso de outros solventes, que não a água. Porém em nosso caso específico, o uso do KCL é duplamente favorecido, primeiro porque aproveitamos de suas ótimas características eletrolíticas e segundo porque ácidos e/ou solventes orgânicos atacam os complexos orgânicos utilizados.

As varreduras foram feitas na direção positiva. Os intervalos de varredura, velocidade de varredura e sensibilidade variaram de acordo com o material estudado. Normalmente estes valores foram -2,0V a 2,0V, 50 a 100 mV/s e de 100 a 50 mA, respectivamente. Note que a faixa de varredura é duas vezes maior que a permitida para a combinação de eletrodo de grafite com a solução de KCL, que deveria ser -1,0V a 1,0V. Mas com a deposição de um filme fino de complexo orgânico sobre o eletrodo foi possível modificá-lo e utilizarmos uma faixa maior de varredura.

Os potenciais de oxidação ( $E_{ox}$ ) são obtidos pela interseção de duas retas tangentes traçadas ao pico de oxidação no voltamograma, conforme ilustrado na Fig. 5.10. Para garantir que não houve degradação dos materiais durante a

medida, foram feitos voltamogramas com reversibilidade do processo, ou seja, uma varredura com a mesma carga elétrica na oxidação e na redução. Isso garante que o potencial de oxidação está relacionado somente à ionização do complexo estudado.

Além disso, para averiguar a qualidade e calibração da medida neste equipamento, fizemos um teste usando um filme de  $\text{Alq}_3$  sobre o eletrodo de trabalho e comparamos com dados da literatura. Para depositar os filmes de compostos orgânicos sobre o eletrodo de trabalho, colocam-se algumas gotas de uma solução, normalmente alcoólica, do composto sobre o eletrodo de grafite e espera-se até que todo solvente tenha evaporado de sua superfície (à temperatura ambiente). A Fig. 5.11 apresenta um ciclo voltamograma, onde foi obtido o nível de HOMO para o  $\text{Alq}_3$ . A Tabela 5.3 mostra que o valor medido nestas condições experimentais está em pleno acordo com alguns dos valores encontrados na literatura.

Tabela 5.3 - Valores encontrados na literatura para os níveis HOMO e LUMO para o  $\text{Alq}_3$ .

Ref.	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]	[30]	Medido
HOMO (eV)	6,0	5,6	5,6	6,6	5,7	5,7	5,7	5,8	<b>5,7</b>
LUMO (eV)	3,0	2,9	2,8	3,4	3,2	3,0	3,0	3,1	<b>2,8</b>

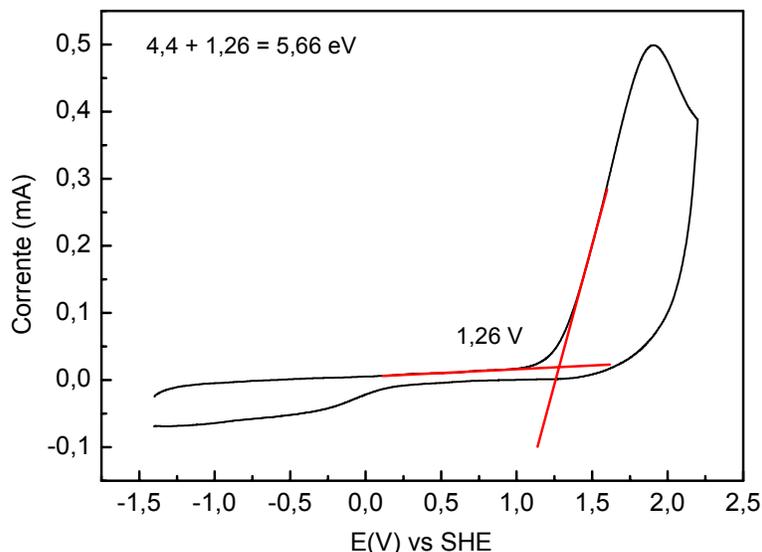


Fig. 5.11 – Ciclo voltamograma de um filme fino de  $\text{Alq}_3$  depositado sobre o eletrodo de grafite.

### 5.4.3. Transição Vítreá

Como foi mencionado no capítulo 2, os materiais orgânicos utilizados na produção de OLEDs são muito suscetíveis a variações de temperatura. Muitas vezes a degradação do dispositivo se deve ao aquecimento resultante da passagem de corrente (efeito Joule). Para conhecer os limites de temperatura no qual os dispositivos podem funcionar, deve-se realizar uma caracterização térmica dos materiais orgânicos. O limite de temperatura para um bom funcionamento do dispositivo é diretamente relacionado com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais orgânicos utilizados.

A transição vítrea  $T_g$  é caracterizada pela temperatura de passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural <sup>[31]</sup>. A parte amorfa do material é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea. Abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de átomos ou moléculas.

Cabe ressaltar que estes conceitos são bem definidos e bem aplicáveis para polímeros. Porém, geralmente estes conceitos são também aplicados para conhecer a  $T_g$  das pequenas moléculas (usadas para a fabricação dos SMOLEDs), pelo fato de que estas moléculas “cristalizam” a temperaturas muito baixas e estas transformações prejudicam o transporte de cargas degradando o dispositivo <sup>[32, 33, 34]</sup>.

A  $T_g$  é uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades dos materiais são alteradas em função de variações térmicas, tais mudanças ocorrem em faixas definidas de temperatura. Por exemplo, propriedades estruturais são altamente sensíveis a variações térmicas e podem indicar a  $T_g$ .

## Referências Bibliográficas do Capítulo 5

- 
- [1] V. P. Gribkovskii em *Luminescence of Solids*, editado por D. R. Vij (Plenum Press, New York, 1998).
- [2] J.-C. G. Bünzli em *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science*, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [3] Dissertação de Tese de Duarte Ananias Marques – Universidade de Aveiro, Departamento de Química, Portugal, 2004.
- [4] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum, NY, 1999).
- [5] Manual do Espectrofluorímetro PTI S/N 1469 (Canada, 1995).
- [6] Photon Technology International, *Fluorescence System Specifications*: (<http://www.pti-nj.com/QM-4-2005E.pdf>) acessado em 06-11-2006.
- [7] J.P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics* (Harpers & Row, NY, 1966).
- [8] A. Ryser *Light Measurement Handbook*, International Light, 1997.
- [9] S. M. Sze *Physics of Semiconductor Devices* (2nd Edition, John Wiley & Sons, 1981).
- [10] Glossário de Termos Técnicos em Radiação Atmosférica, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), [www.cptec.inpe.br](http://www.cptec.inpe.br).
- [11] *Light Measurement Handbook*, International Light Inc., [www.Intl-Light.com](http://www.Intl-Light.com).
- [12] Revista Lumière <http://www.edlumiere.com.br/index.php/content/view/850>.
- [13] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [14] S. Janietz et al. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2453.
- [15] L.S. Roma et al, *Appl. Phys. Lett.* 105 (23)(1996) 10614.
- [16] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen e R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1303.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (3rd. ed, John Wiley and Sons, NY, 1968).
- [18] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications* (Wiley, Nk, 1980).
- [19] S. J. Trasatti, *Electroanal Chem* 150 (1983) 1.
- [20] J. O`M. Bockris e S. Khan, *Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach* (Plenum Press, NY, 1983).
- [21] R. P. Moses, P. Wier e R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.

- 
- [22] R. W Murray e A. J. Bard (Ed.) in “ Electroanalytical Chemistry”, (vol. 13, NY, 1984).
- [23] Zhijun Wu et.al. Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) L49.
- [24] T. A. Hopkins et al. Chem. Mater. 8 (1996) 344.
- [25] Masaki Yamaguchi e Takao Nagano, Thin Solid Films 363 (2000) 21.
- [26] WenBao Gao et al. Synth. Met. 137 (2003) 1529.
- [27] M. Bem Khaligfa, D. Vaufrey e J. Tardy, Organic Electronics, 5 (2004) 187.
- [28] S. M. Tadayyon et al. Organic Electronics, 5 (2004) 157.
- [29] Junqing Zhao et al. Synth. Met., 114 (2000) 251.
- [30] S. Barth et al. Synthetic Metals 111 - 112 (2000) 327.
- [31] Sebastião V. Canevarolo, Ciência dos Polímeros, (Editora Artliber, USERCOM - Publicação Semestral).
- [32] S. Berleb, A. G. Mückl, W. Brütting e M Schoerer, Synth. Met., 11-112 (2000) 341.
- [33] M. Carrardet al. Thin Solid Films, 352 (1999) 189.
- [34] Nan-Xing Huet al. Synth. Met, 111-112 (2000) 421.

## 6

## Fabricação e Caracterização de OLEDs usando complexos $\beta$ -dicetonatos de Terra-Raras como camada emissora

### 6.1. Introdução

Vários estudos têm mostrado que as moléculas  $\beta$ -dicetonas possuem alto coeficiente de absorção de radiação U.V. e mais recentemente tem se estudado estas moléculas como ligantes em complexos do tipo ligante-metal, como por exemplo, os complexos de terras-raras, onde  $\beta$ -dicetonas atuam como antenas para absorver radiação U.V para em seguida transferir essa energia para o metal, neste caso específico, para o(s) íon(s)  $TR^{3+}$ . Estes compostos têm se mostrado extremamente eficientes, apresentando fotoemissões com alto grau de pureza de cor [1,2,3]. Principalmente por causa dessas propriedades singulares, estamos interessados em fabricar e caracterizar OLEDs utilizando estas moléculas como camada emissora de luz nesses dispositivos.

Neste capítulo mostraremos os resultados e as discussões referentes aos cinco grandes grupos de compostos, os quais, de acordo com a veja Tabela 4.1, chamamos de sistema.

### 6.2. Sistema 1 – O Complexo $[Eu(bmdm)_3(ttpo)_2]$

Neste sistema foi usado como  $\beta$ -dicetona o complexo butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm) –  $C_{20}H_{22}O_3$ , mostrado na Fig. 6.1. Este complexo vem sendo bastante estudado nos últimos anos por apresentar uma excelente absorção na região UVA de 315 a 400 nm. Por este motivo, este complexo já é bastante utilizado como agente em uma grande variedade de protetores solares [4].

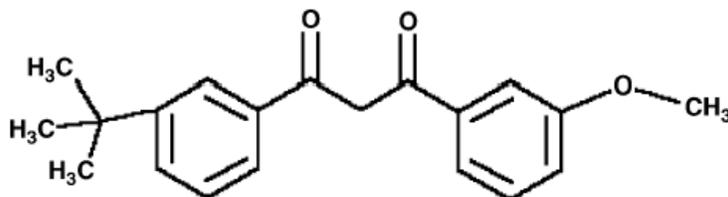


Fig. 6.1 - Estrura química do complexo bmdm.

O grupo coordenado pela professora Marian R. Davolos, do instituto de química da Unesp/Araraquara usou esta molécula como ligante do complexo  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ . Estudos realizados com este complexo mostraram excelente absorção de radiação U.V, seguida de uma excelente transferência de energia para o íon terra-rara. Essas características conferem a esse complexo uma excelente fotoemissão do íon Európio com alta pureza de cor. Isto significa que não foi observada a presença de bandas espúrias de luminescência de nenhum dos ligantes usados, apresentando somente os picos estreitos típicos do íon Európio <sup>[6]</sup>.

Assim, tendo em vista os excelentes resultados de fotoemissão, propusemos usar esse complexo para a construção de OLEDs com o objetivo de obter dispositivos capazes de emitir luz com igual pureza de cor.

## 6.2.1. Experimental

### 6.2.1.1. Síntese do Complexo

A síntese do complexo de Európio  $\beta$ -dicetonato, cuja estrutura química é mostrada na Fig. 6.2, foi obtido na forma de pó, usando-se os precursores: (i) butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm), (ii) tppo = triphenylphosphine oxide e (iii) cloreto de Európio em solução aquosa. Para isso, seguiu-se a seguinte rota: o butyl metoxy-dibenzoyl-methane ( $1.756 \times 10^{-3}$  mol) foi dissolvido em 95% etanol sob constante agitação. Esta solução foi misturada com uma solução aquosa de cloreto de európio numa razão estequiométrica molar de 1:4 (metal:ligante). Em seguida, esta solução foi aquecida a 80°C durante 1 h, e o pH foi ajustado para ficar entre 4.5 e 5.0. O sólido de aparência amarelada, formado por essa mistura, foi lavado em etanol e secado em vácuo. Ao final dessa última etapa, obteve-se o complexo  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$ , o qual foi misturado ao precursor (tppo), na proporção 1:2 sob agitação durante 2 horas a temperatura ambiente. Os cristais sólidos formados dessa mistura foram, em seguida, lavados em acetona e novamente secados a vácuo. No término do processo conseguiu-se monocristais de  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ .

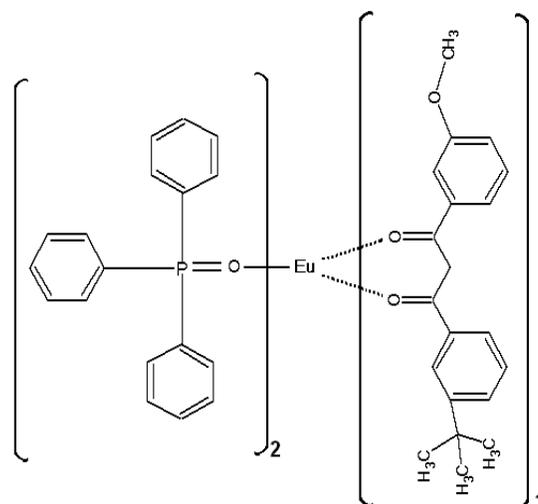


Fig. 6.2 - Representação esquemática do complexo  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tpo})_2]$

### 6.2.1.2. Fabricação dos dispositivos

Os dispositivos foram construídos usando-se uma heterojunção de compostos orgânicos, sendo o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4-diamina (TPD) como camada transportadora de buracos, o composto  $\beta$ -dicetonato  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tpo})_2]$  como camada transportadora e emissora de luz, e o tris(8-hydroxyquinoline aluminum) ( $\text{Alq}_3$ ) como camada transportadora de elétrons. Todas as camadas foram seqüencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4.

Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em cadinhos de tungstênio e/ou molibdênio na seqüência mostrada abaixo, a partir de uma pressão base de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante a evaporação a pressão ficou entre  $3 \times 10^{-6}$  a  $6 \times 10^{-6}$  Torr, com taxas de deposição que entre 0.1 a 0.3 nm/s. Finalmente, foi evaporado o alumínio utilizando um filamento de tungstênio a uma taxa de 0,6 nm/s na mesma câmara de vácuo. Todos os materiais, inclusive o alumínio, foram depositados seqüencialmente sem quebra do vácuo. As espessuras foram controladas *in situ* através de um cristal de quartzo e confirmadas posteriormente através de medidas de perfilômetria.

Foram construídos três tipos de dispositivos, conforme listado abaixo e entre parênteses estão indicadas as respectivas espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa de cada dispositivo era de aproximadamente  $5 \text{ mm}^2$ .

Os dispositivos eletroluminescentes construídos operaram de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

#### Dispositivo 1: Bicamada

ITO / TPD(40nm) / Eu(bmdm)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub>(40nm) / Al(150nm);

#### Dispositivo 2: Tricamada

ITO / TPD(40nm) / Eu(bmdm)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub> (40nm) / Alq<sub>3</sub>(20nm) / Al(150 nm).

#### Dispositivo 3: Bicamada do ligante

ITO / TPD(40 nm) / (bmdm)(40 nm) / Al(120 nm)

### **6.2.2. Resultados e Discussões**

A Fig. 6.3 mostra os espectros de absorção do complexo de Európio e dos ligantes bmdm e tppo entre 200-720 nm, em solução alcoólica a temperatura ambiente. Observa-se que não há muita diferença entre os espectros do complexo de európio e o ligante bmdm. Ambos os espectros apresentam bandas de absorção próximas de 360 nm. Tanto para o ligante  $\beta$ -dicetona como para o complexo de Európio, este pico de absorção está associado com as transições  $S_0 \rightarrow S_n$  (onde  $n = 1$  e  $2$ ) com um forte caráter  $\pi \rightarrow \pi^*$ . No espectro do ligante bmdm também podemos observar duas bandas, uma a aproximadamente 267 nm e outra próxima de 285 nm. Estas estão relacionadas com as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel de benzeno e tautomerismo ceto-enol respectivamente [6]. Para o complexo de Európio a banda 285 nm, desaparece devido às suas componentes vibracionais [7].

De acordo com o descrito no capítulo, seção 5.2.2, através dos picos de absorção é possível estimar o gap óptico desses materiais. Como era esperado, devido a semelhança das bandas do ligante bmdm e do complexo de Eu, a largura de gap óptico tem o mesmo valor de  $(3,22 \pm 0,2)$  eV, em acordo com outros trabalhos já publicados na literatura [8,9]. Para o ligante tppo encontramos um gap óptico de  $(4,5 \pm 0,2)$  eV.

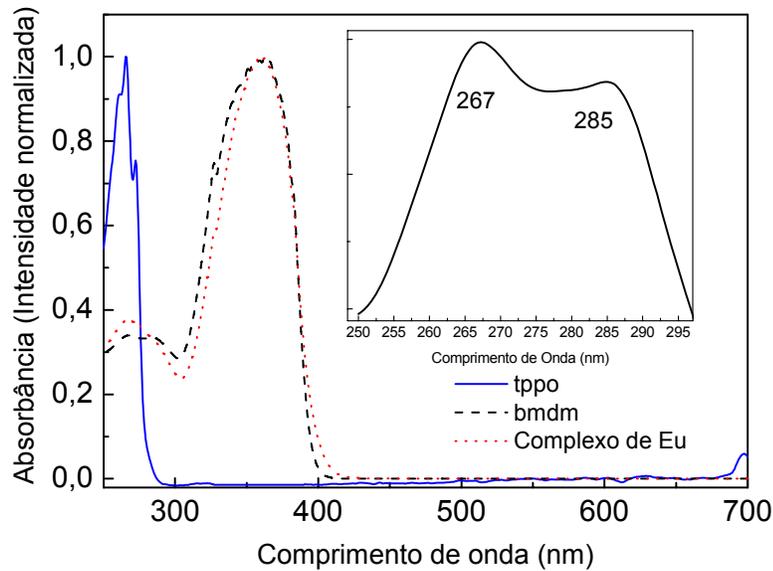


Fig. 6.3 - Espectros de Absorção na região do UV-vis do complexo de Európio (linha pontilhada – gap = 3,22 eV), bmdm (linha tracejada – gap = 3,22 eV) e tppo (linha contínua – gap = 4,50 eV) todos em solução alcoólica e medidos a temperatura ambiente.

O espectro de fotoluminescência a baixa temperatura do complexo  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$  é mostrado na

Fig. 6.4. Na mesma figura é também inserido o espectro de fotoluminescência, medido à temperatura ambiente, de um filme de 50 nm desse mesmo complexo, depositado termicamente sobre um substrato de quartzo. Note que ambos os espectros não apresentam diferenças significativas, o que sugere que não ocorrem mudanças estruturais significativas com o aumento da temperatura, um indício de que a camada depositada termicamente é realmente um filme fino de  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ .

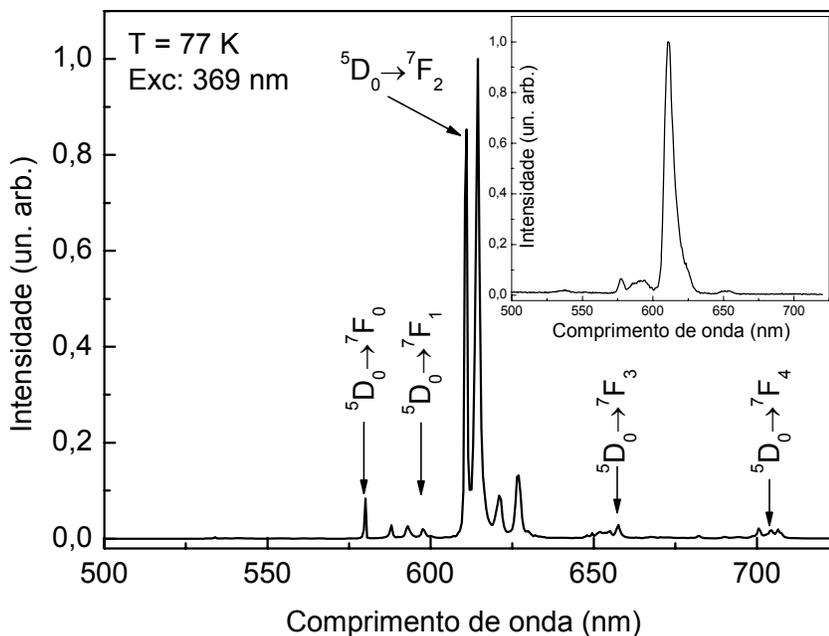


Fig. 6.4 - Espectro de fotoluminescência à baixa temperatura do complexo de Európio, mostrando as estreitas e típicas linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). O gráfico inserido mostra o espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de um filme de 50nm depositado termicamente sobre quartzo.

Analisando-se o espectro a baixa temperatura (77K) é possível identificar claramente as estreitas bandas características do Európio,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ), sendo que a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~612 nm) mostra uma alta intensidade relativa. O espectro a baixa temperatura, tem resolução suficiente para mostrar as separações eletrônicas, ou seja, os componentes Stark  $2J+1$ , dos níveis de energia devido à presença do campo local. Estas separações são evidentes para as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1-4}$ , por exemplo, o que indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um sítio de baixa simetria nesse composto. Além disso, a baixa intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  quando comparada com a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  sugere uma forte mistura do orbital  $f$  com o orbital  $d$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [5]. Tal mistura permite o aumento das transições  $f-f$  observadas, as quais são proibidas para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  livre, devido à regra de seleção de paridade. Este resultado pode ser atribuído à forte ligação entre o íon central com os ligantes. É também importante mencionar que os espectros de fotoemissão deste complexo, não exibem transições provenientes dos ligantes, sugerindo que existe uma eficiente transferência intramolecular do ligante  $\beta$ -dicetona para o íon de  $\text{Eu}^{3+}$ . No caso do espectro do filme, estas características não são visíveis devido ao fato de que a medida é realizada a temperatura ambiente.

Assim, tendo em vista os excelentes resultados de fotoemissão, propusemos a construção de um OLED baseado neste complexo com o objetivo de obter um dispositivo capaz de emitir luz com igual pureza de cor. Primeiramente, para avaliar a habilidade desse complexo em atuar simultaneamente como camada transportadora de elétrons e camada emissora, construímos um dispositivo com apenas duas camadas de filmes orgânicos (dispositivo 1 - bicamada), uma de TPD, com a função de transportar buracos e outra de  $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$  com a dupla função de transportar elétrons e emitir, Fig. 6.5.

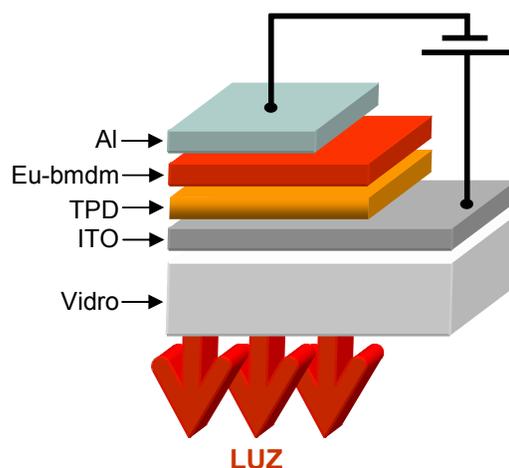


Fig. 6.5 – Estrutura esquemática do dispositivo 1

A Fig. 6.6 mostra a eletroluminescência (EL) do dispositivo 1 em função da tensão aplicada nele. Nota-se pelo gráfico inserido nesta mesma figura que a intensidade da luz emitida aumenta quase que linearmente como o aumento da voltagem aplicada, começando a 12 V e atingindo o máximo de luminosidade em 18V. As transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$  são facilmente observadas nesta figura e, como no caso da PL, a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (em torno de 612 nm) é a mais proeminente. Além disso, em adição às transições observadas na PL, aqui é possível observar uma transição extra, identificada como sendo a  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (em torno de 538 nm). Como já mencionado antes, se a transferência de energia do ligante para o íon  $\text{TR}^{3+}$  não é eficiente, pode haver transição radiativa dos estados excitados do ligante para o seu estado fundamental, gerando assim bandas espúrias e indesejadas no espectro de emissão do dispositivo. Neste caso particular, vemos que isso não ocorre, ou seja, não existem outras transições que não sejam a do  $\text{Eu}^{3+}$ , o que indica que a transferência de energia do ligante bmdm é bastante eficiente também no caso

da eletroluminescência. Conseqüentemente conseguimos fabricar um dispositivo com alta pureza de cor, uma vez que não existem outras transições, que não sejam as linhas finas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , conforme pode ser visto no diagrama de CIE ((X,Y) chromaticity diagram of the Commission Internationale de l'Eclairage), Fig. 6.7, onde  $X = 0,66$ ,  $Y = 0,33$  para o círculo. Esses valores fixam o comprimento de onda dominante em  $\lambda_d = 609 \text{ nm}$ , e o "color gamut" ou pureza de cor para esse dispositivo em 0,99 no espaço de cor do CIE.

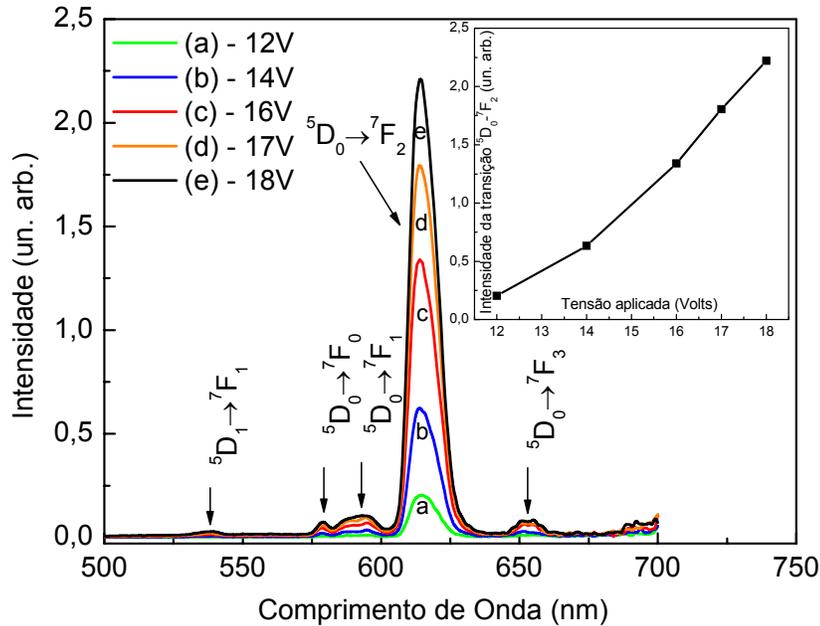


Fig. 6.6 - Eletroluminescência do dispositivo 1 – (bicamada) em função da tensão aplicada. O gráfico inserido mostra o aumento da intensidade da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  em função do aumento da tensão aplicada.

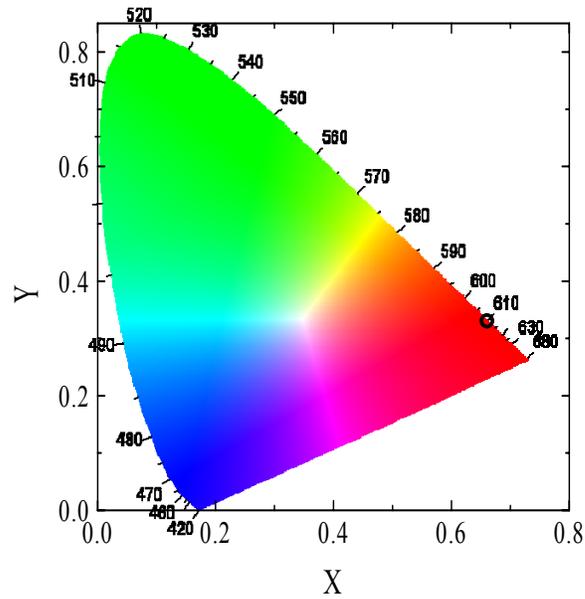


Fig. 6.7 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1,  $X = 0.66$ ,  $Y = 0.33$  (circulo)

O gráfico da Fig. 6.8 mostra a curva IxV deste dispositivo, que mostra claramente um comportamento típico de diodo. O dispositivo liga com uma tensão de aproximadamente 10 volts e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 21V.

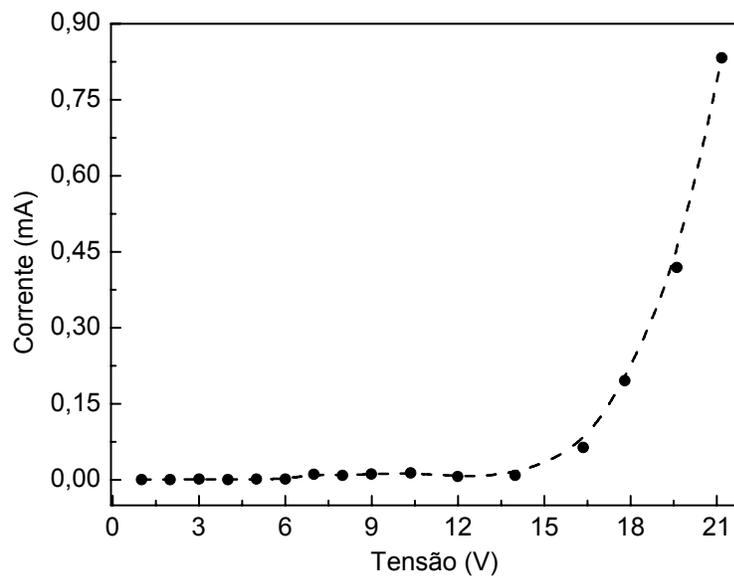


Fig. 6.8 – Característica I vs V para o dispositivo 1 - bicamada

Uma vez investigadas as características eletro-ópticas do dispositivo 1, passamos a estudar o dispositivo 2, o qual difere do primeiro pela adição de uma

camada de  $\text{Alq}_3$ , com a finalidade de investigar a possibilidade de aumentar a luminância e a estabilidade do dispositivo, Fig. 6.9.

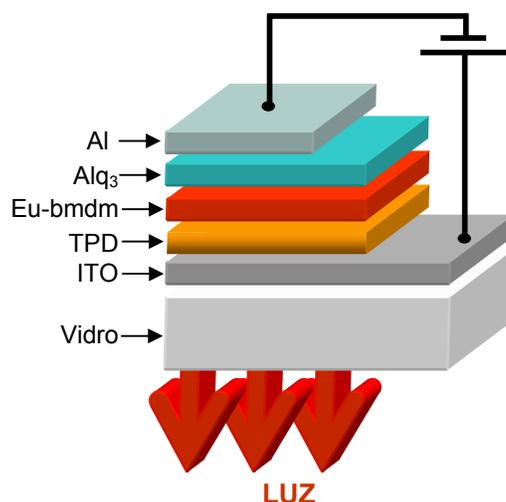


Fig. 6.9 - Estrutura esquemática do dispositivo 2

Depois de ter examinado o espectro de eletroluminescência, mostrado na Fig. 6.11, é possível observar claramente duas grandes diferenças em relação ao espectro de eletroluminescência do dispositivo 1. A primeira é o aumento substancial da intensidade da transição  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (em torno de 538 nm). Essa é uma transição que normalmente não é facilmente detectada, devido ao efeito conhecido como desativação por relaxação cruzada. Este efeito diz que quando o nível  ${}^5\text{D}_1$  é populado por um elétron, este relaxa muito rapidamente para o nível  ${}^5\text{D}_0$  (relaxação não radiativa). A diferença de energia perdida nessa relaxação é compensada pelo ganho da mesma quantidade de energia de um elétron que está no estado fundamental de um íon de Európio vizinho, ou seja, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  vizinho promove um elétron de um dos níveis do estado fundamental para um nível ressonante àquela diferença de energia, Fig. 6.10. Outros processos de relaxação não radiativa do nível  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{D}_0$  ainda podem ocorrer, como por exemplo a perda dessa energia para fônons da rede, matriz ou ligante. Porém a desativação pela relaxação cruzada é muito mais favorável, tanto que, normalmente, para se estudar a fluorescência (transição radiativa) desse nível direto para o estado fundamental,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , usa-se amostras muito diluídas ou matrizes com baixíssimo percentual de dopagem para aumentar o espaçamento entre íons e assim diminuir a relaxação cruzada.

Portanto, para justificar o aumento repentino da transição  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$  neste dispositivo, estamos investigando duas possibilidades. A primeira investiga a possibilidade de que o campo elétrico externo, ou seja, aquele aplicado ao dispositivo altere o espaçamento em energia entre os níveis e dificulte a transição não radiativa do nível  ${}^5D_1$  para  ${}^5D_0$ . A segunda idéia investiga a possibilidade de que a inclusão da camada de Alq<sub>3</sub> aumente substancialmente o número de éxcitons formados promovendo um alto bombeamento do nível  ${}^5D_1$ . Dessa forma a taxa de bombeamento desse nível pode superar a taxa de relaxações cruzadas que estão ocorrendo, dando chance ao decaimento radiativo do excedente da população do nível  ${}^5D_1$  para o nível  ${}^7F_1$ <sup>[10]</sup>.

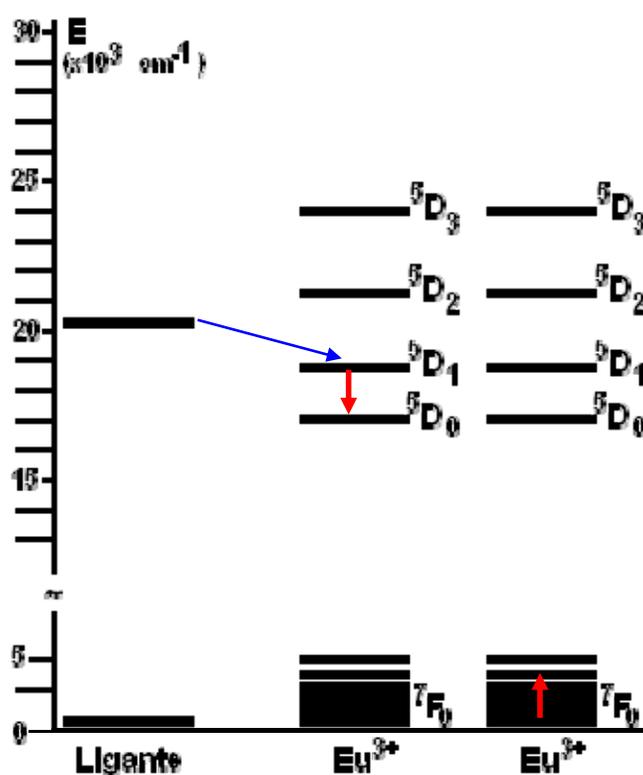


Fig. 6.10 – A transição radiativa  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$  não é favorecida devido ao efeito de desativação por relaxação cruzada entre íons TR vizinhos.

A segunda diferença entre a eletroluminescência do dispositivo 1 e a eletroluminescência do dispositivo 2 é a aparição de uma banda larga, centrada em 2,34 eV (~530 nm) e com meia-largura de 0,30 eV junto com os picos característicos do  $\text{Eu}^{3+}$ . Com o surgimento inesperado dessa banda, criou-se a necessidade de uma investigação mais detalhada da origem da mesma. A primeira idéia foi estudar a possibilidade de esta banda ser proveniente de uma transição do ligante bmdm, devido a algumas perdas no processo de

transferência de energia. Essa idéia surgiu depois de estudar o espectro de fotoemissão do ligante bmdm, conforme mostra a Fig. 6.12. Para sustentar a idéia de que a banda larga que estava presente no dispositivo 2 era proveniente do ligante bmdm, é necessário verificar se essa molécula era também capaz de emitir luz por excitação elétrica. Para isso foi necessário a fabricação de um dispositivo onde somente o ligante bmdm foi usado como camada emissora de luz, dispositivo 3.

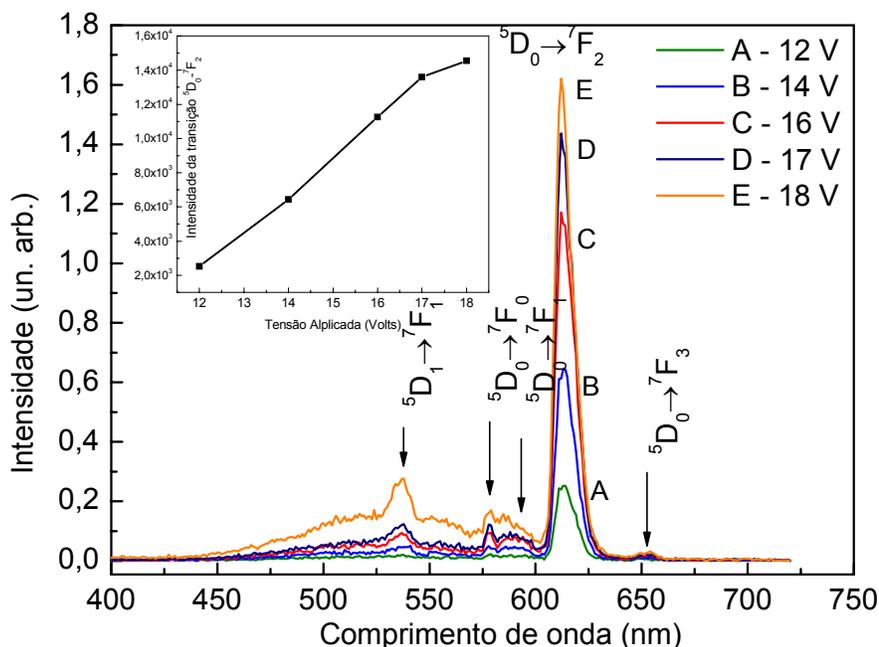


Fig. 6.11 – Eletroluminescência do dispositivo 2 – tricamada em função da tensão aplicada.

A Fig. 6.13, mostra a eletroluminescência desse dispositivo para algumas tensões. Dessa forma, apesar de não ser uma emissão eficiente, concluímos que o ligante bmdm também é capaz de emitir luz num dispositivo eletroluminescente.

A Fig. 6.14, mostra uma comparação entre a banda de eletroluminescência do ligante bmdm com a banda larga que aparece no espectro de emissão do dispositivo 2. A linha cheia (bmdm), cuja banda está centrada em 2,35 eV (~528 nm) e com meia-largura de 0,30 eV, tem praticamente os mesmos valores encontrados no ajuste (linha pontilhada, banda centrada em 2,35 eV e meia largura de 0,31 eV) realizado no dispositivo 2. Essa coincidência de valores, suporta a hipótese de que a banda larga observada no dispositivo 2 é, de fato, devida à eletrofosforescência (EP) do ligante bmdm.

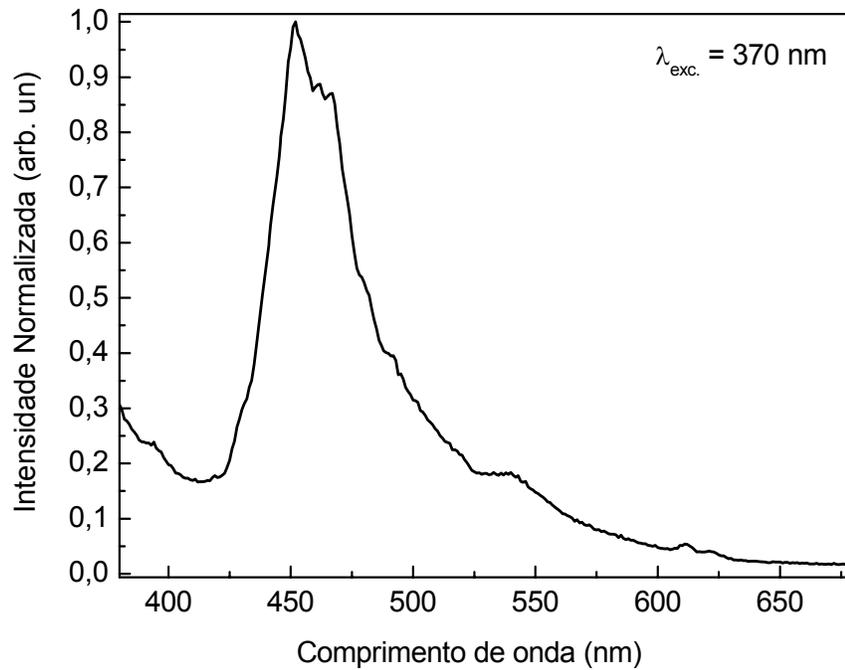


Fig. 6.12 – Espectro de Fotoluminescência do complexo ligante bmdm excitado a  $\lambda = 360 \text{ nm}$ .

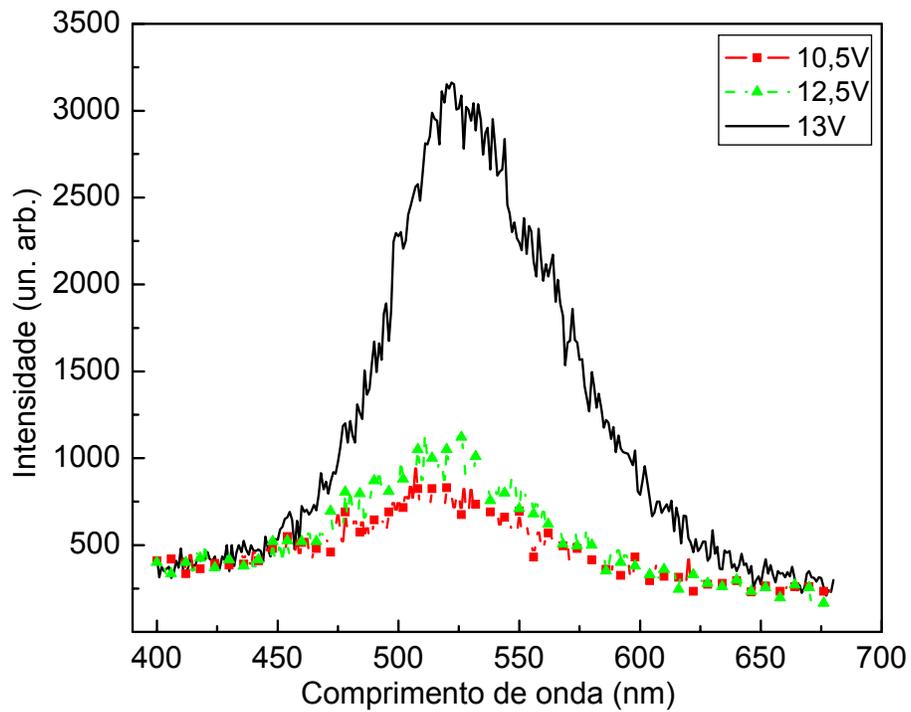


Fig. 6.13 - Eletroluminescência do dispositivo 3 em função de algumas tensões aplicadas.

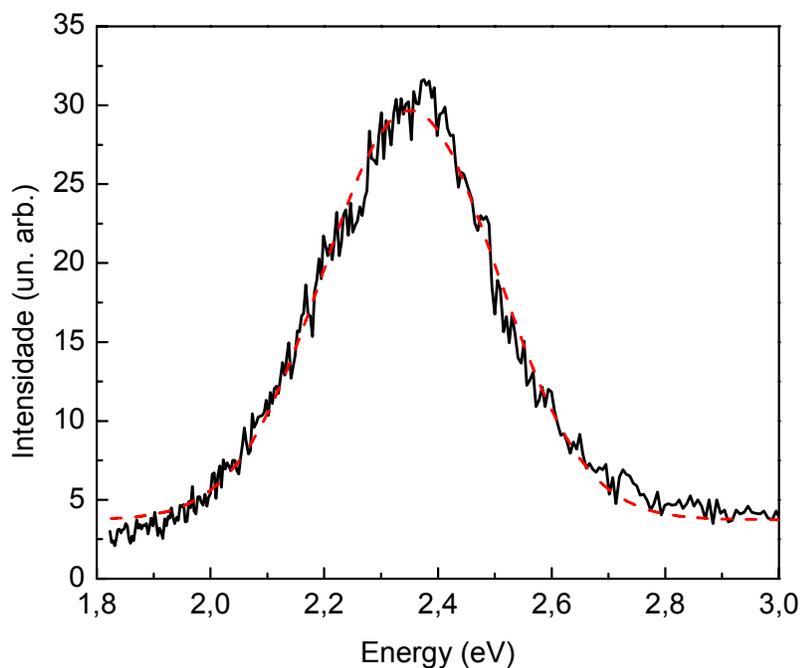


Fig. 6.14 – Eletroluminescência do dispositivo 3 com o ligante bmdm como camada emissora (linha preta contínua); Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 2 (linha pontilhada vermelha).

Como já discutido anteriormente, a luminescência dos compostos de terras-raras está relacionada à transição eletrônica  $4f-4f$ . A energia de excitação é absorvida pelo complexo ligante e é então transferida para o íon metálico central através de seu nível tripleto<sup>[11,12]</sup>. O mecanismo de eletrofosforescência molecular (EP) neste dispositivo pode ser entendido considerando-se a energia de absorção inicial dos éxcitons e o trânsito para o estado excitado de singleto ( $S_1$ ) do ligante, Fig. 6.15. Assim, a dissipação dessa energia absorvida pode ocorrer de dois modos: (1) Pode ocorrer uma transição radiativa do estado excitado  $S_1$  para o estado fundamental ( $S_0$ ),  $S_1 \rightarrow S_0$ , produzindo fluorescência do ligante; ou (2), um decaimento não radiativo, através de relaxação cruzada, do estado  $S_1$  para o estado de tripleto  $T_1$  do ligante.

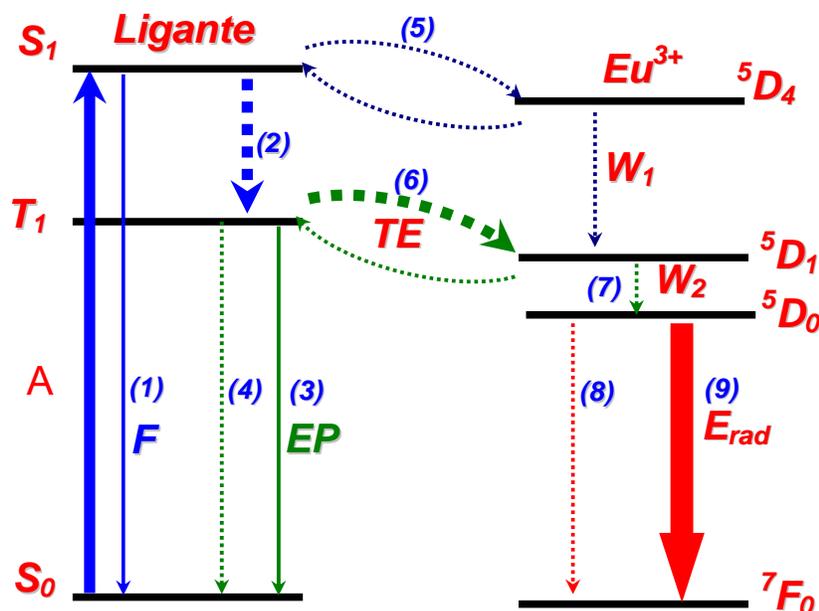


Fig. 6.15 - Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon lantanídeo trivalente,  $\text{Eu}^{3+}$ , com ênfase para o mecanismo de eletrofosforescência molecular (EP),  $T_1 \rightarrow S_0$ , linha (3). Notação: A = absorção; F = fluorescência; EP = Eletrofosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia.

Por fim, neste estágio, a dissipação dessa energia pode ocorrer também de dois modos: pode ocorrer a fosforescência molecular, ou eletrofosforescência (EP), é entendida como sendo o decaimento radiativo entre o estado de tripleto e o estado fundamental ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) do ligante, linha (3). Este processo pode ser a principal rota de dissipação de energia <sup>[13]</sup>, ou pode ocorrer uma transferência intramolecular de energia do estado de tripleto do ligante para um nível ressonante do íon coordenado de  $\text{Eu}^{3+}$  e então daí para o seu estado fundamental, gerando as linhas finas características do  $\text{Eu}^{3+}$  observadas na EL na Fig. 6.15, linhas (6, 7 e 9). Assim, concluímos que a banda larga observada na Fig. 6.14 pode ser atribuída à eletrofosforescência do ligante bmdm do complexo de Európio, devido a um ineficiente processo de transferência de energia do estado de tripleto do ligante para o íon de terra-rara central para altos valores de tensão e na presença de  $\text{Alq}_3$ . Este último, por sua vez, contribui para o aumento do número de éxcitons na camada do complexo de Európio e conseqüentemente contribui para o aumento da possibilidade de se ter eletrofosforescência. Com efeito, o aparecimento dessa banda larga no espectro de eletrofosforescência do dispositivo 2, muda a cor emitida pelo OLED, como pode ser visto no diagrama do CIE da Fig. 6.16. Agora, o comprimento de onda

dominante passou para  $\lambda_d = 580$  nm, com  $(X = 0,46, Y = 0,44, \text{triângulo})$  e o “*color gamut*” desse dispositivo mudou para 0,69 no espaço de cor do CIE.

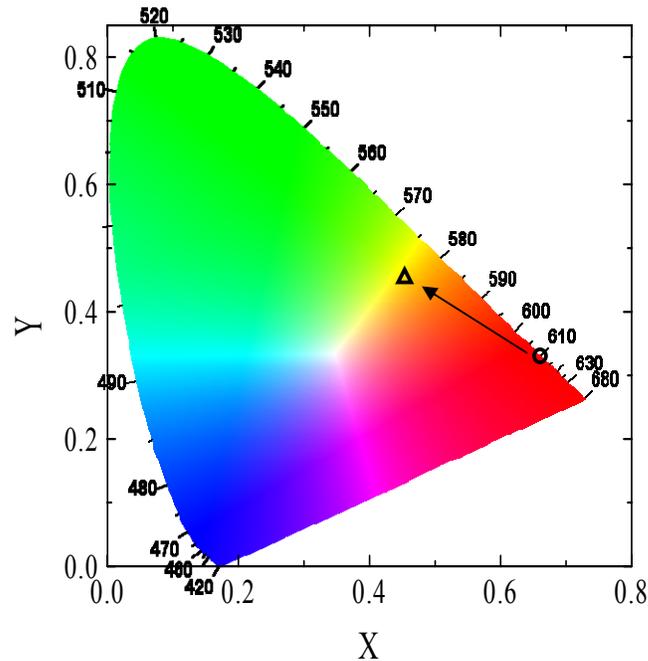


Fig. 6.16 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1,  $X = 0.66, Y = 0.33$  (círculo) e para o dispositivo 2,  $X = 0.46, Y = 0.44$  (triângulo)

Para confirmar a reprodutibilidade da Eletrofosforescência do ligante bmdm, foram feitos outros dispositivos com a mesma configuração, ou seja, iguais ao dispositivo 2. Em todos eles, observou-se a presença da banda atribuída à transição do ligante bmdm, conforme mostrado na Fig. 6.17. Note, por outro lado, que nem todos os dispositivos funcionam da mesma maneira e nem têm o mesmo desempenho. O primeiro dispositivo tricamada mostrado (Fig. 6.11), por exemplo, funcionou com tensões menores do que este outro dispositivo tricamada mostrado na Fig. 6.17. Este fato está diretamente ligado às condições de fabricação do dispositivo, tais como limpeza dos substrados, taxas de deposição, pressão de deposição e etc.

Por outro lado, como este último dispositivo foi fabricado mais recentemente, foi possível caracterizá-lo eletricamente utilizando a fonte de tensão programável Keithley 2240, o que possibilitou fazer um estudo mais detalhado sobre as propriedades de transporte desse dispositivo.

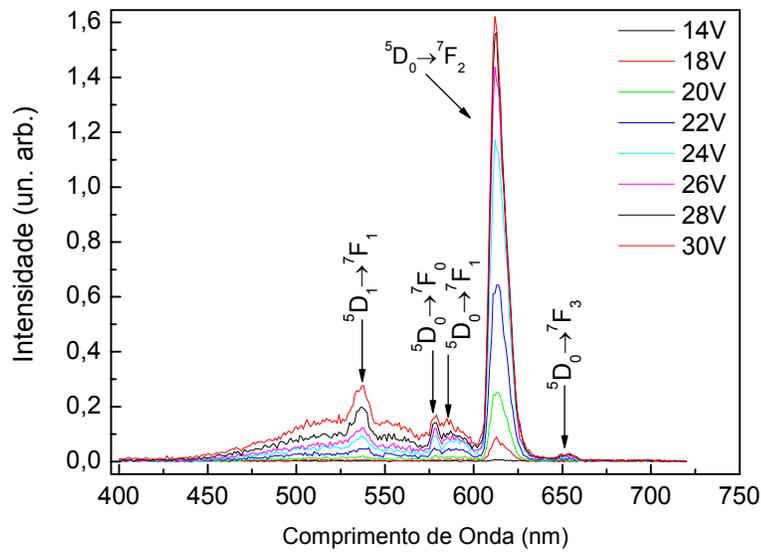


Fig. 6.17 - Eletroluminescência de outro dispositivo tricamada em função da tensão aplicada.

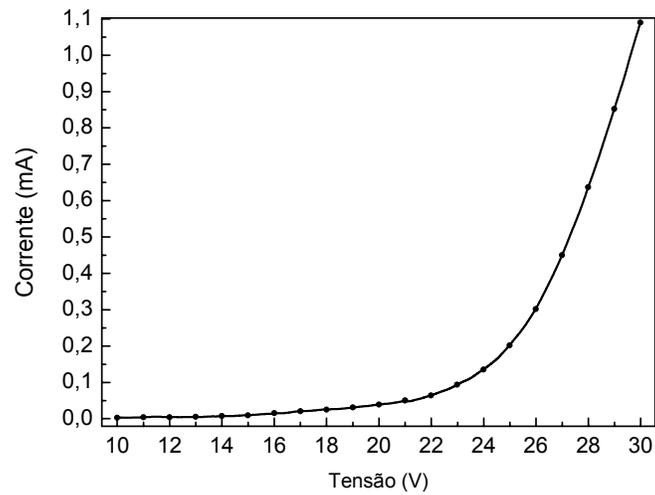


Fig. 6.18 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 – tricamada, utilizando a fonte de tensão programável Keithley 2240.

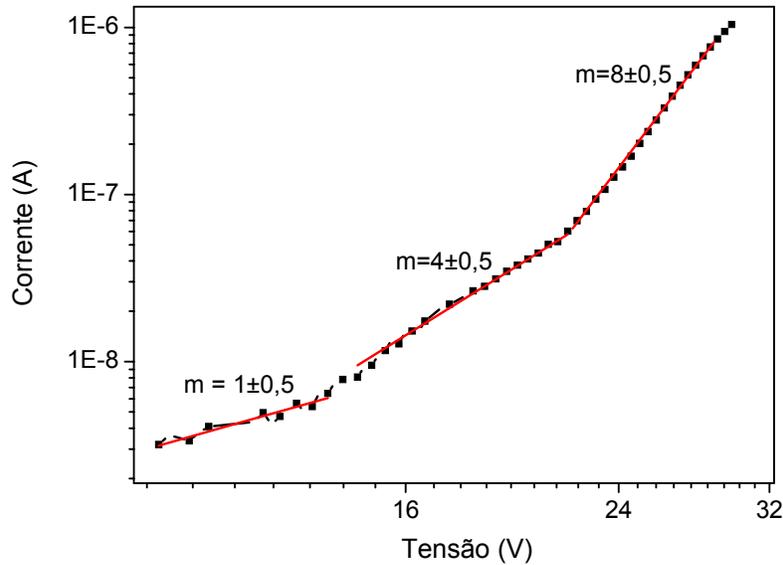


Fig. 6.19 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 – tricamada com eixos log-log.

Ajustando a curva em um gráfico log-log, Fig. 6.19, por uma razão de proporcionalidade do tipo:

$$J \propto V^{m+1}$$

onde J é a densidade de corrente e V a tensão aplicado ao dispositivo

é possível determinar três regiões de transporte de cargas: a primeira, de 0 a 12 V,  $m = 1 \pm 0,5$ , caracterizando uma condução limitada por carga espacial, SCLC, uma segunda região, de 12 a 24 V, com  $m = 4 \pm 0,5$ , caracterizando um transporte limitada por cardas aprisionadas, TCL e uma terceira região, de 24 a 32 V, com  $m = 8 \pm 1$  que também caracteriza uma condução limitada por cardas aprisionadas, TCL.

Para se determinar o mecanismo de injeção deve-se graficar o comportamento elétrico nas condições estabelecidas pela teoria (injeção por tunelamento ou termiônica), observando se o modelo em questão se ajusta à curva obtida. Na Fig. 6.20 é apresentado um gráfico  $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ , onde a linearidade presente em duas regiões distintas (p e n) caracterizam a injeção de portadores de carga por tunelamento. Neste caso, a primeira região (p), corresponde a uma injeção majoritária de buracos e a segunda região (n), corresponde a uma corrente líquida majoritária de elétrons. Na interseção das duas regiões temos uma injeção balanceada de ambos os portadores. Desta forma é possível afirmar que para o complexo  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$  tricamada o

mecanismo de injeção é por tunelamento. A região de tensões em que o dispositivo apresenta eletroluminescência é a relativa aos potenciais altos, onde a injeção de elétrons é majoritária. Assim, é possível afirmar que a eletroluminescência é governada pela injeção de elétrons.

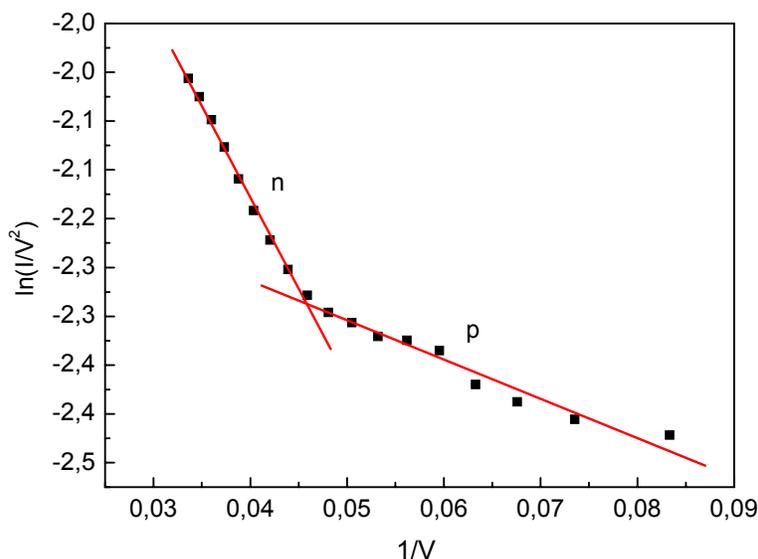


Fig. 6.20 - Comportamento característico para o gráfico  $\ln(I/V^2) \times (1/V)$  para o OLED baseado  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{ttpo})_2$  tricamada. É possível distinguir duas regiões distintas de injeção de cargas; a primeira (p) onde temos injeção predominante de buracos e uma segunda (n) com injeção predominante de elétrons. As duas linhas contínuas representam aproximações do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim).

Na Fig. 6.21 apresentamos o voltamograma obtido para um filme do complexo de európio depositado sobre o eletrodo de grafite. Observe que a faixa de varredura é maior do que o limite estabelecido para a voltametria com soluções aquosas com eletrodo de grafite, que é de -1 a 1V. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de -2,0 a 2,0 V com uma velocidade de varredura de 50 mV/s, sem o aparecimento do pico de hidrogênio. Isto foi possível pelo fato de que o eletrodo não está em contato com a solução, pois o filme de európio está depositado diretamente sobre o eletrodo, formando uma interface eletrodo/filme/solução. Esta técnica, conhecida como eletrodo modificado, foi apresentada na seção 5.4.3.2.

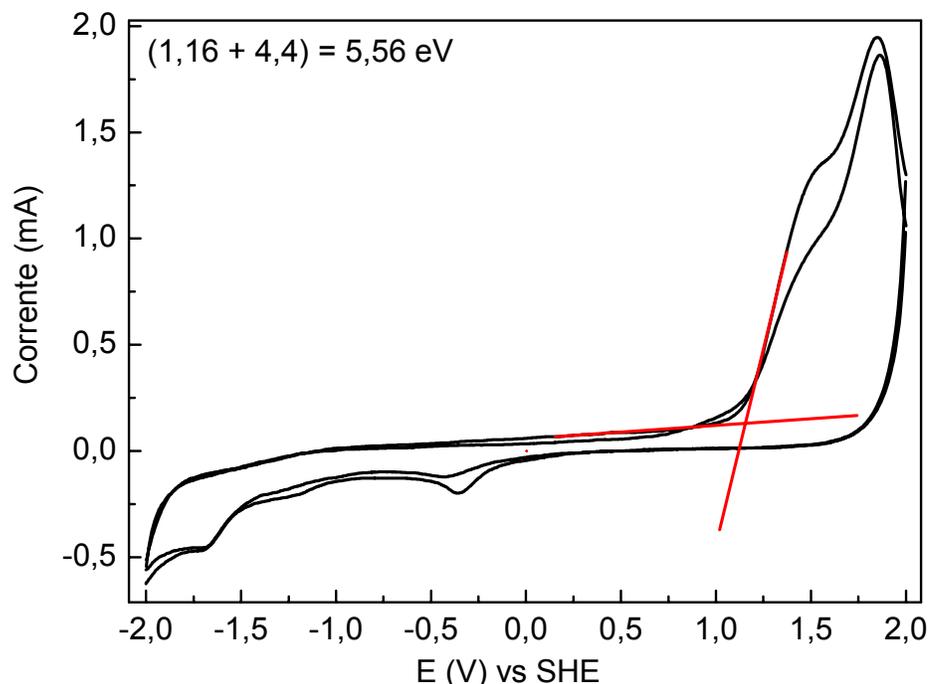


Fig. 6.21 – Voltamograma do complexo  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ . O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite. A expressão matemática inserida no gráfico mostra o cálculo realizado para achar o valor em energia do HOMO, utilizando a expressão (5.7) da Sec. (5.4.2).

Finalmente, a energia do gap ( $E_g$ ) e o potencial de ionização (IP) do complexo de Európio são calculados usando-se o gap óptico e a técnica de voltametria cíclica<sup>[14]</sup>. Baseado nestes experimentos foi possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), para o complexo de Európio, TPD e  $\text{Alq}_3$ , mostrado na Fig. 6.22 juntamente com a função trabalho do Alumínio e do ITO. O diagrama de energia é essencial para se entender e otimizar o desempenho dos dispositivos.

Os níveis são calculados em função do nível de vácuo (zero) e sendo assim, encontramos para o complexo de Európio um valor de HOMO de 5,6 eV indicando uma barreira pequena (0,5 eV) para a injeção de buracos a partir do HOMO do TPD que é usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 1,1 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira de energia alta em torno de 1,6 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Európio. Essa diferença sugere que nos OLEDs estudados aqui (sistema 1) os buracos são injetados mais eficientemente que os elétrons. A fina camada de  $\text{Alq}_3$  usada no dispositivo 2, linhas pontilhadas da Fig. 6.22, não ajudou a balancear as mobilidades de carga para este dispositivo visto que, primeiro, possui um valor de LUMO de 2,6 eV, igual ao complexo de Európio, ou seja não contribui para no transporte de cargas, através do “efeito escada” e

segundo, como vimos na prática e já discutimos acima, a inserção dessa camada aumenta a possibilidade de eletrofosforescência do ligante bmdm e conseqüentemente uma emissão menos pura. Neste caso, a camada de Alq<sub>3</sub> aumenta a injeção de elétrons no dispositivo o que provavelmente aumenta o número de éxcitons. Desta forma, a transferência de energia pode não ser suficientemente eficiente para promover todos estes éxcitons para o íon Eu<sup>3+</sup>, possibilitando assim a eletrofosforescência do ligante.

Porém a viabilidade de construir o dispositivo sem uma camada de transportador de elétrons é uma indicação de que o complexo [Eu(bmdm)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub>] estudado aqui tem boas propriedades de condução elétrica.

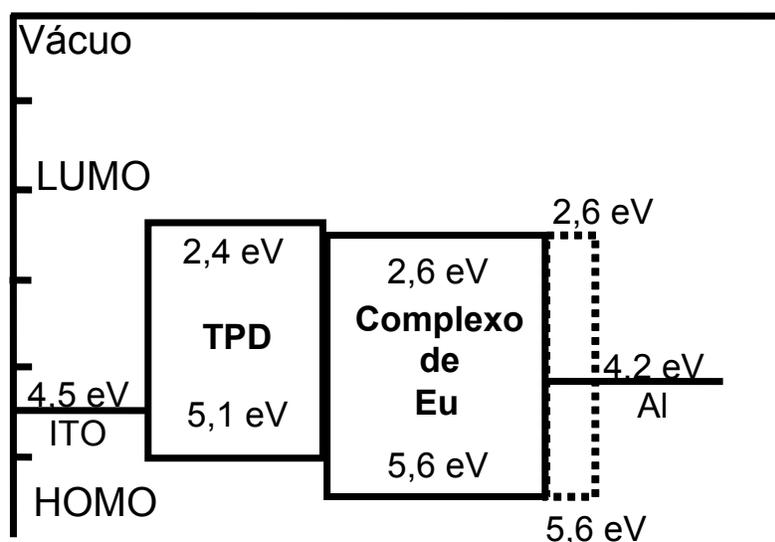


Fig. 6.22 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorvância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq<sub>3</sub> (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV).

### 6.2.3. Conclusão (Sistema 1)

Pela primeira vez o complexo  $\beta$ -dicetonato butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm) – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, bastante utilizado como agente em uma grande variedade de protetores solares, foi utilizado na fabricação de OLEDs através do composto [Eu(bmdm)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub>]. Os OLEDs baseados neste complexo como camada emissora e transportadora de elétrons foram completamente caracterizados. Este estudo mostrou que com esse complexo é possível obter um dispositivo capaz de emitir uma luz vermelha muito pura: X= 0,66, Y = 0,33

no diagrama de cor CIE. Foi mostrado que esta cor depende da eletroluminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  via transferência de energia intramolecular em que a molécula  $\beta$ -dicetona bmdm age como grupo absorvedor de energia com satisfatória transferência de energia através do efeito antena.

As bandas emitidas pelo dispositivo 1 são linhas finas provenientes das transições intra-configuracionais  $f-f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo as que a mais expressivas são as  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0,1,2,3,4$ ), com destaque para a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~612 nm) que mostra uma alta intensidade relativa.

Ambos os dispositivos OLEDs, bicamada e tricamada, exibiram alta intensidade de foto e eletroluminescência. Porém a inserção de uma camada de  $\text{Alq}_3$  no dispositivo 2 promoveu o aumento da eletrofosforescência do ligante bmdm dando, conseqüentemente, um banda de EL menos pura que a banda emitida pelo dispositivo 1. Foi também mostrado que o fato de o dispositivo 1 funcionar tão bem sem a camada transportadora de elétrons, sugere que o complexo de Európio pode agir como emissor e transportador de elétrons ao mesmo tempo.

### 6.3. Sistema 2 – O Complexo Binuclear $\beta$ -dicetonato

#### 6.3.1. Introdução

Nesta secção será apresentada a fabricação e a caracterização de OLEDs que utilizam o complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phenterpyTb}(\text{acac})_3]$ . Este complexo contém dois núcleos terra-rara, Európio e Térbio, e por esse motivo será chamado ao longo desse capítulo de apenas complexo binuclear, ou simplesmente binuclear. Esse sistema é um representante dos WOLEDs, na sigla em inglês (White Organic Emitting Diodes), Diodos Orgânicos Emissores de Luz Branca. Os WOLEDs têm se mostrado muito importantes tanto do ponto de vista científico como do industrial, porque podem, por exemplo, ser empregados na iluminação ambiente, aplicações em displays coloridos, iluminação de fundo de diversos aparelhos eletrônicos (*backlights*), bem como iluminação para os mais variados propósitos. Hoje a eletrônica de LCDs e Televisões, comumente incorporam LEDs brancos como solução de luz de fundo, porém, como já foi discutido anteriormente, os OLEDs são considerados os sucessores dos LEDs e portanto os WOLEDs são os candidatos à substituição dos LEDs brancos utilizados como luz de fundo. Além disso, a questão da iluminação ambiente, dentre todas as aplicações, é uma que também vêm recebendo atenção especial, veja Fig. 6.23. As fontes de luz tradicionais são as incandescentes e fluorescentes, cujas eficiências são tipicamente 15 lm/W e 90 lm/W respectivamente <sup>[15]</sup>. Para os WOLEDs, as maiores eficiências já reportadas estão em torno de 12,2 lm/W <sup>[16]</sup>, que é comparável com a eficiência luminosa das fontes incandescentes, mas sete vezes menos eficientes que as fontes fluorescentes. Outro parâmetro para fontes de luz é o tempo de vida desses dispositivos. Tipicamente, as fontes incandescentes e fluorescentes têm um tempo de vida de aproximadamente 750 h e 10.000 h, respectivamente. Neste aspecto, são publicados com frequência que os tempos de vida dos WOLEDs estão na faixa entre 1000 e 5000 horas. Contudo, existe um número cada vez mais crescente de pesquisas e desenvolvimentos para os OLEDs brancos, de forma que a eficiência e o tempo de vida são desvantagens momentâneas.



Fig. 6.23 – Passado e futuro da iluminação ambiente. Um OLED branco produzido pela *GE Global Research*, que produz 70 lúmens e com uma eficiência de 7 lm/W.

A luz branca pode ser produzida pela emissão de todo espectro visível em intensidades igualitárias. Por outro lado, combinando apenas três comprimentos de onda também é possível produzir luz branca. Qualquer mistura de três diferentes comprimentos de onda, cuja adição pode resultar em branco, é chamado de “cores primárias”, sendo a mais comum, a adição de azul, verde e vermelho, conhecido como sistema RGB, da sigla em inglês (*Red, Green and Blue*). Outro modo de se produzir luz branca é através das “cores complementares”, que é a mistura aditiva de apenas duas cores, sendo a mais comum delas a mistura de azul e amarelo. É importante mencionar que as moléculas orgânicas geralmente emitem espectros bastante largos. Neste caso, a mistura de espectros não exatamente complementares, pode, ainda sim, produzir luz branca. Devido a estas diferentes formas de se produzir luz branca, o *Commission Internationale de l’Eclairage* (CIE) passa a ser parâmetro fundamental na caracterização dessas fontes de luz, onde a cor branca é definida pelas coordenadas ( $X = 0,33$  e  $Y = 0,33$ ) neste sistema.

Para o caso dos OLEDs, existe uma grande dificuldade de se obter emissões primárias para uma única molécula, sendo comumente necessária a excitação de mais de uma espécie orgânica para produção de luz branca. Além disso, existem diversos processos de excitação-emissão pelos quais um OLED pode produzir luz branca, sendo os mais reportados (i) sistema doador-aceitador, (ii) estruturas multicamadas, (iii) estruturas de emissão exciplex, (iv) microcavidade, entre outros. A seguir será explicado com um pouco mais de

detalhes o processo (i), a fim de nos auxiliar no entendimento do complexo binuclear estudado neste capítulo.

### 6.3.1.1. Sistema Aceitador-Doador

Neste caso, a emissão branca é obtida através da transferência de energia de um material com alta energia de emissão (doador, matriz ou ligante) para um outro de baixa energia de emissão (aceitador, dopante, centro emissor, corante etc...). Essa transferência de energia pode não ser completa, ou seja, pode haver emissão de luz diretamente dos níveis excitados de singleto e tripleto da matriz. Além disso, o sítio aceitador pode também ser excitado diretamente pela injeção de cargas. Com efeito, a emissão branca pode ser obtida da combinação da emissão de ambos, ligante e centro emissor. Em outras palavras, a emissão branca neste caso pode ser uma combinação de fluorescência, emissões provenientes dos níveis singleto, com eletrofosforescência, emissões provenientes dos níveis tripleto.

O processo de transferência de energia do doador para o aceitador pode ser do tipo Foster <sup>[17]</sup> ou do tipo Dexter <sup>[18]</sup>. A principal condição para esse tipo de transferência de energia é a sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador Fig. 6.24.

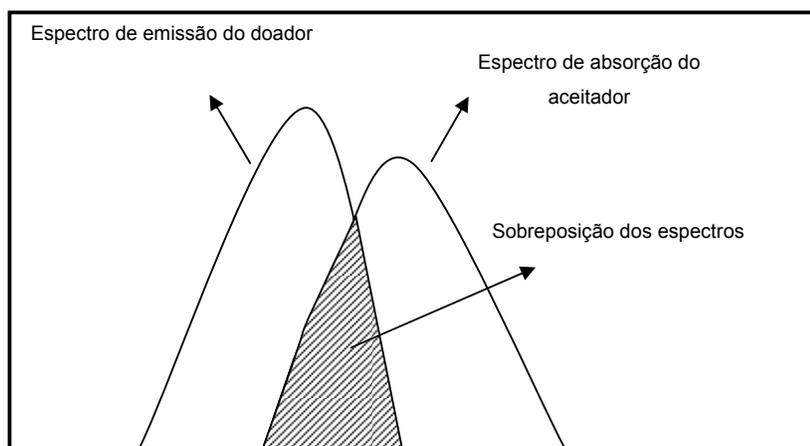


Fig. 6.24 – Sistema doador-aceitador. A sobreposição das bandas é condição necessária para transferência de energia.

### 6.3.2. Experimental

### 6.3.2.1. Síntese do Complexo

A estrutura química do composto binuclear  $\beta$ -dicetonato é mostrado na Fig. 6.25. Este composto foi obtido na forma de pó, usando-se: (i) acac-acetilacetato, (ii) btfa – 4,4,4-Trifluoro-1-Fenyl-1,3-Butanediona, (iii) phenterpy - 4',4''''-(1,4-Fenileno)bis-(2,2':6',2''-terpiridina), Fig. 6.26. Os complexos  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram obtidos seguindo a rota de síntese descrita na literatura<sup>[19]</sup>. A preparação do complexo binuclear foi obtida a partir de uma solução com o espaçador phenterpy em diclorometano/ciclohexano a qual foi adicionada a uma solução de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em etanol. A reação ocorreu à temperatura ambiente sob constante agitação. Após 24 (vinte e quatro) horas a solução de  $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada e a reação se estendeu novamente durante 24 horas sob agitação à temperatura ambiente. Outras informações sobre a síntese deste complexo podem ser obtidas na referência [20].

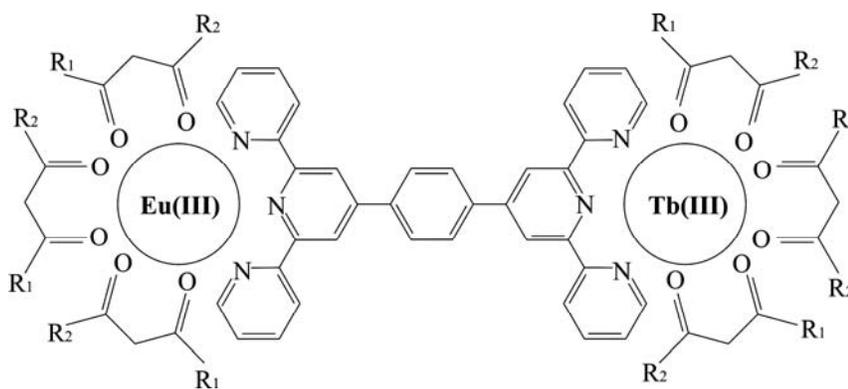


Fig. 6.25 – Estrutura Molecular do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$

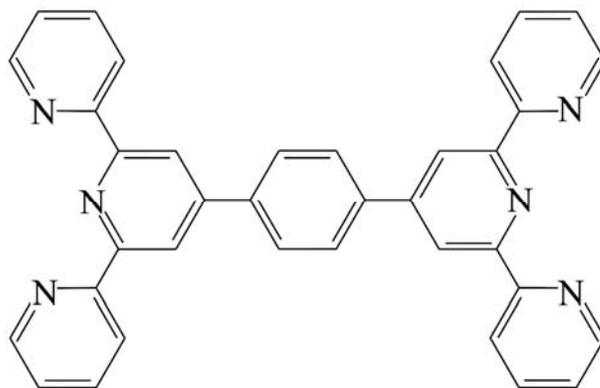


Fig. 6.26 – Estrutura molecular do ligante phenterpy - 4',4''''-(1,4-Phenileno)bis-(2,2':6',2''-terpiridina), chamado ao longo deste trabalho de apenas "phenterpy".

### 6.3.2.2. Fabricação dos Dispositivos

Os dispositivos foram construídos usando-se uma heterojunção compostos orgânicos, contendo (NPB) como camada transportadora de buracos, o composto binuclear  $\beta$ -dicetonato de terra-rara, [Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>] como camada emissora, e o (Alq<sub>3</sub>) como camada transportadora de elétrons.

Todas as camadas foram seqüencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO seguindo-se os mesmos procedimentos descritos para o Sistema 1.

Foram construídos três tipos de dispositivos, conforme listado abaixo. Os dispositivos foram crescidos na ordem em que estão escritos e entre parênteses estão indicadas as espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa de cada dispositivo foi de aproximadamente 5mm<sup>2</sup>. Os dispositivos eletroluminescentes construídos operaram de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

#### Dispositivo 1 - Bicamada:

ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(20)]/Al(100)

#### Dispositivo 2 - Bicamada:

ITO/NPB(40)/phenterpy(20)/Al(100)

Dispositivo 3 – Monocamada de NPB:

ITO/NPB(40)/Al(100)

Dispositivo 4 - Tricamada:ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(20)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100)Dispositivo 5 - Tricamada:ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(40)]/Alq<sub>3</sub>(20)/Al(100)

Para obter os espectros de absorvância através de medidas no UV-Vis, os complexos orgânicos foram depositados termicamente em alto-vácuo sobre substratos de quartzo.

### 6.3.3. Resultados e Discussões

A Fig. 6.27 mostra dois espectros de absorção entre 300-420 nm desse mesmo filme depositado termicamente, sendo que em um deles o detector estava ajustado para a absorvância do complexo de Têrbio e outro para a do Európio. Observa-se que há pouca diferença entre os espectros. Ambos os espectros apresentam bandas de absorção próximos de 340 nm. Isso se deve ao fato de que este pico de absorção está associado principalmente com as transições  $S_0 \rightarrow S_n$  (onde  $n = 1$  e  $2$ ) com um forte caráter  $\pi \rightarrow \pi^*$  do complexo binuclear como um todo. Analisando o espectro de absorção estimamos um gap óptico de 3,61 eV. Este valor será usado para construção das bandas de energia HOMO e LUMO deste complexo, com auxílio da voltametria cíclica, mostrada mais a frente.

O espectro de fotoluminescência do  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  foi obtido entre 400-720 nm com excitação em  $\lambda = 340$  nm, como mostrado na Fig. 6.28, sendo que o espectro da Fig. 6.28(a) foi medido à baixa temperatura (77K) e a Fig. 6.28(b) foi medido a temperatura ambiente. Analisando-se o espectro a baixa temperatura é possível identificar claramente as estreitas bandas 614, 595 e 550 nm às quais são atribuídas as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e a  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  é atribuído à transição eletrônica do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . O pico centrado em 614 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) mostra uma alta intensidade relativa. As separações eletrônicas das transições nestes espectros não são maiores que  $(J+1/2)$ , confirmando assim a baixa simetria dos sistemas  $\text{TR}^{3+}$  [21].

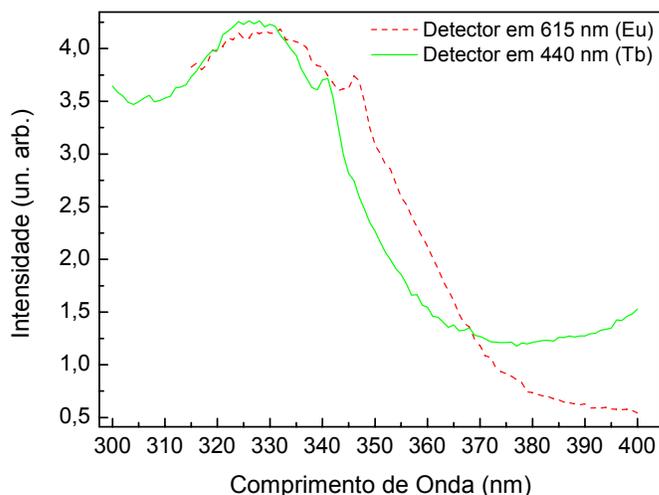


Fig. 6.27 - Espectros de Absorção na região do UV-vis do complexo binuclear, (linha tracejada vermelha – detector em 614 nm, (Eu)), (linha contínua – detector em 440 nm, (Tb)). Ambos os espectros obtidos a partir de um filme do complexo binuclear depositado termicamente sobre quartzo e medidos a temperatura ambiente. O gap óptico foi estimado em 3,61 eV.

À temperatura ambiente, a transição eletrônica  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  desaparece, indicando que a energia de transferência não é eficiente entre os complexos ligantes e o íon  $Tb^{3+}$  nestas condições. O espectro da Fig. 6.29 mostra a fotoluminescência de um filme de 50 nm desse mesmo complexo, depositado termicamente sobre um substrato de quartzo. Note que existe uma excelente concordância entre este espectro e o obtido a partir do composto em pó. Dessa forma, podemos assumir que a camada depositada é realmente um filme fino de  $Eu(btfa)_3 \cdot phenterpy \cdot Tb(acac)_3$ .

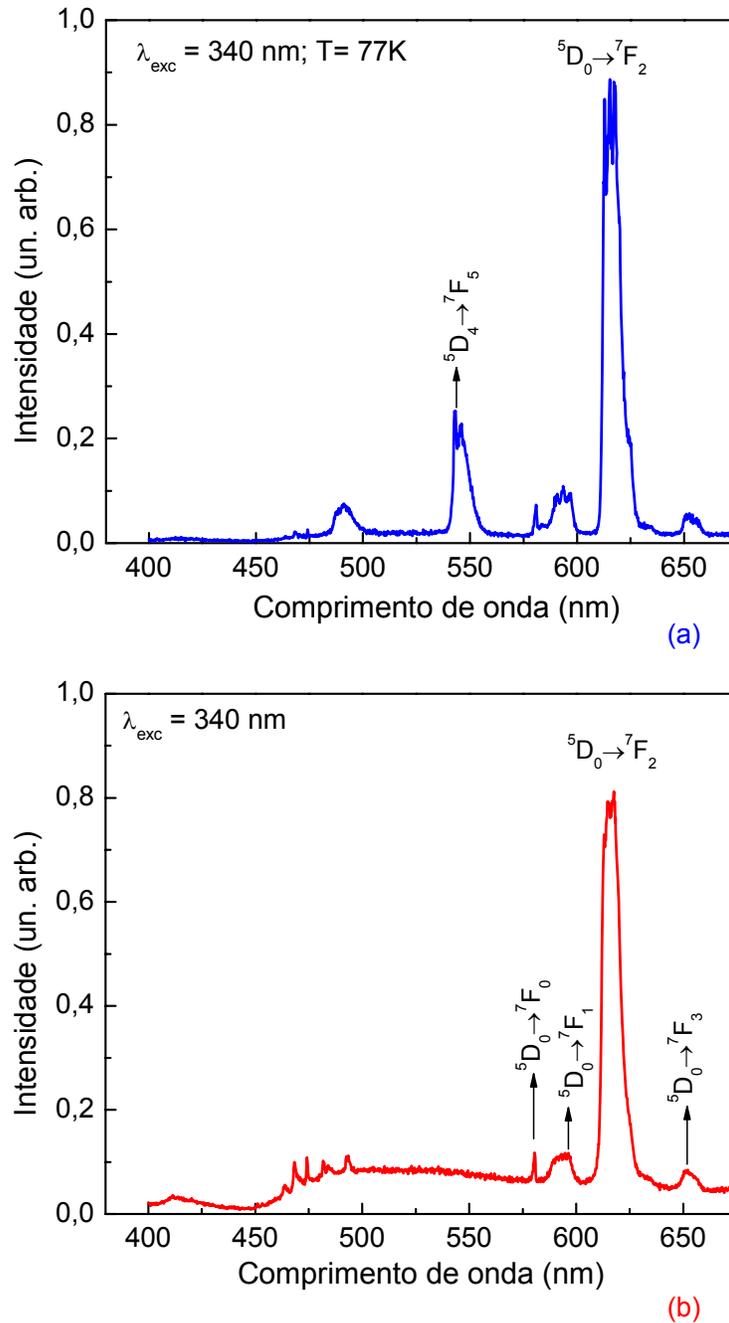


Fig. 6.28 – Espectro de Fotoluminescência do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenrpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  em solução alcóolica a (a) baixa temperatura e (b) temperatura ambiente com  $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ . O pico em 614 nm corresponde à transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que o pico em 550 nm corresponde à transição eletrônica do  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  do  $\text{Tb}^{3+}$ .

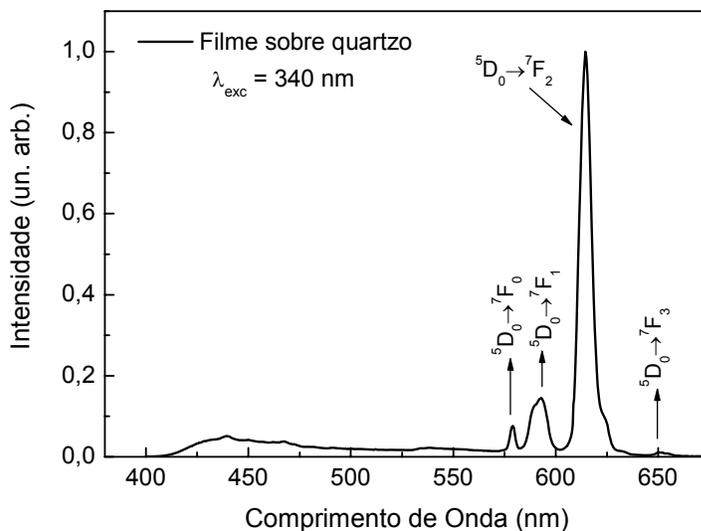


Fig. 6.29 - Espectro de Fotoluminescência a temperatura ambiente do filme de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phen} \text{terpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  depositado sobre quartzo com  $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ . Não há diferença significativa entre este espectro e o obtido a partir do composto em pó.

Apesar de não ser possível ver as transições dos íons Térbio no espectro de fotoluminescência do filme depositado sobre o quartzo, propusemos a construção de um dispositivo eletroluminescente com o objetivo de obter dispositivo capaz de emitir simultaneamente em duas regiões distintas, ou seja, verde e vermelho, correspondentes às transições do  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  respectivamente. Primeiramente, para avaliar a habilidade desse complexo em atuar simultaneamente como camada transportadora de elétrons e camada emissora, construímos um dispositivo com apenas duas camadas de filmes orgânicos (dispositivo 1 – bicamada, Fig. 6.30 - Estrutura esquemática do dispositivo 1 Fig. 6.30), uma de NPB, com a função de transportar buracos e outra de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phen} \text{terpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  com a dupla função de transportar elétrons e emitir.

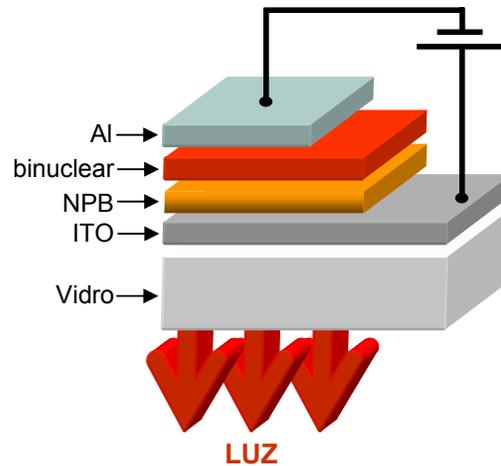


Fig. 6.30 - Estrutura esquemática do dispositivo 1

A Fig. 6.31 exibe o espectro EL para o dispositivo 1 para diferentes valores de tensão a temperatura ambiente. Estes espectros mostram três bandas centradas em 435 nm, 580 nm e 612 nm respectivamente. A primeira é atribuída a eletroemissão do NPB [22,23,24] enquanto a segunda vem do complexo binuclear. Da mesma forma que na análise dos espectros de fotoemissão, é possível identificar as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  devido ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Contudo, a emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  neste caso é muito fraca e é parcialmente encoberta por uma banda larga, centrada em 580 nm, que pode ser atribuída a eletrofosforescência do ligante. A análise desses dados indica que para o OLED fabricado com o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phen} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  a transferência de energia não é muito eficiente, acarretando uma fraca emissão em 614 nm. A falta de uma boa transferência de energia leva o dispositivo 1 a exibir uma forte emissão eletrofosforescente.

O gráfico inserido nesta mesma figura é uma medida da curva  $I \times V$  deste dispositivo, que mostra claramente um comportamento típico de um diodo. O dispositivo liga com uma tensão de aproximadamente 10 volts e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 20V.

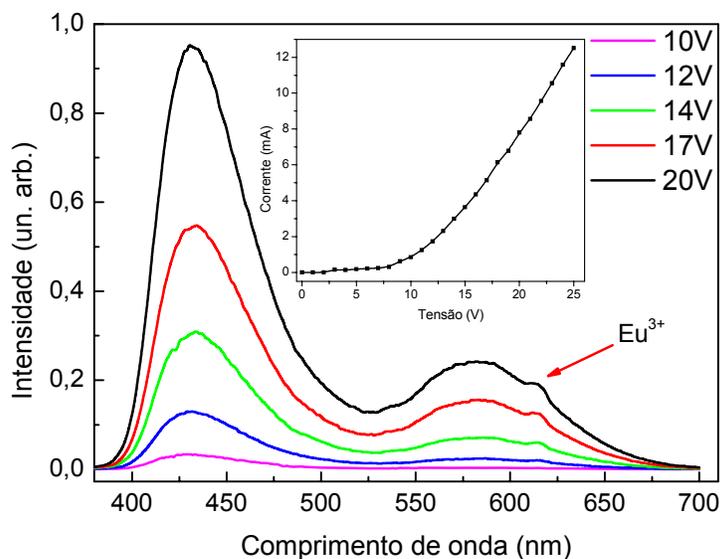


Fig. 6.31 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(20)]/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 580 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB. A seta indica a eletroemissão do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante. O gráfico inserido mostra a característica I vs V de um diodo típico.

Apesar de ser um dispositivo com emissão bastante intensa, como pode ser visto pela fotografia da Fig. 6.32, não conseguimos fabricar um dispositivo com a pureza de cor esperada, uma vez que não existem as linhas finas de emissão características dos íons terras-raras, conforme pode ser visto no diagrama de CIE, Fig. 6.33, onde  $X = 0,24$ ;  $Y = 0,19$  para o círculo. Com esses valores obtemos que o comprimento de onda dominante é de  $\lambda_d = 468$  nm, e o “*color gamut*” ou pureza de cor para esse dispositivo é de 0,5 no espaço de cor do CIE.

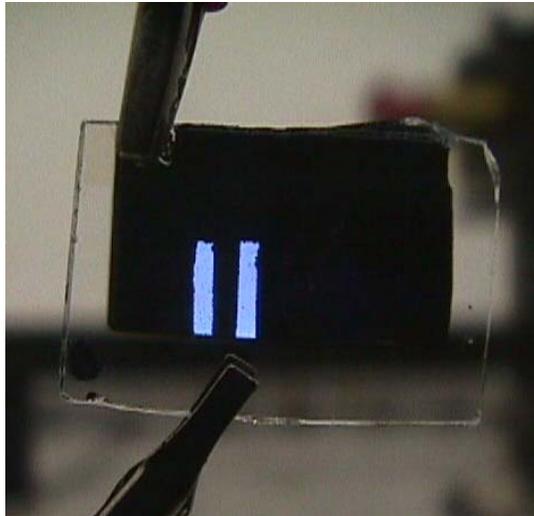


Fig. 6.32 – Foto do dispositivo 1 em funcionamento com emissão predominantemente azul, consequência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência dos ligantes.

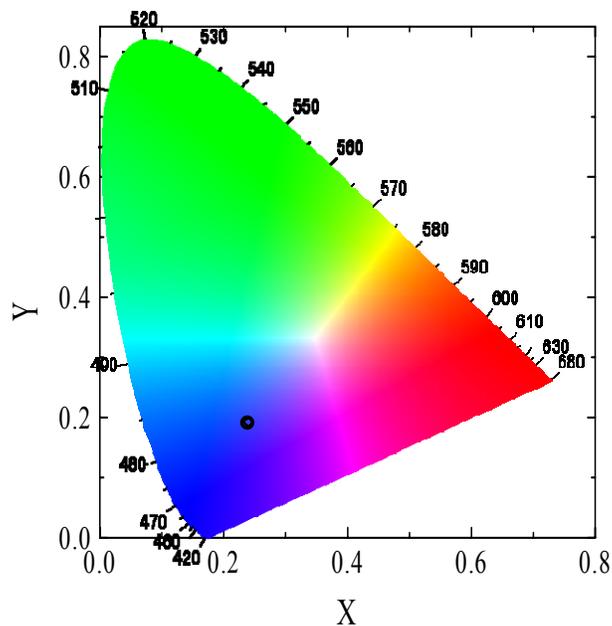


Fig. 6.33 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,24; Y = 0,19 (círculo)

O mecanismo de eletrofosforescência molecular (EP) neste dispositivo pode ser entendido considerando-se um ineficiente processo de transferência de energia do estado de tripleto do ligante para o íon de terra-rara central. Normalmente, este processo pode ser a principal rota de dissipação de energia<sup>[25]</sup>. Assim, neste complexo em particular, a eletrofosforescência observada na Fig. 6.31 pode ser atribuída à transição ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) dos ligantes do

complexo binuclear. Para averiguar essa hipótese, construímos o dispositivo 2, onde somente o ligante phterpy - 4',4''''-(1,4-Phenileno)bis-(2,2':6',2''-terpiridina) foi usado como a camada ativa do dispositivo. O resultado dessa investigação está mostrado na Fig. 6.34. É possível identificar duas bandas largas, uma centrada em 435 nm, igual a que apareceu no dispositivo 1 e outra centrada em 510 nm. A primeira está associada à eletrofosforescência do NPB, como será mostrado a seguir. A segunda banda pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante phterpy, visto que além do NPB é o único composto capaz de ter eletroluminescência neste dispositivo. Por outro lado, não é possível identificar, por técnicas de convolução de bandas, que esta banda em 510 nm é uma dentre as possíveis bandas que compõe a eletroluminescência apresentada na Fig. 6.31. Porém, o fato de existir eletrofosforescência do phterpy neste dispositivo reforça a hipótese de que a banda larga que aparece entre 500 e 700 nm no dispositivo 1 pode ser mesmo uma combinação de eletroluminescência e/ou eletrofosforescência dos vários ligantes do complexo binuclear além, é claro, da emissão do íon Európio que aparece em torno de 612 nm sobre essa banda. Infelizmente não foi possível investigar se os outros dois ligantes do complexo binuclear, btfa e acac também têm eletrofosforescência, por falta destes materiais para construção de novos dispositivos.

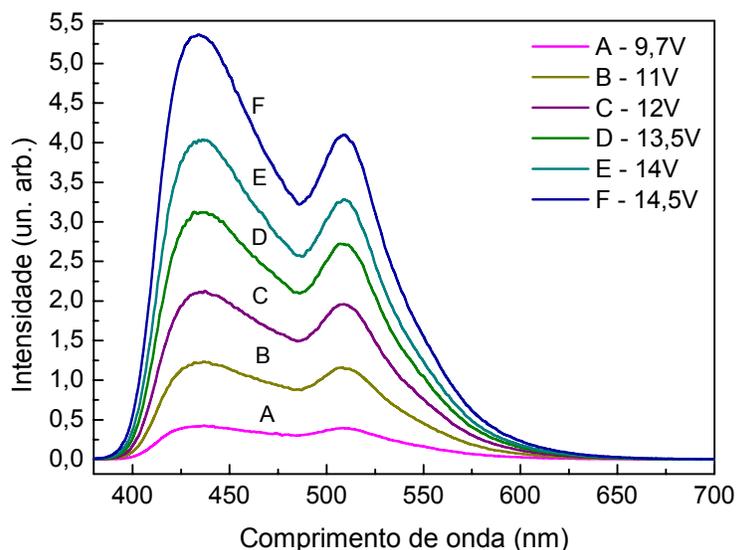


Fig. 6.34 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/phterpy(20)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 510 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante phterpy.

Além da eletrofosforescência do(s) ligante(s), a natureza da banda em 435 nm que aparece em ambos os dispositivos pode ser confirmada, observando os espectros do dispositivo 3, mostrados na Fig. 6.35, em função da voltagem DC aplicada. Neste caso o NPB está atuando como ambos: camada transportadora de buracos e camada emissora<sup>[26,27]</sup>. A barreira de energia (~0,55 eV) existente entre o NPB (HOMO) e a função trabalho do ITO (~4.7 eV) induz a recombinação ocorrer dentro da camada de NPB. Essa idéia é reforçada, comparando os valores de meia-altura/meia-largura e o pico central em 435 nm das bandas mostradas nas Fig. 6.35 e Fig. 6.31. Ao se fazer isso, nota-se que esses valores são praticamente os mesmos, (meia altura a meia largura = 0,26 eV com pico em 2,85 eV), conforme mostrado pela Fig. 6.36.

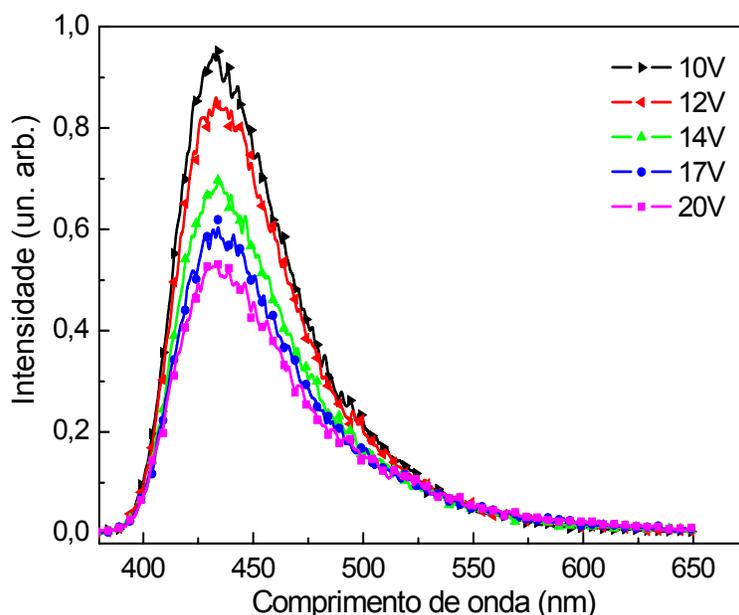


Fig. 6.35 – Espectros de Electroluminescência na região do azul a temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/Al(100) para diferentes valores de tensão.

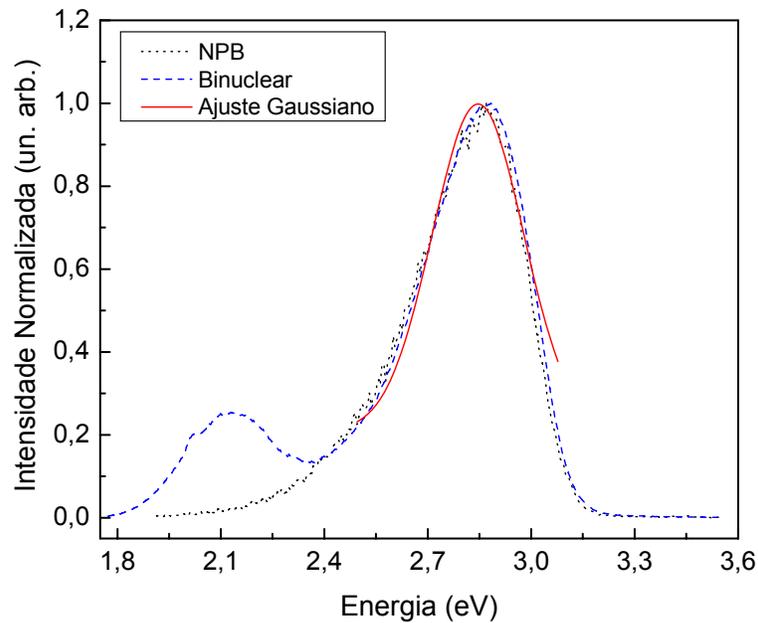


Fig. 6.36 - Eletroluminescência do dispositivo 1 com o complexo binuclear como camada emissora (linha tracejada azul); Eletroluminescência do dispositivo 3 com o complexo phterpy como camada emissora (linha pontilhada preta); Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 3 (linha vermelha contínua).

Convertendo-se o espectro de emissão deste dispositivo no diagrama de cromaticidade CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), obtemos as coordenadas  $X=0,15$ ,  $Y=0,12$ , o que mostra um dispositivo de emissão azul intenso. Com essas coordenadas obtemos que o comprimento de onda dominante é de  $\lambda_d = 475$  nm, e o “*color gamut*” ou pureza de cor para esse dispositivo é de 0,8 no espaço de cor do CIE.

O gráfico da Fig. 6.38 mostra a curva  $I \times V$  deste dispositivo, como no caso do dispositivo 1, este também mostra um comportamento típico de diodo e também liga com uma tensão de aproximadamente 10 volts e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 20V.

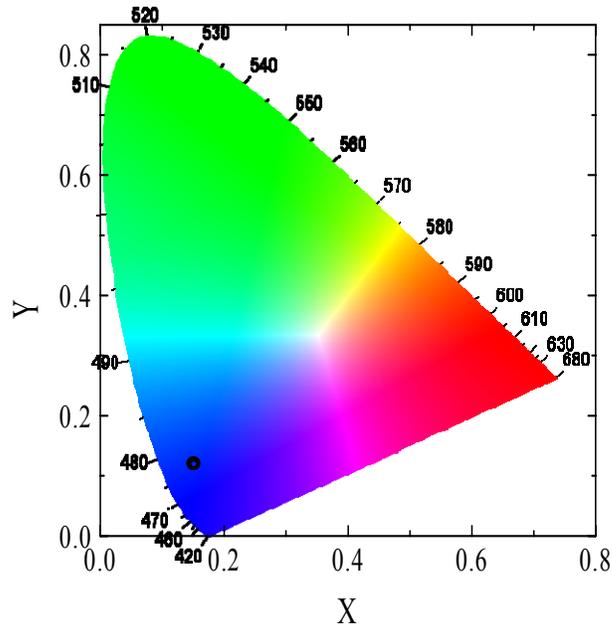


Fig. 6.37 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0.15, Y = 0,12 (círculo)

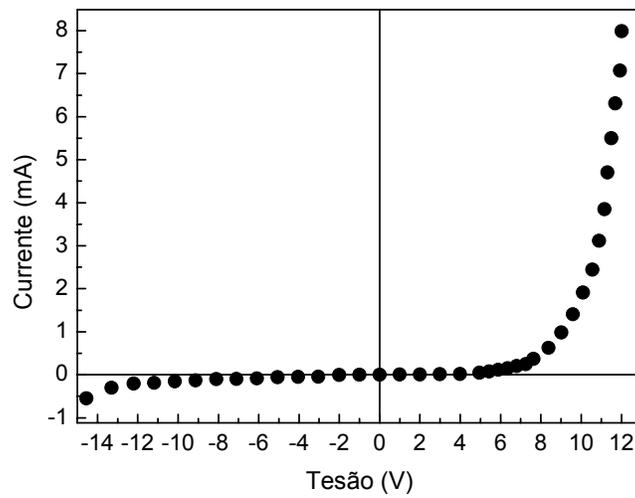


Fig. 6.38 - Característica I vs V para o dispositivo 2 – (NPB)

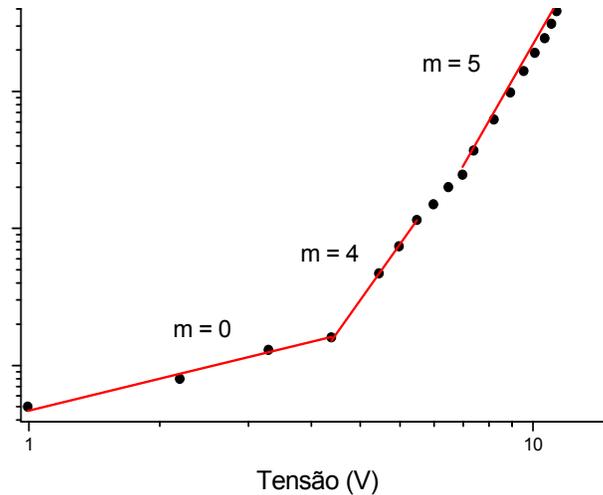


Fig. 6.39 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 com eixos log-log.

Ajustando a curva em gráfico log-log, Fig. 6.39, por uma razão de proporcionalidade do tipo:

$$J \propto V^{m+1}$$

é possível determinar três regiões distintas de transporte de cargas: a primeira, de 0 a 4 V,  $m = 0$ , caracterizando uma condução ôhmica e para tensões maiores que 4, observa-se duas outras regiões com  $m= 4$  e  $m= 5$  respectivamente, ambas caracterizam uma condução limitada por cargas aprisionadas, TCL.

Uma vez investigadas as características eletro-ópticas do dispositivo 1, 2 e 3, passamos a estudar o dispositivo 4, Fig. 6.40. A Fig. 6.41 apresenta a eletroluminescência do dispositivo 4 em função da voltagem aplicada. Este dispositivo difere do primeiro pela adição de uma fina camada de  $\text{Alq}_3$  (30 nm) a fim de promover uma injeção de elétrons mais eficiente, na tentativa de melhorar a transferência de energia do estado de tripleto do ligante para o íon terra-rara e conseqüentemente aumentar a luminosidade do dispositivo. No entanto, a introdução de  $\text{Alq}_3$  somente intensificou a emissão na região do verde em torno de 510 nm, típico deste material, levando a uma banda larga entre 500 a 600 nm. Essa banda larga é resultado da composição da emissão (EL) do  $\text{Alq}_3$ , pela eletrofosforescência do ligante (já presente na Fig. 6.31) e pela fina emissão do íon  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

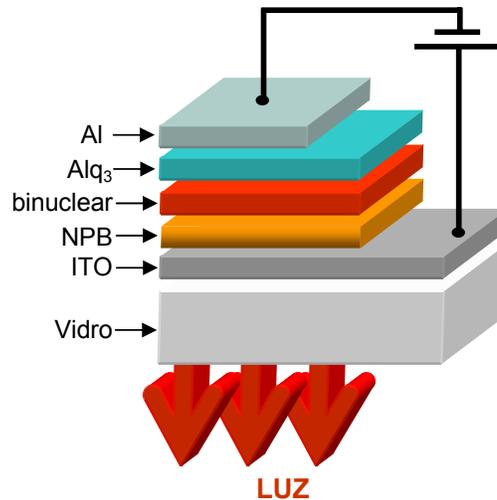


Fig. 6.40 - Estrutura esquemática do dispositivo 4

Deste modo, junto com a banda azul centrada em 435 nm do NPB, este dispositivo apresenta uma larga emissão eletroluminescente branca com uma Luminância<sup>8</sup> de 20.5 cd/m<sup>2</sup>. Esta emissão está representada como um círculo de coordenadas ( $X=0,28$ ,  $Y=0,35$ ), no diagrama CIE da Fig. 6.44 e corresponde a uma emissão branca, lembrando que o branco puro é definido pelas coordenadas  $X = 0,33$  e  $Y = 0,33$  deste diagrama. A foto da Fig. 6.42 mostra o dispositivo funcionando a 18 V.

A componente verde dessa emissão pode ser modulada mudando-se a espessura da camada de Alq<sub>3</sub> do dispositivo tricamada. Porém, por causa da baixa emissão de vermelho, este dispositivo apresenta uma cor levemente verde-azulada.

---

<sup>8</sup> A Luminância foi medida diretamente com o uso do Luminômetro da marca Konica Minolta, descrito no Capítulo 5.

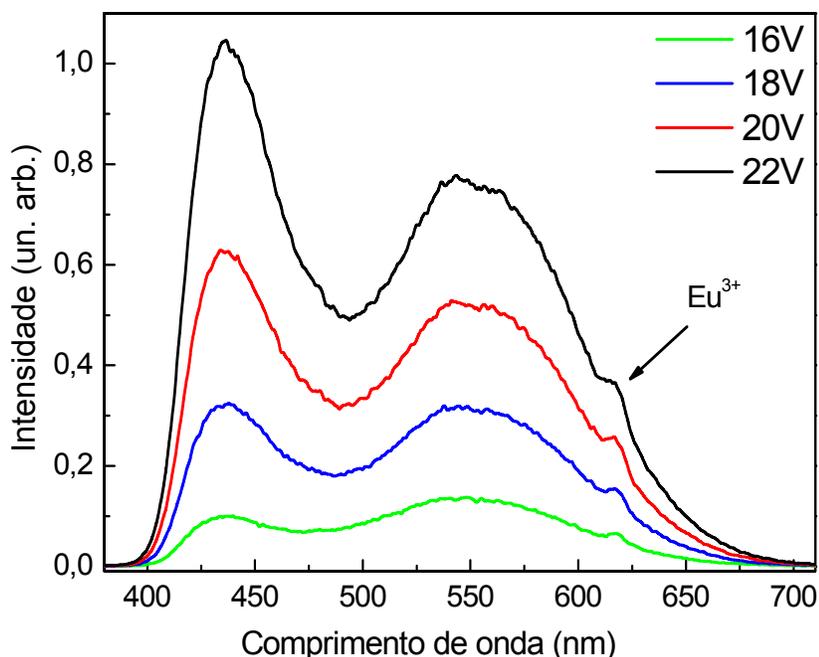


Fig. 6.41 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(20)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Houve um aumento banda larga centrada em 580 nm associada com a eletrofosforescência do ligante. Este aumento se deve ao aumento da banda centrada em 510 nm associada com a emissão do Alq<sub>3</sub>. A seta indica a eletroeluminescência do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante.

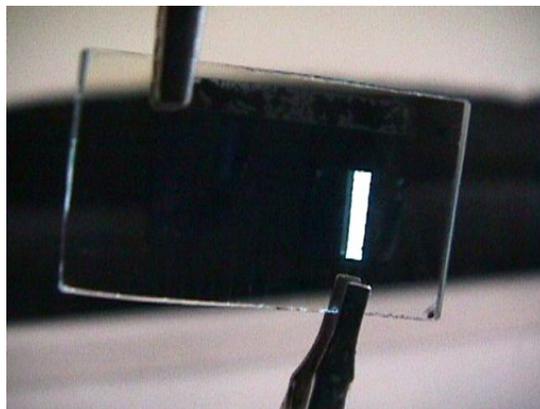


Fig. 6.42 - Foto do dispositivo 3 em funcionamento. A intensa emissão branca (20 cd/m<sup>2</sup>) é consequência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência do ligante, (iii) fluorescência do Alq<sub>3</sub> e (iv) fluorescência do Eu<sup>3+</sup>.

Na Fig. 6.43 é mostrado a emissão eletroluminescente do dispositivo 5 em função da voltagem aplicada, mas desta vez a camada do complexo binuclear foi incrementada para 40 nm e a do Alq<sub>3</sub> diminuída para 20 nm. Neste dispositivo a contribuição da componente amarelo-vermelha do complexo

$\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  é maior e a razão entre essa emissão e a emissão do NPB depende da voltagem aplicada.

Por causa desse fato, somos capazes de sintonizar a cor do OLED do azul ao vermelho quase continuamente, como evidenciado pelos triângulos da Fig. 6.44. Vale a pena notar que pelo menos dois fatores podem ser citados como responsáveis pelos altos valores de voltagem usados neste dispositivo: o uso de Al como catodo e, o fato de que as espessuras dos complexos de terras-raras ainda não foram otimizadas.

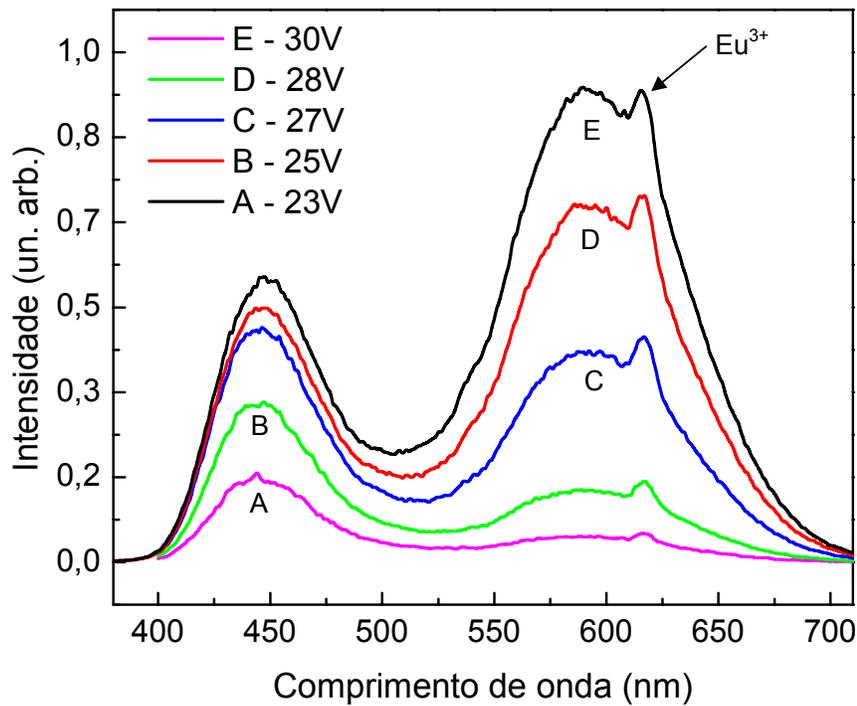


Fig. 6.43 – Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 5 com maior espessura do complexo binuclear (40) e menor espessura do  $\text{Alq}_3$  (20) para diferentes valores de voltagem aplicada.

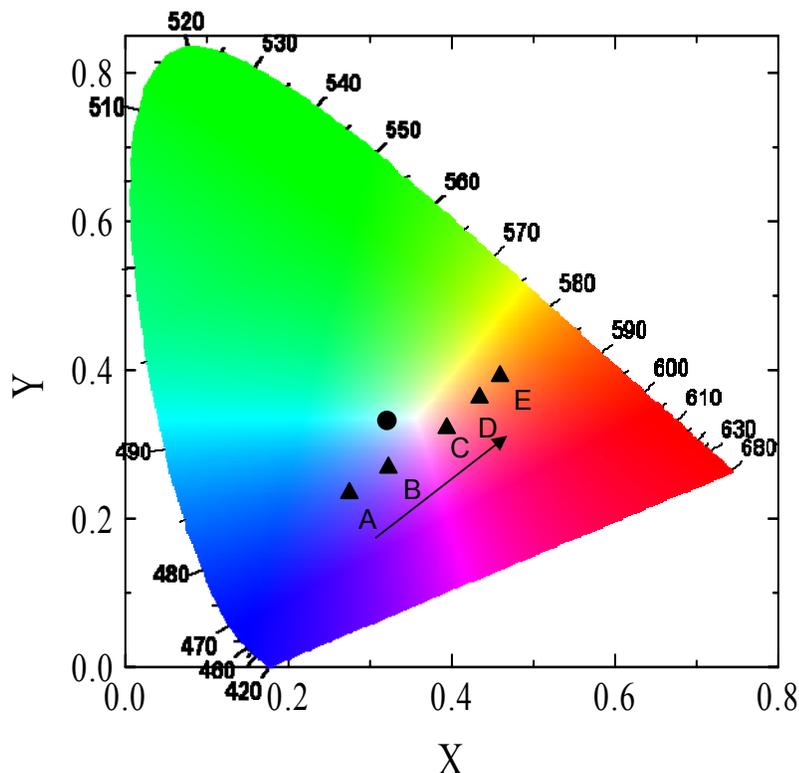


Fig. 6.44 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE (círculo) para o dispositivo 3 funcionando a 18 V e (triângulos) quando o dispositivos está funcionando a diferentes voltagens (A=23V, B=25V, C=27V, D=28V and E=30). O espectro correspondente a cada um desses pontos está mostrado na Fig. 6.43.

For fim, para justificar a eletroemissão do NPB, propusemos realizar as medidas para obter energia do gap ( $E_g$ ) e o potencial de ionização (IP) do complexo binuclear, usando-se o gap óptico e a técnica de voltametria cíclica [28].

Na Fig. 6.45 apresentamos o voltamograma obtido para um filme do complexo binuclear depositado sobre o eletrodo de grafite. Observe que a faixa de varredura é maior do que o limite estabelecido para a voltametria com soluções aquosas com eletrodo de grafite, que é de -1 a 1V. Para este material utilizamos uma faixa de varredura de -2,5 a 2,5 V com uma velocidade de varredura de 50 mV/s, sem o aparecimento do pico de hidrogênio. Da mesma forma que discutido para o sistema 1, isto foi possível pelo fato de que o eletrodo não está em contato com a solução, pois o filme de európio está depositado diretamente sobre o eletrodo, formando uma interface eletrodo/filme/solução, técnica, conhecida como eletrodo modificado.

Com base nos resultados destes experimentos foi possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), para o complexo binuclear, NPB e

$\text{Alq}_3$ , mostrado na Fig. 6.46 juntamente com a função trabalho do Alumínio e do ITO.

Os níveis são calculados em função do nível de vácuo (zero) e sendo assim, encontramos para o complexo binuclear um valor de HOMO de 5,65 eV indicando uma barreira pequena (0,55 eV) para a injeção de buracos a partir do HOMO do NPB que é usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 1,1 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira de energia alta em torno de 2,15 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Európio. Essa diferença sugere que nos OLEDs estudados aqui (sistema 2) os buracos são injetados muito mais eficientemente que os elétrons. A fina camada de  $\text{Alq}_3$  usada nos dispositivos 4 e 5, linhas pontilhadas da Fig. 6.46, mesmo contribuindo para o efeito escada, pois possui um valor de LUMO de 2,6 eV, não eliminou a eletroemissão do NPB. Este fato pode ser explicado comparando os valores de LUMO do NPB e do complex Binuclear. Com a inserção de  $\text{Alq}_3$  espera-se um aumento no número de elétrons no dispositivo e como não há barreira de potencial entre o complexo binuclear e o NPB que impessa a migração de elétrons do binuclear para o NPB, pelo contrário, ela é até favorecida, pode continuar havendo formação de éxcitons dentro da camada do NPB. Por outro lado, como a injeção de buracos é muito mais eficiente e, além disso, lembrando que a suas mobilidades são ordens de grandeza superior à dos elétrons, descobrimos que o aumento da banda larga do dispositivo se deve realmente à eletroemissão do  $\text{Alq}_3$  uma vez que é aceitável que com essa configuração de bandas de energia é possível que os buracos avance sobre todas as camadas.

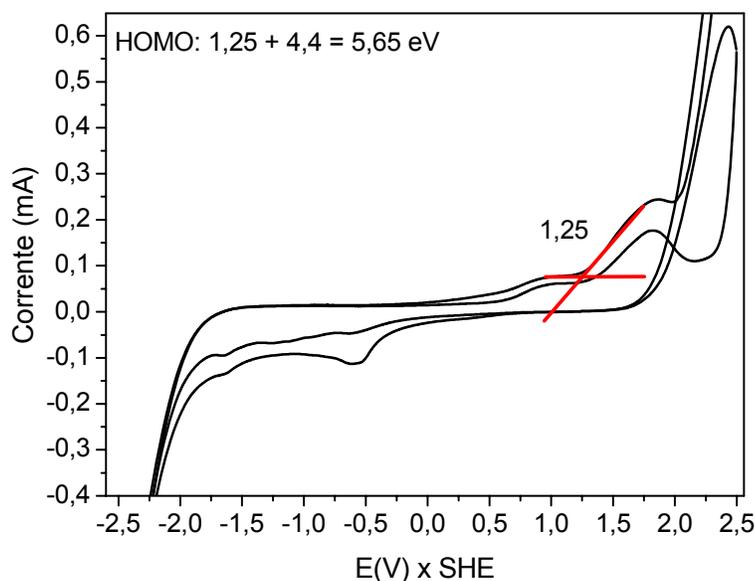


Fig. 6.45 - Voltamograma do complexo binuclear. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica.

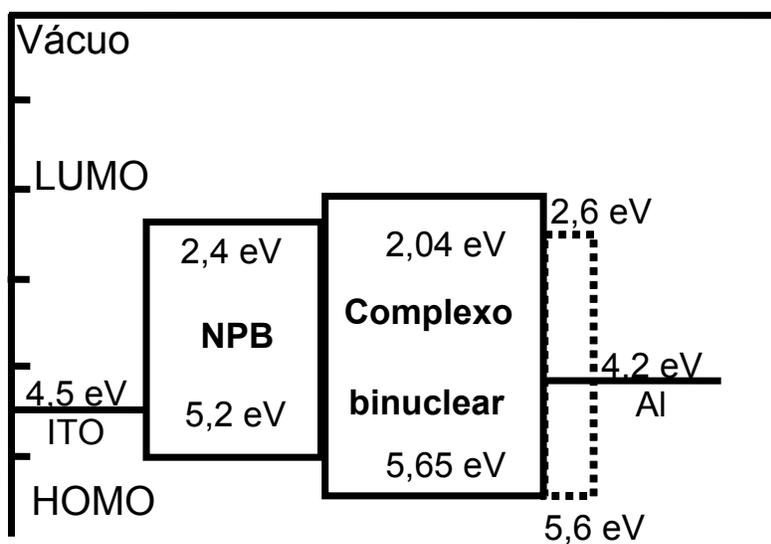


Fig. 6.46 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq<sub>3</sub>. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorvância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq<sub>3</sub> (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV).

Enquanto esses estudos avançavam, mantínhamos uma estreita troca de informações com o grupo do professor Severino Alves Júnior da UFPE, através de sua aluna de doutorado Patrícia Lima, que por algumas vezes, esteve em nossos laboratórios, para que juntos tentássemos obter um dispositivo que mostrasse somente as linhas finas de emissão dos íons terras-raras Tb e Eu. Estava claro que a primeira ação deveria ser no sentido de tentar eliminar a eletrofosforescência dos ligantes. Assim, um novo complexo binuclear foi sintetizado, mudando-se o ligante phenterpy pelo ligante 4'4'Bipiridina, Fig. 6.47, chamado da daqui para frente de Bipy. Este novo complexo foi chamado de binuclear 2 (veja tabela 4.1- Lista de compostos orgânicos usados durante a tese) e tem a seguinte fórmula molecular  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3]$ .

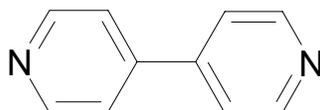


Fig. 6.47 – Estrutura molecular do ligante 4'4'Bipiridina

Da mesma forma que para o complexo binuclear, um dispositivo com o binuclear 2 foi construído, conforme listado abaixo. O dispositivo foi crescido na ordem em que está escrito e entre parênteses estão indicadas as espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa do dispositivo foi de aproximadamente  $5\text{mm}^2$ , operando de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

Dispositivo 6 - Tricamada:

ITO/NPB(40)/ $[\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3(8)]/\text{Alq}_3(30)/\text{Al}(100)$

O espectro de fotoluminescência do  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  foi obtido pelo grupo do professor Severino, entre 450-720 nm com excitações em  $\lambda = 357\text{ nm}$  e  $\lambda = 369,9\text{ nm}$ , como mostrado na Fig. 6.28. A escolha desses valores está baseada na análise dos espectros de excitação para essa nova molécula, Fig. 6.49.

Analisando-se o espectro da Fig. 6.48 é possível identificar claramente as estreitas bandas 614, 595 e 550 nm às quais são atribuídas as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e a  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  é atribuído à transição eletrônica do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . O pico centrado em 614 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) mostra uma alta intensidade

relativa. Diferentemente do complexo binuclear anterior, este novo complexo (binuclear 2) apresenta as transições do íon Tb, indicando que a transferência de energia do ligante acac para o terra-rara central é mais eficiente neste complexo do que no primeiro caso.

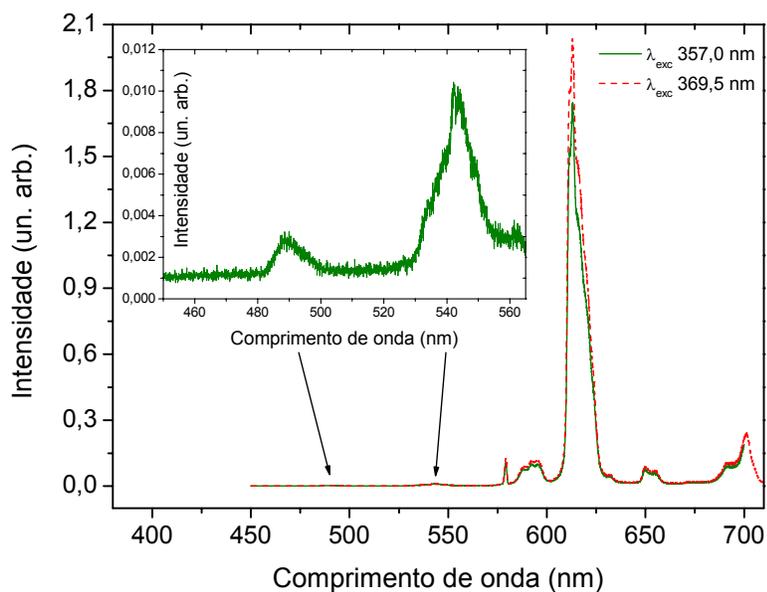


Fig. 6.48 - Espectro de Fotoluminescência do  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  a temperatura ambiente com  $\lambda = 357 \text{ nm}$  e  $\lambda = 369,9 \text{ nm}$ . O pico em  $614 \text{ nm}$  corresponde à transição eletrônica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . O gráfico inserido é uma ampliação da região 450 a 560 e mostra os picos característicos do  $\text{Tb}^{3+}$ , onde a transição em  $550 \text{ nm}$  corresponde à transição eletrônica do  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ .

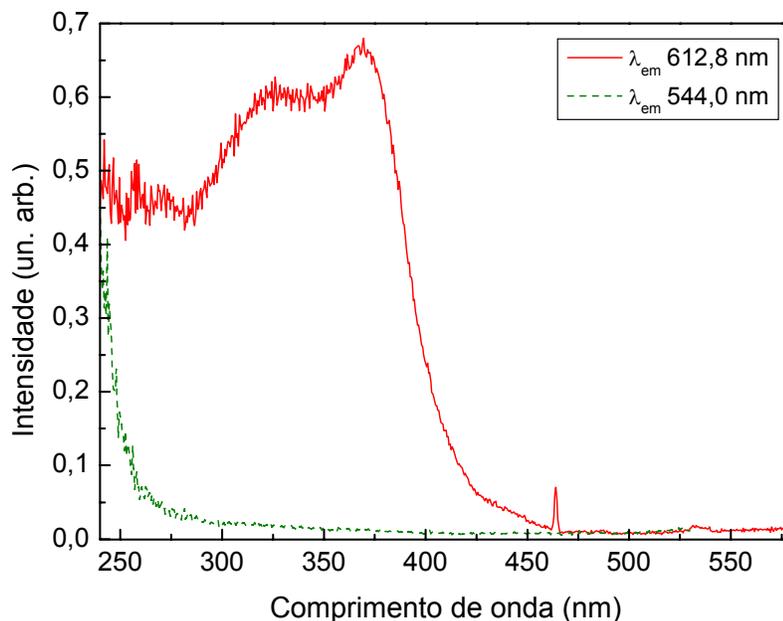


Fig. 6.49 – Espectros de excitação do complexo binuclear 2. Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do  $\text{Eu}^{3+}$  (linha vermelha contínua). Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do  $\text{Tb}^{3+}$  (linha tracejada verde).

A Fig. 6.50 exibe o espectro EL para o dispositivo 6 para diferentes valores de voltagem a temperatura ambiente. Estes espectros mostram duas bandas largas, uma centrada em 435 nm e outra que se estende desde 470 a 700 nm respectivamente. A primeira é atribuída a eletroluminescência do NPB enquanto a segunda vem do complexo binuclear 2. É possível identificar as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  devido ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  bem mais intensa, em relação à banda larga, do que no primeiro caso. Além disso, esse novo complexo apresenta a emissão de  $\text{Tb}^{3+}$  que não existia para o complexo binuclear anterior. Como não houve mudança nos ligantes que coordenam os íons, ou seja, foram mantidos o ligante bfa e acac, fica evidente que o ligante phenterpy estava contribuindo para uma baixa eficiência de transferência de energia para os íons lantanídeos. Contudo, houve muita dificuldade em depositar termicamente o complexo binuclear 2, tanto que a maior espessura conseguida foi 8 nm. Isto reflete uma instabilidade térmica que provavelmente foi herdada do novo ligante Bipy. Portanto, a baixa eficiência de emissão está também relacionada com a pequena espessura do complexo binuclear 2. Além disso, a falta de uma boa transferência de energia leva o dispositivo 6 a exibir uma forte emissão eletrofosforescente.

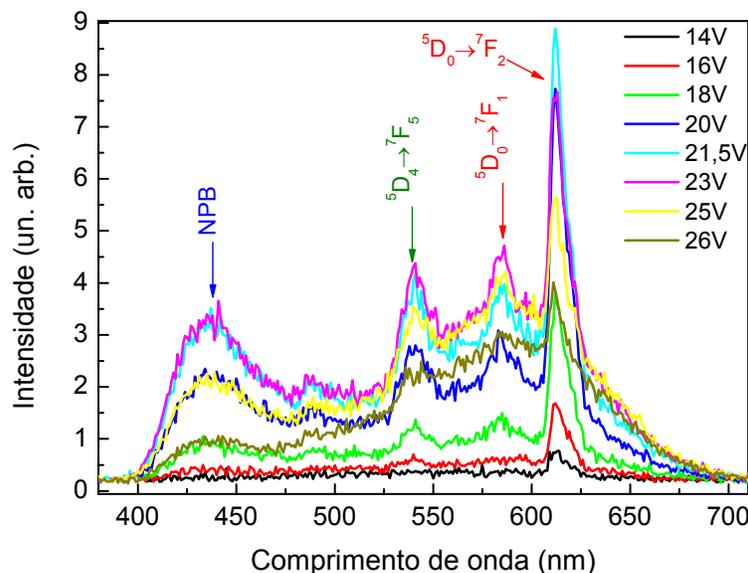


Fig. 6.50 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo A: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•Bipy•Tb(acac)<sub>3</sub>(10)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Neste caso, uma banda larga está cobrindo todo o espectro de 400 a 700 nm. Esta banda está, como no caso dos dispositivos anteriores, associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB e do Alq<sub>3</sub>. É possível identificar agora a eletroemissão do Tb<sup>3+</sup> junto com algumas bandas do Eu<sup>3+</sup>, ambas parcialmente encobertas pela banda larga mencionada acima.

O gráfico da Fig. 6.51 mostra a curva IxV deste dispositivo, que neste caso, também tem um comportamento típico de diodo. O dispositivo funcionou com tensões entre 14 e 26V, passando por um máximo de emissão em 21,5V.

De qualquer forma, o estudo desse dispositivo mostrou que através de manipulações moleculares é possível conseguir um composto binuclear capaz de emitir as linhas características de emissão dos íons terras-raras, ou seja com um único complexo é possível obter duas emissões distintas. Além disso, pudemos perceber o quanto o desempenho do dispositivo é sensível às condições de deposição, das espessuras e principalmente da estabilidade físico-química do composto estudado.

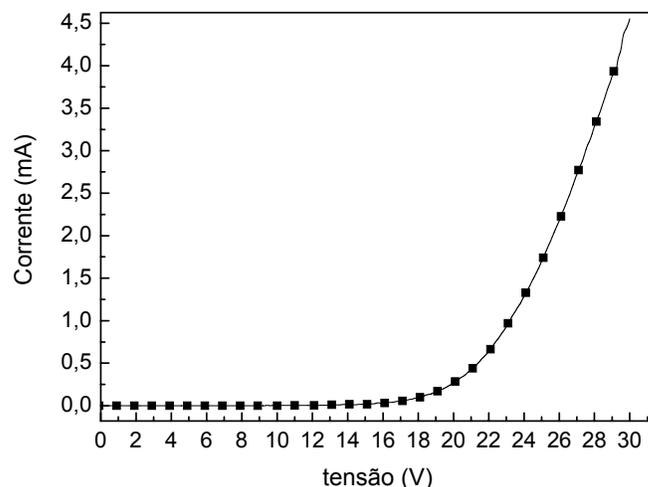


Fig. 6.51 – Característica I vs V do dispositivo A – binuclear 2.

Atualmente, dois novos compostos estão sendo estudados. Está em andamento o estudo de um terceiro composto binuclear, (binuclear 3) cuja fórmula molecular difere do primeiro em dois dos ligantes. O ligante responsável pela coordenação do Tb mudou de acac para bzac, Fig. 6.52, onde bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona e tem a seguinte fórmula molecular:  $C_{10}H_{8}O_2$ , e o ligante phenterpy foi substituído pelo ligante bppe, cuja fórmula é 1,2-Bis(4-piridil)-etano. Assim, o complexo binuclear 3 fica com a seguinte fórmula  $Eu(bzac)_3 \cdot Bppe \cdot Tb(acac)_3$ . Até o presente momento não foi obtido nenhum resultado relevante que pudesse ser apresentado neste trabalho.

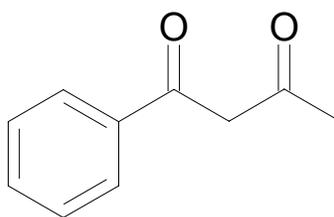


Fig. 6.52 – Estrutura molecular do ligante bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona

O segundo composto é um complexo trinuclear, ou seja, são coordenados três núcleos terras-raras, Tm, Tb e Eu com o ligante btfa, ficando  $Tm(btfa)_3$ ,  $Tb(btfa)_3$ ,  $Eu(btfa)_3$ . O composto final é uma mistura desses três compostos com alguns espaçadores e não forma uma única molécula como no caso do binuclear. A idéia por trás deste composto é a inserção do íon Túlio (Tm), que possui uma transição da região do azul, possibilitando assim, a

fabricação de um sistema RGB num único composto. Uma aplicação direta para um dispositivo OLED baseado nessa molécula trinuclear seria a emissão de luz branca com intensa pureza de cor, dada exclusivamente pelas finas emissões dos três lantanídeos. Uma vez otimizado este dispositivo, outra possível aplicação, também bastante interessante, é a possibilidade de conseguir produzir OLEDs de todas as cores, alterando-se as quantidades relativas de cada íon, ou seja, com um composto trinuclear com uma maior quantidade de Európio, por exemplo, deslocaria o espectro mais para a região do vermelho e assim por diante.

Alguns testes foram realizados com um composto trinuclear com o objetivo de conseguir fabricar um OLED branco, ou seja, um OLED com uma emissão igualitária de azul, verde e vermelho. A Fig. 6.53 mostra o resultado desse teste, uma grande banda que cobre toda a região do visível. O composto trinuclear estudado possui a seguinte porcentagem relativa dos íons terras-raras, Tm(0,8), Tb(0,15) e Eu(0,05). Estes valores foram escolhidos com base nos estudos de fotoluminescência de cada uma desses elementos. Como o Túlio é, dentre os demais, o que tem a emissão menos eficiente, ficou com a maior parcela. Por outro lado, o Európio é muitas vezes mais eficiente que os demais e assim recebeu apenas uma pequena parcela. Note que este dispositivo apresenta baixa intensidade de emissão quando comparado aos outros dispositivos mostrados anteriormente. Isso se deve, principalmente, pelo fato de que o estudo desses dispositivos ainda estar no início e não foi possível fazer ainda um estudo de otimização de espessura das várias camadas.

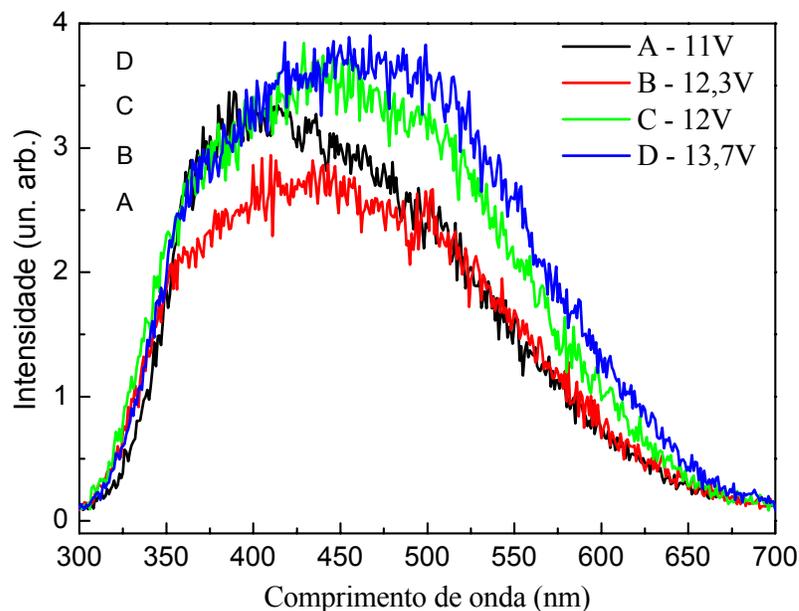


Fig. 6.53 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do OLED baseado no composto trinuclear, com Tm(0,8), Tb(0,15) e Eu(0,05). O resultado é uma grande banda que cobre todo o espectro visível.

#### 6.3.4. Conclusão (Sistema 2)

Os OLEDs baseados no complexo binuclear de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  como camada emissora e transportadora de elétrons foram completamente caracterizados. Este estudo mostrou que com esse complexo é possível obter um dispositivo capaz de emitir uma luz intensa luz branca.

Com o estudo dos dispositivos 1, 2 e 3 foi verificado que a cor emitida pelos dispositivos desenvolvidos dependem da emissão dos íons  $\text{RE}^{3+}$  via transferência de energia intramolecular, da eletrofosforescência dos ligantes e da emissão do NPB. A razão entre essas emissões pode ser controlada através da voltagem aplicada e/ou da espessura das camadas dos diferentes complexos orgânicos utilizados.

Os dispositivos 4 (tricamada) mostrou que por causa da baixa emissão de vermelho este dispositivo apresentou uma cor levemente verde-azulada, mas isso pôde ser remediado aumentando-se a camada do complexo binuclear. Esse aumento foi feito para o dispositivo 5 (tricamada) que mostrou uma intensa e larga emissão de luz branca. A emissão de luz branca é facilmente conseguida em nossos dispositivos e pode ser aproveitada para o desenvolvimento de uma série de novos dispositivos orgânicos eletroluninescentes para aplicações em displays

coloridos, iluminação de fundo de diversos aparelhos eletrônicos (*backlights*), bem como iluminação ambiente, e para os mais variados propósitos

Novos complexos vêm sendo desenvolvidos e estudados, como o complexo binuclear 2 e o composto trinuclear. Os resultados preliminares com o complexo binuclear 2, mostraram que apesar de menos eficiente que o primeiro, este composto apresenta, em relação à banda larga de eletrofosforescência, uma emissão mais eficiente dos íons terras-raras. Mostrando, inclusive a banda do íon  $Tb^{3+}$ . O dispositivo trinuclear mostrou uma grande banda que cobre toda a região do visível como era esperado, porém com uma intensidade de emissão ainda muito baixa, devido à falta de otimização das camadas constituintes.

## 6.4. Sistema 3 – Os Complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de $TR^{3+}$ - (Sais de Lítio)

### 6.4.1. Introdução

Embora a fotoluminescência dos íons lantanídeos seja um processo eficiente, somente uma pequena parte da radiação incidente pode ser absorvida diretamente pelos níveis 4f, (veja a revisão bibliográfica do Cap. 3). Como a intensidade da luminescência é proporcional ao rendimento quântico de luminescência e também a quantidade de luz absorvida, uma absorção fraca, resulta evidentemente, numa luminescência fraca. Contudo, sabe-se que a transferência de energia para os íons terras-raras pode ser intensificada eficientemente quando se usa ligantes ou matrizes apropriados. Neste sentido vimos durante todo este trabalho que as moléculas  $\beta$ -dicetonas desempenham um papel fundamental atuando como antenas para transferir energia para o(s) íon(s)  $TR^{3+}$  devido ao seu alto coeficiente de absorção de radiação U.V.<sup>[29]</sup>.

Assim, a grande maioria das pesquisas com complexos de terras-raras trivalentes para serem usados como camada ativa em OLEDs são baseadas em projetar compostos de coordenação tris( $\beta$ -dicetonatos) contendo os íons Eu(III) e Tb(III), como emissores de luz vermelha e verde, respectivamente. Por outro lado, é bastante difícil sensibilizar a luminescência do íon térbio neste tipo de complexo molecular. A razão é que o nível de tripleto da maioria dos ligantes orgânicos  $\beta$ -dicetonas está abaixo ou muito próximo dos níveis de ressonância ( $^5D_4$ ) do íon  $Tb^{3+}$ , ( $\sim 20600\text{ cm}^{-1}$ ). Por esse motivo, na maioria dos trabalhos apresentados na literatura, os complexos de Térbio mostram fraca ou nenhuma fotoluminescência à temperatura ambiente, mesmo aquelas moléculas que apresentam intensa luminescência quando observadas à baixa temperaturas<sup>[30]</sup>. Contudo, a intensidade da luminescência é fortemente dependente do tipo de  $\beta$ -dicetona e do tipo de complexo e em princípio, quanto maior a quantidade de  $\beta$ -dicetonas maior será a quantidade de energia transferida através do efeito antena<sup>[31,32,33]</sup>.

É possível coordenar quatro ligantes  $\beta$ -dicetonas ao redor de um íon terra-rara. Essas moléculas são chamadas de complexos tetrakis ou tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de terras-raras e possuem a fórmula geral  $[TR(\beta\text{-dicetona})_4]^-$ . Estes complexos são aniônicos e a sua neutralidade elétrica é conseguida pela adição de um cátion. Esse cátion pode ser alcalino-metálico ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ),

uma base orgânica protonada (piridina, isoquinolina,...) ou íons quartenários de amônia (Et4N, But4N, Hex4N,...)<sup>[30,34]</sup>.

Os estudos de fotoluminescência publicados na literatura, mostram que os compostos tetrakis( $\beta$ -acetilacetatos) possuem maior eficiência na transferência de energia do que os compostos tris( $\beta$ -dicetonatos). Por outro lado, a dificuldade em sintetizar esse tipo de complexo aumenta sensivelmente em comparação à síntese dos complexos tris( $\beta$ -dicetonatos).

A fabricação de dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de TR é bastante escassa, mas há indícios de que a eletroluminescência também é incrementada em dispositivos baseados nesses complexos<sup>[35]</sup>.

O grupo coordenado pelo professor Hermi Felinto de Brito, do Departamento de Química fundamental da Universidade de São Paulo, através de seu aluno Marco Aurélio Guedes, vem sintetizando uma série de complexos tetrakis( $\beta$ -acetilacetatos) de terras-raras trivalentes. Diferentes compostos já foram sintetizados mudando-se os íons TR<sup>3+</sup> (Eu, Tb e Tm) como também os cátions (Na, K e Li), com a perspectiva de que esses complexos representem um grande avanço na busca por emissores, principalmente de cor verde e azul, através dos íons Tb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup> respectivamente.

Neste capítulo serão apresentados resultados preliminares da fabricação e da caracterização de OLEDs baseados nos novos complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de Európio e de Térbio usando o Lítio como cátion, a qual chamaremos, em alguns casos, de apenas sais de Lítio. Este estudo, mesmo preliminar, dá uma idéia da potencialidade desses complexos na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, mostrando, pela primeira vez, uma emissão pura e eficiente das transições do Tb<sup>3+</sup> à temperatura ambiente.

## 6.4.2. Experimental

### 6.4.2.1. Os Complexos

Os sais de Lítio estudados neste trabalho são o complexo tetrakis-dibenzoilmetrano de európio (III) tetrahidratado, Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e o complexo tetrakis-acetilacetato de térbio (III), Li[Tb(acac)<sub>4</sub>], cujas fórmulas estruturais estão representadas pela Fig. 6.54 e Fig. 6.55 respectivamente.

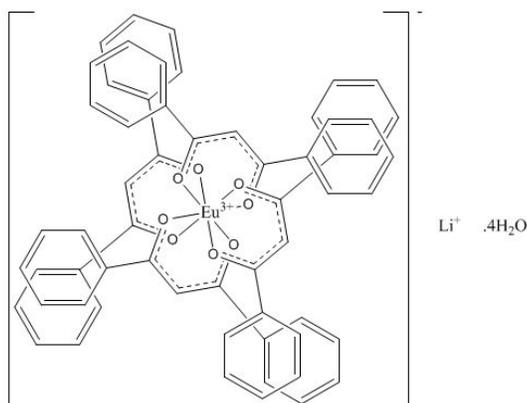


Fig. 6.54 – Fórmula estrutural do complexo tetrakis-dibenzoilmetrano de európio (III) tetra hidratado.

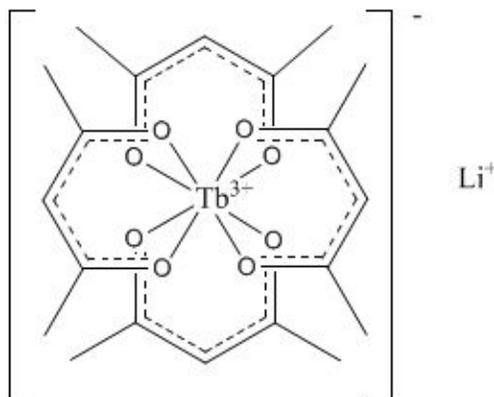


Fig. 6.55 - Fórmula estrutural do complexo tetrakis-acetilacetonato de térbio (III).

#### 6.4.2.2. Fabricação dos Dispositivos

Os dispositivos foram construídos usando-se uma heterojunção compostos orgânicos, contendo NPB ou MTCD como camada transportadora de buracos, os compostos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de  $TR^{3+}$  como camada emissora, e o  $(Alq_3)$  como camada transportadora de elétrons. Em algum caso usou-se uma fina camada de LiF para melhorar a injeção dos elétrons.

Todas as camadas foram seqüencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO, sem quebra de vácuo, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos para o Sistema 1.

Foram construídos vários dispositivos, conforme listado abaixo. Os dispositivos foram crescidos na ordem em que estão escritos e entre parênteses

estão indicadas as espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa de cada dispositivo foi de aproximadamente  $5\text{mm}^2$ . Os dispositivos eletroluminescentes construídos operaram de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

#### **Dispositivos com Európio:**

##### Dispositivo 1 - Bicamada:

ITO/NPB(40)/Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>](50)/Al(160)

##### Dispositivo 2 - Tricamada:

ITO/NPB(40)/Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>](50)/Alq<sub>3</sub>(25)/Al(130)

##### Dispositivo 3 – Tricamada:

ITO/NPB(40)/Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>](70)/LiF(0,5)/Al(150)

#### **Dispositivos com Térbio:**

##### Dispositivo 4 - Bicamada:

ITO/NPB(40)/Li[Tb(acac)<sub>4</sub>](50)/Al(160)

##### Dispositivo 5 - Bicamada:

ITO/MTCD(40)/Li[Tb(acac)<sub>4</sub>](50)/Al(160)

### **6.4.3. Resultados e Discussões**

#### **6.4.3.1. Caracterizações ópticas dos compostos dos Sais de Lítio na forma de pó e filmes finos**

Os espectros de emissão dos compostos sólidos (pó) foram registrados no Instituto de Química da USP utilizando um espectrofluorímetro (SPEX-Fluorolog 2) com monocromadores de rede dupla 0,22 m (SPEX 1680) e uma lâmpada de xenônio 450 W como fonte de excitação. Permaneceram constantes durante os ensaios: fendas de excitação = 1,5mm, fendas de emissão = 0,3mm, temperatura das amostras: 77K (Nitrogênio líquido).

Para a caracterização óptica dos filmes, foram depositados aproximadamente 35 nanômetros de material sobre substrato de quartzo e Si. Os espectros foram registrados no espectrofluorímetro *PTI* descrito no Cap. 5.

Os espectros de fotoluminescência dos compostos sólidos (pó) foram obtidos à baixa temperatura (77K) entre 400-750 nm com  $\lambda_{exc} = 342$  nm, para o composto de Térbio e entre 500-750 nm com excitação em  $\lambda_{exc} = 394$  nm para o composto de Európio, como mostrado na Fig. 6.56(a-b). Analisando o espectro a baixa temperatura é possível identificar claramente as estreitas bandas 705, 614, 595 nm atribuídas as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$  do íon  $Eu^{3+}$  e as bandas 490, 550, 585, 620 e 650 nm atribuídas às transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{2,3,4,5,6}$  do íon  $Tb^{3+}$ . As separações eletrônicas das transições nestes espectros não são maiores que  $(J+1/2)$ , confirmando assim a baixa simetria dos sistemas  $TR^{3+}$  [21].

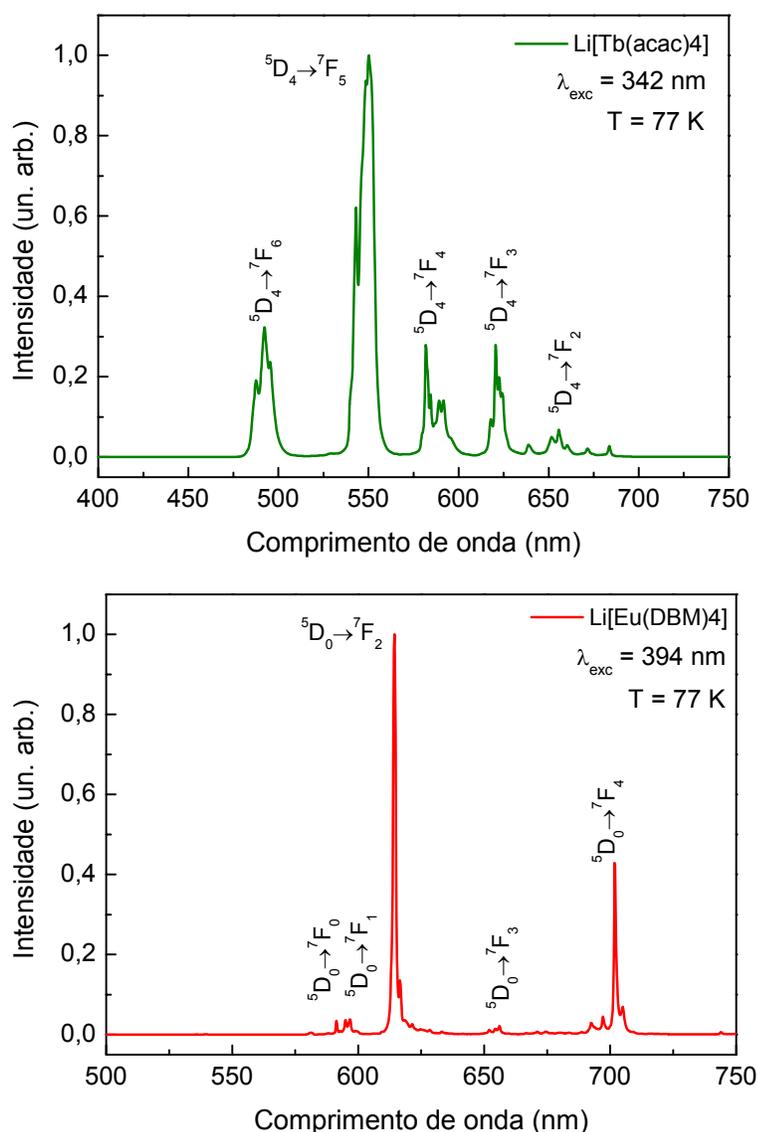


Fig. 6.56 - O espectro de fotoluminescência do complexo sólido  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  a baixa temperatura com  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ , mostra as transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ ), acima. O espectro de fotoluminescência do complexo sólido  $\text{Li}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$  a baixa temperatura com  $\lambda_{\text{exc}} = 342 \text{ nm}$ , mostra as transições típicas do íon  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_4$ - ${}^7\text{F}_{2,3,4,5,6}$ ), abaixo.

Na Fig. 6.57 são apresentados os espectros de absorvância e fotoluminescência e excitação para os **filmes** dos sais de Lítio, Térbio e Európio, depositados sobre quartzo, gráficos (a) e (b) respectivamente. Todos estes espectros foram medidos a temperatura ambiente.

A curva em azul apresenta a absorvância do filme do complexo de Térbio sobre quartzo (já descontado a influência do substrato). Dessa curva é possível

calcular o gap óptico, que neste caso vale  $E_g = 3,8$  eV. A curva em vermelho apresenta o espectro de fotoluminescência do filme sobre quartzo com excitação em  $\lambda = 280$  nm, mostrando as principais transições do Térbio,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  e a intensa transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (em torno de 550 nm), Fig. 6.57(a).

A Fig. 6.57(b) mostra três curvas. A curva em preto apresenta a absorvância do filme de  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  sobre quartzo (já descontado a influência do substrato), donde se pode estimar um gap óptico  $E_g = 2,82$  eV. A curva em vermelho apresenta o espectro de excitação desse mesmo filme com detector fixo em 612 nm. Observa-se que há pouca diferença entre os espectros de absorção e excitação do filme, isto evidencia que a alta absorção do ligante dbm é transferida com grande eficiência para o íon Európio. Ambos os espectros apresentam bandas de absorção próximas de 360 nm. Isso se deve ao fato de que este pico de absorção está associado principalmente com as transições  $S_0 \rightarrow S_n$  (onde  $n = 1$  e  $2$ ) com um forte caráter  $\pi \rightarrow \pi^*$  do complexo como um todo. Por fim, a curva em azul é a fotoemissão do filme de  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  sobre quartzo, mostrando as principais transições do Európio,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e a intensa transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (em torno de 612 nm). Note que existe uma excelente concordância entre este espectro de fotoluminescência obtido a partir do composto em pó com o espectro de fotoluminescência do composto em forma de filme fino. Dessa forma, podemos assumir que a camada depositada é realmente um filme fino de  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ . Além disso, analisando-se os espectros de fotoemissão deste complexo não é possível identificar transições provenientes dos ligantes, sugerindo que existe uma transferência intramolecular eficiente do ligante  $\beta$ -dicetona para o íon de  $\text{Eu}^{3+}$ .

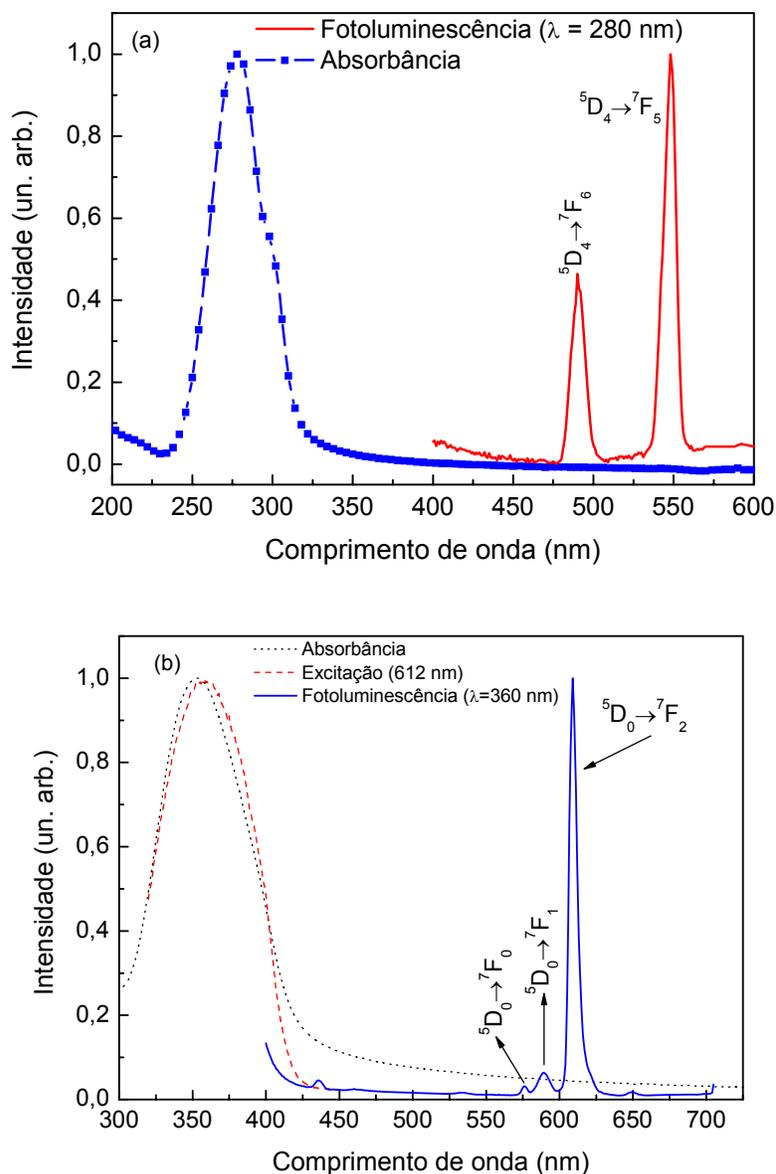


Fig. 6.57 – Espectros de absorção e fotoluminescência na região do UV-vis do filme do complexo  $\text{Li}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ , gráfico (a). Espectros de absorção, excitação e de fotoluminescência do filme de  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , gráfico (b). Todos os espectros obtidos a partir de um filme de fino sobre uma amostra de quartzo a temperatura ambiente.

#### 6.4.3.2. Dispositivos com $\text{Eu}^{3+}$

Devido aos excelentes resultados apresentados acima, propusemos a construção de um OLED baseado neste novo complexo com o objetivo de obter um dispositivo capaz de emitir luz com alta eficiência e pureza de cor. Seguindo a mesma linha de raciocínio usada para os outros sistemas, o primeiro dispositivo construído tem a função de avaliar a habilidade desse complexo em

atuar simultaneamente como camada transportadora de elétrons e camada emissora. Assim, construímos um dispositivo com apenas duas camadas de filmes orgânicos (dispositivo 1 - bicamada), uma de NPB, com a função de transportar buracos e outra de Li[Eu(bdm)<sub>4</sub>] com a dupla função de transportar elétrons e emitir, Fig. 6.58.

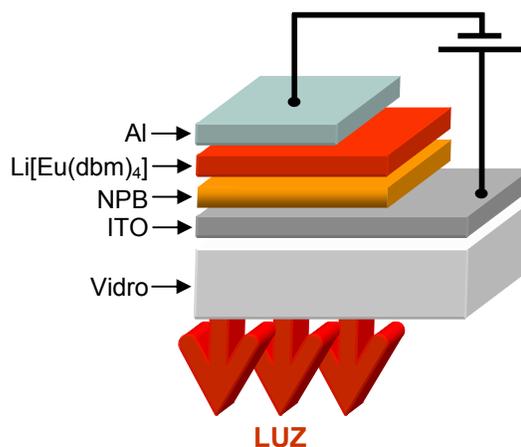


Fig. 6.58 – Estrutura esquemática do dispositivo 1

A eletroluminescência (EL) desse OLED está mostrado na Fig. 6.59. As transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$  são facilmente observadas e, como no caso da PL, a transição hipersensível  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (em torno de 612 nm) é a mais proeminente. Como já mencionado antes, se a transferência de energia do ligante para o íon  $\text{TR}^{3+}$  não é eficiente, pode haver transição radiativa dos estados excitados do ligante para o seu estado fundamental, gerando assim bandas espúrias e indesejadas no espectro de emissão do dispositivo. Para este dispositivo isso não acontece, o que indica que a transferência de energia do dos quatro ligantes bdm é bastante eficiente. Porém os espectros apresentam uma pequena banda centrada em 435 nm que foi identificada posteriormente como sendo a eletroemissão do NPB<sup>[22,23,24]</sup>. Essa banda tem baixa intensidade quando comparada à intensidade da transição (0-2) do Európio. Porém, essa intensidade é suficientemente intensa para prejudicar a pureza da cor emitida pelo dispositivo. Isso pode ser comprovado pelo diagrama de cromaticidade CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), obtemos as coordenadas  $X=0,54$ ,  $Y=0,35$ , Fig. 6.63 – ponto 1. O gráfico inserido nesta mesma figura é uma medida da curva  $I \times V$  deste dispositivo, mostrando um comportamento típico de diodo. O dispositivo ligou com uma tensão de

aproximadamente 10 volts e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 34 volts. Este dispositivo funcionou com correntes extremamente baixas, na faixa de  $\mu\text{A}$ , ao custo de tensões bastante altas para dispositivos como este, indicando um possível problema no transporte de cargas ou na arquitetura do dispositivo fabricado. Vale a pena notar que pelo menos dois fatores podem ser citados para explicar o surgimento da eletroluminescência do NPB: o transporte desigual de portadores positivos e negativos por um problema de injeção e transporte de cargas, ou simplesmente pelo fato de que as espessuras dos complexos usados para fabricar esse dispositivo não tinham sido otimizadas.

Dessa forma, com o intuito obter um dispositivo com uma melhor relação  $I$  vs  $V$ , com maior intensidade de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e principalmente sem a banda espúria do NPB, construímos um segundo dispositivo, com a inclusão de uma camada de  $\text{Alq}_3$ , conhecido pelo seu eficiente transporte de elétrons.

A Fig. 6.60 mostra o resultado da caracterização desse dispositivo. Ao contrário do esperado, não houve melhora no balanço de cargas. Note que inclusão de  $\text{Alq}_3$  não resultou em um dispositivo com emissões mais intensas, nem tampouco sem a banda de NPB, que pelo contrário, aumentou. O gráfico inserido mostra que o comportamento  $I$  vs  $V$  do dispositivo, apesar das altas tensões, é melhor que o comportamento do primeiro, sem as oscilações de intensidade ao longo da curva. Como resultado final, um dispositivo com baixa pureza de cor, conforme pode ser visto pelo diagrama de cromaticidade (CIE), Fig. 6.63, com  $X = 0,40$ ,  $Y = 0,33$  – ponto 2.

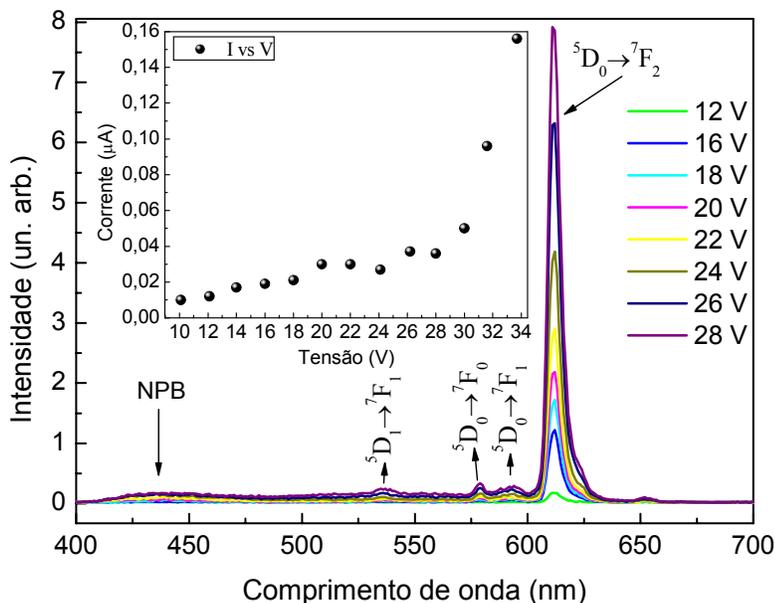


Fig. 6.59 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)<sub>4</sub>](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. A pequena banda larga centrada em 435 nm pode ser associada com a eletroemissão do NPB. O gráfico inserido, mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico.

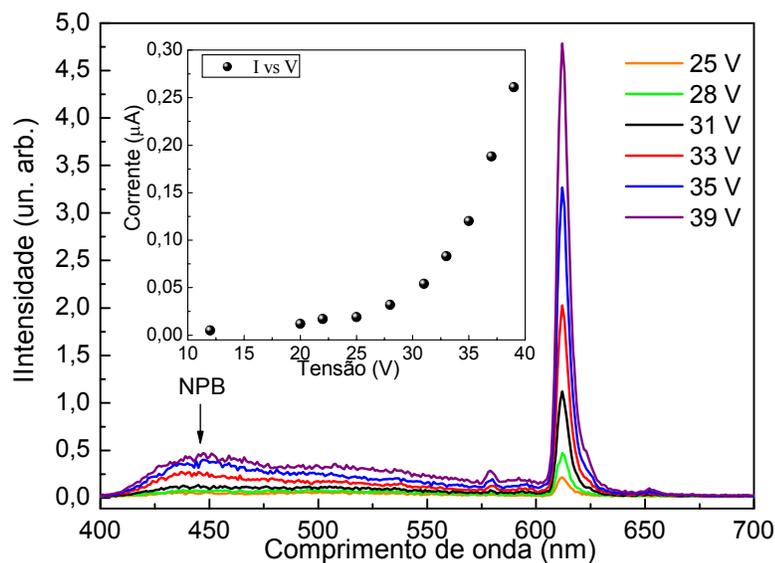


Fig. 6.60 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)<sub>4</sub>](50)/Alq<sub>3</sub>(25)/Al(130) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB. O gráfico inserido, mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico.

Assim, foi então construído um terceiro dispositivo com uma camada de Li[Eu(dbm)]<sub>4</sub> maior, sem Alq<sub>3</sub> e com a inclusão de uma fina camada de LiF (Fluoreto de Lítio), que normalmente tem o papel de abaixar a tensão de trabalho nesse tipo de dispositivo<sup>[36]</sup>, (sec. 2.2.1.1).

A Fig. 6.61 mostra o resultado da caracterização desse dispositivo. O dispositivo apresentou intensidades maiores que os anteriores, sendo neste caso, já bastante visível a olho nu, Fig. 6.62. Além disso, a proporção da banda de NPB diminuiu em relação à emissão de Európio. Conseqüentemente, conseguimos fabricar um dispositivo com maior pureza de cor no vermelho, uma vez que a banda do NPB é praticamente desprezível e não existem outras transições, que não sejam as finas linhas de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , conforme pode ser visto no diagrama de cromaticidade CIE, Fig. 6.63, onde  $X = 0,56$ ,  $Y = 0,36$  – ponto 3. Com esses valores obtemos que o comprimento de onda dominante é de  $\lambda_d = 602 \text{ nm}$ , e o “color gamut” ou pureza de cor para esse dispositivo é de 0,85 no espaço de cor do CIE.

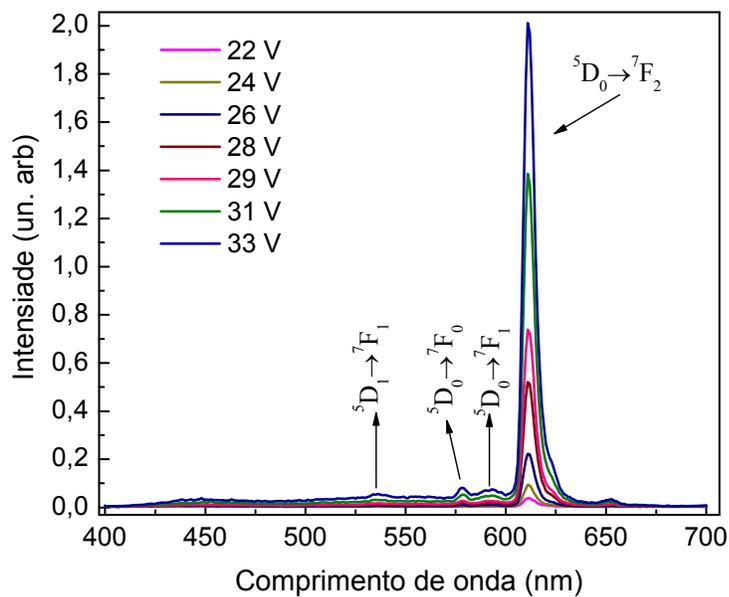


Fig. 6.61 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 3: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)4](70)/LiF(0,5)/Al(150) para diferentes valores de voltagem.

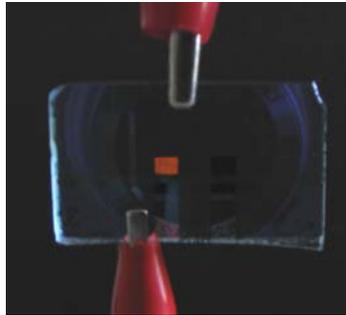


Fig. 6.62 - Foto do dispositivo 3 em funcionamento com emissão predominantemente vermelha do íon Európio.

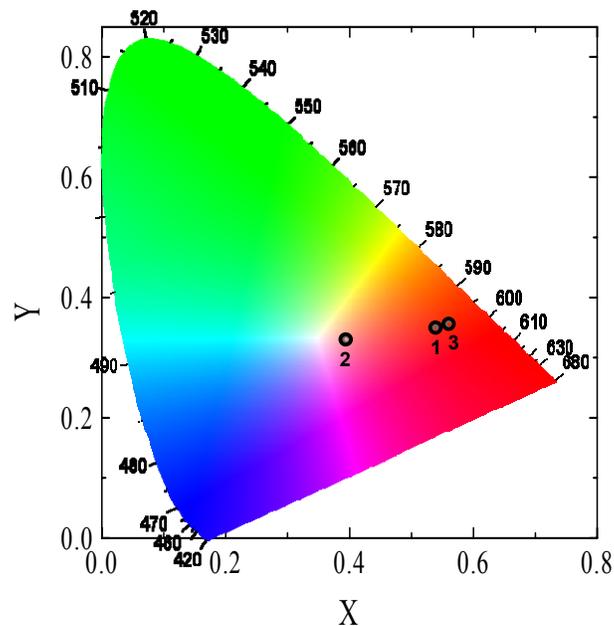


Fig. 6.63 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1,  $X = 0,54$ ,  $Y = 0,35$ , dispositivo 2,  $X=0,40$  ;  $Y=0,33$  e dispositivo 3,  $X=0,56$  ;  $Y=0,36$ .

#### 6.4.3.3. Dispositivos com $Tb^{3+}$

Para fabricar o primeiro conjunto de dispositivos contendo térbio (dispositivo 4), optou-se por uma configuração bicamada com 40 nm de NPB e 50 nm para o sal de lítio, igual a configuração usada para o dispositivo 1 (contendo európio). A Fig. 6.64 exibe o espectro EL para o dispositivo 4 para diferentes valores de voltagem. Este espectro mostra uma banda larga, centrada em 435 nm que novamente foi identificada como sendo a eletroluminescência do NPB. Porém, apesar do aparecimento indesejável dessa banda, pela primeira vez conseguimos um dispositivo que mostrasse uma eletroluminescência

eficiente das transições do  $Tb^{3+}$  à temperatura ambiente. É possível identificar quatro das cinco transições que aparecem à baixa temperatura, são elas: a  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (~480 nm), a transição hipersensível  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (~550 nm), a  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  (~585 nm), e a  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  (~623 nm). O resultado é um dispositivo com uma pureza de cor prejudicada pela banda do NPB, conforme pode ser visto pelo diagrama de cromaticidade (CIE), Fig. 6.66, com  $X = 0,22$ ;  $Y = 0,43$  – ponto 4.

Neste caso, fica evidente a contribuição devido ao aumento da quantidade de moléculas  $\beta$ -dicetonas no complexo tetrakis, visto que nenhum dos compostos tris( $\beta$ -dicetonatos) de Tb estudados anteriormente em nosso grupo, havia emitido com essa qualidade.

O dispositivo ligou com uma tensão alta, 18 V e funcionou num curto intervalo de tensões de 18 a 22 volts, indicando um possível problema no transporte de cargas ou na arquitetura do dispositivo fabricado. Com a experiência adquirida nos estudos anteriores, podemos tentar explicar o surgimento da eletroluminescência do NPB: o transporte desigual de portadores positivos e negativos por um problema de injeção e transporte de cargas, ou simplesmente pelo fato de que as espessuras dos complexos usados para fabricar esse dispositivo ainda não tinha sido otimizadas.

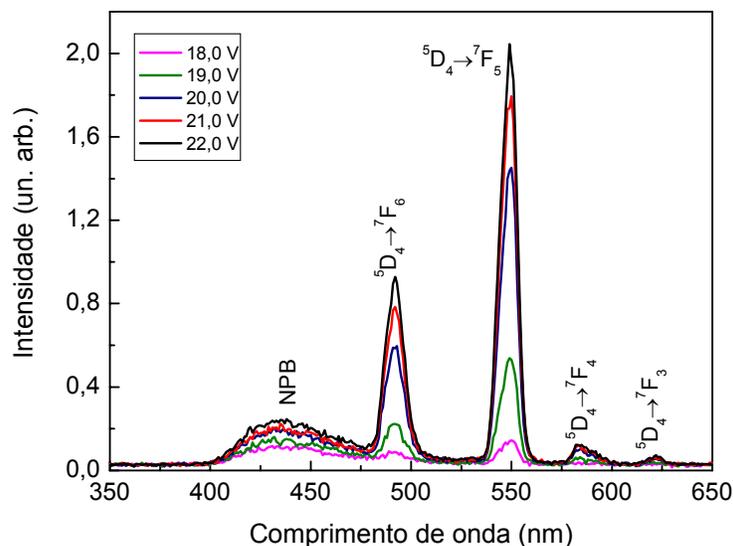


Fig. 6.64 - Espectros de Eletroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/Li[Tb(acac)<sub>4</sub>](50)/Al(160) para diferentes valores de tensão. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB.

Porém, a quantidade de material disponível era pouca e não era possível construir vários dispositivos para realizar todas as caracterizações e melhorias pertinentes. Então, para um novo próximo conjunto de dispositivos, a escolha foi

de construir novamente um dispositivo bicamada, (dispositivo 5), substituindo o transportador de buracos NPB pelo MTCD, já que pela nossa experiência, o MTCD não apresenta EL. O resultado está mostrado na Fig. 6.65.

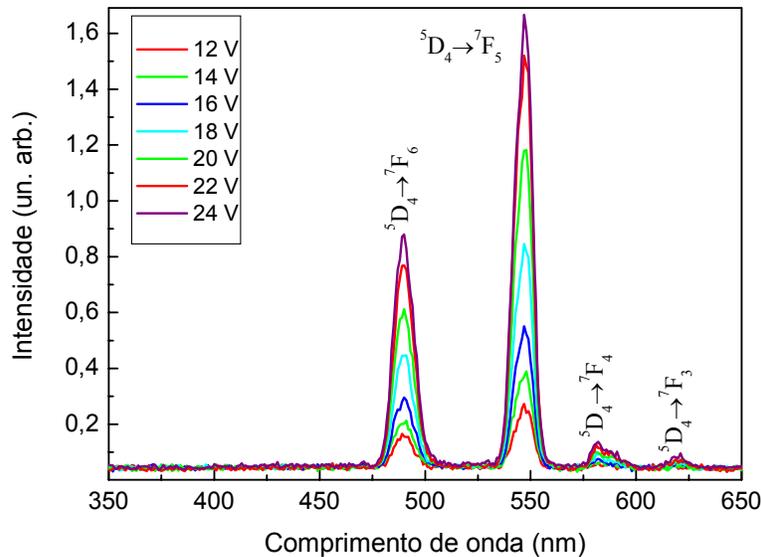


Fig. 6.65 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 5: ITO/MTCD(40)/Li[Tb(acac)<sub>4</sub>](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem.

As bandas emitidas por este último dispositivo são somente as linhas finas provenientes das transições intra-configuracionais f-f do íon Tb<sup>3+</sup>, sendo as que a mais expressivas são as  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$  (J = 3,4,5,6), com destaque para a transição hipersensível  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (~550 nm) que mostra uma alta intensidade relativa. Não é visível nenhuma banda de EL proveniente do MTCD.

Conseqüentemente conseguimos fabricar um dispositivo com alta pureza de cor, uma vez que não existem outras transições, que não sejam as linhas finas de emissão do Tb<sup>3+</sup>, conforme pode ser visto no diagrama de CIE, Fig. 6.66, onde X = 0,24; Y = 0,50 - ponto 5.

O gráfico da Fig. 6.67 apresenta a curva IxV deste dispositivo, que mostra um comportamento típico de diodo. O dispositivo liga com uma tensão bem mais baixa que o anterior, aproximadamente 12 volts e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 24V, refletindo claramente que a substituição do NPB pelo MTCD resultou numa melhora substancial no balanço de cargas do dispositivo.

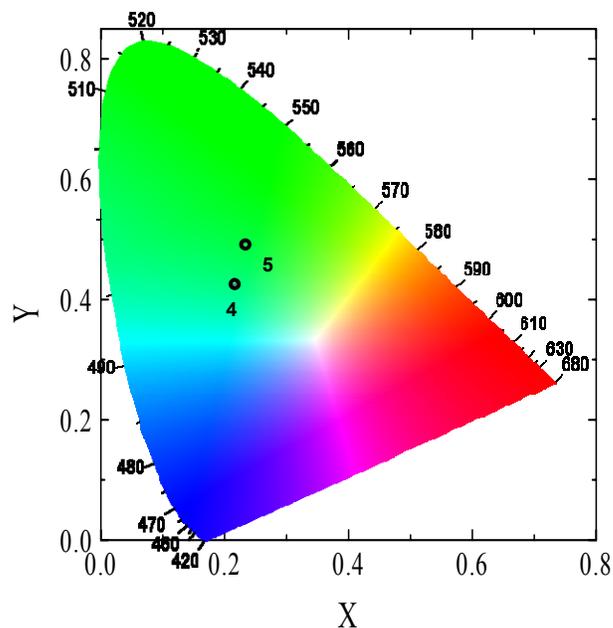


Fig. 6.66 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 4,  $X = 0,22$ ,  $Y = 0,43$  e para o dispositivo 5,  $X=0,24$  ;  $Y=0,50$ .

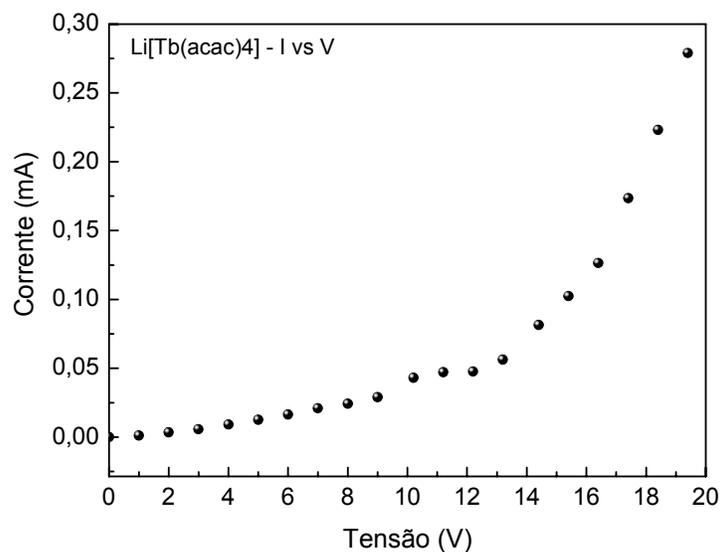


Fig. 6.67 - Característica I vs V para o dispositivo 5 - bicamada

Na Fig. 6.68 apresentamos os dois voltamogramas obtidos para os filmes dos sais de Lítio depositados sobre o eletrodos de grafite. Foram utilizadas as faixas de varredura de -1,5 a 1,5 V e de -2,0 a 2,0 V com uma velocidade de varredura de 50 mV/s para o complexo de európio e térbio respectivamente. Devido ao fato de que os eletrodos não estavam em contato com a solução, técnica conhecida como eletrodo modificado, (sec. 5.4.3.2), foi possível estender

a faixa de varredura sem o aparecimento do pico do hidrogênio. Dentro de cada gráfico está indicado o cálculo para o valor do HOMO, sendo 5,56 eV para o complexo de Európio e 5,60 eV para o complexo de Térbio.

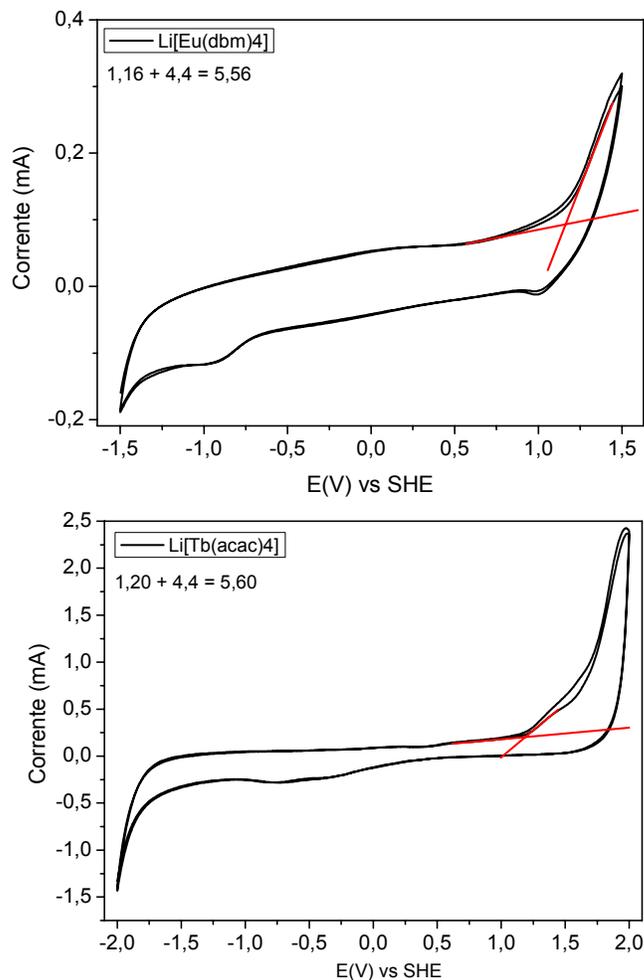


Fig. 6.68 - Voltamogramas dos sais de Lítio. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica.

Baseado nos valores do gap óptico e de HOMO, obtidos pelos experimentos de absorvância e voltametria cíclica respectivamente, foi possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), para o complexo de Európio, Térbio, mostrado na Fig. 6.69 juntamente com a função trabalho do NPB, MTCD,  $\text{Alq}_3$ , Alumínio e do ITO.

Calculando-se os níveis em função do nível de vácuo (zero) encontramos para o complexo de Európio um valor de HOMO de 5,56 eV indicando uma barreira pequena (0,36 eV) para a injeção de buracos a partir do HOMO do

NPB/MTCD usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 1,06 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira de energia alta em torno de 1,46 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Európio, calculado em 2,74 eV. Essa diferença sugere que para esses OLEDs os buracos são injetados mais eficientemente que os elétrons.

Para o complexo de Európio, a fina camada de Alq<sub>3</sub> usada no dispositivo 2, linhas pontilhadas da Fig. 6.69, não ajudou a balancear as mobilidades de carga para este dispositivo visto que, primeiro, possui um valor de LUMO de 2,6 eV, muito próximo ao valor encontrado para o complexo de Európio, ou seja, não contribui para no transporte de cargas, através do “efeito escada” e segundo, como já discutido para o complexo de Európio do sistema 1, a inserção dessa camada aumenta a injeção de elétrons no dispositivo o que provavelmente aumenta o número de éxcitons. Desta forma, a transferência de energia pode não ser suficientemente eficiente para promover todos estes éxcitons para o íon Eu<sup>3+</sup>, possibilitando assim a eletroluminescência do NPB. Porém, a viabilidade de construir o dispositivo sem uma camada de transportador de elétrons é uma indicação de que o complexo Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>] estudado aqui tem boas propriedades de condução elétrica.

Fazendo o mesmo tipo de análise para o composto de Térbio, encontramos um valor de HOMO de 5,6 eV e LUMO de 1,8 eV. A grande diferença entre os dois sais está no valor do LUMO. Isso se deve pelo fato de que o ligante orgânicos *acac* tem uma forte absorção em torno de 280 nm ( $E_g = 3,8$  eV), contra a absorção do ligante *bdm* que está para menores energias, em torno de 360 nm ( $E_g = 2,82$  eV). Sendo assim, existe uma grande barreira (2,4 eV) entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Térbio. Este é um típico caso onde é esperado que a inserção de uma camada de Alq<sub>3</sub> contribua para o efeito escada, promovendo um transporte mais equilibrado entre portadores positivos e negativos. Porém, como mencionado anteriormente, devido à falta de material, não foi possível contruir um OLED com essa arquitetura.

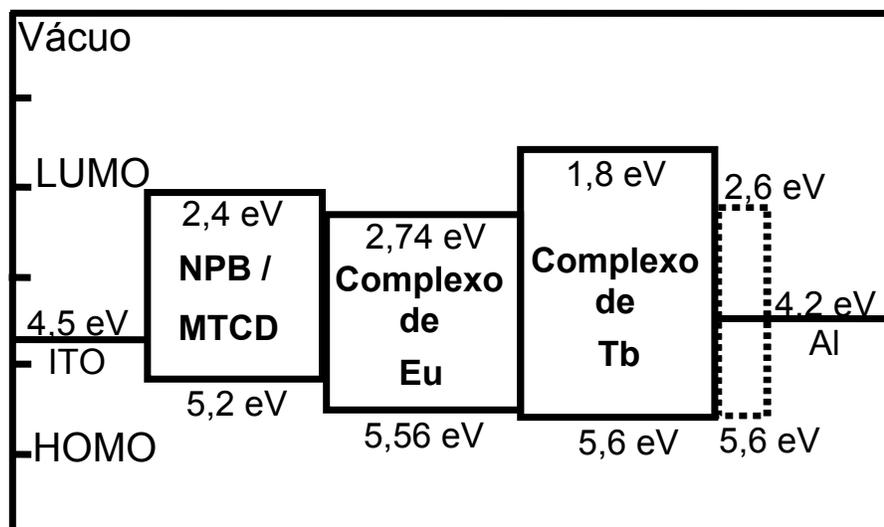


Fig. 6.69 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq<sub>3</sub>. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorvância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq<sub>3</sub> (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV).

#### 6.4.4. Conclusão (Sistema 3)

Como foi mencionado no início deste capítulo, os OLEDs baseados nos sais de Lítio, Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e Li[Tb(acac)<sub>4</sub>] como camada emissora e transportadora de elétrons não foram completamente caracterizados. Porém, mesmo preliminar, este estudo despontou como grande novidade, mostrando a construção de dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos tetrakis(β-dicetonatos) de TR, ou seja, compostos que possuem quatro ligantes β-dicetonas coordenados a um único íon TR.

Analisando primeiramente o complexo de Európio, concluímos que, ambos os dispositivos OLEDs, bicamada e tricamada, exibiram alta intensidade eletroluminescente. Porém a inserção de uma camada de Alq<sub>3</sub> no dispositivo 2 - tricamada promoveu o aumento da eletroluminescência do NPB dando, conseqüentemente, um banda de EL menos pura que a banda emitida pelo dispositivo 1. A explicação sugerida para o surgimento da banda do NPB está baseada na análise do diagrama rígido de energia construído para estes compostos. De acordo com essa análise, pode ter havido, neste caso, um ineficiente aproveitamento por parte do complexo de Európio do maior número

de éxcitons gerados devido a inserção da camada de Alq<sub>3</sub>, possibilitando assim, a migração de parte desses éxcitons para a camada do NPB.

Por fim, conforme predito pela teoria mostrada no capítulo 2 (sec. 2.2.1.1), vimos que o devido ao uso de uma fina camada de LiF (0,5 nm) entre o Al e camada emissora no dispositivo 3, há uma melhora nas características de I-V e um aumento da eficiência EL em comparação ao dispositivo 1. Neste caso, a proporção da banda de NPB diminuiu em relação à emissão de Európio. Conseqüentemente, conseguimos fabricar um dispositivo com maior pureza de cor no vermelho.

Foi observado pela primeira vez em nosso grupo as emissões intra-4f do Tértbio, à temperatura ambiente, dispositivos 4 e 5. Esse fato corrobora com a idéia de que a eficiência da emissão do íon terra-rara é aumentada face ao aumento do número de β-dicetonas coordenadas na molécula, contribuindo para promover a transferência de uma maior quantidade de energia para o íon central, como resultado direto do aumento do número de absorvedores-doadores.

A banda associada à eletroluminescência do NPB que aparece no dispositivo 4 é, como no caso do complexo de európio, devida ao transporte desbalanceado de portadores de cargas. Porém neste caso, é provável que este desbalanceamento seja devido a uma má configuração nas espessuras escolhidas para as várias camadas do dispositivo. Como a quantidade de material era pouca, contruímos o dispositivo, 5 usando o MTCD como transportador de buracos devido ao fato de que o ele não apresenta eletroluminescência. Assim, conseguimos garantir um dispositivo que não apresenta nenhuma outra emissão que não sejam as transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (~480 nm), a transição hipersensível  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (~550 nm), a  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (~585 nm), e a  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (~623 nm). O resultado é um dispositivo com uma alta pureza de cor, conforme pode ser visto no diagrama de CIE, Fig. 6.66, onde X = 0,24; Y = 0,50 - ponto 5.

## Referências Bibliográficas do Capítulo 6

- 
- [1] J. Kido, Y. Okamoto, Chem. Rev. 102, 2357 (2002).
- [2] M. P. Bemquerer, C. Bloch, H. H. Brito, E. E. S. Teotonio, M. T. M. Miranda, J. Inorg. Biochem. 91, 363 (2002).
- [3] I. Hemmila, V. Laitala, J. Fluoresc. 15, 529 (2005).
- [4] L.H. Kaminaster, Arch. Farm. Med. 5 (1996) 289.
- [5] R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos and M. Jafelicci, Jr. Journal of Alloys and Compounds, Volume 418, Issues 1-2, 20 July 2006, Pages 222-225.
- [6] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5th ed., Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1994.
- [7] H.F. Brito, O.L. Malta, C.A. Alves de Carvalho, J.F.S. Menezes, L.R. Souza, R. Ferraz, J. Alloys Compd. 275 (1998) 254.
- [8] H. Cao, X. Gao, C. Huang, Appl. Surf. Sci. 161 (2000) 443.
- [9] Reynaldo Gregorino Reyes Guerrero, Dispositivos eletroluminescentes orgânicos baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUR-Rio, 2004.
- [10] A. H. Kitai, Solid State Luminescence: Theory, Materials and Devices, 1st ed., Chapman and Hall, London, 1993.
- [11] R.E. Wan, G.A. Crosby, J. Mol. Spectrosc. 8 (1962) 315.
- [12] G.A. Crosby, R.E. Wan, R.M. Alire, J. Chem. Phys. 34 (1961) 743.
- [13] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B Silva, H. F. Brito, C.A. Achete, Thin Solid Films 420-421 (2002) 23.
- [14] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hummelgen, J. Solid State Electrochem. 7 (2002) 55.
- [15] Report by Optoelectronics Industry Development Association: Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for general illumination update 2002, August 2002.
- [16] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A.M. Alexander, P.I. Djurovich, B.W. D'Andrade, et al., New J. Chem. 26 (2002) 1171.
- [17] J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence spectroscopy, KA/PP, second ed., 1999
- [18] N.J.. Turro, Modern Molecular Photochemistry, University Science ed., 1999.
- [19] Charles, R. G.; Perrotto, A. J. Inorg. Nucl. Chem. 1964, 26, 373.
- [20] LIMA, Patricia Pereira de ; ALVES JUNIOR, S. ; MALTA, Oscar Loureiro ; CARLOS, Luiz Dias ; FERREIRA, Ruth A Sá ; PAVITHRAN, Rani ; REDDY, M. L. P. .. European journal of inorganic chemistry, v. 19, p. 3923-3929, 2006.

- 
- [21] H.F. Brito, O.L. Malta, C.A. Alves de Carvalho, J.F.S. Menezes, L.R. Souza and R. Ferraz, *J. Alloys and Compounds* 275-277 (1998) 254.
- [22] Z. Q. Gao, C, S, Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Syn. Met.* 111-112 (2000) 39.
- [23] Zhang Zhilin, Jiang Xueyin, Xu Shaohong, *Thin Solid Films* 361 (2000) 61.
- [24] Sang Woo Pyo, Sang Phil Lee, Han Sung Lee, Oh Kwau Kwon, Hyun Sue Hoe, Seung Hee Lee, Yong-kyoung Ha, Young Kwan Kim, Jung Soo Kim, *Thin Solids Films* 363 (2000) 232-235.
- [25] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B Silva, H. F. Brito, C.A. Achete, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 23.
- [26] Kaixia Yang, Wenbao Gao, Jinghua Zhao, Jiabin Sun, Shaoxin Lu, Shiyong Liu, *Syn. Met.* 132 (2002) 43.
- [27] Dongxu Zhao, Wenlian Li, Zirou Hong, Xingyuan Liu, Chunjun Liang, Dan Zhao, *Journal of Luminescence* 82 (1999) 105.
- [28] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hummelgen, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2002) 55.
- [29] Weissman, S.I., 1942. *J. Chem. Phys.* 10, 214.
- [30] K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 35, Chp. 225, Elsevier, 2005.
- [31] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102, 2357 (2002).
- [32] M. P. Bemquerer, C. Bloch, H. H. Brito, E. E. S. Teotonio, M. T. M. Miranda, *J. Inorg. Biochem.* 91, 363 (2002).
- [33] I. Hemmila, V. Laitala, *J. Fluoresc.* 15, 529 (2005).
- [34] H.W. Sands Corp., <http://www.hwsands.com/index.html>, 2004.
- [35] Liang, C.J., Li, W.L., Hong, Z.R., Liu, X.Y., Peng, J.B., Liu, L., Lu, Z.Y., Xie, M.Q., Liu, Z.B., Yu, J.Q., Zhao, D.Q., 1997. *Synth. Met.* 91, 151.
- [36] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 152

## 7

# Fotodegradação de Compostos Orgânicos

## 7.1. Introdução

O atual estágio de desenvolvimento da área dos materiais orgânicos luminescentes tem contribuído, cada vez mais, para o estudo e para a investigação do potencial tecnológico desses materiais como elementos ativos de dispositivos e sensores eletroluminescentes. Inúmeras indústrias e grupos de pesquisa têm demonstrado grande interesse na compreensão e na elucidação das propriedades ópticas e elétricas desses materiais, com o objetivo principal de melhorar o desempenho e a vida útil dos dispositivos<sup>[1,2,3]</sup>.

Apesar da importância do estudo da estrutura eletrônica destes dispositivos para a compreensão do seu princípio de operação, poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura<sup>[4,5]</sup>. Entretanto, a degradação desses materiais quando em presença de luz (efeito conhecido como fenômeno de fotodegradação ou fotoxidação) e/ou ao contato do ar e da umidade tem sido um dos principais efeitos que limitam a eficiência comercial dos seus dispositivos<sup>[6,7,8,9]</sup>. Este fato constitui uma limitação intrínseca destes dispositivos e ainda hoje não são totalmente compreendidos os mecanismos de degradação envolvidos a ponto de evitá-los<sup>[10,11,12]</sup>.

Os filmes orgânicos moleculares são em geral amorfos, porém exibem uma complexa morfologia contendo áreas de ordem local ou microcristalinidade com tamanhos típicos bem abaixo do comprimento de onda da luz visível e todas as suas propriedades ópticas, incluindo a fotoxidação, são dependentes destas variações em morfologia. Em particular, a mobilidade dos estados eletrônicos excitados, tais como éxcitons e polarons, é fortemente dependente da estrutura local<sup>[13,14]</sup>.

Um aspecto adicional e extremamente importante relacionado à estabilidade de operação dos OLEDs consiste na sua resistência à radiação proveniente do ambiente, como a intensa luz solar. Novamente, poucos dados são disponíveis na literatura.

Dessa forma, como parte de um estudo sistemático da estrutura eletrônica e com o objetivo de simular a fotodegradação de materiais orgânicos utilizados

na fabricação de OLEDs, filmes moleculares de Alq<sub>3</sub>, MTCD e do complexo β-dicetonato de Európio, o Eu(tta)<sub>3</sub>(tppo)<sub>2</sub> foram irradiados com luz síncrotron e estudados através das técnicas espectroscópicas NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*), UPS (*Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) e XPS (*X-ray Photoemission Spectroscopy*), utilizando a radiação síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) como fonte incidente. Para tal, foram realizadas medidas nas linhas de luz SGM (*Spherical Grating Monochromator beam line*) e TGM (*Toroidal Grating Monochromator beam line*), cobrindo a região de valência bem como a região de camada interna (borda 1s do carbono, 1s do nitrogênio e 1s do oxigênio).

A fotodegradação foi induzida trabalhando-se com luz síncrotron não-monocromática (ordem zero), a fim de se estudar o processo de degradação induzido pela exposição deste material à intensa radiação luminosa. A importância de se realizar este estudo no LNLS é devido ao fato de que com a radiação síncrotron é possível estudar os efeitos de fotodegradação numa escala acelerada.

Este estudo vem sendo realizado em parceria com o grupo coordenado pela professora Maria Luiza Rocco do Departamento de Físico-química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Por outro lado, nem sempre a degradação devido à incidência de radiação U.V. é indesejada. A importância da detecção da dosagem de radiação UV, em particular na pele humana, e também para controle de processos industriais e na área médica, tem sido objeto de constante preocupação no meio científico. Neste sentido, apresentaremos neste capítulo um estudo da viabilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV.

## **7.2. Espectroscopia de fotoelétrons (Fotoabsorção e Fotodegradação)**

Partindo do conceito de que os elétrons, em átomos ou moléculas, estão localizados em orbitais de energias bem definidos se pode definir a espectroscopia de fotoelétrons como sendo a técnica que permite a análise da energia dos elétrons ejetados (fotoelétrons) de uma amostra, quando esta é bombardeada com um feixe de fótons <sup>[15]</sup>. Assim, nesta técnica, incide-se um

feixe de fótons, de energia conhecida, sobre uma amostra, que pode ser sólida ou gasosa, e mede-se a energia cinética dos elétrons (fotoelétrons) ejetados. A partir dessa energia, pode-se determinar a energia de ligação do elétron ejetado, ou seja, a energia do orbital de onde foi retirado o elétron.

É desta forma que a *PES* (*Photon Electron Spectroscopy*) fornece um conjunto completo das energias de ligação (potenciais de ionização) dos elétrons numa molécula ou átomo, desde os elétrons da camada de valência até os elétrons das camadas mais internas (caroço), proporcionando assim, uma forma de identificação de compostos moleculares, uma vez que essa energia varia de acordo com o orbital de origem <sup>[15,16]</sup>.

Para ejetar um elétron de um determinado orbital, a *PES* utiliza uma fonte que pode ser (i) Tubo de raios X – utilizado na espectroscopia de XPS; (ii) Lâmpada de descarga de gás nobre – utilizada em espectroscopia de UPS e (iii) Luz Síncrotron – utilizado na espectroscopia de XPS e UPS.

Neste trabalho, utilizamos as técnicas de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e de UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*). Essas técnicas se distinguem pela fonte de luz utilizada para provocar a ionização da amostra. As fontes utilizadas na espectroscopia de XPS (tubos de raios X ou luz síncrotron) permitem ionizar elétrons que se encontram nos orbitais mais internos (caroço) da amostra, enquanto que as fontes utilizadas na espectroscopia de UPS (lâmpadas de descarga de gás nobre ou luz síncrotron) permitem ionizar elétrons que se encontram nos orbitais mais externos, orbitais de valência, da amostra.

A seguir mostraremos os pontos mais relevantes dessas técnicas, o suficiente para ajudar na compreensão dos resultados apresentados. Para um maior aprofundamento no assunto se pode consultar uma variedade muito vasta de publicações que abrange de artigos científicos a livros didáticos. Além dessas fontes de informação, estas técnicas e uma boa parte desses resultados, estão descritos na dissertação de tese de mestrado do aluno Erlandsson A. de Souza, orientado da professora Maria Luiza Rocco do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, fruto da profícua colaboração entre nossos grupos de pesquisa<sup>[16]</sup>.

### 7.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) teve o seu estudo iniciado por volta dos anos cinquenta quando se tentava melhorar a resolução e a sensibilidade dos espectrômetros  $\beta$ , de tal forma que pudessem obter a energia de ligação dos átomos, utilizando para isso fontes de raios X moles (aproximadamente 1 keV de energia) No início, essa técnica era voltada somente para análises de bulk ou gases, porém a partir da década de setenta passou a ser utilizada também para a análise de superfícies, devido à construção e à venda dos primeiros instrumentos de ultra-alto vácuo<sup>[17]</sup>.

O princípio físico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico formulado por Einstein em 1905. Nesta técnica, incide-se um feixe de luz (fótons) de energia ( $h\nu$ ) conhecida sobre uma amostra e mede-se a distribuição de energia cinética dos fotoelétrons ejetados, conforme ilustrado pela Fig. 7.1.

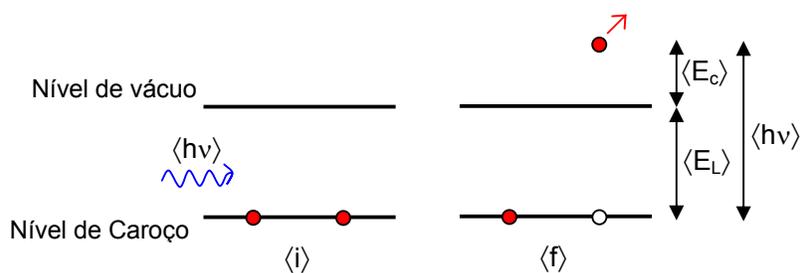


Fig. 7.1 - Esquema do processo de fotoemissão.

O fotoelétron ejetado possui uma energia cinética que é obtida a partir da equação de Einstein:

$$E_L = h\nu - E_C$$

onde,  $E_L$  é a energia de ligação do elétron,  $E_C$  é a energia cinética medida pelo instrumento e  $h\nu$  é a energia do fóton. A partir das medidas de  $E_C$ , pode-se obter os valores de  $E_L$  e conhecendo-se esses valores se pode identificar o elemento de onde esse elétron foi ejetado, consultando os dados disponíveis na literatura<sup>[18]</sup>.

As informações quantitativas de XPS são obtidas utilizando a equação:

$$I_a = \Phi_{RX} \times C_a \times \sigma \times P \times A \times T$$

Nessa equação,  $\Phi_{RX}$  é o fluxo de fótons de raios X;  $C_a$  é a concentração da espécie desejada;  $\sigma$  é a seção de choque de ionização; P é a probabilidade de escape do fotoelétron, A é a aceitação angular do analisador; e T é a função de transmissão do analisador.

### **7.2.2. Espectroscopia de Camada Interna - NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*)**

A espectroscopia de camada interna estuda a estrutura eletrônica de átomos ou moléculas através da excitação de elétrons do caroço atômico para orbitais não ocupados (virtuais). Os espectros obtidos por essa técnica apresentam uma estrutura mais simples que os espectros da camada de valência, pois estes orbitais apresentam energias muito próximas, enquanto que os orbitais do caroço refletem a distribuição dos orbitais finais.

A espectroscopia de camada interna necessita de uma fonte de luz variável e com energia suficiente para promover o elétron do caroço para um orbital desocupado. Uma fonte de luz capaz de fornecer essas características é a luz síncrotron.

As principais vantagens dessa técnica são:

- a) As diferenças de energia entre os orbitais do caroço são bastante grandes, permitindo dessa forma a observação de um número reduzido de transições eletrônicas;
- b) Os elétrons gerados preservam suas características dos orbitais atômicos.

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios X – NEXAFS (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*), também conhecida como XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), no estudo de filmes finos de materiais orgânicos empregados em OLEDs. Esta técnica também foi usada para estudar o processo de degradação nestes materiais.

A técnica de NEXAFS foi desenvolvida com o objetivo de determinar a estrutura de moléculas ligadas à superfícies, em particular, moléculas de baixo

número atômico. Essa técnica teve uma grande difusão no estudo de superfícies, devido ao uso da radiação síncrotron como fonte de excitação. A utilização da radiação síncrotron permitiu uma expansão do domínio científico sobre a espectroscopia de absorção de raios-X para a determinação de estruturas locais, em regiões atômicas selecionadas e em sistemas muito complexos. O estudo de NEXAFS permite obter informação sobre o tipo de ligação química que um determinado átomo faz com outros átomos da molécula (ligações intramoleculares) ou com átomos de moléculas vizinhas (ligações intermoleculares). Isso é obtido selecionando uma borda específica desse átomo, na maioria dos casos, a borda K ou L. Com os dados de NEXAFS, pode-se saber que tipo de ligação (simples, dupla ou tripla) existe em uma molécula, bem como o comprimento dessas ligações e ainda, no caso de estudos de superfícies, permite determinar a orientação que uma dada molécula adsorve sobre um substrato. A determinação dos orbitais responsáveis pela adsorção química pode ser feita comparando-se os espectros de NEXAFS obtidos para a molécula livre (fase gasosa) e para a molécula adsorvida<sup>[19]</sup>.

O espectro de absorção de raios-X de moléculas pode ser separado em uma parte discreta e uma parte contínua, abaixo e acima, respectivamente, do nível de vácuo, EV. A intensidade de uma transição de um elétron de camada interna para um orbital molecular não ocupado, é dada por:

$$I \propto [E \langle f | M_U | i \rangle]^2$$

onde  $E$  corresponde ao vetor campo elétrico da radiação incidente,  $i$  e  $f$  representam os estados inicial e final, respectivamente, e  $M_U$  é um componente cartesiano do dipolo elétrico associado à transição. Por essa equação, uma transição só é permitida se o produto direto das representações irredutíveis correspondentes a  $i$  e  $f$  e  $M_U$  for igual, ou contiver a representação totalmente simétrica do grupo de ponto da molécula<sup>[19]</sup>. Dessa forma, conhecendo-se a simetria dos estados envolvidos na transição bem como dos componentes de  $M_U$ , é possível realizar uma primeira tentativa no sentido de atribuir as estruturas presentes nos espectros de fotoabsorção.

O espectro da camada K de átomos e moléculas contém uma variedade de ressonâncias pronunciadas, que correspondem à transições eletrônicas de um elétron do nível K para estados próximos ao nível de vácuo e, conseqüentemente do PI. A simetria simples e a natureza localizada do estado

inicial (1s) favorecem, em muitos casos, o estudo das camadas K<sup>[19]</sup>. Dependendo da simetria do estado final envolvido na transição, pode-se distinguir, no espectro de fotoabsorção, ressonâncias do tipo  $\pi$  ou  $\sigma$ . Estas ressonâncias serão discutidas, com mais detalhes, nos tópicos a seguir.

#### 7.2.2.1. Ressonâncias $\pi^*$

Nos espectros de NEXAFS, a ressonância que apresenta forma mais acentuada e cujo pico aparece em menor energia é a ressonância  $\pi^*$ . Essa ressonância corresponde a uma transição de um elétron do caroço para um orbital antiligante  $\pi^*$  da molécula, ou seja, são transições  $1s \rightarrow \pi^*$ . Em todos os espectros de camada K conhecidos, de moléculas de baixo número atômico (Z), a ressonância  $\pi^*$ , se presente, é a estrutura de menor energia e sua posição aparece abaixo do PI do elétron  $1s$ <sup>[19]</sup>. Essa ressonância somente é observada em moléculas que apresentam ligações  $\pi$ , ou seja, ela estará presente em compostos que contêm ligações duplas ou triplas. A largura natural dos picos de ressonâncias é determinada pelo tempo de vida do estado excitado, determinado pelo decaimento do buraco do caroço, e pelo movimento vibracional da molécula.

#### 7.2.2.2. Ressonâncias de Forma, $\sigma^*$

A ressonância de forma,  $\sigma^*$ , é considerada um estado quase-ligado, onde o elétron excitado é, temporariamente, preso em uma barreira de potencial, onde os estados moleculares finais são produzidos com amplitudes intensificadas e localizadas acima do nível de vácuo<sup>[19]</sup>. Essas ressonâncias são estruturas de maior largura e de maior energia, localizadas acima dos potenciais de ionização (PI) da molécula. A largura em energia das ressonâncias  $\sigma^*$  está relacionada com o tempo de vida do estado eletrônico quase-ligado e essa largura é maior quanto mais próximo do nível de vácuo estiver o orbital onde se encontra o elétron excitado.

Os orbitais moleculares  $\sigma^*$  são dirigidos segundo o eixo de ligação de dois átomos, dessa forma, a ressonância  $\sigma^*$  torna-se muito mais sensível à

separação internuclear. Nesta ressonância, o elétron excitado fica aprisionado no potencial do orbital molecular  $\sigma^*$ , espalhando-se entre o átomo que contém o buraco e seu vizinho, gerando uma condição ressonante dependente da distância internuclear. Dessa forma, em alguns casos mais simples, é possível determinar distâncias de ligação através das ressonâncias  $\sigma^*$  [19].

Os espectros de fotoabsorção obtidos neste trabalho serão discutidos utilizando esta nomenclatura e as características destas ressonâncias.

### 7.3. Luz Síncrotron

O LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron está localizado em Campinas, São Paulo e, no momento, é o único laboratório desse gênero existente no Hemisfério Sul. O LNLS, em 1987, começou a realizar um ambicioso projeto: colocar o Brasil num seleto grupo de países capazes de produzir luz síncrotron. Este objetivo foi alcançado e, desde julho de 1997, centenas de pesquisadores, do Brasil e do Exterior, utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas que visam desbravar novas fronteiras de conhecimento sobre os átomos e as moléculas.

A luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético indo do infravermelho (0,1 eV) até os raios gama duros (100.000 eV). Neste intervalo estão incluídos os Raios-X, Luz Ultravioleta e Infravermelha, além da Luz Visível.

Em geral um laboratório acelerador de partículas, como o LNLS, pode ser desmembrado em cinco partes fundamentais, o acelerador linear, o acelerador circular intermediário, o anel de armazenamento, as linhas luz e suas respectivas estações de trabalho. O acelerador de partículas linear é um tipo de acelerador, onde os elétrons são acelerados em uma trajetória reta após serem extraídos de uma placa metálica por ação de ondas de rádio. O acelerador linear do LNLS gera elétrons com energia de 120 MeV. O Acelerador circular intermediário, também chamado de booster, é constituído por câmaras de vácuo, imãs dipolares e cavidade de rádio-freqüência. O acelerador circular do LNLS possui 33 metros de circunferência e é utilizado para receber os elétrons provenientes do acelerador linear e ampliar a energia desses, fazendo-os percorrer uma trajetória circular. Após percorrerem essa trajetória, os elétrons saem desse

acelerador com uma energia de 500 MeV e são direcionados ao anel de armazenamento.

Assim, os elétrons oriundos do acelerador circular intermediário são direcionados ao anel de armazenamento, que possui 93 m de circunferência. Os elétrons ao circularem nesse anel têm sua energia aumentada, podendo gerar feixes com energia de até 1,37 GeV. O anel de armazenamento possui 12 imãs, aos quais podem ser acopladas duas linhas de luz em cada um. Assim, no LNLS tem-se a possibilidade de acoplar 24 linhas de luz, porém atualmente somente 12 estão em funcionamento sendo que três dessas linhas chegam feixes de Ultravioleta e em sete chegam feixes de raios-X. É na linha de luz que os feixes são "preparados" para ter utilidade nas estações experimentais utilizadas pelos cientistas. Ou seja, em cada linha há um monocromador que define a característica da luz que será utilizada no experimento científico, ou seja, cada linha de luz tem características próprias e nela se faz determinado tipo de trabalho.

A Estação Experimental é instalada na linha de luz. Cada estação é formada por equipamentos e instrumentação que permitem ao pesquisador realizar pesquisas utilizando a luz síncrotron. Uma estação experimental inclui o sistema porta-amostra (no qual é colocada a amostra do material que se quer analisar), aparelho goniométrico (que permite posicionar a amostra para receber adequadamente a incidência da luz síncrotron) e detectores de feixes de fótons espalhados ou transmitidos (que registram os acontecimentos físicos que ocorrem nos átomos e moléculas do material em estudo). Veja abaixo gráfico com características técnicas de cada uma delas (fonte: [www.lnls.br](http://www.lnls.br)).

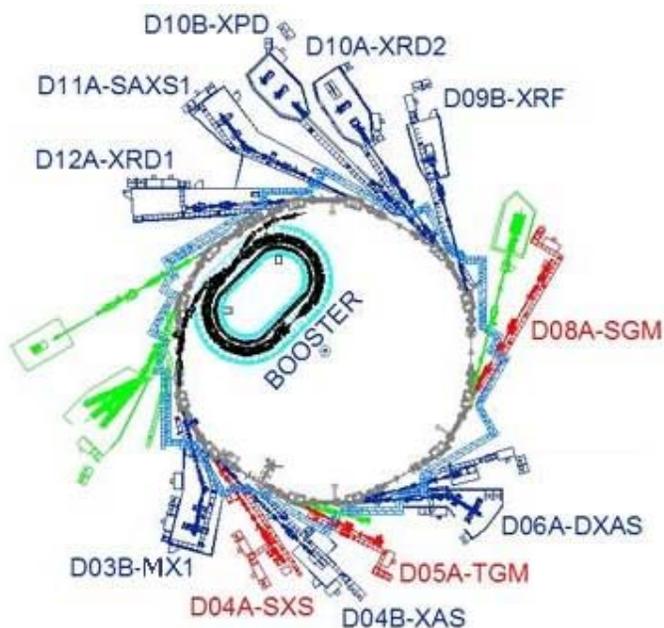


Fig. 7.2 – Mapa das linhas de Luz instaladas no LNLS. As linhas de luz que operam em raio-x estão representadas em azul, as linhas de luz que operam em ultravioleta e raios-x moles estão representadas em vermelho. Também aparecem no mapa, em verde, as três novas linhas previstas.

### 7.3.1. Linhas de Luz utilizadas neste trabalho

#### 7.3.2. D08A - SGM (*Spherical Grating Monochromator beam line*)

Esta linha é utilizada para a espectroscopia de ultravioleta de vácuo e raios-x moles. Suas principais aplicações são: Foto-absorção na borda K do Carbono, Nitrogênio e Oxigênio, espectroscopia de fotoelétrons, dicroísmo magnético circular na borda L dos metais de transição e foto-dissociação. Esta linha opera com as seguintes características:

Fonte: Ímã defletor D08A ( $4^\circ$ )  $a_y = 0,26$  mm

Faixa de energia: 250-1000 eV (250 - 1500 em condições de fluxo e resolução reduzidos)

Resolução espectral:  $E/\Delta E$  melhor que 2000

Tamanho do feixe na amostra:  $(0,5 \times 0,5)$  mm<sup>2</sup>

### 7.3.3. D05A - TGM (*Toroidal Grating Monochromator beam line*)

Esta linha é utilizada para a espectroscopia de ultravioleta de vácuo, utilizada para pesquisas relacionadas com física de superfícies, química de superfícies, espectroscopia molecular, estrutura eletrônica da matéria condensada, espectroscopia de massa. Esta linha opera com as seguintes características:

Monocromador: Três grades toroidais.

Faixa de energia: 300-100 eV(40-120 Å), 100-35 eV(120-360 Å), 35-12 eV(360-1.000 Å)

Resolução spectral: melhor que 0,1 Å (40-120 Å), melhor que 0,3 Å (120-360 Å), melhor que 1,1 Å (360-1.000 Å)

Dispersão: melhor que 30,2 Å/grau

Elementos focalizantes: Dois espelhos toroidais

Fluxo na amostra: 1013 fótons/seg (1,3 GeV @100 mA)

Detetores: Analisador de energia de elétrons, detetor de fluorescência, detetor de elétrons por tempo de voo.

Tamanho do feixe na amostra: (2 x 0.5) mm<sup>2</sup>

## 7.4. Experimental

Nesta seção apresentaremos os procedimentos utilizados para a deposição dos filmes de MTCD, Alq<sub>3</sub> e o complexo de Európio, bem como as técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterização desses compostos.

### 7.4.1. Deposição dos filmes

Todos os filmes finos dos compostos orgânicos utilizados em OLEDs foram depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de vidro/ITO, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4.

Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em cadinhos de tungstênio e/ou molibdênio na seqüência mostrada abaixo, a partir de uma pressão base de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante a evaporação a pressão ficou entre  $3 \times 10^{-6}$  a  $6 \times 10^{-6}$  Torr, com taxas de deposição que entre 0.1 a 0.3 nm/s.

### 7.4.2. Montagem dos filmes orgânicos para análise por UPS, XPS e NEXAFS

Os compostos orgânicos foram depositados, individualmente, em um substrato de vidro/ITO, utilizando o sistema citado acima. Esses substratos foram então presos a um porta-amostra, através de fita dupla face. O porta-amostra era então fixado a um manipulador comercial XYZ, de precisão, que permite o movimento de rotação, em torno do eixo do manipulador, como também o deslocamento da amostra nas direções x, y e z, possibilitando assim o seu posicionamento em relação ao feixe de luz.

A disposição dos compostos orgânicos no manipulador, estão mostradas na Fig. 7.3. A região compreendida entre os filmes dos compostos orgânicos era preenchida com material fluorescente, neste caso o ZnS dopado, para permitir a visualização e localização do feixe de luz durante o experimento.

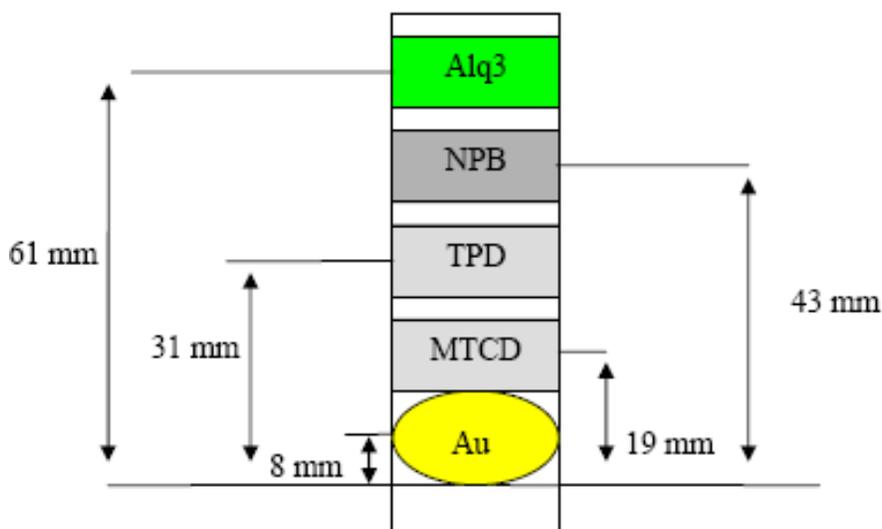


Fig. 7.3 - Disposição dos filmes dos compostos orgânicos empregados em OLEDs no porta-amostra utilizado para os experimentos de UPS, XPS e NEXAFS realizados no LNLS.

Além disso, foi usada cola prata nos cantos das amostras para garantir um bom contato elétrico, e assim evitar que as amostras fiquem carregadas durante o experimento. A calibração da energia foi feita, usando-se os valores conhecidos para as transições  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$  a 83.9 e 87.9 eV respectivamente para uma folha de ouro montada junto com as amostras orgânicas, e conectada eletricamente no mesmo porta amostras [20].

Os espectros de XPS e UPS das amostras de Alq<sub>3</sub>, MTCD, e o complexo de Európio foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, em dois períodos distintos: julho de 2003 e setembro de 2003. No mês de julho de 2003, utilizou-se a linha de luz SGM que cobre uma faixa de energia de 250 eV a 1000 eV. As bordas analisadas para cada composto foram as seguintes, utilizando as técnicas citadas abaixo:

No mês de setembro, utilizou-se a linha de luz TGM. Nessa linha de luz, somente a borda 1s do carbono pode ser analisada, já que esta linha de luz cobre somente de 12 a 310 eV. Os espectros de valência (UPS) foram obtidos para ambos os materiais estudados. Os espectros de XPS e UPS foram obtidos medindo-se a energia cinética dos fotoelétrons gerados durante o bombardeio da amostra pelo feixe de fótons. Essa medida foi feita utilizando um analisador de energia de elétrons hemisférico, modelo 10-36, com lentes eletrostáticas Omni III. Esse analisador trabalha na faixa de energia de 0-1600 eV, com resolução de 25 meV. A energia de passagem típica é de 46,95 eV. A detecção dos elétrons foi feita por um detector channeltron. Os gráficos foram plotados como intensidade versus energia de ligação.

A aquisição dos dados de NEXAFS foi feita pelo método da medida da corrente total de elétrons na amostra (TEY – *Total Electron Yield*). Neste método, o feixe de fótons (luz síncrotron) atravessa primeiramente uma tela de ouro que está ligada a um picoamperímetro da marca Keithley, e depois incide na amostra, também ligada a um picoamperímetro da mesma marca. A corrente medida na folha de ouro ( $I_0$ ) e a corrente medida na amostra ( $I$ ) são então enviadas ao software da linha de luz, que gera um gráfico de intensidade ( $I/I_0$ ) contra energia do fóton.

A fotodegradação foi realizada irradiando-se o filme com radiação não-monocromática (ordem zero) por 30 minutos, e medindo-se os espectros de fotoabsorção antes e após irradiação. Dessa forma, foi possível acompanhar a degradação e as principais quebras ocorridas nos filmes, devido a sua exposição à intensa radiação luminosa.

## 7.5. Resultados

Os primeiros estudos para avaliar a fotodegradação dos compostos orgânicos usados em OLEDs foram iniciados, dentro do nosso grupo, como parte do trabalho de tese do pesquisador Reynaldo Reyes [29]. Os primeiros testes foram realizados utilizando-se filmes finos de vários compostos orgânicos

utilizados para a fabricação de OLEDs. Estes compostos foram depositados termicamente sobre vidro, com uma espessura típica de 50 nm. As amostras foram iluminadas com a própria lâmpada de xenônio do espectrofluorímetro, com uma intensidade de incidência sobre a amostra de aproximadamente 1 mW/cm<sup>2</sup>. Todas as medidas foram realizadas a uma temperatura ambiente de 25 °C, com uma umidade relativa de 55 %. As medidas de fotoluminescência foram realizadas imediatamente após a deposição do filme, exceto quando indicado diferentemente.

A título de comparação com os atuais resultados, mostraremos a seguir alguns resultados dessa primeira investigação.

As Fig. 7.4(a-d) apresentam os resultados da evolução da fotoluminescência dos compostos orgânicos irradiados com luz UV da lâmpada de Xe do espectrofluorímetro ( $\lambda_{\text{exc}} = 379 \text{ nm}$ ). Na representação 3D dos espectros podemos observar que a FL mostra um decaimento conforme é incrementado o tempo de irradiação. O decaimento da intensidade de emissão em função do tempo pode ser ajustado por uma exponencial decrescente, como é mostrado no gráfico da Fig. 7.4(d), a partir do qual é encontrada a constante de tempo <sup>[29]</sup>.

A Fig. 7.4(a) mostra o espectro de fotoluminescência do MTCD. Como pode ser observado, o espectro de emissão é caracterizado por uma banda larga, centrada em 450 nm, cuja intensidade decai continuamente em função da exposição à radiação U.V. Como mencionado anteriormente, o decaimento da intensidade de emissão em função do tempo pode ser ajustado por uma exponencial decrescente, Fig. 7.4(d), a partir do qual é encontrada a constante de tempo de  $\tau = 45,8 \pm 1,8$  minutos. Este resultado indica que o MTCD é menos afetado pela radiação U.V se o comparado, por exemplo, com o tempo de decaimento do Alq<sub>3</sub> ( $19,6 \pm 1,4 \text{ min}$ ) e do complexo de Európio, [Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>] ( $23,2 \pm 2,1 \text{ min}$ )<sup>[29]</sup>.

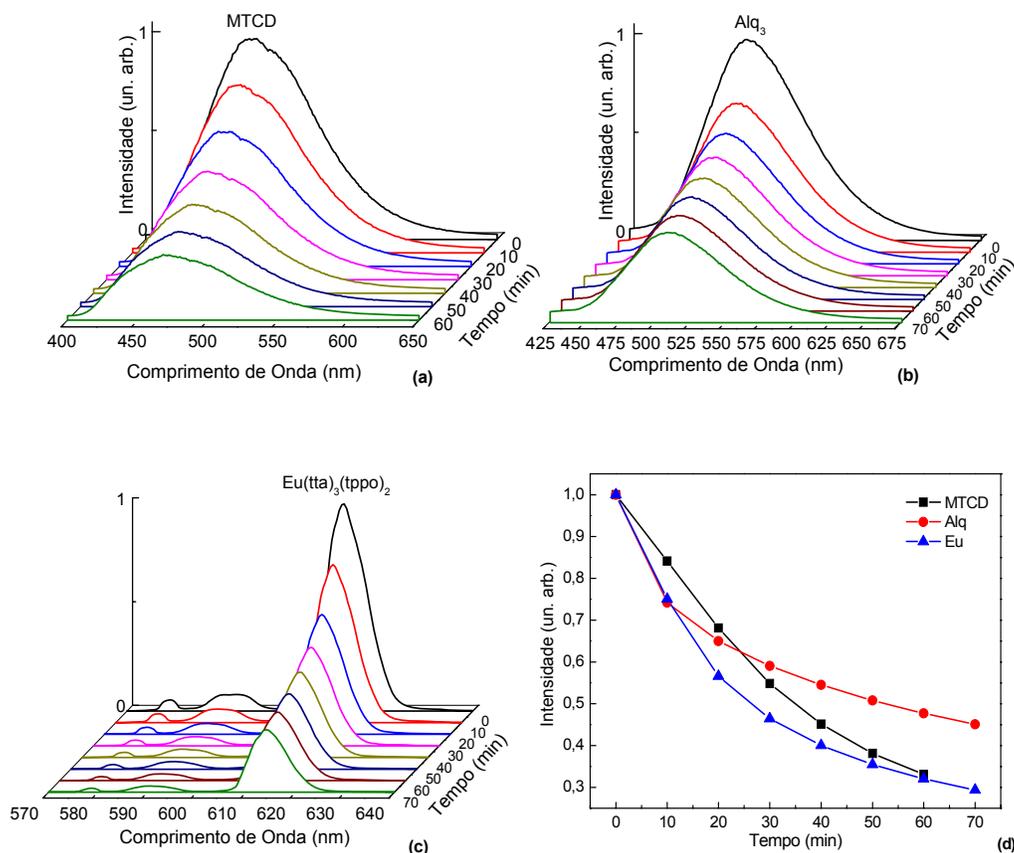


Fig. 7.4 - Representação 3D dos espectros de emissão (FL) do MTCD - gráfico (a), do Alq<sub>3</sub> - gráfico (b) e do complexo de Európio - gráfico (c), irradiados com lâmpada UV em 379, 397 e 348 nm, respectivamente. Decaimento da intensidade de FL em função do tempo de irradiação para os três compostos, gráfico (d). As constantes de tempo para os compostos são  $45,8 \pm 1,8$  min para o MTCD,  $19,6 \pm 1,4$  min para o Alq<sub>3</sub> e  $23,2 \pm 2,1$  min para o complexo [Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], considerando-se a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon Eu<sup>3+</sup> [29].

Deste primeiro trabalho, concluiu-se que tanto a irradiação com luz UV, quanto a exposição aos agentes atmosféricos (oxigênio, água, umidade, etc.) contribuem para uma rápida degradação dos complexos orgânicos com conseqüente decaimento da fotoluminescência. Como conseqüência, durante todo o trabalho de fabricação e caracterização de OLEDs que se seguiu em nosso grupo tentou-se sempre minimizar ao máximo a exposição dos compostos utilizados na fabricação dos OLEDs à luz ambiente e à atmosfera. Uma das precauções utilizadas foi de realizar as medidas logo após o processo de fabricação (deposição), ou, em algum caso particular, realizando um encapsulamento do dispositivo.

Estes primeiros resultados nos motivaram a continuar investigando as causas da diminuição da FL e da degradação dos compostos orgânicos. Assim surgiu a idéia executar os estudos de fotoabsorção e fotodegradação no

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A seguir apresentaremos os resultados desse trabalho.

### 7.5.1. Alq<sub>3</sub>

O espectro de NEXAFS do Alq<sub>3</sub> medido na borda 1s do carbono foi obtido medindo-se a corrente total de elétrons na amostra (TEY) e cobrindo a faixa de energia de 270 a 330 eV. O espectro é mostrado na Fig. 7.5, e está em ótima concordância com dados da literatura [4]. As primeiras três estruturas, em torno de 285 eV, correspondem a ressonâncias  $\pi^*$ , associadas a transições do elétron 1s do carbono para orbitais não ocupados (transições C 1s  $\rightarrow \pi^*$ ).

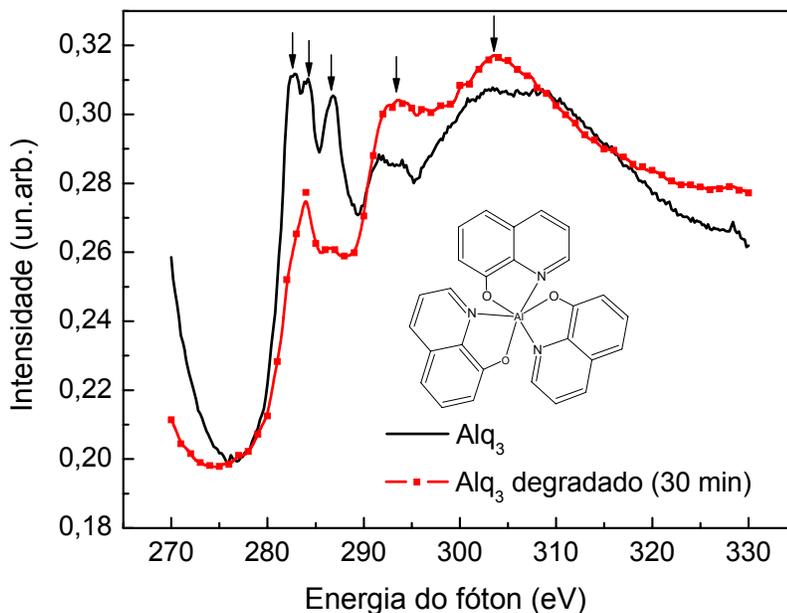


Fig. 7.5 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

Estas atribuições são baseadas em cálculos teóricos realizados para o Alq<sub>3</sub> [5,16], (Fig. 7.6) que mostram que:

a) O LUMO do Alq<sub>3</sub> apresenta maior densidade eletrônica no lado piridil do ligante 8-hidroxiquinolina, e dessa forma contém contribuição significativa do átomo de nitrogênio e pequena do átomo de oxigênio.

b) No segundo orbital virtual (LUMO+1), a densidade eletrônica está localizada somente sobre os átomos de carbono do ligante, sem contribuição

dos átomos de nitrogênio e oxigênio, indicando uma transição do tipo  $C\ 1s \rightarrow \pi^*$  do carbono.

c) O terceiro orbital virtual (LUMO+2) contém novamente contribuição dos átomos de nitrogênio e oxigênio.

As bandas largas localizadas em 291 eV e 305 eV, acima do potencial de ionização, podem ser associadas a transições do tipo  $C\ 1s \rightarrow \pi^*$  [21].

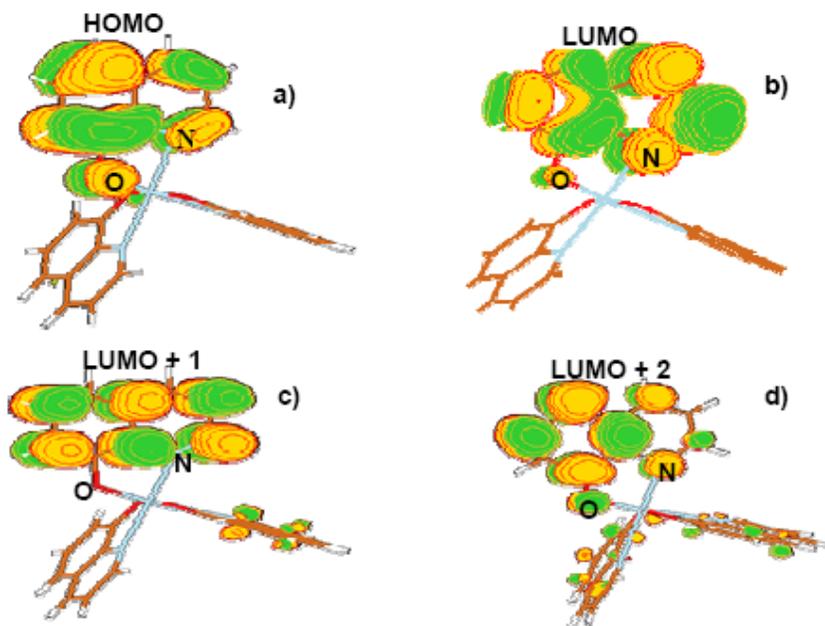


Fig. 7.6 - Orbitais moleculares do  $Alq_3$  obtidos pelo programa computacional Gaussian 98, utilizando o método Hartree-Fock na base 6-311g\*: a) HOMO, b) LUMO, c) LUMO+1, d) LUMO+2 [16].

O espectro de fotodegradação na borda 1s do carbono foi obtido após exposição da amostra à radiação síncrotron em ordem zero (luz não-monocromática) durante 30 minutos e utilizando fendas de 500  $\mu m$  (Fig. 7.5). Dentro do nosso conhecimento, não há dados de NEXAFS disponíveis na literatura para o composto degradado.

A partir da comparação desses espectros, pode-se observar que a exposição do  $Alq_3$  à radiação intensa causa uma mudança muito acentuada no espectro de NEXAFS, principalmente em relação às ressonâncias  $\pi^*$ , mais precisamente em relação à primeira e a terceira estruturas, que praticamente desaparecem do espectro. Essa mudança bem marcante provavelmente está relacionada ao fato de que essas duas transições correspondem à transições de um elétron do caroço para orbitais moleculares desocupados, que contêm forte

contribuição do átomo de nitrogênio, conforme obtido de cálculos teóricos [5,16] e discutido anteriormente.

Pode-se, dessa forma, concluir que uma vez que essas transições têm suas intensidades alteradas, tem-se indício de que ocorreu perda de nitrogênio (e/ou oxigênio) da amostra. Este é um ponto importante também no que diz respeito ao funcionamento dos dispositivos, pois a perda de nitrogênio e oxigênio da molécula interrompe o sistema  $\pi$  conjugado e a condução de carga, podendo dessa forma levar à perda da luminescência.

Os espectros de fotoabsorção e de fotodegradação do Alq<sub>3</sub> na borda 1s do nitrogênio estão apresentados na Fig. 7.7. O espectro de fotoabsorção apresenta duas estruturas bem definidas, uma em 397 eV e outra em 400 eV, devido às ressonâncias  $\pi$  (transições N1s  $\rightarrow \pi^*$ ). A diferença de energia entre essas duas transições é de 3 eV. Esse resultado está em excelente concordância com dados da literatura [4].

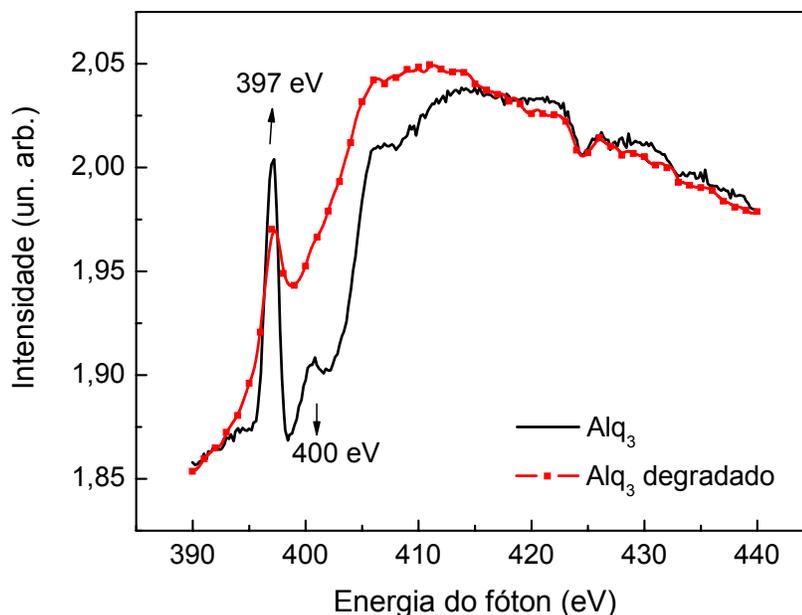


Fig. 7.7 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do nitrogênio do Alq<sub>3</sub> (degradado e não-degradado).

O espectro do filme degradado foi obtido com um tempo de exposição à radiação síncrotron (luz não-monocromática), em ordem zero, de 30 minutos. O espectro de fotodegradação apresenta claramente uma forte diminuição na intensidade do pico relativo à primeira ressonância  $\pi^*$ , pico em 397 eV, e praticamente o total desaparecimento da ressonância localizada em 400 eV. Este resultado mostra que a perda da luminescência e portanto do desempenho

do OLED pode estar relacionada em parte à perda de nitrogênio da molécula de Alq<sub>3</sub>, uma vez que o nitrogênio é um dos responsáveis direto pelo transporte de carga, pois participa amplamente dos orbitais não ocupados (LUMO, LUMO+2, LUMO+3) do Alq<sub>3</sub>, conforme discutido anteriormente [5,16]. Este resultado mostra-se também coerente com os dados de NEXAFS obtidos na borda 1s do carbono (Fig. 7.1).

Além disso, o espectro de fotoabsorção na borda 1s do oxigênio foi obtido na faixa de energia de 520 a 540 eV, usando-se fendas de 500 μm. O espectro é mostrado na Fig. 7.8. As transições que aparecem no espectro nas energias de 531 eV, 533 eV e 537 eV podem ser atribuídas a transições do tipo O1s → π\*, envolvendo os orbitais virtuais da molécula de Alq<sub>3</sub> (LUMO, LUMO+2, LUMO+3) descritos anteriormente [5,16].

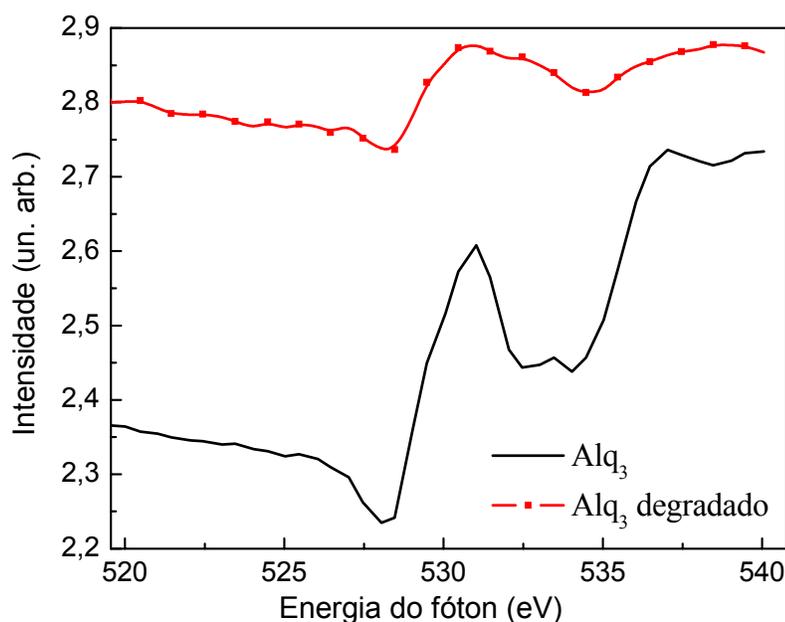


Fig. 7.8 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do oxigênio do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

Quando comparado com o espectro do filme não-degradado, o espectro obtido apresenta também diferenças marcantes. Observa-se uma forte redução em intensidade para o pico em 531 eV e o total desaparecimento do pico em 537 eV. Este resultado mostra que a perda de luminescência de um OLED que utiliza o Alq<sub>3</sub> como um de seus componentes, pode estar relacionada também à quebra de ligações que contenham o átomo de oxigênio.

### 7.5.2. MTCD

O espectro de NEXAFS do MTCD medido na borda K do nitrogênio foi obtido medindo-se a corrente total de elétrons na amostra (TEY) e cobrindo a faixa de energia de 390 a 440 eV. O espectro é mostrado na Fig. 7.9. Antes da irradiação com luz branca (ordem zero) o espectro apresenta estruturas que correspondem às transições eletrônicas dos elétrons N 1s para os orbitais moleculares não ocupados. Na ausência de cálculos teóricos, sugerimos que o pico fino em 397,8 eV está relacionado a uma transição do elétron N 1s para o orbital  $\pi^*$ .

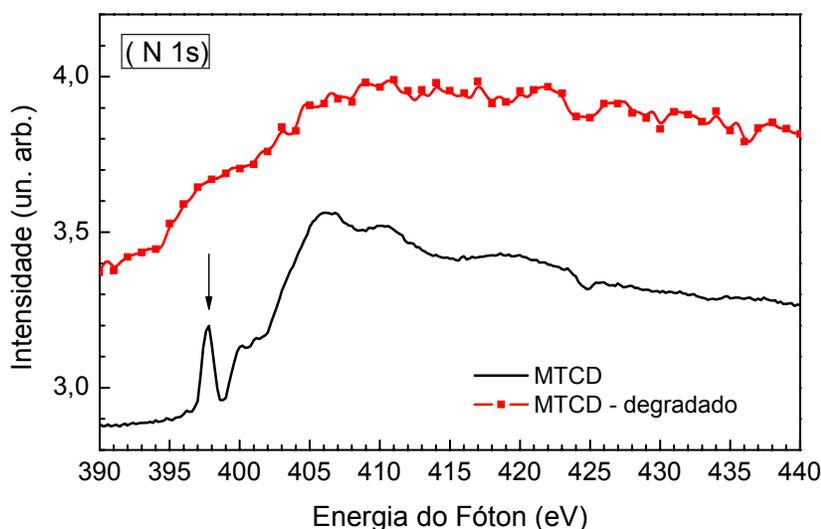


Fig. 7.9 - Espectro de NEXAFS na borda K do nitrogênio do MTCD degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

As outras estruturas podem ser associadas com excitações de maior energia, provavelmente contendo um caráter de Rydberg, para ressonâncias  $\sigma^*$  (transições  $N1s \rightarrow \sigma^*$ ).

Como pode ser visto no gráfico da Fig. 7.9 a intensidade e a forma dos picos mudam drasticamente depois da irradiação em ordem zero, mostrando evidência de uma enorme degradação associada com a perda de átomos de nitrogênio devido à incidência de radiação. Este resultado está em acordo com o espectro de XPS obtido na borda 1s do nitrogênio, tal como é mostrado pela Fig. 7.10, antes e depois da irradiação em ordem zero. Note que o sinal do nitrogênio cai a zero depois dessa irradiação.

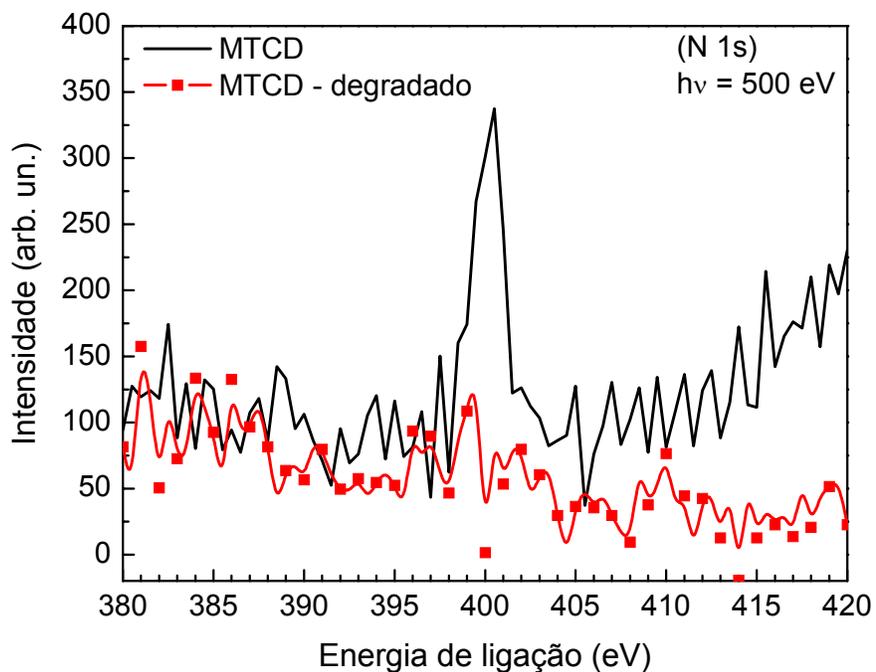


Fig. 7.10 – Espectro de fotoemissão do MTCD na borda N 1s do nitrogênio, antes (linha preta) e depois da irradiação em ordem zero da luz síncrotron (linha vermelha) ( $\sim 10^{10}$  fótons  $s^{-1}cm^{-2}$ ).

Os espectros de fotoemissão e de fotodegradação do MTCD na borda 1s do carbono estão apresentados na Fig. 7.11. O espectro de fotoabsorção apresenta uma estrutura bem definida. Note que além da diminuição da intensidade houve um deslocamento do pico do espectro degradado para um valor de energia de ligação menor depois da irradiação com luz branca (em ordem zero). Este comportamento pode ser explicado pela formação de novas espécies de carbono, similarmente aos resultados encontrados anteriormente para o Alq<sub>3</sub><sup>[16]</sup>.

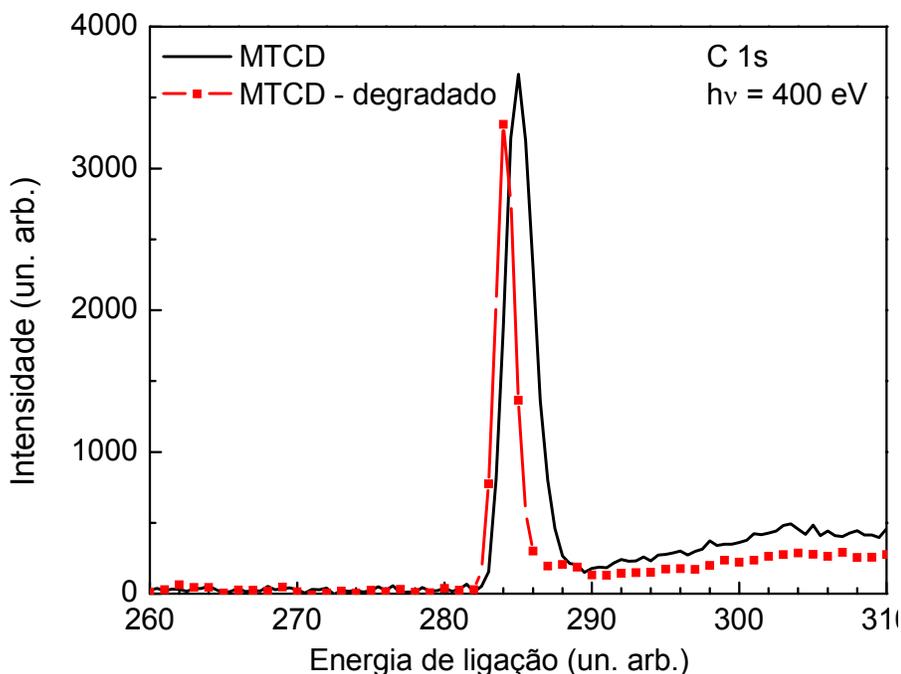


Fig. 7.11 - Os espectros de fotoabsorção e de fotodegradação do MTCD na borda 1s do carbono ( $h\nu = 400$  eV), antes (linha preta) and depois da exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron ( $\sim 10^{10}$  fótons  $s^{-1} cm^{-2}$ ).

Embora MTCD tenha átomos de nitrogênio e carbono não equivalentes, não era possível distingui-los nas circunstâncias experimentais apresentadas. A degradação produzida pela luz branca, afeta também a banda de valência, como mostrado pelo gráfico da Fig. 7.12, onde existe a maior mudança na estrutura eletrônica levando ao desaparecimento de quase todas as transições originais.

Estes efeitos podem ser designados ao fato que os orbitais de valência são mais sensíveis à mudanças no ambiente de ligação. Comparando os resultados apresentados até aqui, temos que o sinal da fotoemissão da borda do nitrogênio (N 1s) foi reduzido em 100% do original, ou seja, antes da exposição à intensa radiação branca, o sinal da borda do carbono reduziu apenas 30% e o sinal dos orbitais de valência apresentaram 50% de degradação.

Como discutido anteriormente, o MTCD apresentou um diminuição quase total do sinal da fotoabsorção e da fotoemissão depois da exposição à luz branca. A perda de N sugere que o MTCD se degrada preferencialmente pela ejeção desse nitrogênio para fora da molécula, como por exemplo, pela quebra das ligações da vizinhança do nitrogênio.

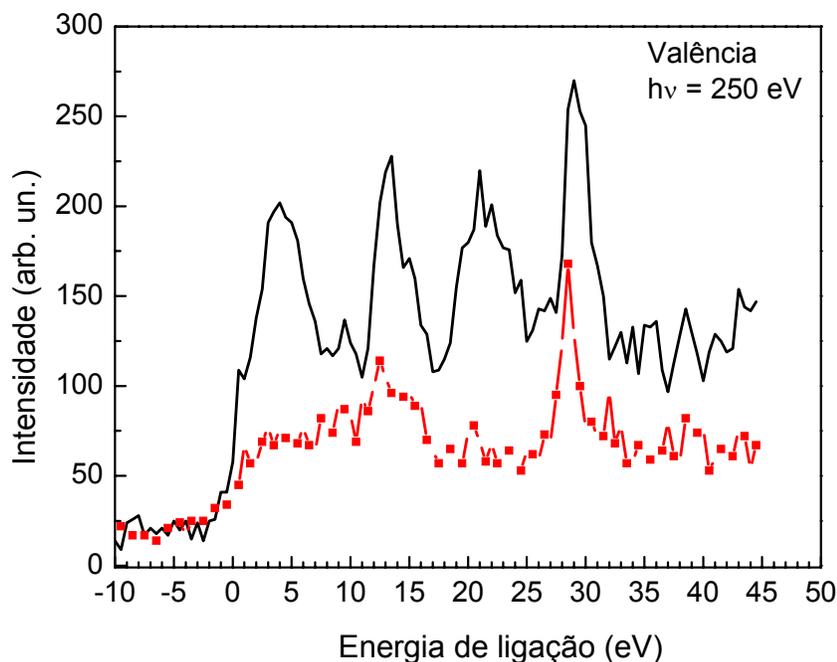


Fig. 7.12 – Espectros de fotoemissão do MTCO cobrindo a banda de valência ( $h\nu = 250$  eV) antes (linha preta) e depois de 20 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha).

### 7.5.3. Complexo de Európio - $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

A Fig. 7.13 mostra uma representação da estrutura molecular do complexo  $\beta$ -dicetonato de Európio, o  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ . Note que este composto tem uma estrutura bem mais complexa dos que os transportadores de cargas  $\text{Alq}_3$  e MTCO e evidentemente possui um maior número de bordas para serem estudadas, tais como fósforo (P), enxofre (S) e Flúor (F), além das bordas de valência, carbono (C) e oxigênio (O) em comum.

Os espectros de NEXAFS do Európio medidos nas bordas 1s do carbono e 1s do oxigênio degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta) estão mostrados na Fig. 7.14. Estes espectros foram obtidos medindo-se a corrente total de elétrons na amostra (TEY) cobrindo a faixa de energia de 275 a 380 eV e de 500 a 540 eV respectivamente. A análise desses espectros mostra claramente que a intensidade e a forma dos picos mudam sensivelmente depois da irradiação em ordem zero (luz branca). Estas mudanças são mais pronunciadas para a borda do oxigênio que para o carbono. Esta forte mudança depois da incidência de radiação evidencia uma forte degradação das ligações desse complexo. Novamente não dispomos de cálculos

teóricos, e por isso sugerimos, assim como para o MTCD, que estes picos estão relacionados com transições de elétrons destas bordas para orbitais  $\pi^*$ , transições ( $C1s \rightarrow \pi^*$ ) e ( $O1s \rightarrow \pi^*$ ).

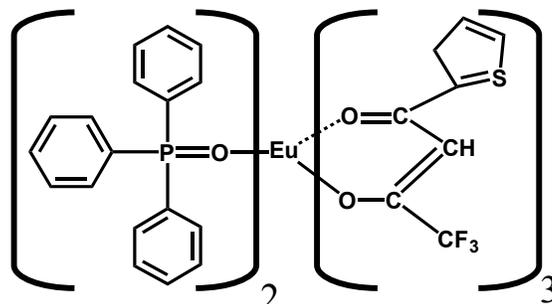


Fig. 7.13 – Estrutura molecular do complexo de Európio -  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$

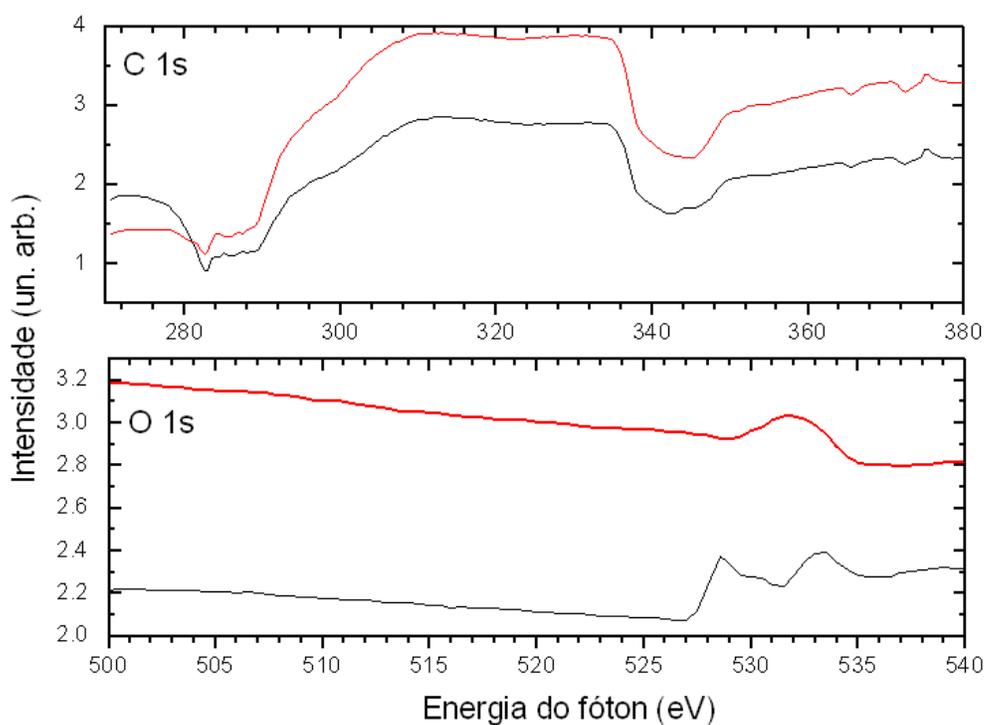


Fig. 7.14 – Espectro de NEXAFS na borda do carbono e do Oxigênio do complexo de Európio  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$  degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta).

Os espectros de fotoemissão (linhas pretas) e de fotodegradação (linhas vermelhas) do complexo de Európio estão apresentados na Fig. 7.15. Esta figura agrupa seis gráficos, cobrindo uma grande faixa de energia, desde a valência até a borda 1s do carbono. Os espectros de fotoabsorção para a valência, o fósforo 2p, enxofre 2p e carbono 1s apresentam estruturas bem definidas. Em todos os casos apresentados houve uma forte diminuição na intensidade desses picos

depois de irradiados com luz síncrotron em ordem zero. Em alguns casos o pico desaparece completamente.

Analisando somente o espectro de fotoemissão na borda 1s do carbono é possível notar que além da diminuição da intensidade houve um deslocamento do pico do espectro degradado para um valor de energia de ligação menor depois da irradiação com luz branca. Este comportamento pode ser explicado pela formação de novas espécies de carbono, similarmente aos resultados encontrados anteriormente para o Alq<sub>3</sub> e o MTCD <sup>[16]</sup>.

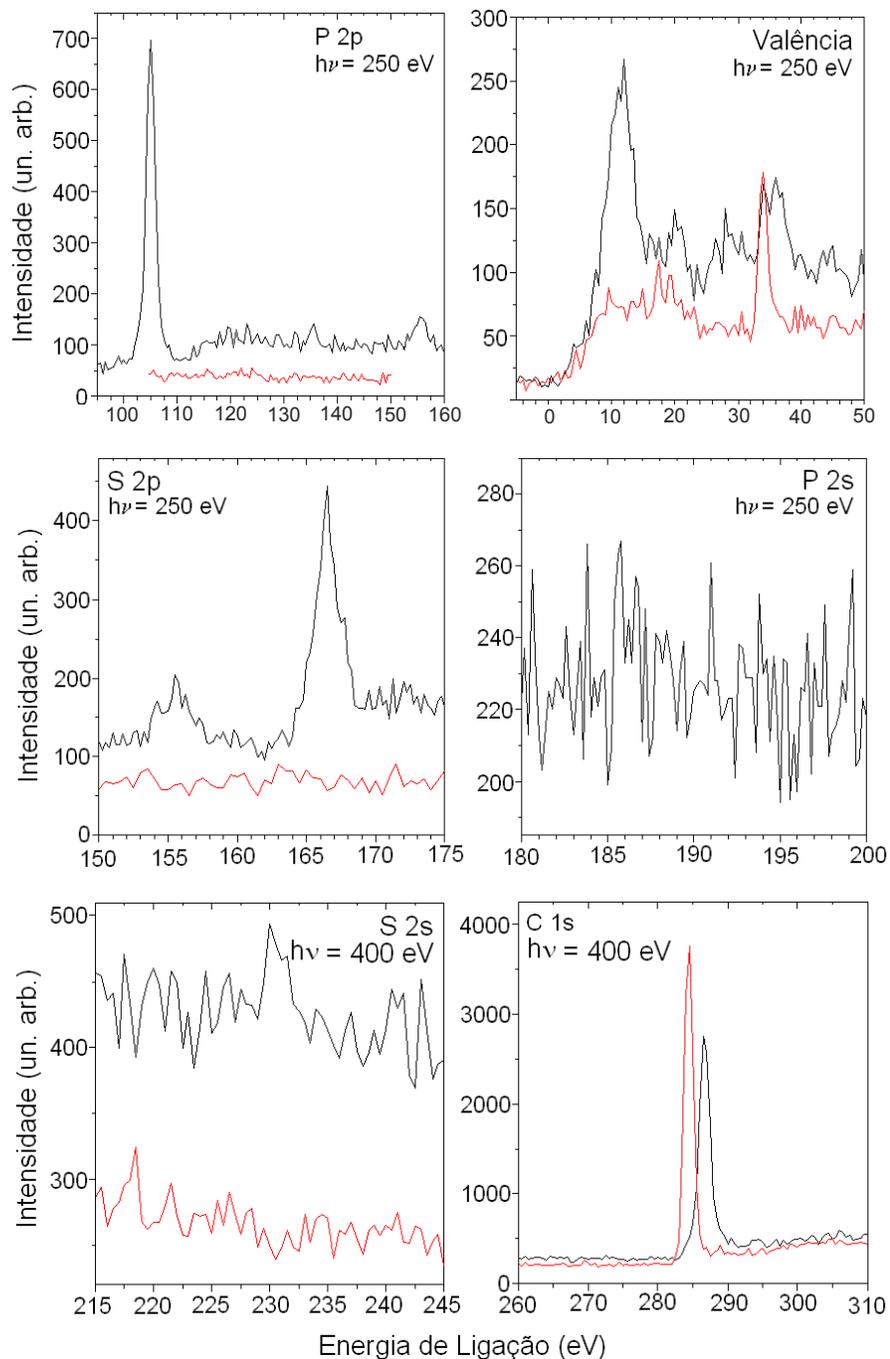


Fig. 7.15 – Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da banda de valência ( $h\nu = 250$  eV) até a borda 1s do carbono ( $h\nu = 400$  eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha).

A Fig. 7.16 mostra os espectros fotoemissão e fotodegradação em faixas de energias que abrangem as a borda do Eu 4p e Eu 4s de 235 a 380 eV e do O 1s de 510 a 550 eV respectivamente. No caso do espectro para o Eu 4s não se

observou nenhum pico de absorção e para o Eu 4p apenas uma banda larga entre 362-380 eV que desaparece completamente depois da irradiação com luz Síncrotron em ordem zero. A ausência de picos de fotoemissão está relacionada com a baixa intensidade do feixe na luz Síncrotron no dia do experimento. Note que todo o trabalho de fotoemissão do complexo de Európio tem baixa estatística. A ausência de picos ou espectros com picos de baixa intensidade também pode ser visto não só para as bordas do Európio como também para as bordas do S 2s e P 2s (Fig. 7.15). Mesmo com esse baixo fluxo de energia, foi possível analisar outras bordas como é o caso, por exemplo, da borda de fotoemissão na borda do O 1s. Este espectro é mostrado na Fig. 7.16. Uma grande transição aparece entre 531 e 537 eV e pode ser atribuída a transições do tipo  $O1s \rightarrow \pi^*$ , envolvendo os orbitais virtuais do complexo. Este complexo possui três espécies de oxigênios distintas, que talvez pudessem ser deconvoluídas e separadas, mas devido ao problema do baixo fluxo de energia não temos resolução para isso. Além disso, note que este espectro está em acordo com o estudo de NEXAFS (Fig. 7.14) que apresenta estruturas relacionadas a transições  $O1s \rightarrow \pi^*$  na mesma região de energia.

Analisando o espectro de fotoemissão da borda 1s do oxigênio depois da irradiação com luz branca (em ordem zero) é possível notar que além da diminuição da intensidade houve, como para o carbono, um deslocamento do pico do espectro degradado para um valor de energia de ligação menor. Neste caso, porém, podem ter acontecido duas situações distintas: ou esse deslocamento está associado com a formação de uma nova espécie, como discutido para o caso do deslocamento do carbono, ou houve uma degradação em diferenciada para as três espécies existentes antes da irradiação. Assim, esse pico que aparece deslocado para menores energias, se justifica se, por exemplo, a degradação foi maior para transições de maior energia do que para transições de menor energia.

A Tabela 7.1 faz um resumo das porcentagens de fotodegradação para o complexo de Európio  $Eu(TTA)_3(TPPO)_2$  para excitações de O 1s, C 1s e valência. As ligações que tiveram 100% de fotodegradação, como é o caso das bordas S 2p, S 2s, P 2p e P 2s não estão listadas nesta tabela.

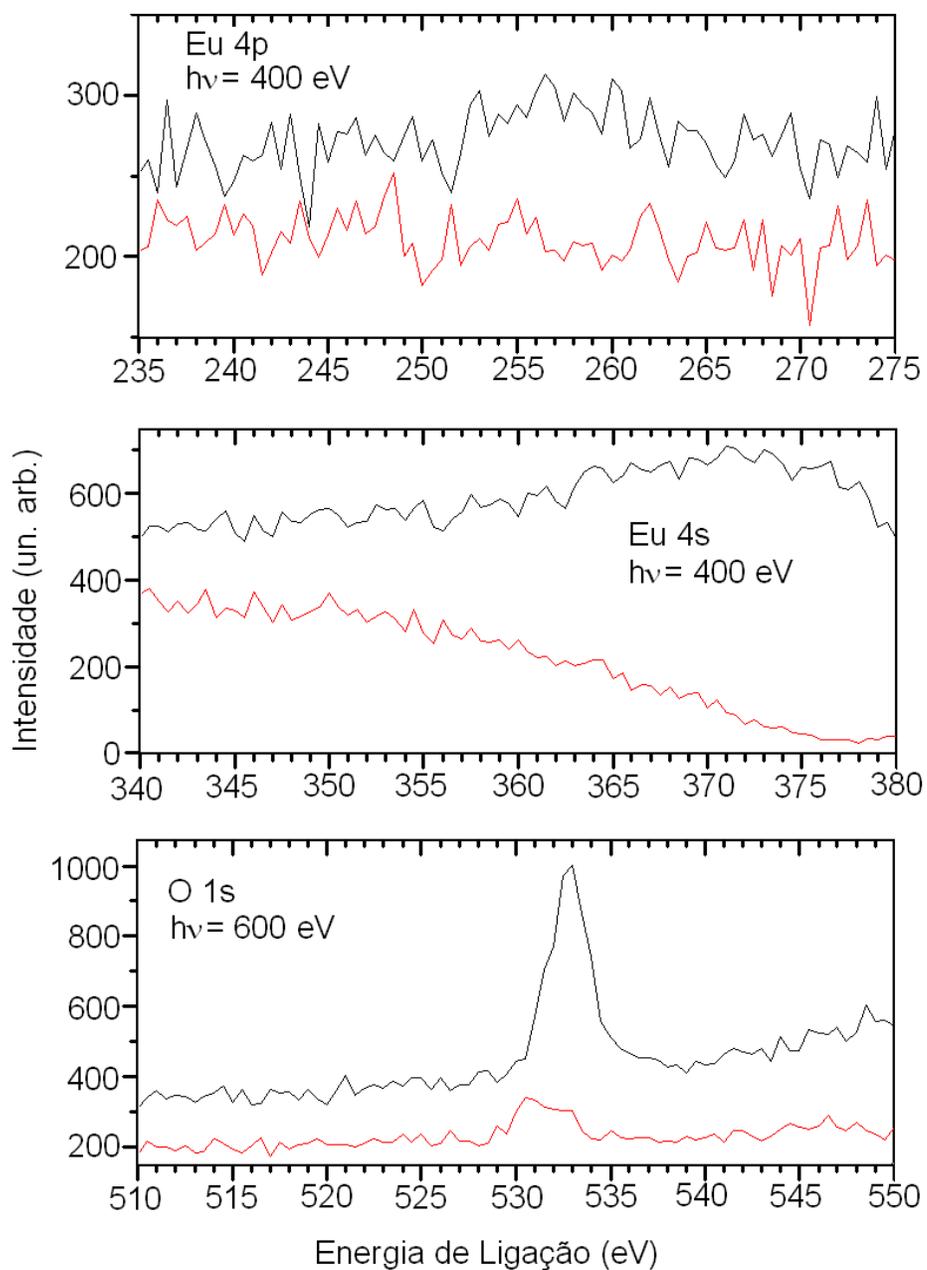


Fig. 7.16 - Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da borda do Eu 4p ( $h\nu = 400 \text{ eV}$ ) até a borda 1s do oxigênio ( $h\nu = 600 \text{ eV}$ ) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha).

Tabela 7.1 – Porcentagem de fotodegradação para o complexo de Európio  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$  para excitações de O 1s, C 1s e valência. As porcentagens para as excitações do S 2p, S 2s, P 2p e P 2s não estão relacionados na tabela por terem tido 100% de degradação. Todos os espectros foram aproximadamente normalizados à mesma linha de base.

Tempo total de Irradiação (min)	O 1s		C 1S		Valência		Corrente do Feixe durante análise	
	Área	Degra dação (%)	Área	Degra dação (%)	Área	Degra dação (%)	$I_{\text{luz}}$ (mA)	Diminuição da $I_{\text{luz}}$ (%)
0	4572	0,0	6446	0,0	5732,3	0,0	125	0,0
30	711	84,5	6437	0,1	3153,5	45	100	~20

#### 7.5.4. Conclusão

Durante os primeiros testes realizados em nosso grupo foi monitorada a fotoluminescência de alguns dos compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs em função da exposição à radiação de luz UV diretamente do espectrofluorímetro. Observou-se que havia, por causa disso, uma diminuição exponencial da FL dos filmes depositados termicamente. Esta diminuição pôde ser ajustada por um decaimento exponencial. O MTCD, por exemplo, teve um tempo de decaimento de aproximadamente 45,8 minutos, contra 19,6 min do Alq3 e 23,2 min do complexo de Európio,  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ .

Com intuito de dar continuidade às investigações das causas desse efeito, filmes desses compostos foram expostos à radiação síncrotron e estudados através de técnicas espectroscópicas, mais especificamente fotoabsorção e fotoemissão.

Os resultados mostraram que a técnica espectroscópica empregada neste trabalho pode ser utilizada para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. No caso de filmes finos de Alq<sub>3</sub>, os resultados sugerem que a decomposição deste material acontece principalmente pela dissociação de N (quebra preferencial da ligação C-N). Evidência da quebra da ligação C-O também foi constatado. A perda de N (e também de O) provavelmente interrompe a condução de carga na molécula, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo. Os resultados obtidos também confirmam os dados de cálculos teóricos sobre a composição dos orbitais virtuais da molécula de Alq<sub>3</sub>.

Para o filme de MTCD os resultados mostraram que quase todo o sinal dos espectros de fotoabsorção e fotoemissão da borda do nitrogênio (N 1s) desaparece depois que os filmes são irradiados com a luz branca do Síncrotron.

A perda do sinal do nitrogênio sugere que essa degradação é dada pela perda de nitrogênio da molécula devido à quebra de suas ligações. Da mesma forma que para o Alq<sub>3</sub>, a perda de N provavelmente interrompe a condução de carga na molécula, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo eletroluminescente.

Foi também mostrado que a estrutura da banda de valência muda drasticamente depois dessa irradiação, refletindo sua sensibilidade ao ambiente de ligação.

No caso do composto de Európio os resultados da espectroscopia de fotoabsorção mostrou indícios de uma forte degradação devido à incidência de radiação, onde o da borda do oxigênio (O 1s) quase desaparece depois que os filmes são irradiados com a luz Síncrotron em ordem zero. Este resultado é corroborado pela análise dos espectros de fotoemissão, onde a intensidade do sinal do O 1s chega a uma diminuição de 84%. Outras bordas, como a do fósforo (P 2p) e do enxofre (S 2p) tiveram 100% de degradação. Porém devido ao baixo fluxo de energia da linha de luz no dia deste estudo, não foi possível obter resultados para algumas bandas, principalmente a borda do Európio e a borda do Flúor. Também foi mostrado que as estruturas da banda de valência tiveram uma forte mudança na intensidade e na forma dos picos depois da exposição à luz Síncrotron. Este efeito pode ser associado, como no caso do MTCD, ao fato de que os orbitais de valência são mais sensíveis à mudanças ao ambiente de ligação.

Esperamos que este estudo possa contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos que levam à degradação em alguns dos compostos usados na fabricação de OLEDs, especialmente em compostos de terras-raras do tipo  $\beta$ -dicetonas e esperamos também que estas iniciativas possam ajudar o desenvolvimento de novas e mais eficientes moléculas para o uso em OLEDs, pois acreditamos que haja uma correlação direta entre a degradação induzida, ou seja, radiação U.V de uma lâmpada de Xe ou radiação Síncrotron, com a degradação à radiação ambiente, dita natural (não induzida).

Por outro lado, nem sempre a degradação devido à incidência de radiação U.V. é indesejada. Como veremos a seguir, é de suma importância da detecção da dosagem de radiação UV para controle de processos industriais e na área médica, em particular na pele humana. Assim, o efeito de fotodegradação pode

ser usado a favor do desenvolvimento de dispositivos OLEDs capazes de quantificar a quantidade de radiação U.V. ao qual foi exposto.

## **7.6. Aplicação – OLED usado como dosímetro de radiação UV portátil**

### **7.6.1. Introdução**

Segundo a Organização Mundial de Saúde, a incidência do câncer de pele vem crescendo descontroladamente, com o número de casos registrados chegando a dobrar a cada década. No Brasil, desde meados da década de 90 que o número de novos portadores ultrapassa a barreira de 100 mil por ano <sup>[22]</sup>. Uma redução de 1% na camada de ozônio da estratosfera terrestre leva a um aumento de 2% na incidência da radiação ultravioleta na superfície da terra, e um aumento de 4% nos casos de câncer de pele, além de estimular outras doenças como catarata e imunossupressão <sup>[23,24]</sup>.

Durante muito tempo todas as atenções estavam voltadas para a faixa de radiação UV-B (280-315 nm) já que se achavam que esta era a principal indutora do câncer de pele não melanômico, como o carcinoma, resultado de uma exposição cumulativa da pele a esta faixa de radiação. Hoje, sabe-se que a faixa de radiação UV-A (315-400 nm), correspondendo a 95% da intensidade dos raios UV solares que atingem a Terra, veja o mapa da Fig. 7.17, está mais diretamente relacionado ao aparecimento do melanoma, o mais grave tipo de câncer de pele, além de provocar o fotoenvelhecimento e bronzeamento pigmentar <sup>[25]</sup>.

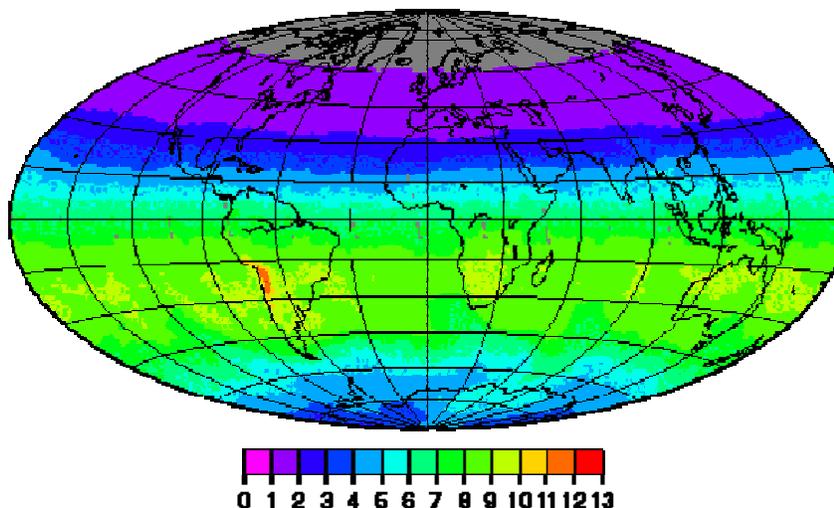


Fig. 7.17 – Mapa da Radiação U.V sobre a Terra (kJ/m<sup>2</sup>)

A importância da detecção da dosagem de radiação UV, em particular na pele humana, e também para controle de processos industriais e na área médica, tem sido objeto de constante preocupação no meio científico [26,27]. Ao contrário do que acontece com os indivíduos que são expostos à radiação ionizantes, em que a utilização de dosímetro de uso pessoal constitui uma prática bem estabelecida, não se consta um monitoramento equivalente à exposição de radiação UV. Muitas limitações tecnológicas estão associadas a cada um dos processos existentes, como dificuldades de monitoração, baixas sensibilidades, não portabilidade, inércia de resposta, instabilidade do material, além dos altos custos envolvidos na quantificação das dosagens.

Neste trabalho estamos interessados em estudar a viabilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV. Este dosímetro permite a leitura da dose de radiação ultravioleta recebida pelo indivíduo, podendo também indicar através de um acompanhamento visual a determinação de um ponto limite de dose de radiação UV.

O dispositivo deve funcionar através da monitoração da intensidade da eletroluminescência emitida pelo composto ativo do dispositivo estimulado por eletricidade. Em particular, usamos como camada ativa o complexo  $\beta$ -dicetonato de Európio  $\text{Eu}(\text{Btfa})_3\text{bipy}$ . Este complexo de európio é degradado irreversivelmente à medida que é exposto à radiação UV, diminuindo a intensidade de sua luminescência na região do vermelho, transição hipersensível

do Európio, ( $^5D_0 - ^7F_2$ ) registrando de forma cumulativa sua degradação devido à exposição. É importante salientar que a corrente elétrica só é acionada na hora de medir a dose. Mesmo desligado o dispositivo acumula a dose de radiação UV recebida.

Este trabalho foi resultado de uma cooperação de dois grupos (Grupo de Arquitetura de Dispositivos Fotônicos da UFPE e o Grupo de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular - PUC-Rio) com orientações dos professores Petrus Santa Cruz e Marco Cremona, que gerou uma patente da idéia (PI0203053-5).

### 7.6.2. Experimental

Todos os filmes finos dos compostos orgânicos utilizados em OLEDs foram depositados em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de vidro/ITO, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4.

Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em cadinhos de tungstênio e/ou molibdênio na seqüência mostrada abaixo, a partir de uma pressão base de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante a evaporação a pressão ficou entre  $3 \times 10^{-6}$  a  $6 \times 10^{-6}$  Torr, com taxas de deposição que entre 0.1 a 0.3 nm/s.

Para obter os espectros de absorção com o equipamento mencionado no Capítulo 4, foram depositados filmes do complexo de Európio sobre substratos de quartzo óptico (Heraeus), com espessura de 50 nm.

A Fig. 7.18 mostra a arquitetura do dispositivo dispositivo tricamada usado como dosímetro de radiação U.V. Vários dispositivos foram constituídos conforme indicado abaixo:

Dispositivos - Tricamada:

ITO/NPB (40) / [Eu(btfa)<sub>3</sub>bipy] (50) / Alq<sub>3</sub> (35) / Al (120).

A Fig. 7.19 mostra a estrutura molecular do complexo Eu(Btfa)<sub>3</sub>bipy (parte ativa do dispositivo), onde Btfa = 4, 4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona e bipy = 2,2-bipiridina.

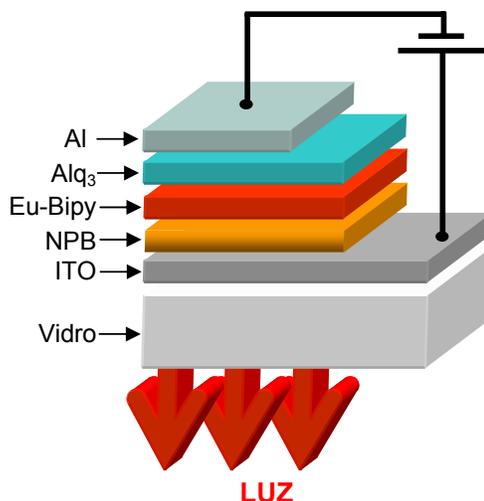


Fig. 7.18 - Estrutura esquemática do dispositivo tricamada usado como dosímetro de radiação U.V.

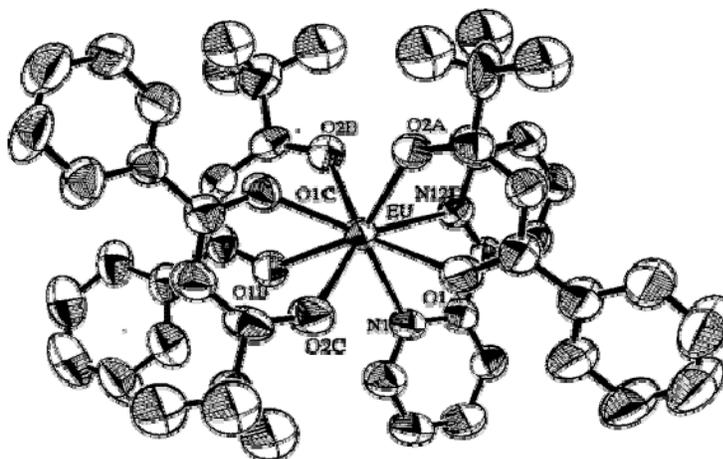


Fig. 7.19 – Estrutura molecular do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{Bipy}$

### 7.6.3. Resultados

Na Fig. 7.20 são mostrados os espectros de excitação ( $\lambda_{\text{emis}} = 614 \text{ nm}$ ) utilizando o filme depositado sobre quartzo junto com o espectro de absorção do filme depositado (Abs – linha preta). É evidente que a banda de absorção localizada em torno de  $\lambda = 332 \text{ nm}$  coincide com a banda observada no caso do espectro de excitação, confirmando a posição em energia da excitação para este complexo na forma de filme. De acordo com o descrito no capítulo 5, seção 5.2.2, através dos picos de absorção é possível estimar o gap óptico desses materiais. A largura de gap óptico para o  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$  tem valor de

$(3,44 \pm 0,3)$  eV, e está em acordo com outros trabalhos já publicados na literatura [28,29].

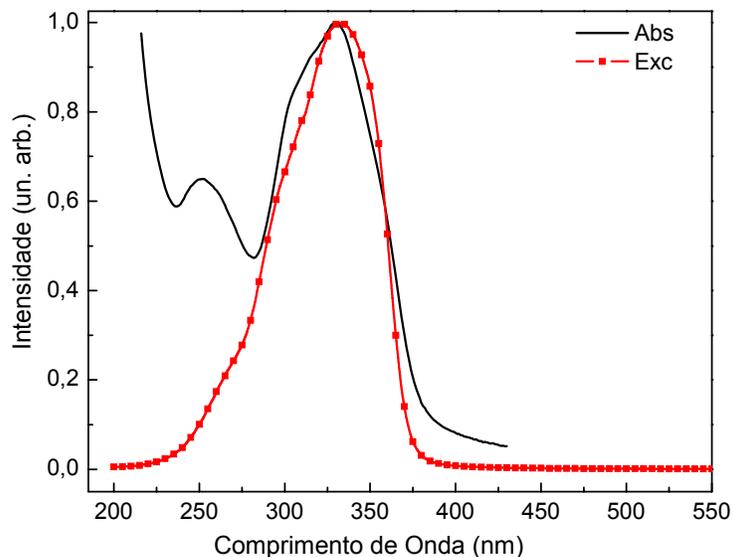


Fig. 7.20 – Espectro de excitação (Exc – linha vermelha) e espectro de absorção do composto [Eu(btfa)<sub>3</sub>bipy] depositado na forma de filme fino sobre quartzo. É evidente que ambos os espectros estão centrados em torno de 332 nm, confirmando a posição em energia da excitação para este complexo na forma de filme.

A Fig. 7.21 apresenta o espectro de fotoluminescência, a temperatura ambiente e com uma excitação óptica a 330 nm. Analisando-se o espectro é possível identificar claramente as bandas características do Európio,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $J = 0,1,2,3,4$ ), sendo que a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (~612 nm) mostra uma alta intensidade relativa. No espectro do [Eu(btfa)<sub>3</sub>bipy], a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta um único pico, de onde pode ser inferido que o sistema estudado apresenta apenas um sítio de simetria<sup>[30]</sup>.

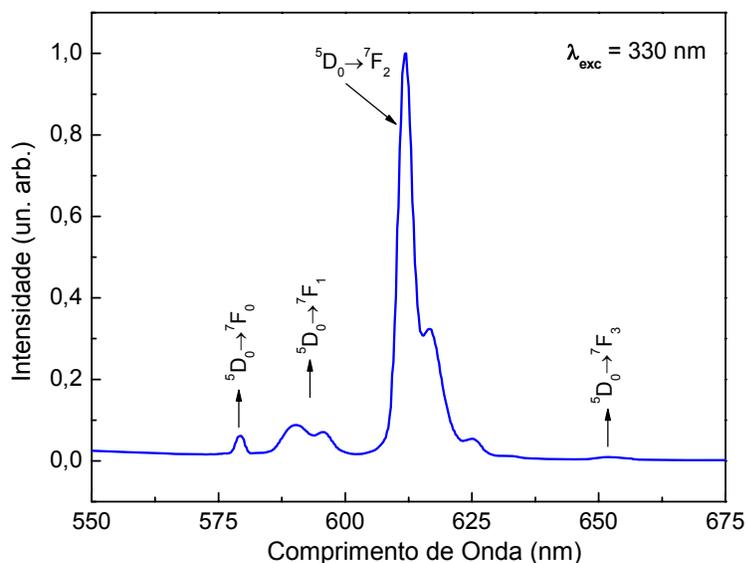


Fig. 7.21 – Espectro de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente do complexo [Eu(btfa)<sub>3</sub>bipy] sob a forma de filme fino depositado sobre quartzo. O espectro mostra as estreitas linhas de emissão do íon Eu<sup>3+</sup>, atribuídas às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4).

A Fig. 7.22 mostra a eletroluminescência (EL) do dispositivo construído em função da tensão aplicada nele. Nota-se que a intensidade da luz emitida aumenta quase que exponencialmente como o aumento da voltagem aplicada, começando a 8 V e atingindo o máximo de luminosidade em 22 V. As transições típicas do íon Eu<sup>3+</sup> <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>0,1,2,3,4</sub> são facilmente observadas nesta figura e, como no caso da FL, a transição hipersensível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (em torno de 612 nm) é a mais proeminente.

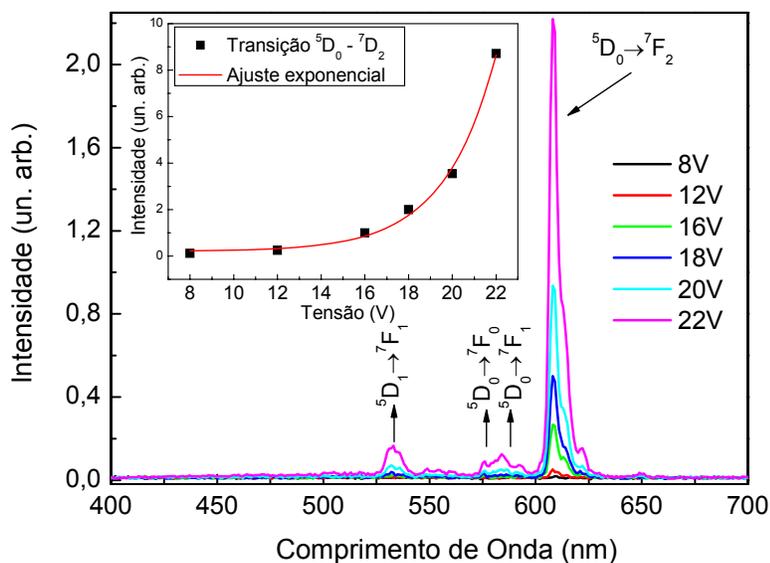


Fig. 7.22 – Eletroluminescência do dispositivo tricamada do complexo [Eu(btfa)<sub>3</sub>bipy] em função da tensão aplicada. Como no caso da (FL) é possível identificar facilmente as transições características do íon Eu<sup>3+</sup>.

Uma vez mostrado que o dispositivo baseado neste complexo apresenta intensa foto- e eletroluminescência e pode ser usado como sinalizador luminoso, passamos ao estudo do seu comportamento em função da exposição à radiação ultravioleta. Porém, antes disso, o primeiro passo desse estudo foi avaliar a degradação intrínseca do dispositivo, ou seja, aquela associada ao contato do ar e da umidade, além da degradação “natural” de funcionamento. O experimento ocorreu da seguinte forma: um dispositivo foi deixado em atmosfera e temperatura ambiente dentro do espectrofluorímetro ligado a uma fonte de tensão externa. Com base no desempenho dos dispositivos anteriores, um primeiro espectro foi gravado (instante  $t = 0$  min) sob tensão fixa de 22 V, logo em seguida desligou-se a tensão. Assim, vários espectros foram registrados sempre sob tensão fixa de 22 V entre intervalos que variaram de 5 a 20 minutos com o dispositivo desligado. Vale ressaltar que a tensão só foi aplicada ao dispositivo no momento de gravar o seu espectro. A Fig. 7.23 mostra o resultado desse teste. O espectro de eletroluminescência mostra que as transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  têm um decaimento de metade de sua intensidade inicial em aproximadamente 80 minutos. Este tempo foi monitorado com base no pico da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  do íon Európio.

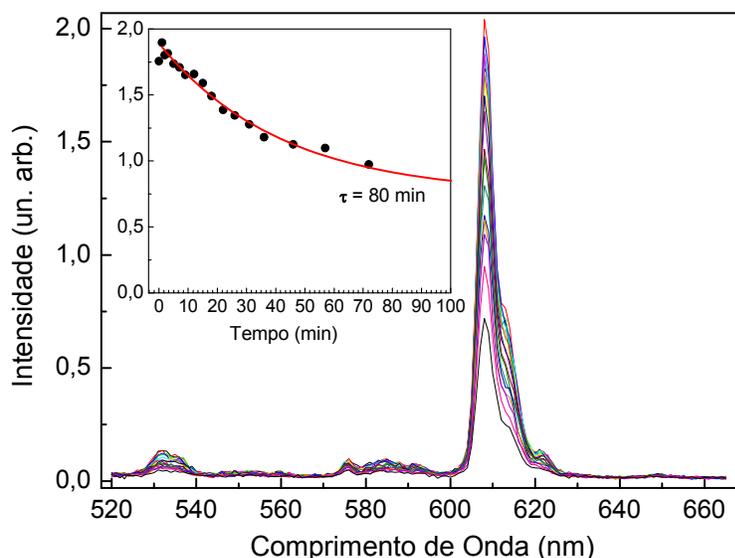


Fig. 7.23 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo sem a exposição da radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que intensidade inicial ( ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ) cai à metade em aproximadamente 80 minutos.

Na seqüência, os experimentos de fotodegradação foram conduzidos como ilustrado pela Fig. 7.24. As amostras, que neste caso pode ser um filme fino

depositado termicamente ou um dispositivo baseado no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ , foram iluminadas com a própria lâmpada de xenônio do espectrofluorímetro, com uma intensidade de incidência sobre a amostra de aproximadamente  $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Todas as medidas foram realizadas a uma temperatura ambiente de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma umidade relativa de 55 %. As medidas de eletroluminescência foram realizadas imediatamente após a deposição do dispositivo.

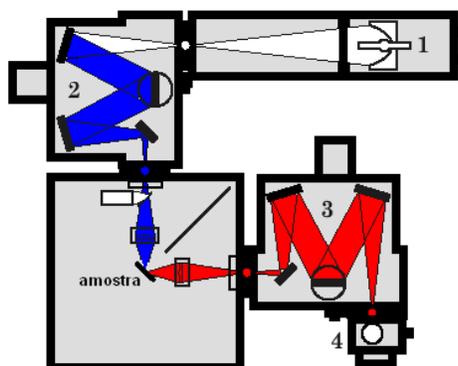


Fig. 7.24 – Montagem esquemática para os experimentos de fotodegradação dos filmes e Oleds baseados no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ . Onde, (1) Lâmpada de Xe, (2) monocromador de excitação, (amostra) filme fino ou OLED, (3) monocromador de emissão e (4) detector (fotomultiplicadora).

Para que o estudo de fotodegradação pudesse ser comparado com a degradação natural do dispositivo, os testes de degradação induzida seguiram os mesmos parâmetros e a mesma dinâmica daquele, ou seja: um primeiro espectro foi gravado (instante  $t = 0 \text{ min}$ ) sob tensão fixa de  $22 \text{ V}$ , logo em seguida desligou-se a tensão. Assim, vários espectros foram registrados sempre sob tensão fixa de  $22 \text{ V}$  entre intervalos que variaram de 5 a 20 minutos só que agora com o dispositivo submetido à radiação U.V da lâmpada de Xenônio com comprimento de onda ajustado para no máximo de absorção, que neste caso está em torno de  $360 \text{ nm}$ . Novamente, vale lembrar que a tensão só foi aplicada ao dispositivo no momento de gravar o seu espectro. Além da degradação dos dispositivos, também foi investigada a fotodegradação de um filme de  $50 \text{ nm}$  de espessura (mesma espessura usada na construção do dispositivo) do complexo de Európio quando exposto à mesma quantidade radiação que o dispositivo.

Os resultados da evolução da fotoluminescência do composto e da eletroluminescência do dispositivo quando irradiados com luz UV estão mostrados na Fig. 7.25.

O gráfico central mostra o decaimento da intensidade dos espectros de eletroluminescência do dispositivo conforme é incrementado o tempo de irradiação. O decaimento da intensidade de emissão em função do tempo pode ser ajustado por uma exponencial decrescente, como é mostrado no gráfico inserido nesta mesma figura, e a partir do qual é encontrada a constante de tempo. O decaimento da intensidade da eletroluminescência (triângulos azuis) está representado com junto com o decaimento da intensidade da fotoluminescência (quadrados pretos). Este tempo foi monitorado, como no caso da degradação natural, com base no pico da transição hipersensível  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  do íon Európio.

Analisando-se estas curvas encontramos que as transições típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  têm um decaimento de metade de sua intensidade inicial em aproximadamente 60 minutos para a fotoluminescência do filme contra apenas 5 minutos para a eletroluminescência do dispositivo. Essa grande diferença pode ser considerada como consequência de um conjunto de fatores: (i) a fotoxidação do complexo de Európio, (ii) a degradação natural do dispositivo e (iii) a fotoxidação dos outros complexos orgânicos NPB e Alq3, conforme foi demonstrado pelo primeiro trabalho realizado em nosso grupo<sup>[29]</sup>.

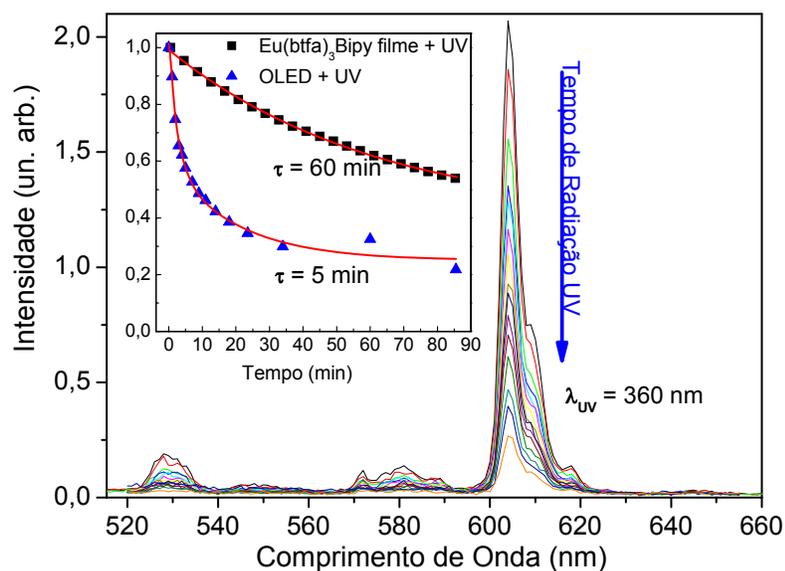


Fig. 7.25 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo entre doses de radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que intensidade inicial ( ${}^5D_0 - {}^7F_2$ ) cai à metade em aproximadamente 60 minutos para o filme (quadrados pretos) contra apenas 5 minutos para o dispositivo (triângulos azuis).

## 7.7. Conclusão

Os espectros de eletroluminescência (EL) mostram as estreitas bandas de emissão provenientes das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$  características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo que a transição mais intensa é a  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , resultando numa emissão predominantemente vermelha. Devido aos resultados ilustrados nesta seção, podemos afirmar que tanto a irradiação com luz UV, quanto a exposição aos agentes atmosféricos (oxigênio, água, umidade, etc.) contribuem para uma rápida degradação dos complexos orgânicos e do dispositivo baseado no complexo  $\text{Eu}(\text{btf}_a)_3\text{bipy}$  com conseqüente decaimento da fotoluminescência e da eletroluminescência respectivamente. Os resultados mostram uma diminuição significativa no tempo de vida dos OLEDs devido à contribuição da fotoxidação do complexo de Európio somada à degradação intrínseca do dispositivo e a fotodegradação dos outros complexos orgânicos NPB e  $\text{Alq}_3$  usados em sua fabricação. Estes resultados preliminares indicam que os OLEDs construídos com o complexo de európio  $[\text{Eu}(\text{btf}_a)_3\text{bipy}]$  podem ser aplicados como indicadores da dose de radiação UV recebida, pelo decaimento de sua eletroluminescência e de seu tempo de vida.

## Referências Bibliográficas do Capítulo 7

- 
- [1] Uniax, página da internet, em [www.uniax.com](http://www.uniax.com).
- [2] CDT, página da internet, em [www.cdtttd.co.uk;seiko.htm](http://www.cdtttd.co.uk;seiko.htm).
- [3] Philips, página da internet, em [www.philips.com](http://www.philips.com).
- [4] R. Treusch et al, J. Appl. Phys. 86, 88 (1999).
- [5] A. Curioni et al, Appl. Phys. Lett. 72, 1575 (1998).
- [6] G. Kalyuzhny, M. Buda, J. McNeill, P. Barbara, A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc. In press (2003).
- [7] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, Science 273 (1996) 884.
- [8] P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Solid State & Mat. Sci. 2 (1997) 236.
- [9] L.M. Do, M. Oyamada, A. Koike, E.M. Han, N. Yamamoto, M. Fujihira, Thin Solid Films 273 (1996) 209.
- [10] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A. Hor, N. Hu, C. Tripp, G. Xu, App. Phys. Lett. 72 (1998) 756.
- [11] D. Kolosov, D.S. English, V. Bulovic, P.F. Barbara, S.R. Forrest, M.E. Thompson, J. App. Phys. 90 (2001) 3242.
- [12] R. Ono, M. Kiy, I. Biaggio, P. Günter, Mat. Sci. Eng. B 85 (2001) 144.
- [13] R. Bianchi, Tese de Doutorado, IFSC-USP (2002).
- [14] G.M. Credo, G.M. Lowman, J.A. Aro, P.J. Carson, D.L. Winn, S.K. Buratto, J. Chem. Phys. 112 (2000) 7864.
- [15] BAKER, A. D.; BRUNDLE, C. R. Electron Spectroscopy: Theory, techniques and applications. V. 1, V.2 e V.3., 1977.
- [16] E. A. Sousa, Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, 2005.
- [17] ERTL, G.; KÜPPERS, J. Low Energy Electrons and Surface Chemistry. VCH, Weinheim, 1985. 374 p.
- [18] J.D. Andrade. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). J. D. Andrade, editor. New York: Plenum Press. (1985).
- [19] STÖHR, J. Nexafs Spectroscopy. Springer Verlag\* Nova Iorque, 1991.
- [20] C. D.Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. f. Moulder, G. E. Muilenber, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1979, Perkin-Elmer Corporation, USA.
- [21] J. Stöhr, Nexafs Spectroscopy, Springer Verlag, Nova Iorque, 1992.
- [22] Gailani, M.R. e Bale, A. E. ; J. Natl. Cancer Instit. 1996, 88, 349

- 
- [23] Frederick, J.E.; Snell, H. E. e Haywood, E. K. ; Photochem. Photobiol. 1989, 50, 443.
- [24] Taylor, H.R. e Bale, A. E. ; Photochem. Photobiol. 1989, 50, 484.
- [25] Duprat, J.P.N. ; Bol. Inf. GBM. 1999, 06, 01.
- [26] Che et al., Analítica Acta. 1995 (103), 318(1). 1995 (103).
- [27] Justus e Houston. : Applied Physics Letter. 1995 (1179), 67(9).
- [28] H. Cao, X. Gao, C. Huang, Appl. Surf. Sci. 161 (2000) 443.
- [29] Reynaldo Gregorino Reyes Guerrero, Dispositivos eletroluminescentes orgânicos baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUR-Rio, 2004.
- [30] G.F. Sá, S. Alves, B.J.P. Silva, E.F. Silva, Optical Mat. 11 (1998) 23.

## Conclusões

Uma vez que ao longo dos capítulos desta tese as discussões e conclusões foram sendo apresentadas em conjunto com os resultados experimentais, cabe aqui tecer algumas considerações e perspectivas deste trabalho.

O trabalho desenvolvido nesta tese está inserido no âmbito da pesquisa das propriedades de materiais orgânicos moleculares para aplicações em dispositivos orgânicos eletroluminescentes, (OLEDs). Visou-se ao longo deste projeto a fabricação e caracterização de protótipos de OLEDs tentando uma ligação dos conhecimentos nas áreas de filmes finos, caracterização de novos materiais e componentes fotônicos, buscando também o desenvolvimento de modelos para compreender o mecanismo e a dinâmica interna de funcionamento dos diversos dispositivos eletroluminescentes fabricados.

Para a produção destes dispositivos foram aprendidas e empregadas várias técnicas de deposição de filmes finos, tais como deposição térmica resistiva, pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e *spin-coating*. Para a caracterização de filmes finos e dispositivos emissores de luz estudaram-se os mecanismos pelos quais estes dispositivos funcionam a fim de determinar seus limites práticos e operacionais.

Em particular, o trabalho foi centrado na utilização dos complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras, como materiais emissores de luz na região do visível. O interesse nos complexos organo-metálicos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras está basicamente associadas com suas extraordinárias propriedades espectroscópicas.

É indispensável mencionar que a elaboração de tais complexos requer métodos e estratégias de síntese, como base para o processamento de materiais para aplicações fotônicas. Desta forma, não seria possível o desenvolvimento desse trabalho não fosse a profícua colaboração com os vários grupos de Química, responsáveis pelo surgimento recente de novas estruturas, cujas mudanças numa escala molecular ou nanométrica, influencia diretamente nas características macrométricas do dispositivo, de modo a responder a requerimentos específicos para uma variedade de aplicações usadas em

optoeletrônica. Podemos, então afirmar que esta tese coloca-se dentro da nova área da nanotecnologia.

A emissão intensa e eficiente obtida à temperatura ambiente, para os complexos  $\beta$ -dicetonatos é uma característica inovadora que enfatiza o potencial tecnológico destes materiais para o uso em aplicações fotônicas compatíveis com a tecnologia do silício, onde é exigida a sintonia fina da cor da emissão. Com base em resultados experimentais foi possível demonstrar que ambas as emissões (FL e EL) são mediadas pelo efeito antena. Ademais, as propriedades espectroscópicas dos compostos, investigadas por espectroscopia de absorção e fotoluminescência, mostraram que os mesmos apresentam alta absorção na região UV-Vis e exibem intensa luminescência nas regiões verde (complexos com  $Tb^{3+}$ ) e vermelha (complexos de  $Eu^{3+}$ ). O mecanismo de transferência via éxcitons de tripleto da molécula  $\beta$ -dicetona foi sugerido como estando subjacente à emissão associada aos íons Lantanídeos.

O complexo  $Eu(bmdm)_3(tppo)_2$ , (sistema 1), apresentou linhas estreitas e finas na região espectral do vermelho e com elevada pureza de cor, ou seja, os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência não apresentam bandas largas oriundas dos ligantes, evidenciando uma eficiente transferência de energia intramolecular dos níveis excitados dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos para o íon  $Eu^{3+}$ . Esses espectros exibiram somente as bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) e são dominados pela banda correspondente à transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Todas as transições estão desdobradas no máximo em  $(2J+1)$  componentes indicando a presença de um único ambiente químico ao redor do íon  $Eu^{3+}$ .

Durante todo este trabalho, foram observados, em alguns casos, dois canais de luminescência indesejados. Primeiro, a luminescência associada aos ligantes, devido à existência de canais de desexcitação radiativa dos estados de singleto e/ou tripleto dessas moléculas. Este processo é responsável pelo surgimento de efeitos como a eletrofosforescência vista nos compostos bi- e tri-nucleares, (sistema 2). Apesar de indesejável, neste caso em particular, foi possível reverter este efeito a favor próprio, visto que a emissão de luz branca é extremamente importante do ponto de vista tecnológico. Segundo, a luminescência de compostos de camadas adjacentes, como é o caso, por exemplo, da luminescência do NPB, visto em alguns dos dispositivos fabricados. Este tipo de emissão indesejada tem sido investigada como sendo uma questão de ajuste da arquitetura das várias camadas.

A observação de emissões intra-4f do Térbio, (sistema 3), à temperatura ambiente, dá indícios de que a eficiência da emissão do íon terra-rara é aumentada face ao aumento do número de  $\beta$ -dicetonas coordenadas na molécula, contribuindo para uma diminuição dos canais de desexcitação além de promover a transferência de uma maior quantidade de energia para o íon central, como resultado direto do aumento do número de absorvedores-doadores.

Em geral, os OLEDs fabricados com os complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras mostraram boa estabilidade no funcionamento eletroluminescente, com uma durabilidade em seu desempenho por horas de funcionamento contínuo, sem nenhum tipo de proteção (encapsulamento). Além disso, no curso da tese demonstramos em várias ocasiões, que estes complexos podem ser utilizados como camadas emissoras e/ou como transportadores de elétrons.

Os dispositivos EL foram caracterizados com base nas curvas da tensão aplicada (V) contra corrente (A) e as cores emitidas por cada dispositivo foram avaliadas através da determinação das coordenadas (x,y) do diagrama de cores CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Utilizando análises eletroquímicas combinadas com medidas ópticas, realizadas nos materiais em forma de filme, foi possível determinar os níveis de energia para a injeção de portadores, os quais indicam a melhor estrutura e a função do material analisado no OLED.

Para alguns dos OLEDs fabricados, foi possível realizar medidas elétricas mais acuradas. Nestes casos, foi demonstrado que para o processo de transporte dos portadores de carga pode ser descrito utilizando o modelo de transporte limitado por armadilhas (TCL), já que as curvas características da densidade de corrente em função da tensão podem ser modeladas pela relação  $j \propto V^{m+1}$ .

Infelizmente, para a maioria dos dispositivos estudados aqui, a luminância não pode ser medida diretamente com o luminômetro portátil adquirido recente em nosso laboratório e por isso para os primeiros OLEDs fabricados, sistemas 1 e 2, essa grandeza era estimada com base em alguns cálculos e em dados da literatura, conforme descrito no capítulo 5. A luminância pode ser estimada levando em consideração que para um diodo orgânico com o Alq<sub>3</sub> como emissor, uma Irradiância de 0.1 mW/cm<sup>2</sup> é equivalente a 100 cd/m<sup>2</sup>, o que corresponde a um OLED visível a Luz ambiente. Aplicando essa aproximação ao OLED mais intenso fabricado neste trabalho, esse cálculo retorna uma Luminância de ~50 cd/m<sup>2</sup> com uma eficiência quântica externa  $\eta_{ext} \approx 0,05$  cd/A,

que está longe das eficiências dos OLEDs comerciais (da ordem de 10 cd/A), mas que é razoável no caso de pesquisa.

De forma global, todos os sistemas estudados até o momento podem ter sua eficiência quântica externa melhorada, mas para isto, seria importante realizar um trabalho sistemático de otimização das espessuras, uma criteriosa escolha das camadas transportadora de elétrons e de buracos e a eventual substituição do cátodo de Al por um material, ou liga, com uma função trabalho mais baixa, como o Ca ou Mg.

Foi visto que muitos problemas tecnológicos relacionados à eficiência e ao tempo de vida dos dispositivos ainda não estão completamente entendidos e demanda investigações sobre fenômenos de degradação da estrutura dos compostos orgânicos. Observou-se que em contínua operação os dispositivos, quando sob tensão aplicada e em contato com a umidade, a luz e a atmosfera ambiente, se degradam. A luz combinada com o oxigênio causa um efeito de foto-degradação na estrutura dos compostos orgânicos.

O presente trabalho pretendeu contribuir para o entendimento de alguns dos efeitos prejudiciais ao seu desempenho. Foram realizados alguns experimentos de fotoabsorção e fotoemissão nas linhas SGM e TGM do laboratório Nacional de Luz Síncrotron a fim de avaliar de forma acelerada os processos de fotodegradação de vários compostos orgânicos usados na construção de OLEDs. Os resultados mostraram que a técnica espectroscópica empregada neste trabalho pode ser utilizada para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. A perda de N (e também de O) provavelmente interrompe a condução de carga em moléculas como Alq<sub>3</sub> e MTCD, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo.

Por fim, utilizando os conhecimentos sobre a degradação dos compostos orgânicos e a espectroscopia de fluorescência, mostramos a possibilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV. Estes resultados complementaram um trabalho já iniciado em nosso grupo, através de uma cooperação no âmbito da RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), que gerou uma patente da idéia (PI0203053-5).

Para trabalhos futuros sugerimos a continuidade da pesquisa em sistemas  $\beta$ -dicetonatos, explorando também a coordenação com outros íons terras-raras. Em particular podemos citar:

- a) O uso de um composto como Túlio (Tm) para emissões no azul.
- b) Para os sistemas binucleares se pode pensar em uma investigação mais detalhada e focada no entendimento do efeito de eletrofosforescência presente nestes sistemas.
- c) Investir nos estudos de dispositivos OLEDs baseados na mistura trinuclear (Tm, Tb e Eu) com diferentes concentrações de cada íon.
- d) Aprofundar os estudos com os compostos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de terras-raras. Procurar estudar outros sistemas, coordenados com outros cátions, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  etc e/ou outros TR (Tm, Tb, Eu etc).
- e) Dar continuidade aos trabalhos relacionados aos mecanismos de degradação dos compostos orgânicos é de vital importância para o prolongamento do tempo de operação dos dispositivos, evitando, principalmente, efeitos de oxidação e foto-oxidação de suas camadas ativas.

Como resultado desta tese, além da patente de idéia, mencionada acima, até o momento já foram publicados 8 trabalhos em revistas indexadas, e outros quatro estão em fase de preparação.

## 9

### Produção

#### 9.1. - Lista de publicações

1. Low-voltage electroluminescence of europium in zinc oxide thin films, APPLIED PHYSICS LETTERS 90 (2): Art. No. 023503 JAN 8 2007, Lima SAM, Davolos MR, Quirino WG, C. Legnani and M. Cremona.
2. Organic light emitting diodes based on dipyridamole drug, Thin Solid Films, Volume 515, Issue 3, 23 November 2006, 902-906, C. Legnani, S.R. Louro, W.G. Quirino, M. Tabak and M. Cremona.
3. Electroluminescence of a device based on europium  $\beta$ -diketonate with phosphine oxide complex, Thin Solid Films, Volume 515, Issue 3, 23 November 2006, 927-931, W.G. Quirino, R.D. Adati, S. A.M. Lima, C. Legnani, Jr, M. Jafelicci, M.R. Davolos and M. Cremona.
4. Low voltage electroluminescence of terbium- and thulium-doped zinc oxide films, Journal of Alloys and Compounds, Volume 418, Issues 1-2, 20 July 2006, Pages 35-38, S.A.M. Lima, M.R. Davolos, C. Legnani, W.G. Quirino and M. Cremona.
5. White OLED using  $\beta$ -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer, Thin Solid Films, Volume 494, Issues 1-2, 3 January 2006, Pages 23-27, W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P.P. Lima, S.A. Junior and O.L. Malta.
6. Thin film stress measurement by fiber optic strain gage, Thin Solid Films, Volume 494, Issues 1-2, 3 January 2006, Pages 141-145, S.M.M. Quintero, W.G. Quirino, A.L.C. Triques, L.C.G. Valente, A.M.B. Braga, C.A. Achete and M. Cremona.

7. Fotodegradação de Compostos Orgânicos Utilizados na Fabricação de OLEDs. W.G. Quirino; C. Legnani; G.V. Mota; D.E. Weibel; M.L. Rocco; M. Cremona. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, V 35, n. 1, 1-4 2006.
  
8. Effects of non-radiative processes on the infrared luminescence of Yb<sup>3+</sup> doped glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 351, Issues 24-26, 1 August 2005, Pages 2042-2046, W.G. Quirino, M.J.V. Bell, S.L. Oliveira and L.A.O. Nunes.

## **9.2. - Patente registrada**

Sensor a fibra Óptica para a Medida in Situ de Tensões Residuais em Filmes Finos - PI0600011-8.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)