



**Kelly de Carvalho Teixeira**

**Estudo de complexos beta-dicetonatos  
de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs**

**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: Marco Cremona



**Kelly de Carvalho Teixeira**

**Estudo de complexos beta-dicetonatos  
de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs**

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

**Prof. Marco Cremona**

Orientador  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Ricardo Luiz Longo**

UFPE

**Prof. Hermi Felinto de Brito**

USP

**Prof. Tommaso Del Rosso**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro  
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de novembro de 2014.

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

### **Kelly de Carvalho Teixeira**

Possui técnico em Química pela ETE Getúlio Vargas (2001), Bacharelado em Física pela Universidade de São Paulo (São Carlos, em 2006) e Mestrado em Física pela PUC-Rio. Tem experiência na área de filmes finos depositados termicamente, filmes de Lagmuir e LB, complexos beta-dicetonatos de terra-rara e dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs).

#### Ficha Catalográfica

Teixeira, Kelly de Carvalho

Estudos de complexos beta-dicetonatos de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs / Kelly de Carvalho Teixeira ; orientador: Marco Cremona. – 2014.

207 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2014.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Dispositivos orgânicos. 3. OLED. 4. Complexos beta-dicetonatos. 5. Terras-raras. 6. Filmes finos. 7. Fotoluminescência. 8. Eletroluminescência. 9. Fotoestabilidade. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

*Aos meus pais, Cícero e Shirley, e à minha querida irmã Sabrina.*

## Agradecimentos

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Cícero e Shirley, e à minha irmãzinha Sabrina, pelo incentivo, compreensão e paciência.

Ao Prof. Marco Cremona, pela orientação neste trabalho e pelos ensinamentos. Pela compreensão e ajuda oferecida em momentos difíceis.

Ao meu namorado Thiago, pelo carinho, apoio, incentivo e principalmente pela enorme paciência nos últimos meses do doutorado, seja de perto ou de longe.

À minha vó Edila e ao Tio José Carlos pelas orações.

À querida Vanessa Luz, pelos quase 12 anos de anos de amizade e pela companhia. À Mary, pela amizade e pelos bons conselhos. À Emy, pela amizade e pelas conversas. Ao 26-304, pela excelente convivência, e por todas as cervejas e momentos compartilhados.

Aos amigos Rafael Santos e Harold, pela amizade nos últimos anos e por toda a ajuda e aprendizado no laboratório.

Aos meus amigos Renata Florindo, Jacqueline, Adriana Barreto, Roseane, Casão, Roberta, Edson, Tathiana e Adriana Assis, pelo apoio constante e amizade, e por torcerem por mim mesmo à distância.

Aos amigos da PUC-Rio, Elizandra, Paula Caldas, Jefferson, Paulina, Alexandre, Johanna, Gabriel Vignoli, Jackes, Lucas e Leila, pelas comemorações, cervejas, viagens e principalmente, amizade.

Às queridas Paula Lutterbach e Cláudia Lutterbach, pela oportunidade, pelo

carinho.

Aos colegas do LOEM, Rian, Bia, Pedro, Anderson e Luísa, pela ajuda no laboratório e convivência.

Ao doutorando Tiago Becerra Paolini, por sintetizar os complexos de túlio e gadolínio utilizados nesta tese, e pela disponibilidade. Por sempre me ajudar com minhas dúvidas de química com muita presteza e boa vontade.

À Dra. Patrícia P. Lima, pela síntese do complexo de európio utilizado nesta tese e pelas discussões via e-mail. Ao Prof. Luís Carlos pelas valiosas discussões.

Ao Dr. Erlon Ferreira, pelas medidas de espectroscopia Raman.

Aos funcionários do Depto. de Física da PUC-Rio Julinho, Márcia, Eliane, João Manoel, Wellington e Eduardo, que ajudaram no andamento desta tese. Em especial, agradeço à Giza, pela ajuda sempre com enorme competência, e também pelas conversas.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

Ao CNPq, INEO e FAPERJ pelo apoio financeiro. À PUC-Rio, pela bolsa de isenção e utilização das instalações e laboratórios.

## Resumo

Teixeira, Kelly de Carvalho; Cremona, Marco (orientador). **Estudo de complexos beta-dicetonatos de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs**. Rio de Janeiro, 2014. 207p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é apresentado o estudo de dois complexos beta-dicetonatos:  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}]$ . Estes complexos foram escolhidos como possíveis candidatos para o desenvolvimento de fontes orgânicas emissoras de luz azul (complexo de túlio) e sensores UV (complexo de európio). Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas, tais como absorção óptica e fotoluminescência estacionária. Filmes finos dos complexos, filmes codepositados com matrizes orgânicas, e dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados nestes materiais foram fabricados por evaporação térmica resistiva. Complexos com o íon túlio geralmente não apresentam luminescência relativa às transições 4f–4f. No entanto, o íon túlio apresenta também a transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , que emite na cor azul, em 480nm. Os filmes finos de  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  produzidos neste trabalho apresentaram em seus espectros tal emissão. Nos experimentos de fotoluminescência, não se observou banda alargada correspondente à emissão do ligante acetilacetonato (acac), o que evidencia uma transferência de energia eficiente para o íon  $\text{Tm}^{3+}$ . Com o intuito de melhorar os resultados obtidos para a fotoluminescência na forma de filmes finos, buscou-se um processo que permitisse obter uma transferência de energia mais eficiente para o íon terra-rara. Optou-se pela codeposição térmica com uma matriz orgânica. A matriz BSB (4,4'-di(trifenilsililo)-bifenil) mostrou-se ideal para a produção de filmes codepositados com  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . OLEDs com diferentes estruturas foram fabricados utilizando o complexo de túlio como camada emissora. O melhor dispositivo foi fabricado com a estrutura: ITO/MTCD(45nm)/BSB:6% $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ (50nm)/ $\text{Alq}_3$ (15nm)/LiF(1nm)/Al(150nm). A codeposição melhorou o desempenho do dispositivo, cuja emissão azul passou a ser visível a olho nu. O espectro de eletroluminescência apresentou uma banda larga, centrada em 480nm, referente às emissões do complexo de túlio, do ligante acac e da camada de  $\text{Alq}_3$ . O complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  (t-Eu) apresenta um comportamento muito interessante quando submetido à irradiação UV. Diferentemente de outros complexos beta-dicetonatos, ele apresenta uma boa fotoestabilidade sob irradiação. Entretanto, antes desta tese,

nenhum estudo havia sido realizado para avaliar o comportamento deste material na forma de filme fino e de dispositivos eletroluminescentes. Para isso, filmes finos do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  foram produzidos sobre quartzo e irradiados com luz UV-A (360nm). Depois de aproximadamente 15 minutos de irradiação, a emissão do filme é intensificada, o que está de acordo com a literatura. Depois disso, entretanto, a intensidade de emissão decai, e se observa o processo de fotodegradação que normalmente ocorre em complexos beta-dicetonatos. A influência da espessura do filme e do tipo de substrato utilizado também foi analisada. Filmes finos de diferentes espessuras foram fabricados, a saber: 100nm, 150nm, 200nm e 10um. A espessura mostrou-se um parâmetro relevante nos resultados de fotodegradação. Acima de 100nm, o processo de fotodegradação diminui com o aumento da espessura. Para avaliar a influência do substrato, foram utilizados vidro, quartzo, silício, ftalocianina de cobre (CuPC) e o polímero poli-éter-imida (PEI). A fotodegradação foi observada de maneira mais proeminente em substratos macios, como o CuPC e a PEI. OLEDs fabricados contendo o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  como camada emissora apresentaram pico de emissão em 613nm, atribuído ao baricentro da transição eletrônica intraconfiguracional  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

### **Palavras-chave**

Dispositivos orgânicos; OLED; complexos beta-dicetonatos; terras-raras; filmes finos; fotoluminescência; eletroluminescência; fotoestabilidade.



## Abstract

Teixeira, Kelly de Carvalho; Cremona, Marco (advisor). **Investigation on Thulium and Europium beta-diketonate complexes for OLEDs application.** Rio de Janeiro, 2014. 207p. PhD. Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This thesis reports the investigation of two different beta-diketonate complexes:  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (thulium) and  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  (europium). Both complexes were chosen as possible candidates for the development of blue organic light sources (thulium complex) and UV sensors (europium complex). UV-Vis absorption, photoluminescence (PL) and cyclic voltammetry measurements were carried out to characterize both complexes. Thin films (non-doped and codeposited) and organic light-emitting devices (OLEDs) were produced by thermal evaporation. Thulium complexes usually do not show luminescence, however they present the  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  transition in the blue region (480nm) of the spectrum. We were able to deposit thin films of this complex by thermal evaporation confirming this behavior. In the photoluminescence experiments the acac ligand phosphorescence was not observed, indicating efficient energy transfer to the  $\text{Tm}^{3+}$  ion. In order to improve the results obtained for the photoluminescence spectra, a new process that allows a more efficient energy transfer was chosen to produce the thin films: thermal codeposition. For the  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  complex the best organic matrix used was BSB (4,4'-di(triphenylsilyl)-biphenyl). The same technique was then used in order to fabricate electroluminescent devices (OLEDs). In this case, OLEDs with different configurations were produced using thulium complex as the emitting layer. The best device was obtained for the following structure ITO / MTCD (45nm) / BSB : 6%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (50nm) /  $\text{Alq}_3$  (15nm) / LiF (1nm) / Al (150nm). The thermal codeposition improved the device operation and the blue emission was visible by the naked eye. The spectra still showed a broad band, centered in 480nm, as a result of thulium emission, ligand acac emission and  $\text{Alq}_3$  layer.  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  is a compound showing a peculiar behavior when submitted to UV light. Indeed, differently from other beta-diketonates it presents a good photostability under irradiation. However, before this thesis, no studies were performed to test this behavior in thin films and electroluminescent devices based on this compound. For that,  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  thin films were deposited

onto quartz by thermal and casting deposition and exposed to UV irradiation (360nm). During 15 min of irradiation the emission is intensified, what is in accord with the literature. However, after this time, thin films presented the typical photobleaching of beta-diketonate complexes. The influence of important parameters such as thickness and type of substrate was investigated and analyzed. Thin films were fabricated with different thicknesses: 100nm, 150nm, 200nm e 10um. The photodegradation process decreased as the thickness of the film increased. Different types of substrates were tested: glass, quartz, silicon, copper phthalocyanine (CuPC) and poly(ether imide) (PEI). All the samples were produced during the same deposition to ensure the same thickness in all cases: 100nm  $\pm$  3%. The photodegradation process was favored in soft substrates as CuPC and PEI. On the contrary, a better photostability was observed in tougher substrates. Therefore, we believe that the type of substrate influence the photobleaching. OLEDs based on Eu(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)MeOH were fabricated and the electroluminescence spectra displayed the characteristic europium narrow band from <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> transition.

## Keywords

Organic devices; OLED; beta-diketonate complexes; rare-earths; photoluminescence; electroluminescence; photostability.

## Sumário

Introdução	26
Objetivos	29
Objetivos específicos	29
1 Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz – OLEDs	31
1.1. Introdução	31
1.2. Luminescência	33
1.3. Fabricação e arquitetura de OLEDs	34
1.4. Princípio de funcionamento de um OLED	36
1.4.1. Injeção e transporte	38
1.4.2. Recombinação e emissão	41
1.4.2.1. Diagrama de cromaticidade	43
2 Íons terras-raras ( $TR^{3+}$ )	46
2.1. As terras-raras no Brasil e no mundo	46
2.2. História	48
2.3. Fundamentos dos níveis de energia dos íons terras-raras	49
2.4. Complexos beta-dicetonatos de terra-rara	50
2.5. Transferência de energia	53
2.6. Exposição à radiação ultravioleta	62
2.6.1. Isomerização cis-trans	63
2.6.2. Mecanismo	63
2.7. Complexos beta-dicetonatos de terra-rara estudados nesta tese	68
2.7.1. Complexo $Li[Tm(acac)_4]$	68
2.7.2. Complexo $Eu(btfa)_3(t-bpete)MeOH$	69
3 Materiais e procedimentos experimentais	71
3.1. Materiais	71
3.2. Escolha dos substratos	75
3.2.1. Limpeza dos substratos	75
3.3. Deposição de filmes finos	76

3.3.1. Evaporação térmica resistiva	76
3.3.2. Codeposição térmica	77
3.4. Sistema de deposição térmica	78
3.4.1. Laboratório de Optoeletrônica Molecular – PUC-Rio	78
3.5. Técnicas Analíticas	83
3.5.1. Caracterização físico-química das amostras	83
3.5.1.1. Termogravimetria (TG)	83
3.5.1.2. Eletroquímica – Voltametria Cíclica	84
3.5.1.3. Perfilometria	86
3.5.2. Caracterização espectroscópica	87
3.5.2.1. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	87
3.5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	88
3.5.2.3. Espectroscopia Raman	89
3.5.2.4. Fotoluminescência e Eletroluminescência	91
3.5.3. Experimentos de fotoestabilidade do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$	92
3.5.4. Caracterização elétrica dos dispositivos	93
3.5.4.1. Medidas de Corrente vs. Tensão ( $I \times V$ )	93
4 Resultados e discussões – complexo $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$	95
4.1. Caracterização Térmica	95
4.2. Medidas ópticas	96
4.3. Medidas Eletroquímicas	112
4.3.1. Voltametria cíclica	112
4.4. Fabricação e caracterização dos OLEDs	114
5 Resultados e discussões – $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$	142
5.1. Medidas ópticas	142
5.2. Caracterização eletroquímica	166
5.2.1. Voltametria cíclica	166
5.3. Fabricação de OLEDs e sua caracterização	168
6 Considerações Finais	193
7 Referências bibliográficas	202

## Lista de figuras

Figura 1-1 – (a), (b) e (c): Modelos de painéis curvos de OLED da Panasonic, apresentados na CES 2014; (d) Smartphone mais fino do mundo, da fabricante chinesa Gionee.	32
Figura 1-2 – Estrutura de um OLED tricamada.	35
Figura 1-3 – Ilustração de um OLED multicamada. Função das camadas: (I) emissora, (II) transportadora de buracos, (III) transportadora de elétrons, (IV) injetora de buracos e (V) injetora de elétrons.	36
Figura 1-4 – Representação do processo de eletroluminescência.	37
Figura 1-5 – Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termoiônica, onde $\varphi$ é a altura da barreira de potencial e V é a tensão aplicada.	38
Figura 1-6 – Comportamento $J \times \xi$ para um OLED, e os respectivos tipos de transporte em cada região da curva.	40
Figura 1-7 – Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos.	42
Figura 1-8 – Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$ , $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ .	43
Figura 1-9 – Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível.	44
Figura 2-1 - Localização de depósitos e ocorrências de terras-raras no Brasil.	47
Figura 2-2: (a) Fórmula estrutural de uma beta-dicetona; (b) fórmula estrutural da acetilacetona (acac).	51
Figura 2-3 – Equilíbrio ceto-enólico em beta-dicetonas	52
Figura 2-4 – Beta-dicetona atuando como ligante bidentado.	52
Figura 2-5 – Tipos de interação envolvida em mecanismos de transferência não-radiativo. <sup>22</sup>	54
Figura 2-6 – Ilustração da integral de superposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e de absorção da molécula receptora. <sup>22</sup>	55

Figura 2-7 – Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Dexter.	56
Figura 2-8 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster.	57
Figura 2-9 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster. <sup>24</sup>	58
Figura 2-10 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terras-raras.	59
Figura 2-11 – Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes	61
Figura 2-12 – (a) Esquema geral de uma reação de isomerização cis-trans; (b) Esquema para a reação de isomerização foto e termocromática do dimetil-aminobenzeno; Exemplo de isomerização trans-cis do 1,2-diclorociclohexano.	65
Figura 2-13 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Tm <sup>3+</sup> .	68
Figura 3-1 – Fórmula estrutural do ânion complexo no composto Li[Tm(acac) <sub>4</sub> ]. Representação da estrutura molecular do complexo Eu(btfa) <sub>3</sub> (t-bpete)MeOH e do mecanismo cis-trans.	72
Figura 3-2 – (1) Materiais utilizados para a produção do filme casting; (2) Deposição do filme casting; (3) Detalhe dos filmes já depositados, com as lâminas próximas ao béquer com clorofórmio; (4) Sistema coberto por uma forma de vidro para saturar o ambiente.	72
Figura 3-3 – Vidro de relógio utilizado durante a deposição de filmes espessos.	74
Figura 3-4 – Ilustração do substrato com padrão de ITO utilizado para fabricação de OLEDs	75
Figura 3-5 – (a) Sistema de deposição de filmes finos UNIVEX 300; (b) posições de deposição disponíveis no sistema (cinco no total).	78
Figura 3-6 – Desenho esquemático da câmara de deposição, com a indicação das posições dos dois sensores.	80
Figura 3-7 – Configuração atual do sistema de deposição: câmara UNIVEX 300 acoplada à <i>glove-box MBraun</i> modelo 200B.	81
Figura 3-8 – Projeto final da <i>glove-box</i> do Laboratório de Optoeletrônica Molecular da PUC-Rio, desenvolvido com a participação de todos os alunos de pós-graduação.	82

Figura 3-9 – À direita: exemplo de um voltamograma. À esquerda: representação esquemática dos eletrodos na célula eletrolítica.	85
Figura 3-10 – Perfilômetro Veeco Dektak 150 utilizado para as medidas de espessura.	86
Figura 3-11 – Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda $\lambda_0$ do gap.	88
Figura 3-12 – Espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer utilizado para obtenção dos espectros de absorção no infravermelho.	89
Figura 3-13 – Representação esquemática da interação da radiação com a matéria.	90
Figura 3-14 – Representação dos níveis de energia e das transições eletrônicas, assim como dos espectros de absorção e de emissão correspondentes.	91
Figura 3-15 – Espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40.	92
Figura 3-16 – Exemplo de medida no modo Timebased.	93
Figura 3-17 - Programa usado na aquisição dos dados da caracterização elétrica	94
Figura 4-1 - Curva termogravimétricas para o complexo $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ .	96
Figura 4-2 - Espectros de emissão do complexo tetrakis beta-dicetonato de túlio ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ ) registrados à temperatura ambiente: (a) pó sobre quartzo; (b) filme fino sobre quartzo.	97
Figura 4-3 - Espectro de emissão do complexo tetrakis beta-dicetonato de túlio ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ ) na região 400-540nm.	98
Figura 4-4 – Vidro de relógio utilizado durante a deposição.	98
Figura 4-5 – Espectros do filme (800nm) do complexo $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ : (a) excitação, com emissão monitorada em 480nm, e (b) emissão, com $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ .	99
Figura 4-6 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o espectro de PL à baixa temperatura do complexo $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ em filme de 800nm.	100
Figura 4-7 – Espectro de emissão do complexo $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ em pó, registrado a 77 K, no intervalo de 400 a 600 nm, sob excitação $\lambda = 330\text{ nm}$ .	101
Figura 4-8 – Espectros de absorção (linha preta contínua) e de emissão (linha azul tracejada) da matriz TcTa, registrados à temperatura	

- ambiente. A figura inserida mostra a fórmula química da matriz TcTa. 102
- Figura 4-9 – Espectros de emissão da matriz TcTa (linha vermelha tracejada) e de absorção do complexo de túlio (linha azul contínua), registrados à temperatura ambiente. 103
- Figura 4-10 - Espectros de absorção do filme codepositado TcTa : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (linha vermelha tracejada) e do filme de TcTa puro (linha preta contínua), registrados à temperatura ambiente. 103
- Figura 4-11 - Espectros de emissão do filme codepositado TcTa : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (linha azul tracejada) de 400nm a 500nm e do filme de TcTa puro (linha preta contínua) de 360nm a 500nm, registrados à temperatura ambiente. 104
- Figura 4-12 - Espectro de emissão do complexo Na[Gd(acac)<sub>4</sub>] sob excitação em 321 nm, registrado a 77 K. A figura inserida mostra a energia da transição zero-fônon ( $\nu_{0-0}$ ) do estado tripleto T<sub>1</sub> (o início da banda T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>). Resultado obtido por Tiago B. Paolini. [2] 105
- Figura 4-13 - Espectros de absorção (linha preta contínua) e de emissão (linha vermelha tracejada) de um filme fino (45nm) da matriz BSB sobre quartzo, registrados à temperatura ambiente. Inserida, a fórmula química da matriz BSB. 107
- Figura 4-14 - Espectros de emissão da matriz BSB (linha vermelha tracejada) e de absorção do complexo de túlio (linha azul contínua), registrados à temperatura ambiente. 108
- Figura 4-15 - Espectros de absorção do filme codepositado BSB : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (linha vermelha tracejada) e do filme de BSB puro (linha preta contínua), registrados à temperatura ambiente. 108
- Figura 4-16 - Espectro de emissão do filme codepositado BSB : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] sob excitação na banda de absorção da matriz BSB (274nm). 109
- Figura 4-17- Comparação entre os espectros de emissão do filme fino codepositado BSB : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] e do filme espesso do complexo puro. 110
- Figura 4-18 - Espectros do filme codepositado BSB : 18% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>]: (a) excitação, com emissão monitorada em 480nm e (b) emissão, com  $\lambda_{exc} = 274nm$ . 111
- Figura 4-19 - Espectro de emissão do filme codepositado BSB : 6% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] com  $\lambda_{exc} = 274nm$ . 111



- Figura 4-20 – Comparação entre os espectros de emissão obtidos para filmes finos codepositados BSB :  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  com diferentes concentrações de dopante. Linha preta contínua: 6%; Linha vermelha pontilhada: 9%; linha azul com símbolos: 18%. 112
- Figura 4-21 - Voltamograma obtido para o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e o respectivo valor de HOMO. 113
- Figura 4-22 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 1*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio. 115
- Figura 4-23 - Espectros de eletroluminescência do *Dispositivo 1* em função de algumas tensões aplicadas. 116
- Figura 4-24 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 2*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio. 117
- Figura 4-25 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 3* e as funções trabalho do ITO e do alumínio. 118
- Figura 4-26 - Espectros de emissão do *Dispositivo 3* em função de algumas tensões aplicadas. 119
- Figura 4-27 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 3 em função da tensão aplicada. Ponto A: 20V; ponto B: 22V; ponto C: 24V; ponto D: 26V. 120
- Figura 4-28 - Espectros de absorção (linha preta contínua) e de emissão (linha azul tracejada) da matriz Spiro-2CBP, registrados à temperatura ambiente. A figura inserida mostra a fórmula química da matriz Spiro-2CBP. 121
- Figura 4-29 - Espectros de emissão da matriz Spiro-2CBP (linha azul tracejada) e de absorção do complexo de túlio (linha vermelha contínua), registrados à temperatura ambiente. 122
- Figura 4-30 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no Dispositivo 4, e as funções trabalho do ITO e do alumínio. 122

Figura 4-31- Espectros de emissão do <i>Dispositivo 4</i> em função de algumas tensões aplicadas.	123
Figura 4-32 – Deconvolução da banda (em energia) de eletroluminescência do <i>Dispositivo 4</i> a 14V.	124
Figura 4-33 - Espectros de emissão do <i>Dispositivo 4</i> – (a) comparação entre a curva a 14V e 28V, (b) comparação entre a curva a 24V e 28V.	125
Figura 4-34 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no <i>Dispositivo 6</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	126
Figura 4-35 - Espectros de emissão do <i>Dispositivo 6</i> , em função de algumas tensões aplicadas, para camada emissora BSB : 6% Li[Tm(acac) <sub>4</sub> ]. <i>Inset</i> : curva I vs V para o <i>Dispositivo 6</i> – 6%.	127
Figura 4-36 – Curva I vs V para o <i>Dispositivo 6</i> – 6% em escala logarítmica.	129
Figura 4-37 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 6 – 6% em função da tensão aplicada. Ponto A: 10V; ponto B: 12V; ponto C: 14V; ponto D: 16V.	129
Figura 4-38 – Espectros de emissão do <i>Dispositivo 6</i> , em função de algumas tensões aplicadas, para dopagem da camada emissora BSB : 10% Li[Tm(acac) <sub>4</sub> ]. <i>Inset</i> : curva I vs V para o <i>Dispositivo 6</i> – 10%.	130
Figura 4-39 - Curva I vs V para o <i>Dispositivo 6</i> – 10% em escala logarítmica.	131
Figura 4-40 - Espectros de emissão do <i>Dispositivo 6</i> , em função de algumas tensões aplicadas, para dopagem da camada emissora BSB : 10% Li[Tm(acac) <sub>4</sub> ]. <i>Inset</i> : curva I vs V para o <i>Dispositivo 6</i> – 18%.	132
Figura 4-41 - Curva I vs V para o <i>Dispositivo 6</i> – 18% em escala logarítmica.	133
Figura 4-42 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 3 em função da tensão aplicada. Ponto A: 14V; ponto B: 16V; ponto C: 18V; ponto D: 20V.	134
Figura 4-43 - Espectros de emissão do <i>Dispositivo 6</i> – 6% obtidos à corrente constante.	135

Figura 4-44 – Comparação entre os espectros de emissão dos OLEDs codepositados BSB : Li[Tm(acac) <sub>4</sub> ] a 14V. Linha preta contínua: dopagem de 6% e $i = 85\mu\text{A}$ ; linha vermelha tracejada: dopagem de 18% e $i = 8\mu\text{A}$ .	136
Figura 4-45 - Espectros de emissão do <i>Dispositivo 7</i> em função de algumas tensões aplicadas, e aumento na região de 400-550nm.	137
Figura 4-46 – Curva IxV para o <i>Dispositivo 7</i> .	138
Figura 4-47 - Espectros de emissão do <i>Dispositivo 8</i> , em função de algumas tensões aplicadas. <i>Inset</i> : curva I x V para o <i>Dispositivo 8</i> .	139
Figura 4-48 - Curva I vs V para o <i>Dispositivo 8 (sem BCP)</i> em escala logarítmica.	139
Figura 4-49 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 3 em função da tensão aplicada. Ponto A: 15V; ponto B: 16V; ponto C: 17V.	140
Figura 4-50 – Foto do <i>Dispositivo 8</i> em operação.	141
Figura 5-1 - Espectros de absorbância (linha preta contínua) e de emissão (linha vermelha com símbolos) do complexo t-Eu, registrados à temperatura ambiente.	143
Figura 5-2 - Comparação entre os espectros de fotoluminescência do t-Eu na forma de pó (linha preta contínua) e de filme fino (linha vermelha com símbolos) e aumento na região de 565-640nm.	145
Figura 5-3 – Curva TG para o complexo t-Eu	146
Figura 5-4 – Espectro de PL obtido à baixa temperatura (77K) para o complexo t-Eu em pó, no intervalo 570-710nm, com excitação em 360nm.	147
Figura 5-5 - Espectro de PL obtido à baixa temperatura (77K) para o complexo t-Eu em filme fino sobre vidro, no intervalo 570-710nm, com excitação em 360nm.	148
Figura 5-6 - Espectros de PL do complexo t-Eu na forma de pó em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função do tempo de irradiação. (figura gentilmente cedida por P. P. Lima)	149
Figura 5-7 – Gráfico da intensidade de emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ da amostra de t-Eu na forma de pó em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ).	149
Figura 5-8 - Espectros de emissão da solução do complexo t-Eu em $\text{CHCl}_3$ ( $10^{-4}\text{M}$ ) em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ).	

- Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação. (figura gentilmente cedida por P. P. Lima) 150
- Figura 5-9 – Espectro de emissão da solução do complexo t-Eu em  $\text{CHCl}_3$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ).  
Figura inserida: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação. 151
- Figura 5-10 – Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  da solução do complexo t-Eu em  $\text{CHCl}_3$  ( $10^{-4}\text{M}$ ), em função do tempo de irradiação, para densidade de potência igual a  $31 \text{ W/m}^2$ . 152
- Figura 5-11 - Espectros de emissão do filme *casting* em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação (para um total de 6 horas). 152
- Figura 5-12 - Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do filme casting sobre quartzo, em função do tempo de irradiação (para um total de 3 horas). 153
- Figura 5-13 - Espectros de emissão do filme fino depositado termicamente em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação. 154
- Figura 5-14 - Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação, para diferentes espessuras de filme sobre quartzo. 155
- Figura 5-15 - Aparência do filme de 10um 156
- Figura 5-16 – (a) Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação, para diferentes substratos e densidade de potência. Espessura do filme: 100nm.  
(b) Foto da área irradiada no filme sobre CuPC. 157
- Figura 5-17 – Filme raspado: gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação: (a) 60 minutos e (b) 5 horas. 158
- Figura 5-18 - Espectros de emissão do material fundido no cadinho e raspado, em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação. 159

Figura 5-19 - Espectros de emissão normalizados para um filme fino de 200nm do complexo t-Eu. Detalhe das regiões entre 585nm e 610nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) e no pico entre 612nm e 622nm (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ).	160
Figura 5-20 - Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) de um filme fino depositado termicamente do complexo t-Eu em função do tempo de irradiação (espessura: 200nm).	162
Figura 5-21 – Espectros Raman de solução em clorofórmio ( $10^{-2}$ mol/L) antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da irradiação a 360nm durante 3 horas. As figuras (a), (b) e (c) correspondem a diferentes regiões de interesse. Resultados de Lima <i>et. al.</i> [1]	164
Figura 5-22 - Espectros Raman filme fino termicamente depositado (200nm) sem irradiar.	166
Figura 5-23 - Voltamograma obtido para o complexo t-Eu.	167
Figura 5-24 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no <i>Dispositivo 1</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	168
Figura 5-25 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no <i>Dispositivo 2</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	169
Figura 5-26 - Espectro de emissão do <i>Dispositivo 2</i> para $V=14V$ e $i=0,9mA$ .	170
Figura 5-27 - Curva $I \times V$ para o <i>Dispositivo 2</i> .	171
Figura 5-28 - Curva $I \times V$ para o <i>Dispositivo 2</i> em escala logarítmica.	171
Figura 5-29 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no <i>Dispositivo 3</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	173
Figura 5-30 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO do complexo t-Eu utilizado no <i>Dispositivo 4</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	174
Figura 5-31 - Curva $I \times V$ para o <i>Dispositivo 4</i> .	174
Figura 5-32 - Curva $I \times V$ para o <i>Dispositivo 4</i> em escala logarítmica.	175

Figura 5-33 - Espectros de PL do <i>Dispositivo 4</i> depois de submetido à excitação elétrica e excitação luminosa. Legenda de cores e dados sobre cada tipo de excitação.	176
Figura 5-34 - Espectros de fotoluminescência do <i>Dispositivo 4</i> em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação.	177
Figura 5-35 – Repetição da Figura 5-13: espectros de emissão do filme fino depositado termicamente em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do tempo de irradiação.	178
Figura 5-36 – Transmitância do ITO depositado a diferentes potências sobre vidro.	179
Figura 5-37 - Espectros de emissão da matriz TcTa (linha azul contínua) e de absorção do complexo de európio (linha vermelha tracejada), registrados à temperatura ambiente, na forma de filme fino.	180
Figura 5-38 - Espectros de emissão da matriz BSB (linha azul contínua) e de absorção do complexo de európio (linha vermelha tracejada), registrados à temperatura ambiente, na forma de filme fino.	181
Figura 5-39 - Espectros de emissão da matriz BSBF (linha azul contínua) e de absorção do complexo de európio (linha vermelha tracejada), registrados à temperatura ambiente, na forma de filme fino.	181
Figura 5-40 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no <i>Dispositivo 5</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	182
Figura 5-41 - Espectro de emissão do <i>Dispositivo 5</i> para $V=30\text{V}$ e $i=100\mu\text{A}$ .	183
Figura 5-42 - Curva $I \times V$ para o <i>Dispositivo 5</i> .	184
Figura 5-43 - Curva $I \times V$ para o <i>Dispositivo 5</i> em escala logarítmica.	185
Figura 5-44 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o <i>Dispositivo 5</i> para $V = 30\text{V}$ e $i = 100\mu\text{A}$ .	185
Figura 5-45- Espectros de PL do <i>Dispositivo 5</i> depois de submetido à excitação luminosa.	186
Figura 5-46 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais	

utilizados no <i>Dispositivo 6</i> , e as funções trabalho do ITO e do alumínio.	187
Figura 5-47 - Espectros de EL do <i>Dispositivo 6</i> em função de algumas tensões aplicadas.	188
Figura 5-48 - Curva IxV para o <i>Dispositivo 6</i> .	189
Figura 5-49 - Curva IxV para o <i>Dispositivo 6</i> em escala logarítmica.	190
Figura 5-50 - Espectros de PL do <i>Dispositivo 6</i> depois de submetido à excitação luminosa.	191
Figura 5-51 - Espectros de EL do <i>Dispositivo 6</i> depois de submetido à excitação luminosa.	191

## Lista de tabelas

Tabela 3-1 – Materiais utilizados neste trabalho.	74
Tabela 4-1 - Valores dos níveis de energia do complexo Li[Tm(acac) <sub>4</sub> ]	113
Tabela 4-2 – Coordenadas obtidas para o Dispositivo 3 a diferentes tensões.	120
Tabela 4-3 - Coordenadas obtidas para o <i>Dispositivo 6</i> – 6% a diferentes tensões.	130
Tabela 4-4 - Coordenadas obtidas para o <i>Dispositivo 6</i> – 18% a diferentes tensões.	134
Tabela 4-5 - Coordenadas obtidas para o <i>Dispositivo 8</i> a diferentes tensões.	140
Tabela 5-1 – Cálculo das razões R <sub>21</sub> em função do tempo de irradiação.	161
Tabela 5-2 – Frequências vibracionais características	163
Tabela 5-3 - Valores dos níveis de energia do complexo t-Eu	167



## Lista de abreviações e símbolos

LCD: Liquid cristal display (tela de cristal líquido)

OLED: Organic light-emitting device (dispositivo orgânico emissor de luz)

CES: *Consumer Electronic Show*

EL: Eletroluminescência

PL: Fotoluminescência

HOMO: Highest occupied molecular orbital (orbital molecular mais alto ocupado)

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular mais baixo desocupado)

$\xi$  : campo elétrico

$\varphi$  : altura da barreira de potencial

SCLC: *space charge limited current* (corrente limitada por carga espacial)

TCL: *trapped-charge limited current* (corrente limitada por cargas aprisionadas)

TFSCLC: *trap-free space charge limited current* (corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas).

$\mu_n$  : mobilidade do elétron

TCO: Transparent conducting oxides (óxidos condutores transparentes)

TR3+: íon terra-rara trivalente

TE: transferência de energia

CIS: cruzamento intersistema (ISC – intersystem crossing)

PVD: *Physical Vapor Deposition* (deposição por fase vapor)

LOEM: Laboratório de Optoeletrônica Molecular

## Introdução

O mercado de telas e displays, assim como o de iluminação, tem se tornado cada vez mais competitivo e exigente, fazendo com que as indústrias e empresas busquem desenvolver produtos cada vez mais modernos e de maior qualidade. Da mesma forma, as pesquisas no meio acadêmico sofreram um grande avanço, e materiais cada vez mais eficientes são sintetizados e utilizados nas mais diversas áreas. Em especial, o interesse por materiais e dispositivos chamados full-color (ou seja, que permitam que se produza toda e qualquer cor) aumentou exponencialmente.<sup>1</sup> Mas para se obter a cor branca, tão importante para aplicações em iluminação, ou um dispositivo full-color, é necessário utilizar o sistema RGB (do inglês *red*, *green* e *blue*) composto pelas cores vermelho, verde e azul.

Desde o fim dos anos 1950 já existiam os LEDs (diodos emissores de luz) vermelhos, e na década de 1970 foram produzidos os LEDs verdes. Mas a emissão na cor azul sempre foi muito complicada de se conseguir, mesmo na área inorgânica. Depois da produção do LED verde, ainda foram necessários quase 30 anos para que se conseguisse produzir um LED na cor azul. Tão grandes foram o desafio e a dificuldade de se conseguir essa emissão na cor azul, que o prêmio Nobel de Física de 2014 foi dado justamente aos pesquisadores que realizaram tal feito a partir do cristal de nitreto de gálio: Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura. Segundo o site oficial da Real Academia de Ciências da Suécia<sup>2</sup>, “a premiação recompensa uma invenção que trouxe grande benefício para a Humanidade, no espírito de Alfred Nobel” e destaca também que o trio “teve sucesso onde todos os outros falharam”. Isto porque, conforme dito anteriormente, é necessário utilizar o sistema RGB para que se possa produzir a luz branca, e somente com a chegada dos LEDs azuis foi possível usar esta tecnologia para a produção de lâmpadas.

Atualmente já se encontra no mercado uma nova geração de lâmpadas com um consumo pelo menos 90% menor que o das lâmpadas convencionais com filamento de tungstênio. As lâmpadas com a tecnologia LED emitem uma luz branca brilhante, unindo alta durabilidade, eficiência energética e um fluxo luminoso maior por unidade de energia consumida. O recorde mais recente

destas lâmpadas é de pouco mais de 300 lm/W, contra 16 lm/W das lâmpadas incandescentes comuns e quase 70 lm/W das fluorescentes. Mas ainda existem alguns desafios para que esta tecnologia venha a se consolidar de fato. Entre eles, podemos citar o aumento da potência dos LEDs (para que menos unidades sejam necessárias para obter um grande poder de iluminação) e o desenvolvimento de dispositivos em substratos de grandes áreas. A substituição dos materiais inorgânicos por materiais orgânicos tem grande destaque, pois possibilitaria produzir dispositivos ainda mais eficientes, além de estimular a tecnologia verde.

Neste contexto, a tecnologia de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) se destaca, apresentando as características desejáveis para um dispositivo moderno: alta luminância, maior eficiência na conversão de energia elétrica em luz e cores vibrantes. Um dos principais requisitos para um maior desenvolvimento destas aplicações é a alta pureza de cor dos dispositivos fabricados, e a escolha de materiais adequados permite obter dispositivos que emitam praticamente em todo o espectro visível. Se os materiais utilizados na produção destes OLEDs forem fosforescentes, a eficiência alcançada pode ser até quatro vezes mais alta que a dos dispositivos fabricados com outros tipos de material.<sup>3</sup> Complexos baseados em íons terras-raras, por exemplo, apresentam linhas de emissão extremamente finas, tornando possível alcançar a pureza de cor desejada. Por esta razão, estes complexos surgem como excelentes candidatos para aplicações em OLEDs de alta resolução, nas mais diversas cores.

Até o momento, a maior parte dos estudos de terras-raras esteve voltada para materiais baseados nos íons európio<sup>4,5,6</sup> e térbio<sup>7,8</sup>, que são excelentes emissores nas cores vermelho e verde, respectivamente. Mas para se utilizar o sistema RGB para obtenção da cor branca, precisa-se da emissão na cor azul, e novamente esta é uma importante questão a ser resolvida.

Em geral, os estudos disponíveis na literatura sobre materiais à base de íons terras-raras emissores de luz azul referem-se a compostos formados por matrizes inorgânicas que contêm o íon túlio. Poucos estudos são encontrados sobre complexos de túlio com ligantes orgânicos<sup>9</sup>, de forma que esta área torna-se altamente desafiadora e promissora.

OLEDs contendo complexos baseados em íons terras-raras vêm sendo estudados por nosso grupo desde o ano 2000. Especificamente em meu trabalho de mestrado, complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio foram estudados e OLEDs baseados nestes materiais foram produzidos com sucesso. Dispositivos

na cor verde também foram obtidos, utilizando-se complexos de  $Tb^{3+}$ , em trabalhos anteriores.<sup>10</sup>

Visando a continuação dessa linha de pesquisa, e ainda dentro da filosofia do desenvolvimento de novos dispositivos com maior pureza de cor e eficiência, propusemos neste trabalho algo inédito: a produção de dispositivos orgânicos emissores de luz azul utilizando complexos tetrakis beta-dicetonatos de túlio. Obter um OLED azul com a pureza de cor proporcionada pelo túlio seria importante não só por ser um grande passo para a ciência básica, como também por permitir a obtenção da cor branca através de um método inovador: a partir da emissão pura de três complexos de terras-raras.

Ainda com o intuito produzir dispositivos mais eficientes e que apresentem as características apreciadas pelo mercado atual, outro tópico de grande importância foi estudado nesta tese: a fotoestabilidade de filmes e dispositivos orgânicos. O comportamento dos materiais na forma de filme quando submetidos à irradiação UV pode trazer respostas importantes sobre o processo de fotodegradação, que, apesar de muito estudado, ainda não é completamente compreendido. E a produção de OLEDs baseados em materiais que não degradem ao serem irradiados (ou que até mesmo tenham seu desempenho melhorado nesta situação), abre a possibilidade de desenvolver dispositivos fotônicos de longa duração.

O presente trabalho foi dividido em sete capítulos.

No capítulo 1 é abordada a tecnologia de dispositivos orgânicos eletroluminescentes. Primeiramente é apresentada uma discussão bastante atual da importância desta tecnologia e seu impacto no mundo atual. Também são apresentados conceitos importantes como fabricação, arquitetura e funcionamento de OLEDs, injeção e transporte de cargas, e eletroluminescência.

O capítulo 2 contém uma discussão detalhada sobre íons terras-raras. No início tem-se um relato sobre a situação das terras-raras no Brasil e no mundo, seguida de uma introdução histórica. Os fundamentos dos níveis de energia são abordados, discutindo-se especificamente a configuração eletrônica e mecanismos de transferência de energia. A exposição à radiação UV e o processo de isomerização cis-trans são apresentados, e ao final do capítulo, a motivação para a escolha dos dois complexos estudados nesta tese.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a deposição de filmes finos orgânicos e fabricação de OLEDs, bem como os procedimentos adotados para a produção dos mesmos e de qualquer outro

tipo de amostra. Além disso, as técnicas de caracterização utilizadas são apresentadas de forma sucinta, bem como as condições experimentais e as especificações dos equipamentos empregados.

Os resultados obtidos nesta tese foram separados em duas partes: capítulos 4 e 5. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados para o complexo de túlio,  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , e no capítulo 5, para o complexo de európio,  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}]$ .

Por fim, o capítulo 6 mostra os aspectos relevantes alcançados nesta tese e as conclusões, e no capítulo 7, têm-se as referências bibliográficas utilizadas.

## Objetivos

Caracterização de filmes finos de complexos beta-dicetonatos de túlio e európio, e produção de dispositivos orgânicos eletroluminescentes baseados nestes materiais.

## Objetivos específicos

### Complexo $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ :

- Caracterização do complexo tetrakis beta-dicetonato de túlio na forma de pó e investigação da possibilidade de formação de filmes finos;
- Deposição de filmes finos deste complexo por evaporação térmica resistiva e caracterização dos filmes finos produzidos por diferentes técnicas físico-químicas;
- Fabricação e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados neste complexo de  $\text{Tm}^{3+}$ , com alta pureza de cor;
- Estudo de diferentes arquiteturas dos dispositivos a fim de aprimorar o desempenho dos mesmos.

**Complexo Eu(btfa)3(t-bpete)MeOH:**

- Caracterização do complexo beta-dicetonato de európio na forma de pó e na forma de solução, e investigação da possibilidade de formação de filmes finos;
- Deposição de filmes finos deste complexo por evaporação térmica resistiva e *casting*, e caracterização dos filmes finos produzidos por diferentes técnicas físico-químicas;
- Estudo da fotoestabilidade deste material na forma de filme fino e filme casting para irradiação com  $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ .
- Fabricação e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados neste complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ , com alta pureza de cor;
- Estudo de diferentes arquiteturas dos dispositivos a fim de aprimorar o desempenho dos mesmos.
- Estudo do comportamento dos dispositivos ao serem irradiados com  $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ .

Irradiar as camadas orgânicas do dispositivo pelo lado do vidro e:

- ✓ registrar medidas de eletroluminescência, observando se há modificações na resposta elétrica do dispositivo em função da irradiação;
- ✓ registrar medidas de fotoluminescência, e comparar os espectros obtidos para o dispositivo com os espectros obtidos para filme fino.

# 1

## Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz – OLEDs

### 1.1. Introdução

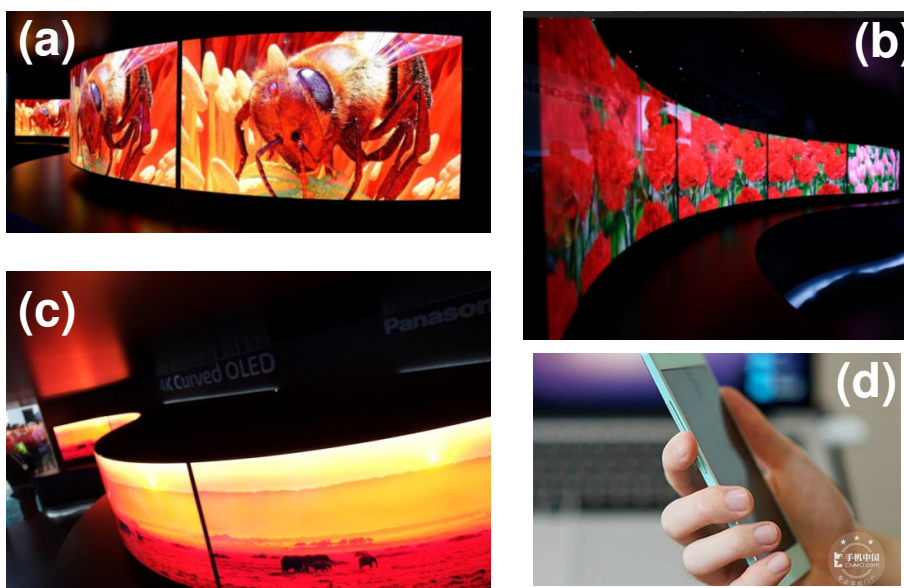
No ano de 2012 ocorreu na cidade do Rio de Janeiro a Conferência das Nações Unidas (ONU) sobre Desenvolvimento Sustentável, a Rio+20. A Conferência contou com representantes dos 193 Estados-membros da ONU e com milhares de participantes dos mais variados setores da sociedade civil. Um dos principais temas discutidos no encontro foi “A economia verde no contexto do desenvolvimento sustentável e da erradicação da pobreza”.<sup>11</sup> Este tipo de ação é fruto da crescente preocupação da sociedade com o desenvolvimento desordenado ao longo das últimas décadas, cujos reflexos podem ser facilmente observados: falta d’água, escassez de recursos renováveis, falta de energia elétrica, desmatamento, aumento do efeito estufa, entre outros. Esta preocupação com o meio-ambiente não é hodierna: uma série de medidas começou a ser tomada há mais de 20 anos, culminando, já naquela época, em encontros e ações, como a ECO-92 e o Protocolo de Kioto. A sociedade está buscando soluções que minimizem o impacto ambiental deste crescimento desenfreado, e as chamadas “tecnologias verdes” têm ganhado cada vez mais destaque. As tecnologias verdes (greentech) visam monitorar e conservar os recursos naturais e o meio ambiente, assim como minimizar os impactos negativos causados pelo homem. Nesta classe de tecnologias, estão os dispositivos eletrônicos que possam promover a gestão sustentável dos recursos, como, por exemplo, as células fotovoltaicas e os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light-emitting devices*).

A área de iluminação representa hoje uma grande parcela do consumo da eletricidade total produzida no mundo. Só nos EUA, houve um aumento de 10% no consumo com iluminação nos últimos quatro anos, atingindo 22% do total da eletricidade produzida.<sup>12</sup> No Brasil, segundo a Eletrobrás<sup>13</sup>, estes números são bem mais baixos: a iluminação constitui 10% do orçamento doméstico, enquanto a iluminação pública corresponde a aproximadamente 3,0% do consumo total de energia elétrica do país. A demanda por dispositivos mais eficientes que as lâmpadas incandescentes e fluorescentes é alta, e os OLEDs com emissão

branca têm o potencial de ultrapassar o desempenho das lâmpadas fluorescentes, eliminando o mercúrio e os problemas de manuseio e descarte.

A procura por aparelhos eletrônicos cada vez mais portáteis e de telas com a maior resolução possível incentivou o desenvolvimento do ramo dos displays e telas planas. Hoje em dia, a tecnologia dominante na produção de monitores para computador e televisores é a de LCD (*liquid cristal display*). Mas testes independentes mostraram que as televisões de OLED consomem de 40 a 50% menos energia e possuem imagem de qualidade superior à de suas equivalentes em LCDs.<sup>14</sup> Com todas essas características, analistas de mercado projetam que o mercado de OLEDs crescerá rapidamente nos próximos anos, e que já em 2015 os lucros com displays de OLED atingirão aproximadamente US\$6 bilhões.<sup>12</sup>

Algumas características são necessárias para aplicações nos campos de iluminação e de displays, e os OLEDs possuem as ideais: maior luminância, maior eficiência na conversão de energia em luz, cores vibrantes, alto contraste, tempo de resposta mais rápido, maior ângulo de visão e possibilidade de telas flexíveis.<sup>15,16,17</sup> Se os materiais utilizados na produção destes OLEDs forem fosforescentes, a eficiência alcançada pode ser até quatro vezes mais alta que nos dispositivos fabricados com outros tipos de material.<sup>3</sup> Além disso, os OLEDs também se apresentam como uma solução ecologicamente viável, já que, sendo mais eficientes, podem reduzir o consumo de eletricidade e de combustíveis não-renováveis, e sendo mais finos, podem diminuir o volume de lixo produzido.



**Figura 1-1 – (a), (b) e (c): Modelos de painéis curvos de OLED da Panasonic, apresentados na CES 2014; (d) Smartphone mais fino do mundo, da fabricante chinesa Gionee.**



A utilização de OLEDs em diversos produtos de pequeno porte já é uma realidade no mercado, especialmente nas telas de celulares e tablets. A fabricante chinesa Gionee quebrou seu próprio recorde ao apresentar um smartphone com 5,15 milímetros de espessura, o mais fino do mundo.<sup>18</sup> Já as telas maiores, como de televisores, por exemplo, tendem a se consolidar nos próximos anos. Na CES 2014 (*Consumer Electronic Show*), a Panasonic apresentou em seu estande modelos de painéis curvos de OLED. (Figura 1-1)

## 1.2. Luminescência

A luminescência é a emissão de luz por um determinado material quando este retorna de um estado excitado para um estado de menor energia.<sup>19</sup> De acordo com o tipo de energia utilizado na excitação, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações:

- i. Fotoluminescência: excitação com radiação eletromagnética, em geral ultravioleta ou visível (via absorção de fótons);
- ii. Eletroluminescência: aplicação de campo elétrico no material;
- iii. Triboluminescência: atrito;
- iv. Catodoluminescência: bombardeamento de elétrons em alta velocidade;
- v. Quimioluminescência: reações químicas;
- vi. Sonoluminescência: ultrassom.
- vii. Bioluminescência: reação bioquímica;
- viii. Radioluminescência: radiação ionizante (raios-X,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ );
- ix. Termoluminescência: calor.

A fotoluminescência (PL) engloba os fenômenos de fluorescência e fosforescência. A fluorescência é definida como o decaimento de um estado excitado para um estado de menor energia (normalmente o fundamental) com mesma multiplicidade de spin; a fosforescência é o mesmo processo, mas com multiplicidade de spin diferente. Ou seja, a fluorescência refere-se aos decaimentos tipo singleto-singleto, com tempos de vida da ordem de  $10^{-10}$ s a  $10^{-7}$ s, enquanto que a fosforescência refere-se aos decaimentos de estados singleto para o tripleto, com tempos de vida típicos de  $10^{-6}$ s a 1s, ou mais.

A eletroluminescência (EL) é a emissão de luz de um material produzida a partir da aplicação de campo elétrico. É possível encontrar compostos orgânicos eletroluminescentes que emitam nas mais diversas cores. Apesar disso, até o

início dos anos 60 todo o interesse da pesquisa científica destes materiais era voltado para a investigação de suas propriedades mecânicas e/ou isolantes.

Este pensamento começou a mudar a partir de 1963, quando Pope *et al.* relataram a observação da eletroluminescência em cristais de antraceno quando da aplicação de 400V.<sup>20</sup> Apenas um ano depois, em 1964, Heilfrich e Schneider repetiram o feito reduzindo em aproximadamente um quarto a tensão utilizada: 100V.

Um dos fatos que é considerado um marco na história da eletroluminescência de materiais orgânicos foi a publicação do artigo de Tang e Vanslyke, em 1987, sobre a fabricação do primeiro dispositivo eletroluminescente a base de materiais orgânicos e que funcionava a baixas tensões (menores que 10 V).<sup>21</sup> Outro acontecimento de igual importância ocorreu em 1990, quando Burroughes *et al.* anunciaram a fabricação de dispositivo emissor de luz que utilizava um polímero conjugado<sup>\*</sup> como camada emissora.<sup>23</sup> A partir de então, a eletrônica orgânica se estabeleceu como um importante campo da ciência aplicada e grandes empresas passaram a investir neste setor, como Kodak, Pioneer, Philips e Samsung. Os principais desafios para a inserção desses novos materiais como elementos de dispositivos em bens de consumo são o aumento de eficiência, da pureza de cor e do tempo de vida.

Neste sentido, muitas estruturas e materiais têm sido objetos de pesquisa. Emissores baseados em pequenas moléculas e em polímeros têm sido alvo do desenvolvimento de novos materiais para LEDs. Entre estes materiais, os complexos orgânicos baseados em íons terras-raras representam um grupo muito interessante.<sup>24</sup> Estes compostos possuem características tais como alta luminescência, linhas de emissão extremamente finas e tempos de vida de estado excitado bem longos, tornando-se ótimos candidatos para a aplicação em OLEDs.

### 1.3. Fabricação e arquitetura de OLEDs

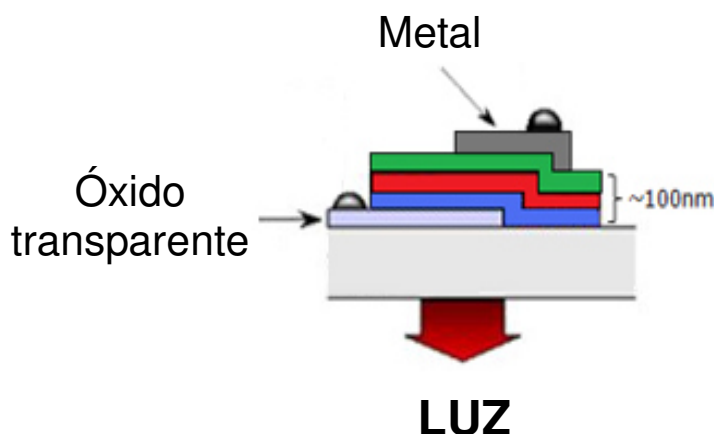
Os OLEDs podem ser fabricados utilizando-se tanto polímeros como compostos de baixo peso molecular, e as técnicas de deposição variam em função do tipo de material escolhido. A evaporação térmica resistiva é um dos métodos mais utilizados para compostos de baixo peso molecular, mas em geral não é aplicada a polímeros ou materiais que sofram degradação térmica. Nestes

---

\* Polímeros conjugados são aqueles cujas cadeias principais apresentam extensas regiões de alternância de ligações duplas e simples.

casos dispõe-se de outras técnicas, em geral por via úmida, tais como *spin-coating*<sup>25</sup>, *layer-by-layer*<sup>26</sup> e *Langmuir-Blodgett*<sup>27</sup>.

Todos os dispositivos são formados por dois eletrodos: um cátodo, que é responsável pela injeção de elétrons, e um ânodo, responsável pela injeção de buracos. Em função das características do(s) composto(s) orgânico(s) utilizado(s), podem ser escolhidas diferentes arquiteturas para o dispositivo: monocamada, bicamada, tricamada (Figura 1-2) ou multicamada.



**Figura 1-2 – Estrutura de um OLED tricamada.**

O dispositivo monocamada apresenta apenas uma camada de material orgânico: o composto eletroluminescente fica entre o cátodo e o ânodo. Em geral, esta configuração não é a ideal já que as mobilidades de elétrons e buracos nos materiais orgânicos são bem diferentes, sendo a mobilidade de elétrons ordens de grandeza menor.<sup>28</sup> Essa discrepância favorece a aniquilação e/ou decaimento não radiativo, uma vez que a probabilidade de a recombinação elétron-buraco ocorrer muito próxima ao cátodo aumenta significativamente. Para suprimir esta diferença entre as mobilidades costuma-se inserir novas camadas no dispositivo, utilizando-se materiais com propriedades de transporte de carga e que possibilitem que a região de recombinação esteja dentro da camada eletroluminescente.

Normalmente o OLED bicamada possui além da camada eletroluminescente uma camada transportadora de buracos. No OLED tricamada, a estrutura bicamada é repetida com o acréscimo de uma camada transportadora de elétrons. Para inclusão de camadas com novas funções, a configuração do dispositivo passa a ser chamada de multicamada: esta é a arquitetura escolhida quando são inseridas camadas injetoras ou bloqueadoras de carga, por exemplo. (Figura 1-3)

No caso dos OLEDs usados comercialmente em telas ou lâmpadas, o número de camadas é sempre grande, variando em geral de 12 a 20 camadas. Às vezes, algumas destas camadas têm espessuras da ordem de poucos nanômetros. Dessa forma, apesar da complexidade e do alto número de camadas, a espessura do OLED é sempre muito pequena (da ordem de centenas de nanômetros) e o dispositivo continua sendo um produto da nanotecnologia.

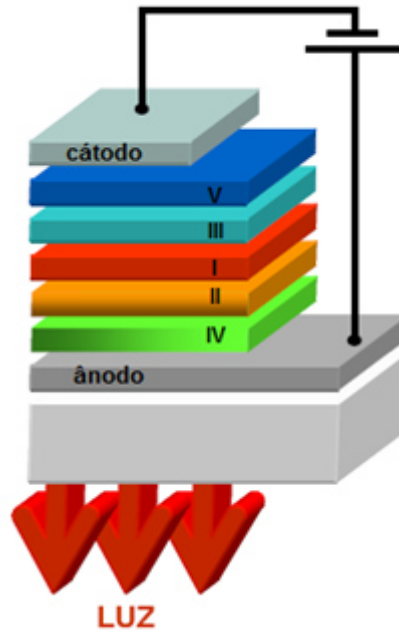


Figura 1-3 – Ilustração de um OLED multicamada. Função das camadas: (I) emissora, (II) transportadora de buracos, (III) transportadora de elétrons, (IV) injetora de buracos e (V) injetora de elétrons.

#### 1.4. Princípio de funcionamento de um OLED

O funcionamento de um OLED pode ser resumido em quatro etapas: injeção, transporte, formação do éxciton e emissão (Figura 1-4).

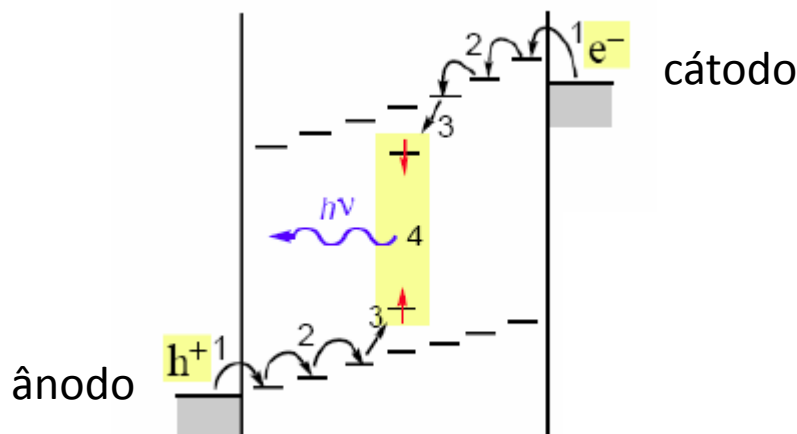


Figura 1-4 – Representação do processo de eletroluminescência.

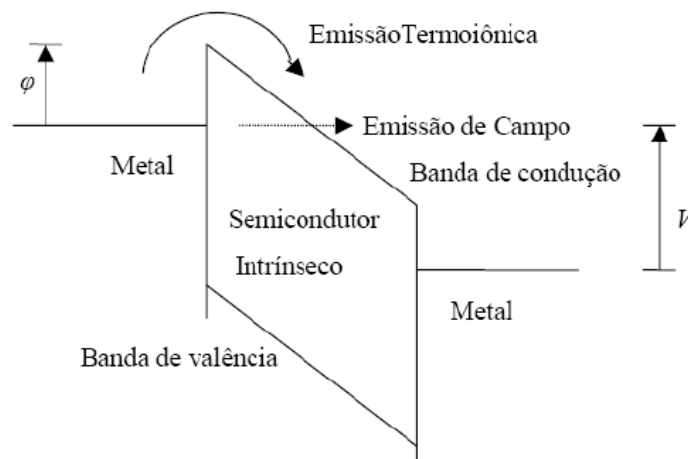
Resumidamente, o que ocorre em cada etapa pode ser assim descrito:

1. **Injeção:** ao se aplicar tensão entre os eletrodos, os buracos (cargas positivas) são injetados pelo ânodo, e os elétrons (cargas negativas), pelo cátodo;
2. **Transporte:** os buracos são transportados pela(s) camada(s) presente(s) no dispositivo, desde o ânodo até atingirem a camada eletroluminescente. Este transporte ocorre através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), análogos ao topo da banda de valência nos semicondutores. Já os elétrons são transportados através do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), correspondente ao primeiro nível da banda de condução. Em termos energéticos, os orbitais HOMO são mais “ordenados” e, por isso, as cargas positivas possuem uma mobilidade maior que as cargas negativas, que se movem nos orbitais LUMO.
3. **Formação do éxciton:** a região em que os buracos e os elétrons se encontram é conhecida como zona de recombinação, e idealmente, deve estar na camada eletroluminescente. Nesta região ocorre a formação de éxcitons. O éxciton é chamado de quase-partícula neutra, por tratar-se de um estado ligado elétron-buraco que transporta energia, mas não possui carga.

- 4. Emissão:** a energia proveniente dos éxcitons pode ser transferida para o material eletroluminescente, excitando-o tanto para estados singlete como tripleto. A emissão ocorre através do decaimento destes estados excitados para estados de menor energia (normalmente o fundamental), e a separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida pelos dispositivos orgânicos.

### 1.4.1. Injeção e transporte

Para o estudo da injeção de cargas em semicondutores orgânicos normalmente utiliza-se dois modelos principais: o de Fowler-Nordheim (emissão de campo) e o de emissão termoiônica (Figura 1-5).



**Figura 1-5 – Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termoiônica, em que  $\phi$  é a altura da barreira de potencial e  $V$  é a tensão aplicada.**

O mecanismo Fowler-Nordheim deriva da teoria de emissão de campo<sup>29</sup>; ele explica a transmissão dos elétrons por tunelamento através de uma barreira de potencial triangular graças à existência de um campo elétrico na superfície do metal. Considerando que haja uma barreira  $\phi$  para a injeção de elétrons no semicondutor, a densidade de corrente no dispositivo é dada pela expressão:

$$J = \frac{q^3}{2\pi h} \frac{\xi^2}{\phi} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \phi^{3/2}}{3q\xi} \left(\frac{2\pi}{h}\right)\right] \quad (1-1),$$

em que  $q$  é a carga do elétron,  $h$  a constante de Planck,  $\xi$  a intensidade do campo elétrico,  $\varphi$  a altura da barreira de potencial e  $m$  a massa efetiva do portador de carga. Este processo de injeção é fortemente dependente do campo elétrico aplicado  $\xi$ , mas não depende, pelo menos em primeira aproximação, da temperatura.

No caso da injeção por emissão termoiônica, os elétrons utilizam energia térmica para passar por cima da barreira de potencial. Quando este tipo de injeção é predominante no dispositivo, a densidade de corrente é dada pela expressão:

$$J = \left( \frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} \right] \quad (1-2),$$

em que  $T$  é a temperatura e  $k$  a constante de Boltzmann.

É possível encontrar também para a injeção termoiônica uma expressão para a densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Para isso, deve-se considerar o efeito Schottky<sup>30</sup>, que consiste numa diminuição na barreira de potencial efetiva graças à interação dos elétrons com o campo elétrico e com a carga imagem. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor é dada por:

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

A expressão encontrada é proporcional à raiz quadrada do campo elétrico:

$$J = \left( \frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \varphi_e + \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \xi} \right) \right] \quad (1-4),$$

O mecanismo de transporte de cargas nos OLEDs é altamente influenciado pela mobilidade dos portadores e pelo número de armadilhas presente nos materiais. Conforme dito anteriormente, os compostos moleculares orgânicos normalmente possuem baixa mobilidade de elétrons, da ordem de  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , enquanto que a mobilidade de buracos é maior,  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

Na Figura 1-6 é possível observar o comportamento de uma curva de densidade corrente ( $J$ ) em função do campo elétrico aplicado  $\xi$ . O uso do gráfico log-log permite evidenciar os diversos modelos utilizados para o estudo de transporte de cargas em semicondutores orgânicos. Entre eles estão o ôhmico, corrente limitada por carga espacial (SCLC, *space charge limited current*), corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL, *trapped-charge limited current*) e corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCLC, *trap free space charge limited current*).

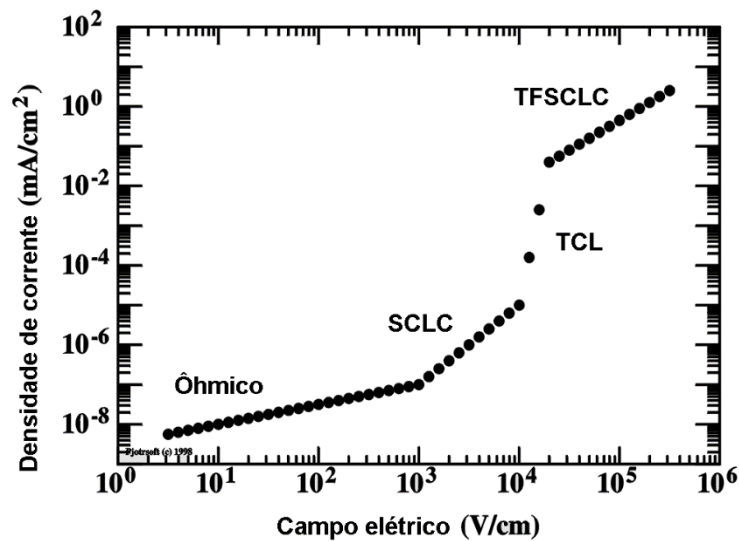


Figura 1-6 – Comportamento  $J \times \xi$  para um OLED, e os respectivos tipos de transporte em cada região da curva.<sup>31</sup>

Considerando-se uma estrutura metal/semicondutor/metal, sem armadilhas e a baixos valores de tensão, espera-se que a densidade de corrente varie linearmente com a tensão aplicada, segundo a Lei de Ohm:

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (1-5),$$

em que  $q$  é a carga do elétron,  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron e  $n_0$  é carga livre gerada termicamente. Neste caso, tem-se o regime ôhmico.

Se  $n_0$  é desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi localiza-se abaixo da energia das armadilhas, observa-se o regime SCLC. Neste caso, formar-se-á um excesso de carga nas proximidades do eletrodo, chamada de carga espacial, que limitará a corrente do dispositivo. A densidade de corrente neste modelo é proporcional a  $V^2$  e é dada pela Lei de Mott-Gurney:



$$J = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (1-6),$$

em que  $\varepsilon$  é a permissividade da camada orgânica.

Aumentando-se a tensão aplicada ao dispositivo, o nível de Fermi move-se em direção ao LUMO graças ao aumento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi são preenchidas, reduzindo a quantidade de armadilhas vazias e aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons. Este é o regime TCL, cuja densidade de corrente é regida por uma lei de potência, como pode ser visto na equação (1-7):

$$J = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left( \frac{\varepsilon m}{N_1 (m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (1-7),$$

em que  $N_{LUMO}$  é a densidade de estados no LUMO,  $m = \frac{T_t}{T}$ ,  $T_t$  é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas dada por  $T_t = \frac{E_t}{k}$  e  $E_t$  é a energia característica das armadilhas.

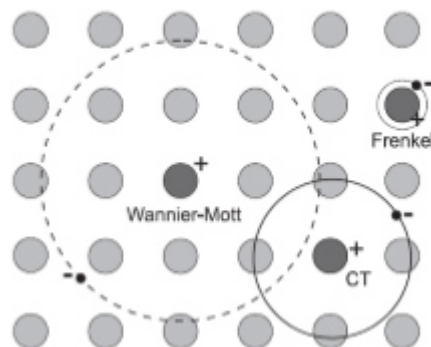
Com o aumento da tensão aplicada, a densidade de portadores torna-se grande o suficiente para que todas as armadilhas estejam ocupadas. Depois que a última armadilha é preenchida, há uma nova mudança no regime de transporte observado nos OLEDs: ele passa a ser o TFSCLC. Novamente a dependência da densidade de corrente com a tensão é quadrática, mas a mobilidade é maior que no SCLC.

#### 1.4.2. Recombinação e emissão

Conforme dito anteriormente, no processo de eletroluminescência ocorre a formação de éxcitons. O éxciton é um par elétron-buraco ligado via atração coulombiana e que pode migrar através do material com um tempo de vida definido. A formação do éxciton pode ser resultado do processo de injeção de cargas, como no caso dos OLEDs, ou da absorção de um fóton no semiconductor.

Em sólidos que apresentam forte interação intermolecular, os éxcitons podem estar deslocalizados em diferentes moléculas e, dependendo do grau de deslocalização, podem ser definidos como éxcitons de Frenkel, Transferência de

Carga (CT) ou Wannier-Mott (Figura 1-7). Devido ao alto grau de desordem nos semicondutores orgânicos, o tipo de éxciton que prevalece neste caso é o éxciton de Frenkel (que corresponde ao par elétron-buraco localizado em uma mesma molécula). Este éxciton pode difundir-se de um sítio para outro, e seu raio de interação é comparável ao tamanho da molécula (1nm aproximadamente), com uma energia de ligação da ordem de 1 eV.



**Figura 1-7 – Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos.**

Outra característica importante dos éxcitons é que eles possuem spin que deve ser conservado na emissão de um fóton. De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total  $\Delta S=0$  e são antissimétricos – são os chamados éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total  $\Delta S=1$ , são simétricos e chamados éxcitons de tripleto<sup>15,32</sup>. Geralmente o estado fundamental tem spin antissimétrico com spin total  $\Delta S=0$ , de forma que o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido, enquanto que o decaimento  $\Delta S=1$  é proibido pelas regras de seleção. Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não puder ser utilizada para a emissão, há uma limitação importante nos OLEDs fabricados: a eficiência máxima teórica é de 25%.

Felizmente, existem alguns mecanismos que permitem que a simetria de spin seja relaxada, tais como o acoplamento spin-órbita ou o acoplamento com estados vibracionais. O acoplamento spin-órbita, por exemplo, combina estados singleto e tripleto e possui uma dependência que varia com a quarta potência de  $Z$  (onde  $Z$  é o número atômico), de forma que este efeito torna-se mais pronunciado em complexos baseados em metais pesados, tais como Os, Ru, Pd, Pt, Ir ou Au.<sup>15, 32, 33</sup> Para os íons terras-raras (que serão discutidos no capítulo 2), se durante acoplamento com estados vibracionais, o átomo central sair do centro de inversão, as transições dos elétrons  $4f$  serão permitidas, fazendo com que os complexos à base destes materiais apresentem luminescência. Portanto, é possível encontrar materiais cuja emissão seja proveniente de transições de

estados tripleto (fosforescência) e que, a princípio, podem alcançar uma eficiência quântica interna teórica de 100%.

### 1.5. Diagrama de cromaticidade

Nas seções anteriores discutiu-se o processo de eletroluminescência dos OLEDs, mas para o cálculo de alguns parâmetros como pureza de cor, luminância e/ou eficiência luminosa, é preciso introduzir alguns conceitos importantes como radiometria, fotometria e diagrama de cromaticidade do CIE.

A radiometria estuda a medida da radiação eletromagnética (UV, visível, IR) em termos da potência absoluta. Já a fotometria estuda a medida da luz visível em função do brilho percebido pelo olho humano: a potência radiante em cada comprimento de onda é ponderada por uma eficácia luminosa (função) que modela a sensibilidade humana.

O olho humano tem três tipos diferentes de cones sensitivos, e baseando-se nisso, a resposta do olho é melhor descrita em termos de “valores tri-estímulos” indicados pelas variáveis  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ .

A incidência de luz gera estímulos espectrais que são representados pelas curvas  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$ , conforme Figura 1-8. As cores do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação dessas três componentes monocromáticas, e a *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE) adota um diagrama tridimensional para representar estes atributos de cor.

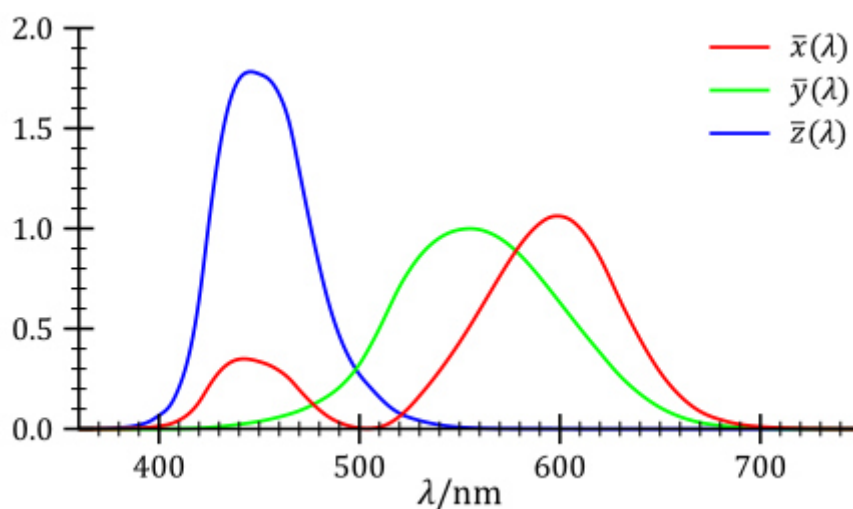


Figura 1-8 – Curvas das cores padrões CIE para  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ .

A partir destas curvas, os “valores tri-estímulos”  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são assim definidos:

$$X = \int \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = \int \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = \int \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1-8),$$

onde  $\phi(\lambda)$  corresponde à curva de emissão eletroluminescente ou fotoluminescente. As coordenadas de cores  $x$ ,  $y$  e  $z$  do CIE são definidas pelas seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (1-9).$$

Com estas relações (já normalizadas) é possível excluir uma das componentes apresentadas (em geral  $z$ ), e obter então o diagrama 2D que representa o mapeamento da percepção de cores pelo olho humano em termos dos parâmetros  $x$  e  $y$  (Figura 1-9).

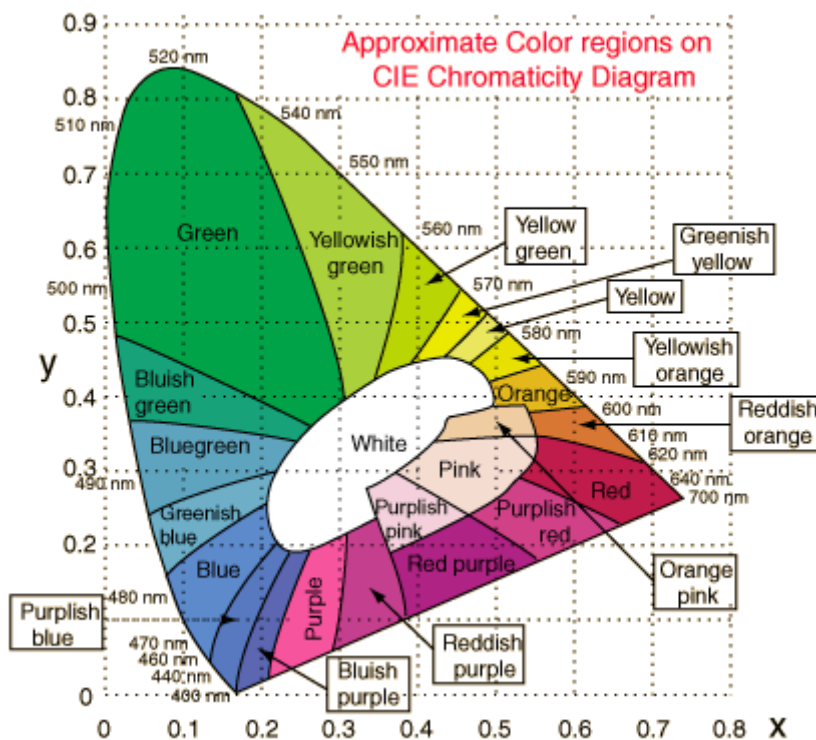


Figura 1-9 – Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível.

Os pontos situados na borda do diagrama de cromaticidade representam as cores puras, ao passo que quanto mais distante da margem, maior a mistura de cores presente naquele matiz.

## 2 Íons terras-raras (TR<sup>3+</sup>)

Nesta tese foram estudados dois complexos beta-dicetonatos de terras-raras: um de túlio e outro de európio. Neste capítulo serão apresentadas as principais características dos íons terras-raras. Primeiramente será feita uma breve discussão sobre a situação das terras-raras no Brasil e no mundo, seguida de uma abordagem histórica, passando-se então a uma discussão sobre a configuração eletrônica e os processos de transferência de energia. Os complexos beta-dicetonatos de terras-raras também serão discutidos, e ao final, os efeitos de sua exposição à radiação ultravioleta.

### 2.1. As terras-raras no Brasil e no mundo

Pode-se dividir a evolução da exploração das terras-raras no cenário mundial em quatro momentos principais:<sup>34</sup>

- ✓ 1885: Início da produção em larga escala. As areias monazíticas do litoral brasileiro eram a matéria-prima. O Brasil tornou-se o maior produtor mundial, e se manteve como tal até 1915, quando passou a alternar essa posição com a Índia.
- ✓ 1960: Os Estados Unidos assumem a liderança da produção mundial com a bastnasita de Mountain Pass.
- ✓ 1970: A Austrália passa a produzir mais de 50% do total do mundo de monazita.
- ✓ 1980: A China surge como gigante no comércio de terras-raras, graças às suas reservas e ao volume de produção da jazida de Bayan Obo.

As ocorrências de terra-rara no Brasil são numerosas (Figura 2-1), mas somente os depósitos do litoral estão em lavra, e quase em exaustão. Pode-se citar os depósitos no Espírito Santo (Guarapari e Boa Vista, em especial), Rio de Janeiro (delta do Rio Paraíba) e Bahia (litoral sul, em especial Cumuruxatiba). Três depósitos fora do litoral merecem destaque por suas reservas e teores: Morro do Ferro, em Poços de Caldas; Córrego do Garimpo, em Catalão; e Área

Zero, em Araxá.<sup>34</sup> Para explorar estas reservas, entretanto, seria necessário investir em novas técnicas de extração.<sup>35</sup>

O Brasil perdeu sua posição, que já foi de destaque na produção e industrialização das terras-raras. O país, que já foi responsável por metade da produção mundial, passou a uma modesta participação de 2,5% em 1994.<sup>36</sup> A comunidade científica brasileira já se manifestou, alertando o ministro da Ciência e Tecnologia em novembro de 2010 sobre a necessidade da retomada da produção de terras raras. Em resposta, uma minuta foi elaborada sobre a situação em novembro do mesmo ano, com sugestões aos ministros de medidas a serem tomadas. Paralelamente à isso, em 2011, o presidente da Vale do Rio Doce chegou a anunciar a decisão da companhia de explorar as terras-raras em Minas Gerais.<sup>37</sup> E em 2012, a visita de Eike Batista à cidade de Araxá gerou especulações sobre investimentos na cidade para a produção de terras-raras, que possui a segunda maior reserva no país.<sup>38</sup> No entanto, até o momento não houve nenhuma ação concreta, e o monopólio exercido pela China continua.



Figura 2-1 - Localização de depósitos e ocorrências de terras-raras no Brasil.<sup>39</sup>

A China, detentora das maiores reservas mundiais (mais de 60% de um total de 150 milhões de toneladas), investiu em todas as fases dos processos, desde a extração até a obtenção de compostos com elevada pureza elementar (> 99,99%).<sup>35</sup> A indústria das terras-raras na China começou a se desenvolver na década de 50. Em 1980, foi fundada a Chinese Society of Rare Earths (CSRE), que é uma organização de pesquisa científica e tecnológica com mais

de 100.000 especialistas registrados. É a maior comunidade acadêmica de terras raras no mundo.

Em 1990, a produção mundial era de aproximadamente 25 mil toneladas por ano e a China era responsável por menos da metade. Mas com baixos custos e sem preocupação ambiental, em 20 anos a China passou a dominar o mercado, e hoje comercializa mais de 97% dos compostos de TR. Já se notam sinais de desaceleração em sua produção mineira, por razões estratégicas de gerenciamento de reservas e de preços, e também, para incentivar a instalação no país de indústrias de alta tecnologia. Além disso, em 2009 foi divulgado que será proibida a exportação de alguns elementos como o disprosio, térbio, túlio, lutécio, ítrio, e neodímio.<sup>40</sup>

De uma forma geral, as grandes mineradoras fora da China ainda não são atraídas pela exploração de terras-raras. Isto porque a exploração de outros segmentos, como minério de ferro, por exemplo, gera lucros que chegam a ser dez vezes maior. Entretanto, a fabricação de produtos baseados em terras-raras movimentada até US\$ 4 trilhões, o que torna sua exploração de importância estratégica.<sup>36</sup>

## 2.2. História

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a denominação “série do lantânio” deve ser utilizada para referir-se aos elementos <sup>57</sup>La até <sup>71</sup>Lu da tabela periódica, enquanto que o termo “lantânídeos” compreende do <sup>58</sup>Ce ao <sup>71</sup>Lu. Se considerarmos também os elementos escândio e ítrio, teremos então o grupo chamado de “*terras-raras*”.

Os elementos terras-raras, apesar do nome, são bastante abundantes na crosta terrestre. Inicialmente, eles foram assim chamados pois até 1803, os óxidos que continham estes elementos eram obtidos apenas na região da Escandinávia, e possuíam propriedades físico-químicas muito parecidas, tornando sua separação muito complicada. Por isso, eles foram classificados como raros. Naquela época, a denominação geral para óxidos metálicos era “terra”, assim, estes elementos passaram a ser chamados de terras-raras.

A grande dificuldade em se obter separadamente cada uma das terras-raras fez com que fosse necessário mais de um século para que elas fossem corretamente identificadas.



No final do século XVIII, C.A. Arrhenius encontrou um curioso mineral preto nas minas de feldspato de Ytterby, na Suécia, ao qual chamaram de *ytterbite*<sup>41</sup>.<sup>42</sup> A partir da *ytterbite* foram isolados os elementos itérbio, ítrio, térbio, érbio, escândio, hólmio, túlio, disprosio e lutécio. Já no início do século XIX, na cidade de Bastnäs foi encontrado um mineral que se acreditava ser de ferro-tungstênio, a partir do qual J.J. Berzelius e W. Hisinger obtiveram um óxido branco que chamaram de *ceria* ou *cerita*. A partir da *ceria* foram obtidos lantânio, cério, a mistura *dídimo*, samário, európio e gadolínio. *Dídimo* foi depois separado em praseodímio e neodímio.

Já em 1913, Moseley demonstrou que restava apenas uma terra-rara a ser descoberta, o elemento 61, e que elas seriam um total de 17. Ele determinou o número atômico dos elementos e mostrou que a tabela periódica deveria ser ordenada em função do número atômico e não da massa atômica, como propôs Mendeleev. Para o caso dos lantanídeos, isto foi interpretado por Bohr como o preenchimento gradual da subcamada *f*. A descoberta do elemento 61 teve que esperar até o desenvolvimento de uma nova técnica de separação e o final dos trabalhos na bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial. Em 1947, Marinsky, Glendenin, e Coryell anunciaram a descoberta do elemento que eles chamaram de promécio.

### 2.3. Níveis de energia dos íons terras-raras

A configuração eletrônica dos lantanídeos é baseada na configuração do Xenônio,  $[Xe] 4f^n 6s^2$  ou  $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$ , com *n* variando de 1 a 14 (Ce a Lu). Esta é uma das principais características deste grupo de elementos: possuir a subcamada *f* incompleta (Yb e Lu são as únicas exceções). Os elétrons de valência estão localizados nas subcamadas *6s* e *5d*, mas ao formarem íons trivalentes, os lantanídeos assumem a configuração  $[Xe] 4f^n$  e os elétrons presentes na subcamada *f* são blindados pelas subcamadas mais externas e totalmente preenchidas  $5s^2 5p^6$ . Isto faz com que os elétrons da *4f* interajam muito fracamente com átomos ou moléculas ao redor, e que suas propriedades eletrônicas sejam pouco afetadas pelo ambiente químico. Quando um lantanídeo forma um novo composto, o íon trivalente é a forma mais estável, mas os estados de oxidação +2 e +4 são possíveis para elementos que possam apresentar em seus orbitais configurações vazias (*f<sup>0</sup>*) como o Ce<sup>4+</sup>,

semipreenchidas ( $f^7$ ) como  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Tb}^{4+}$ , ou totalmente preenchidas ( $f^{14}$ ) como o  $\text{Yb}^{2+}$ .

Com o aumento do número atômico aumenta progressivamente o número de elétrons na subcamada  $4f$ , mas estes elétrons não são muito eficientes ao exercer a blindagem que atenua o efeito do núcleo sobre os elétrons mais externos. Isto resulta em um aumento da carga nuclear efetiva e, conseqüentemente, numa diminuição do raio atômico. Este fenômeno é conhecido como “contração lantanídica”. E é justamente graças a ele e à proteção da subcamada  $f$  pelos orbitais  $5s^25p^6$  que os elementos terras-raras possuem características físico-químicas muito semelhantes e sempre foram muito difíceis de separar e identificar.

As transições dos elétrons  $4f$  são responsáveis por características fotofísicas de grande interesse, como alta luminescência, linhas de absorção e de emissão extremamente finas e tempos de vida de estado excitado bem longos, da ordem de micro a milissegundos. As regras de seleção de dipolo elétrico (Regra de Laporte) proíbem estas transições, mas elas podem ser relaxadas por diversos mecanismos. Entre eles, o acoplamento com estados vibracionais, no qual uma vibração molecular muda temporariamente o arranjo geométrico ao redor do íon metálico e, portanto, sua simetria. Outros mecanismos que causam a quebra das regras de seleção são a mistura de  $J$ 's e a mistura com funções de onda de paridade opostas, como orbitais  $5d$ , orbitais ligantes ou estados de transferência de carga<sup>43</sup>. O acoplamento entre os estados vibracionais e eletrônicos e as funções de onda  $4f$  depende da força de interação entre os orbitais  $4f$  e os ligantes ao redor. Em virtude da blindagem dos orbitais  $4f$  pelas camadas mais externas, esta interação é pequena.

Como consequência, ainda que muitos compostos de lantanídeos apresentem um bom rendimento quântico, a absorvidade molar é baixa, e a excitação direta dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  raramente produz materiais altamente luminescentes. Nesse sentido, cromóforos orgânicos têm sido cada vez mais utilizados para a produção de complexos de íons terras-raras<sup>44</sup>.

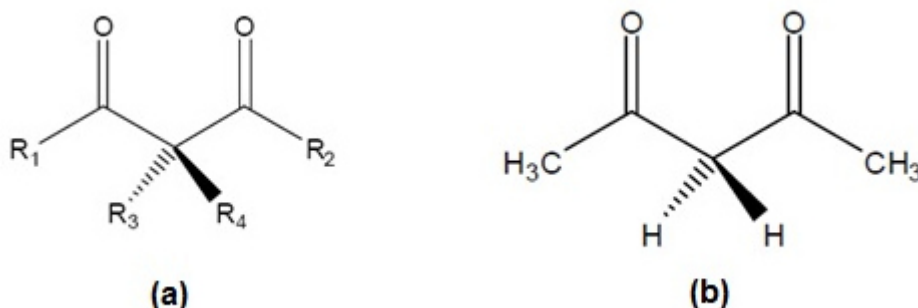
## 2.4. Complexos beta-dicetonatos de terra-rara

Diversos tipos de ligantes podem ser utilizados na formação dos complexos com os íons terras-raras; entre eles destacam-se as beta-dicetonas<sup>45</sup>, piridinas<sup>46</sup>, bipyridinas<sup>47</sup>, fenantrolina<sup>48</sup>, calixareno<sup>49</sup>, óxido de trifenilfosfina<sup>50</sup> e

dimetilsulfóxido<sup>51</sup>. Nesta tese serão estudados apenas **complexos beta-dicetonatos de terras-raras**.

As beta-dicetonas possuem dois grupos carbonila em sua estrutura, separados por um átomo de carbono, como exemplificado na Figura 2-2 (a). Os grupos substituintes utilizados para formar o complexo influenciam diretamente nas propriedades do material, então a escolha do ligante adequado mostra-se essencial para a obtenção das características desejadas. A luminescência do complexo, por exemplo, é altamente influenciada pela posição dos estados tripleto do ligante. Estes estados  $|T_1\rangle$  podem ser determinados a partir de espectros de emissão dos complexos com íon  $Gd^{3+}$  a baixa temperatura. Isto porque o primeiro estado emissor do  $Gd^{3+}$  ( $32.000\text{cm}^{-1}$ ) está muito acima dos estados excitados  $|T_1\rangle$  das beta-dicetonas normalmente estudadas. Dessa forma, ao registrar-se o espectro de emissão de um complexo com este íon, será observada a emissão referente ao ligante em questão.

Entre as beta-dicetonas mais utilizadas no estudo de terras-raras podemos citar a acetilacetona (acac), dibenzoilmetano (dbm) e tenoiltrifluoroacetona (tta), cujos estados  $|T_1\rangle$  são  $26.000\text{ cm}^{-1}$ ,  $20.660\text{ cm}^{-1}$  e  $20.300\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>52</sup> O íon dibenzoilmetanato está representado na Figura 2-2 (b).



**Figura 2-2: (a) Fórmula estrutural de uma beta-dicetona; (b) fórmula estrutural da acetilacetona (acac).**

Quando as beta-dicetonas possuem um átomo de hidrogênio nas posições R<sub>3</sub> e/ou R<sub>4</sub>, exibem tautomerismo ceto-enólico. O tautomerismo ceto-enólico é um estado de equilíbrio químico no qual as espécies cetona e enol coexistem, e as únicas mudanças são a transferência de um próton e o deslocamento da dupla ligação<sup>53</sup>. No caso da forma *cis*-enólica ocorre ligação de hidrogênio intramolecular entre o átomo de hidrogênio da função enol e o oxigênio da função cetona (Figura 2-3).

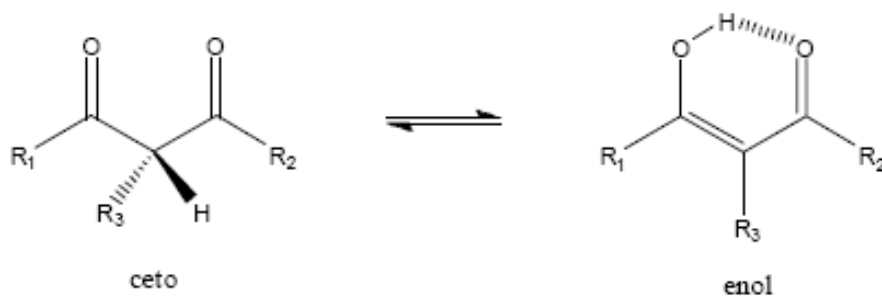


Figura 2-3 – Equilíbrio ceto-enólico em beta-dicetonas

Na maioria dos complexos de terras-raras, as beta-dicetonas atuam como ligantes bidentados, formando um anel de seis átomos, como na Figura 2-4.

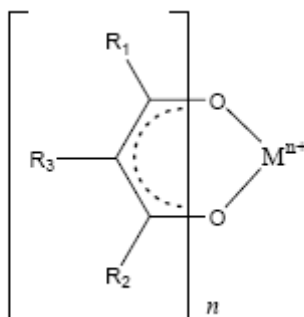


Figura 2-4 – Beta-dicetona atuando como ligante bidentado.

Ao formar um complexo, cada íon terra-rara pode ligar-se a dois, três ou quatro ligantes beta-dicetonatos, e em função do número de ligantes, a nomenclatura é feita com os prefixos bis, tris ou tetrakis. Deste grupo, os complexos mais estudados hoje em dia são os tris beta-dicetonatos. Eles são mais eficientes que os complexos bis-, apresentam rotas de síntese mais simples que os tetrakis e são mais estáveis termicamente. Mas a busca por materiais cada vez mais eficientes faz com que o interesse nos materiais tetrakis também aumente gradativamente.<sup>54,8</sup>

A eficiência em complexos tetrakis beta-dicetonatos tende a ser maior que em complexos tris beta-dicetonatos.<sup>54</sup> O impedimento estérico gerado pela presença do quarto ligante não permite a coordenação dos íons terras-raras com grupos supressores de luminescência, como moléculas de água ou moléculas que contenham o grupo OH, ao contrário do que normalmente acontece com os complexos tris e bis. Além disso, este quarto ligante atua como um sensibilizador de luminescência. Ao saturar-se a primeira esfera de coordenação do complexo

com ligantes orgânicos espera-se não somente o aumento da intensidade de emissão como também uma maior estabilidade térmica dos filmes formados, em virtude das fortes interações provenientes das ligações metal-ligante<sup>51</sup>. No entanto, a presença do quarto ligante aumenta também a repulsão entre as beta-dicetonas, fazendo com que os tetrakis apresentem a tendência em se decompor na espécie tris, liberando um dos quatro ligantes, que pode se ligar ao respectivo contra-íon.

## 2.5. Transferência de energia

O processo de transferência de energia pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo se se trata de um filme formado por apenas um tipo de material ou de um filme codepositado, com a presença de dois ou mais materiais. Assim sendo, a transferência de energia pode ser classificada como:

- intermolecular ou intramolecular;
- radiativo ou não-radiativo.

A transferência de energia *intermolecular* ocorre entre duas moléculas, separadas por uma distância  $r$ . A transferência de energia *intramolecular* ocorre dentro da própria molécula, por exemplo, de um ligante para o íon central emissor.

Na transferência de energia *radiativa*, uma molécula doadora  $D^*$  no estado excitado, ao decair para um estado de menor energia, emite um fóton, que é absorvido por uma molécula receptora  $A$ . Em geral, este processo ocorre quando a distância entre as moléculas é maior que o comprimento de onda da luz emitida. Este tipo de transferência, representado pelas equações 2-1 e 2-2, não requer interação entre as moléculas, mas depende da sobreposição dos espectros de emissão de  $D$  e de absorção de  $A$ .<sup>55</sup>



Já a transferência de energia *não-radiativa* ocorre quando, além da superposição dos espectros de emissão de  $D$  e de absorção de  $A$ , há também uma interação entre a molécula doadora ( $D$ ) e receptora ( $A$ ), sem a emissão de fóton. Além disso, é necessário que: (i) a energia do estado excitado do doador

$D^*$  seja maior do que a energia do estado excitado do receptor  $A^*$ , e (ii) a taxa de transferência de energia seja mais rápida que a taxa de decaimento intrínseco da molécula doadora excitada.

A transferência de energia não-radiativa pode resultar de diferentes tipos de interação (Figura 2-5). Entre eles, destacamos: troca de elétrons entre as moléculas  $D$  e  $A$  (Dexter) e através da interação coulombiana dipolo-dipolo (Förster). Apesar de semelhantes, estes dois tipos de transferência variam bastante em escala e na forma de ocorrência do mecanismo.<sup>55</sup>

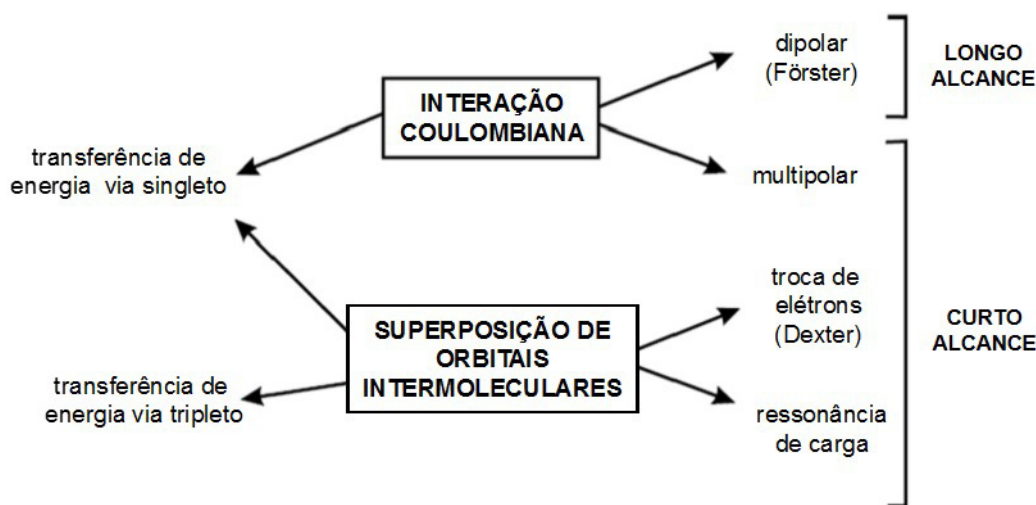


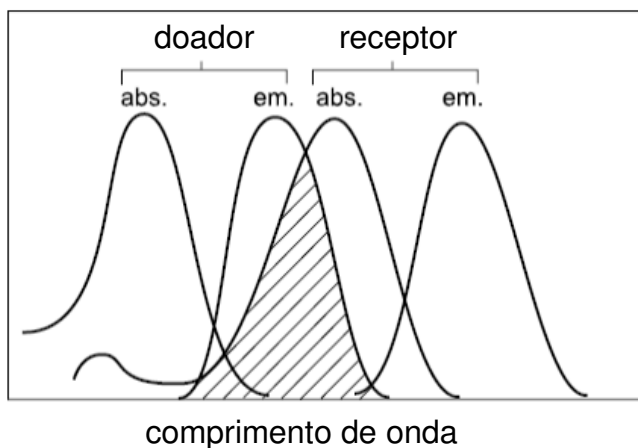
Figura 2-5 – Tipos de interação envolvida em mecanismos de transferência não-radiativa.<sup>55</sup>

#### Transferência de energia tipo Dexter:

David L. Dexter<sup>56</sup> sugeriu um mecanismo em que duas moléculas (ou duas partes de uma mesma molécula) trocam seus elétrons simultaneamente. A interação via troca de elétrons requer que as moléculas  $D$  e  $A$  estejam próximas o suficiente para que haja superposição dos orbitais envolvidos, e por isso, ocorre em distâncias pequenas, da ordem de até 1nm. Por isso, este processo também é chamado de “transferência de energia de curto alcance”. A taxa  $k_T^{ex}$  desta transferência decresce exponencialmente com a distância  $r$  entre as moléculas:

$$k_T^{ex} = \frac{2\pi}{h} KJ' \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \quad (2-3),$$

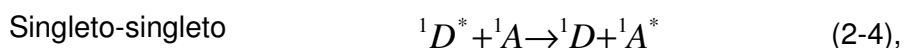
onde  $h$  é a constante de Planck,  $K$  é uma constante,<sup>†</sup>  $J'$  é a integral de superposição e  $L$  é o raio de Bohr. A integral de superposição  $J'$  entre o espectro de emissão da molécula doadora e de absorção da receptora é apresentada na Figura 2-6.



**Figura 2-6 – Ilustração da integral de superposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e de absorção da molécula receptora.<sup>55</sup>**

O mecanismo de transferência de energia via Dexter está representado esquematicamente na Figura 2-7: o elétron excitado de  $D$  é transferido para o LUMO de  $A$ , enquanto um elétron do HOMO de  $A$  é transferido para o HOMO de  $D$ .

Este mecanismo de troca de elétrons é baseado na regra de conservação de spin de Wigner<sup>‡ 57</sup>, assim os processos permitidos por spin são:



<sup>†</sup> Como  $K$  é uma constante que não está relacionada com dados espectroscópicos, é difícil caracterizar experimentalmente o mecanismo de troca de elétrons.

<sup>‡</sup> Para transições radiativas e não-radiativas, o princípio de Wigner diz que transições entre termos de mesma multiplicidade são permitidas por spin, enquanto transições entre termos com multiplicidade diferentes são proibidas por spin.

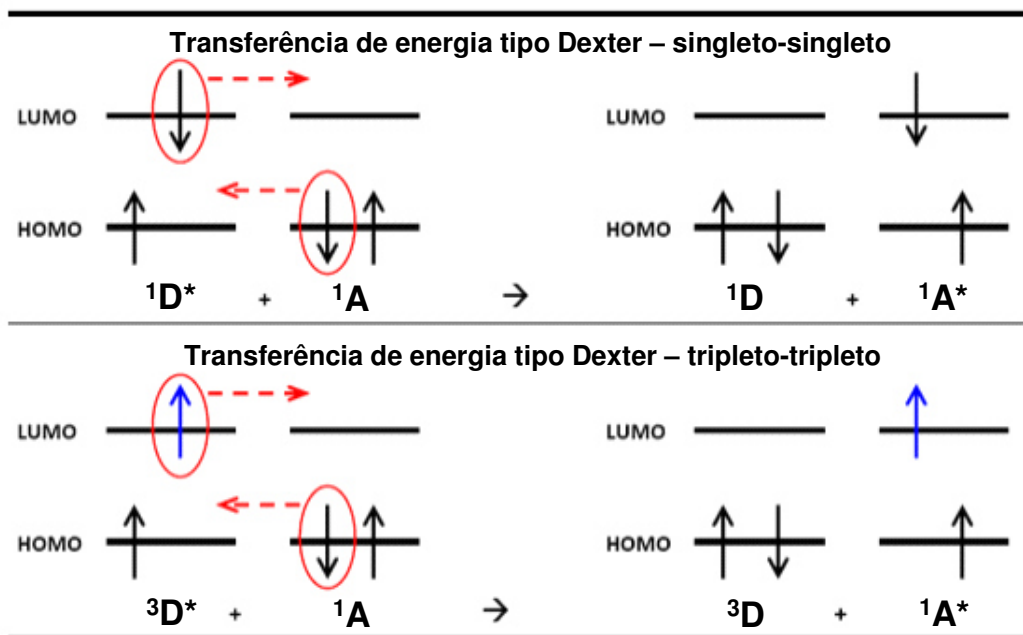


Figura 2-7 – Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Dexter.<sup>58</sup>

#### Transferência de energia tipo Förster:

A transferência de energia tipo Förster<sup>59</sup> é o fenômeno no qual uma molécula doadora excitada  $D^*$  transfere energia (e não um elétron) para um grupo receptor  $A$  via processo não-radiativo. Este mecanismo ocorre quando as interações entre a molécula doadora e a aceitadora são do tipo dipolo-dipolo de longo alcance.

A análise teórica foi desenvolvida por Theodor Förster, e o mecanismo proposto é apresentado na Figura 2-8.



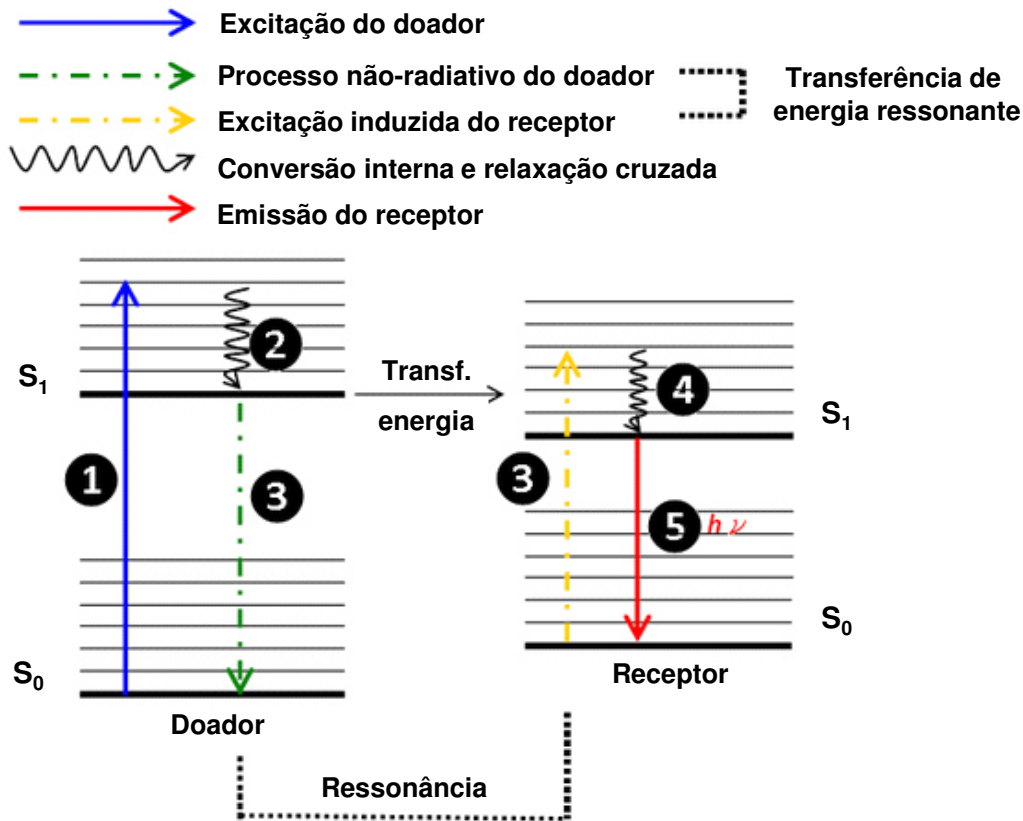


Figura 2-8 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster.<sup>60</sup>

Um grupo doador  $D$  é excitado por um fóton e, então, relaxa para estado singlete excitado mais baixo  $S_1$ . Se a diferença de energia desse decaimento possuir um valor similar à energia necessária para que a molécula receptora faça uma transição para seu primeiro estado excitado, ocorrerá uma transferência de energia, que depende da magnitude do acoplamento entre elas. Dizer que tais transições são acopladas é equivalente a dizer que as mesmas estão em ressonância. O termo transferência de energia ressonante (*RET*) é comumente utilizado.

O mecanismo de ressonância está associado com a interação Coulombiana. Deste modo, a distância relativa da interação Coulombiana entre o par doador–receptor pode ser maior que a da transferência via troca de elétrons, sendo tipicamente da ordem de 2 a 6nm, podendo atingir 10nm para receptores eficientes.<sup>59</sup>

Os processos de transferência de energia singlete-singlete podem ocorrer via interação Coulombiana, entretanto, a transferência de energia tripleto-tripletto não é permitida, pois viola a lei de conservação de Wigner.<sup>57</sup> (Figura 2-9)

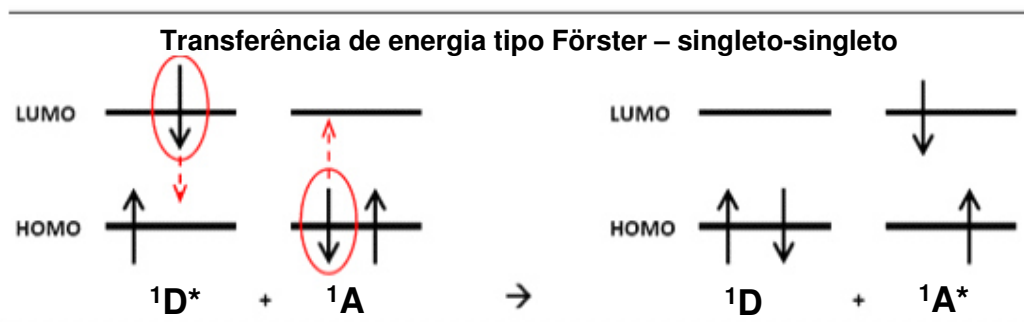


Figura 2-9 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster.<sup>58</sup>

A taxa de transferência de energia neste caso é dada por:<sup>55</sup>

$$k_T^{dd} = k_D \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2-6),$$

onde  $k_T^{dd}$  é a constante de taxa de emissão do doador,  $\tau_D^0$  é o tempo de vida na ausência de transferência,  $r$  é a distância entre doador e receptor e  $R_0$  é o raio de Förster (isto é, a distância na qual  $k_T = k_D$ ). A taxa de transferência de energia no mecanismo dipolo-dipolo varia com o inverso da sexta potência da distância  $r$ .

#### Transferência de energia em complexos de íons terra-rara:

No caso específico dos complexos baseados em íon terras-raras, a transferência de energia é intramolecular: a excitação é feita no comprimento de onda de absorção do ligante orgânico, e a energia é transferida para o íon terra-rara, que por sua vez, emite luz no seu comprimento de onda característico. Na Figura 2-10 é apresentado este mecanismo de transferência de energia, que é popularmente conhecido como “efeito antena”.

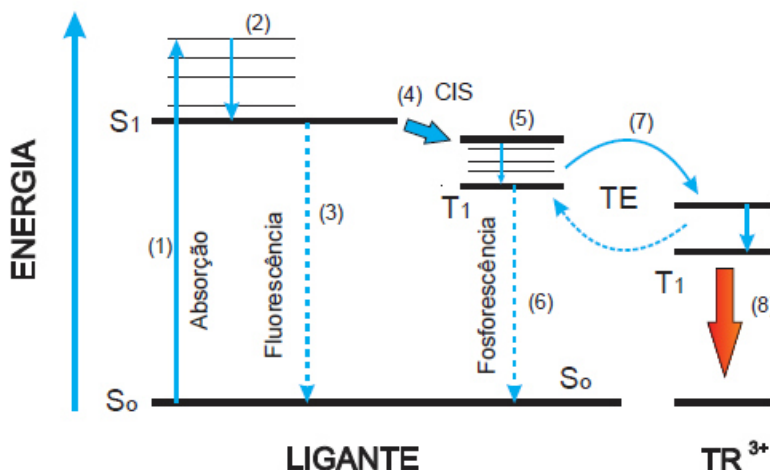


Figura 2-10 – Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terra-rara.<sup>61</sup>

Quando o ligante absorve a radiação (1), os elétrons presentes no estado singleto fundamental  $|S_0\rangle$  são excitados para o primeiro estado  $|S_1\rangle$ , que pode sofrer conversão interna entre seus níveis vibracionais (2). Depois disso, alguns processos são possíveis, entre eles:

1. Fluorescência do ligante (3): ocorre uma depopulação do estado singleto excitado  $|S_1\rangle$  para  $|S_0\rangle$  via decaimento radiativo;
2. Fosforescência do ligante (6): ocorre o decaimento não-radiativo do estado  $|S_1\rangle$  para o estado tripleto  $|T_1\rangle$ , chamado de cruzamento intersistema – CIS (4) – ou intersystem crossing (ISC). Depois, o decaimento radiativo do estado  $|T_1\rangle$  para o estado fundamental.
3. Emissão do íon terra-rara (8): ocorre transferência de energia intramolecular – TE (7) – do ligante para o estado excitado do íon metálico, e depois, decaimento radiativo deste para o estado fundamental com a emissão característica da terra-rara (8).

Alguns processos não-radiativos também são possíveis, como a conversão interna entre os níveis vibracionais dos estados  $|S_1\rangle$  (2) ou  $|T_1\rangle$  (5) do ligante ou do  $T_1$  do terra-rara.<sup>62 63</sup>

Muitos complexos de terras-raras contendo ligantes orgânicos atuando como “antenas” apresentam intensa luminescência, mas a eficiência desta transferência de energia depende da estrutura eletrônica do ligante coordenado ao íon. Ou seja, a escolha do ligante adequado mostra-se crucial para a obtenção de complexos altamente luminescentes. E para que a transferência de

energia seja eficiente, há uma questão importante que deve ser ressaltada: os níveis de energia do estado tripleto do ligante (ou dos níveis populados) devem estar logo acima do nível emissor do íon terra-rara (em torno de  $2000\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>64</sup> Se esta condição não é satisfeita, a retrotransferência é favorecida e pode-se obter fenômenos como fluorescência atrasada ou dissipação de energia.

A luminescência dos íons  $\text{TR}^{3+}$  só é possível a partir de determinados níveis, que são chamados de *níveis emissores*: no caso do európio, o  $^5\text{D}_0$  em  $17.250\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>65</sup> e do túlio,  $^1\text{G}_4$  em  $21.300\text{ cm}^{-1}$ .<sup>66</sup> Se o íon  $\text{TR}^{3+}$  for excitado para um nível não-emissor, seja diretamente pela excitação dos níveis 4f ou indiretamente pela transferência de energia, a energia de excitação é dissipada através de processos não-radiativos até que um nível emissor seja alcançado. De tal modo, processos radiativos podem competir com processos não-radiativos, o que dissipa a energia e assim contribui para a supressão da luminescência.<sup>65</sup>

Os níveis de energia dos íons terras-raras podem ser observados na Figura 2-11.

O processo de eletroluminescência em OLEDs contendo complexos de íons terras-raras se dá de maneira análoga à fotoluminescência. Os buracos são injetados pelo ânodo, e os elétrons, pelo cátodo. Os dois tipos de carga são transportados até a região de recombinação na camada emissora, que neste caso é o complexo de terra-rara. A energia da recombinação radiativa dos pares elétron-buraco (éxcitons) é absorvida pelo ligante, e posteriormente, é transferida ao íon terra-rara central através do estado tripleto do ligante. Por fim, ocorre a emissão do íon terra-rara. A energia de excitação na EL é proveniente do decaimento dos éxcitons gerados na recombinação de elétrons e buracos, enquanto que na PL, é a excitação é feita com radiação eletromagnética.

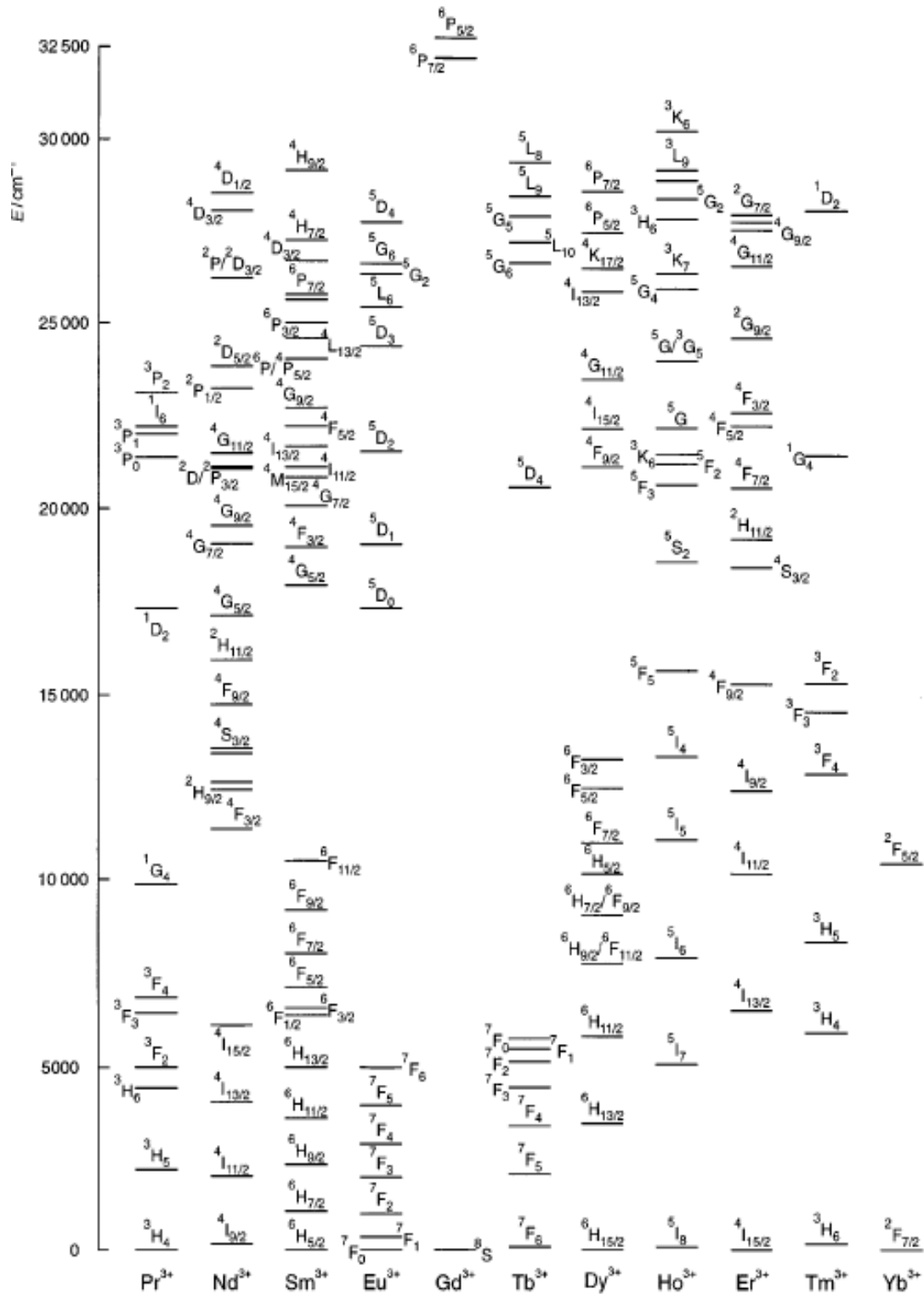


Figura 2-11 – Estrutura dos níveis de energia para os íons terras raras trivalentes baseado nas energias do campo cristalino para os TR<sup>3+</sup> dopados na matriz LaF<sub>3</sub>.<sup>67,68</sup>

## 2.6. Exposição à radiação ultravioleta<sup>69</sup>

Apesar de os complexos baseados em íons terra-rara apresentarem várias características importantes para utilização em sensores, iluminação e displays, a baixa fotoestabilidade desses compostos sob irradiação UV contribuiu para que eles fossem excluídos de algumas aplicações de interesse dessas áreas.<sup>69</sup> Este processo de fotodegradação tem sido observado em complexos beta-dicetonatos<sup>70</sup> e em derivados de ácido carboxílico<sup>71</sup>, por exemplo. Apesar de normalmente atribuído à degradação química induzida por fótons, o mecanismo de fotodegradação ainda não foi completamente elucidado. No caso das beta-dicetonas, este processo é observado independentemente do tipo de ligante, tanto para aromáticos (btfa, tta, nta, etc) como para alifáticos (acac, por exemplo).<sup>69</sup> Uma aplicação interessante da fotodegradação foi o desenvolvimento de sensores irreversíveis (dosímetros) dentro das três principais regiões UV relacionadas aos danos na pele: UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm).<sup>72</sup> Em 2011, nosso grupo desenvolveu um OLED baseado em um complexo beta-dicetonato de európio cuja emissão é inversamente proporcional à exposição à radiação UV, permitindo, assim, seu uso como dosímetro portátil de UV.<sup>73</sup>

Encontrou-se na literatura apenas um caso em que se observa uma pequena intensificação da emissão sob irradiação contínua UV-B (315nm).<sup>69,72</sup> Esta intensificação foi observada durante um curto período de tempo para a transição  $^4f_8$  do complexo [Tb-(btfa)<sub>3</sub>phen]. Entretanto, vale a pena mencionar que após aproximadamente 25 minutos de irradiação contínua, a intensidade de emissão começa a diminuir, seguindo o típico processo de fotodegradação dos complexos beta-dicetonatos.

A fim de simultaneamente superar a fotodegradação por exposição à radiação UV e aprimorar a estabilidade térmica, as características mecânicas e as propriedades de emissão, complexos de TR têm sido incorporados em polímeros,<sup>70</sup> cristais líquidos<sup>74</sup>, e nanotubos de carbono multiwall<sup>75</sup>, entre outros. Na maioria destes casos, a matriz faz o papel de uma gaiola protetora para o complexo, diminuindo drasticamente a taxa de degradação UV e podendo ser empregada como novo dosímetro para comprimentos de ondas específicos, visto que o comprimento de onda de absorção pode ser quimicamente sintonizado. Também já foram reportadas na literatura mudanças ópticas na emissão do complexo [Eu(dbm)<sub>3</sub>phen] embutido em azobenzeno sob irradiação cíclica UV (365 nm) / visível (435 nm).<sup>76</sup> A intensidade de emissão do material foi modulada

pela irradiação com luz UV e visível, graças à reação reversível de fotoisomerização cis-trans dos radicais azobenzeno.

### 2.6.1. Isomerização cis-trans

Alguns materiais fotocromáticos, entre eles o azobenzeno e o diclorociclohexano, ao serem expostos à radiação eletromagnética, sofrem transformações reversíveis. Nessas transformações, o composto sofre um processo de isomerização, passando de uma forma termodinamicamente mais estável (*trans*) para uma menos estável (*cis*). O processo inverso de isomerização, na qual a forma *cis* passa progressivamente para a forma *trans*, pode ser induzida térmica ou fotoquimicamente.<sup>77</sup> Trata-se de uma reação de equilíbrio. Assim, ao ser irradiar-se uma amostra, em qualquer instante estarão ocorrendo três processos simultaneamente:

- uma isomerização fotoquímica trans-cis,
- uma isomerização fotoquímica cis-trans,
- uma isomerização térmica cis-trans (já que a formação do isômero trans é energeticamente favorável devido à sua configuração mais estável).

Se uma mistura dos dois isômeros for irradiada com luz visível ou UV, sua composição isomérica irá mudar com o tempo, até que um estado estacionário seja atingido. Neste ponto, as taxas de formação e desaparecimento das duas espécies são iguais. Este fenômeno independe da composição inicial ou da intensidade da luz, mas depende fortemente do comprimento de onda.

### 2.6.2. Mecanismo

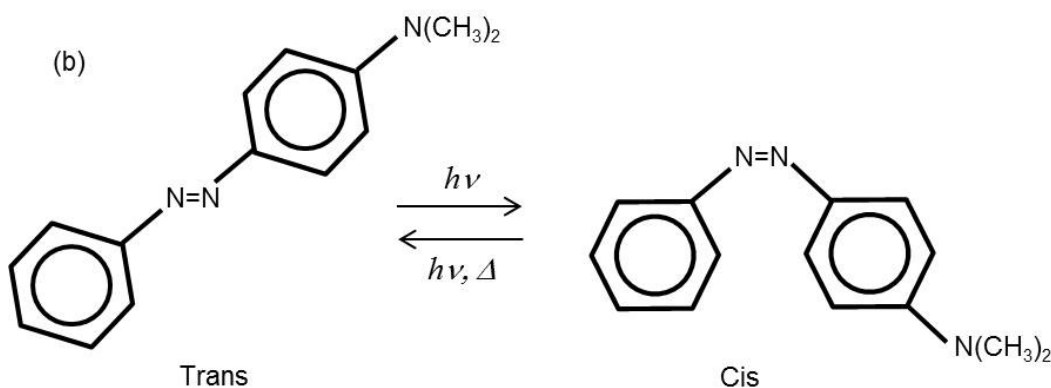
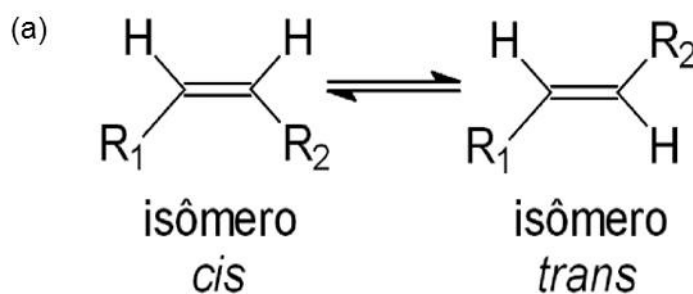
Uma ligação simples carbono-carbono (ligação  $\sigma$ ) é cilíndricamente simétrica. Isso faz com que, em uma cadeia aberta, seja possível sua rotação quase-livre, mudando constantemente a relação geométrica entre os átomos de hidrogênio presentes na molécula.<sup>78</sup> Já em uma ligação dupla, ou em moléculas aromáticas, isso não é verdade. Veja, por exemplo, o caso do eteno.

O eteno (ou etileno) é o alceno mais simples, constituído por uma ligação dupla entre os dois átomos de carbono, além de quatro átomos de hidrogênio. A presença da ligação  $\pi$  é uma das características mais importantes do eteno, e o orbital  $\pi$  C-C corresponde ao seu HOMO. A ligação dupla é rígida, de forma que não é possível que haja rotação em torno dela. Para a rotação ocorrer, a ligação  $\pi$  deve ser rompida.

A ausência de liberdade rotacional em torno da ligação C=C tem consequências interessantes. Uma delas é a existência de dois isômeros para um alceno dissustituído.

Os grupos que substituem o hidrogênio podem estar do mesmo lado da ligação dupla ou em lados opostos. E se não houver rotação da ligação, os dois compostos não podem interconverter-se espontaneamente; eles são compostos diferentes e podem ser separados. Esses compostos têm seus átomos ligados em uma mesma ordem, mas diferem com relação à orientação espacial; são os chamados estereoisômeros.

O composto com substituintes do mesmo lado da ligação dupla recebem em seu nome o prefixo *cis*- (ou *Z*), e o isômero com substituintes nos lados opostos é nomeado com o prefixo *trans*- (ou *E*). A isomeria *cis-trans* pode ocorrer sempre que ambos os carbonos da ligação dupla estiverem ligados a dois grupos diferentes (Figura 2-12). Se um dos carbonos da ligação dupla estiver unido a dois grupos idênticos, a isomeria *cis-trans* desaparece.





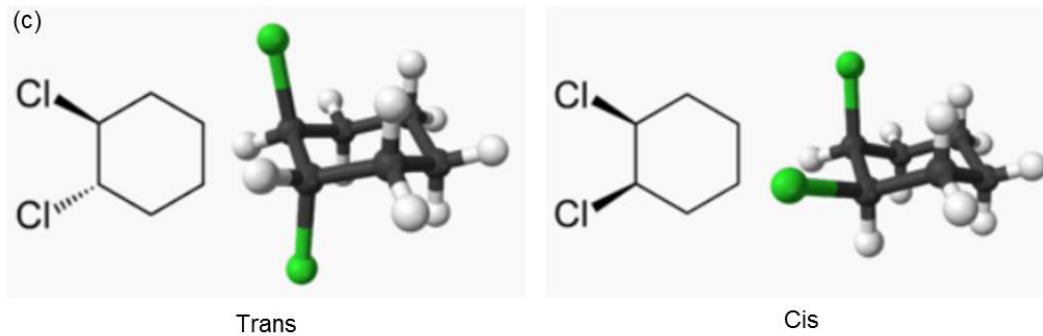


Figura 2-12 – (a) Esquema geral de uma reação de isomerização cis-trans<sup>79</sup>; (b) Esquema para a reação de isomerização foto e termocrômica do dimetil-aminobenzeno<sup>77</sup>; (c) Exemplo de isomerização trans-cis do 1,2-diclorociclohexano.<sup>80</sup>

É possível interconverter alcenos cis e trans, mas a ligação  $\pi$  deve ser rompida primeiramente. Uma forma de quebrar esta ligação seria promover um elétron do orbital  $\pi$  para o orbital  $\pi^*$  (ou seja, do HOMO para o LUMO). Assim, haveria um elétron no orbital ligante ( $\pi$ ) e um no orbital antiligante ( $\pi^*$ ), e a ligação deixaria de existir.<sup>81</sup>

O uso da radiação eletromagnética é um dos modos de promover o elétron do HOMO para o LUMO, e a energia necessária corresponde à radiação no ultravioleta (UV). Assim, a irradiação de um alceno com luz UV provoca a quebra da ligação  $\pi$  (mas não da ligação  $\sigma$ ) e permite que a rotação ocorra.<sup>81</sup>

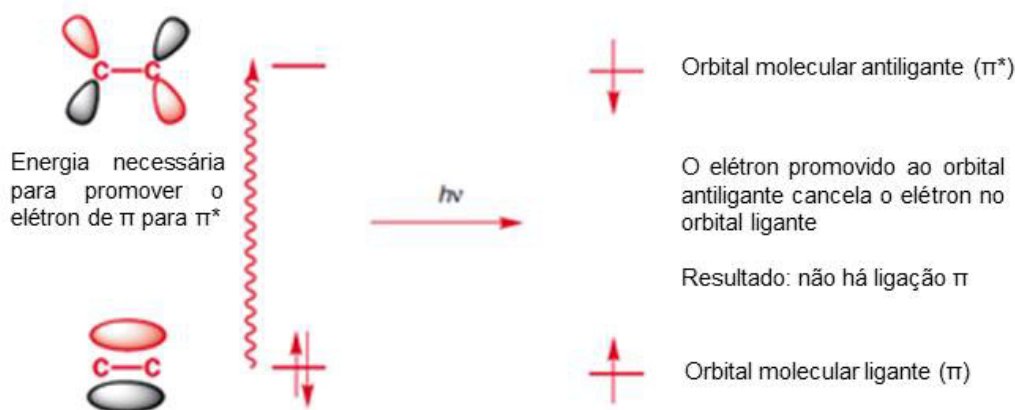


Figura 2-13 – Representação esquemática do processo de irradiação e quebra da ligação  $\pi$ .<sup>81</sup>

Outra maneira de se realizar este processo é através do aquecimento do material em questão. De acordo com a temperatura utilizada, a energia térmica fornecida pode ser suficiente para promover o elétron ao orbital antiligante ( $\pi^*$ ), e assim, permitir que a molécula rode livremente.

Para serem promovidos ao orbital  $\pi^*$ , os elétrons precisam receber uma certa quantidade de energia. Então se o gap de energia entre os orbitais ligante e antiligante for muito grande, poucas moléculas terão energia suficiente para atingi-lo, e a reação não será favorecida.

A taxa com a qual ocorre a formação do isômero trans em cis (e vice-versa) depende de alguns fatores, e um dos principais é a energia de ativação ( $E_a$ ) do processo. A energia de ativação é a energia mínima que as moléculas devem ter para que uma determinada reação possa ocorrer. ( $E_a$  também é chamada de barreira de energia).<sup>81</sup>

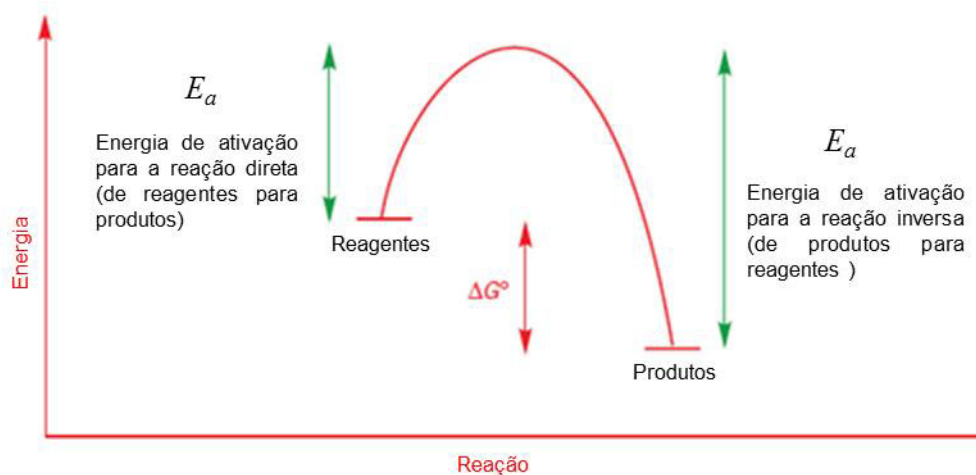


Figura 2-14 – Diagrama de energia para uma reação que favorece a formação de produtos, onde  $\Delta G^\circ$  é a energia livre.<sup>81</sup>

Encontra-se na literatura que a relação entre a energia de ativação para uma isomerização cis-trans térmica e a força da ligação C=C é linear, e que quanto maior a energia de ativação, menor a cinética da reação.<sup>82</sup> De fato, a energia de ativação está relacionada com a velocidade da reação a partir da equação de Arrhenius:

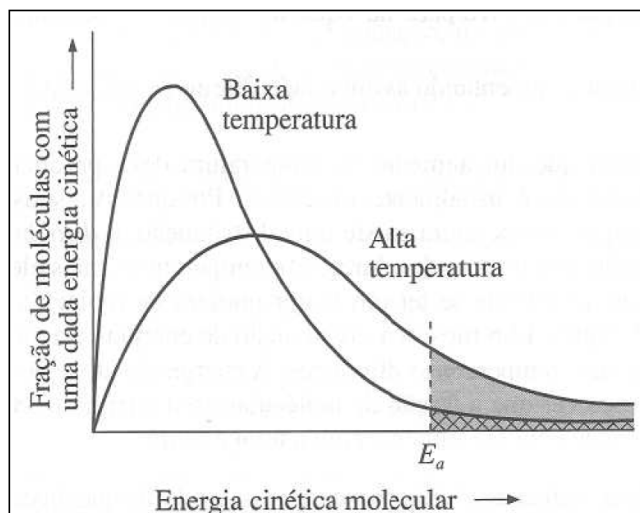
$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-7),$$

em que  $k$  é a constante de velocidade,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura (em kelvin) e  $A$  chamado de fator pré-exponencial. Nesta equação, quanto maior a energia de ativação, mais lenta é a reação, e quanto maior a temperatura, maior a velocidade.

A distribuição de Maxwell-Boltzmann explica este aumento da velocidade da reação em função de  $T$ : a qualquer temperatura, existe uma distribuição de

energia cinética molecular, e a altas temperaturas, essa distribuição se desloca no sentido de ter mais moléculas rápidas.<sup>83</sup>

A Figura 2-15 mostra a distribuição de energia cinética molecular para duas temperaturas diferentes, bem como a energia de ativação. O número de moléculas com energia igual ou maior que  $E_a$  aumenta com a temperatura.



**Figura 2-15 - Distribuição de moléculas com uma dada energia cinética em duas temperaturas diferentes. A energia de ativação  $E_a$  está indicada. A fração de moléculas com energia maior ou igual a  $E_a$  aumenta com o aumento da temperatura.<sup>83</sup>**

Além da energia de ativação, a velocidade da reação depende de outros fatores, como a concentração das espécies envolvidas, por exemplo. A equação de velocidade da reação é dada por:<sup>83</sup>

$$\text{velocidade de uma reação} = k [X] [Y]$$

em que  $[X]$  e  $[Y]$  indicam as concentrações de cada espécie. (como o valor de  $k$  depende de  $T$ , é fundamental informar a temperatura utilizada).

De acordo com o número de moléculas presentes na equação da velocidade da reação e dos expoentes aos quais estão elevadas as concentrações, define-se a ordem da reação. Por exemplo, uma equação que apresente a concentração de apenas uma molécula na forma “velocidade de uma reação =  $k [X]$ ” é dita de primeira ordem.<sup>83</sup>

## 2.7. Complexos beta-dicetonatos de terra-rara estudados nesta tese

### 2.7.1. Complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>]

Ao longo dos últimos anos, os complexos beta-dicetonatos de íons terra-rara mais investigados foram aqueles baseados nos íons európio e térbio. Isto acontece principalmente graças às suas propriedades fotofísicas de grande interesse, que permitem a aplicação como emissores de luz vermelha e verde, respectivamente. Entretanto, a emissão na cor azul proveniente de complexos orgânicos contendo o íon túlio tem sido muito menos estudada, e são raríssimos os exemplos na literatura.<sup>9</sup>

Em geral, o íon túlio apresenta apenas uma fraca luminescência *4f-4f*, consequência do pequeno *gap* de energia entre o nível emissor (<sup>1</sup>G<sub>4</sub>) e os níveis de mais baixa energia (Figura 2-16).

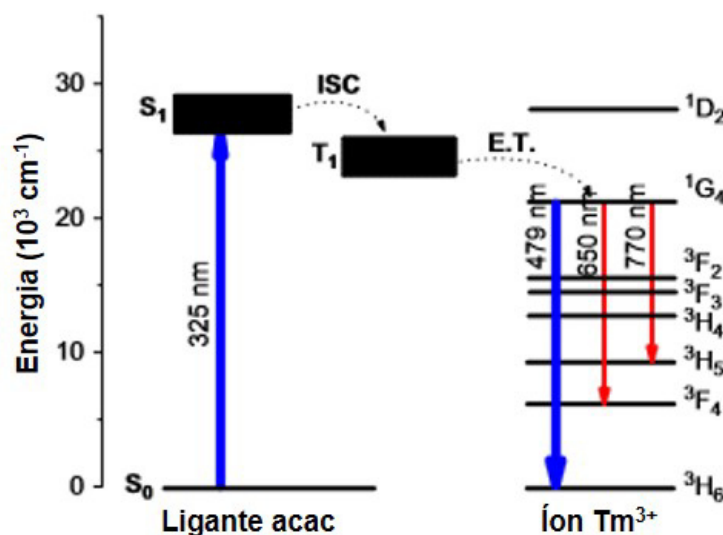


Figura 2-16 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Tm<sup>3+</sup>.

Este pequeno *gap* de energia aumenta a probabilidade de transições não-radiativas através do acoplamento com modos vibracionais dos ligantes beta-dicetonatos<sup>84</sup> (por isso, é tão complicado de se obter complexos luminescentes com o Tm<sup>3+</sup>). Entretanto, o íon túlio apresenta a transição intraconfiguracional <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, que corresponde à emissão na cor azul em aproximadamente 480 nm. Tal emissão, combinada com as emissões dos íons Eu<sup>3+</sup> (vermelho) e Tb<sup>3+</sup> (verde), resultará na cor branca, tão importante para aplicações em iluminação.

Os complexos tris- (que possuem três ligantes coordenados ao íon terra-rara) são os mais estudados na literatura. Mas esta estequiometria permite a coordenação de uma ou mais moléculas de água ao complexo, que atuarão como supressores de luminescência. Por outro lado, a adição de um quarto

ligante (idêntico) ao complexo satura a primeira esfera de coordenação, impedindo a entrada de moléculas de água, formando o complexo tetrakis.<sup>9</sup> Além disso, a presença de um quarto ligante idêntico aumenta a absorção da energia fornecida e, conseqüentemente, a emissão do material.

O grupo coordenado pelo Prof. Hermi F. Brito, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, possui vasta experiência na síntese e caracterização de complexos baseados em íons terras-raras, e desde o ano 2000, nosso grupo tem mantido essa frutífera colaboração. O grupo do Prof. Hermi – entre os diversos trabalhos relevantes já publicados – produziu e caracterizou três complexos beta-dicetonatos de túlio com emissão na cor azul. Nesta tese, apenas o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  foi estudado quanto à capacidade de formação de filmes finos, com o objetivo de produzir OLEDs com emissão na cor azul.

### 2.7.2. Complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}]$

Os complexos beta-dicetonatos de európio, apesar de amplamente estudados na literatura, ainda possuem questões importantes para serem elucidadas. Entre elas, podemos citar o processo de fotodegradação, que têm contribuído para a exclusão de alguns desses complexos de aplicações relevantes. Como exemplo, temos a produção de painéis luminosos utilizados para propaganda, já amplamente empregados em cidades como Tóquio, Nova Iorque, Las Vegas, Mumbai, entre outras. Qualquer tipo de display que precise ficar exposto ao ar livre está sujeito à irradiação solar, e necessariamente deve apresentar grande estabilidade à irradiação UV. Considerando-se aplicações na área de iluminação (uma das motivações desta tese), há a necessidade de se empregar materiais que não degradem durante a operação dos dispositivos, que ao emitir na região do visível também podem possuir pequena contribuição de emissão no UV. Assim sendo, a fotoestabilidade mostra-se um fator crucial que ainda deve ser solucionado.

O grupo coordenado pelo Prof. Luís Dias Carlos, da Universidade de Aveiro, possui bastante experiência em complexos de coordenação de íons lantanídeos e também materiais híbridos orgânicos/inorgânicos incorporando tais íons. No ano de 2013, eles publicaram um artigo relatando a síntese e caracterização de complexos estáveis sob irradiação UV, entre os quais,  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ . Este complexo, ao ser irradiado, não exibiu a

fotodegradação típica dos ligantes beta-dicetonatos, mas sim, uma fotoestabilidade de no mínimo 10 horas.<sup>69</sup> Um mecanismo baseado na isomerização cis-trans do ligante bpete deste material foi proposto para explicar este comportamento.

Por todas estas características interessantes, o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  foi escolhido para ser estudado nesta tese na forma de filme fino, para posterior produção de OLEDs.

### 3 Materiais e procedimentos experimentais

Nesta tese foram estudados dois complexos beta-dicetonatos de terra-rara: um de túlio e outro de európio. Para isso, foram utilizadas amostras na forma de pó, filme depositado termicamente (fino e espesso), solução e filme *casting*. OLEDs com diferentes arquiteturas, baseados em cada um dos complexos, foram fabricados e caracterizados. Os procedimentos adotados na produção dos filmes e dispositivos serão abordados neste capítulo, bem como as técnicas utilizadas para caracterização.

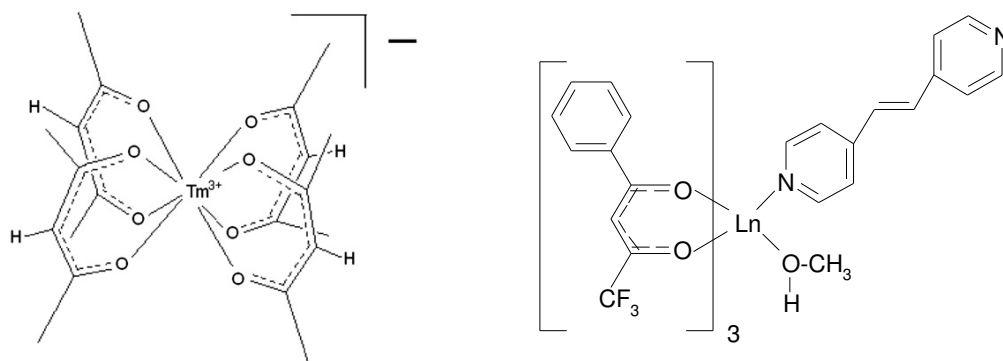
#### 3.1. Materiais

O trabalho desenvolvido nesta tese baseou-se no estudo de dois complexos de terra-rara:  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}]$ . O complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  foi sintetizado e caracterizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pelo doutorando Tiago B. Paolini, sob a orientação do Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito. A rota de síntese pode ser encontrada na referência [9]. Já o complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}]$  foi sintetizado pela Dra. Patrícia P. Lima na Universidade de Aveiro, em Portugal, e a rota de síntese está na referência [69]. O complexo de túlio foi utilizado com o objetivo de se obter emissão na cor azul, enquanto que o complexo de európio foi escolhido para o estudo da fotoestabilidade com irradiação UV. A estrutura de ambos é apresentada na Figura 3-1.

Para a caracterização destes compostos, foram preparadas amostras na forma de pó, filme térmico (fino e espesso), solução e filme *casting*.

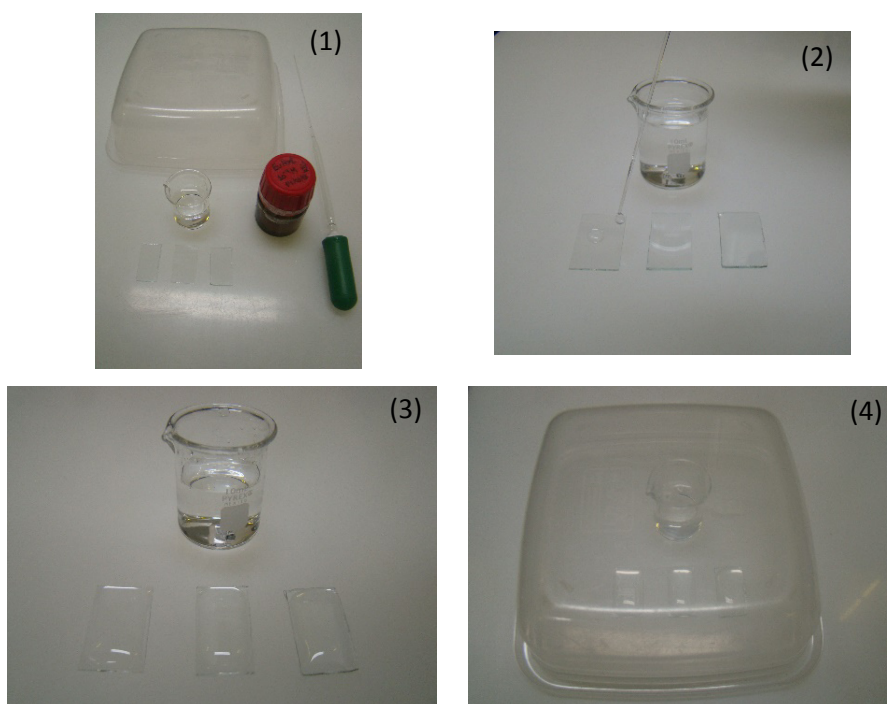
Ambos os complexos foram analisados na forma de pó e foram utilizados como recebidos.

Para o estudo em solução, apenas complexo de európio foi utilizado, e o solvente escolhido foi o clorofórmio. A solução preparada tinha concentração de  $10^{-4}\text{M}$ .



**Figura 3-1 – À esquerda, fórmula estrutural do ânion complexo no composto  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . À direita, fórmula estrutural do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ .**

O filme *casting* foi produzido partir da solução em clorofórmio, sobre substratos previamente limpos (o procedimento de limpeza será apresentado na próxima seção). O procedimento adotado e os materiais utilizados são apresentados na Figura 3-2:



**Figura 3-2 – (1) Materiais utilizados para a produção do filme casting; (2) Deposição do filme casting; (3) Detalhe dos filmes já depositados, com as lâminas próximas ao béquer com clorofórmio; (4) Sistema coberto por uma forma de vidro para saturar o ambiente.**



- (1) Materiais: substratos, pipeta de Pasteur, solução do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  em clorofórmio, béquer com clorofórmio e forma de vidro.
- (2) A deposição foi feita com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, em uma sala escura, com o objetivo de se evitar que os filmes fossem expostos à luz, e conseqüentemente, à fotodegradação. Depositou-se em cada lâmina volumes aproximadamente iguais de solução para que as espessuras fossem similares.
- (3) Foto mostrando em detalhe os filmes já depositados sobre as lâminas e o béquer com clorofórmio, colocado próximo das amostras.
- (4) Para que a evaporação do solvente ocorresse de forma lenta (o que garante maior uniformidade ao filme), os substratos foram mantidos em ambiente saturado com clorofórmio até a secagem completa. Para isso, um béquer com clorofórmio foi colocado próximo aos substratos, e rapidamente, eles foram cobertos com uma forma de vidro. Ao evaporar, o clorofórmio satura o ambiente confinado pela forma de vidro, fazendo com que a secagem do filme ocorra de forma lenta, melhorando a uniformidade do filme formado. Especificamente neste caso, a forma de vidro foi revestida com papel alumínio a fim de garantir que as amostras ficassem em um ambiente escuro. O sistema foi mantido em repouso para secagem por 24h.

Filmes finos depositados termicamente foram um dos focos principais desta tese, bem como OLEDs fabricados a partir dessa mesma técnica. Assim, na seção 3.3.1, este método de deposição será explicado em mais detalhes. Também utilizando a evaporação térmica resistiva, foram produzidos filmes espessos de  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ . Para isso, os substratos foram acomodados sobre um vidro de relógio furado, que por sua vez, foi posicionado bem próximo ao cadinho que continha o material a ser depositado (Figura 3-3). O furo no vidro de relógio tem a finalidade de permitir que a taxa de deposição possa ser controlada. Com a grande proximidade dos substratos e do cadinho, é possível depositar filmes muito mais espessos sem a necessidade de se gastar muito material.

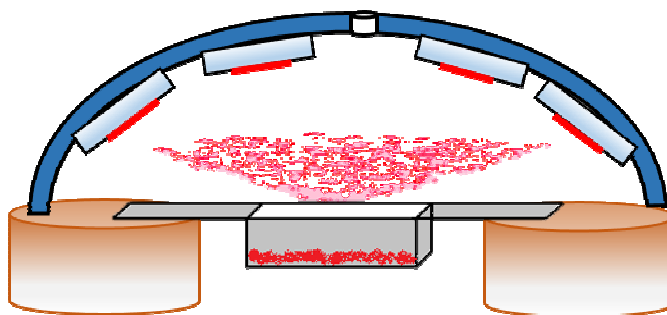


Figura 3-3 – Vidro de relógio utilizado durante a deposição de filmes espessos.

Para a produção dos OLEDs, outros materiais foram utilizados, de acordo com suas características. Na Tabela 3-1 é apresentada uma lista com todos os materiais, separados conforme a função desempenhada nos dispositivos.

Tabela 3-1 – Materiais utilizados neste trabalho.

Função	Composto	Nome
Transportador de buracos	beta-NPB	N, N'-Bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina
	MTCD	1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1-difenilhidrazona
Transportador de elétrons	Alq <sub>3</sub>	Tris(8-hidroxi)quinolina de alumínio III
Injetor de buracos	CuPc	Ftalocianina de cobre
Modificador de cátodo	LiF	Fluoreto de lítio
Bloqueador de buracos	BCP	2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina
Matrizes para filmes codepositados	Sipro-2-CBP	2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno
	TcTa	4,4,4'-tris(N-carbazolil)trifenilamina
	BSB	4,4'-di(trifenilsililo)-bifenil
	BSBF	2-(9,9-spirobifluoreno-2-il)-9,9-spirobifluoreno

## 3.2. Escolha dos substratos

De acordo com o tipo de caracterização a ser realizada, diferentes substratos foram escolhidos. Por exemplo, para medidas de absorção e emissão no UV-Vis, o ideal é utilizar o quartzo, que é transparente para comprimentos de onda acima de 170nm. Já para medida na região do infravermelho, deve-se utilizar lâminas de silício. Nesta tese foram utilizados quartzo, vidro e silício para a caracterização óptica. Especificamente no caso do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ , também foram realizados testes com os seguintes substratos: o polímero poli-éter-imida (PEI) e vidro recoberto com ftalocianina de cobre (CuPc).

Para as medidas de eletroluminescência dos dispositivos é necessário que pelo menos um dos eletrodos seja transparente à luz visível. Neste trabalho, o substrato escolhido para a produção de OLEDs foi o vidro recoberto por uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO), com uma espessura de aproximadamente 150nm, que é utilizado como ânodo. Tal substrato é comercial, e foi adquirido junto à empresa Lumtec.<sup>85</sup> (Figura 3-4)

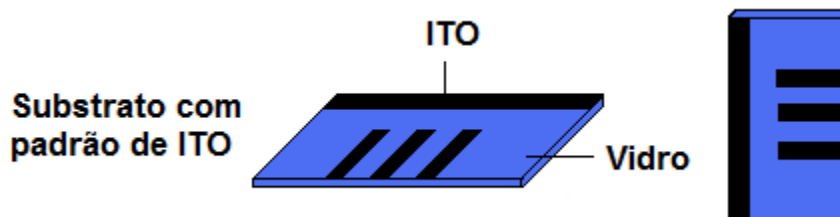


Figura 3-4 – Ilustração do substrato com padrão de ITO utilizado para fabricação de OLEDs

### 3.2.1. Limpeza dos substratos

A interação do filme depositado com o substrato tem sido objeto de muitos estudos<sup>86,87,88</sup> – inclusive nesta tese – e a limpeza dos substratos influencia diretamente no resultado obtido. Encontra-se na literatura a descrição de diversos métodos recomendados para a limpeza de substratos a serem empregados nas deposições de material orgânico<sup>89</sup>. Nesta tese, utilizou-se o método descrito a seguir.

Inicialmente, com o auxílio de um lenço (muito macio) umedecido com éter de petróleo, esfrega-se as lâminas gentilmente, a fim de remover a gordura e outras impurezas de origem orgânica presentes no substrato. A seguir, ferve-se uma mistura de água destilada com o detergente Detertec, e coloca-se as lâminas para ferver por 10 minutos. Depois disso, deve-se ferver as lâminas em

água destilada, e enxaguá-las também com água destilada por diversas vezes, até que não haja mais sabão. O passo seguinte é colocar os substratos em um béquer com acetona, no ultrassom, por 15 minutos. Na sequência, as lâminas são novamente submetidas ao ultrassom por 15 minutos, dessa vez em álcool isopropílico. Os substratos são estocados em álcool isopropílico.

Imediatamente antes de serem colocados na câmara de deposição, a superfície do ITO é tratada. Para isso, os substratos são submetidos à radiação UV em um sistema PSD Pro Series – Digital Ozone System, da empresa Novascan. A irradiação é feita por 15 minutos e à temperatura ambiente. Na presença de oxigênio, ozônio é produzido e a os contaminantes orgânicos são removidos da superfície do ITO.<sup>90</sup> O tratamento com UV-ozônio reduz a rugosidade do ITO, aumenta a adesão do filme orgânico no ITO e diminui a altura da barreira efetiva, melhorando, assim, a injeção de buracos no dispositivo.<sup>91</sup>

### 3.3. Deposição de filmes finos

Apesar de existirem muitas técnicas de deposição de filmes finos, a maior parte das amostras em filme desta tese foi produzida por evaporação térmica resistiva, que será abordada a seguir.

#### 3.3.1. Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva<sup>92</sup> é uma técnica de deposição por fase vapor (*PVD – Physical Vapor Deposition*) e é um dos principais métodos utilizados de deposição de filmes finos. O objetivo deste tipo de processo de deposição é transferir de forma controlada átomos ou moléculas de uma fonte para um substrato, no qual a formação e o crescimento do filme ocorram camada por camada. Na evaporação térmica resistiva, uma quantidade de corrente é fornecida ao cadinho que contém o material, que por efeito Joule é aquecido, evapora e forma um filme no substrato escolhido.

Na prática, é possível distinguir dois modos de evaporação: um no qual o vapor é proveniente de uma fonte líquida e outro, de uma fonte sólida. Como regra geral, se um material não atingir uma certa pressão de vapor<sup>§</sup> maior que  $1,33 \times 10^{-1}$  Pa ( $10^{-3}$  torr) no seu ponto de fusão, ele funde. A maioria dos metais

---

<sup>§</sup> A pressão exercida pelo vapor de uma substância líquida, em equilíbrio com essa mesma fase, a uma dada temperatura, chama-se *pressão de vapor*.

está nessa categoria, e a deposição efetiva do filme só é atingida quando a fonte é aquecida até a fase líquida. Por outro lado, elementos como Cr, Ti, Mo, Fe e Si, atingem pressões de vapor suficientemente altas abaixo do ponto de fusão, portanto, sublimam.

Enquanto os metais essencialmente evaporam como átomos e ocasionalmente como *clusters*, o mesmo não ocorre com os compostos, que geralmente o fazem na forma de moléculas. Inclusive, poucos compostos evaporam sem mudança molecular e, portanto, a composição do vapor normalmente é diferente da composição da fonte líquida ou sólida. Estudos de espectrometria de massa da fase vapor mostraram que os processos de associação molecular, assim como de dissociação, ocorrem frequentemente. Por isso, é importante sempre considerar as possíveis diferenças entre o material inicialmente utilizado e o filme formado, e analisar se houve ou não degradação durante a deposição.

Um ponto importante quando tratamos de evaporação térmica resistiva são os cadinhos utilizados. Eles devem atingir a temperatura do material a ser depositado apresentando uma pressão de vapor desprezível. Idealmente não devem contaminar, reagir ou liberar gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na temperatura de evaporação do material orgânico. Os cadinhos podem ser feitos de diversos materiais, em diferentes formas, e a escolha do cadinho adequado depende do material a ser depositado. Geralmente os cadinhos utilizados para complexos orgânicos são de tungstênio ou molibdênio.

### 3.3.2. Codeposição térmica

Conforme dito anteriormente, a evaporação térmica resistiva é um dos principais métodos utilizados para a deposição de filmes finos de complexos orgânicos. No entanto, muitos dos OLEDs baseados nestes materiais apresentam uma baixa eficiência quântica externa. Encontra-se na literatura<sup>93,94</sup> que a eficiência quântica externa de OLEDs fosforescentes é aprimorada se um processo de dopagem física é realizado, ou seja, se uma matriz orgânica é utilizada para absorver a energia fornecida ao dispositivo, com posterior transferência para o material emissor em questão, chamado de dopante.

Para que o processo de dopagem seja realizado, é necessária a utilização de uma técnica que permita a deposição simultânea de dois ou mais compostos orgânicos, chamada de codeposição. O ponto chave nesta técnica é possuir um controle adequado na concentração do dopante na matriz, o qual é realizado

mediante controle das taxas de deposição, que estão relacionadas pela expressão<sup>95</sup>:

$$f = \frac{k_d}{(k_d + k_m)} \quad (3-1),$$

em que  $f$  é a fração de moléculas dopantes presentes na matriz,  $k_d$  é a taxa de deposição do dopante e  $k_m$ , a taxa de deposição da matriz. Este controle é importante pois geralmente porcentagem de dopante desejada é pequena: de 6 a 10%.

### 3.4. Sistema de deposição térmica

Para a produção dos filmes finos e dos dispositivos eletroluminescentes estudados desta tese foi utilizado o sistema de deposição do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM), no Departamento de Física da PUC-Rio.

#### 3.4.1. Laboratório de Optoeletrônica Molecular – PUC-Rio

A deposição dos filmes finos foi realizada em um sistema de alto vácuo da Leybold, modelo UNIVEX 300, mostrado na Figura 3-5. Ele é composto por uma câmara de deposição, duas bombas de vácuo, cinco fontes de aquecimento resistivas e dois cristais de quartzo para medida *in-situ* das espessuras. Este sistema foi utilizado antes da instalação da glove-box, apresentada na Figura 3-7.

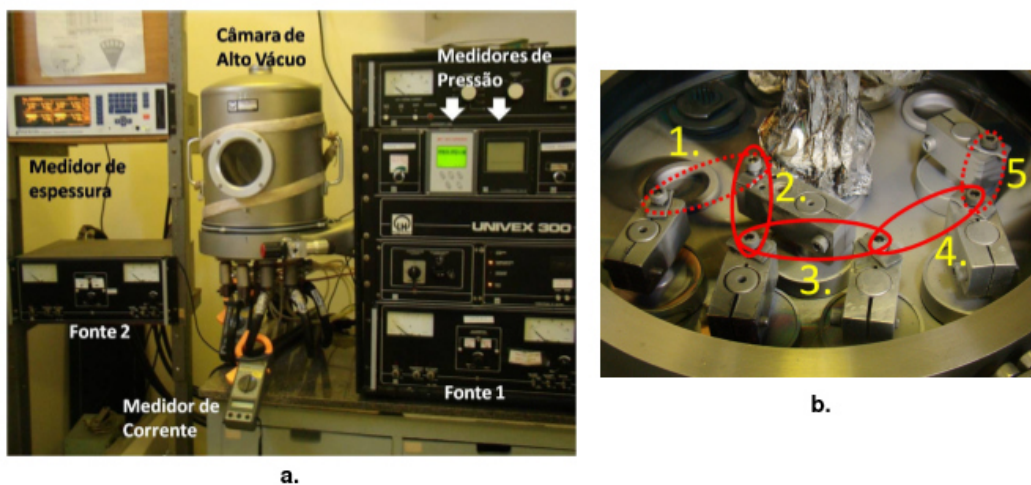


Figura 3-5 – (a) Sistema de deposição de filmes finos UNIVEX 300; (b) posições de deposição disponíveis no sistema (cinco no total).

Cada uma das bombas existentes tem uma função diferente: a primeira, bomba mecânica, permite que se alcance uma pressão de  $1,33 \times 10^{-1}$  Pa ( $10^{-3}$  torr) na câmara. A segunda, turbo molecular, atinge um vácuo final de até  $1,33 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr) e só é acionada depois que a primeira bomba já tiver atingido seu patamar. A medida de espessura é realizada *in situ*, através de um sensor conectado a um sistema de monitoramento da INFICON, modelo XTC-INFICON. Esta medida é baseada na variação da frequência de oscilação do sensor de quartzo (cristal), que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal. Este sensor também fornece a taxa de deposição do material, que pode ser controlada pelo operador.

Para que o sistema de monitoramento forneça o valor correto de espessura é necessário calibrá-lo antes de se iniciar as deposições propriamente ditas. Alguns parâmetros precisam ser fornecidos e ajustados, como por exemplo, a densidade do material, o *Z-ratio* e *Tooling Factor*. O *Z-ratio* é um parâmetro relacionado com a densidade do material e com o módulo de cisalhamento, e em geral já é tabelado. O *Tooling Factor* é um parâmetro empírico utilizado para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor e dos substratos na câmara de deposição. Mede-se então a espessura do filme com o auxílio de um perfilômetro, e compara-se o valor obtido com aquele fornecido pelo cristal. O ajuste do novo valor de *Tooling Factor* é feito utilizando-se a expressão (3-3):

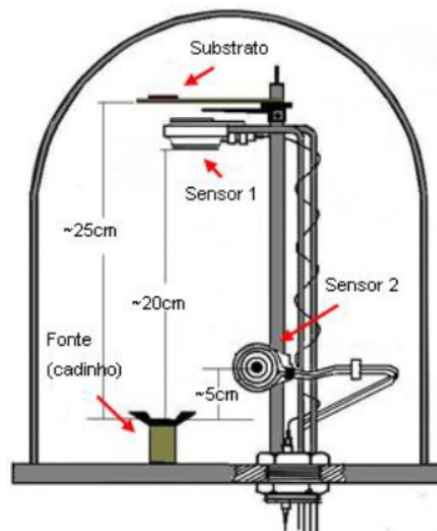
$$TF_{novo} = TF_{inicial} \frac{d_{real}}{d_{teórica}} \quad (3-2),$$

em que  $d_{real}$  é a espessura medida com o perfilômetro e  $d_{teórica}$  é a espessura indicada pelo sistema de monitoramento. O ajuste do *Tooling Factor* deve ser realizado até que a espessura lida esteja dentro da aproximação percentual desejada em relação à espessura real.

Cabe frisar que o valor escolhido para a espessura de cada camada em um OLED não é aleatório: inicialmente o material a ser utilizado é estudado, e parâmetros como mobilidade de portadores, por exemplo, são conhecidos. A partir destes dados, a espessura ideal é calculada, de forma que a recombinação de elétrons e buracos ocorra na região desejada. Em geral, os valores das espessuras são da ordem de nanômetros, ou seja, os dispositivos fabricados também são nanométricos. Para que se tenha um controle das características do dispositivo, o controle da espessura mostra-se fundamental.

Na codeposição, a monitoração das taxas de deposição é realizada de maneira independente, sendo necessárias várias fontes de corrente, assim como sensores de espessura (cristais). No caso mais simples, são usadas duas fontes e dois cristais, onde uma das fontes é utilizada para aquecer a matriz, cuja taxa de deposição e espessura são controladas por um dos cristais. A outra fonte e o outro cristal são utilizados para aquecer e monitorar o dopante.

Para evitar que haja a interferência na leitura dos parâmetros de um material pela presença do outro, os cristais ficam posicionados em locais bem distantes e com alturas distintas, de forma a fazer com que apenas um material seja visto pelo sensor ou, pelo menos, a minimizar a quantidade de material proveniente de uma das fontes lida pelo outro cristal. Em nosso equipamento, um dos cristais está a 20 cm de altura e o outro a 5 cm. Este segundo cristal, foi instalado perpendicularmente em relação aos cadinhos, de forma que o sensor seja sensível à evaporação de somente um dos materiais em estudo (neste caso, o dopante). Além disso, a altura de apenas 5 cm em relação ao cadinho permite ao sensor o fácil monitoramento das pequenas taxas de evaporação utilizadas para o dopante (em geral, menores que  $1 \text{ \AA/s}$ ).



**Figura 3-6 – Desenho esquemático da câmara de deposição, com a indicação das posições dos dois sensores.**<sup>96</sup>

No entanto, durante a deposição de dois materiais nem sempre é possível isolar cada um dos cristais. Nestes casos, pode-se calcular o fator de correção chamado de “*Cross Talk Percent Correction*”, que é usado para eliminar este cruzamento de informações.

O “*Cross Talk Percent (CTP) Correction*” é dado por<sup>97</sup>:



$$CTP = \frac{Espessura(sensor1)}{Espessura(sensor2)} \cdot 100\% \quad (3-3)$$

Em nosso sistema, a deposição de todos os materiais, tanto orgânicos como metálicos, é realizada na mesma câmara. Se a sequência de filmes a ser produzida for de até cinco camadas, todo o processo pode ser realizado sem quebra de vácuo. Este fato era bastante relevante até novembro de 2013, quando uma nova *glove-box* foi acoplada ao sistema de deposição. Até esta data, ao realizar-se a quebra de vácuo, o material entrava em contato com o ambiente, o que favorecia os processos de degradação do filme ou dispositivo. A partir desta data, entretanto, isso não ocorria mais. A nova *glove-box* (Figura 3-7), modelo 200B e fabricada sob medida pela *Mbraun*, é hermeticamente fechada e tem ambiente de nitrogênio. A câmara de deposição foi instalada dentro da *glove-box*, de forma que ao ser aberta, todas as amostras ali presentes estejam em ambiente controlado, com quantidades de O<sub>2</sub> e vapor de H<sub>2</sub>O abaixo de 10ppm.



**Figura 3-7 – Configuração atual do sistema de deposição: câmara UNIVEX 300 acoplada à *glove-box* MBraun modelo 200B.**

Todos os alunos do laboratório, de pós-graduação e de iniciação científica, participaram do desenvolvimento do projeto da nova *glove-box*, fabricada sob medida pela MBraun. O projeto final que deu origem ao sistema da Figura 3-7 é apresentado na Figura 3-8.

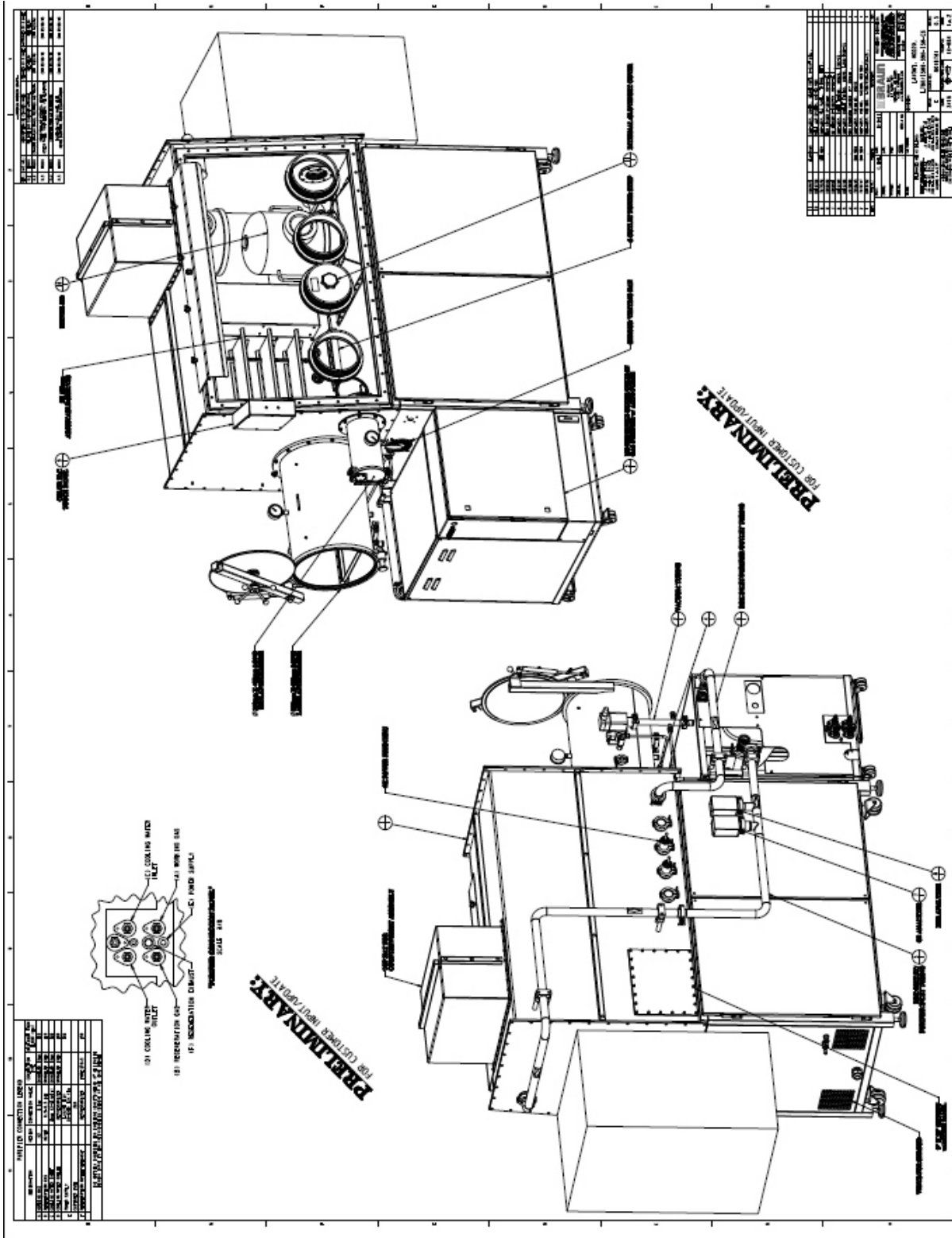


Figura 3-8 – Projeto final da glove-box do Laboratório de Optoeletrônica Molecular da PUC-Rio, desenvolvido com a participação de todos os alunos de pós-graduação.

### 3.5. Técnicas Analíticas

A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria em diversos comprimentos de onda. Tal interação pode resultar em diversos processos, como, por exemplo, reflexão, espalhamento, absorção, luminescência, e reações químicas (quebra de ligações químicas, por exemplo). Isso permite que várias técnicas espectroscópicas sejam utilizadas na caracterização dos materiais.

Nesta seção serão apresentadas de forma sucinta as diversas técnicas utilizadas nesta tese, bem como as condições experimentais e as especificações dos aparelhos empregados.

#### 3.5.1. Caracterização físico-química das amostras

##### 3.5.1.1. Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica que permite acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura (no modo de varredura) ou em função do tempo a uma determinada temperatura (no modo isotérmico) <sup>98,19</sup>.

Essa técnica de análise é usada para caracterizar a estabilidade térmica e a decomposição de compostos sob diferentes condições, fornecendo informações sobre suas reações de decomposição e oxidação, e de processos físicos como sublimação e vaporização. Contudo, uma das mais importantes aplicações dos métodos termogravimétricos está no estudo dos mecanismos de degradação de materiais orgânicos.

Os instrumentos de termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de aquisição e análise de dados. Os resultados obtidos com esta análise, chamados de termogramas, geralmente apresentam no eixo vertical a variação da massa em porcentagem ( $\Delta m$ ) e no eixo horizontal, a temperatura (T) ou tempo (t).

A medida para o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  foi realizada em uma termobalança Hi-Res TGA 2950 TA Instruments, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP – São Paulo, sob atmosfera de dinâmica de ar sintético (50mL/min). O intervalo de temperatura foi de 25°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Uma massa de aproximadamente 5 mg foi colocada em um cadinho platina.

Para o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ , foi utilizado o equipamento Shimadzu TGA-50, pertencente à Universidade de Aveiro, em Portugal. A

medida foi realizada em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, e o intervalo de de 25°C a 800°C. A massa de material utilizada foi 7,9 mg em um cadinho de platina.

### 3.5.1.2. Eletroquímica – Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica proporciona uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos do material, a partir de uma adaptação que fornece o valor do nível HOMO.<sup>99,10</sup> Inicialmente a teoria foi descrita para sistemas em solução,<sup>100</sup> mas depois ela foi estendida para o caso de filmes finos depositados sobre os eletrodos.<sup>10</sup> O uso de um filme orgânico depositado na interface eletrodo de trabalho/eletrólito permite o uso de uma faixa de potencial de varredura em que não se visualizam picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação das moléculas de água. Pode-se dizer que houve a criação de um novo eletrodo com a inserção de um filme orgânico sobre o eletrodo de grafite, um eletrodo quimicamente modificado.<sup>101</sup> Nesta tese, ambas as técnicas foram utilizadas para a caracterização dos compostos.

Os valores dos níveis HOMO e LUMO estão relacionados, respectivamente, aos valores dos parâmetros eletroquímicos potencial de ionização ( $IP$ ) e afinidade eletrônica ( $\chi$ ). A diferença entre  $IP$  e  $\chi$  fornece o valor do gap óptico  $E_g$ , que está associado às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas do material em questão. Ou seja, na voltametria cíclica em um sistema reversível, onde a oxidação e redução sejam possíveis, a diferença entre os potenciais de redução e oxidação obtidos corresponde ao valor de energia da banda proibida.<sup>102</sup> Além disso, para que seja mantida a correlação entre os potenciais de redução e oxidação com  $IP$  e  $\chi$ , os processos eletroquímicos não podem resultar em degradação da molécula orgânica. Os valores de  $IP$  e  $\chi$  são relacionados aos valores de HOMO e LUMO dos materiais orgânicos, respectivamente.

O valor do potencial de ionização  $IP$  a ser determinado é, por conveniência, relacionado ao valor do potencial para o eletrodo padrão de hidrogênio  $E_{SHE}$  (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*) que neste trabalho corresponde a 4,6 eV.<sup>102</sup> Considerando-se o uso do eletrodo de referência Ag/AgCl, tem-se a correção:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong 4,4eV \quad (3-4)$$

Sabendo o valor de potencial de oxidação  $P_{ox}$  obtido no voltamograma, o potencial de ionização  $IP$  pode ser calculado através da relação:

$$IP = P_{ox} + 4,4eV \quad (3-5)$$

Na voltametria, as informações de uma espécie química são registradas a partir de curvas da corrente e potencial elétrico, chamado de voltamograma (veja Figura 3-9). O registro é feito durante a eletrólise numa célula eletroquímica constituída por três eletrodos: de trabalho (local onde ocorre o processo redox), contra-eletródo (material que não sofre reação, utilizado para fechar o circuito) e o de referência (com potencial constante e conhecido).

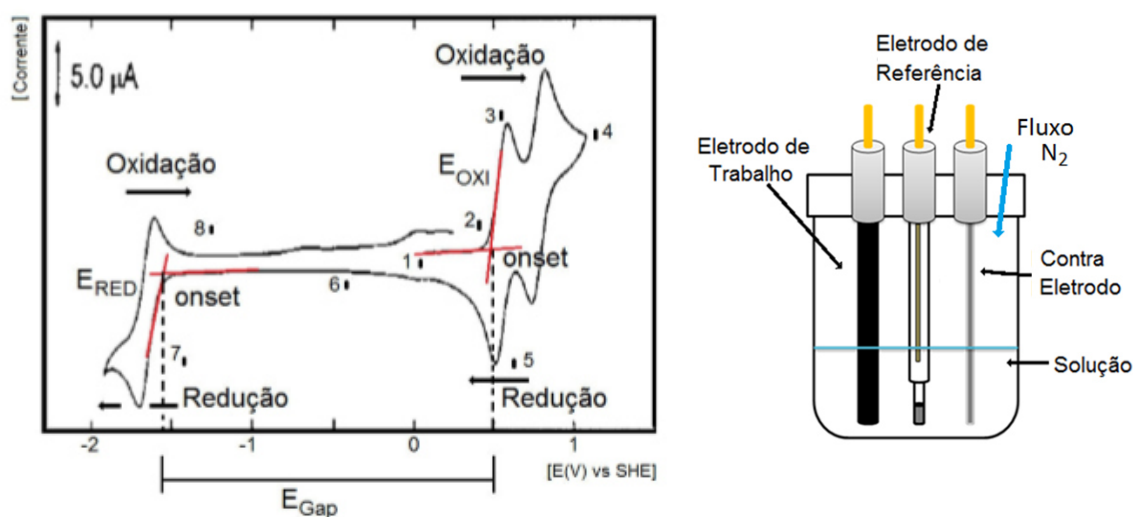


Figura 3-9 – À direita: exemplo de um voltamograma. À esquerda: representação esquemática dos eletrodos na célula eletrolítica.<sup>103</sup>

Ambas as medidas foram realizadas em um equipamento de voltametria cíclica da “Compact Stat” da Ivium Technologies.

Para o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ , foi realizada a medida de voltametria cíclica tradicional, em solução do complexo em acetonitrila. Os eletrodos empregados foram:

- eletrodo de trabalho: grafite;
- referência:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ;
- contra eletrodo: platina.

Para a referência e a calibração do sistema foi usada a amostra de Ferroceno,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , cujo perfil de voltamograma é bastante conhecido e

indicado como padrão pela IUPAC<sup>104</sup>. Utilizou-se também um sal de tetrabutilamonio hexafluorofosfato (TBAPF<sub>6</sub>) com um eletrólito suporte<sup>105</sup>.

Já para o complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>], utilizou-se a técnica do eletrodo modificado, com um filme térmico do material depositado sobre o eletrodo de trabalho (grafite). Novamente utilizou-se o contra eletrodo de platina, mas o eletrodo de referência foi substituído pelo calomelano saturado em solução 3M de NaCl. Os eletrodos foram imersos num eletrólito (solução de KCl 0,1 mol/L). A célula eletroquímica continha 20mL de solução de KCl 0,1 mol/L, degasada por 30 minutos com gás argônio e mantida sob atmosfera inerte de argônio durante a realização das medidas.

### 3.5.1.3. Perfilometria

A técnica de perfilometria foi utilizada para confirmar a espessura dos filmes finos produzidos e aferir o *Tooling Factor* utilizado durante a deposição (veja seção 3.4.1).

O perfilômetro é um aparelho usado na avaliação da topografia e da rugosidade de superfícies, com uma ponta (normalmente de diamante) que varre a área escolhida da amostra. Quando a amostra apresenta um degrau substrato-filme, a espessura é obtida diretamente da altura deste degrau.

As medidas desta tese foram realizadas no perfilômetro Veeco Dektak 150 disponível em nossos laboratórios (Figura 3-10). Este equipamento possui um acessório que permite trabalhar com forças muito baixas, até 1mg, evitando, assim, riscar os filmes orgânicos. O diâmetro da ponta utilizada é de 12,5 µm e a força aplicada de 3mg.



Figura 3-10 – Perfilômetro Veeco Dektak 150 utilizado para as medidas de espessura.

### 3.5.2. Caracterização espectroscópica

#### 3.5.2.1. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)<sup>106</sup>

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais, além de interações moleculares; assim, um espectro de UV-Vis tem o aspecto de uma banda larga.

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. O baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I$ . A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3-6),$$

e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (3-7).$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida através da lei de Lambert-Beer, que diz que a *fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma*. Ou seja, estabelece que absorbância é diretamente proporcional ao caminho óptico ( $b$ ) que a luz percorre na amostra, à concentração ( $c$ ) e à absorvidade ( $\epsilon$ ):

$$A = \epsilon cb = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (3-8).$$

As medidas de absorção óptica também são de grande utilidade por permitirem a determinação do gap óptico de materiais orgânicos depositados na

forma de filmes finos.<sup>10</sup> Para isso, determina-se o comprimento de onda da absorção fundamental, que é obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorbância, conforme Figura 3-11.

Nesta tese, o equipamento utilizado para caracterizar a absorção molecular na região do UV-Vis foi espectrofotômetro HP modelo 8452-A, disponível no Laboratório de Espectroscopia de Biomoléculas, da Profa. Sônia Louro, do Departamento de Física da PUC-Rio. As medidas foram realizadas no intervalo de 190 a 800nm.



Figura 3-11 – Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda  $\lambda_0$  do gap.

### 3.5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared*) é uma importante técnica utilizada para a análise química de grupos funcionais em moléculas orgânicas, por exemplo.

A região do infravermelho (IR) varia de 0,780 $\mu$ m (780nm) a 300 $\mu$ m, e é dividida em infravermelho próximo (de 0,780 $\mu$ m a 3 $\mu$ m), infravermelho médio (3 a 30 $\mu$ m) e infravermelho distante (de 30 a 300 $\mu$ m). Assim como na absorção, o espectro rotacional das moléculas no IR é formado por linhas espectrais discretas, ao passo que o espectro de vibração molecular é constituído, em geral, por bandas. As frequências de absorção vibracional das amostras dependem de fatores tais como força de ligação, geometria molecular e massa atômica.



Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial ou estiramento (*stretching*) e de deformação angular (*bending*).<sup>107</sup> As deformações axiais são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos. Já as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência, como na deformação assimétrica fora do plano.

As análises de FTIR geralmente são representadas por gráficos da transmitância ou absorbância da amostra em função do número de onda ( $\bar{\nu} = \lambda^{-1}$ ). Para as medidas realizadas nesta tese, os espectros foram registrados à temperatura ambiente, utilizando-se um espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer no modo de transmissão, disponível nos laboratórios do nosso grupo, no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3-12). Apenas amostras na forma de filme fino (200nm) do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  foram analisadas por FTIR.

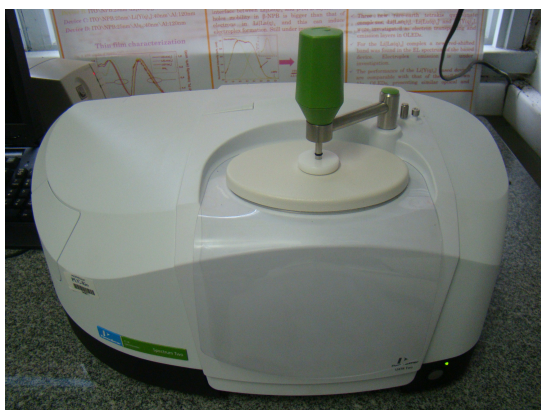
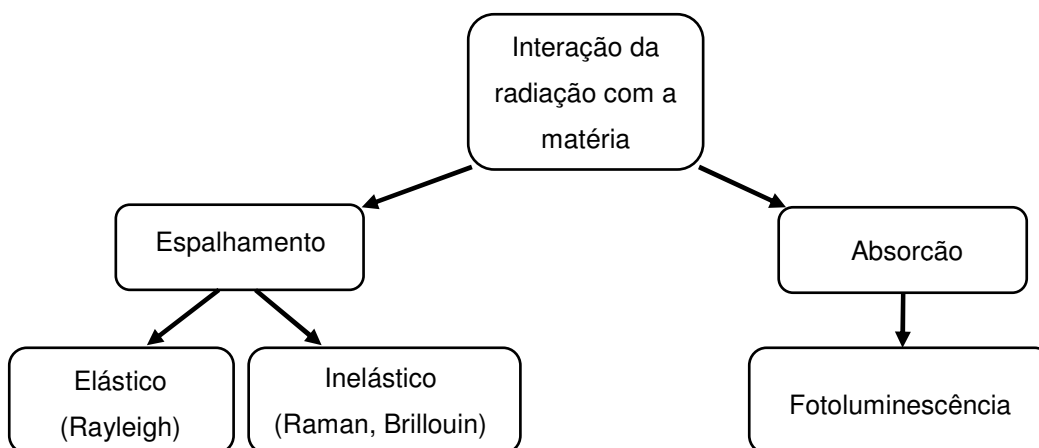


Figura 3-12 – Espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer utilizado para obtenção dos espectros de absorção no infravermelho.

### 3.5.2.3. Espectroscopia Raman

Conforme mencionado no início da seção, a radiação, ao interagir com a matéria, pode sofrer diferentes processos, como ser absorvida ou espalhada, por exemplo (Figura 3-13). Ao sofrer espalhamento, pode haver a excitação de modos eletrônicos, rotacionais ou vibracionais. Um dos fenômenos responsáveis pelos modos vibracionais é o espalhamento Raman.



**Figura 3-13 – Representação esquemática da interação da radiação com a matéria.**

O espalhamento Raman ocorre quando a luz sofre um espalhamento inelástico. Ou seja, o fóton com uma frequência incidente  $\nu_i$ , ao ser espalhado, sairá com uma frequência  $\nu_f$  diferente. Essa diferença de frequências é resultante do espalhamento inelástico sofrido pela luz.<sup>108</sup> Pode-se calcular então o deslocamento Raman, que é a diferença dos comprimentos de onda do fóton incidente e do espalhado (em  $\text{cm}^{-1}$ ). Ao registrar-se um espectro Raman, o eixo das ordenadas representa a intensidade do espalhamento, e o eixo das abscissas, o deslocamento Raman.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando. Assim, a espectroscopia Raman pode fornecer informações químicas ou estruturais da molécula, permitindo então que se obtenha uma impressão digital com a qual a molécula pode ser identificada.

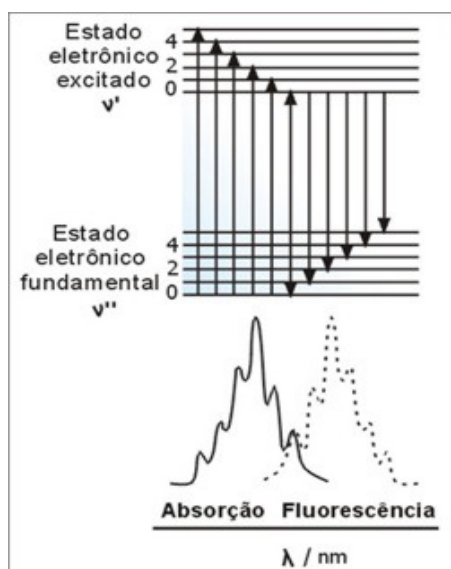
Nesta tese, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar se a quantidade de energia térmica fornecida durante a deposição do filme fino seria suficiente para ativar o processo de isomerização trans-cis do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ .

As medidas foram realizadas pelo Dr. Erlon Ferreira no Laboratório de Difração e Espectroscopia da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro. O equipamento utilizado foi o Renishaw InVia Reflex, operando no modo single e com uma rede de 1800 L/mm. As medidas foram feitas usando uma lente de 50x (tamanho do spot  $\sim 2 \mu\text{m}$ ), linha 647 nm de um laser de Ar/Kr com uma potência de 1 mW.

### 3.5.2.4. Fotoluminescência e Eletroluminescência

Os principais conceitos acerca dos fenômenos de fotoluminescência e eletroluminescência já foram discutidos nos capítulos anteriores. Ainda assim, uma breve discussão é apresentada abaixo.

Conforme já mencionado, a energia que cada molécula possui é distribuída em uma série de níveis discretos, e a absorção ocorre quando a luz incidente tem energia suficiente para ocasionar transições entre os diferentes níveis. Na Figura 3-14 tem-se um diagrama (de caráter ilustrativo) no qual são representadas as transições do estado fundamental para o estado excitado, e o retorno do estado excitado ao fundamental. Os espectros de absorção e de emissão correspondentes às essas transições também podem ser observados.



**Figura 3-14 – Representação dos níveis de energia e das transições eletrônicas, assim como dos espectros de absorção e de emissão correspondentes.**<sup>107</sup>

Nesta figura é possível observar o fenômeno conhecido como deslocamento Stokes (*Stokes shift*), que é o deslocamento do máximo do espectro de emissão em relação ao máximo do espectro de absorção. Esse deslocamento é consequência de perdas não-radiativas envolvidas no processo de luminescência.<sup>109</sup>

Para registrar os espectros de PL dos filmes finos produzidos e os espectros de EL dos OLEDs fabricados utilizou-se o espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40 (Figura 3-15). O aparelho possui uma lâmpada de arco de xenônio e dois monocromadores para selecionar, de forma automatizada, os comprimentos de

onda de excitação e de emissão. A aquisição de dados é feita utilizando-se um software dedicado a tal fim. A lâmpada, que inicialmente era de 75W, em janeiro de 2012 foi substituída por uma de 150W. Na mesma época, foram adquiridos o sistema para medidas no infravermelho próximo (NIR) até 1700nm e os acessórios para medida à temperatura do nitrogênio líquido (LNT).

Para as medidas de EL a excitação é elétrica, e neste caso, utilizou-se a fonte de tensão programável Keithley modelo 2400 e um software desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente aplicados.

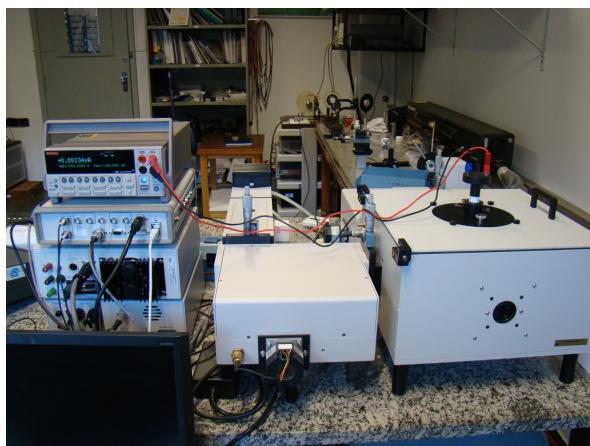


Figura 3-15 – Espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40.

### 3.5.3. Experimentos de fotoestabilidade do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}]$

Os experimentos de fotoestabilidade foram realizados no mesmo equipamento utilizado para registrar os espectros de luminescência. O comprimento de onda escolhido foi de 360nm, com uma densidade de potência de  $57 \text{ W/m}^2$ .

Para a obtenção das medidas de intensidade de emissão em função do tempo de exposição à radiação UV, as amostras foram submetidas à irradiação pelo tempo desejado dentro do espectrofluorímetro. Ao final do tempo estipulado, um espectro de fotoluminescência era registrado, sempre com o mesmo tempo de integração (0,2s), passo (0,5nm) e intervalo de emissão (570-710nm). Ao final da medida, a amostra era novamente submetida ao processo de irradiação, seguida da medida do espectro de fotoluminescência. Este procedimento foi repetido sistematicamente, até que um parâmetro de interesse

fosse atingido (tempo total de exposição, ocorrência de degradação ou obtenção de estabilidade). O fato de a amostra não ser retirada ou movida durante a medida é de extrema importância, pois garante que a área exposta à radiação é sempre a mesma.

Também foi realizada uma medida no espectrofluorímetro no modo *Timebased* para a amostra de  $\text{Eu}(\text{btf}_a)_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  em pó (Figura 3-16). Neste modo, os comprimentos de onda de excitação e de emissão são mantidos fixos, e a intensidade de emissão é monitorada em função do tempo. A duração da medida é definida pelo operador.

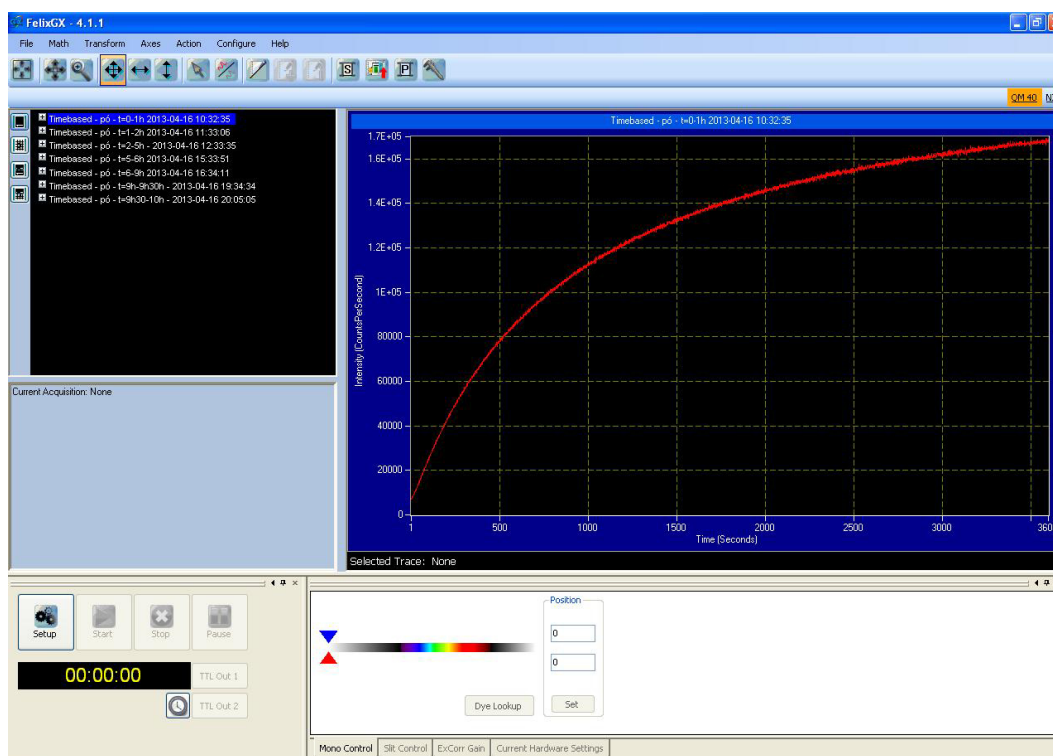


Figura 3-16 – Exemplo de medida no modo Timebased.

### 3.5.4. Caracterização elétrica dos dispositivos

#### 3.5.4.1. Medidas de Corrente vs. Tensão ( $I \times V$ )

Nas medidas de corrente vs. tensão ( $I \times V$ ) utilizou-se a fonte de tensão programável Keithley modelo 2400 e um software desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente aplicados. (Figura 3-17)

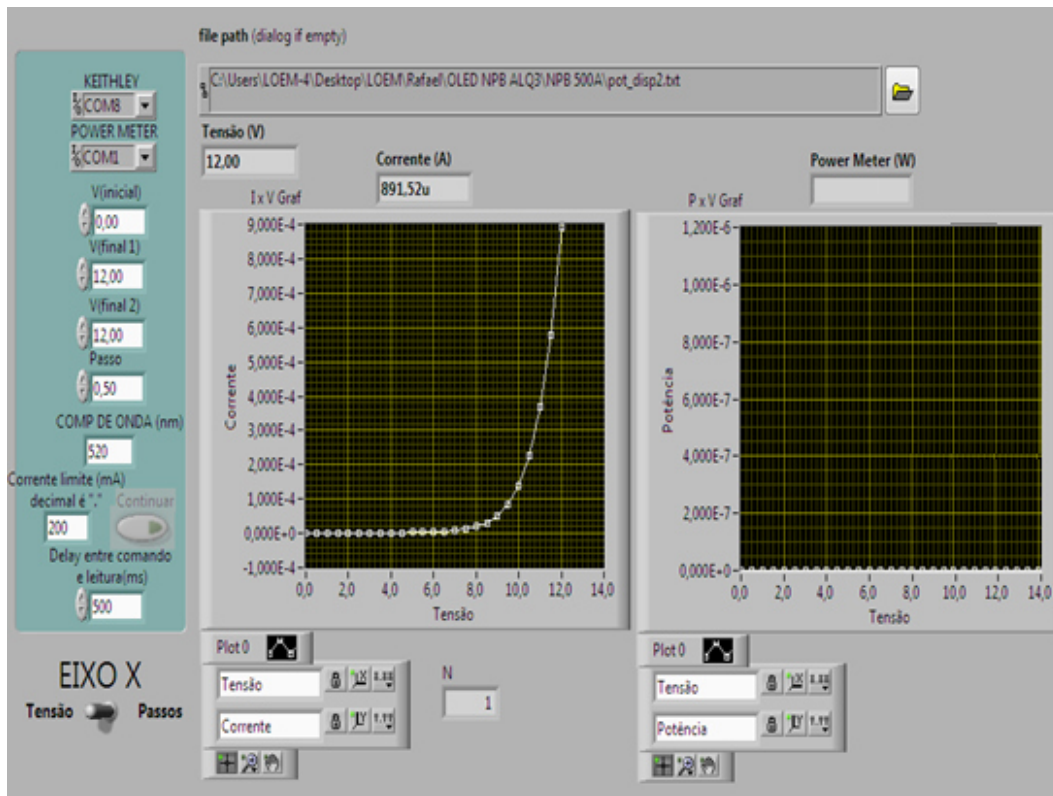


Figura 3-17 - Programa usado na aquisição dos dados da caracterização elétrica

## 4

### Resultados e discussões – complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>]

Os complexos beta-dicetonatos Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] e [Eu(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)(MeOH)] foram caracterizados por diversas técnicas, tais como absorção, fotoluminescência estacionária, espectroscopia de absorção no infravermelho, entre outras. As diferentes propriedades apresentadas por cada material abrem possibilidade para uma gama de aplicações, tanto na física básica como na física aplicada, e também em diversas outras áreas do conhecimento.

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>].

#### 4.1. Caracterização Térmica

Para que se possa garantir que o complexo de túlio não sofre degradação durante a deposição térmica, é importante que se realize a análise termogravimétrica do material. A termogravimetria fundamenta-se na medida da variação de massa de uma amostra em função do aquecimento ou resfriamento controlado da mesma,<sup>110</sup> e permite investigar o comportamento da amostra em relação à sua estabilidade térmica.

A curva termogravimétrica (curva TG) para o complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] foi fornecida pelo doutorando Tiago B. Paolini, da USP – São Paulo, e é apresentada na Figura 4-1. Ela foi obtida no intervalo de 30 a 700°C, sob atmosfera de ar sintético e rampa de aquecimento de 5 °C/min.

A curva TG não exibiu perda de massa na faixa de 30 a 170°C, e apresentou perda de massa inferior a 1,7% a 200°C. Assim sendo, o material pode ser considerado termicamente estável para o intervalo de trabalho, visto que a temperatura de deposição é de aproximadamente 180°C. (vale lembrar, entretanto, que o processo de deposição ocorre em vácuo, com pressões da ordem de  $1,33 \times 10^{-4}$  Pa ou  $10^{-6}$  torr, enquanto a medida de TG é obtida em atmosfera de ar sintético, à pressão atmosférica).

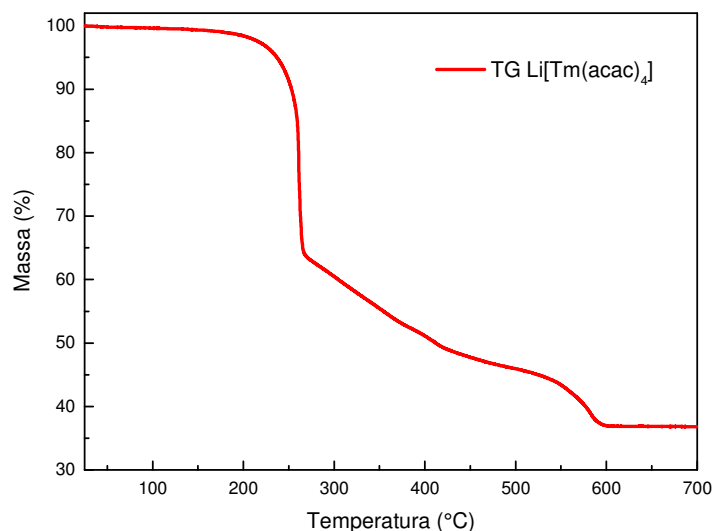


Figura 4-1 - Curva termogravimétrica para o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ .

Entre 200 e 300°C, é possível observar um evento de perda de massa, que corresponde à perda de dois ligantes acac.<sup>65</sup> As perdas de massas relativas ao intervalo de temperatura de 300 a 700°C correspondem à perda dos ligantes acac remanescentes.

## 4.2. Medidas ópticas

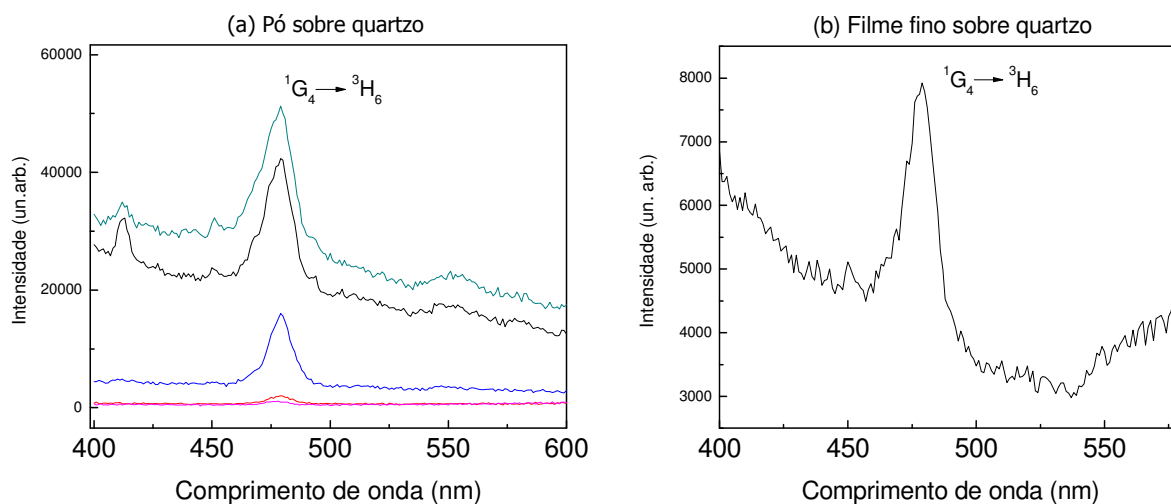
Com a intenção de verificar a possibilidade de formação de filme fino do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  por evaporação térmica resistiva, inicialmente foram depositados filmes de espessura 100nm sobre quartzo. Os filmes foram obtidos com sucesso, entretanto, apresentaram uma cor esbranquiçada e aspecto não uniforme.

Como parte do estudo de fotoluminescência, foram registrados espectros de emissão dos filmes finos no intervalo 400 a 600nm, com comprimento de onda de excitação na banda de absorção do ligante acetilacetato ( $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ ) (

Figura 4-2 a). Os espectros obtidos foram comparados com os do material na forma de pó, sob as mesmas condições (

Figura 4-2 b). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (298K).

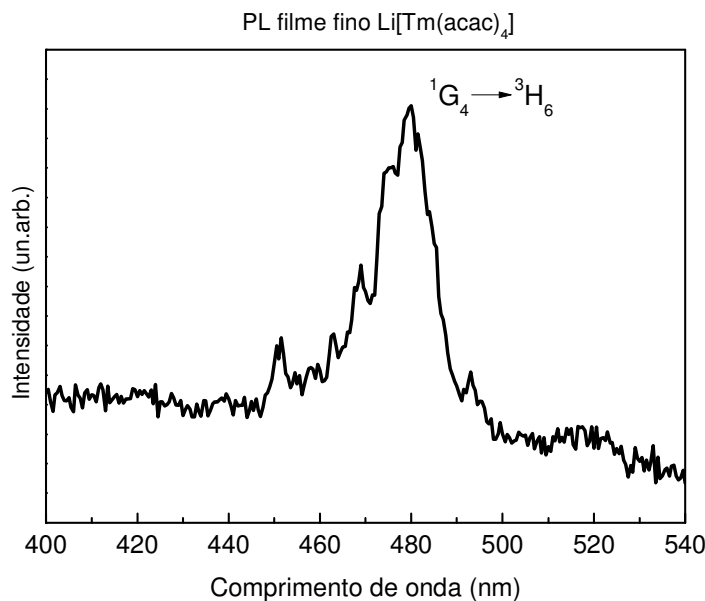




**Figura 4-2 - Espectros de emissão do complexo tetrakis beta-dicetonato de túlio ( $\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ ) registrados à temperatura ambiente: (a) pó sobre quartzo; (b) filme fino (100nm) sobre quartzo.**

Complexos com o íon túlio geralmente não apresentam luminescência relativa às transições  $4f-4f$ . Isto porque a diferença de energia entre seu nível emissor e os níveis de menor energia é pequeno, o que aumenta a probabilidade de decaimentos não-radiativos.<sup>111</sup> No entanto, o íon túlio apresenta também a transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , que emite na cor azul, em 480nm. Em ambos os espectros é possível notar, em aproximadamente 480nm, a presença do pico característico da emissão do íon túlio, atribuído ao baricentro da transição eletrônica intraconfiguracional  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ . Este pico indica a presença de túlio no filme fino formado, sendo um resultado promissor e incentivador para a fabricação de OLEDs. O ruído e a baixa intensidade obtidos nestes espectros se devem principalmente a dois fatores: (1) os filmes produzidos são muito finos, então a absorção é baixa, e (2) a potência da lâmpada utilizada para a excitação é de apenas 75W. A diferença entre os espectros se deve ao empacotamento.

A seguir, encontra-se em detalhe a emissão do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  na forma de filme fino, no intervalo de 400 a 540nm (Figura 4-3). É possível notar o pico característico da emissão do íon túlio em aproximadamente 480nm (baricentro da transição eletrônica intraconfiguracional  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ). Todavia, o espectro ainda apresenta bastante ruído.



**Figura 4-3 - Espectro de emissão do complexo tetrakis beta-dicetonato de túlio ( $\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ ) na região 400-540nm.**

Buscando obter espectros com maior intensidade de emissão, uma lâmpada de arco de Xenônio de 150W foi instalada e as medidas foram refeitas. Entretanto, não houve melhora nos espectros em relação aos apresentados anteriormente. Optou-se então pela utilização de filmes mais espessos. Para isso, um vidro de relógio foi colocado próximo ao cadinho que continha o material a ser depositado, sendo então utilizado como porta-substrato (Figura 4-4).



**Figura 4-4 – Vidro de relógio utilizado durante a deposição.**

Os filmes depositados desta forma apresentaram uma espessura média de 800nm (0,8 $\mu$ ) e cor esbranquiçada. Os espectros de emissão e excitação, registrados à temperatura ambiente (298 K), encontram-se a seguir (Figura 4-5). O espectro de excitação do complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] foi obtido na faixa de 250 a 450 nm, com emissão monitorada da transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  do íon  $\text{Tm}^{3+}$  (480 nm).

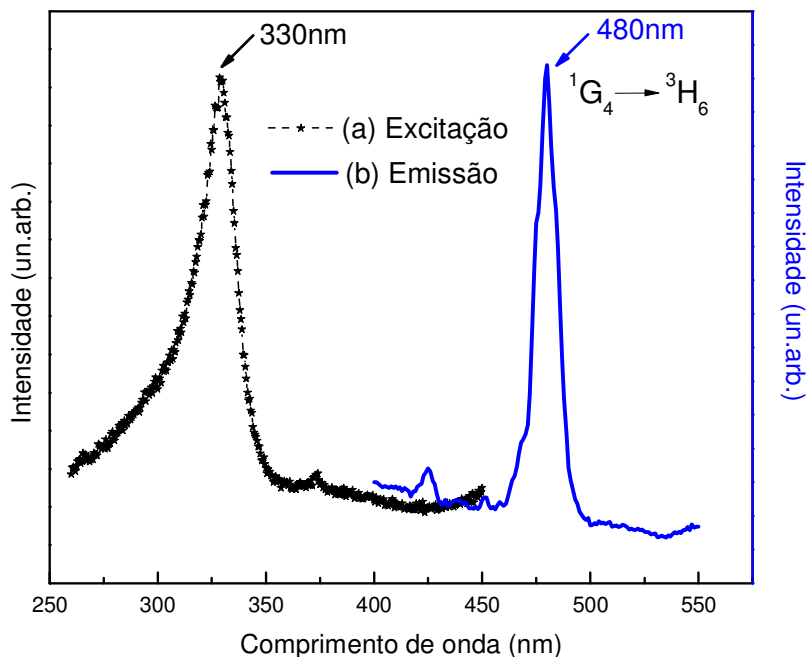
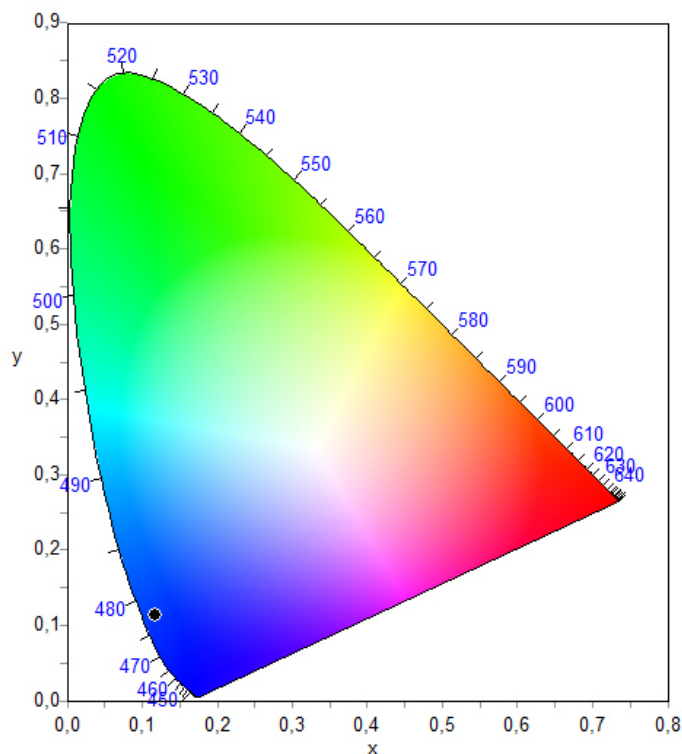


Figura 4-5 – Espectros do filme (800nm) do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ : (a) excitação, com emissão monitorada em 480nm, e (b) emissão, com  $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ .

O espectro de emissão do filme espesso apresenta uma maior intensidade, um perfil melhor definido e um ruído muito menor se comparado ao espectro obtido para o filme fino. Foi possível obter, à temperatura ambiente, espectros de excitação para os filmes finos termicamente depositados do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , o que outrora não fora. No espectro de excitação é observada uma banda alargada no intervalo de 250 a 360 nm, atribuída a fotoexcitação do íon  $\text{Tm}^{3+}$  pela absorção dos estados singletos excitados do ligante acetilacetato (acac). Por outro lado, não são observadas bandas estreitas correspondentes a transições intraconfiguracionais do íon  $\text{Tm}^{3+}$ , indicando que a sensibilização do túlio pela transferência intramolecular de energia é bastante eficiente<sup>9</sup>. A espessura do filme mostrou ser um fator limitante, visto que para filmes de 50nm estes resultados não foram reproduzíveis.

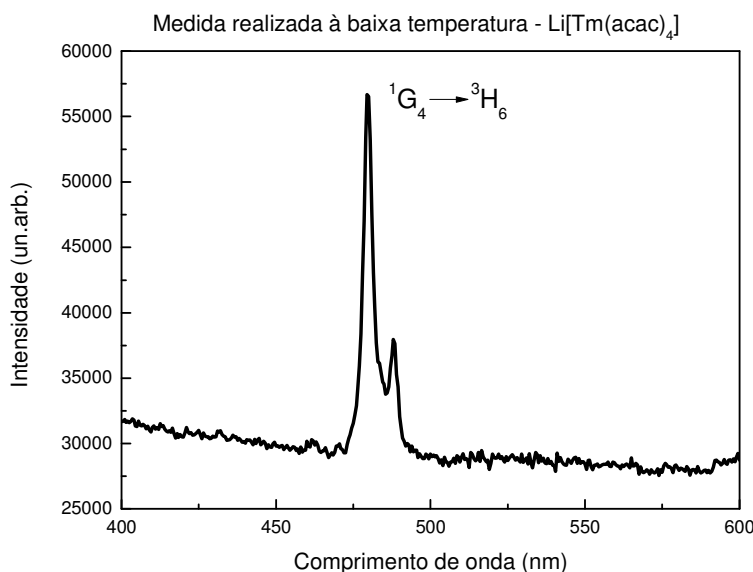
O diagrama de cromaticidade do CIE 1931 para este filme de 800nm foi traçado e o mesmo é apresentado na Figura 4-6.



**Figura 4-6 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o espectro de PL à baixa temperatura do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  em filme de 800nm.**

Os pontos situados na borda do diagrama de cromaticidade representam as cores puras, ao passo que quanto mais distante da margem, maior a mistura de cores presente naquele matiz. Dessa forma, a cor obtida no diagrama indica que a emissão é bastante pura. As coordenadas neste caso são  $x=0,11$  e  $y=0,12$ .

Também foram registrados espectros de emissão do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  na forma de pó à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sempre sob excitação em 330nm. Para a realização destas medidas, as amostras foram colocadas em tubos finos de quartzo (capilares). Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4-7.



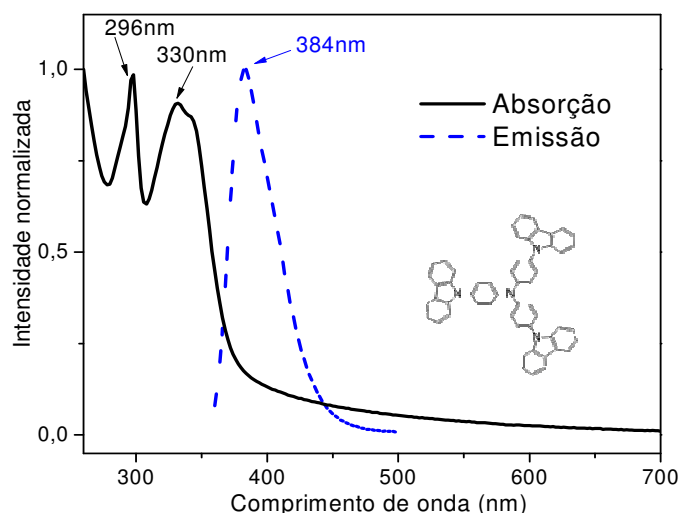
**Figura 4-7 – Espectro de emissão do complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] em pó, registrado a 77 K, no intervalo de 400 a 600 nm, sob excitação  $\lambda = 330$  nm.**

Os espectros obtidos à baixa temperatura (77K) são melhores resolvidos devido ao menor acoplamento vibrônico. Na Figura 4-7, observa-se o desdobramento da transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , o que não é possível obter à temperatura ambiente.

Nos espectros de emissão registrados, tanto a 298 como a 77K, não é observada uma banda alargada correspondente à fosforescência do ligante acetilacetato (375 a 700 nm), o que evidencia uma transferência de energia eficiente de seu estado tripleto para o nível emissor  $^1G_4$  do íon Tm<sup>3+</sup>.

Com o intuito de melhorar os resultados obtidos para a fotoluminescência do complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] na forma de filme, buscou-se um processo que permitisse obter uma transferência de energia mais eficiente para o íon terra-rara. Optou-se pela codeposição térmica (veja seção 3.3.2): neste caso, o dopante seria o complexo de túlio. Conforme discutido anteriormente, para que a transferência de energia em filmes codepositados ocorra de forma eficiente, é necessário que haja sobreposição entre o espectro de emissão da matriz e o espectro de absorção do dopante. A fim de determinar qual a melhor matriz orgânica a ser utilizada, foram produzidos filmes do complexo de túlio e de duas matrizes (TcTa e BSB) sobre substratos de quartzo previamente limpos. As matrizes TcTa<sup>112,113</sup> e BSB<sup>114</sup> já foram utilizadas em outros trabalhos publicados na literatura e, também, em estudos realizados em nosso grupo<sup>115</sup>.

Na Figura 4-8 é apresentada a caracterização óptica da matriz TcTa: espectros de absorção e de emissão para um filme fino de 50nm.



**Figura 4-8 – Espectros de absorção (linha preta contínua) e de emissão (linha azul tracejada) da matriz TcTa, registrados à temperatura ambiente. A figura inserida mostra a fórmula química da matriz TcTa.**

Na Figura 4-9 o espectro de excitação do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  é comparado ao espectro de emissão da matriz TcTa, ambos registrados à temperatura ambiente.

Observa-se que praticamente não há regiões de sobreposição entre os espectros de emissão da matriz e absorção do ligante (no caso, o complexo de túlio). Este é um grande indício de que a transferência de energia entre a matriz e o dopante não é favorecida, e que o TcTa não é a matriz ideal para codeposições com o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ .

Apesar das fortes indicações contrárias ao funcionamento deste sistema matriz-dopante, testes foram realizados e os resultados obtidos são apresentados em seguida.

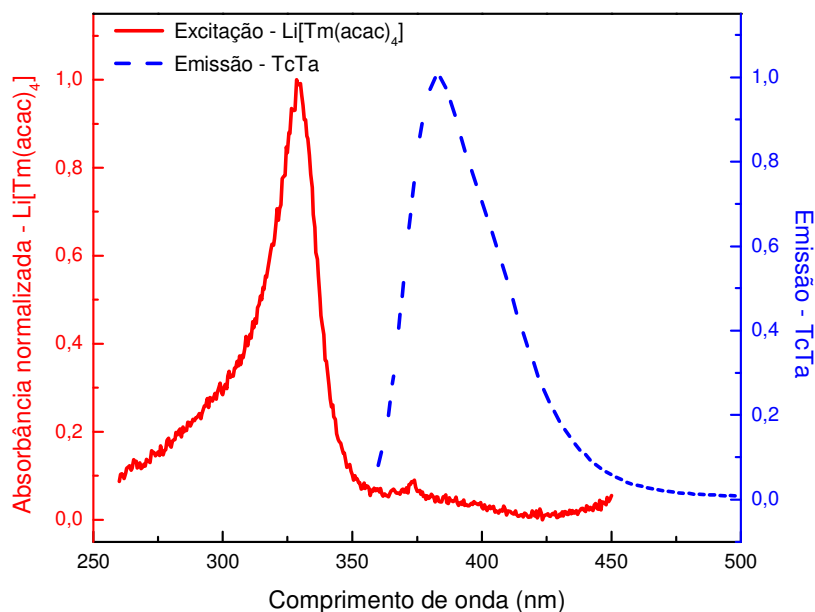


Figura 4-9 – Espectros de emissão da matriz TcTa (linha azul tracejada) e de excitação do complexo de túlio (linha vermelha contínua), registrados à temperatura ambiente.

A dopagem escolhida para o primeiro filme codepositado foi de 10%. Mas o filme de fato produzido tinha a proporção TcTa : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (50nm : 5nm), e seu espectro de absorção encontra-se na Figura 4-10. Para fins de comparação, o espectro de absorção de um filme de TcTa não-dopado é apresentado na mesma figura.

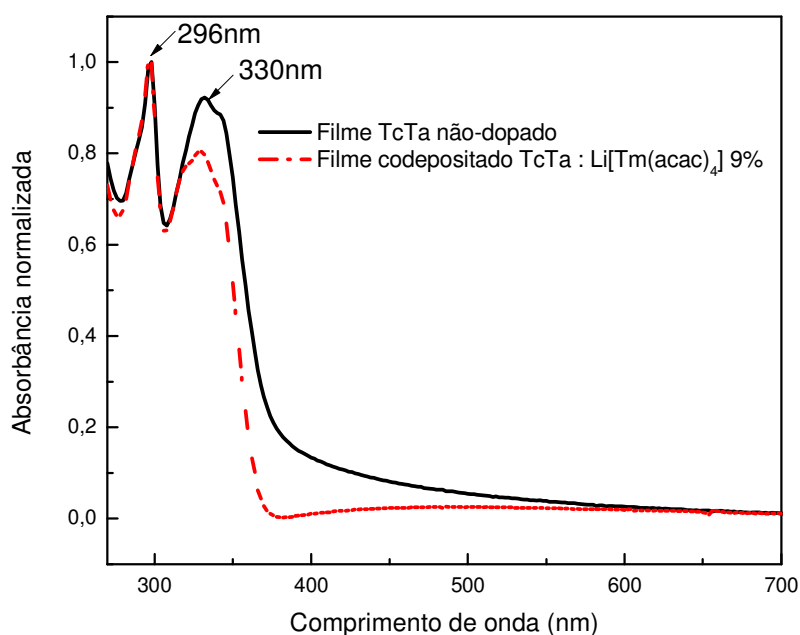
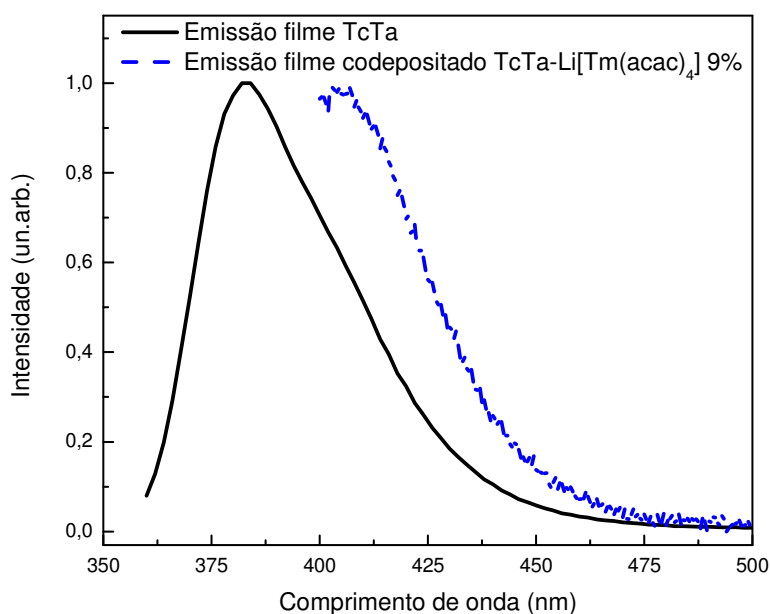


Figura 4-10 - Espectros de absorção do filme codepositado TcTa : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (linha vermelha tracejada) e do filme de TcTa não-dopado (linha preta contínua), registrados à temperatura ambiente.

É possível perceber que o espectro do filme codepositado apresenta o mesmo perfil que o espectro do filme de TcTa não-dopado, apresentando máximos nas mesmas regiões (330 e 296 nm). Isto evidencia que a matriz é a responsável pela absorção no filme codepositado, e não o complexo de túlio.

Os espectros de emissão do filme codepositado TcTa : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (50nm : 5nm) foram registrados à temperatura ambiente na faixa espectral de 400 a 500 nm, sob excitação nas seguintes bandas de absorção da matriz TcTa: 296 e 330nm (veja Figura 4-11). Não foi observada emissão do filme para excitação em 296nm (vale lembrar que 295nm é o comprimento de onda de excitação do íon túlio). Já para  $\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ , o espectro foi registrado de 400 a 500nm. Não se observou pico de emissão do complexo de túlio, na região de 480nm, relativa ao baricentro da transição  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , entretanto, observou-se emissão com máximo na região de 400nm. Em princípio, cogitou-se uma contribuição conjunta da matriz TcTa e do ligante acac.



**Figura 4-11 - Espectros de emissão do filme codepositado TcTa : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (linha azul tracejada) de 400 a 500nm e do filme de TcTa não-dopado (linha preta contínua) de 360nm a 500nm, registrados à temperatura ambiente ( $\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ ).**

A fosforescência do ligante acetilacetato é totalmente suprimida a temperatura ambiente ( $\sim 298\text{ K}$ ), mas ela pode ser encontrada substituindo-se o íon túlio pelo íon gadolínio no complexo em estudo. Deve-se então registrar o espectro do complexo de gadolínio à baixa temperatura, o que evita que os estados tripleto sejam desativados por processos não-radiativos.<sup>65</sup> Isto porque o primeiro estado emissor do íon  $\text{Gd}^{3+}$  ( $32.000\text{cm}^{-1}$ ) está muito acima dos estados



tripletos excitados das beta-dicetonas normalmente estudadas. Dessa forma, ao registrar-se o espectro de emissão de um complexo com este íon, será observada a emissão referente ao ligante em questão. Além disso, o íon gadolínio trivalente apresenta raio iônico semelhante ao dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , dessa forma, espera-se que os complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  mimetizem quimicamente os complexos correspondentes aos dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , devido a seu efeito paramagnético.

De acordo com Tiago B. Paolini<sup>65</sup>, quando se excita o complexo  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{acac})_4]$  com 321nm, obtém-se o espectro apresentado na Figura 4-12. O espectro de emissão é largo, com máximo em aproximadamente 550nm. Na realidade, é possível observar emissões que variam de 425 até 750nm. No estudo sobre transferência de energia intramolecular de complexos de íons terras-raras, as atribuições dos estados tripletos dos ligantes beta-dicetonatos normalmente são baseadas no comprimento de onda da transição zero-fônon ( $\nu_{0-0}$ ) da fosforescência (o início da banda  $T_1 \rightarrow S_0$ ).<sup>65</sup> Neste caso, a atribuição da transição  $T_1 \rightarrow S_0$  corresponde à maior energia no espectro de emissão (menor comprimento de onda). Observa-se no espectro inserido na Figura 4-12 que o início da banda da transição  $T_1 \rightarrow S_0$  se localiza em torno de 400 nm, dessa forma a energia do estado tripleto do ligante acetilacetonato é  $25.000 \text{ cm}^{-1}$ .

Assim, a hipótese da contribuição da emissão do ligante acac no espectro apresentado na Figura 4-11 não é razoável. Não se observa na Figura 4-11 emissão na região de 550nm (máximo de emissão do ligante acac), de forma que é pouco provável que a contribuição observada em 400nm tenha esta origem. De qualquer forma, este resultado, aliado à ausência do pico de emissão do íon túlio corroboram a previsão feita a partir da análise da Figura 4-9, de que o TcTa não é a matriz ideal para a produção de filmes codepositados com o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ .

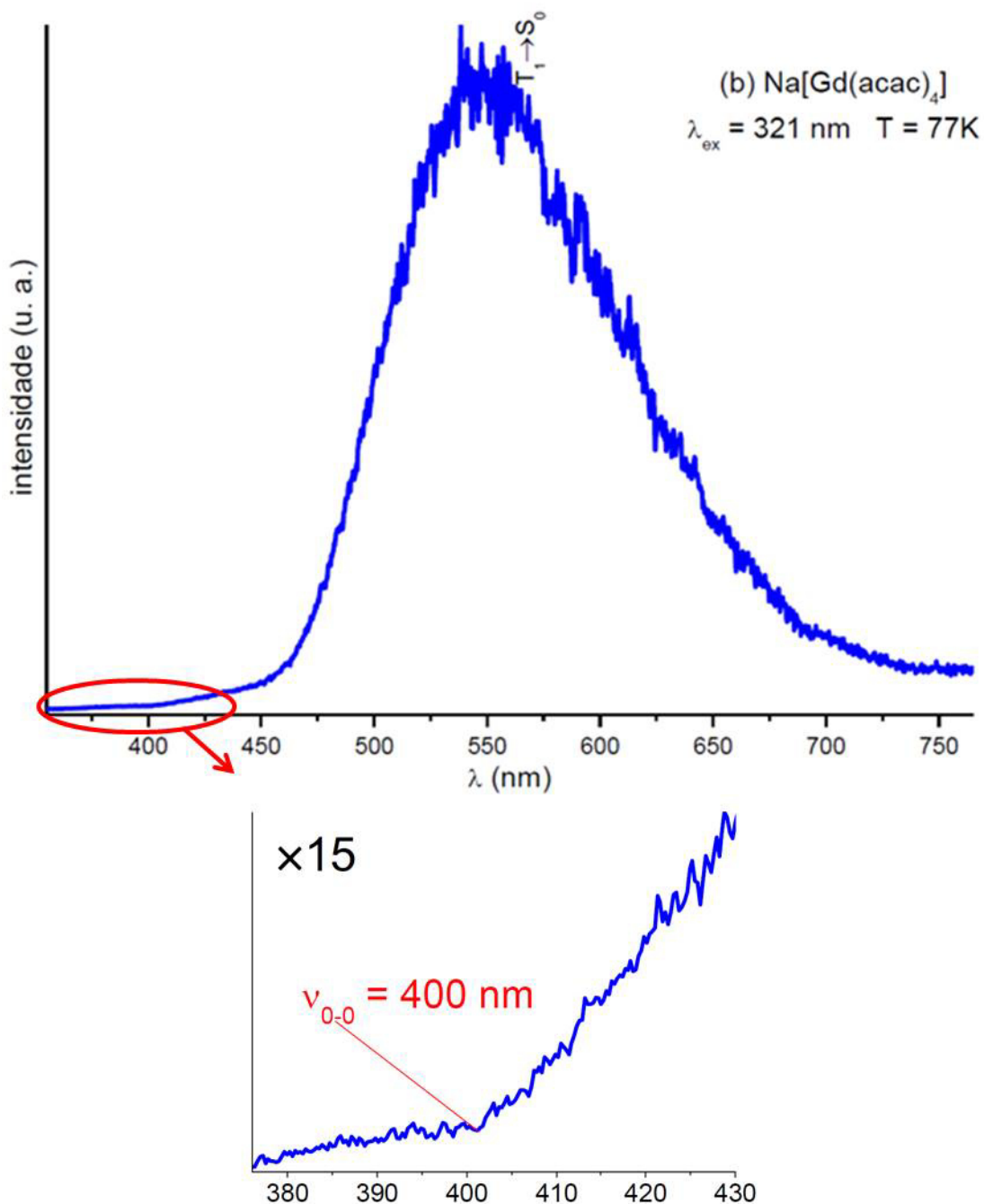
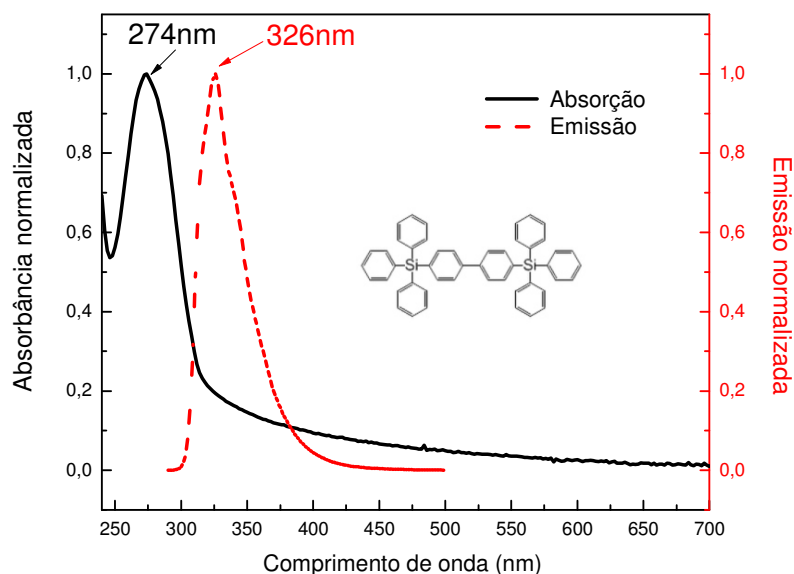


Figura 4-12 - Espectro de emissão do complexo  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{acac})_4]$  sob excitação em 321 nm, registrado a 77 K. A região ampliada mostra a energia da transição zero-fônon ( $\nu_{0-0}$ ) do estado tripleto  $T_1$  (o início da banda  $T_1 \rightarrow S_0$ ). Resultado obtido por Tiago B. Paolini. [65]

A segunda matriz testada para este complexo foi o BSB. Sua caracterização óptica é apresentada na Figura 4-13.



**Figura 4-13 - Espectros de absorção (linha preta contínua) e de emissão (linha vermelha tracejada) de um filme fino (45nm) da matriz BSB sobre quartzo, registrados à temperatura ambiente. Inserida, a fórmula química da matriz BSB.**

A matriz BSB apresenta um pico de emissão localizado em 326nm, muito próximo do comprimento de onda de absorção do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , o que é um excelente indício de que a codeposição com esta matriz pode funcionar. De posse desta informação, foi realizada a comparação entre os espectros de emissão da matriz BSB e de excitação do complexo de túlio, para a verificação das regiões de sobreposição destes espectros e análise quanto à viabilidade deste sistema matriz-dopante. (Figura 4-14)

Verifica-se que o máximo de emissão do BSB praticamente coincide com o máximo de absorção do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , e que a região de sobreposição entre os espectros de emissão do BSB e de excitação do complexo de túlio (evidenciada na Figura 4-14 pela área hachurada) é bem grande, satisfazendo a condição necessária para que este material atue de forma eficiente como matriz.

De posse destas informações, decidiu-se produzir um filme codepositado de BSB e  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  com dopagem de 10% e espessura de 100nm. O filme deveras depositado, com espessura total de 107nm sobre quartzo, tinha a proporção BSB : 9%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (97nm :10nm). O espectro de absorção obtido é apresentado na Figura 4-15. Observa-se que o perfil obtido é mesmo que o do espectro do BSB não-dopado, com máximo de absorção em 274nm, indicando que a matriz é responsável pela absorção do filme codepositado.

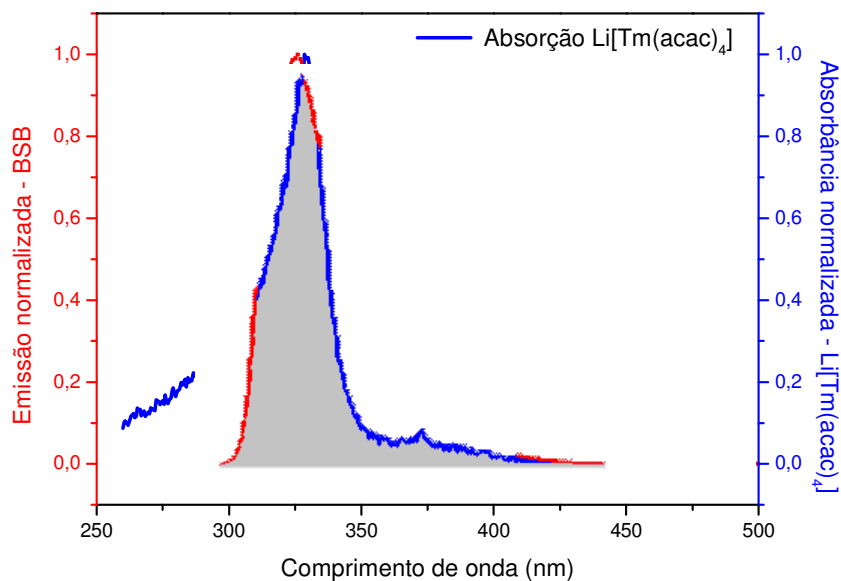


Figura 4-14 - Espectros de emissão da matriz BSB (linha vermelha tracejada) e de absorção do complexo de túlio (linha azul contínua), registrados à temperatura ambiente.

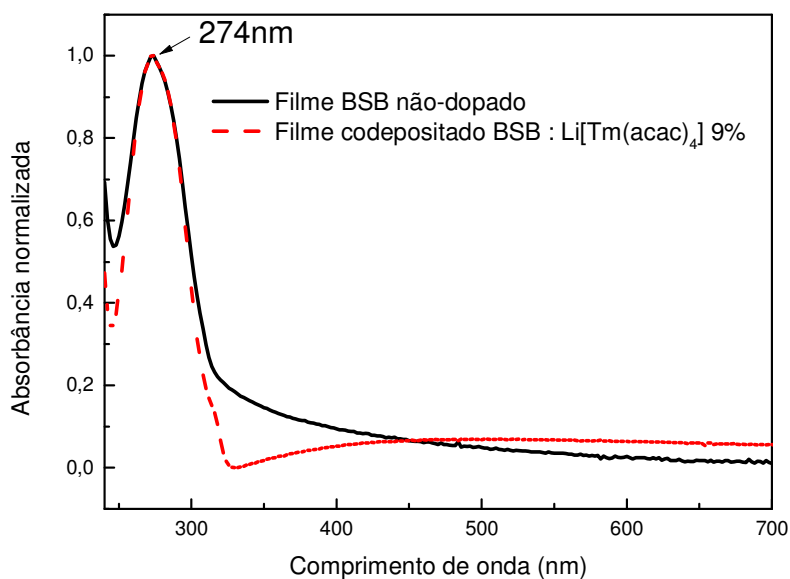
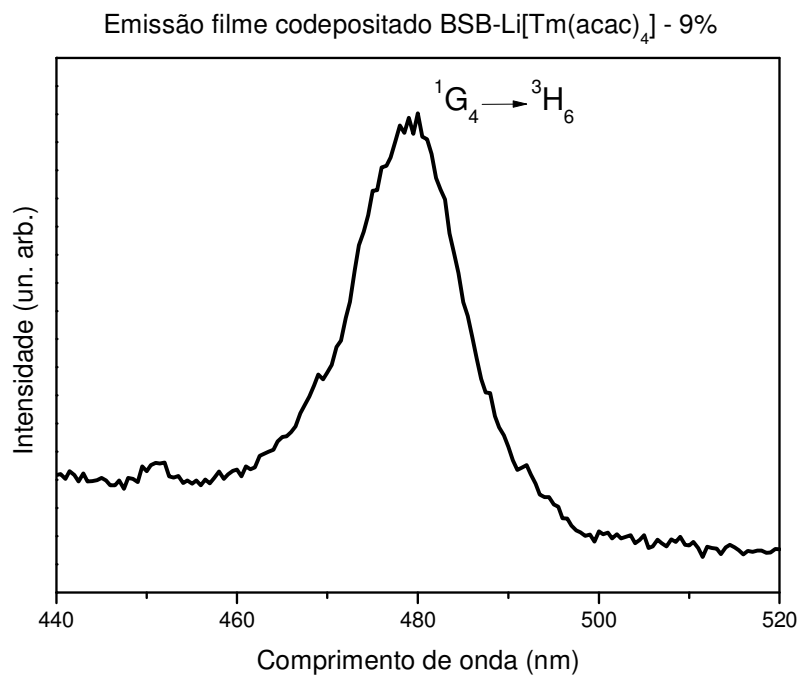


Figura 4-15 - Espectros de absorção do filme codepositado BSB : 9%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (linha vermelha tracejada) e do filme de BSB não-dopado (linha preta contínua), registrados à temperatura ambiente.

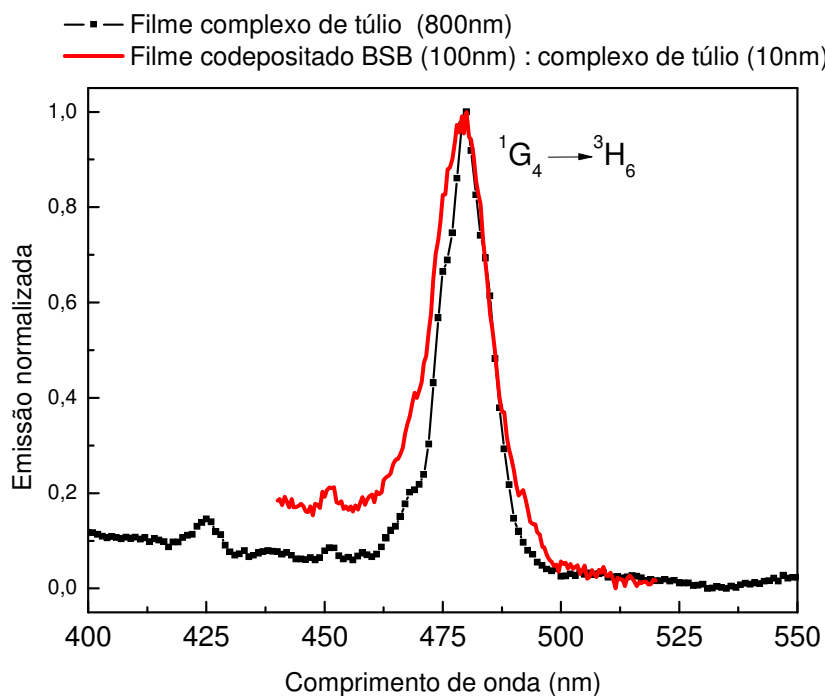
Os espectros de emissão do filme codepositado de BSB : 9%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  foram registrados à temperatura ambiente (298 K), no intervalo de 440 a 520nm, sob excitação na banda de absorção da matriz BSB (274nm). (veja Figura 4-16)



**Figura 4-16 - Espectro de emissão do filme codepositado BSB : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] sob excitação na banda de absorção da matriz BSB (274nm).**

Observa-se em torno de 480nm o pico de emissão do complexo de túlio, atribuído ao baricentro da transição eletrônica  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ . A transferência de energia entre a matriz BSB e o complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] mostrou-se eficiente, sendo possível obter a emissão relativa ao túlio com apenas 9nm de material presente no filme, ao passo que para o filme puro do complexo, isto foi impossível.

A seguir se encontra uma comparação entre os espectros obtidos para o filme fino codepositado (com 10nm de Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] presente) e para o filme espesso (800nm) do complexo puro.



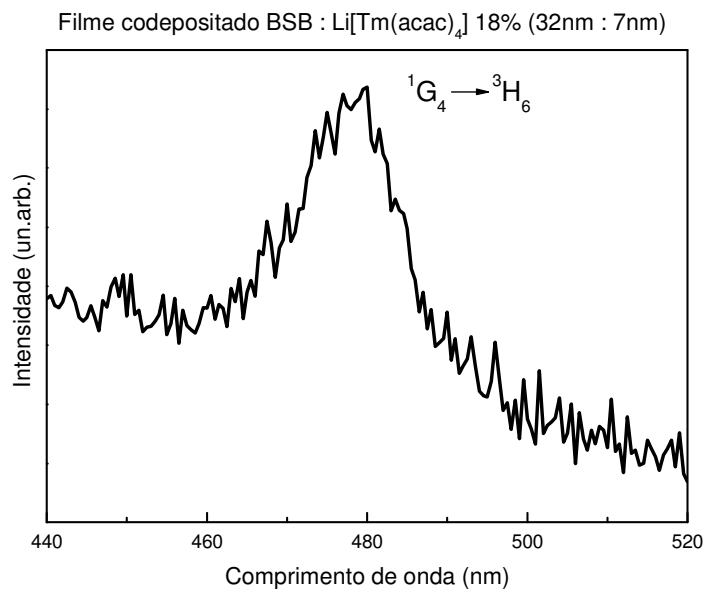
**Figura 4-17- Comparação entre os espectros de emissão do filme fino codepositado BSB : 9% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] ( $\lambda_{exc} = 274$  nm) e do filme espesso do complexo t-Eu ( $\lambda_{exc} = 330$  nm).**

O filme codepositado apresentou, com apenas 10nm de Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] presente, resultados tão satisfatórios quanto o filme de 0,8um de espessura, evidenciando a eficiência da transferência de energia no sistema matriz-dopante.

O passo seguinte no estudo de codeposição foi variar a porcentagem de dopante presente no filme fino. Baseando-se em estudos já realizados, foram escolhidas concentrações mais baixas<sup>62</sup> (em torno de 6%) e mais altas<sup>96</sup> (em torno de 18%).

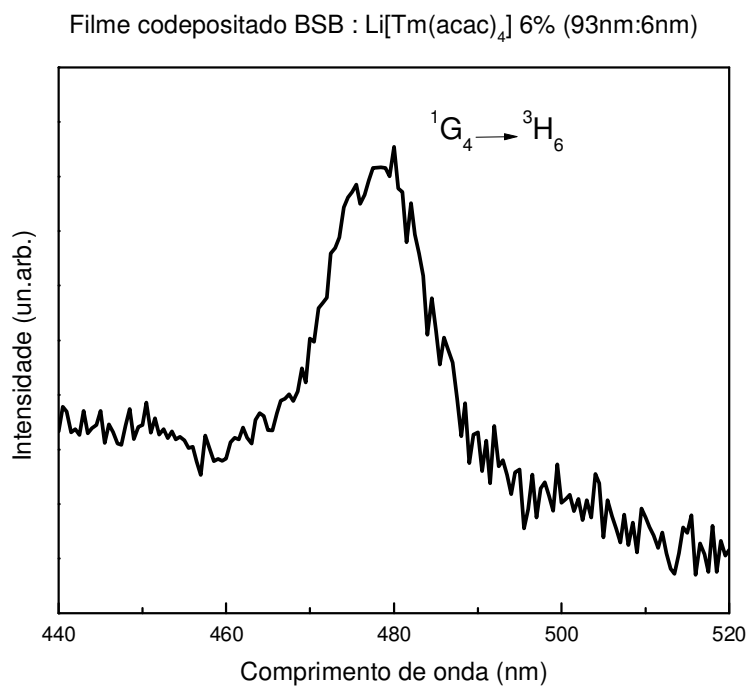
Para uma dopagem de 18% em massa, foi codepositado um filme de 39nm sobre quartzo – BSB : Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (32nm : 7nm). A ideia inicial era produzir um filme de 100nm (como no caso anterior), entretanto, o material acabou durante a deposição.

O espectro de emissão é apresentado na Figura 4-18. Apesar de ruidoso, possui um pico em torno de 480nm, novamente evidenciando que a transferência de energia da matriz para o dopante ocorre de forma eficiente. Vale lembrar que neste caso, a espessura total do filme é de 39nm e não 100nm como outrora.



**Figura 4-18 - Espectros do filme codepositado BSB : 18% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>]: (a) excitação, com emissão monitorada em 480nm e (b) emissão, com  $\lambda_{exc} = 274nm$ .**

Filmes finos com uma dopagem de 6% também foram produzidos e caracterizados. Na Figura 4-19 é apresentado o espectro de emissão de um filme de 100nm sobre quartzo. Novamente observou-se o pico de emissão do íon Tm<sup>3+</sup> na região de 480nm.



**Figura 4-19 - Espectro de emissão do filme codepositado BSB : 6% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] com  $\lambda_{exc} = 274nm$ .**

Na Figura 4-20 tem-se uma comparação direta entre os resultados obtidos para as três codeposições com diferentes concentrações de dopante. Para todas as porcentagens utilizadas, foi possível observar o pico de emissão do complexo de túlio em aproximadamente 480nm, atribuído ao baricentro da transição eletrônica, inclusive no filme com apenas 6% de  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . Vale lembrar que anteriormente não fora possível obter um espectro de emissão para filmes puros deste complexo com 100nm de espessura, enquanto que ao realizar-se a codeposição, tais resultados são obtidos com 10nm de complexo de túlio ou menos. Pode-se dizer que a escolha da matriz foi excelente, e este resultado é um bom indício para a fabricação de OLEDs. Pode-se também concluir que a transferência de energia neste sistema matriz-dopante se dá de forma eficiente para as três diferentes concentrações de  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  estudadas: 6, 9 e 18%.

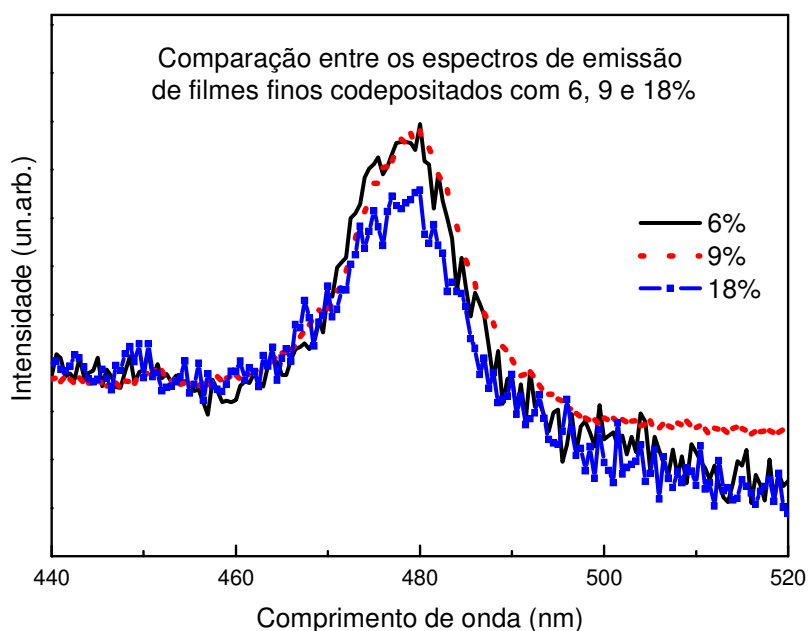


Figura 4-20 – Comparação entre os espectros de emissão obtidos para filmes finos codepositados BSB :  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  com diferentes concentrações de dopante. Linha preta contínua: 6%; linha vermelha pontilhada: 9%; linha azul com símbolos: 18%.

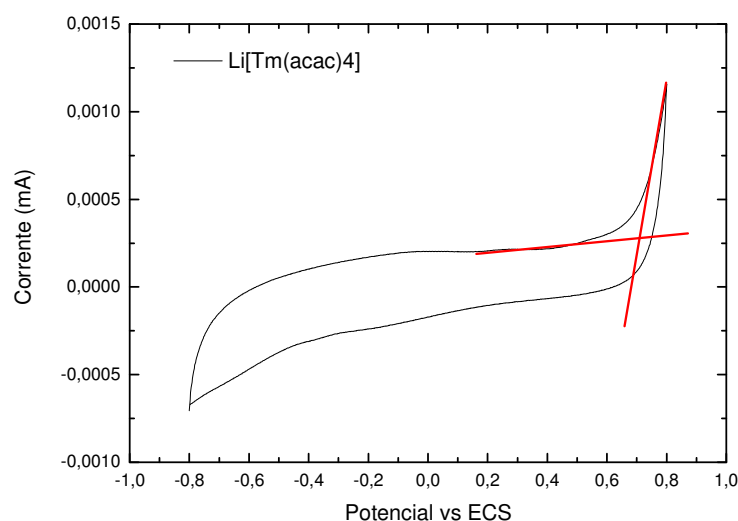
### 4.3. Medidas Eletroquímicas

#### 4.3.1. Voltametria cíclica

A partir dos experimentos de voltametria cíclica (veja seção 3.5.1.2), é possível determinar o valor do HOMO dos complexos utilizados. Na Figura 4-21



é apresentado o voltamograma obtido para um filme depositado sobre eletrodo de grafite, a partir de uma solução em acetonitrila do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ .



**Figura 4-21 - Voltamograma obtido para o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e o respectivo valor de HOMO.**

A determinação do potencial de oxidação  $P_{ox}$  pode ser realizada através da intersecção da reta base e do *onset* do pico de oxidação. Sabendo-se o valor de  $P_{ox}$  obtido no voltamograma, o HOMO pode ser calculado através da relação:

$$HOMO = P_{ox} + 4,4 \quad (4-1)$$

Utilizando os espectros de excitação do complexo, é possível calcular o *gap* óptico a partir do ponto de inflexão da curva, conforme visto no capítulo 3. De posse dos valores de HOMO e  $E_{gap}$ , pode-se calcular o LUMO do material. Os valores encontrados para o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  são apresentados na Tabela 4-1.

**Tabela 4-1 - Valores dos níveis de energia do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$**

Parâmetro	$\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$
$P_{ox}$	0,73 eV
Inflexão da absorção	342 nm
HOMO	5,1 eV
$E_{gap}$	3,6 eV
LUMO	1,5 eV

Utilizando estes resultados é possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), no qual também são apresentados os valores dos níveis de energia e as funções trabalho dos materiais utilizados na fabricação dos OLEDs. Na próxima seção, os diagramas rígidos de energia serão apresentados para cada dispositivo fabricado.

#### 4.4. Fabricação e caracterização dos OLEDs

De posse dos resultados satisfatórios de fotoluminescência, os estudos de eletroluminescência foram iniciados. No primeiro teste realizado optou-se pela arquitetura padrão de um OLED, que utiliza beta-NPB e Alq<sub>3</sub>. Estes materiais são amplamente conhecidos na literatura como excelentes transportadores de cargas: NPB, de buracos, e Alq<sub>3</sub>, de elétrons. Uma camada de BCP também foi utilizada, com a função de bloquear buracos. A estrutura escolhida foi:

*Dispositivo 1:* (as espessuras das camadas estão entre parênteses, em nanômetros)

ITO / beta-NPB(30) / Li[Tm(acac)<sub>4</sub>](30) / BCP(20) / Alq<sub>3</sub>(30) / Al(80).

Em todas as medidas de eletroluminescência utilizou-se ITO polarizado positivamente e Al negativamente (condição de polarização direta).

O diagrama rígido de energia para o *Dispositivo 1* é apresentado na Figura 4-22. Neste diagrama, os processos de interface das diversas camadas não são considerados.

A barreira para a injeção de buracos no dispositivo é de 0,5eV, diferença esta entre o nível de Fermi do ITO e do HOMO do NPB.

Verifica-se que os valores de HOMO do NPB e do complexo de túlio são muito próximos: 5,2eV para o NPB e 5,1eV para o Li[Tm(acac)<sub>4</sub>]. Esta pequena diferença de 0,1eV para o complexo de túlio favorece a injeção de buracos partindo do HOMO do NPB.

A camada de BCP, por possuir um alto valor de HOMO (6,4eV), é utilizada nos OLEDs multicamada como bloqueadora de buracos. Sua presença impõe uma barreira de 1,3eV aos portadores provenientes do HOMO do Li[Tm(acac)<sub>4</sub>], favorecendo a recombinação na camada do complexo.

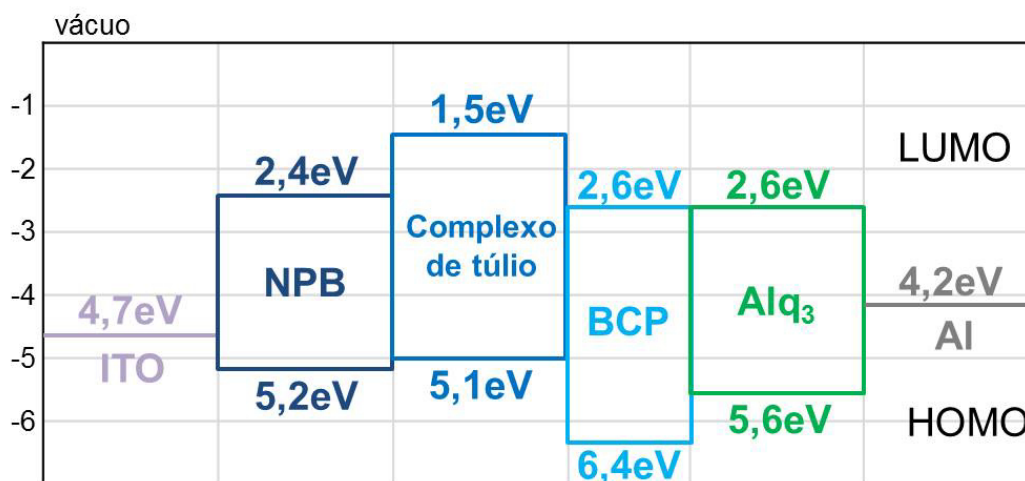


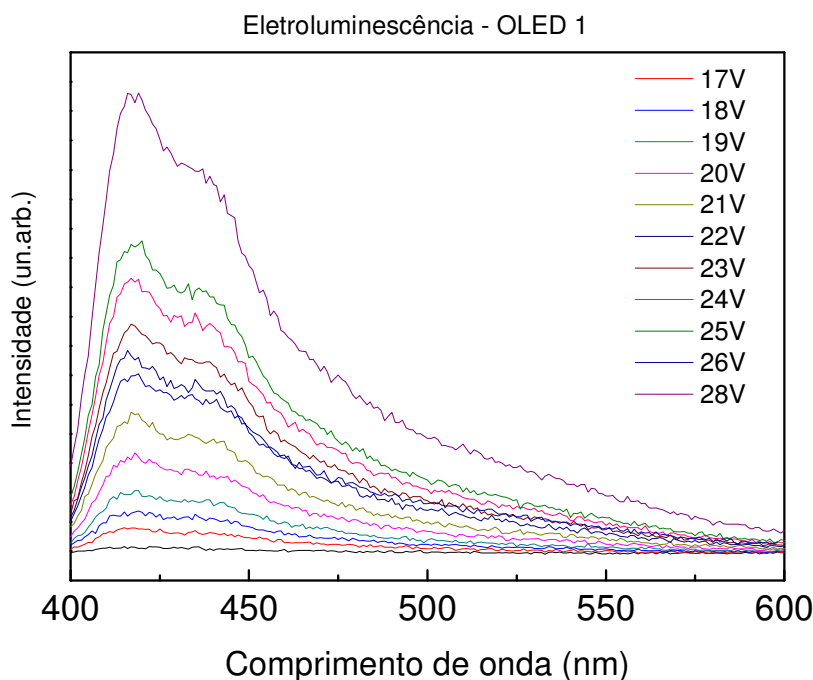
Figura 4-22 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 1*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

A barreira para a injeção de elétrons é de 1,6eV – valor este relativo à diferença entre o nível de Fermi do alumínio e o LUMO do Alq<sub>3</sub>.

Comparando-se os valores para a barreira de injeção de elétrons e de buracos, percebe-se que a diferença é significativa e que para o último, a barreira é bem menor, o que sugere que nos tipos de dispositivos estudados a injeção de buracos é operante.

A inserção da camada de Alq<sub>3</sub> contribuiu para uma melhora na injeção de elétrons, visto que o valor de seu nível LUMO está situado entre os valores do LUMO do complexo e do nível de Fermi do alumínio, diminuindo, portanto, a barreira encontrada. O mesmo ocorre com o LUMO do BCP. Além disso, Alq<sub>3</sub> e BCP contribuem para o balanço de cargas no dispositivo.

Os espectros de EL obtidos, em função da tensão aplicada, encontram-se na Figura 4-23.



**Figura 4-23 - Espectros de eletroluminescência do *Dispositivo 1* em função de algumas tensões aplicadas.**

Não foi possível observar indícios da emissão do íon túlio neste dispositivo. Apesar de apresentar a cor azul, não se observa no espectro o pico de emissão característico do  $Tm^{3+}$  mas sim duas bandas largas centradas em 420 e 440nm aproximadamente. As altas tensões observadas podem ser devidas à dificuldade do material em transportar cargas e/ou à não otimização do material escolhido como cátodo. De fato, nestes dispositivos de teste, utilizamos como cátodo o alumínio. Para diminuir a tensão de trabalho, uma vez otimizado o dispositivo, utiliza-se o metal cálcio, cuja função trabalho é bem menor (2,9eV).

De acordo com a literatura, a emissão do beta-NBP em solução de THF é em aproximadamente 416nm.<sup>116</sup> Lembrando que a emissão de filmes finos em geral apresenta um deslocamento para o vermelho graças ao agregamento molecular no filme,<sup>117</sup> é plausível supor que a banda presente em 420nm seja proveniente da emissão do beta-NBP.

É possível encontrar na literatura a emissão dos demais compostos utilizados para a fabricação do *Dispositivo 1*. O  $Alq_3$  utilizado tem seu máximo de emissão na região de 510-530nm, enquanto o BCP, em 475nm. Já no caso do complexo de terra-rara, se houvesse emissão do íon túlio, ela deveria ser um pico fino em aproximadamente 480nm. Como não há contribuição em nenhum destes comprimentos de onda, a hipótese levantada é de emissão do ligante no complexo (veja Figura 4-12). O ligante pode emitir nessa região por causa de

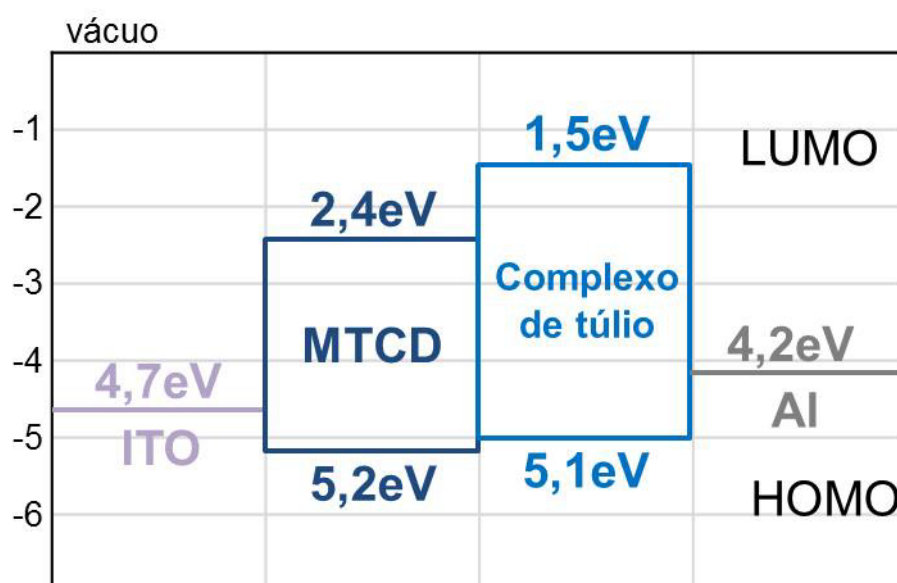
seu estado tripleto. Portanto, com uma banda de emissão larga e com emissões que variam de 400 a 700nm, a emissão do ligante acac é a responsável pela emissão em 440nm do gráfico apresentado na Figura 4-23.

No entanto, ainda não se descartou a possibilidade de existir uma emissão de baixa intensidade do íon túlio encoberta pela forte emissão do beta-NPB. Assim, optou-se por fabricar um dispositivo com uma nova configuração, utilizando, desta vez, MTCD (ver Tabela 3.1) como camada transportadora de buracos ao invés de beta-NPB. O uso do MTCD neste caso é indicado por se tratar de um material que não apresenta eletroluminescência na região do visível.

A fim de investigar também a propriedade de condução elétrica do  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , OLEDs bicamada foram produzidos, nos quais os complexos de túlio atuariam simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons. A arquitetura escolhida foi:

*Dispositivo 2:*

ITO / MTCD(45) /  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (45) / Al(100)



**Figura 4-24 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 2*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.**

Nos dispositivos bicamada, a barreira para a injeção de elétrons é de 2,7eV – valor este relativo à diferença entre o nível de Fermi do alumínio e o LUMO do complexo tetrakis. Esta barreira é muito alta e difícil de ser transposta

pelos elétrons, indicando que esta arquitetura dificilmente funcionará de forma satisfatória.

Diversas tentativas foram realizadas, mas o *Dispositivo 2* não apresentou eletroluminescência. De fato, a grande barreira para a injeção de elétrons é um problema significativo neste tipo de estrutura. Outra possibilidade considerada é a de que o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  não seja um bom condutor de cargas.

Assim sendo, uma estrutura com camada transportadora de elétrons foi novamente retomada, e o *Dispositivo 3* fabricado da seguinte forma:

*Dispositivo 3:*

ITO / MTCD(40) /  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (35) / BCP(10) /  $\text{Alq}_3$ (30) / Al(100)

No diagrama rígido de energia deste dispositivo (Figura 4-25) pode-se notar que a estrutura é exatamente a mesma que a do *Dispositivo 1*. A troca da camada de NPB pela camada de MTCD influenciará, neste caso, o espectro de emissão do dispositivo, já que o NPB possui emissão no azul (centrada em 420nm) e o MTCD não apresenta eletroluminescência no visível.

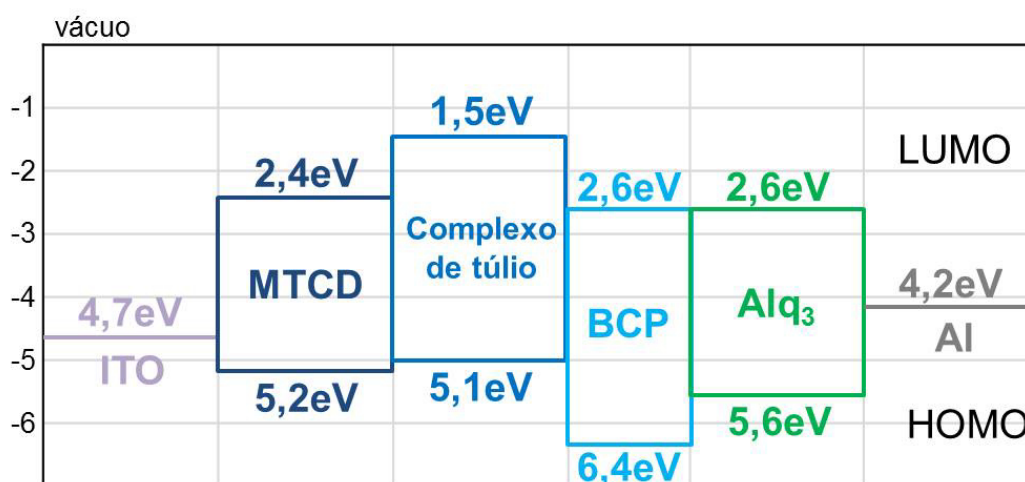
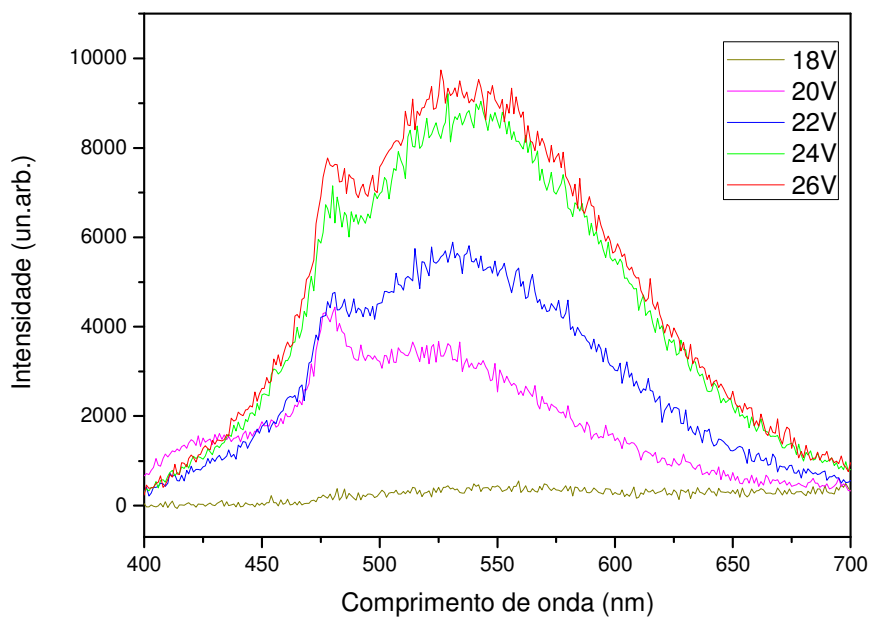


Figura 4-25 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 3* e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

O espectro obtido encontra-se na Figura 4-26. A presença do pico relativo à emissão do túlio em 480nm pode ser verificada, indicando que é possível fabricar um dispositivo baseado em complexos deste íon. No entanto, é necessário aprimorar sua estrutura. Sua emissão a olho nu foi de baixa

intensidade e não apresentou a cor azul pura esperada para o  $Tm^{3+}$ , mas sim uma cor esbranquiçada, graças à emissão referente à banda larga observada no espectro da Figura 4-26. Esta banda é centrada em 550nm, comprimento de onda de emissão do ligante utilizado, conforme visto na Figura 4-12. Novamente acredita-se que a banda espúria obtida seja proveniente da emissão do ligante. Também se acredita que possa haver contribuição da camada de  $Alq_3$ , cuja emissão se encontra entre 510-530nm. Isto indicaria que a espessura da camada de BCP não é suficiente para bloquear buracos em um dispositivo que funciona a tensões tão altas.



**Figura 4-26 - Espectros de emissão do *Dispositivo 3* em função de algumas tensões aplicadas.**

Para estudar a pureza de cor da emissão deste dispositivo, foram traçados os diagramas de cromaticidade a partir das curvas de EL. O resultado é apresentado na Figura 4-27. Os pontos A, B, C e D correspondem às emissões obtidas para as tensões 20, 22, 24 e 26V, respectivamente. As coordenadas para cada ponto são apresentadas na Tabela 4-2.

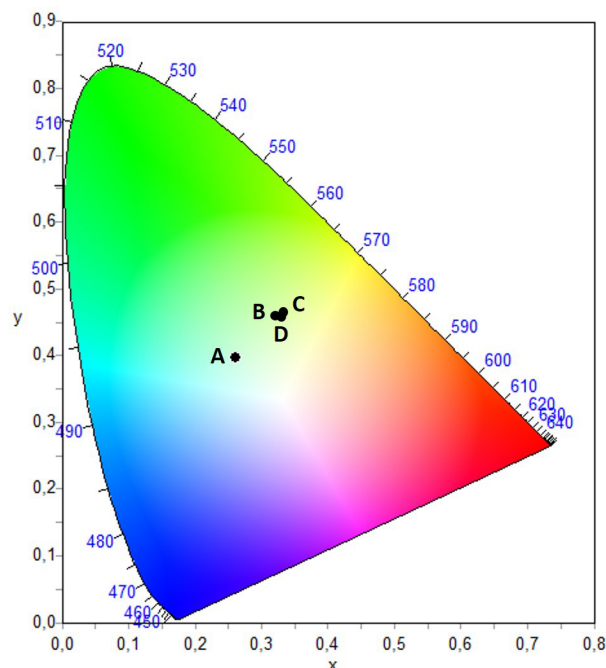


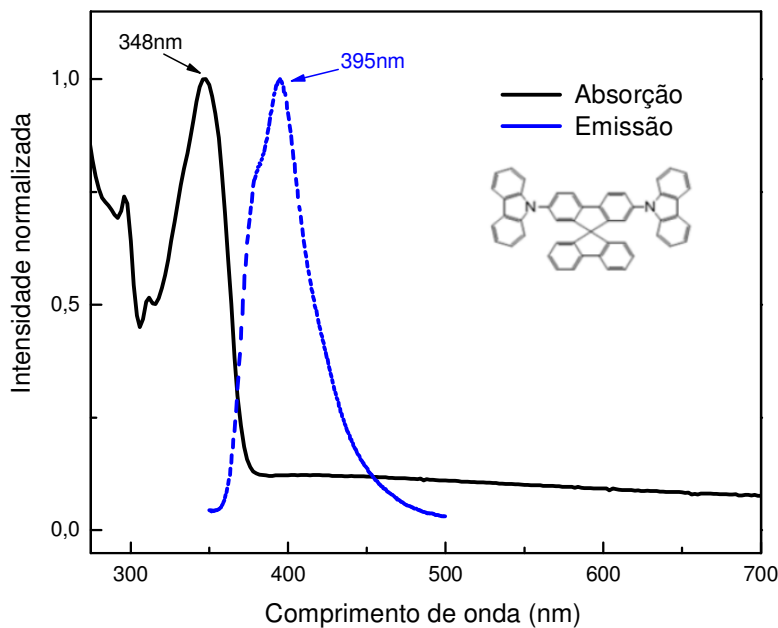
Figura 4-27 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 3 em função da tensão aplicada. Ponto A: 20V; ponto B: 22V; ponto C: 24V; ponto D: 26V.

Tabela 4-2 – Coordenadas obtidas para o Dispositivo 3 a diferentes tensões.

Ponto	Tensão (V)	x	y
A	20	0,26	0,40
B	22	0,32	0,46
C	24	0,33	0,46
D	26	0,33	0,46

Na tentativa de fabricar um dispositivo de cor de emissão mais pura e mais intensa, optou-se pela codeposição de materiais, da mesma forma que realizado para a fotoluminescência de filmes (veja seção 3.3.2). Além de este processo permitir obter uma transferência de energia mais eficiente para o complexo do íon terra-rara, ele pode também diminuir a interação entre as moléculas que causa a supressão de luminescência.<sup>111,118</sup> O Spiro-2CBP é uma matriz bastante utilizada para a codeposição de complexos de irídio e também já foi usada para a codeposição de complexos de térbio.<sup>119</sup> Por essa razão, ela foi escolhida para os primeiros testes com o complexo de túlio. Na Figura 4-28 são apresentados os espectros de absorção e emissão do Spiro-2CBP em filme de 50nm.





**Figura 4-28 - Espectros de absorção (linha preta contínua) e de emissão (linha azul tracejada) da matriz Spiro-2CBP, registrados à temperatura ambiente, na forma de filme com 50nm de espessura sobre quartzo. A figura inserida mostra a fórmula química da matriz Spiro-2CBP.**

Para avaliar se a transferência de energia entre esta matriz e o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  é favorecida, o espectro de excitação do complexo é comparado ao espectro de emissão do Spiro-2CBP na Figura 4-29, ambos registrados à temperatura ambiente para o filme fino.

Observa-se que praticamente não há regiões de sobreposição entre os espectros de emissão da matriz e absorção do complexo de túlio. Este é um forte indício de que a transferência de energia neste sistema matriz-dopante não é favorecida.

Apesar das indicações contrárias ao uso desta matriz para o complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , um OLED de teste foi fabricado com a seguinte estrutura:

*Dispositivo 4:*

ITO / CuPC(12) / MTCD(35) / Spiro-2CBP :  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (44,5 : 4) / BCP(30) / Alq<sub>3</sub>(15) / LiF (1) / Al(120)

(Entre parênteses, sempre as espessuras das camadas em nanômetros.)

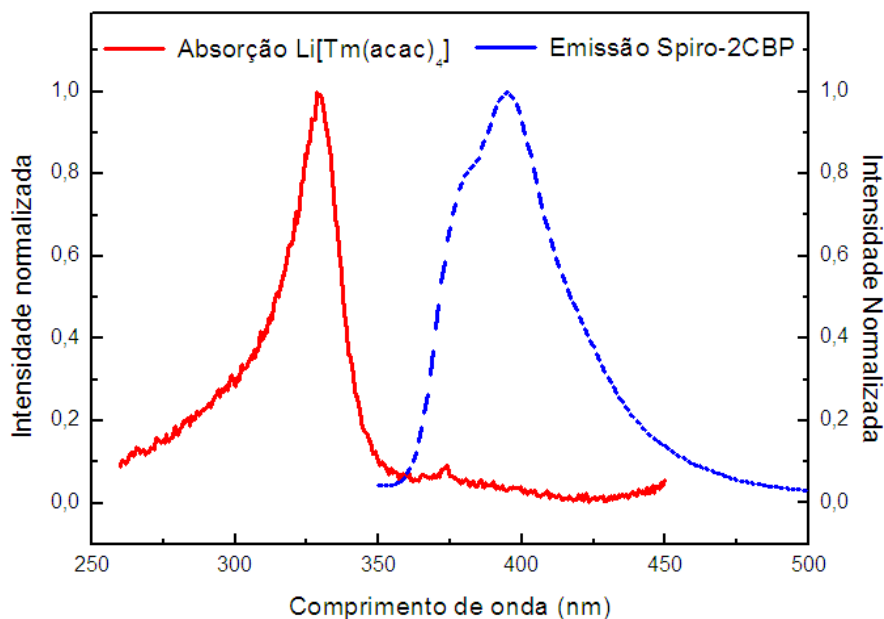


Figura 4-29 - Espectros de emissão da matriz Spiro-2CBP (linha azul tracejada) e de absorção do complexo de túlio (linha vermelha contínua), registrados à temperatura ambiente.

O diagrama rígido de energia para o *Dispositivo 4* é apresentado na Figura 4-30. Neste dispositivo, a barreira para a injeção de elétrons é diminuída pela inserção da camada de LiF. Tem-se agora a altura de 0,6eV entre o cátodo e o LiF, e de 1,0eV entre o LiF e o Alq<sub>3</sub>. No entanto, não houve diminuição da tensão de trabalho dos dispositivos fabricados.

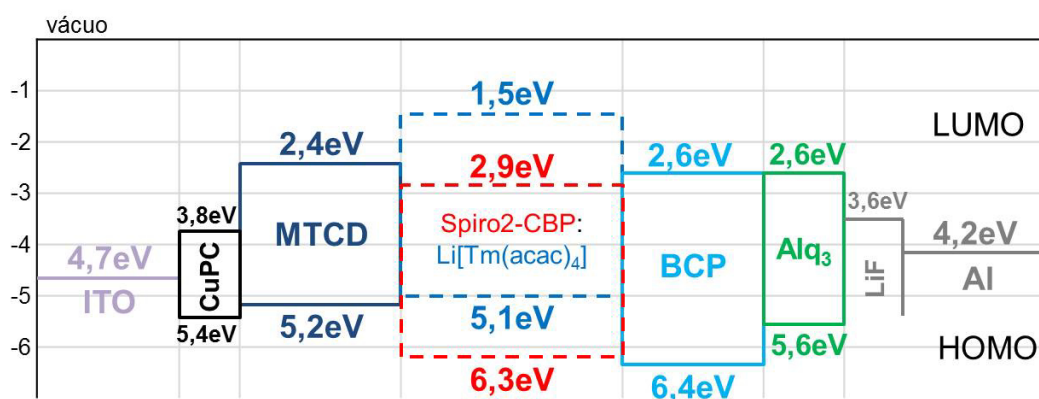
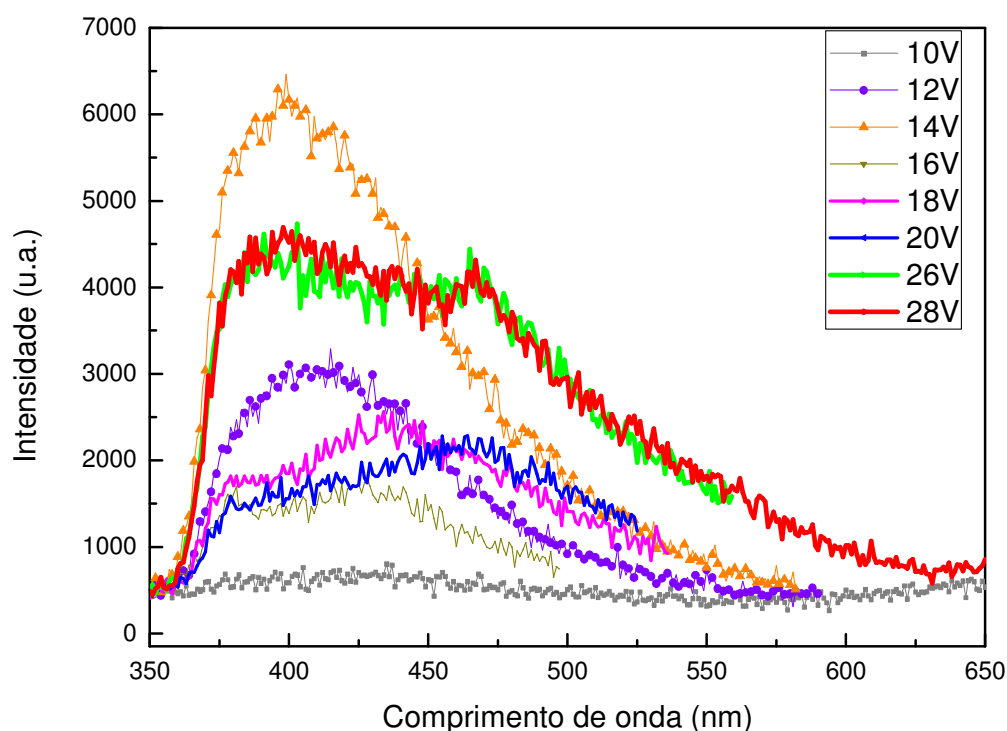


Figura 4-30 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no Dispositivo 4, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

A camada codepositada adquire um valor de HOMO e LUMO efetivo, que depende dos valores de HOMO e LUMO dos materiais utilizados. Neste caso,

observa-se maior contribuição do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  para o valor do HOMO, enquanto que a matriz Spiro2-CBP contribui com maior peso para o valor do LUMO. (Esta consideração é aproximada e somente para guiar o raciocínio)

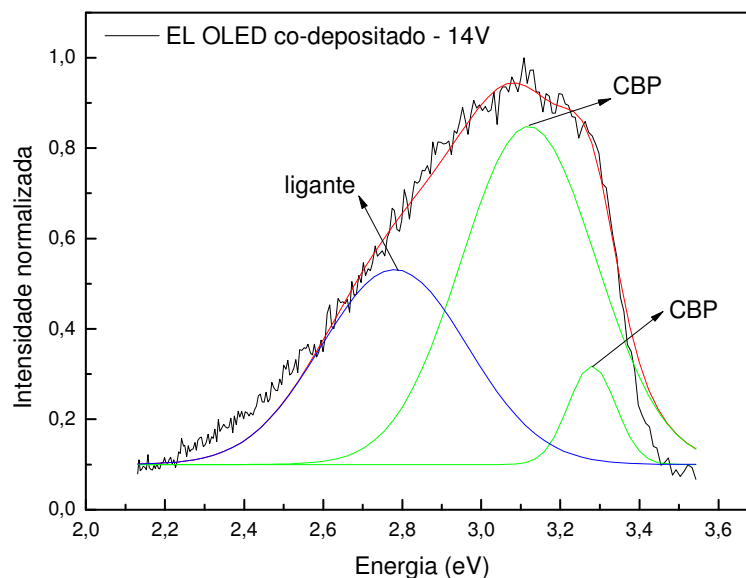
O OLED obtido apresentou um comportamento interessante, que variou em função da tensão aplicada. Os espectros de emissão deste dispositivo e as tensões aplicadas encontram-se na Figura 4-31.



**Figura 4-31-** Espectros de emissão do *Dispositivo 4* em função de algumas tensões aplicadas.

Para baixos valores de tensão (menores que 16V), aparentemente há um predomínio da emissão de Spiro-2CBP, centralizada em 395nm. Para avaliar esta possibilidade, foi realizado um ajuste utilizando duas curvas gaussianas para o espectro a 14V, na qual os parâmetros posição do pico e valor da largura à meia-altura foram fixados com os valores encontrados na literatura para o Spiro-2CBP. Para que o ajuste fosse satisfatório, notou-se a necessidade da inclusão de uma terceira gaussiana, cuja posição de pico era 2,78 eV, ou seja, 446nm. Também para esta terceira gaussiana o comprimento de onda coincide com a emissão do ligante acac presente no complexo de túlio, o que nos leva novamente a crer em uma emissão do ligante, dessa vez no OLED codepositado. Na Figura 4-32 é possível observar, em energia, o melhor ajuste

obtido para a emissão do OLED codepositado a 14V, com duas gaussianas referentes à emissão de Spiro-2CBP e uma à emissão do acac.



**Figura 4-32 – Deconvolução da banda (em energia) de eletroluminescência do *Dispositivo 4* a 14V.**

Ainda analisando a Figura 4-31, quando se aplica 16V no dispositivo, há uma diminuição da intensidade total da emissão do mesmo. Esta intensidade volta a aumentar a 18V, quando ocorre um aumento da banda do ligante há pouco mencionada.

Percebe-se que a 20V há um deslocamento dessa banda para aproximadamente 470nm. Entre 26V e 28V, nessa mesma região, é possível notar o surgimento de um pico que pode indicar a emissão do íon túlio. No entanto, com este pico em 470nm, o baricentro da transição eletrônica  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  encontra-se deslocado para o azul de aproximadamente 10nm em relação ao seu valor esperado, que é de 480nm.

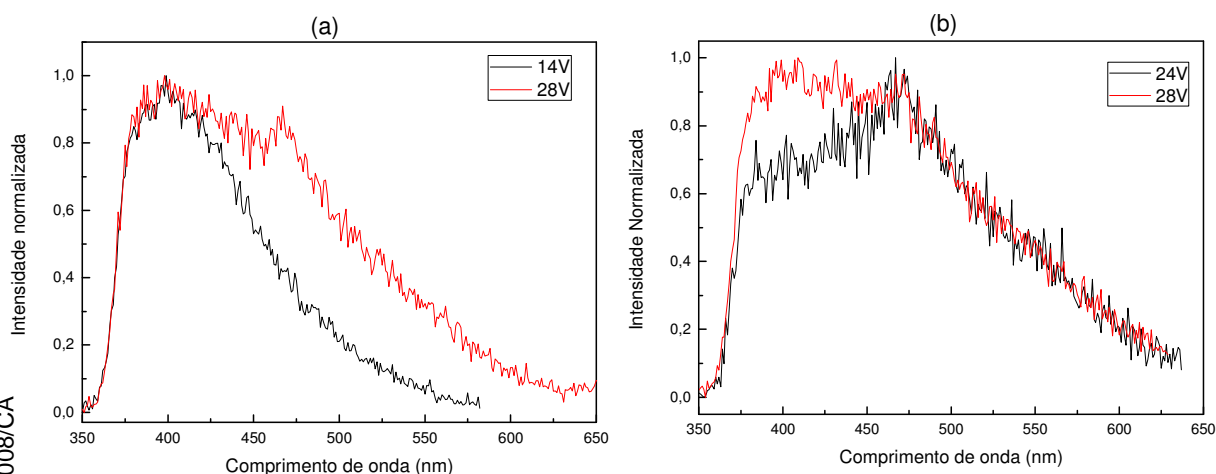
Para uma melhor visualização da variação na forma dos espectros em função da tensão aplicada, comparamos na Figura 4-33 a curva na qual surge o pico de túlio (28V) com:

- o espectro de emissão do Spiro-2CBP (14V);
- o espectro de emissão do ligante (24V).

Com relação ao deslocamento para 470nm do baricentro da transição eletrônica do íon túlio nos espectros do *Dispositivo 4*, duas hipóteses foram levantadas:

1) O deslocamento na posição do pico seria causado pela presença da camada de BCP, e a banda que aparece embaixo dele em 470nm é relativa à emissão do ligante (a interação na interface do complexo com o BCP pode causar este tipo de deslocamento);

2) o deslocamento é causado pela emissão do BCP e a banda que aparece em 470nm é de BCP.



**Figura 4-33 - Espectros de emissão do *Dispositivo 4* – (a) comparação entre a curva a 14V e 28V, (b) comparação entre a curva a 24V e 28V.**

Baseando-se nas emissões já observadas nos OLEDs e na estrutura utilizada (que minimiza a possibilidade de emissão do BCP), acredita-se que a primeira hipótese é a mais provável.

Acima de 28V o OLED não funciona.

O próximo teste realizado consistiu em uma estrutura cuja camada emissora era mais espessa que as até então utilizadas (70nm), e formada apenas pelo complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , sem codeposição. A arquitetura escolhida para o *Dispositivo 5* foi:

*Dispositivo 5:*

ITO / MTCD(30) /  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (70) / BCP(10) /  $\text{Alq}_3$ (20) / Al(100)

Ao se aplicar tensão no OLED, os valores de corrente atingidos eram muito baixos, e não foi observada emissão. O diagrama rígido de energia para este dispositivo é análogo ao apresentado na Figura 4-25.

Optou-se então por retomar os OLEDs codepositados, dessa vez utilizando uma matriz que já havia apresentado resultados promissores na fotoluminescência: BSB. Os objetivos eram produzir um dispositivo cuja camada emissora fosse o filme codepositado, e variar a concentração de dopante presente na matriz. A arquitetura escolhida foi a seguinte:

*Dispositivo 6:*

ITO / MTCD(35) / BSB :  $x\%$  Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (50) / BCP(10) / Alq<sub>3</sub>(15) / LiF (1) / Al(150)

Em que  $x\%$  é a porcentagem em peso de dopante presente na matriz. Foram produzidos OLEDs com dopagens de  $x = 6, 10$  e  $18\%$ . O diagrama rígido de energia para esta arquitetura é apresentado na Figura 4-34.

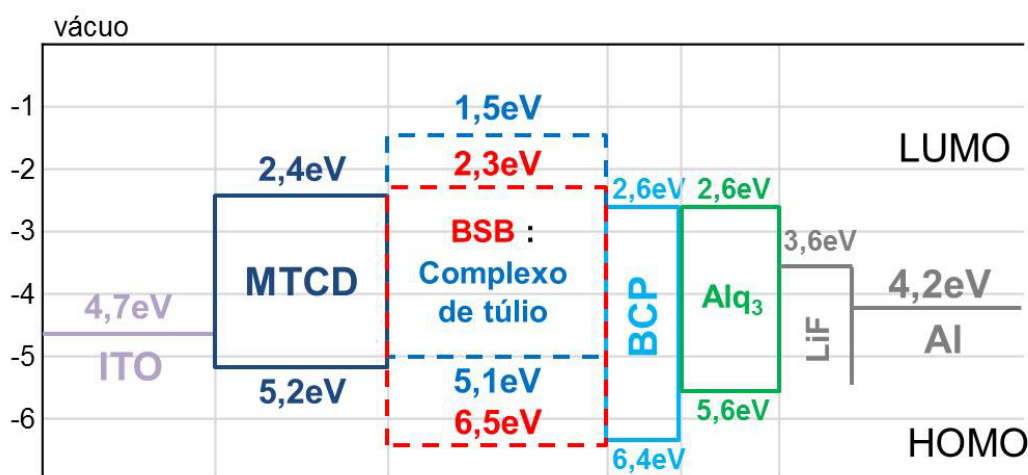
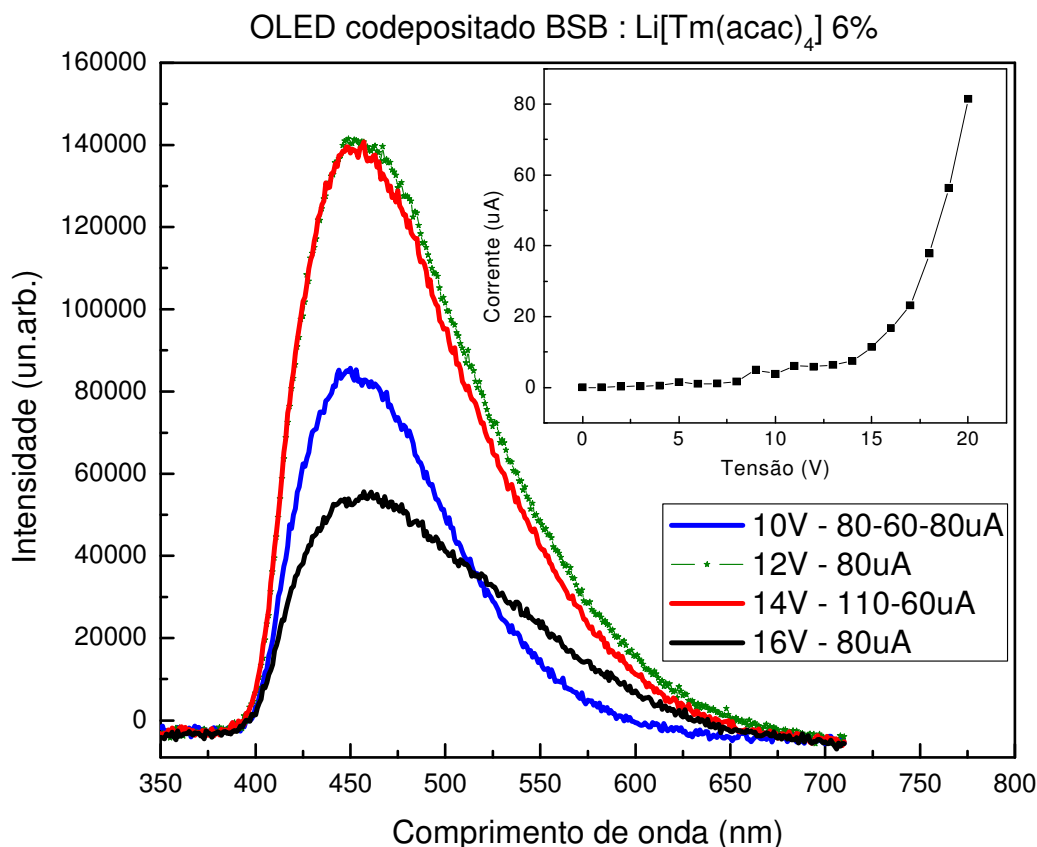


Figura 4-34 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 6*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

A dopagem do complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] na matriz BSB proporciona uma mudança no valor efetivo do LUMO da camada emissora (Figura 4-34). Apesar de não se poder afirmar ao certo qual é este valor efetivo, o fato de a matriz possuir um LUMO com valor em módulo muito mais alto que o Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] garante esta mudança. Deve-se destacar, inclusive, que a energia do LUMO do BSB é maior que a do LUMO do BCP. Dessa forma, o novo valor efetivo pode ou auxiliar no aprisionamento das cargas positivas no interior da camada emissora, favorecendo assim a recombinação na região de interesse, ou dificultar a passagem dos buracos para a camada codepositada, confinando-os à camada de MTCD.

Os espectros de eletroluminescência obtidos para o *Dispositivo 6* nas diferentes concentrações são apresentados nas Figura 4-35, Figura 4-38 e Figura 4-40.



**Figura 4-35 - Espectros de emissão do *Dispositivo 6*, em função de algumas tensões aplicadas, para camada emissora BSB : 6%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . Inset: curva I vs V para o *Dispositivo 6* – 6%.**

O espectro de emissão obtido para o *Dispositivo 6* com dopagem de 6% (Figura 4-35) é de alta intensidade, apresenta uma banda larga entre 400 e 650nm, cujo perfil e máximo variam em função da tensão aplicada. Para os espectros registrados a 10 e 12V, o máximo de emissão está localizado em aproximadamente 450nm, ao passo que para 14 e 16V, o máximo desloca-se ligeiramente, para aproximadamente 457nm. A corrente que passa pelo dispositivo é baixa, da ordem de dezenas de microampères, antes que o dispositivo pare de funcionar.

No espectro de emissão deste dispositivo possivelmente há a contribuição da emissão de vários materiais, entre os possíveis:

- $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ : entre 460 e 500nm, centrada em 480nm;

- BCP: entre 400 e 590nm, centrada em 475nm;
- Alq<sub>3</sub>: entre 425 e 675nm, centrada em 520nm.
- ligante acac: entre 350 e 700nm, centrada em 550nm.

Entretanto, os materiais acima citados não justificam o fato de a emissão da Figura 4-35 ser centrada em aproximadamente 455nm.

O início da emissão em 400nm é fruto da emissão do ligante acac. Apesar de na Figura 4-12 (registrada a 77K) a emissão começar apenas por volta de 425nm, é possível observar no espectro inserido nesta mesma figura o início da emissão banda do tripleto  $T_1 \rightarrow S_0$ , em torno de 400nm. Acredita-se que para o *Dispositivo 6*, cuja medida foi registrada à temperatura ambiente, a eletroluminescência do tripleto foi favorecida, o que explicaria o início em 400nm.

Por outro lado, não se observa o pico de emissão do complexo de túlio, atribuído ao baricentro da transição eletrônica  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ , mas acredita-se que a banda de emissão do *Dispositivo 6* seja oriunda da combinação deste pico com a emissão do Alq<sub>3</sub>. Com o aumento da tensão aplicada, a emissão do Alq<sub>3</sub> é favorecida, e o perfil da banda de emissão muda, ficando mais alargado. As contribuições do BCP e do ligante acac precisam ser melhor compreendidas e não estão descartadas.

No *inset* da Figura 4-35 é apresentado o gráfico de corrente vs. tensão ( $I \times V$ ). O dispositivo passou a operar a uma tensão de 9V, com um comportamento típico de diodo. Sua tensão máxima de trabalho foi de aproximadamente 20V. Os valores de corrente atingidos são baixos, não atingindo centenas de microampères a 20V. Ajustando a curva  $I \times V$  em um gráfico log-log e analisando-a quanto à dependência para  $I \propto V^m$ , é possível determinar o tipo de transporte que ocorre no dispositivo (conforme discutido na seção 1.4.1). Veja a Figura 4-36.

É possível notar três regiões distintas de transporte de carga, mas só foi possível realizar o ajuste para a primeira e para a terceira. A primeira região, de 0 a 5V, tem  $m=3$ , o que caracteriza o regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL), cuja densidade de corrente é regida por uma lei de potência. A terceira região apresenta o mesmo regime, porém, com  $m=6$ .



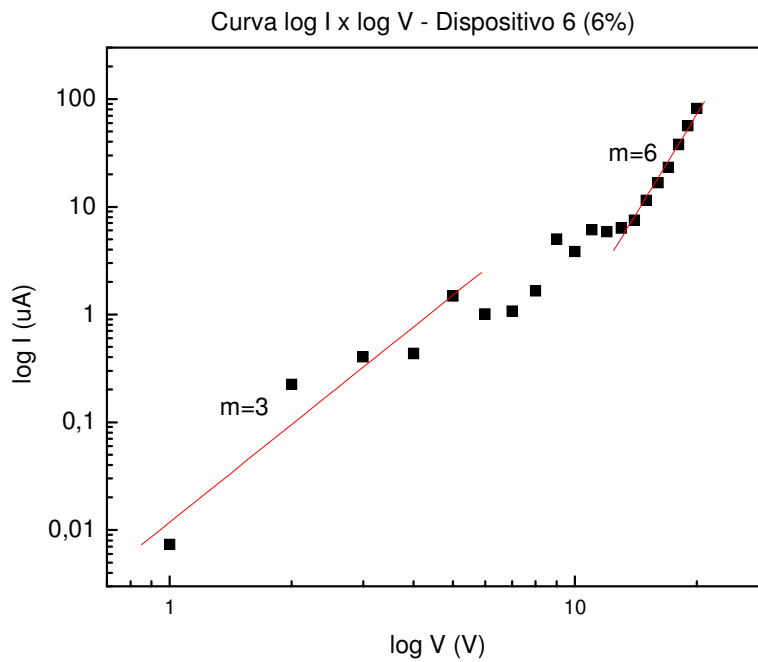


Figura 4-36 – Gráfico dílog corrente vs tensão aplicada para o *Dispositivo 6 – 6%*.

O diagrama de cromaticidade do CIE foi traçado para o Dispositivo 6 – 6% e o resultado é apresentado na Figura 4-37.

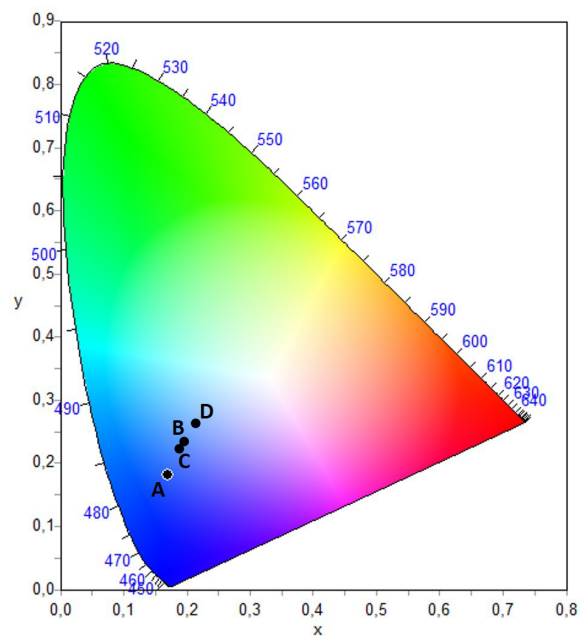


Figura 4-37 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 6 – 6% em função da tensão aplicada. Ponto A: 10V; ponto B: 12V; ponto C: 14V; ponto D: 16V.

As coordenadas referentes ao CIE da Figura 4-37 são apresentadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 - Coordenadas obtidas para o *Dispositivo 6* – 6% a diferentes tensões.

Ponto	Tensão (V)	x	y
A	10	0,17	0,18
B	12	0,19	0,23
C	14	0,18	0,22
D	16	0,22	0,26

Os resultados para o OLED com dopagem  $x = 10\%$  são apresentados a seguir (veja Figura 4-38).

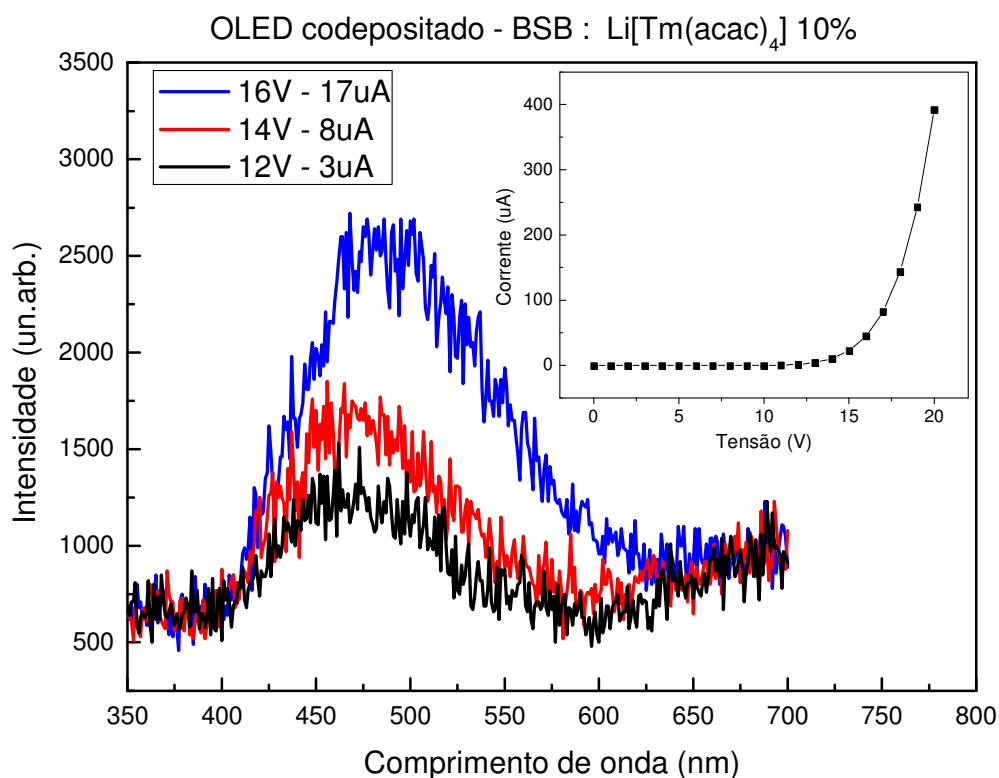


Figura 4-38 – Espectros de emissão do *Dispositivo 6*, em função das tensões aplicadas, para dopagem da camada emissora BSB : 10%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . *Inset*: curva I vs V para o *Dispositivo 6* – 10%.

O espectro de emissão obtido para o dispositivo com dopagem de 10% apresenta ruídos, devido à sua baixa intensidade e seu máximo varia em função da tensão aplicada. Para os espectros registrados a 12 e 14V, o máximo de emissão está localizado em aproximadamente 480nm, ao passo que para 16V, o

máximo desloca-se para aproximadamente 490nm. Ao se aplicar 12 e 14V, observa-se uma predominância da emissão que se deve ao complexo de túlio. Aumentando-se a tensão fornecida ao dispositivo, favorece-se a emissão da camada de Alq<sub>3</sub>, o que pode colaborar para o deslocamento observado no máximo de emissão deste OLED. O espectro tem um perfil largo, com emissão de 400 a 600nm, e não se observa o pico característico da transição eletrônica  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ .

A corrente que passa pelo dispositivo é baixa, da ordem de apenas alguns microampères. Apesar de a curva  $I \times V$  (inset da Figura 4-38) apresentar comportamento típico de diodo e atingir 200uA a 20V, não foi possível atingir tais valores de corrente e tensão durante as medidas de EL. Ajustando a curva  $I \times V$  em um gráfico log-log e analisando-a quanto à dependência para  $I \propto V^m$  (Figura 4-39) foi possível notar a existência de apenas duas regiões de transporte de carga. A primeira, de 0 a 8V e com  $m=2$ , é caracterizada pelo regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC). Neste caso, há a formação de um excesso de carga nas proximidades do eletrodo, chamada de carga espacial, que limita a corrente do dispositivo, e a densidade de corrente é proporcional a  $V^2$ . A segunda região, de 8 a 12V, tem  $m=12$  e corresponde ao regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL).

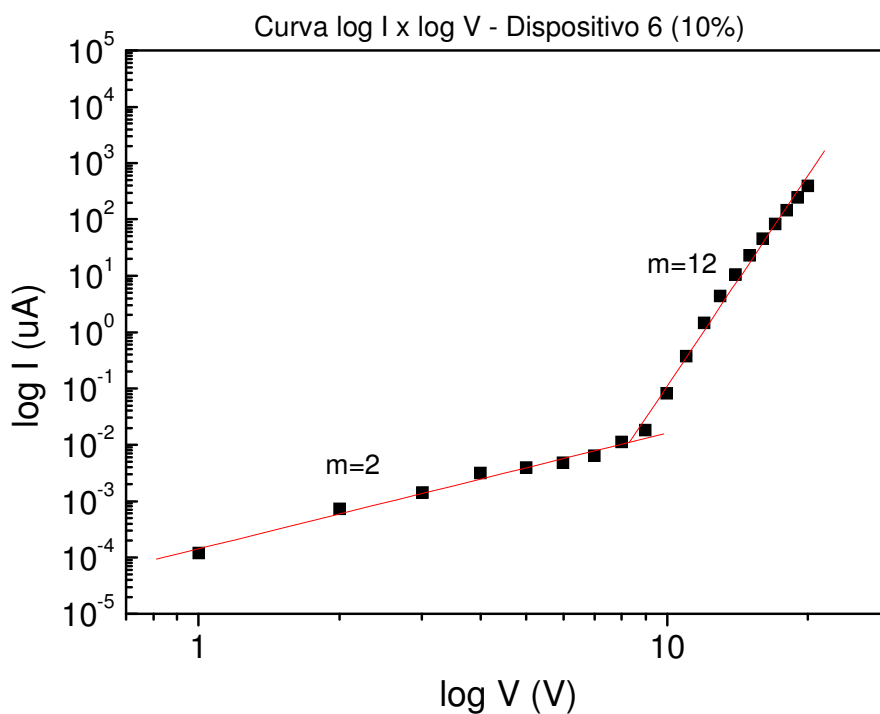


Figura 4-39 – Gráfico dilog corrente vs tensão aplicada para o *Dispositivo 6 – 10%*.

Vale ressaltar que este dispositivo foi fabricado antes da instalação da glove-box em nosso laboratório, de forma que sua fabricação e caracterização ocorreram em condições bastante diferentes das dos demais dispositivos apresentados nas Figura 4-35 e Figura 4-40.

Por fim, os resultados para o OLED com dopagem de 18% são apresentados na Figura 4-40.

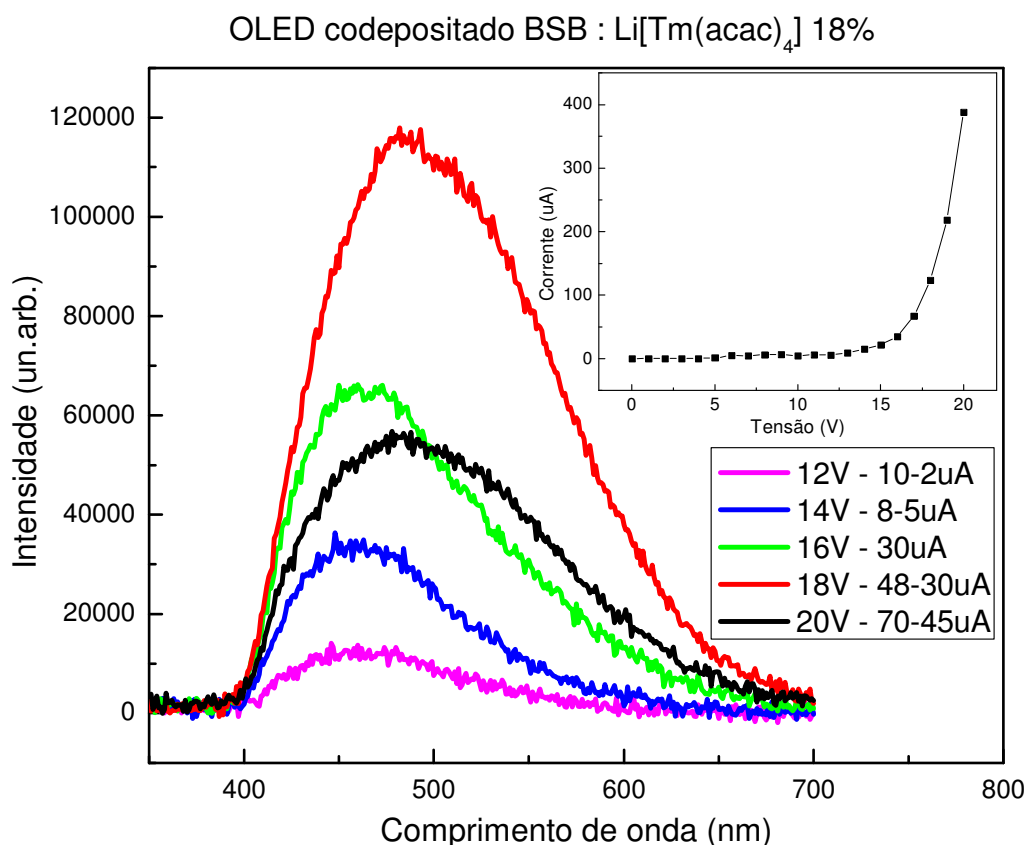


Figura 4-40 - Espectros de emissão do *Dispositivo 6*, em função de algumas tensões aplicadas, para dopagem da camada emissora BSB : 10%  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . *Inset*: curva I vs V para o *Dispositivo 6* – 18%.

Apesar de se alterar a porcentagem de dopante na camada emissora, os resultados obtidos foram muito parecidos: novamente, um comportamento em função da tensão aplicada é observado. Para tensões menores, o máximo de emissão está localizado em 460nm, passando para 465nm a 16V, e ficando em torno de 480nm para 18 e 20V. Com o aumento da tensão, observa-se um favorecimento da emissão de  $\text{Alq}_3$  e, conseqüentemente, alargamento da banda de emissão. Acredita-se novamente que o espectro observado se deva, majoritariamente, às emissões do ligante acac no  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e  $\text{Alq}_3$ . Não estão descartadas contribuições da camada de BCP.

Primeiramente, a medida  $I \times V$  foi realizada, e depois, a EL do dispositivo foi registrada. O valor máximo de corrente atingida na curva  $I \times V$  foi da ordem de 400 $\mu$ A a 20V, mas este valor caiu a 60 $\mu$ A durante a EL. Ao realizar-se o ajuste da curva  $I \times V$  em um gráfico log-log e analisá-lo quanto à dependência para  $I \propto V^m$ , notou-se três de regiões distintas de transporte de carga (Figura 4-41). Novamente, entretanto, só foi possível realizar o ajuste para a primeira e para a terceira. A primeira região, de 0 a 4V, mostrou um comportamento ôhmico, com  $m=1$ . Já a terceira região, de 12 a 20V, apresenta o regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL), com  $m=8$ .

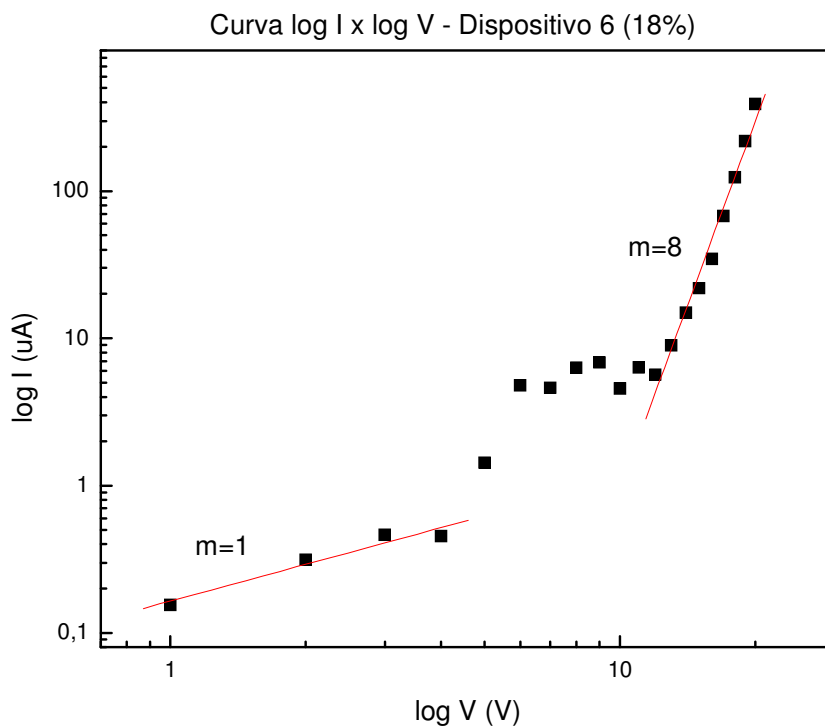
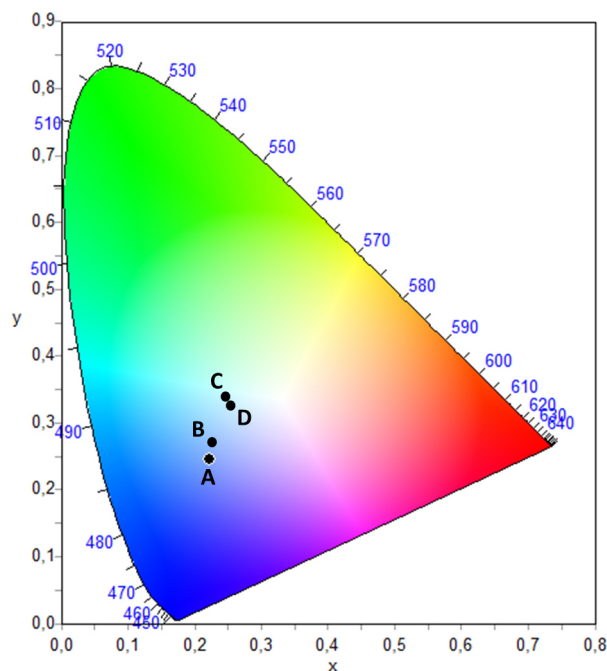


Figura 4-41 – Gráfico dilog corrente vs tensão aplicada para o *Dispositivo 6 – 18%*.



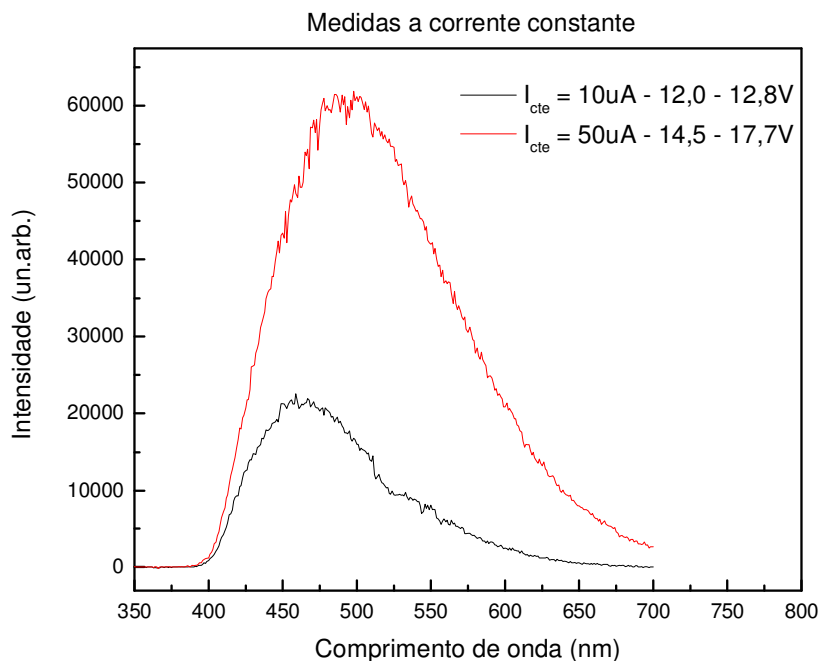
**Figura 4-42 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 6 (18%) em função da tensão aplicada. Ponto A: 14V; ponto B: 16V; ponto C: 18V; ponto D: 20V.**

O diagrama de cromaticidade do CIE obtido para o Dispositivo 6 – 18% é apresentado na Figura 4-42, e as coordenadas, na Tabela 4-4.

**Tabela 4-4 - Coordenadas obtidas para o *Dispositivo 6* – 18% a diferentes tensões.**

Ponto	Tensão (V)	x	y
A	14	0,22	0,25
B	16	0,23	0,27
C	18	0,25	0,34
D	20	0,25	0,32

Todas as medidas, até então, foram realizadas à tensão constante. A fim de verificar se eventuais variações na corrente ao longo da medida seriam uma razão para a mudança no perfil do espectro de emissão, foram realizadas também medidas à corrente constante para o *Dispositivo 6* com dopagem de 6%. (Figura 4-43)

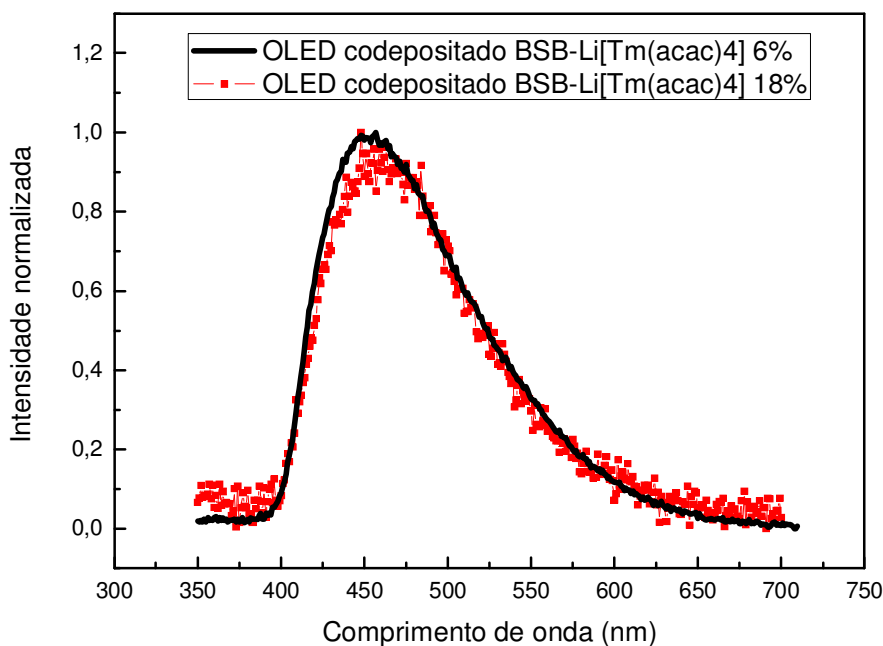


**Figura 4-43 - Espectros de emissão do Dispositivo 6 – 6% obtidos à corrente constante.**

Também para as medidas à corrente constante foram observadas mudanças no perfil dos espectros. Para a medida realizada a  $10\mu A$ , a variação de tensão foi de  $0,8V$  e o máximo de emissão está localizado a  $460nm$ . Ao aumentar-se a corrente para  $50\mu A$ , a tensão varia  $2,2V$  e o máximo é deslocado para  $500nm$ .

Este resultado indica que a variação observada no perfil e no máximo dos espectros de eletroluminescência não se deve a eventuais oscilações no valor da corrente fornecida ao dispositivo durante uma medida, visto que para valores constantes de corrente obtém-se o mesmo resultado. O resultado ratifica também que quanto maior a corrente fornecida, maior o deslocamento do máximo de emissão para o vermelho.

Para um mesmo valor de tensão aplicada, os OLEDs com 6% e com 18% de  $Li[Tm(acac)_4]$  apresentam o mesmo comportamento, ainda que os valores de corrente fornecidos sejam bastante diferentes. Isto pode ser melhor observado na Figura 4-44, na qual são apresentados os espectros a  $14V$  para ambos dispositivos. Com esta tensão, a corrente fornecida ao dispositivo com dopagem de 6% foi de  $85\mu A$ , ao passo que para o dispositivo com 18%, a corrente foi de apenas  $8\mu A$ . Este resultado, aliado ao maior ruído apresentado pela amostra indica que o funcionamento do dispositivo piora com o aumento da quantidade de material na dopagem.



**Figura 4-44 – Comparação entre os espectros de emissão dos OLEDs codepositados BSB : Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] a 14V. Linha preta contínua: dopagem de 6% e  $i = 85\mu\text{A}$ ; linha vermelha tracejada: dopagem de 18% e  $i = 8\mu\text{A}$  .**

Conforme já discutido sobre a emissão dos dispositivos codepositados, acredita-se que as principais contribuições sejam do complexo Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] e da camada de Alq<sub>3</sub>. É provável que haja também contribuição da emissão do ligante acac e da camada de BCP.

Com a finalidade de avaliar se a contribuição na região de 480nm se deve à emissão de BCP ou do complexo de túlio, dois novos dispositivos foram fabricados:

**Dispositivo 7: (sem Li[Tm(acac)<sub>4</sub>])**

ITO / MTCD(35) / BSB : 6% Eu(dbm)<sub>3</sub>phen (47 : 3) / BCP(10) / Alq<sub>3</sub>(15) / LiF (1) / Al(150)

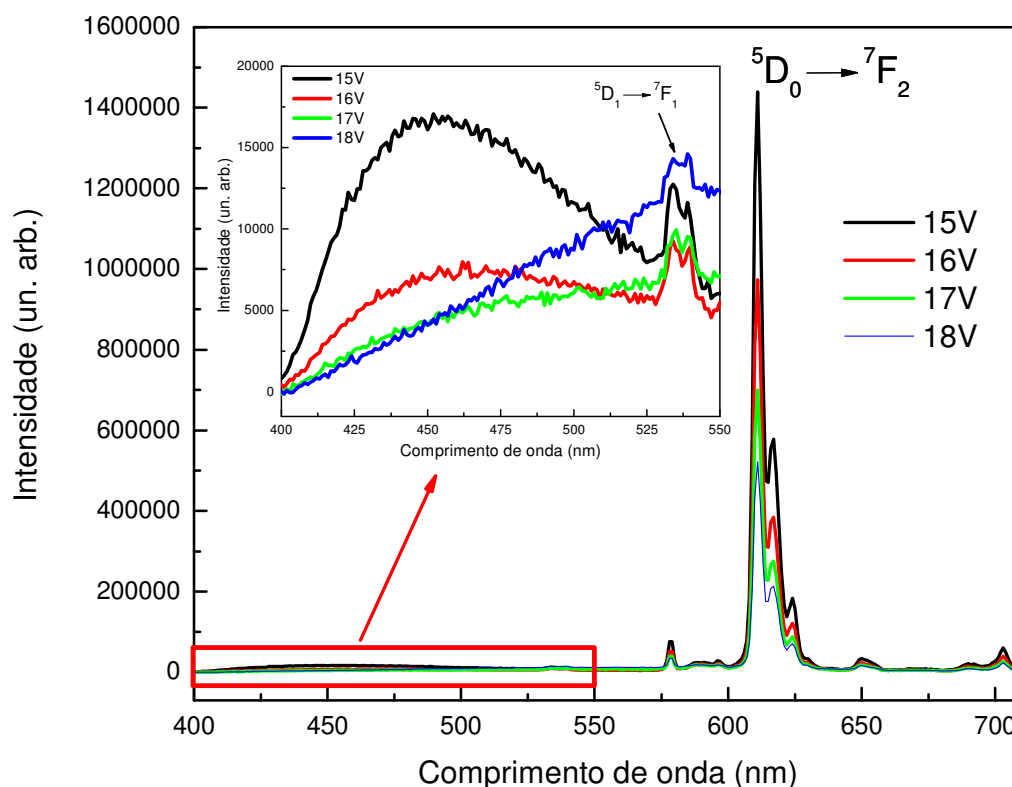
**Dispositivo 8: (sem BCP)**

ITO / MTCD(45) / BSB : x% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (47 : 3) / Alq<sub>3</sub>(15) / LiF (1) / Al(150)



No *Dispositivo 7*, o complexo de túlio foi substituído por um complexo de európio comercial, o  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ , que emite no vermelho. No *Dispositivo 8*, a camada de BCP foi excluída em relação à estrutura do *Dispositivo 6*.

Os espectros de eletroluminescência obtidos para o *Dispositivo 7* estão na Figura 4-45.



**Figura 4-45 - Espectros de EL do *Dispositivo 7* em função de algumas tensões aplicadas, e aumento na região de 400-550nm.**

A arquitetura utilizada é muito eficiente para a emissão do complexo de európio. As bandas de emissão são bastante intensas e apresentam em 612nm o pico característico da emissão do íon európio, atribuído ao baricentro da transição eletrônica intraconfiguracional  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Analisando o aumento na região de 400 a 550nm, é possível verificar a 15V a presença de uma banda com máximo na região de 455nm, que independe da presença do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . É possível que tal banda seja referente à camada de BCP. Com o aumento da tensão aplicada, a emissão do complexo de európio é favorecida, e a banda diminui em relação ao pico da transição  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . A curva corrente vs. tensão para este dispositivo é apresentada na Figura 4-46. O comportamento é típico de diodo e a tensão máxima de trabalho é de aproximadamente 20V.

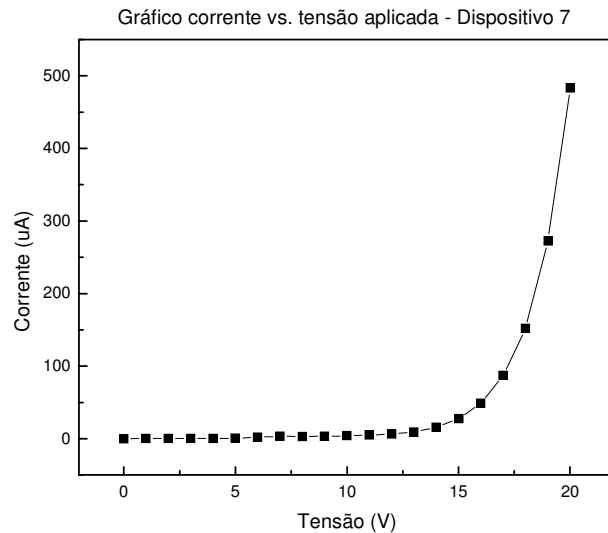


Figura 4-46 – Gráfico corrente vs. tensão para o *Dispositivo 7*.

No *Dispositivo 8*, a camada emissora é novamente composta por um filme codepositado de BSB e complexo de túlio, e a camada de BCP foi retirada da estrutura. Os espectros de EL são apresentados na Figura 4-47.

Mesmo sem a camada de BCP, o mesmo comportamento de outrora foi observado: emissão a partir de 400nm, deslocamento do máximo de emissão e mudança do perfil em função da tensão aplicada. A posição do máximo varia de 460, a 480 e a 500nm, com a aplicação de respectivamente de 15, 16 e 17V. O perfil do espectro também se tornou mais alargado com o aumento da tensão. Maiores valores de corrente foram atingidos, chegando a centenas de microampères durante a EL, e à casa dos miliampères no  $I \times V$  (veja *inset* da figura).

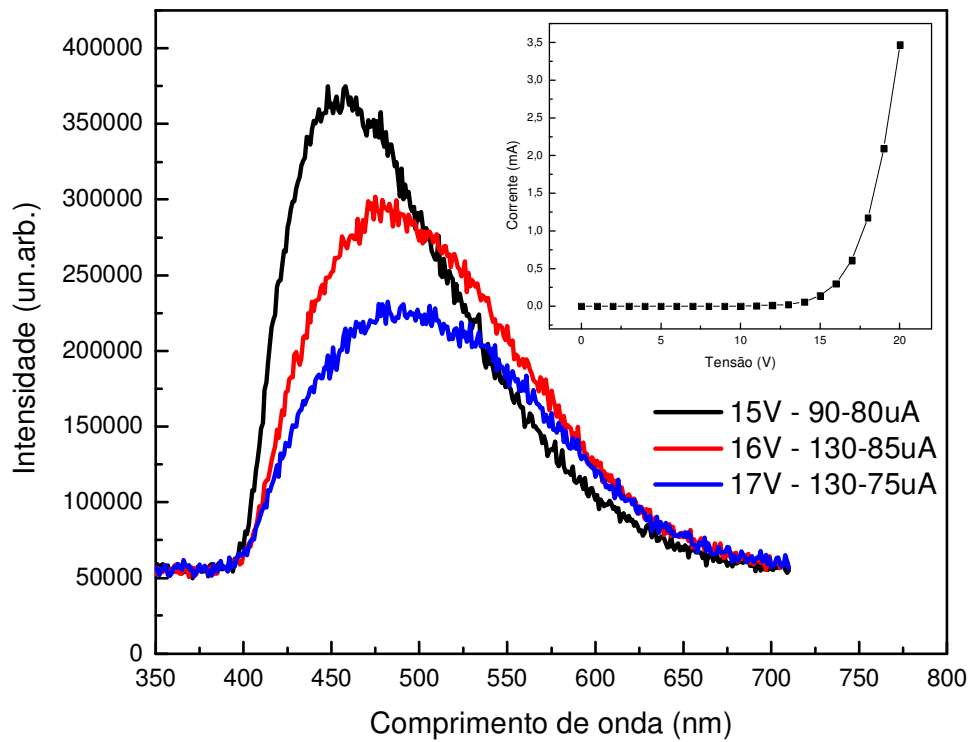


Figura 4-47 – Espectros de EL do *Dispositivo 8*, em função de algumas tensões aplicadas.  
*Inset*: curva I x V para o *Dispositivo 8*.

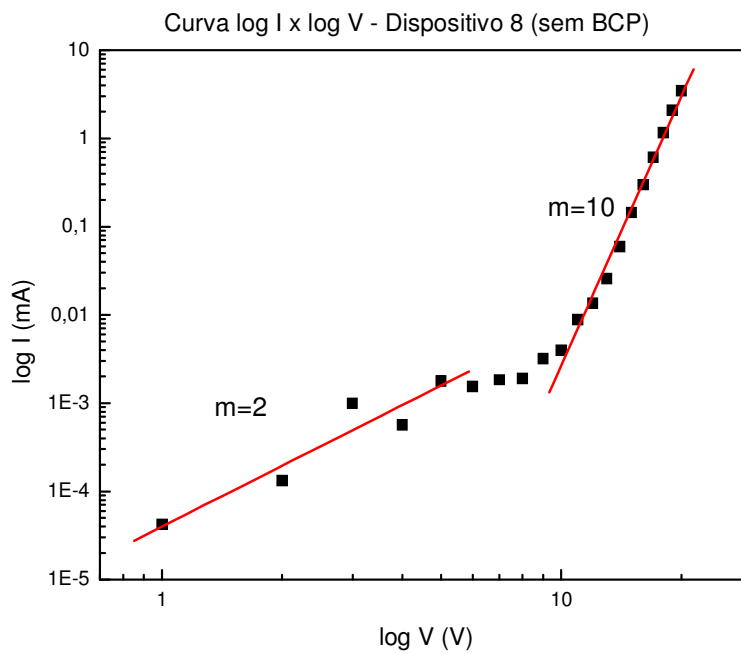


Figura 4-48 – Gráfico dilog corrente vs tensão aplicada para o *Dispositivo 8 (sem BCP)*.

O ajuste realizado na curva  $I \times V$  em um gráfico log-log e indicou a presença três de regiões distintas de transporte de carga, sendo que apenas para a primeira e a terceira foram obtidas a melhor reta. A região de 0 a 5V, é caracterizada pelo regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC), com  $m=2$ . Já a região de 10V a 20V, com  $m=10$ , possui o regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL).

Finalmente, o diagrama de cromaticidade do CIE obtido para o Dispositivo 8 (Figura 4-49):

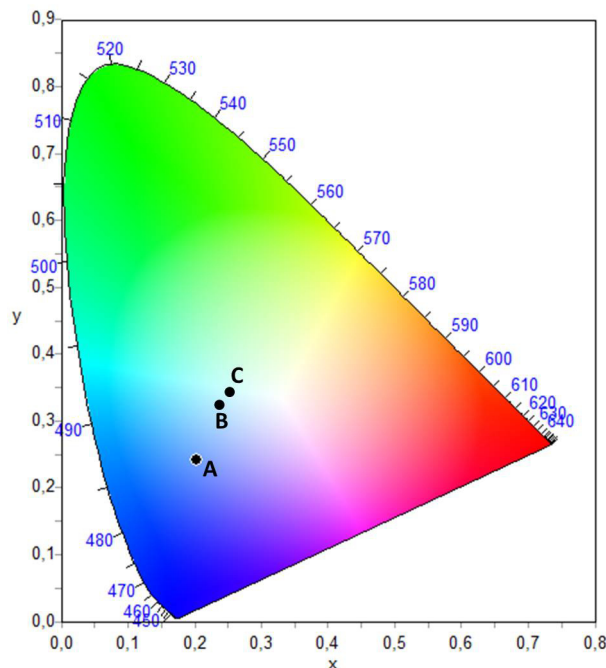


Figura 4-49 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o Dispositivo 8 em função da tensão aplicada. Ponto A: 15V; ponto B: 16V; ponto C: 17V.

As coordenadas do CIE para o Dispositivo 8 são apresentadas na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 - Coordenadas obtidas para o *Dispositivo 8* a diferentes tensões.

Ponto	Tensão (V)	x	y
A	15	0,20	0,24
B	16	0,24	0,32
C	17	0,25	0,34

Com base nos resultados obtidos para o *Dispositivo 8*, pode-se afirmar que não há contribuição da camada de BCP para a emissão observada a partir de 400nm para os OLEDs codepositados com 6, 10 e 18% de complexo de túlio. Os espectros do *Dispositivo 6* se devem, de fato, à contribuição conjunta das

emissões das camadas de  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  e  $\text{Alq}_3$ . Neste ponto, a única possibilidade para emissão em 400nm é a eletroluminescência do ligante acac.

A emissão deste ligante, apresentada na Figura 4-12, começa por volta de 425nm. Mas ao observar-se o *inset* da mesma Figura 4-12, é possível notar em aproximadamente 400nm o início da banda relativa à transição  $T_1 \rightarrow S_0$ . Como este espectro foi registrado a 77K, foi necessário fazer uma ampliação da região para se observar o início da banda. Entretanto, como as medidas de eletroluminescência foram realizadas à temperatura ambiente ( $\sim 296\text{K}$ ), a emissão da transição do estado tripleto  $T_1$  para o singleto  $S_0$  é favorecida, e seu início mais facilmente observado.

Após esta análise, pode-se dizer a emissão dos OLEDs codepositados se deve à emissão conjunta:

- do ligante acac a partir de 400nm e com máximo em 550nm;
- do complexo de túlio propriamente dito em torno de 480nm,
- da camada de  $\text{Alq}_3$  com máximo em 520nm.

Na Figura 4-50 encontra-se a foto do *Dispositivo 8* em operação.

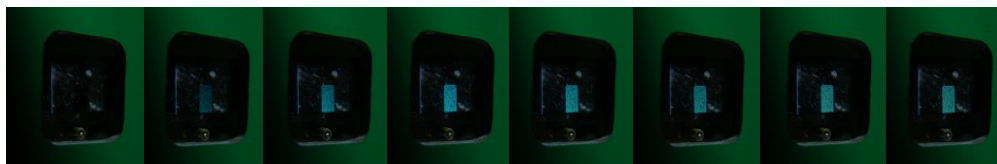


Figura 4-50 – Foto do *Dispositivo 8* em operação.

## 5

### Resultados e discussões – $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$

No ano de 2013, Lima *et. al.*<sup>69</sup> reportaram um aumento significativo na intensidade de emissão de complexos beta-dicetonatos de európio sob exposição à radiação UV, em especial, para o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ . Este estudo, que foi conduzido na Universidade de Aveiro, em Portugal, analisou amostras na forma de pó e de soluções do complexo em clorofórmio. Os resultados interessantes obtidos motivaram uma investigação mais aprofundada deste material. Assim sendo, novas remessas deste material foram sintetizadas e enviadas para nosso grupo no Brasil, a fim de que outras características deste composto de coordenação fossem estudadas na forma de filme fino, e para eventual utilização na fabricação de OLEDs.

O material foi caracterizado por diversas técnicas, tais como absorção, fotoluminescência estacionária, espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman, entre outras. Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$  ao longo desta tese.

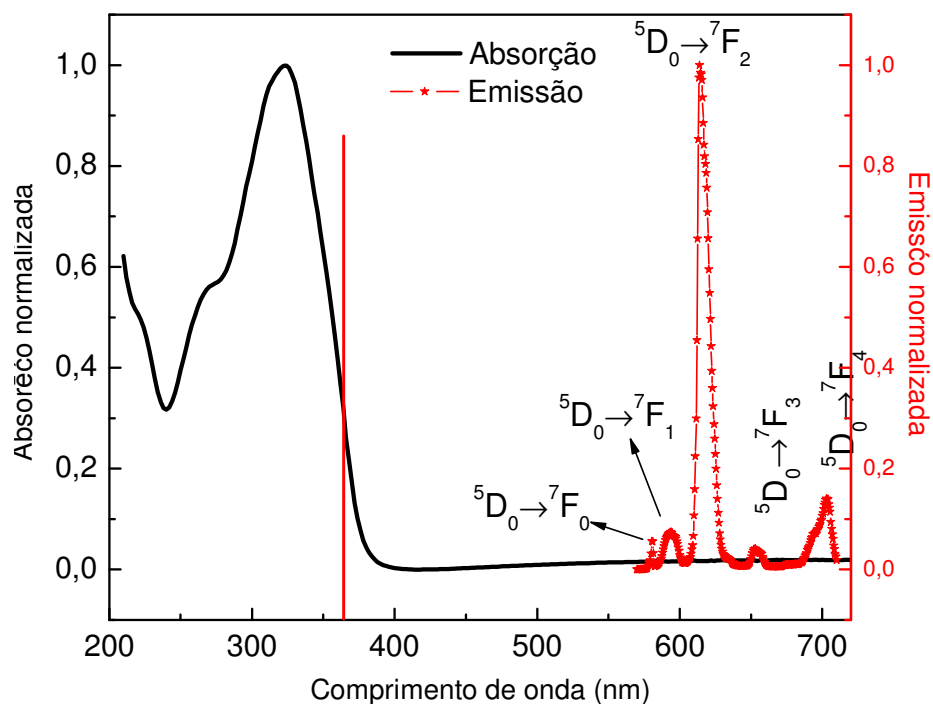
#### 5.1. Medidas ópticas

Com o objetivo de verificar a possibilidade de formação de filme fino do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$  por evaporação térmica resistiva, inicialmente foram depositados filmes de espessura 50nm sobre quartzo.

Os filmes finos foram obtidos com sucesso: transparentes e de aspecto uniforme. Espectros de absorbância foram registrados na região de 200-800nm, utilizando o espectrofotômetro HP modelo 8452-A, e os espectros de fotoluminescência (PL), com um espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40. (ambos os aparelhos descritos no capítulo 3). Todas as medidas de PL foram realizadas utilizando uma lâmpada de arco de Xe de 150 W, comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{\text{Exc}}$ ) de 360nm e emissão no intervalo 570-710nm. A densidade de potência luminosa

na amostra foi de  $57 \text{ W/m}^2$ , determinada com um medidor de potência óptica da Newport modelo 1830-C.

Na Figura 5-1 são apresentados os espectros normalizados de absorvância e de fotoluminescência do  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$  – que será denominado de agora em diante t-Eu – registrados à temperatura ambiente.



**Figura 5-1 - Espectros de absorvância (linha preta contínua) e de emissão (linha vermelha com símbolos) do complexo t-Eu na forma de filme fino sobre quartzo (50nm), registrados à temperatura ambiente.**

O espectro de absorvância do complexo t-Eu apresenta uma banda larga entre 240-390nm, com máximo em torno de 324nm, e ponto de inflexão em aproximadamente 364nm. O alto coeficiente de absorção do complexo beta-dicetonato no ultravioleta próximo se deve às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos singletos intraligantes ( $^1\text{IL}$ ).

O ponto de inflexão da curva de absorção fornece a energia de gap do material, que, neste caso, corresponde a 3,4eV. Este dado será usado posteriormente nos cálculos de HOMO e LUMO, e na construção do diagrama rígido de energia. Em geral, o comprimento de onda escolhido para excitar o material é aquele que corresponde ao ponto de inflexão da curva de absorção. Entretanto, o  $\lambda_{\text{Exc}}$  escolhido neste trabalho foi 360nm, por ser o comprimento de onda utilizado no estudo realizado na Universidade de Aveiro.

Analisando o espectro de emissão do complexo t-Eu, é possível notar a presença de cinco das transições intraconfiguracionais características do íon európio, cujos baricentros são:

- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  em 581nm (normalmente observada na faixa espectral de 577 a 581nm);
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  em 594nm (normalmente presente na faixa espectral de 585 a 600nm);
- transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 613nm (geralmente observada na faixa espectral de 610 a 625nm);
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  em 653nm (observada na faixa espectral de 640 a 655nm);
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  em 703nm (frequentemente observada na faixa espectral de 680 a 710nm).

É importante lembrar que sendo estes espectros de emissão medidos à temperatura ambiente não é possível observar com melhor resolução as diversas linhas de emissão.

Em nenhum dos espectros apresentados são observadas emissões provenientes dos ligantes, o que nos leva a inferir que ocorre uma eficiente transferência de energia das beta-dicetonas para o íon európio e, desta forma, a pureza de cor alcançada é grande. Esta transferência se dá pelo mecanismo popularmente conhecido como “efeito antena”, já abordado e discutido no capítulo 2. Os níveis  ${}^5D_0$  (principal nível emissor do íon európio) e fundamental são não-degenerados, o que garante ao  $\text{Eu}^{3+}$  aplicação como sonda luminescente.<sup>65</sup>

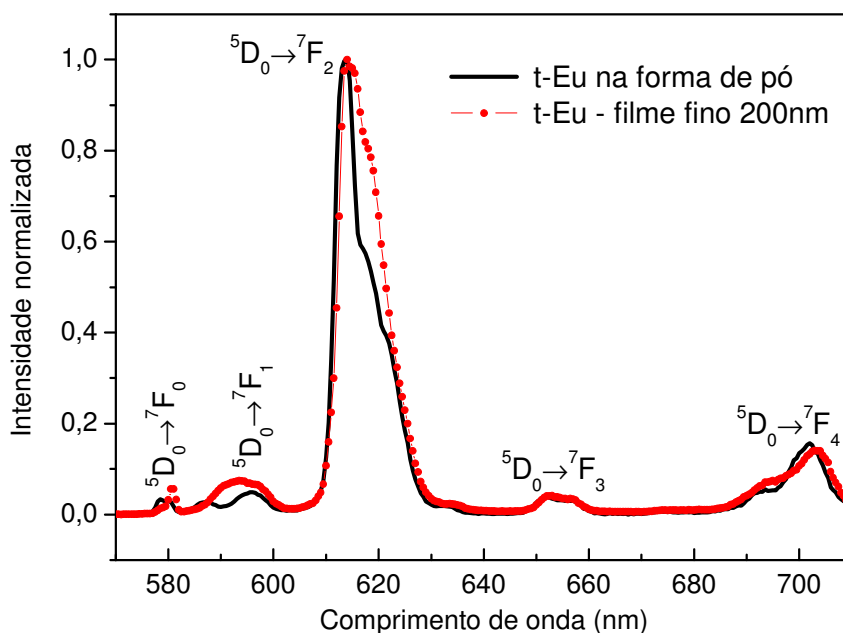
A intensidade de emissão de uma transição permitida por dipolo magnético é relativamente insensível ao ambiente químico ao redor do íon terra-rara. É o que acontece com a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , que por esta razão é utilizada como referência interna, para evitar as dificuldades experimentais de medidas absolutas.<sup>120</sup>

Algumas transições são bastante sensíveis ao ambiente químico, e por isso são conhecidas como transições hipersensíveis. Sua intensidade pode variar até 100 vezes dependendo do ambiente químico que cerca o íon terra-rara. Para o európio, é o caso da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . A origem dessa hipersensibilidade tem sido discutida em função de vários mecanismos, tais como covalência, acoplamento dinâmico ou vibrações na rede, mas ainda não se encontrou uma explicação consistente.<sup>120</sup> As transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$  são permitidas por dipolo elétrico forçado, mas são proibidas em compostos com centro de inversão. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  é proibida e sempre pouco intensa, e só pode



ocorrer devido à interação do campo ligante, que conduz a uma mistura de  $J$ 's, relaxando, assim, a regra de seleção.

Na Figura 5-2 é apresentada uma comparação entre os espectros de fotoluminescência (PL) obtidos para um filme fino de 200nm depositado termicamente e para o material na forma de pó.



**Figura 5-2 - Comparação entre os espectros de fotoluminescência do t-Eu na forma de pó (linha preta contínua) e de filme fino (linha vermelha com símbolos) e aumento na região de 565-640nm ( $\lambda_{exc} = 360$ nm).**

Observam-se, claramente, diferenças entre os espectros apresentados para o complexo na forma de pó e para o filme fino. Há uma mudança no perfil das bandas, em especial, das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . As bandas centradas em 587 e 596nm transformaram-se em uma única banda, mais larga e centrada em 594nm, enquanto que para a transição hipersensível observa-se um alargamento do pico de emissão. Os desdobramentos dos níveis de energia  ${}^{2S+1}L_J$  podem fornecer informações valiosas a respeito da simetria em torno do íon metálico devido à interação com o ambiente químico<sup>121</sup>, e é isto o que ocorre. Estas mudanças podem indicar que os desdobramentos dos níveis de energia são diferentes nos dois casos e que, portanto, a simetria em torno do íon metálico também teria mudado. Provavelmente, ao ser aquecido o composto muda sua estrutura, e o resultado se reflete no espectro de PL do filme fino, que não coincide mais com o espectro de PL do material na forma de pó. Essa mudança de ambiente químico pode indicar, por exemplo, a perda de água do

material ou um rearranjo estrutural do filme. Para avaliar se esta hipótese é razoável, ou se se trata de uma degradação térmica, é necessário avaliar a curva de TG, apresentada na Figura 5-3.

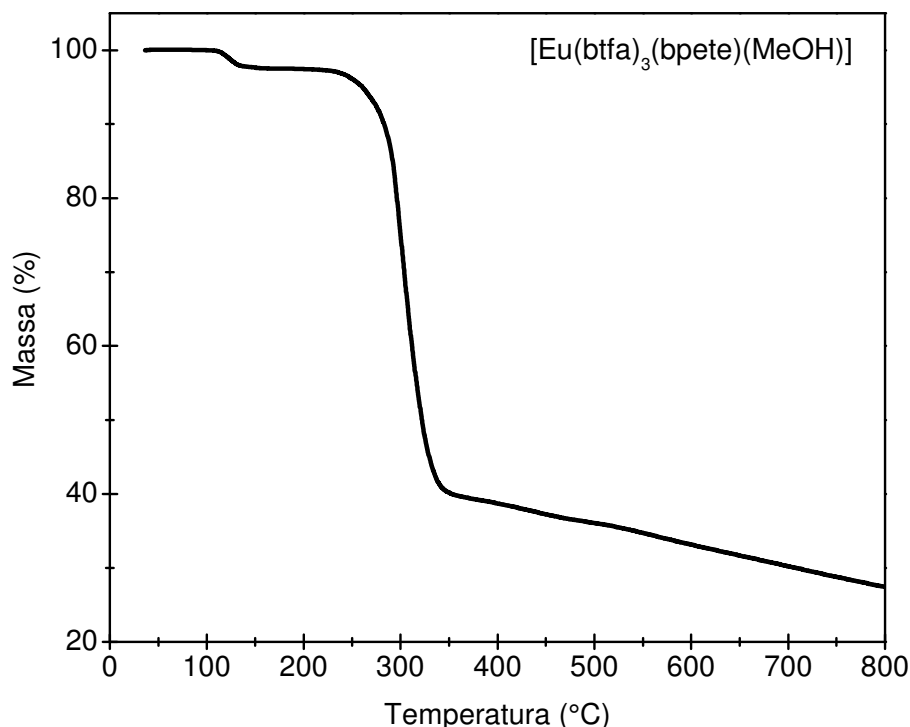


Figura 5-3 – Curva TG para o complexo t-Eu

Não se observa nenhum evento de perda de massa até 110°C. No intervalo de 110 a 140°C, observa-se um decréscimo de apenas 3% de massa, indicando que alguma molécula de água poderia estar presente na amostra. Na faixa de 235 a 360°C, ocorre um evento de perda massa significativa, de 60,3%. Claramente, o material não é termicamente estável a partir de 235°C, passando a sofrer forte degradação. Atingidos os 360°C, a curva continua a cair suavemente até 800°C, temperatura final de análise, onde ainda restam 27,4% da massa total do complexo t-Eu. Verifica-se que não ocorre degradação desta espécie em temperaturas abaixo da temperatura de deposição, que é de aproximadamente 180°C–200°C.

Espectros à baixa temperatura ( $T = 77\text{K}$ ) foram registrados para o complexo t-Eu na forma de pó e de filme fino sobre vidro (Figura 5-4 (a)), na faixa espectral de 570 a 710nm, com excitação em 360nm. Estão presentes as bandas finas de emissão características das transições intraconfiguracionais  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , para  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros obtidos apresentam

maior resolução em todas as bandas em comparação aos espectros anteriores. Em especial, na Figura 5-4 (b) é apresentado um aumento na região de 605 a 630nm no espectro do filme fino, no qual nota-se que as bandas relativas à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  estão desdobradas em 5 componentes. Ainda assim, é possível notar grande diferença no perfil dos espectros obtidos para o pó e para o filme fino. Isto indica que apesar de o complexo não degradar ao ser aquecido, ele certamente se modifica.

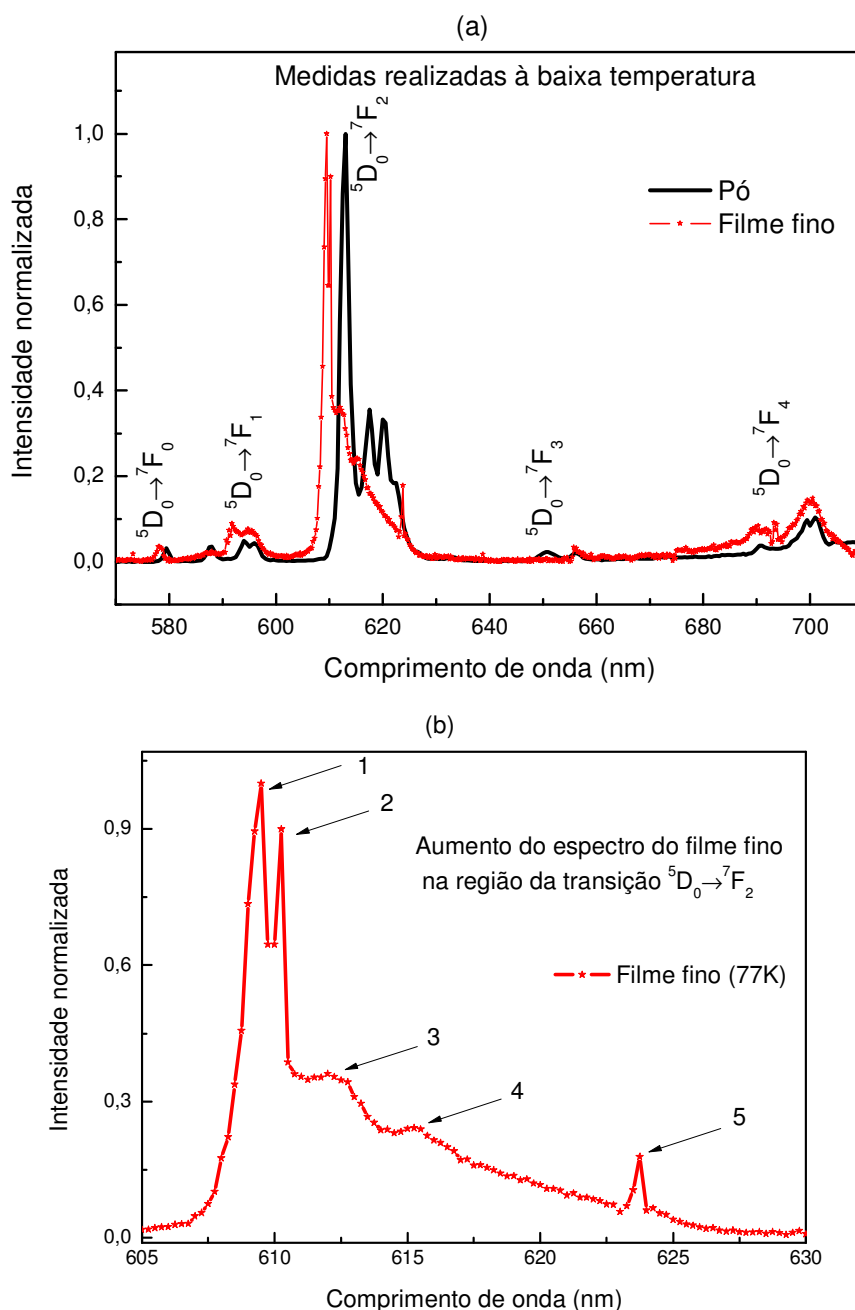
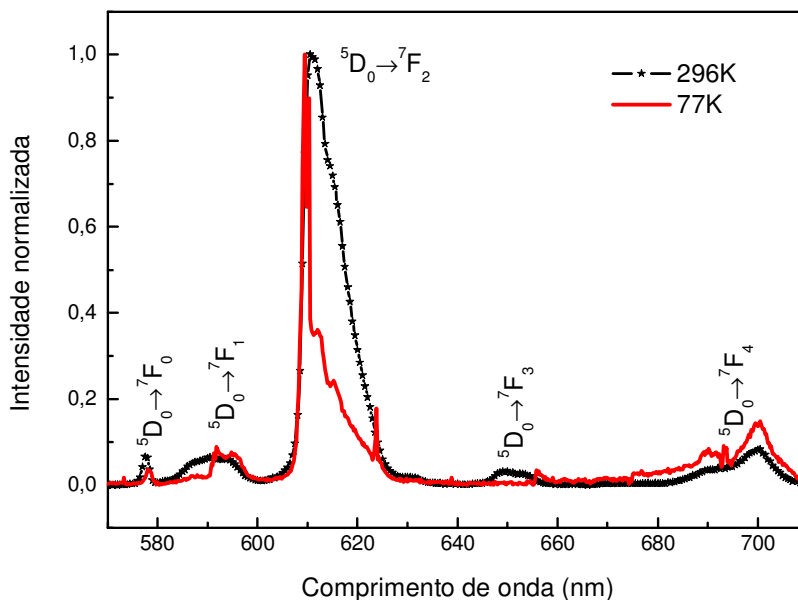


Figura 5-4 – (a) Espectro de PL obtido à baixa temperatura (77K) para o complexo t-Eu em pó (linha preta contínua) e em filme fino (linha vermelha com símbolos), no intervalo 570-710nm, com excitação em 360nm. (b) Aumento do espectro do filme fino na região da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

Na Figura 5-5, ao comparar-se o espectro obtido para o filme fino à baixa temperatura (77K) e à temperatura ambiente (293K), nota-se uma melhor resolução para a medida realizada a 77K.



**Figura 5-5 - Espectro de PL obtido à baixa temperatura (77K) e à temperatura ambiente (293K) para o complexo t-Eu em filme fino sobre vidro, no intervalo 570-710nm, com excitação em 360nm.**

Tendo caracterizado o complexo t-Eu quanto à sua absorção e fotoluminescência (293 e 77K), garantido que o mesmo não degrada quando submetido à evaporação térmica e verificado a possibilidade de formação filme fino térmico, iniciou-se o estudo da principal característica deste material: o aumento da intensidade de emissão quando exposto à radiação UV.

Lima *et al* [69] relatam que ao irradiar-se o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$  em pó com radiação UV-A ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ), há um aumento de pelo menos uma ordem de grandeza na intensidade de emissão do material, e uma fotoestabilidade de no mínimo dez horas (veja Figura 5-6, gentilmente cedida pelo autor). Um mecanismo baseado na fotoisomerização trans-cis de ambos os radicais *t*- e *c*-bpete foi proposto para explicar a fotoestabilidade anormal deste composto, quer no estado sólido ou em solução.

A fim de verificar se era possível reproduzir os resultados obtidos pelos autores, foi realizada uma medida da intensidade de emissão do complexo em pó em função do tempo, no modo *Timebased* - Figura 5-7 (neste modo, os

comprimentos de onda de excitação e emissão são mantidos fixos e a intensidade de emissão é analisada em função do tempo).

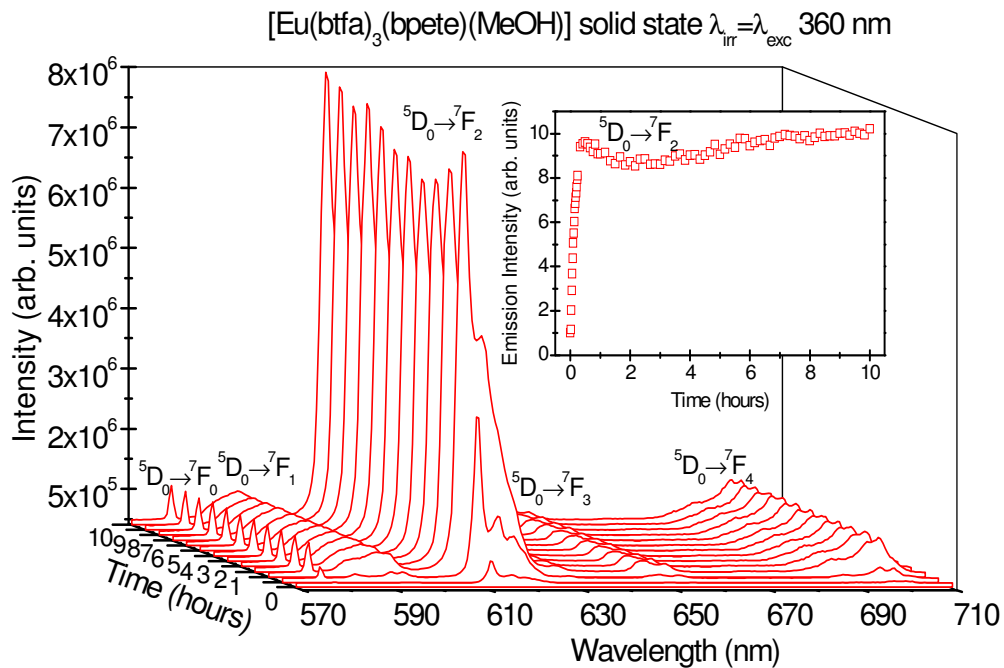


Figura 5-6 - Espectros de PL do complexo t-Eu na forma de pó em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em função do tempo de irradiação. (figura gentilmente cedida por P. P. Lima)

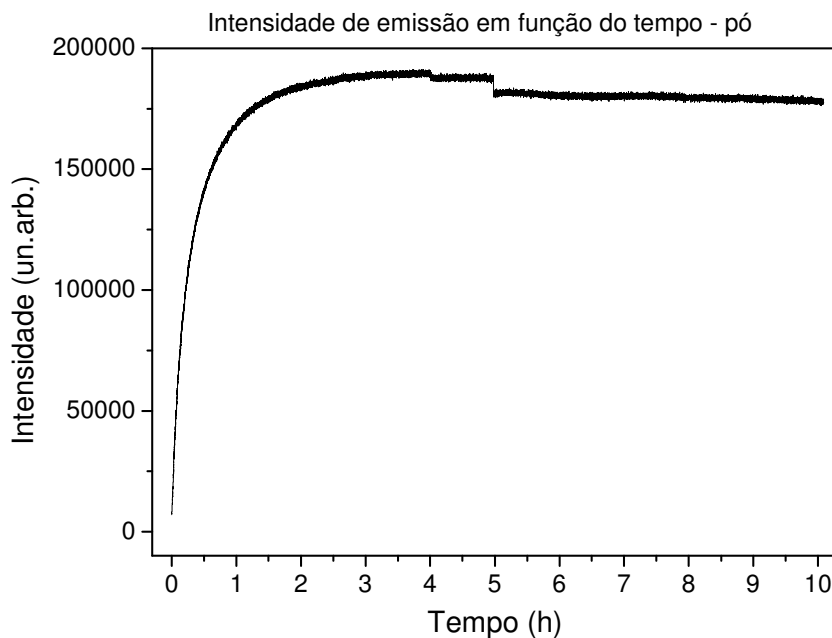


Figura 5-7 – Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  da amostra de t-Eu na forma de pó em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ).

A mesma estabilidade relatada no artigo foi observada: o complexo apresentou um ganho de intensidade de aproximadamente 100 vezes e fotoestabilidade de pelo menos 10 horas. (a diminuição de intensidade observada nos pontos 1 e 2 devem-se a flutuações na rede elétrica)

No início da irradiação, as amostras em pó não apresentaram emissão visível a olho nu: somente após alguns minutos de irradiação, a cor vermelha característica da emissão do íon európio pôde ser observada.

Também foram reproduzidos os resultados obtidos por Lima *et al.* para solução de t-Eu  $10^{-4}$ M em clorofórmio (Figura 5-8). Espectros de fotoluminescência foram registrados utilizando  $\lambda_{exc} = 360$ nm e densidade de potência de  $57 \text{ W/m}^2$  (valores estes utilizados em todas as medidas de agora em diante, salvo se indicada outra informação). Primeiramente, registrou-se a PL da amostra não irradiada. A seguir, irradiou-se a amostra por 10 minutos, e registrou-se outro espectro. Este procedimento foi repetido até completar duas horas de irradiação, quando foram realizadas duas medidas com intervalo de 15 minutos, e depois, três medidas com intervalo de 30 minutos, totalizando 4 horas de exposição. Os espectros de emissão da solução em função do tempo de irradiação são apresentados na Figura 5-9. No gráfico inserido pode-se observar a dependência da intensidade de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  com o tempo de irradiação.

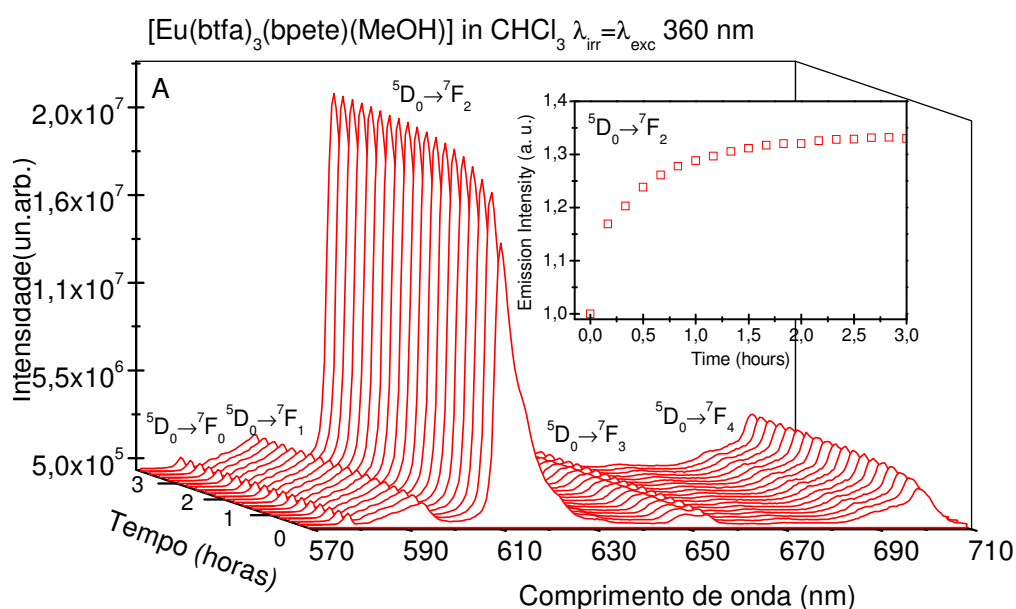
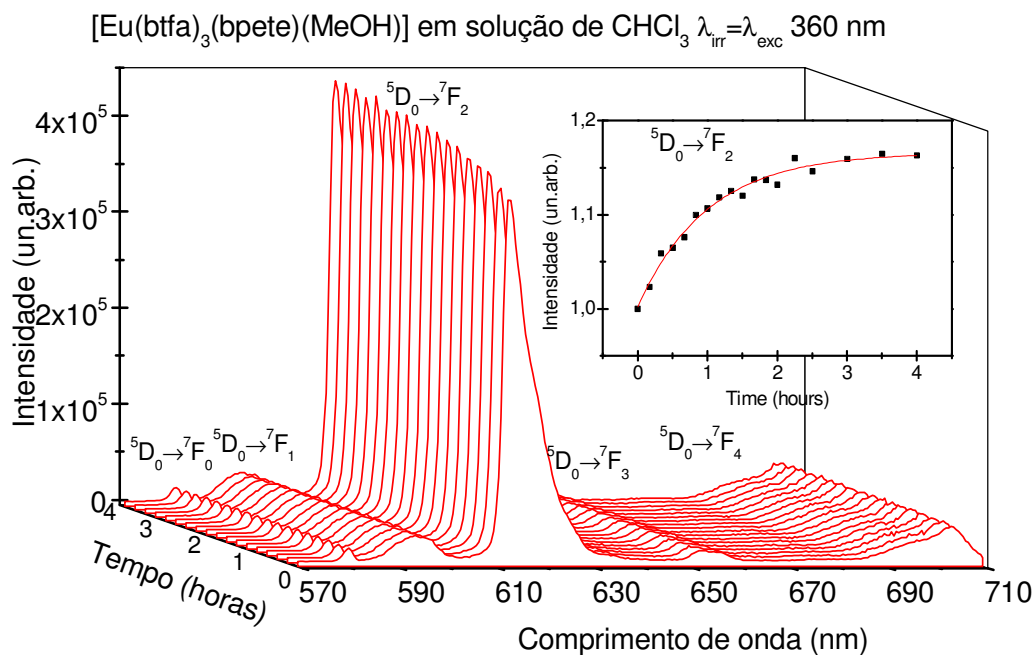


Figura 5-8 - Espectros de emissão da solução do complexo t-Eu em  $\text{CHCl}_3$  ( $10^{-4}$ M) em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360$ nm). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em função do tempo de irradiação. (figura gentilmente cedida por P. P. Lima)



**Figura 5-9 – Espectro de emissão da solução do complexo t-Eu em CHCl<sub>3</sub> (10<sup>-4</sup>M) em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ). Figura inserida: intensidade de emissão da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação.**

De acordo com a Figura 5-9, há um aumento na intensidade de emissão da solução durante as três primeiras horas de irradiação. A saturação pode ser observada após aproximadamente 3 a 4 horas, com valores em torno de 15% maiores do que o inicial.

Teste realizado com um valor menor de densidade de potência (31W/m<sup>2</sup>) indicou que o aumento de intensidade pôde ser observado, mas sem que a saturação fosse atingida, mesmo após 455 minutos (7h35min) de irradiação.

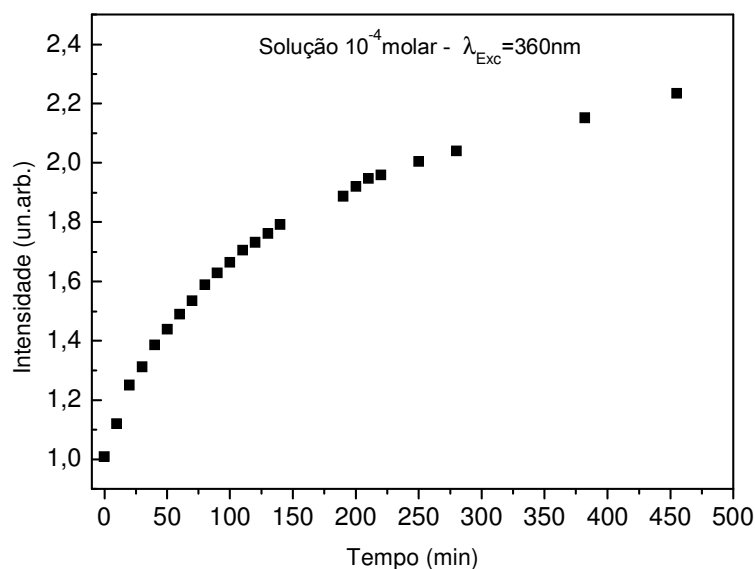


Figura 5-10 – Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  da solução do complexo t-Eu em  $\text{CHCl}_3$  ( $10^{-4}\text{M}$ ), em função do tempo de irradiação, para densidade de potência igual a  $31 \text{ W/m}^2$ .

Com a certeza de que é possível reproduzir, sob as mesmas condições, os resultados reportados na literatura para o complexo t-Eu, iniciou-se o estudo deste material na forma de filme.

Filmes *casting* foram produzidos sobre quartzo a partir da mesma solução em clorofórmio ( $10^{-4}\text{M}$ ) utilizada para registrar os espectros da Figura 5-9. Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 5-11 e Figura 5-12.

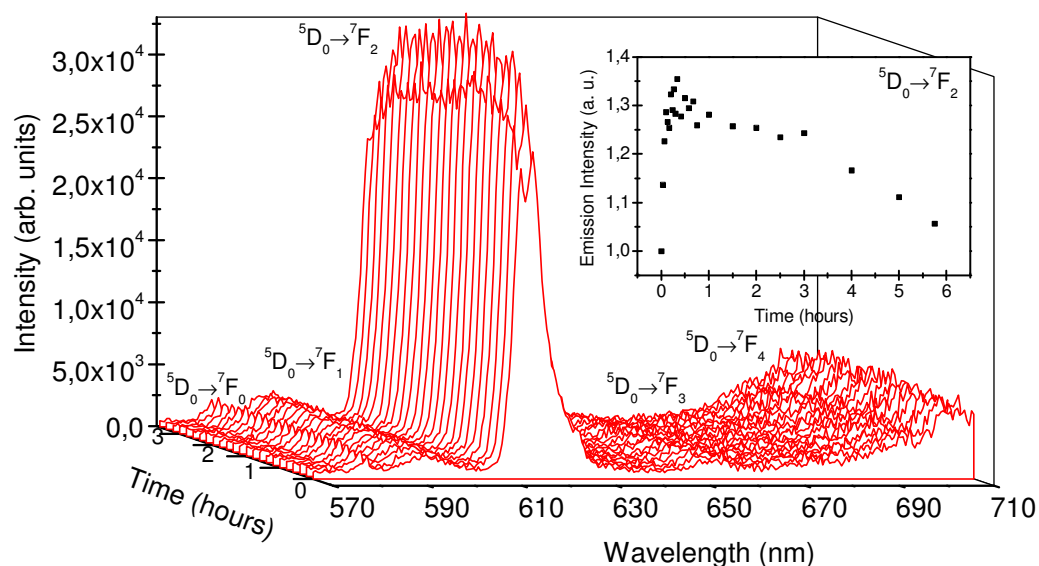
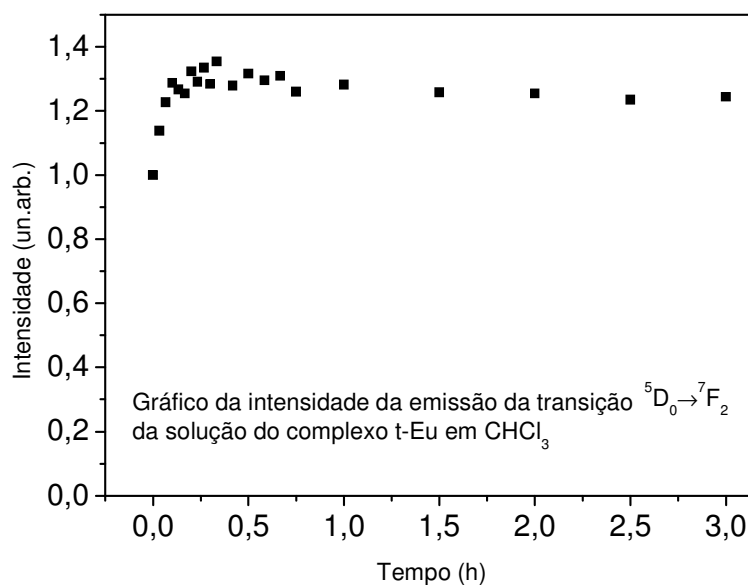


Figura 5-11 - Espectros de emissão do filme *casting* em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação (para um total de 6 horas).

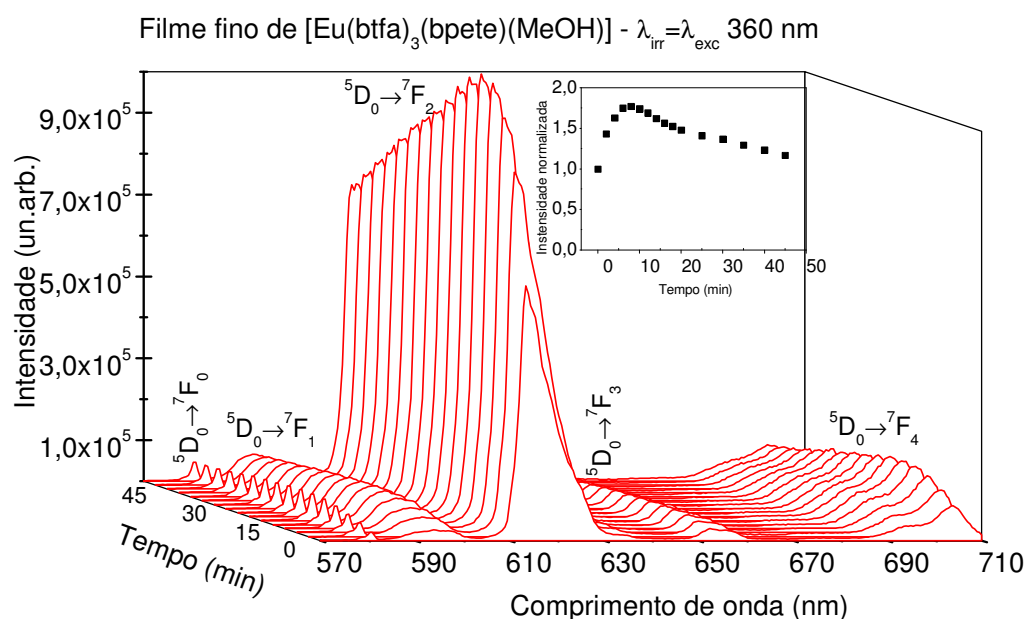




**Figura 5-12 - Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do filme casting sobre quartzo, em função do tempo de irradiação (para um total de 3 horas).**

Os filmes *casting* apresentaram um aumento na intensidade de emissão nos primeiros 20 minutos de irradiação, seguidos de uma estabilidade de aproximadamente 3 horas. Depois de 6 horas de irradiação, a intensidade ainda não atingira seu valor inicial. Este resultado é bastante interessante, pois a estabilidade de 3h observada para os filmes casting foi a mesma relatada na literatura para as amostras em solução. Isto pode indicar que o solvente ainda não havia evaporado completamente da amostra ao realizar-se a medida. Apesar desta estabilidade, aparentemente as propriedades do complexo dissolvido em clorofórmio não são completamente mantidas ao se passar para a forma de filme, visto que estas amostras apresentaram um perfil completamente diferente dos perfis obtidos para as amostras em pó e em solução. Além de mais ruidoso, estes espectros possuem a emissão relativa à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  desdobrada em dois picos, o que não ocorre com as demais amostras. Isso se deve à interação do material com o solvente.

Filmes finos termicamente depositados também foram produzidos para a caracterização do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$ . A primeira amostra analisada, com 200nm de espessura, foi depositada sobre quartzo. O estudo de seu comportamento em função do tempo de irradiação foi conduzido, e os espectros de PL são apresentados na Figura 5-13.



**Figura 5-13 - Espectros de emissão do filme fino depositado termicamente em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em função do tempo de irradiação.**

Os resultados obtidos para filme fino são interessantes e completamente diferentes dos resultados obtidos para pó, solução e filme *casting*. Durante os primeiros 10 minutos de irradiação, a emissão é intensificada\*\* – o que está em acordo com os resultados publicados para o complexo.<sup>69</sup> Depois disso, entretanto, a intensidade de emissão diminui, indicando provável fotodegradação da amostra, como a que normalmente ocorre em complexos beta-dicetonatos.<sup>111</sup>

Uma possível explicação para este fenômeno seria que a presença do substrato impõe um vínculo mecânico à isomerização trans-cis do radical bpete. Dessa forma, as moléculas, que antes estavam livres para se movimentar, agora encontram uma restrição mecânica, respondendo à influência do substrato. Acredita-se que as moléculas presentes na superfície do filme (mais distantes do substrato, portanto) conseguem, inicialmente, converter a energia fornecida em movimento, sofrendo a isomerização trans-cis, que resulta no aumento da intensidade de emissão nos primeiros 10 minutos. Entretanto, depois das camadas superficiais, a radiação UV passa a atingir as moléculas mais internas do filme, cada vez mais próximas ao substrato, até o momento que são atingidas moléculas que não conseguem se movimentar. A fotoisomerização é então

\*\* Vale ressaltar que a intensificação observada para filmes finos é bem inferior à obtida para o pó: para filmes, o máximo valor atingido é quase o dobro do inicial, ao passo que para o pó, o aumento é de no mínimo 10 vezes.

interrompida – não porque tenha chegado a um estado estacionário no qual as taxas de formação e desaparecimento de cada espécie são iguais, mas sim porque a presença do substrato impõe um vínculo a este processo. Neste ponto, começa a fotodegradação do filme.

Outra característica interessante dos filmes finos depositados termicamente é que sua emissão pode ser observada a olho nu assim que o filme é irradiado, ao contrário do que acontece com a amostra na forma de pó. Este é um forte indício que a deposição térmica induz a isomerização trans-cis. Esta é também a justificativa para que o aumento na intensidade de emissão do filme seja bem menor do que o aumento observado para o pó.

Com o intuito de compreender melhor o comportamento dos filmes finos termicamente depositados quando irradiados, fez-se necessário o estudo da influência de três parâmetros principais: espessura do filme, tipo de substrato e densidade de potência.

Para a análise do primeiro parâmetro, filmes finos de diferentes espessuras foram depositados sobre o mesmo tipo de substrato. Os valores de intensidade foram normalizados em relação ao máximo de emissão de cada medida. Filmes de 100, 150, 200 e 10000nm (10 $\mu$ m) foram depositados sobre quartzo, e o gráfico da intensidade de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em função do tempo de irradiação é apresentado na Figura 5-14.

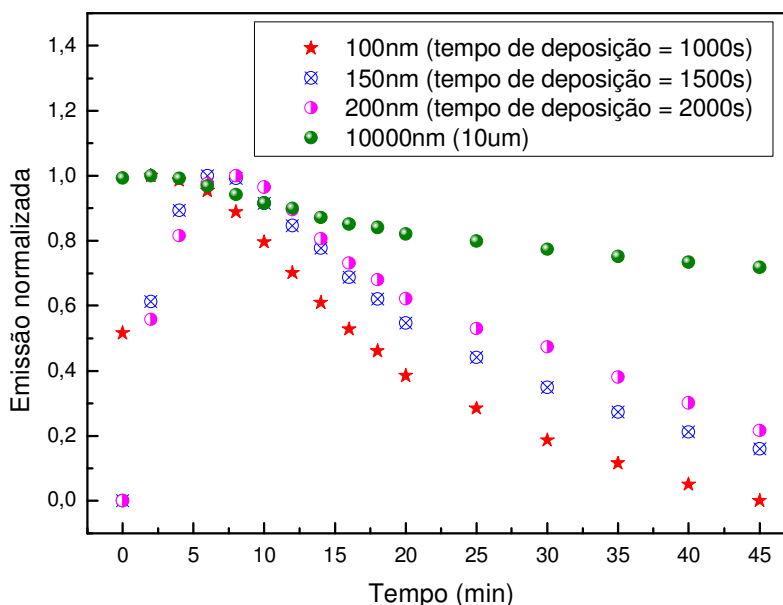


Figura 5-14 - Gráfico da intensidade de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em função do tempo de irradiação, para diferentes espessuras de filme sobre quartzo.

A espessura mostrou-se um parâmetro relevante nos resultados de fotodegradação. Acima de 100nm, o processo de fotodegradação diminui com o aumento da espessura. Duas hipóteses foram levantadas para explicar este resultado:

(a) Influência do substrato

Quanto maior a espessura do filme, maior é a distância entre as camadas superficiais e o substrato e, portanto, menor a influência do substrato. Sem esta influência, o material está livre para sofrer a isomerização trans-cis. Já os filmes de menor espessura (ou as camadas mais próximas do substrato) respondem fortemente à presença do quartzo, tendo seu movimento restrito e apresentando maior fotodegradação.

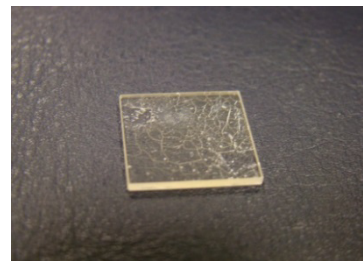
(b) Quantidade de material

Quanto maior a espessura, maior a quantidade de material presente no filme. E quanto mais material, maior o tempo necessário para que o processo de fotodegradação ocorra.

Assim sendo, as medidas não são conclusivas para se determinar a razão desta mudança de comportamento da fotodegradação em função da espessura.

Diferentemente de todos os resultados obtidos até o momento para todos os tipos de amostra, o filme espesso de 10 $\mu$ m sobre quartzo não apresentou um aumento na sua intensidade de emissão ao ser exposto à radiação UV ( $\lambda_{exc} = 360nm$ ). A explicação para este comportamento é a mesma que outrora: a deposição térmica já induz a isomerização trans-cis.

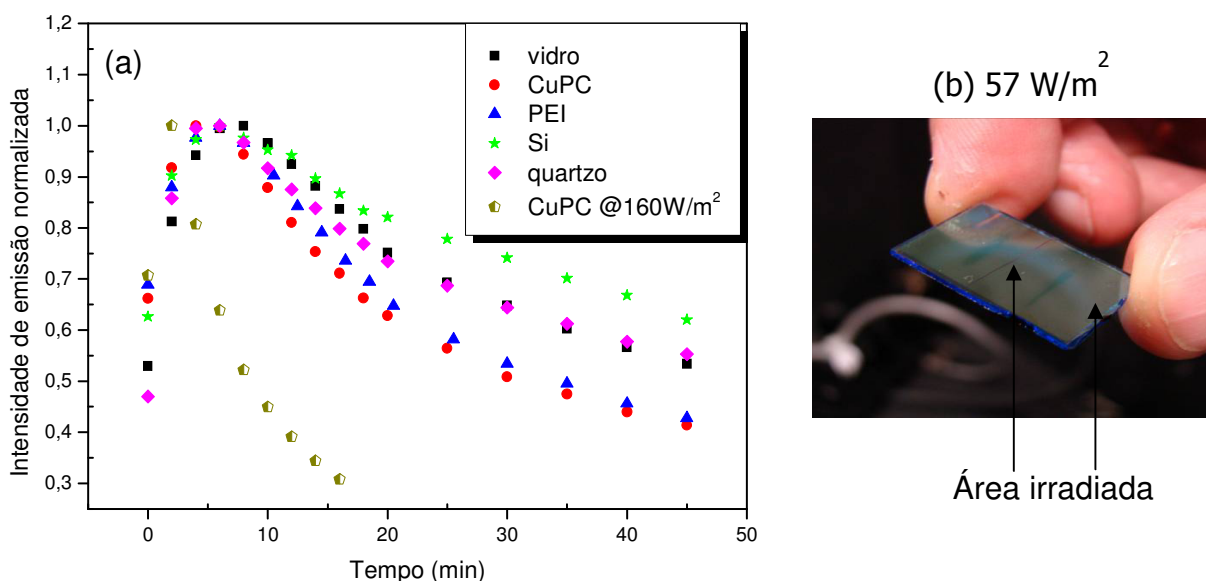
Como o tempo para crescer este filme é longo, ao final da deposição a cinética trans-cis já terminou, e o máximo de intensidade já foi atingido. O filme de 10 $\mu$ m era transparente (Figura 5-15), tinha a cor amarelada, mas estava todo trincado ao ser retirado da câmara de deposição.



**Figura 5-15 - Aparência do filme de 10 $\mu$ m**

Para avaliar a influência do tipo de substrato utilizado, foram depositados filmes finos sobre cinco substratos diferentes: vidro, quartzo, silício, ftalocianina de cobre (CuPC) e o polímero poli-éter-imida (PEI). Os filmes de t-Eu foram fabricados durante a mesma deposição para garantir a mesma espessura em todos os casos: 100nm  $\pm$  3%. (Para produzir o substrato CuPC, um filme de

70nm de ftalocianina de cobre foi previamente depositado sobre vidro. O polímero PEI foi escolhido por já ser estudado em nosso laboratório.<sup>122)</sup> Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5-16.



**Figura 5-16 – (a) Gráfico da intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação, para diferentes substratos e densidade de potência. Espessura do filme: 100nm. (b) Foto da área irradiada no filme sobre CuPC.**

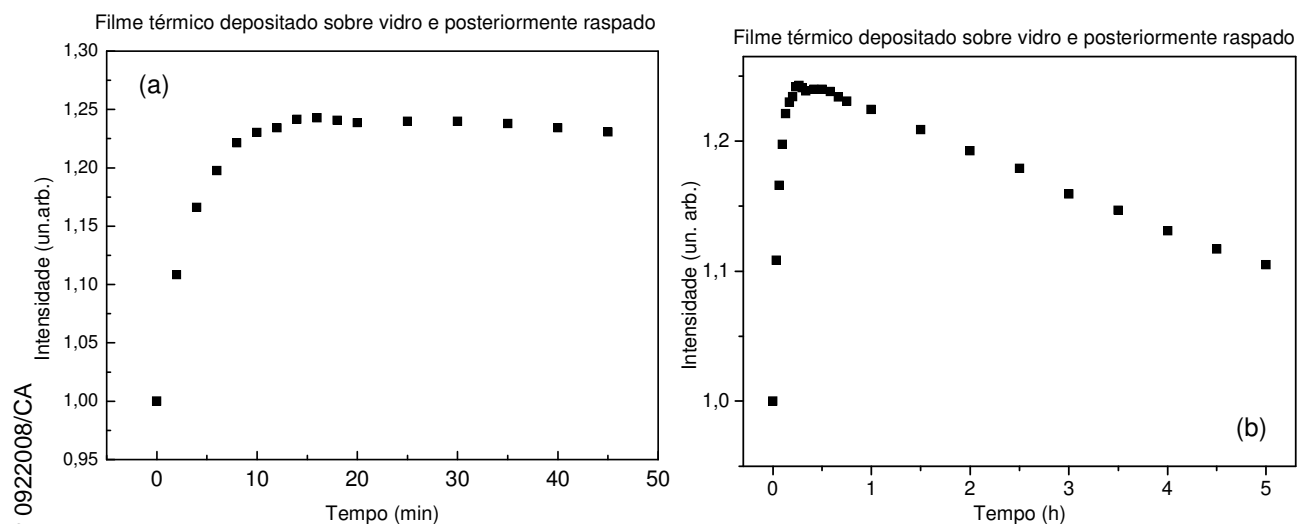
Com base nos resultados obtidos, acredita-se que o tipo de substrato influencie na fotodegradação. A fotodegradação foi observada de maneira mais proeminente em substratos macios, como o CuPC e a PEI. Substratos macios possibilitam uma melhor acomodação do filme. Para substratos mais duros, a fotodegradação foi menor. Acredita-se que novamente a explicação é a restrição mecânica imposta pelo substrato à isomerização trans-cis do ligante bpete. Aparentemente, substratos macios interagem mais fortemente com o filme, e, portanto, dificultam a isomerização, facilitando assim a fotodegradação da amostra.

Na Figura 5-16 (b) é apresentada uma foto da amostra de filme fino depositado sobre CuPC, irradiado a 360nm com densidade de potência de 57W/m<sup>2</sup>. Nesta imagem é possível observar claramente as duas regiões do filme que foram irradiadas.

A amostra de CuPC foi escolhida para avaliar a influência da densidade de potência utilizada. Além do valor padrão de 57W/m<sup>2</sup>, foi utilizado um valor aproximadamente três vezes maior, de 160W/m<sup>2</sup>. O resultado obtido (também

apresentado na Figura 5-16a) está de acordo com o esperado: quanto maior a densidade de potência, maior a fotodegradação do material.

Ainda avaliando a influência do substrato na fotodegradação da amostra, um novo teste foi realizado: um filme térmico espesso (10 $\mu$ m) foi depositado sobre vidro e depois foi raspado, retirando-o da superfície do vidro. O filme raspado foi então submetido à irradiação e fotoluminescência, e o resultado obtido é apresentado abaixo (Figura 5-17).



**Figura 5-17 – Filme raspado: gráfico da intensidade de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em função do tempo de irradiação: (a) 60 minutos e (b) 5 horas.**

Ao ser raspado, o material não apresenta o decaimento observado para as curvas dos filmes térmicos, mas sim, repete o comportamento do pó até certo ponto, apresentando um aumento da intensidade de emissão, seguido de estabilidade. A amostra de filme raspado foi a primeira na forma de filme a apresentar estabilidade térmica de pelo menos 50 minutos. Pode-se notar que o aumento de intensidade é de quase 25%, e que após 5 horas de irradiação, a intensidade ainda apresenta valor superior ao inicial em no mínimo 10%. O processo de fotodegradação ocorre de forma muito mais lenta do que quando o filme está no substrato.

Neste caso, as duas hipóteses levantadas para a fotodegradação dos filmes finos também se aplicam:

- (a) Quando o filme é retirado do substrato, a restrição mecânica à isomerização cis-trans do radical bpete é parcialmente removida, e a fotoestabilidade é, em parte, restaurada, assemelhando-se ao comportamento observado no pó.

- (b) Ao ser raspado, o filme deixa de ter alguns nanômetros de espessura e passa, na nova amostra, a ter uma quantidade significativa de material acumulado. E talvez essa maior quantidade de material acumulado faça com que seja necessário mais tempo para se observar a fotodegradação.

Com o objetivo de se levantar a maior quantidade de informações possíveis sobre o complexo t-Eu, decidiu-se também analisar o material que fica fundido no cadinho ao realizar-se a deposição térmica. Para isso, o material também foi raspado. Entretanto, a principal diferença com relação à análise anterior, do filme térmico raspado, é que esta amostra não chegou a passar pela fase vapor, além de, é claro, não ter formado filme.

Os espectros obtidos para o material fundido no cadinho encontram-se na Figura 5-18.

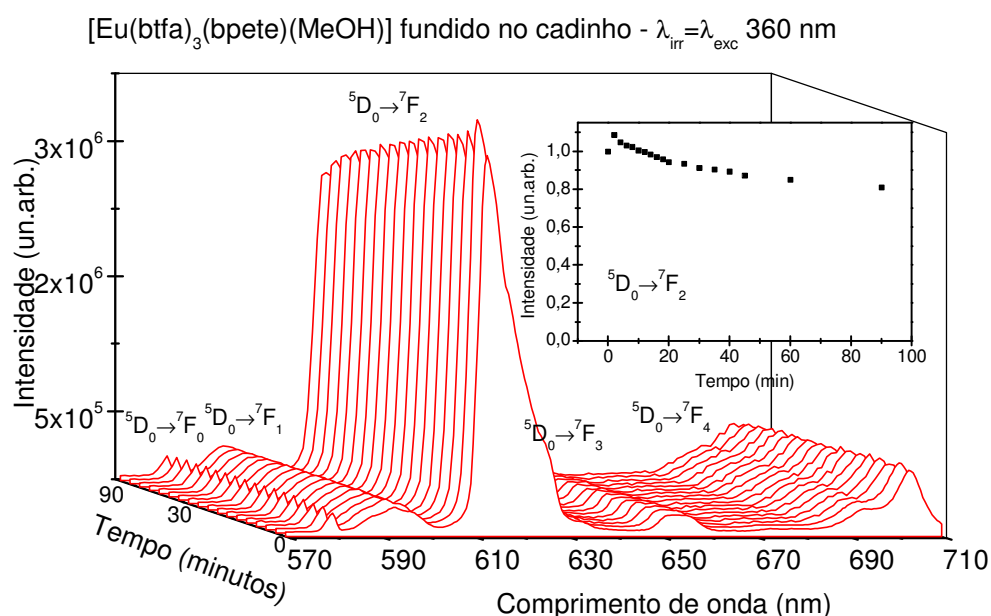
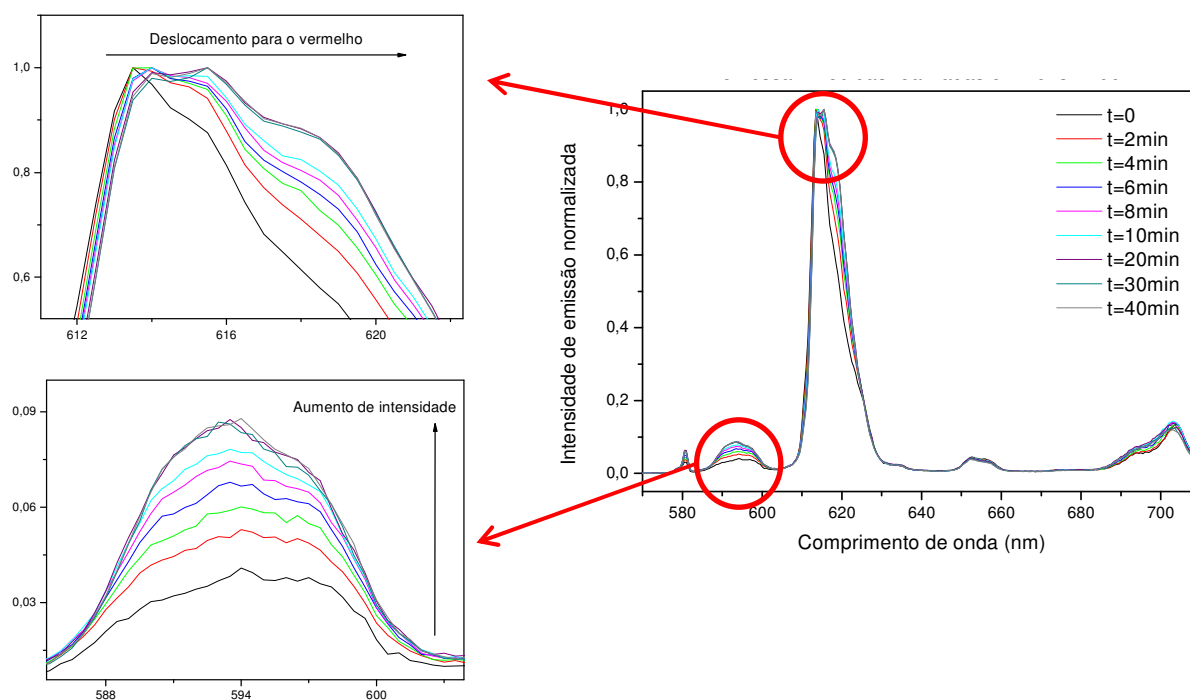


Figura 5-18 - Espectros de emissão do material fundido no cadinho e raspado, em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação.

O material fundido tem um comportamento que se assemelha ao do filme espesso: apresenta apenas um pequeno aumento na intensidade de emissão, seguido de uma degradação muito mais lenta do que a do filme fino.

Durante a análise dos resultados obtidos para o complexo Eu(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)MeOH, notou-se que a relação entre as intensidades de emissão de algumas das transições do európio não se mantinham constantes (Figura 5-19).

Então para comparar a intensidade de emissão dos vários espectros de uma mesma amostra, calculou-se a razão  $R_{21}$  entre a área sob a curva de emissão da transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é permitida por dipolo magnético, assim a sua intensidade é constante e não varia com o ambiente químico, e por isso, foi escolhida como referência.



**Figura 5-19 - Espectros de emissão normalizados para um filme fino de 200nm do complexo t-Eu. Ampliação das regiões entre 585 e 610nm (transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) e no pico entre 612nm e 622nm (transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ).**

Os valores calculados de  $R_{21}$  são apresentados na Tabela 5-1. Quanto maior o valor de  $R_{21}$ , mais intensa é a cor vermelha de emissão. Após 10 minutos ocorre o equilíbrio fotodinâmico cis  $\rightleftharpoons$  trans, e as estruturas/intensidades relativas não mudam mais. Acredita-se que a superfície impossibilita a manutenção do equilíbrio cis  $\rightleftharpoons$  trans e a fotodegradação começa a ocorrer.



Tabela 5-1 – Cálculo das razões  $R_{21}$  em função do tempo de irradiação.

Tempo de irradiação (min)	Razão $R_{21}$
0	18,2
2	14,9
4	13,6
6	12,5
8	11,8
10	11,4
12	11,1
14	11,0
16	11,0
18	10,9
20	11,0
25	11,1
30	11,0
35	10,9
40	10,8
45	10,6

A espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) também foi utilizada como ferramenta na caracterização do composto em estudo. O objetivo era comparar os espectros antes e depois da irradiação a fim de determinar se haveria alguma mudança no comportamento. Para isso, foram registrados espectros de um filme fino de 200nm depositado termicamente sobre silício. A irradiação foi realizada utilizando uma lâmpada He-Xe da Oriel, com  $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$  e densidade de potência de  $139\text{ W/m}^2$ . Primeiramente, foi registrado um espectro para a amostra sem irradiar. Depois, essa mesma amostra foi irradiada por 6,5 min, 14,5 min e 28,5min e medida nas mesmas condições que a primeira. (Visto que a densidade de potência utilizada era bem superior ao valor escolhido como padrão –  $57\text{ W/m}^2$  –, o tempo de exposição foi recalculado)

Os espectros foram registrados em um espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer no modo de transmissão, no intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados são apresentados na Figura 5-20, na faixa de  $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

É possível notar algumas mudanças no perfil do espectro em função do tempo irradiação. As atribuições das principais frequências estão resumidas na Tabela 5-2. Em particular, pode-se destacar:

- ✓ 1680  $\text{cm}^{-1}$ : estiramento C=O e C=N.

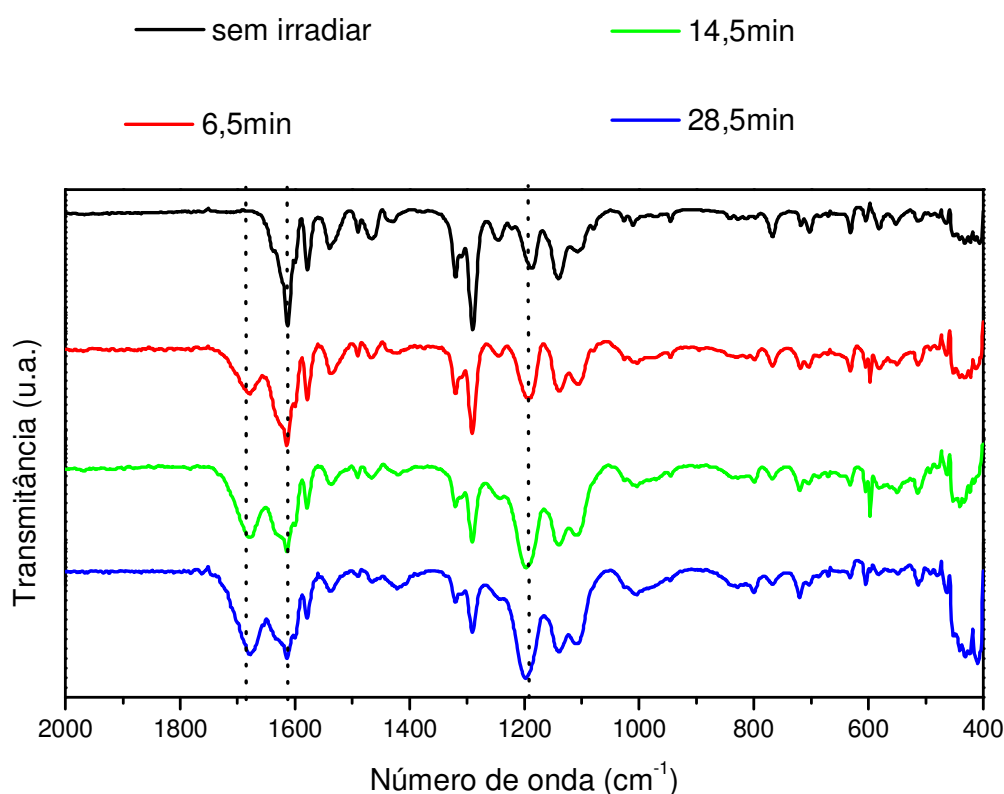
Este pico não está presente no espectro da amostra sem irradiar, mas surge logo após a primeira irradiação e aumenta em função do tempo.

- ✓ 1610  $\text{cm}^{-1}$ : interação entre C=C do anel e C=N da piridina; estiramento C=O da beta-dicetona.

Há uma diminuição drástica da intensidade deste pico em função do tempo de irradiação.

- ✓ 1190  $\text{cm}^{-1}$ : deformação angular da ligação C–H.

É observado um aumento na intensidade deste pico em função do tempo de irradiação.



**Figura 5-20 - Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) de um filme fino depositado termicamente do complexo t-Eu em função do tempo de irradiação (espessura: 200nm).**

Ao atingir o equilíbrio cis-trans, a forma ceto passa para a forma enólica e é isso que é observado no espectro de FTIR.

Tabela 5-2 – Frequências vibracionais características

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Comportamento
1680	✓ Estiramento C=O e C=N	Aumenta (surge)
1630	✓ Estiramento assimétrico das ligações conjugadas C=C e C=O da forma enólica	
1610	✓ Interação entre C=C do anel e C=N da piridina ✓ Estiramento C=O da beta-dicetona	Diminui
1540	✓ C-H aromáticos	Diminui
1420	✓ Estiramento C-F	Aumenta (surge)
1190	✓ Deformação angular da ligação C-H	Aumenta
1000	✓ Interação entre C=C do anel e C=N da piridina	Aumenta
765	✓ Estiramento C-F	
630	✓ Deformação assimétrica CF <sub>3</sub> ✓ Deformação angular da ligação C-H	

Observam-se algumas frequências de vibração relativas aos estiramentos do anel quelato (consequência do equilíbrio ceto-enólico), em particular: em 1630 cm<sup>-1</sup> (estiramento simétrico C=O e assimétrico C=C) e em 1420 cm<sup>-1</sup> (estiramento assimétrico C=O e estiramento C-F). Os estiramentos simétrico e assimétrico C=C do grupo fenil na região de 1610 cm<sup>-1</sup> também estão presentes. As contribuições relativas às vibrações da forma dicetona apresentam intensidade relativa tão mais baixa que as contribuições da forma enólica que a visualização de suas bandas fica prejudicada.

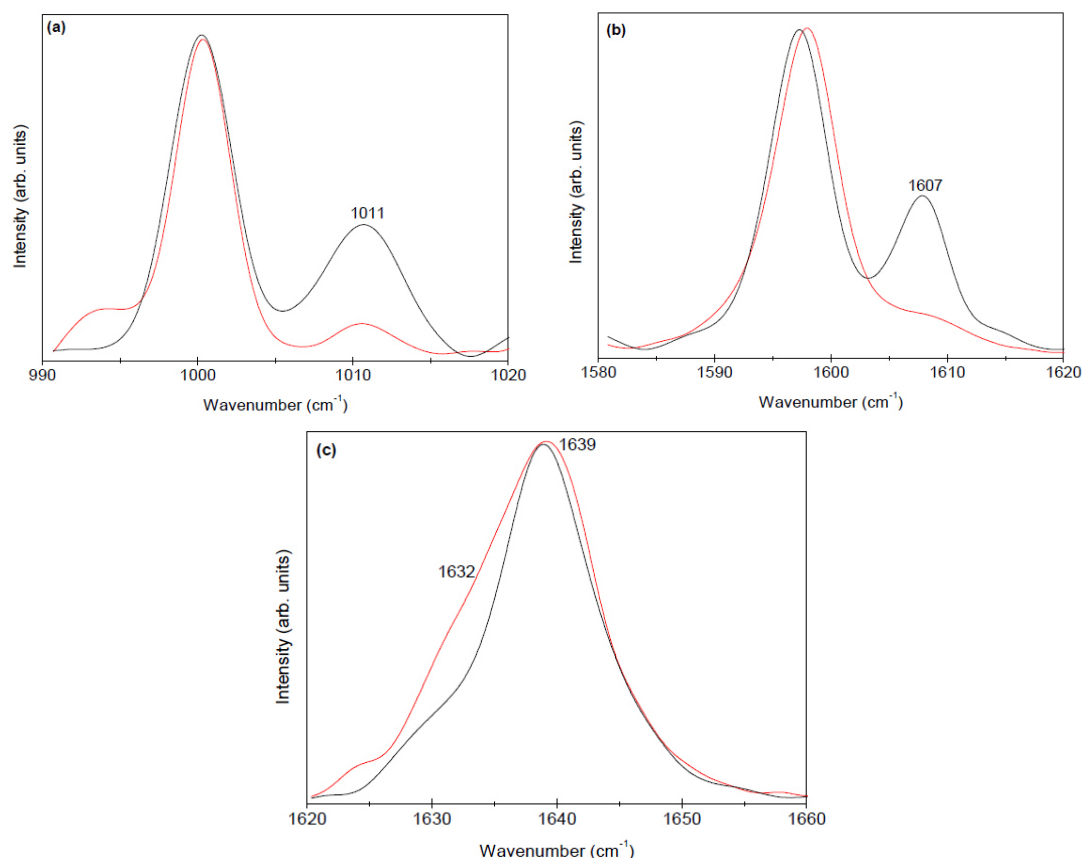
De 1500 a 1400 cm<sup>-1</sup> tem-se o intervalo de vibração de esqueleto envolvendo a deformação axial das ligações C-C dos anéis aromáticos. A região de 1300 a 900 cm<sup>-1</sup> apresenta muitas bandas e modos de vibração acoplados, sendo assim de difícil identificação e atribuição. Vale destacar que o pico em 1290cm<sup>-1</sup> tem sua intensidade bastante diminuída em função do tempo de irradiação. Entretanto, como ele está nessa região de difícil identificação, não foi possível fazer a atribuição da ligação.

Na região de baixas frequências pertencente ao intervalo 900-675 cm<sup>-1</sup>, também são observados picos que caracterizam compostos aromáticos, por exemplo, bandas resultantes da deformação angular fora do plano das ligações C-H dos anéis benzênicos.

O complexo Eu(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)(MeOH) também foi caracterizado via espectroscopia Raman. Filmes finos não irradiados foram caracterizados por

esta técnica para verificar se a quantidade de energia térmica fornecida durante a deposição seria suficiente para ativar o processo de isomerização *trans-cis*.

Os espectros Raman obtidos por Lima *et. al.* [69] para solução em clorofórmio ( $10^{-2}$  mol/L) foram utilizados como base de comparação e são apresentados na Figura 5-21. Os espectros registrados para o filme fino de 200nm depositado termicamente (não irradiado) são apresentados na Figura 5-22.



**Figura 5-21 – Espectros Raman de solução em clorofórmio ( $10^{-2}$  mol/L) antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da irradiação a 360nm durante 3 horas. As figuras (a), (b) e (c) correspondem a diferentes regiões de interesse. Resultados de Lima *et. al.* [69]**

Antes da irradiação (linha preta, Figura 5-21), o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})$  apresenta-se na forma *trans* (a quantidade de moléculas *cis* presente na amostra é inferior a 10%). De fato, as bandas em  $1011 \text{ cm}^{-1}$  (respiração do anel piridínico),  $1607 \text{ cm}^{-1}$  (modos de estiramento CC/CN do anel piridínico) e  $1639 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento etilênico C=C) são relativas ao radical *t-bpete*. Já a banda em  $1632 \text{ cm}^{-1}$  (linha vermelha) é característica da vibração do estiramento C=C do *cis-bpete*.

Depois da irradiação, a intensidade das bandas em  $1011\text{ cm}^{-1}$  e  $1607\text{ cm}^{-1}$  é significativamente reduzida, enquanto o comportamento contrário é observado para a banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$ . Não se observa o desaparecimento da banda em  $1639\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que um equilíbrio entre os dois isômeros é atingido depois da irradiação.

Os espectros Raman obtidos para o filme fino foram registrados no Laboratório de Difração e Espectroscopia, da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro, pelo Dr. Erlon Ferreira e são apresentados na Figura 5-22. Analisando-se os espectros obtidos, observa-se grande semelhança com as curvas registradas para a amostra em solução antes da irradiação (curvas pretas apresentadas na Figura 5-21), que correspondem à vibração de moléculas trans. Entretanto, uma simples comparação entre os espectros Raman não é a forma ideal para se concluir se a amostra depositada termicamente está na forma trans ou cis. Isto porque a cinética da isomerização cis-trans depende da temperatura (veja seção 2.6.2). Então mesmo com uma energia de ativação de  $600\text{ meV}$ ,<sup>††</sup> é possível que a isomerização ocorra a altas temperaturas. Como a deposição ocorre a aproximadamente  $453\text{K}$  ( $180^\circ\text{C}$ ), o processo já é ativado durante a deposição térmica. Esta conclusão já havia sido obtida com a observação a olho nu da emissão dos filmes depositados termicamente.

---

<sup>††</sup> O cálculo teórico foi realizado pela Dra. Mariela M. Nolasco, da Universidade de Aveiro, Portugal, pelo método deltaSCF.<sup>69</sup>

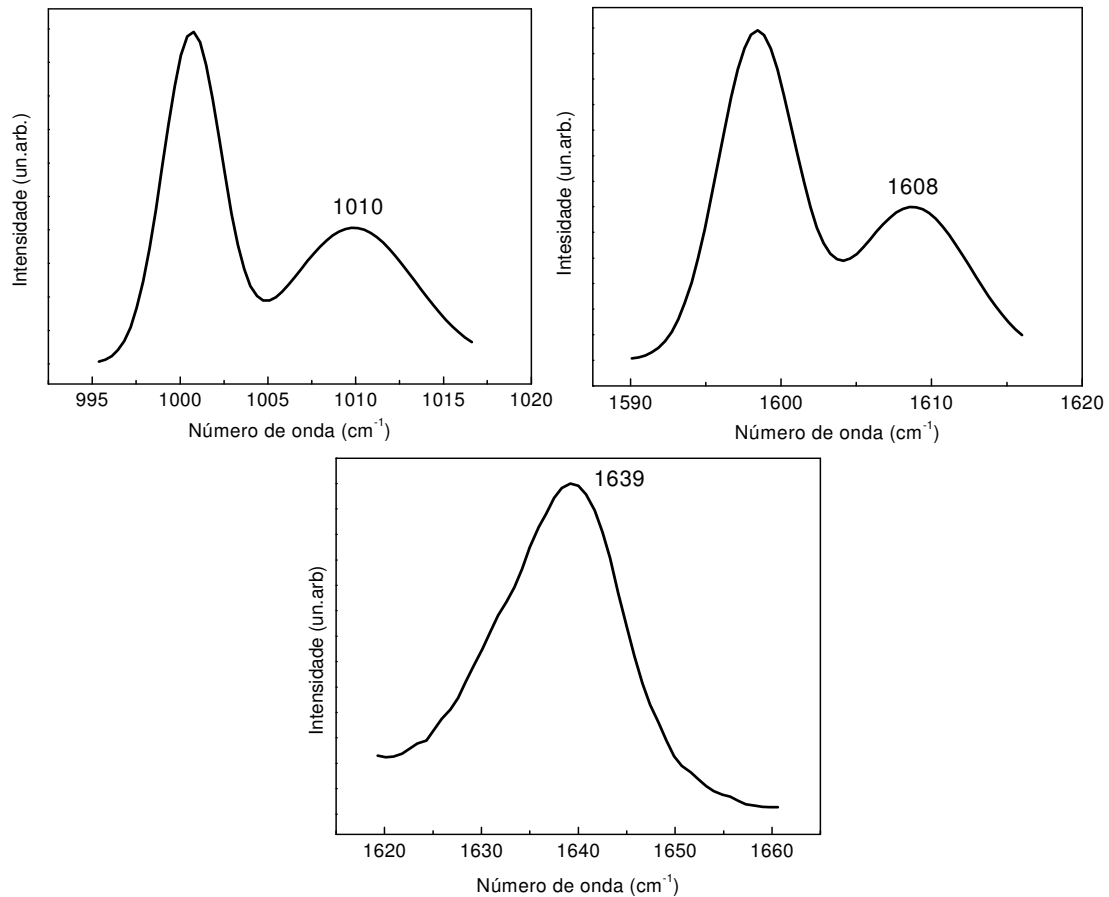


Figura 5-22 - Espectros Raman filme fino termicamente depositado (200nm) sem irradiar.

## 5.2. Caracterização eletroquímica

### 5.2.1. Voltametria cíclica

O voltamograma obtido para o complexo t-Eu é apresentado na Figura 5-23. O potencial de oxidação ( $P_{ox}$ ) foi determinado a partir do ponto onset, definido como a interceptação de duas retas projetadas, uma horizontalmente e outra sobre o sinal de oxidação.

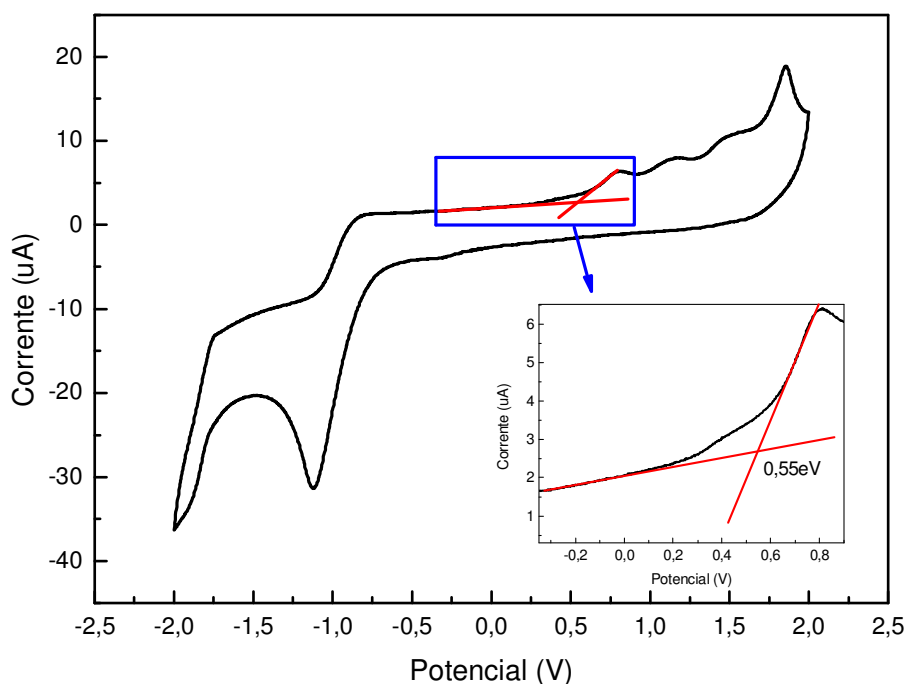


Figura 5-23 - Voltamograma obtido para o complexo t-Eu.

Utilizando a equação (3-5) e o potencial de oxidação  $P_{ox}$ , calculou-se o HOMO. A energia de gap óptico foi determinada a partir do ponto de inflexão da curva de absorvância, e o LUMO, da diferença entre HOMO e gap óptico. Os valores encontrados para o complexo t-Eu são apresentados na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 - Valores dos níveis de energia do complexo t-Eu

Parâmetro	t-Eu
$P_{ox}$	0,5 eV
Inflexão da absorção	364 nm
HOMO	4,9 eV
$E_{gap}$	3,4 eV
LUMO	1,5 eV

Os diagramas rígidos de energia serão apresentados na próxima seção, para cada dispositivo fabricado, juntamente com os valores dos níveis de energia e as funções trabalho dos materiais utilizados na fabricação dos OLEDs.

### 5.3. Fabricação de OLEDs e sua caracterização

Para a fabricação dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes, diversas estruturas foram testadas. A primeira arquitetura escolhida foi a de um dispositivo multicamada, utilizando MTCD como camada transportadora de buracos, t-Eu como camada emissora, BCP como camada bloqueadora de buracos e Alq<sub>3</sub> como camada transportadora de elétrons. Em todas as medidas de eletroluminescência (EL) utilizou-se ITO polarizado positivamente e Al negativamente (condição de polarização direta).

*Dispositivo 1:* (as espessuras das camadas estão entre parênteses, em nanômetros)

ITO / MTCD (25) / t-Eu (40) / BCP (5) / Alq<sub>3</sub> (15) / Al (100)

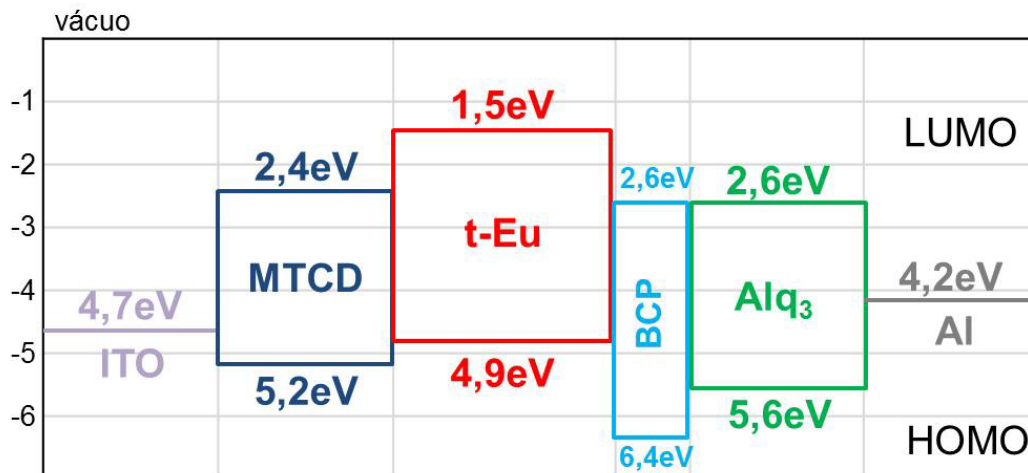


Figura 5-24 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 1*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

Este primeiro dispositivo não apresentou eletroluminescência, e as correntes atingidas foram muito baixas (ao aplicar-se 30V, a corrente era da ordem de dezenas de microampères), indicando que o dispositivo era muito resistivo.

A barreira para a injeção de elétrons, que neste caso corresponde à diferença entre o nível de Fermi do alumínio e o LUMO do Alq<sub>3</sub>, é de 1,6eV (veja Figura 5-24). Já a barreira para injeção de buracos corresponde à diferença entre o nível de Fermi do ITO e do HOMO do NPB, que é de 0,7eV. Comparando-se os dois valores, percebe-se que a diferença é significativa, e



que a barreira é bem maior no caso dos elétrons, o que sugere que no tipo de dispositivo estudado a injeção desses portadores é prejudicada.

A estrutura escolhida para o *Dispositivo 1* já foi empregada em outros dispositivos, tendo funcionado de forma satisfatória. Isto pode ser um indício de que o complexo t-Eu é muito resistivo, não conduzindo bem corrente quando se aplica tensão a um OLED que o contenha.

Além disso, acredita-se que alguns dos materiais utilizados não estavam calibrados corretamente, o que pode ter provocado o mau funcionamento de diversos dispositivos. Infelizmente, este problema só foi detectado posteriormente, o que acabou prejudicando outras deposições cujos resultados ainda serão apresentados.

Para a segunda estrutura, trocou-se o MTCD por beta-NBP como transportador de buracos e diminuiu-se a espessura da camada de t-Eu. A nova estrutura foi:

*Dispositivo 2:*

ITO / NPB (25) / t-Eu (30) / Alq<sub>3</sub> (20) / LiF (1) / Al (100)

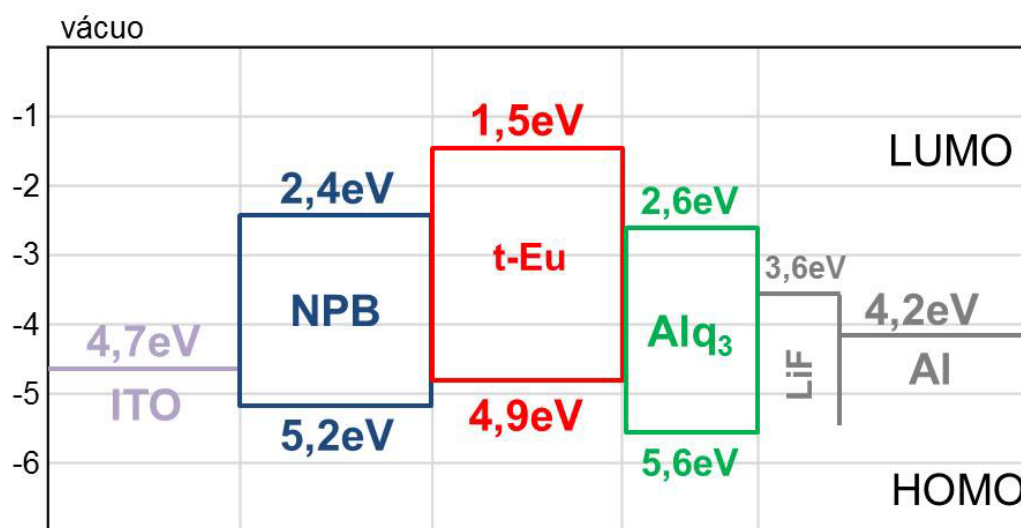


Figura 5-25 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 2*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

Esta estrutura foi repetida diversas vezes, mas o resultado obtido não foi reprodutível. O dispositivo oscilou entre funcionar razoavelmente, funcionar mal e não funcionar.

Em comparação com a estrutura anterior, a barreira para a injeção de elétrons foi diminuída graças à inserção de uma fina camada de LiF (1nm), passando de 1,6eV para par 0,6eV. Depois de injetados no dispositivo, os elétrons ainda encontravam uma barreira de 1,0eV do LiF para o LUMO do Alq<sub>3</sub>, e de 1,1eV do LUMO do Alq<sub>3</sub> para o LUMO do complexo t-Eu.

Já a injeção de buracos é mais fácil de acontecer, visto que a barreira entre o nível de Fermi do ITO e do HOMO do beta-NPB é de apenas 0,5eV. O transporte de buracos também é favorecido, não só pelas características do beta-NPB, mas também pelo fato de o HOMO do complexo de európio estar situado acima do LUMO do beta-NPB (veja Figura 5-25).

Entre os dispositivos fabricados, os melhores resultados foram selecionados e são apresentados a seguir.

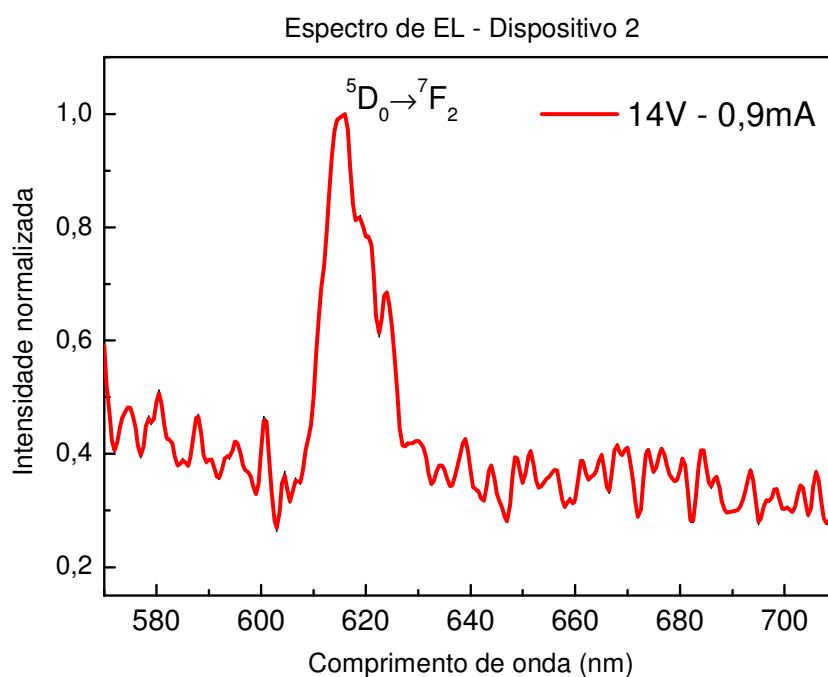


Figura 5-26 - Espectro de EL do *Dispositivo 2* para  $V=14V$  e  $i=0,9mA$ .

O espectro de EL apresentado na Figura 5-26 é bastante ruidoso, mas ainda assim, é possível perceber a presença do pico em aproximadamente 612nm, atribuído ao baricentro da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . A intensidade de emissão é baixa, de forma que não foi possível observar o dispositivo aceso a olho nu. Também não foi possível observar picos relativos a outras transições. Apesar disso, a curva  $I \times V$  (corrente vs. tensão) obtida para este dispositivo apresentou um comportamento de diodo, conforme esperado (Figura 5-27). Na Figura 5-28 é apresentado o ajuste log-log da curva  $I \times V$ , que

permite estudar o tipo de transporte ocorrido no dispositivo, analisando-se a dependência  $I \propto V^m$ ,

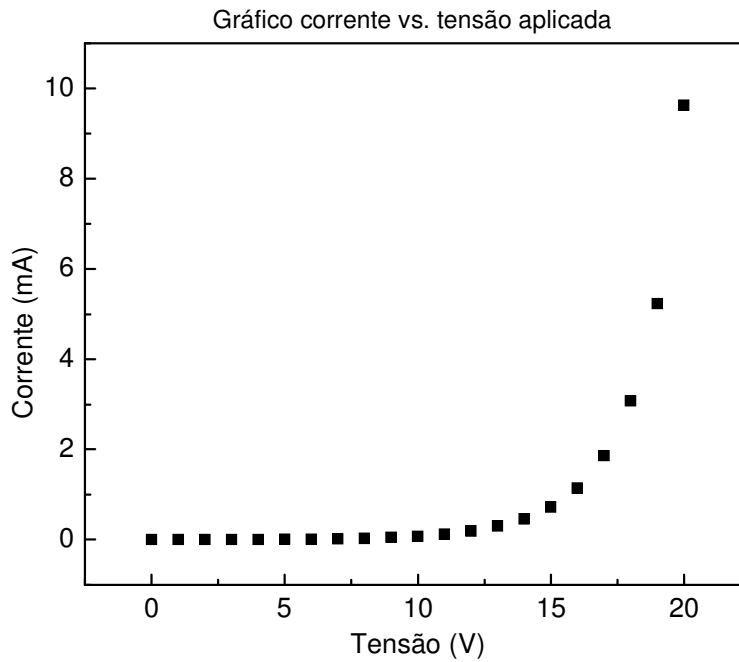


Figura 5-27 – Gráfico corrente x tensão aplicada para o *Dispositivo 2*.

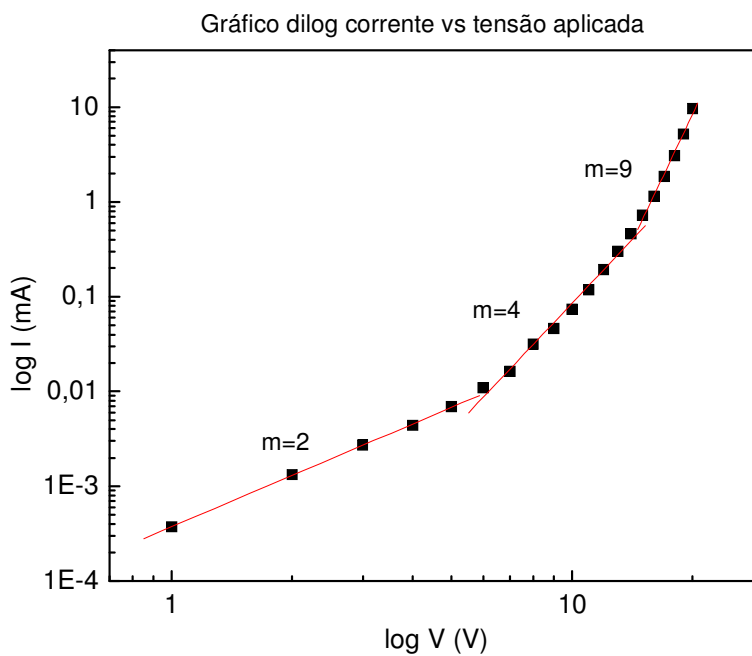


Figura 5-28 – Gráfico dilog corrente vs tensão aplicada para o *Dispositivo 2*.

É possível notar três regiões distintas de transporte de carga. A primeira, de 0 a 8V e com  $m=2$ , é caracterizada pelo regime de corrente limitada por carga

espacial (SCLC). Neste caso, há a formação de um excesso de carga nas proximidades do eletrodo, chamada de carga espacial, que limita a corrente do dispositivo, e a densidade de corrente é proporcional a  $V^2$ . As segunda e terceira regiões, com  $m=4$  e  $m=9$  respectivamente, correspondem ao regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL).

Os resultados obtidos indicam que é possível produzir um OLED baseado no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$ , mas que a arquitetura ainda precisa ser otimizada. Novamente, a (provável) baixa condutividade do complexo t-Eu mostrou-se um fator limitante ao bom funcionamento do dispositivo. É necessário testar novas estruturas na qual se considere esta baixa condutividade e se utilize meios para atenuar seu efeito nocivo ao desempenho do dispositivo.

Além do problema da baixa condutividade, outras possíveis razões para a não reprodutibilidade de resultados, foram constatadas: (i) o *tooling factor* (TF) utilizado para o LiF estava errado, fazendo com que a espessura nominal durante a deposição fosse diferente da real, e tornando o dispositivo mais resistivo; (ii) as taxas de deposição do complexo t-Eu variaram demais, fazendo com que a espessura final indicada pelo sensor não fosse confiável.

Quando o TF do LiF foi corrigido e os substratos tratados com luz ultravioleta por 15 minutos antes da deposição, o espectro da Figura 5-26 foi obtido. Contudo, novas tentativas foram realizadas seguindo-se o mesmo procedimento, nas mesmas condições, e não foi possível reproduzir os resultados ou aprimorá-los.

Na terceira arquitetura estudada foi excluída a camada de LiF e acrescentada a camada bloqueadora de buracos, BCP. Até o momento, o número de camadas do dispositivo havia sido limitado em cinco para que não fosse necessário realizar uma quebra de vácuo durante a deposição. A nova arquitetura ficou então da seguinte forma:

*Dispositivo 3:*

ITO / NPB (25) / t-Eu (30) / BCP (10) / Alq<sub>3</sub> (20) / Al (100)

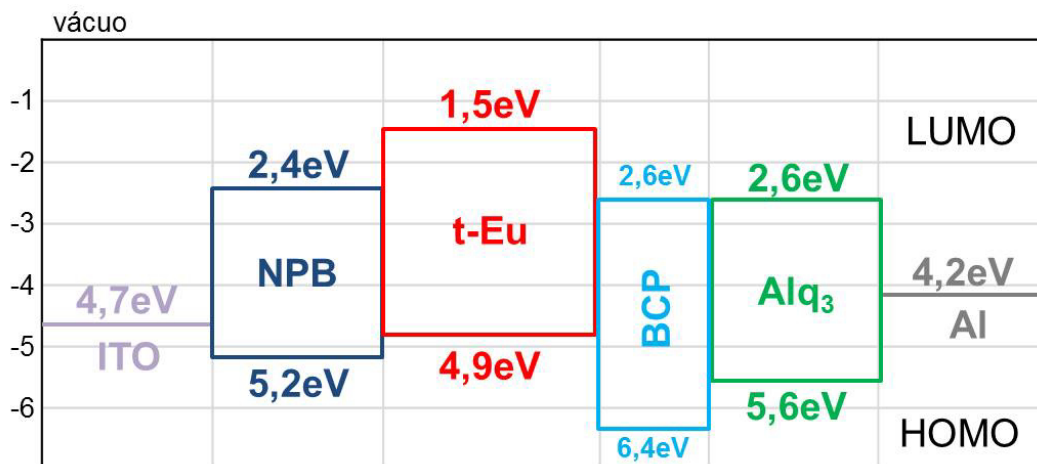


Figura 5-29 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 3*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

Novamente não foram obtidos resultados satisfatórios. Os dispositivos fabricados eram muito resistivos, atingindo apenas 40uA a uma tensão de 45V. A taxa de deposição do complexo de európio variou demais, tornando o valor de espessura indicado pelo sensor não confiável. A retirada da camada de LiF aumentou a barreira para injeção de elétrons para 1,6eV, e isto também pode ter prejudicado o desempenho do dispositivo.

O quarto teste realizado visou investigar a propriedade de condução de cargas do t-Eu. Para isso, OLEDs monocamada foram produzidos, nos quais o complexo de európio atuaria simultaneamente como camada emissora e transportadora de cargas. A arquitetura escolhida foi:

*Dispositivo 4:*

ITO / t-Eu (50) / Al (100)

O diagrama rígido de energia para este dispositivo é apresentado na Figura 5-30. A injeção de elétrons é altamente prejudicada graças à enorme barreira de energia entre a função trabalho do alumínio e o LUMO do complexo t-Eu, de 2,7eV. Assim sendo, o dispositivo não funcionou. A recombinação de cargas provavelmente estava ocorrendo na interface com o alumínio, graças à pobre injeção de elétrons no dispositivo. A curva IxV obtida nessas condições é apresentada na Figura 5-31, e o ajuste log-log dessa curva, na Figura 5-32.

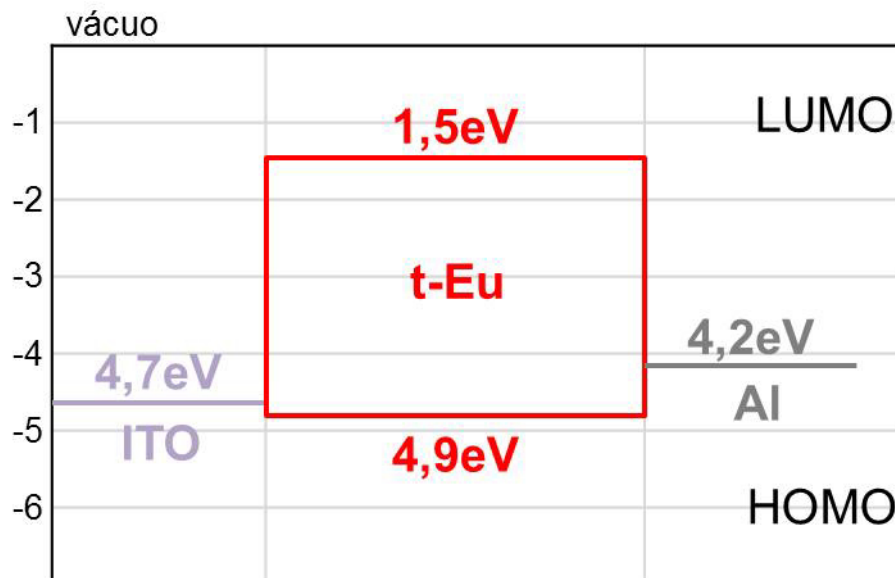


Figura 5-30 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO do complexo t-Eu utilizado no *Dispositivo 4*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

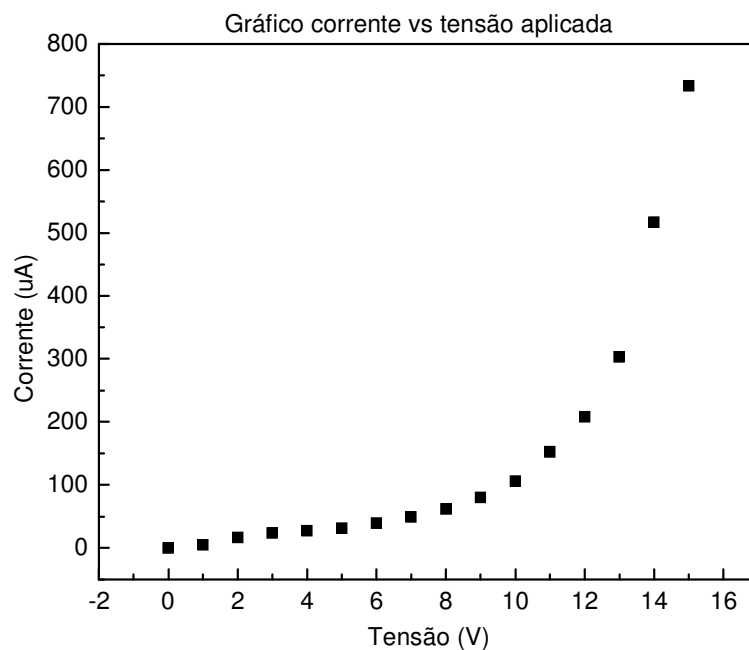
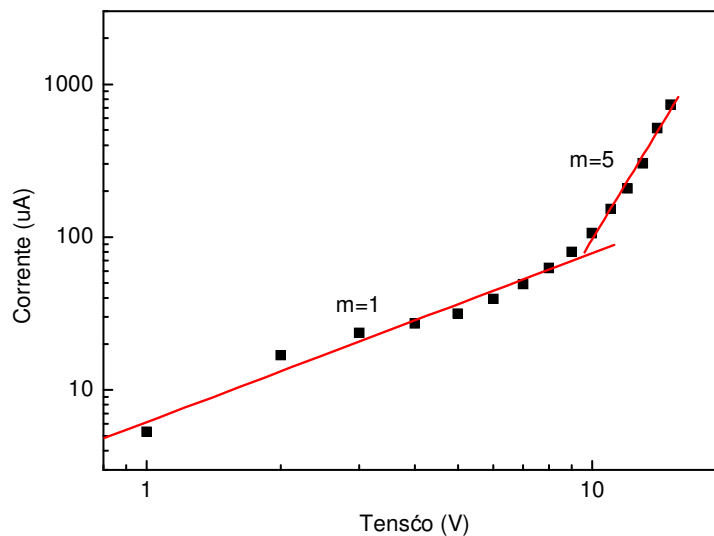


Figura 5-31 - Gráfico corrente vs tensão para o *Dispositivo 4*.

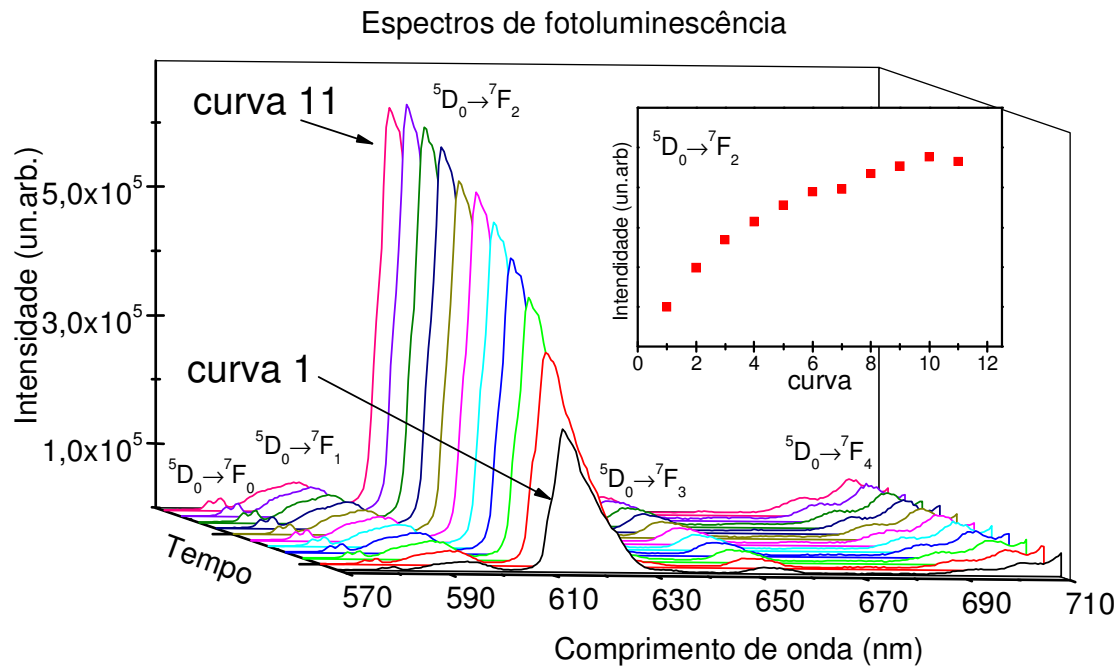
No caso da Figura 5-32, foram identificadas duas regiões de regimes de transporte distintos. A primeira, de 0 a 8V, é caracterizada por um regime de transporte ôhmico, pois apresenta  $m=1$  na dependência  $I \propto V^m$ . A segunda

região, de 9 a 15V, com  $m=5$ , tem sua corrente regida por uma lei de potência: trata-se do regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL).



**Figura 5-32 – Gráfico dílog corrente vs tensão aplicada para o *Dispositivo 4*.**

Como não foi possível observar eletroluminescência, optou-se pela realização de outros testes com o *Dispositivo 4*: comparar as respostas obtidas para fotoluminescência depois de o dispositivo ser submetido à excitação elétrica e à excitação luminosa. A Figura 5-33 traz tais espectros. A excitação luminosa foi realizada pelo lado do vidro. Primeiramente, registrou-se a PL para a curva em  $t=0$  (sem irradiação ou excitação elétrica). A seguir, três espectros depois de dois minutos de irradiação cada a 360nm. Na sequência, seis espectros após a excitação elétrica para cada um, e o último, após dois minutos de irradiação. Os detalhes de cada excitação encontram-se na legenda abaixo, junto à Figura 5-33.



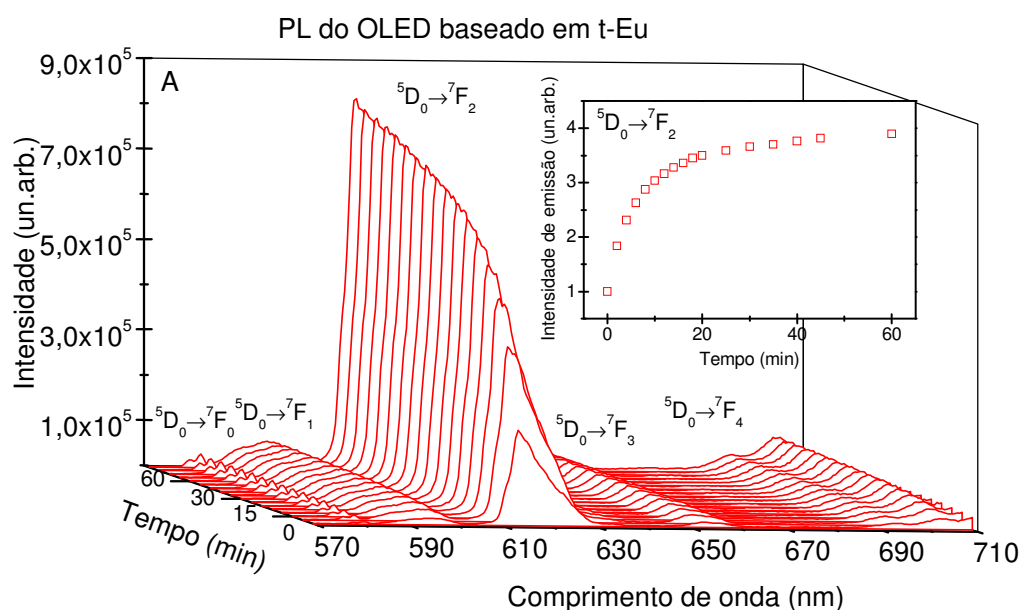
- t=0 (curva 1)
- irradiação por 2min a 360nm (curva 2)
- irradiação por 2min a 360nm (curva 3)
- irradiação por 2min a 360nm (curva 4)
- excitação elétrica por 5min, a 5V e 60uA (curva 5)
- excitação elétrica por 5min, a 5V e 40uA (curva 6)
- excitação elétrica por 5min, a 5V e 30uA (curva 7)
- excitação elétrica por 15min, a 5V e 40uA (curva 8)
- excitação elétrica por 15min, a 5V e 40uA (curva 9)
- excitação elétrica por 3h, a 5V e 40uA (curva 10)
- irradiação por 2min a 360nm (curva 11)

**Figura 5-33 - Espectros de PL do *Dispositivo 4* depois de submetido à excitação elétrica e excitação luminosa. Legenda de cores e dados sobre cada tipo de excitação.**

Não se observam grandes diferenças na intensificação da emissão em função do tipo de excitação realizada. Mesmo quando o dispositivo foi excitado eletricamente por 3 horas, a 5V e 40uA (curva 10), não se observou grande variação na resposta: não houve incremento maior que os anteriores, ou degradação devido a passagem de corrente. Talvez os valores de corrente e tensão aplicados ou o tempo de exposição não tenham sido suficientes para prover energia suficiente para tal processo. Acredita-se que o aumento de intensidade observado na Figura 5-33 se deve apenas à excitação luminosa, tanto durante os processos de irradiação como durante a excitação para as medidas de PL.

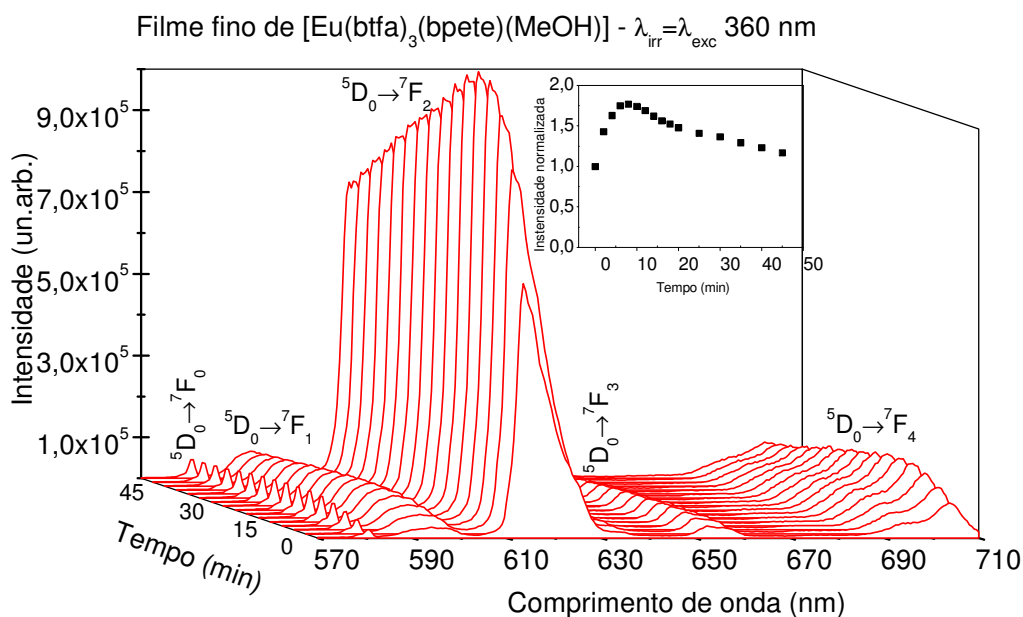


Também foram realizados testes no *Dispositivo 4* analisando apenas sua resposta quanto à excitação luminosa. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 5-34.



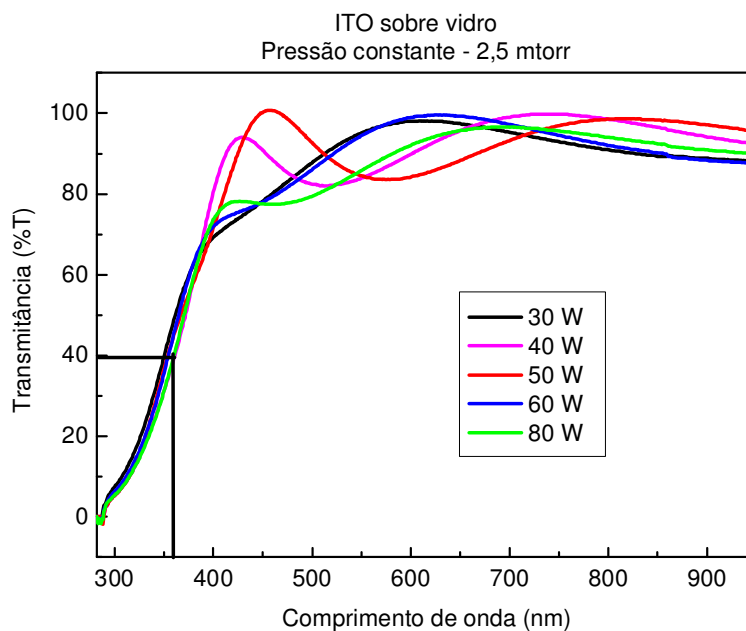
**Figura 5-34 - Espectros de fotoluminescência do *Dispositivo 4* em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em função do tempo de irradiação.**

O *Dispositivo 4*, cuja estrutura era ITO / t-Eu (50nm) / Al (100nm), apesar de possuir apenas uma camada de material orgânico, apresentou comportamento bastante diferente do filme fino ao ser irradiado por 60 minutos com  $\lambda_{irr} = 360\text{nm}$  (veja na Figura 5-35 os espectros do filme fino irradiado). Enquanto o filme fino apresentou um aumento na intensidade de emissão apenas nos 10 minutos iniciais, seguido de fotodegradação, o OLED, ao ser irradiado, apresenta aumento de intensidade de emissão durante os primeiros 30 minutos de irradiação, e tende a atingir um estado estacionário entre 30 e 60 minutos. Após uma hora de irradiação, a intensidade de emissão registrada para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é quatro vezes maior que a inicial.



**Figura 5-35 – Repetição da Figura 5-13: espectros de emissão do filme fino depositado termicamente em função do tempo de irradiação ( $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ ). Gráfico inserido: intensidade de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em função do tempo de irradiação.**

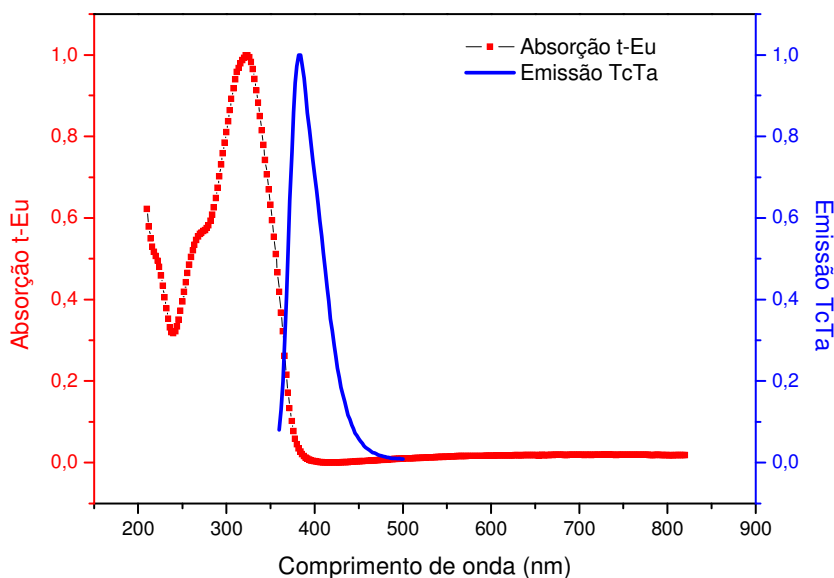
Utilizou-se para a irradiação do *Dispositivo 4* a mesma densidade de potência que outrora para a irradiação dos filmes finos:  $57 \text{ W/m}^2$ . Contudo, como as amostras foram irradiadas pelo lado do vidro, há que se considerar a transmitância do conjunto vidro + ITO para determinar se a densidade de potência que atingiu o filme fino foi de fato  $57 \text{ W/m}^2$ . Na Figura 5-36 é apresentado o espectro da transmitância do ITO depositado a diferentes potências sobre vidro.<sup>122</sup> É possível notar que em  $\lambda = 360\text{nm}$  (comprimento de onda utilizado para a irradiação das amostras) a transmitância do ITO é de apenas 40%. Dessa forma, pode-se afirmar que a densidade de potência que atinge as amostras irradiadas pelo lado do vidro+ITO é menor do que quando as amostras são irradiadas diretamente pelo lado do filme. Assim, parte da fotoestabilidade observada na Figura 5-34 pode ser devida à menor densidade de potência utilizada.



**Figura 5-36 – Transmissão do ITO depositado a diferentes potências sobre vidro.**

Com a finalidade de desenvolver dispositivos eficientes, que apresentassem a emissão pura do íon európio, novas estruturas foram avaliadas. Decidiu-se utilizar o processo de codeposição térmica, já discutido anteriormente (seção 3.3.2). OLEDs codepositados então foram fabricados, e os resultados obtidos serão discutidos a seguir.

O primeiro passo para a fabricação de OLEDs codepositados foi o estudo dos possíveis materiais a serem usados como matriz. Fez-se então uma comparação entre o espectro de emissão da possível matriz e o espectro de absorção do complexo de európio (lembrando que para que a transferência de energia em filmes codepositados ocorra de forma eficiente, é necessário que haja sobreposição entre o espectro de emissão da matriz e o espectro de absorção do dopante). Foram testadas as matrizes TcTa, BSB e BSBF. Os resultados encontram-se respectivamente nas Figura 5-37, Figura 5-38 e Figura 5-39.



**Figura 5-37 - Espectros de emissão da matriz TcTa (linha azul contínua) e de absorção do complexo de európio (linha vermelha tracejada), registrados à temperatura ambiente, na forma de filme fino.**

Na Figura 5-37, observa-se que praticamente não há regiões de sobreposição entre os espectros de emissão da matriz TcTa e de absorção do complexo t-Eu. Ou seja, um dos principais requisitos para uma codeposição térmica eficiente não é satisfeito, indicando que a transferência de energia entre a matriz e o dopante não é favorecida, e que o TcTa não é a matriz ideal para codeposições com o complexo t-Eu.

Analisando a Figura 5-38 é possível notar que a região de sobreposição entre o espectro de absorção da matriz BSB e de emissão do complexo de európio (indicada pela área hachurada) é bastante grande, e que os máximos de ambas as curvas coincidem, satisfazendo a condição necessária para que este material atue de forma eficiente na codeposição térmica.

Ao se fazer a comparação dos espectros de absorção da matriz BSBF e de emissão do complexo t-Eu (Figura 5-39), observa-se que a área de sobreposição é pequena, de forma que esta não é a melhor candidata a ser utilizada nos processos de codeposição com este dopante.

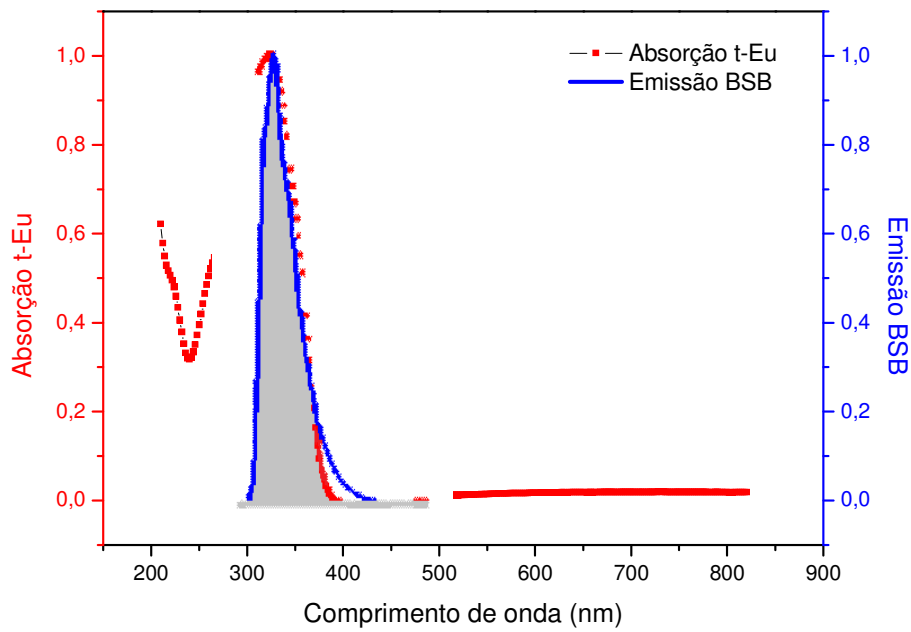


Figura 5-38 - Espectros de emissão da matriz BSB (linha azul contínua) e de absorção do complexo de európio (linha vermelha tracejada), registrados à temperatura ambiente, na forma de filme fino.

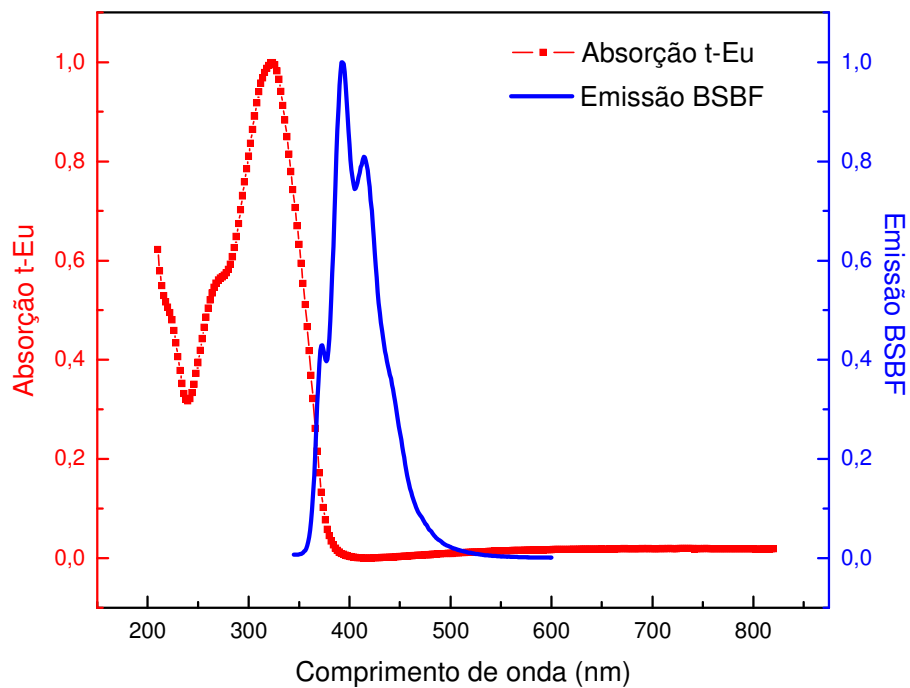


Figura 5-39 - Espectros de emissão da matriz BSBF (linha azul contínua) e de absorção do complexo de európio (linha vermelha tracejada), registrados à temperatura ambiente, na forma de filme fino.

Sabendo que a matriz BSB é a mais indicada para a codeposição com o complexo t-Eu, foram fabricados dispositivos utilizando tal técnica. Para a produção desses dispositivos, é necessária a quebra de vácuo durante a deposição em virtude do número de materiais utilizados nesta estrutura. Todavia, na época da fabricação destes OLEDs, o LOEM já possuía uma nova glove-box, conectada à câmara de deposição, que garante que todo este processo possa ser realizado em ambiente de nitrogênio, impedindo, assim, a degradação por contato com oxigênio e vapor d'água. (todos os materiais foram recalibrados depois da aquisição do novo sistema)

A arquitetura do *Dispositivo 5*, primeiro dispositivo codepositado baseado em t-Eu, é apresentada a seguir. Optou-se por uma configuração na qual a camada emissora é um filme codepositado BSB: 6% t-Eu. A dopagem de 6% foi escolhida baseando-se na experiência do nosso grupo, em que estudos anteriores indicaram que dopagens em torno de 7% para complexos beta-dicetonatos de terra-rara fornecem um bom resultado.<sup>62</sup>

*Dispositivo 5:*

ITO / MTCD (35) / BSB: t-Eu (47:3) / BCP (10) / Alq<sub>3</sub> (15) / LiF (1) / Al (150)

O diagrama rígido de energia para esta arquitetura é apresentado na Figura 5-40.

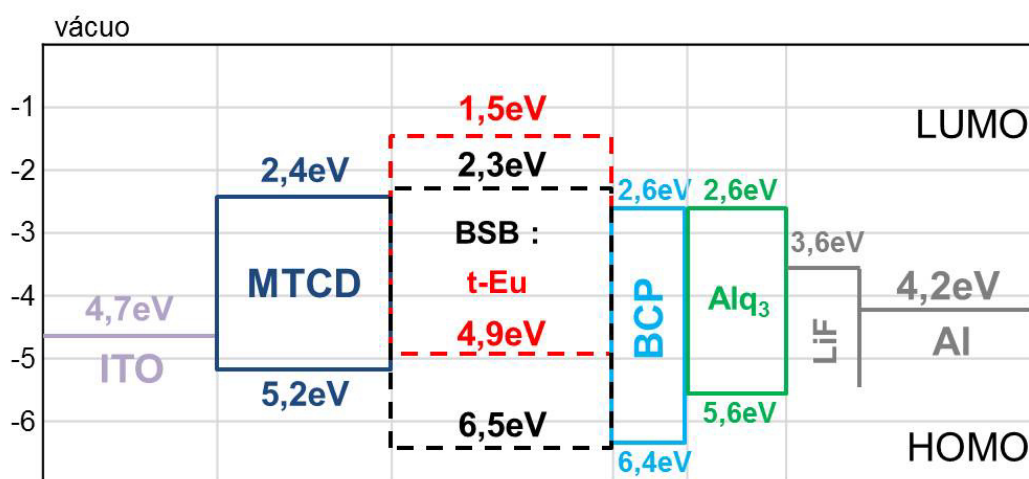
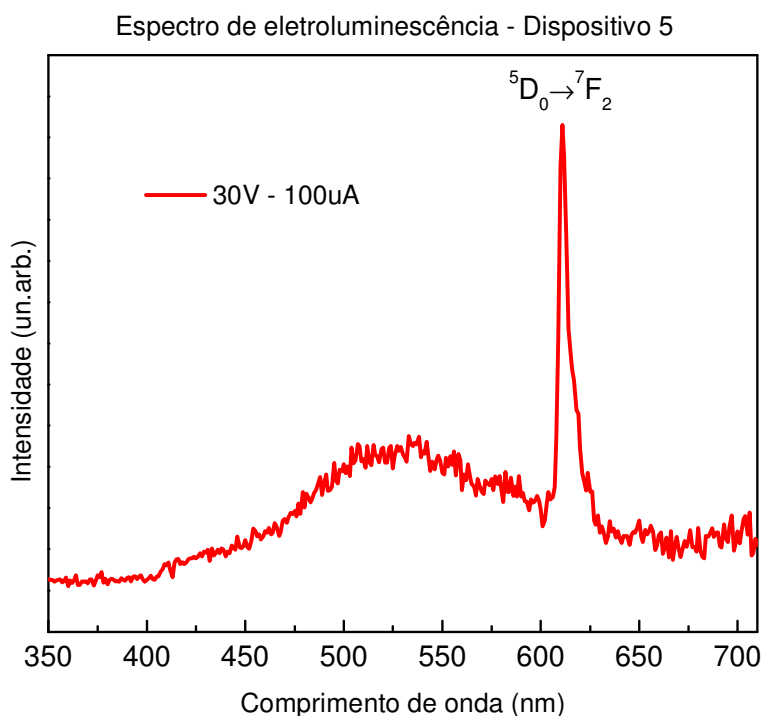


Figura 5-40 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 5*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

A dopagem do complexo t-Eu na matriz BSB proporciona uma mudança no valor efetivo de HOMO e LUMO da camada emissora, que passa a variar entre 6,5 e 1,5eV, respectivamente. O alto valor de HOMO (em módulo) do BSB atua de forma mais eficiente que a camada bloqueadora BCP, impedindo que os buracos injetados no dispositivo atinjam a camada de Alq<sub>3</sub>, e favorecendo assim a recombinação na região de interesse (a possibilidade deste valor tão alto de HOMO confinar os buracos na camada de MTCD não está descartada). A inserção da fina camada de LiF contribui para a injeção de elétrons no dispositivo, diminuindo a barreira de 1,6 para 1,0eV.

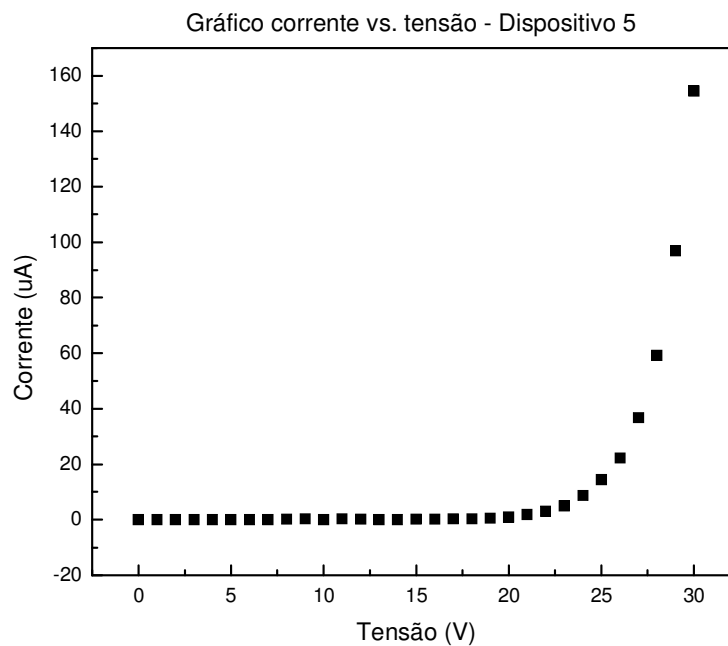
O melhor espectro de EL obtido para o *Dispositivo 5* é apresentado na Figura 5-41.



**Figura 5-41 - Espectro de emissão do *Dispositivo 5* para V=30V e i=100uA.**

O processo de codeposição térmica funcionou e o *Dispositivo 5*, com dopagem de 6%, apresentou eletroluminescência. Mesmo com apenas 3nm de complexo t-Eu presente no OLED, é possível observar na Figura 5-41 a fina emissão do íon európio, centrada em 611nm, atribuída ao baricentro da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . O espectro possui intensidade alta, da ordem de  $10^5$ , apesar de um pouco ruidoso. Também nota-se no espectro a presença de uma banda larga centrada em aproximadamente 520nm, relativa à emissão da camada de Alq<sub>3</sub>. Isto indica que apesar de o dispositivo ter funcionado, a

estrutura ainda pode ser otimizada. Outra indicação que a estrutura ainda pode ser melhorada são os valores de corrente e tensão obtidos: o espectro da Figura 5-41 foi registrado a 30V, mas a corrente era de apenas 100uA. A curva  $I \times V$  para o *Dispositivo 5* (Figura 5-42), apesar de apresentar um comportamento típico de um diodo, possui valores de corrente considerados muito baixos para as tensões aplicadas, mostrando que o dispositivo tem um comportamento muito resistivo, e que deve ser reestruturado. Ajustando a curva  $I \times V$  em um gráfico log-log e analisando-a quanto à dependência para  $I \propto V^m$ , determinou-se o tipo de transporte neste dispositivo (Figura 5-43).



**Figura 5-42 – Gráfico corrente vs. tensão aplicada para o *Dispositivo 5*.**

Foram identificadas três regiões distintas de transporte. A primeira, de 0 a 6V, apresentou  $m=2,6$ , estando entre o valor aceito para o regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC, para  $m=2$ ) e os valores para corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL,  $m \geq 3$ ). Não foi possível ajustar a segunda região. A terceira região apresentou regime de corrente limitada por cargas aprisionadas, com  $m=12$ .



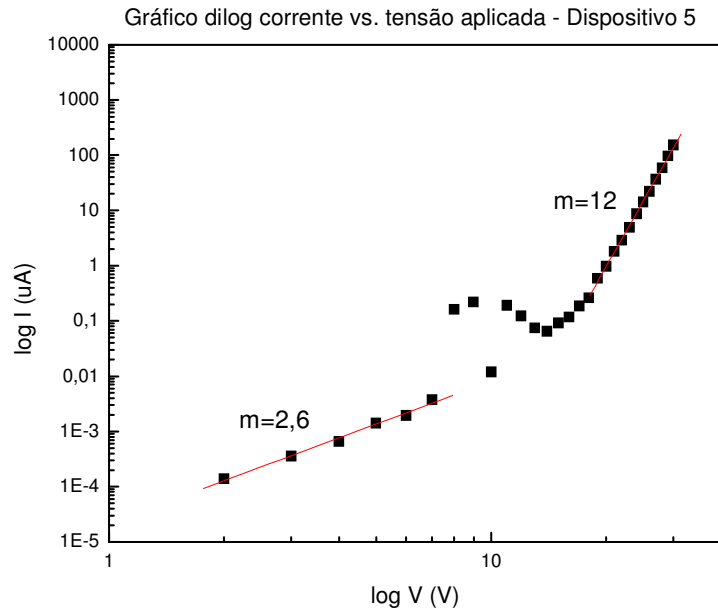


Figura 5-43 – Gráfico dílog corrente vs. tensão aplicada para o *Dispositivo 5*.

Para estudar a pureza de cor da emissão do *Dispositivo 5*, foi traçado o diagrama de cromaticidade a partir da curva de EL. O diagrama obtido encontra-se na Figura 5-44, à esquerda. À direita nesta mesma figura, tem-se a distribuição de cores indicada diretamente no espectro de emissão.

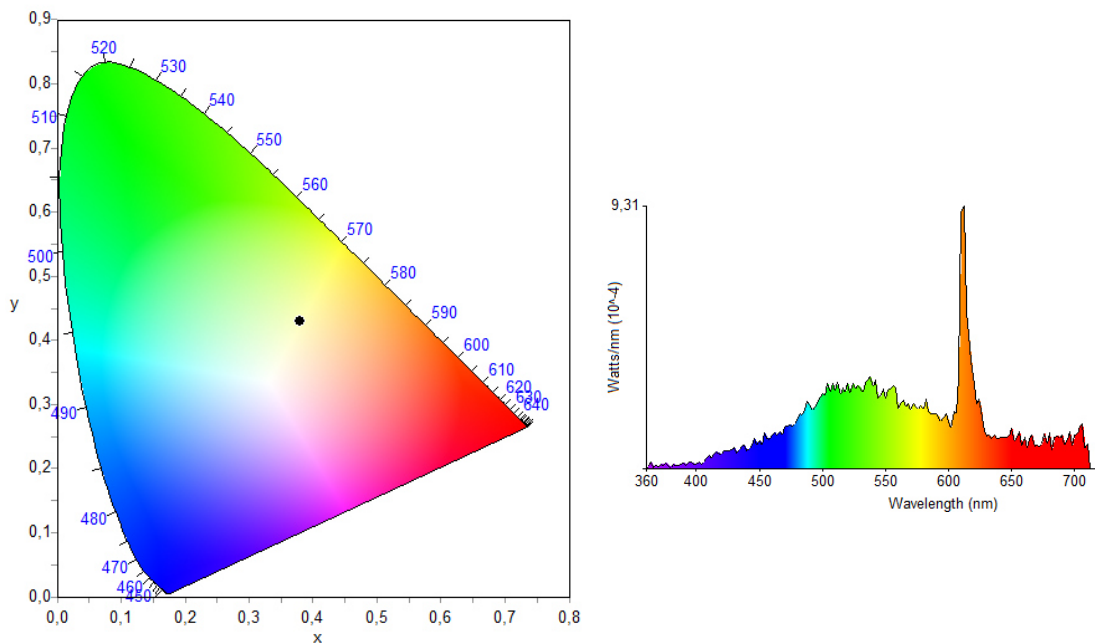


Figura 5-44 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para o *Dispositivo 5* para  $V = 30V$  e  $i = 100\mu A$ .

Os testes de irradiação também foram conduzidos para este dispositivo. O OLED foi irradiado pelo lado do vidro, para que se atingissem todas as camadas orgânicas, e sua PL foi registrada para  $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$ . Este também foi o comprimento de onda de irradiação, cujos tempos variaram de 7min30 em 7min30s, até completar 37min30s. Os resultados são apresentados na Figura 5-45.

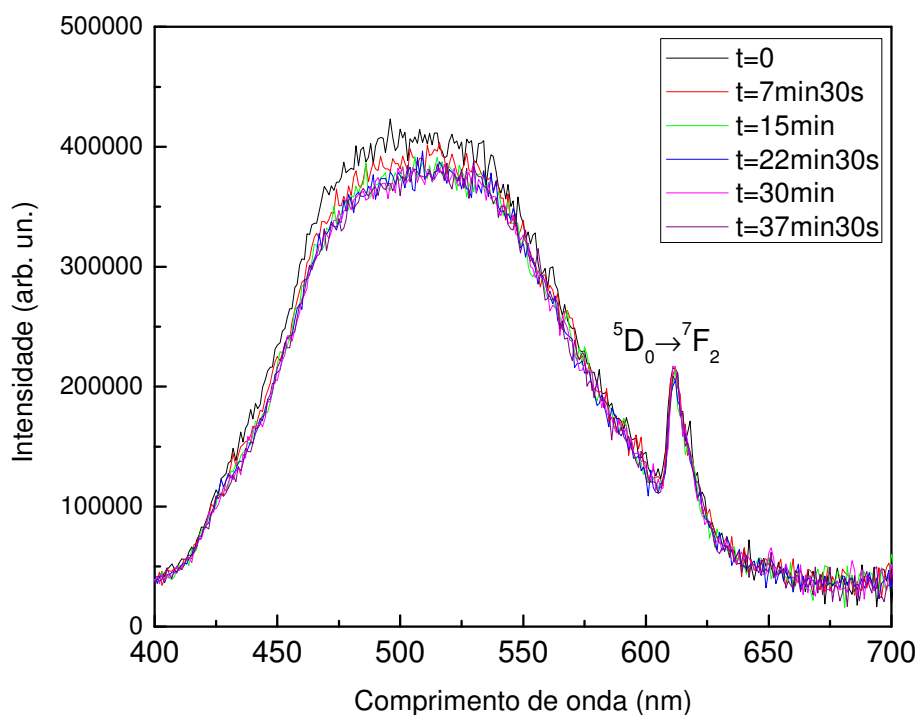


Figura 5-45- Espectros de PL do *Dispositivo 5* depois de submetido à excitação luminosa.

Os espectros de PL registrados para o *Dispositivo 5*, diferentemente dos espectros de EL, apresentaram uma maior contribuição das outras camadas orgânicas, com intensidades de emissão maiores do que a do íon európio. Ao ser excitado eletricamente, o *Dispositivo 5* apresenta cor avermelhada, mas ao ser irradiado, sua emissão passa a ser esbranquiçada. Nota-se a presença de uma banda larga centrada em 510nm, que é fruto da emissão de das camadas de Alq<sub>3</sub> e BCP.

Quando o *Dispositivo 5* é submetido ao processo de irradiação, a intensidade de emissão da banda larga diminui paulatinamente em função do tempo, ao passo que o pico de emissão do íon európio mantém sua intensidade constante. Isso pode indicar que as outras camadas orgânicas presentes no dispositivo sofreram fotodegradação, enquanto que o complexo de európio não. Se a arquitetura proposta para este dispositivo for otimizada, é possível que se

produza um OLED com resultados ainda melhores, e que apresente a estabilidade do complexo t-Eu como uma de suas propriedades. Vale mencionar que esta estrutura foi fabricada apenas uma vez em nosso laboratório, e que para que chegasse à espessura necessária da matriz BSB, o cadinho foi aquecido até que todo o material presente evaporasse – o que não é o procedimento normal. Repetir esta estrutura com uma quantidade maior da matriz no cadinho pode vir a reduzir o ruído observado nos espectros. Essa repetição não foi realizada pois a matriz BSB disponível em nosso laboratório acabou, e a nova remessa não chegou em tempo hábil.

Apesar de, em princípio, a matriz BSBF não ser muito promissora para a codeposição como complexo t-Eu, alguns testes foram realizados, apenas substituindo BSB por BSBF na estrutura anterior:

*Dispositivo 6:*

ITO / MTCD(35) / BSBF : t-Eu (47:3) / BCP(10) / Alq<sub>3</sub>(15) / LiF(1) / Al(150)

O diagrama rígido de energia para este dispositivo tem apenas uma alteração em relação ao anterior: o valor de HOMO e LUMO efetivo da camada codepositada agora varia entre 6,1eV e 1,5eV. (Figura 5-46)

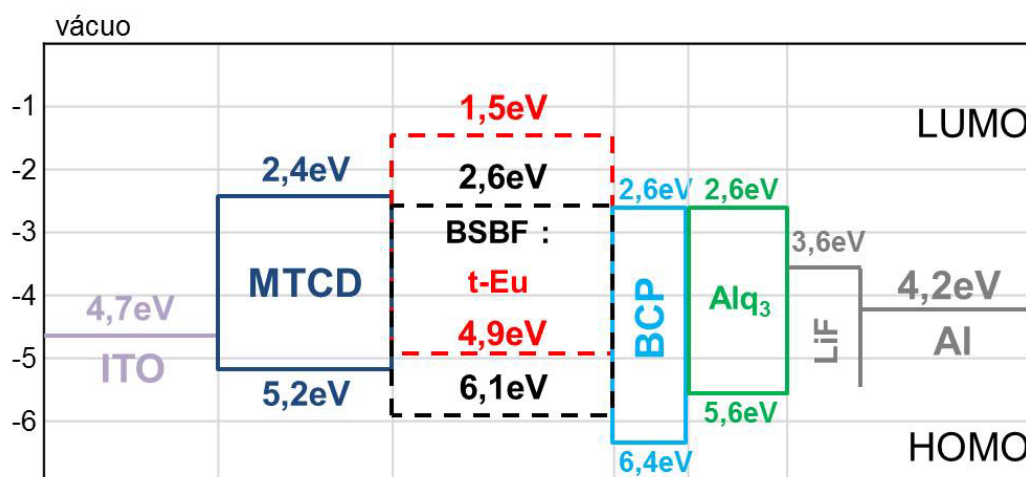
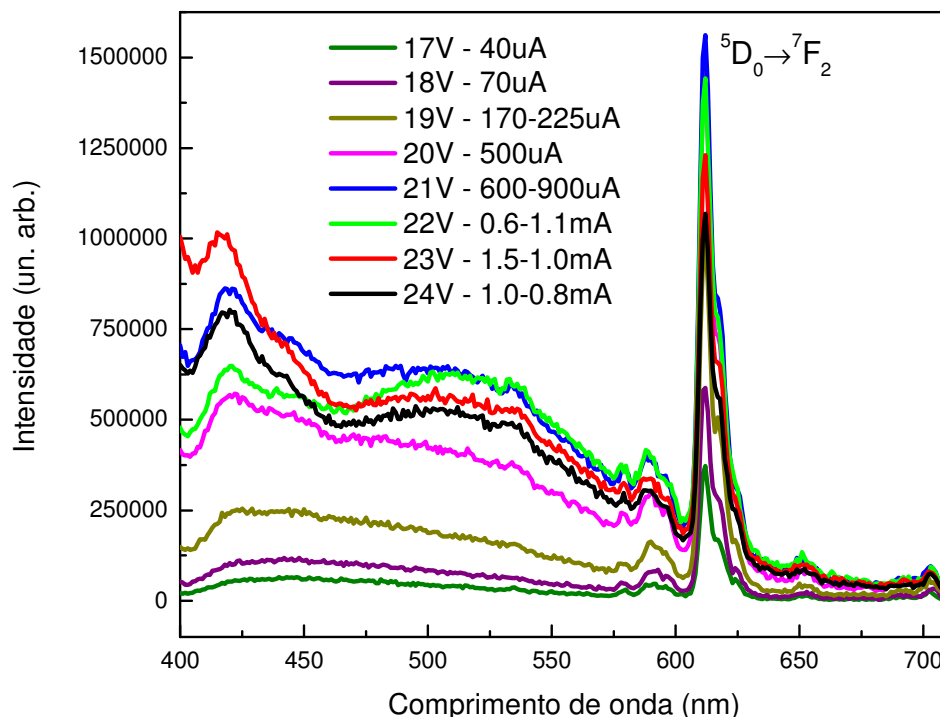


Figura 5-46 - Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados no *Dispositivo 6*, e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

Os resultados obtidos para este OLED são apresentados a seguir, na Figura 5-47.



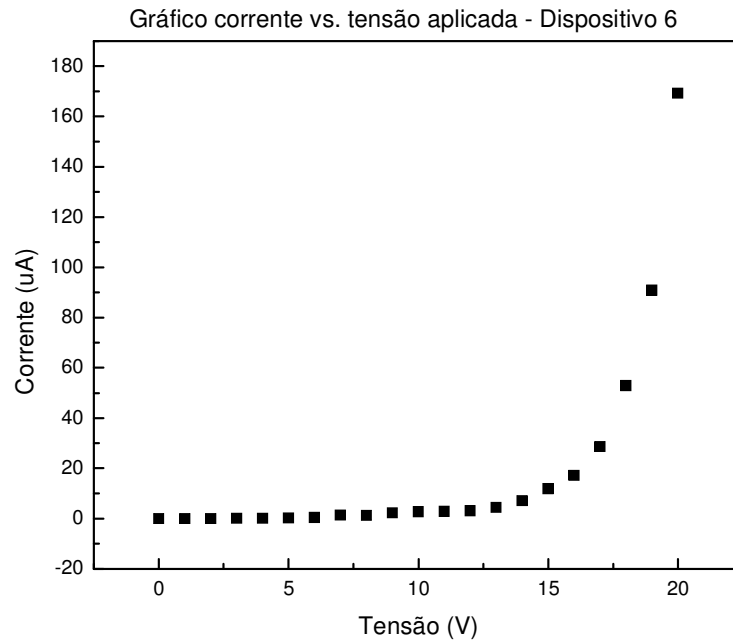
**Figura 5-47 - Espectros de EL do Dispositivo 6 em função de algumas tensões aplicadas.**

O Dispositivo 6 funcionou bem, com intensidades da ordem de  $10^6$ . A diluição do complexo t-Eu na matriz faz com que ele sofra uma menor restrição mecânica à fotoisomerização, além de evitar a autossupressão. Com dopagem de 6% em um filme de 50nm, foi possível observar a fina emissão do íon európio, centrada em 612nm, atribuída ao baricentro da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Houve também o surgimento de uma nova banda, centrada em aproximadamente 420nm, relativa à emissão do BSBF, além da banda larga já obtida anteriormente, centrada em 510nm.

Os primeiros espectros foram registrados a 17V, com corrente de apenas 40uA. Ao aumentar-se a tensão, a intensidade do pico de európio aumentou, atingindo seu máximo em 21V e 900uA. Depois disso, entretanto, sua intensidade diminuiu, e a emissão das outras camadas orgânicas foi favorecida. O último espectro foi registrado a 24V e 1mA, quando a intensidade da banda de emissão do BSBF já era comparável à do pico de emissão do complexo de európio.

Este resultado é uma indicação que seria suficiente dispersar o complexo t-Eu em uma matriz condutora, e que apesar de não haver sobreposição de bandas matriz-dopante, a codeposição funciona. Esta diminuição da supressão de luminescência é o efeito da diluição do complexo.

A curva  $I \times V$  para o *Dispositivo 6* (que é apresentada na Figura 5-48) foi registrada depois dos espectros de EL, e por isso já apresenta valores bem inferiores aos atingidos na Figura 5-47.



**Figura 5-48 - Curva  $I \times V$  para o *Dispositivo 6*.**

Os regimes de transporte observados no gráfico log-log para o  $I \times V$  foram: (Figura 5-49)

- corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL,  $m=3$ ), de 0 a 6V;
- corrente limitada por carga espacial (SCLC, para  $m=2$ ), de 6V a 11V;
- corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL,  $m=8$ ), de 11 a 20V;

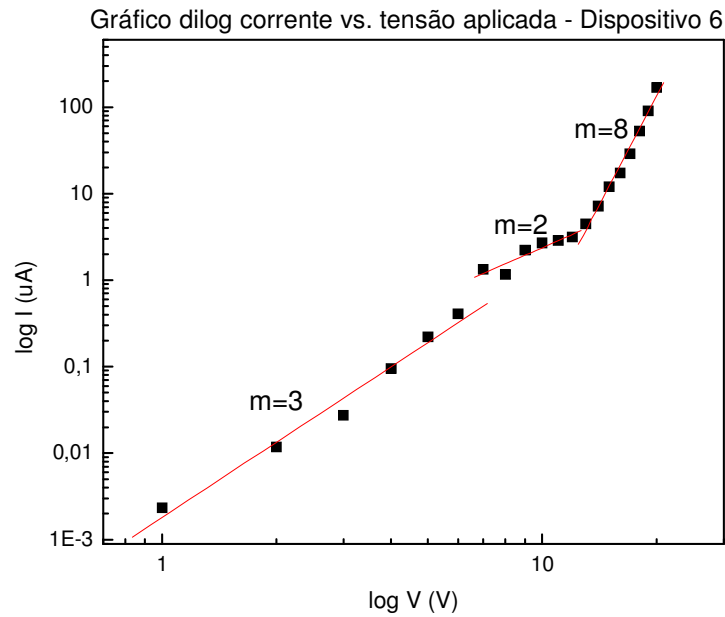


Figura 5-49 – Gráfico dílog corrente vs. tensão para o *Dispositivo 6*.

O *Dispositivo 6* também foi submetido ao processo de irradiação e espectros de PL foram registrados para  $t = 7\text{min}30\text{s}$ ,  $15\text{min}$  e  $30\text{min}$ , além da medida inicial para  $t=0$ .

Os espectros obtidos via irradiação são bastante diferentes daqueles obtidos por EL. Na Figura 5-50, a banda larga centrada em  $510\text{nm}$  possui a mesma ordem de grandeza que o pico de európio, e a contribuição da banda de BSBF é bem pequena. Assim como para o *Dispositivo 5*, o pico de európio não sofreu diminuição de intensidade, enquanto que a banda larga relativa à emissão de  $\text{Alq}_3$  e BCP diminui aos poucos, indicando alguma fotodegradação nestes materiais.

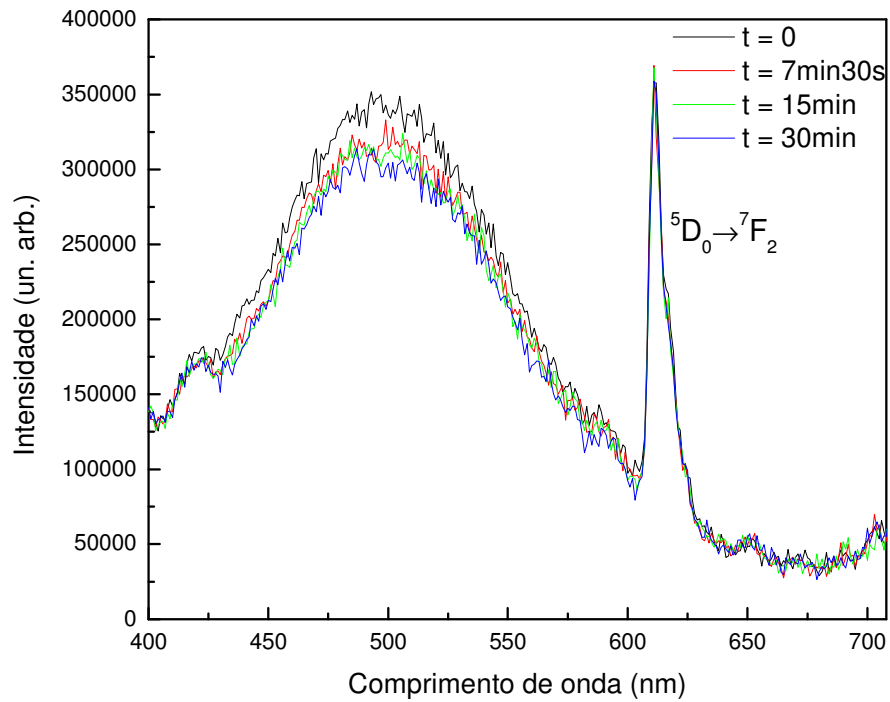


Figura 5-50 - Espectros de PL do *Dispositivo 6* depois de submetido à excitação luminosa.

O último teste realizado com o *Dispositivo 6* foi registrar novamente espectros de EL depois de cessada a irradiação por 30 minutos. Veja os resultados obtidos na Figura 5-51.

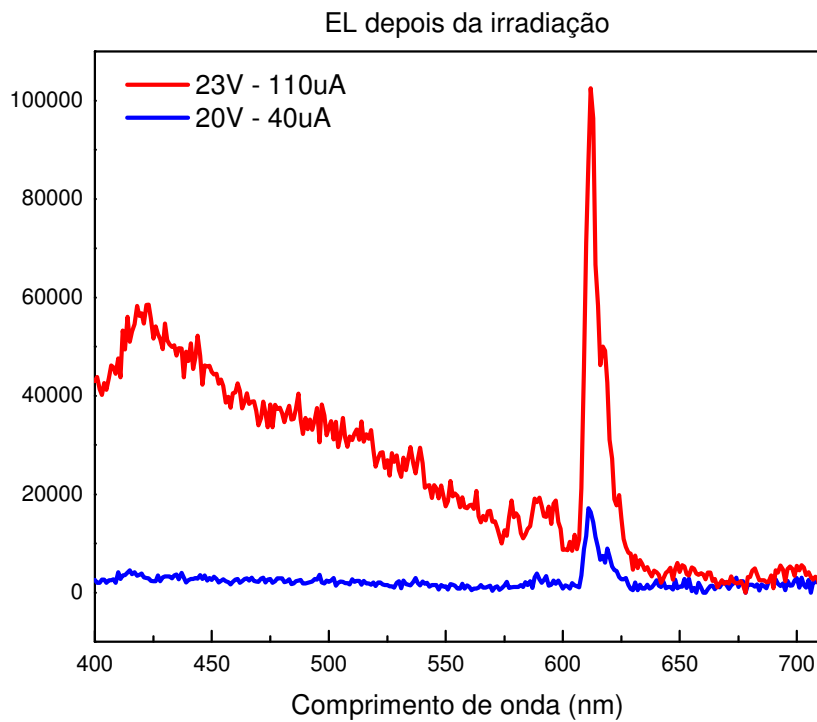


Figura 5-51 - Espectros de EL do *Dispositivo 6* depois de submetido à excitação luminosa.

Ao final das medidas de EL (Figura 5-47) e antes de submetido à irradiação, o *Dispositivo 6* apresentava a banda de emissão do BSBF com intensidade já comparável à do pico de emissão do complexo de európio. Analisando a Figura 5-51, obtida depois da irradiação, é possível perceber que o pico relativo à transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  volta a apresentar maior valor de intensidade. Aparentemente, o processo de irradiação restaurou as propriedades de emissão do complexo t-Eu no dispositivo. Este resultado é importante, inédito e promissor, indicando a possibilidade da produção de dispositivos que podem ser aplicados como sensor para radiação ou memória.



## 6 Considerações Finais

A emissão na cor azul sempre foi muito complicada de se conseguir, e durante muitos anos, a produção de dispositivos que emitissem nessa cor foi um desafio, inclusive na área inorgânica. A obtenção da cor branca através do sistema RGB, tão importante para aplicações em iluminação, ficou estagnada por quase trinta anos até que o LED azul fosse desenvolvido nos anos 1990. O prêmio Nobel de Física de 2014 corrobora a importância deste feito, bem como a dificuldade de sua execução. Hodiernamente, já se encontra no mercado uma nova geração de lâmpadas produzidas a partir de LEDs. Mas esta tecnologia ainda precisa ser aprimorada para de fato se consolidar como a opção para substituir as lâmpadas fluorescentes, ainda muito mais baratas.

Nos últimos anos, o desenvolvimento da tecnologia de dispositivos **orgânicos** eletroluminescentes (OLEDs) vem se destacando, e os complexos baseados em íons terras-raras surgem como excelentes candidatos para aplicações em OLEDs de alta resolução, nas mais diversas cores. Poucos estudos são encontrados sobre complexos de túlio com ligantes orgânicos, de forma que esta área pode ser considerada altamente desafiadora e promissora.

O trabalho realizado nesta tese foi inovador e desafiador: caracterizar o complexo de túlio  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ , e partir dele, produzir filme finos e dispositivos orgânicos emissores de luz azul.

Complexos com o íon túlio geralmente não apresentam luminescência relativa às transições  $4f-4f$ . Isto porque a diferença de energia entre seu nível emissor e os níveis de menor energia é pequeno, o que aumenta a probabilidade de decaimentos não-radiativos.<sup>111</sup> Contudo, o íon túlio apresenta também a transição  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , que emite na cor azul, em aproximadamente 480nm. Houve grande dificuldade em se produzir um filme fino depositado termicamente do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$ . O espectro de fotoluminescência (PL) registrado era pouco intenso e muito ruidoso, o que motivou a substituição da lâmpada de 75W do nosso espectrofluorímetro por uma de 150W, além da instalação de um sistema de medidas a baixa temperatura. A produção de filmes da ordem de

micrômetros possibilitou a obtenção da emissão dos espectros de excitação e emissão do complexo de túlio.

O processo de codeposição térmica foi escolhido com o intuito de melhorar os resultados obtidos para a PL do complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  na forma de filme. Foram testadas as matrizes Spiro-2CBP, TcTa e BSB. Apenas a matriz BSB apresentou resultados satisfatórios. Para esta matriz, foi realizado um estudo com diferentes porcentagens do complexo de túlio como dopante: 6, 9 e 18%. A transferência de energia neste sistema matriz-dopante ocorreu de forma eficiente para as três diferentes concentrações de  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  testadas.

OLEDs baseados no complexo  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  foram fabricados utilizando diferentes arquiteturas. O complexo apresentou um comportamento muito resistivo, indicando que é preciso escolher uma arquitetura que priorize o transporte de cargas, já que o complexo em si não é um bom transportador. A utilização de uma camada de NPB como transportadora de buracos mostrou-se uma escolha ruim, visto que este material apresenta emissão na mesma região que o íon túlio. A substituição do NPB pelo material MTCD foi a solução encontrada.

O *Dispositivo 3*, cuja estrutura era ITO / MTCD(40) /  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (35nm) / BCP(10nm) /  $\text{Alq}_3$ (30nm) / Al(100nm), apresentou um resultado bastante interessante. O espectro de emissão desse dispositivo tinha a presença do pico relativo à emissão do túlio em 480nm, indicando que é possível fabricar um dispositivo baseado em complexos deste íon. No entanto, além de possuir baixa intensidade, o espectro não apresentou a cor azul pura esperada para o  $\text{Tm}^{3+}$ , mas sim uma cor esbranquiçada. Isto ocorreu graças à emissão de uma banda larga centrada em 550nm – comprimento de onda de emissão do ligante utilizado. Acredita-se que a banda espúria seja proveniente da emissão do ligante com contribuição da camada de  $\text{Alq}_3$ .

O primeiro OLED codepositado produzido foi o *Dispositivo 4*, cuja estrutura era ITO / CuPC(12nm) / MTCD(35nm) / Spiro-2CBP :  $\text{Li}[\text{Tm}(\text{acac})_4]$  (44,5nm : 4nm) / BCP(30nm) /  $\text{Alq}_3$ (15nm) / LiF (1nm) / Al(120nm). O resultado obtido variou em função da tensão aplicada. Para baixos valores de tensão, há um predomínio da emissão da matriz Spiro-2CBP, centralizada em 395nm.

Também foram produzidos OLEDs codepositados com a matriz BSB, que havia apresentado o melhor resultado na codeposição de filmes finos. Três

dopagens diferentes foram testadas com a seguinte estrutura, chamada de *Dispositivo 6*: ITO / MTCD(35nm) / BSB : x% Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] (50nm) / BCP(10nm) / Alq<sub>3</sub>(15nm) / LiF (1nm) / Al(150nm), com x = 6, 10 e 18%. Em todos os casos foi possível registrar espectros de PL e curvas de corrente-tensão (IxV). Para os dispositivos de 6 e 18%, os espectros de emissão registrados eram de grande intensidade, com uma banda larga entre 400nm e 650nm, cujo perfil e máximo variam em função da tensão aplicada. Já o OLED com 10% de complexo apresentou um espectro ruidoso e de baixa intensidade. Entretanto, ele foi produzido antes da instalação da glove-box e, portanto, em condições experimentais diferentes das dos dispositivos com 6 e 18%.

A variação observada no perfil e no máximo dos espectros de eletroluminescência não se deve a eventuais oscilações no valor da corrente fornecida ao dispositivo durante uma medida, visto que para medidas realizadas com valores constantes de corrente obteve-se o mesmo resultado. O resultado a correntes constantes ratificou também que quanto maior a corrente fornecida, maior o deslocamento do máximo de emissão para o vermelho.

Foi realizado um estudo para determinar a origem da banda larga observada para o *Dispositivo 6*. Foram produzidos dois dispositivos teste: um substituindo o complexo Li[(Tm(acac)<sub>4</sub>] pelo complexo de európio comercial Eu(dbm)<sub>3</sub>phen (*Dispositivo 7*), e um dispositivo com Li[(Tm(acac)<sub>4</sub>] mas sem a camada de BCP (*Dispositivo 8*). Após uma investigação minuciosa, pode-se afirmar que não há contribuição da camada de BCP para a emissão observada a partir de 400nm para os OLEDs codepositados com 6, 10 e 18% de complexo de túlio. Os espectros se devem, de fato, à uma combinação das emissões das camadas de Li[Tm(acac)<sub>4</sub>] e Alq<sub>3</sub>, com contribuição da eletroluminescência do ligante acac.

O outro tópico de grande importância estudado nesta tese foi a fotoestabilidade de filmes finos e dispositivos orgânicos. O complexo escolhido foi o Eu(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)MeOH (chamado de t-Eu), que é estável sob irradiação UV. Ao ser irradiado, ele não exibe a fotodegradação típica dos ligantes beta-dicetonatos, mas sim, uma fotoestabilidade de no mínimo 10 horas. Um mecanismo baseado na isomerização cis-trans do radical bpete deste material foi proposto para explicar este comportamento.

A fim de verificar se era possível reproduzir os resultados publicados na literatura, foram realizadas medidas da intensidade de emissão do complexo em função do tempo para amostras na forma de pó e de solução em clorofórmio sob irradiação. O resultado foi reproduzido satisfatoriamente, indicando que não houve degradação com complexo durante o envio da Universidade de Aveiro, em Portugal, para o Brasil.

Filmes finos do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})\text{MeOH}$  foram depositados termicamente e caracterizados quanto à sua absorção e PL. Foram observadas diferenças entre os espectros de emissão do pó e do filme fino.

Filmes casting foram produzidos a partir da mesma solução em clorofórmio utilizada anteriormente, e eles apresentaram um aumento na intensidade de emissão em torno de 30% e uma estabilidade de aproximadamente 3 horas. Este resultado está de acordo com aquele relatado na literatura para as amostras em solução.

Os resultados obtidos para filme fino são interessantes e completamente diferentes dos resultados obtidos para pó, solução e filme casting. Durante os primeiros 10 minutos de irradiação, a emissão é intensificada – o que está em acordo com os resultados publicados para o complexo. Depois disso, entretanto, a intensidade de emissão diminui, indicando provável fotodegradação da amostra, como a que normalmente ocorre em complexos beta-dicetonatos. Uma possível explicação para este fenômeno seria que a presença do substrato impõe um vínculo mecânico à isomerização trans-cis do radical bpete. Dessa forma, as moléculas, que antes estavam livres para se movimentar, agora encontram-se restritas mecanicamente, respondendo à influência do substrato. Acredita-se que as moléculas presentes na superfície do filme (mais distantes do substrato, portanto) conseguem, inicialmente, converter a energia fornecida em movimento, sofrendo a isomerização trans-cis, que resulta no aumento da intensidade de emissão nos primeiros 10 minutos. Entretanto, depois das camadas superficiais, a radiação UV passa a atingir as moléculas mais internas do filme, cada vez mais próximas ao substrato, até o momento que são atingidas moléculas que não conseguem se movimentar. A fotoisomerização é então interrompida – não porque tenha chegado a um estado estacionário no qual as taxas de formação e desaparecimento de cada espécie são iguais, mas sim porque a presença do substrato impõe uma restrição a este processo. Neste ponto, começa a fotodegradação do filme. A emissão dos filmes finos pode ser

observada a olho nu assim que o filme é irradiado, ao contrário do que acontece com a amostra na forma de pó. Este é um grande indício de que o processo de isomerização cis-trans é ativado durante a deposição térmica.

Três parâmetros principais foram analisados na tentativa de compreender melhor o comportamento dos filmes finos termicamente depositados quando irradiados: espessura do filme, tipo de substrato e densidade de potência.

A espessura mostrou-se um parâmetro relevante nos resultados de fotodegradação. Acima de 100nm, o processo de fotodegradação diminui com o aumento da espessura. As hipóteses consideradas para explicar este resultado foram a influência do substrato e a quantidade de material presente na amostra, mas as medidas não foram conclusivas para determinar a razão desta mudança de comportamento da fotodegradação em função da espessura. O filme espesso de 10 $\mu$ m sobre quartzo não apresentou um aumento na intensidade de emissão ao ser exposto à radiação UV. Como a deposição térmica já induz a isomerização trans-cis e o tempo para crescer este filme é longo, ao final da deposição a cinética trans-cis já terminou, e o máximo de intensidade já foi atingido.

Para avaliar a influência do substrato, foram utilizados vidro, quartzo, silício, ftalocianina de cobre (CuPC) e o polímero poli-éter-imida (PEI). Os filmes de t-Eu foram fabricados durante a mesma deposição para garantir a mesma espessura em todos os casos: 100nm  $\pm$  3%. Acredita-se que o tipo de substrato influencie na fotodegradação. A fotodegradação foi observada de maneira mais proeminente em substratos macios, como o CuPC e a PEI. Para substratos mais duros, a fotodegradação foi menor. Acredita-se que a explicação é a restrição mecânica imposta pelo substrato à isomerização trans-cis do radical bpete.

Foram utilizadas duas densidades de potências diferentes: 57W/m<sup>2</sup> e 160W/m<sup>2</sup>. Quanto maior a densidade de potência, maior a fotodegradação do material.

Um filme térmico espesso foi depositado sobre vidro e depois foi raspado, retirando-o da superfície do vidro. O filme raspado foi submetido à irradiação e não apresentou o decaimento observado para as curvas dos filmes térmicos. Houve um aumento da intensidade de emissão, seguido de estabilidade de no mínimo 50 minutos. O processo de fotodegradação ocorre de forma muito mais

lenta do que quando o filme está no substrato. As duas hipóteses levantadas para a fotodegradação dos filmes finos também se aplicam neste caso.

A amostra de material fundido retirada diretamente do cadinho tem um comportamento que se assemelha ao do filme espesso: apresenta apenas um pequeno aumento na intensidade de emissão, seguido de uma degradação muito mais lenta do que a do filme fino.

A espectroscopia de absorção no infravermelho mostrou mudanças no perfil do espectro em função do tempo de irradiação. A espectroscopia Raman não é a técnica ideal para determinar se o processo de isomerização trans-cis pode ser ativado termicamente.

O primeiro OLED fabricado não apresentou eletroluminescência, e as correntes atingidas foram muito baixas, indicando que o dispositivo era muito resistivo. A estrutura escolhida para o *Dispositivo 1* (ITO / MTCD (25nm) / t-Eu (40nm) / BCP (5nm) / Alq<sub>3</sub> (15nm) / Al (100nm)) já foi empregada em outros dispositivos, tendo funcionado de forma satisfatória. Isto pode ser um indício de que o próprio complexo t-Eu é muito resistivo.

O *Dispositivo 2*, com estrutura ITO / NPB (25nm) / t-Eu (30nm) / Alq<sub>3</sub> (20nm) / LiF (1nm) / Al (100nm), foi repetido diversas vezes, mas o resultado obtido não foi reproduzível. O dispositivo oscilou entre funcionar razoavelmente, funcionar mal e não funcionar. O melhor resultado foi um OLED ruidoso, muito resistivo e de baixa intensidade, mas que apresentou o pico em aproximadamente 612nm, atribuído ao baricentro da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Os resultados obtidos indicam que é possível produzir um OLED baseado no complexo Eu(btfa)<sub>3</sub>(t-bpete)MeOH, mas que a arquitetura ainda precisa ser otimizada. Novamente, a (provável) baixa condutividade do complexo t-Eu mostrou-se um fator limitante ao bom funcionamento do dispositivo. É necessário testar novas estruturas na qual se considere esta baixa condutividade e se utilize meios para atenuar seu efeito nocivo ao desempenho do dispositivo.

Não foram obtidos resultados satisfatórios com o *Dispositivo 3*: ITO / NPB (25nm) / t-Eu (30nm) / BCP (10nm) / Alq<sub>3</sub> (20nm) / Al (100nm).

O quarto teste realizado visou investigar a propriedade de condução de cargas do t-Eu, com um OLED monocamada de estrutura ITO / t-Eu (50nm) / Al (100nm). Não foi possível observar eletroluminescência. Novos testes foram

realizados, com a finalidade de comparar as respostas obtidas para fotoluminescência depois de o dispositivo ser submetido à excitação elétrica e à excitação luminosa. Não se observaram grandes diferenças na intensificação da emissão em função do tipo de excitação realizada. Também foram realizados testes no *Dispositivo 4* analisando apenas sua resposta quanto à excitação luminosa. Apesar de possuir apenas uma camada de material orgânico, o *Dispositivo 4* apresentou comportamento bastante diferente do filme fino ao ser irradiado por 60 minutos. Foi observado um aumento de intensidade de emissão durante os primeiros 30 minutos de irradiação, e a tendência de atingir um estado estacionário entre 30 e 60 minutos. Contudo, como as amostras foram irradiadas pelo lado do vidro (que possui uma transmitância de apenas 40% no comprimento de onda utilizado), parte da fotoestabilidade observada pode ser devido à menor densidade de potência que chega na amostra.

Três matrizes foram testadas na forma de filme fino quanto à possibilidade de utilização no processo de codeposição: TcTa, BSB e BSBF. Apenas a matriz BSB apresentou resultado satisfatório, mas a matriz BSBF também foi utilizada para a fabricação de dispositivos.

O *Dispositivo 5*, com estrutura ITO / MTCD (35nm) / BSB: 6% t-Eu (47nm : 3nm) / BCP (10nm) / Alq<sub>3</sub> (15nm) / LiF (1nm) / Al (150nm), apresentou eletroluminescência. O processo de codeposição térmica funcionou e mesmo com apenas 6% de complexo t-Eu presente no camada emissora, é possível observar a fina emissão do íon európio, centrada em 611nm, atribuída ao baricentro da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . O espectro possui intensidade alta, apesar de um pouco ruidoso. Também nota-se no espectro a presença de uma banda larga centrada em aproximadamente 520nm, relativa à emissão da camada de Alq<sub>3</sub>. Isto indica que apesar de o dispositivo ter funcionado, a estrutura ainda pode ser otimizada.

O último OLED (*Dispositivo 6*) foi fabricado utilizando a matriz BSBF: ITO / MTCD(35nm) / BSBF : t-Eu (47nm : 3nm) / BCP(10nm) / (Alq<sub>3</sub>(15nm) / LiF(1nm) / Al(150nm). O Dispositivo 6 funcionou bem, com intensidades da ordem de  $10^6$ . Com dopagem de 6% (3 nm de complexo), foi possível observar a fina emissão do íon európio, centrada em 612nm, atribuída ao baricentro da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Houve também o surgimento de uma nova banda, centrada em aproximadamente 420nm, relativa à emissão do BSBF, além da banda larga já obtida anteriormente, centrada em 510nm.

O *Dispositivo 6* também foi submetido ao processo de irradiação, e espectros de PL foram registrados para  $t = 7\text{min}30\text{s}$ ,  $15\text{min}$  e  $30\text{min}$ , além da medida inicial para  $t=0$ . Os espectros obtidos via irradiação são bastante diferentes daqueles obtidos por EL. O pico de európio não sofreu diminuição de intensidade, enquanto que a banda larga relativa à emissão de  $\text{Alq}_3$  e BCP diminui aos poucos, indicando alguma fotodegradação nestes materiais.

O último teste realizado com o *Dispositivo 6* foi registrar novamente espectros de EL depois de cessada a irradiação por 30 minutos. Ao final das medidas de EL e antes de submetido à irradiação, o *Dispositivo 6* apresentava a banda de emissão do BSBF com intensidade já comparável à do pico de emissão do complexo de európio. Depois da irradiação, o pico relativo à transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  volta a apresentar maior valor de intensidade. Aparentemente, o processo de irradiação restaurou as propriedades de emissão do complexo t-Eu no dispositivo. Este resultado é importante, inédito e promissor, indicando a possibilidade da produção de dispositivos que podem ser aplicados como sensor para radiação ou memória.

### Participações em congressos e eventos

Durante o período de Doutorado houve oportunidade de apresentar trabalhos em Congressos Nacionais e Internacionais:

- ✓ **Teixeira, K.C.** ; Moreira, G.F. ; Quirino, W.G. ; Paolini, T.B. ; Guedes, M.A. ; Brito, H.F. ; Cremona, M. . Study and development of red, green and blue OLEDs based on rare-earth tetrakis beta-diketonate complexes. Encontro do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, 2011, Atibaia.
- ✓ **Teixeira, K.C.** ; Moreira, G.F. ; Quirino, W.G. ; Paolini, T.B. ; Brito, Hermi F. ; Cremona, M. Investigation on rare-earth tetrakis beta-diketonate complexes to obtain red, green and blue OLEDs. XXXIV Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, 2011, Foz do Iguaçu.
- ✓ **Teixeira, K.C.** ; Moreira, G.F. ; Quirino, W.G. ; Paolini, T.B. ; Brito, Hermi F. ; Cremona, M. . Red, green and blue OLEDs using rare-earth tetrakis



beta-diketonate complexes. European Conference on Molecular Electronics, 2011, Barcelona.

✓ **Teixeira, Kelly C.** ; Quirino, Welber G. ; Guedes, M.A. ; Brito, Hermi F. ; Cremona, Marco. Influência do contra-cátion na fabricação de OLEDs baseados em complexos tetrakis de európio. 5º Encontro Nacional de Terras-Raras, 2012, João Pessoa.

✓ **Teixeira, K.C.** ; LIMA, P. P. ; FERREIRA, R. A. S. ; CARLOS, L. D. ; Cremona, M. . Efficient Eu beta-diketonate complex stable under UV irradiation used in OLED fabrication. Encontro do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, 2013, Atibaia.

✓ **Teixeira, K.C.** ; LIMA, P. P. ; FERREIRA, R. A. S. ; CARLOS, L. D. ; Cremona, M. . Investigation on efficient lanthanide beta-diketonate Eu complex stable under UV irradiation used in OLED fabrication. In: XXXVI Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia.

✓ **Teixeira, Kelly C.** ; Paolini, T.B. ; Brito, Hermi F. ; Cremona, Marco . Investigation on Thulium beta-diketonate complex based OLEDs with different configurations. In: XXXVII Encontro Nacional da Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe.

#### **Premiações:**

✓ Prêmio de 3º Lugar na Mostra PUC de Iniciativas Sustentáveis 2012 com o trabalho “Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs”.

## 7

### Referências bibliográficas

- 
- 1 L. D. Carlos, et al, *Adv. Mater.* **12** (2000) 594.
  - 2 <http://www.nobelprize.org> acessado em 20/10/2014
  - 3 M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 2095-2106.
  - 4 N. P. Kuz'mina, S. V. Eliseeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **51** (2006) 73–88.
  - 5 Liang et al., *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 67-69.
  - 6 C.R. De Silva et al., *Thin Solid Films* **517** (2008) 957–962.
  - 7 J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, *Chem. Lett.* (1990) 657–660.
  - 8 W.G. Quirino et al., *Thin Solid Films* **517** (2008) 1096–1100.
  - 9 M.A. Guedes et al., *Journal of Luminescence* **131** (2011) 99–103.
  - 10 W. G. Quirino, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2007).
  - 11 <http://www.rio20.gov.br/> (acessado em 05/09/14)
  - 12 [www.universaldisplay.com](http://www.universaldisplay.com) (acessado em 05/09/14)
  - 13 <http://www.eletronbras.com> (acessado em 05/09/14)
  - 14 <http://www.oled-a.org/images/pdfs/OLED%20Myths.pdf> (acessado em 05/09/14)
  - 15 S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2160-2162.
  - 16 H. You et al, *Optical Materials* **29** (2007) 1514–1517.
  - 17 V.L. Calil et al, *Thin Solid Films* **518** (2009) 1419–1423.
  - 18 <http://olhardigital.uol.com.br/noticia/empresa-chinesa-lanca-smartphone-mais-fino-do-mundo/43857>
  - 19 V. C. Gonçalves, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).
  - 20 M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2042.
  - 21 C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
  - 22 V. C. Gonçalves, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2010).

- 
- 23 J. H. Burroughes *et al.*, *Nature* **347** (1990) 539.
- 24 J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2357-2368.
- 25 R. F. Bianchi, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2002).
- 26 G. Santos, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2008).
- 27 F. J. Pavinatto, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).
- 28 B. J. Chen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4010-4012.
- 29 R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London A*, 119 (1928) 173-181.
- 30 <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/528219/Schottky-effect>
- 31 J. Kalinowski, **Electroluminescence in organics**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 32, n. 24, p. R179, 1999.
- 32 T. Tsuboi, *J. Lumin.* **119–120** (2006) 288–292.
- 33 N. Ide *et al.*, *Thin Solid Films* **509** (2006) 164–167.
- 34 Lapido Loureiro, Francisco E. de V.; **Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas.**, Rio de Janeiro: CETEM, 1994.
- 35 O. A. Serra; *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**, 809 (2011).
- 36 Lapido Loureiro, Francisco E., **O Brasil de a reglobalização da indústria das terras raras**, Rio de Janeiro, CETEM, 2013.
- 37 <http://www.jogodopoder.com/blog/politica/vale-vai-explorar-reserva-de-metais-de-terras-raras-em-minas-material-e-empregado-na-telas-de-tablets-computadores-e-celulares/> (acessado em 15/03/14)
- 38 [http://brasileconomico.ig.com.br/ultimas-noticias/eike-quer-explorar-reservas-de-minerio-nobre-em-araxa\\_112175.html](http://brasileconomico.ig.com.br/ultimas-noticias/eike-quer-explorar-reservas-de-minerio-nobre-em-araxa_112175.html) (acessado em 15/03/14)
- 39 Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**, Brasília, 2013.
- 40 Research in China, China Rare Earth Industry Report, 2009
- 41 J.-C. G. Bünzli *et al.*, *J. Rare Earths* **25** (2007) 257-274.
- 42 [http://en.wikipedia.org/wiki/Rare\\_earth\\_element](http://en.wikipedia.org/wiki/Rare_earth_element)
- 43 J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 1048–1077.
- 44 C.R. De Silva *et al.*, *Polyhedron* **26** (2007) 1229–1238.
- 45 Binnemans, Koen; Rare-earth beta-diketonates, capítulo 225, **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth**, vol 35, editado por Gschneidner Jr, K.A.; Bünzli, J.-C.G.; Pecharsky, V.K.; Elsevier, 2005.
- 46 Z. Chen, M. Peng, *Chem. Res. Chinese Universities* **25(6)** (2009) 796-800.

- 
- 47 C. J. Höller *et al.*, *Dalton Trans.* **39** (2010) 461–468.
- 48 J. Fang *et al.*, *J. Lumin.* **124** (2007) 157–161.
- 49 J-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **39** (2006) 53-61.
- 50 S. Eliseeva *et al.*, *Synth. Met.* **141** (2004) 225–230.
- 51 E. Niyama, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2004).
- 52 F. Chen *et al.*, *J. Rare Earth* **27** (2009) 345-355
- 53 J. Claude, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford, (2001)
- 54 A. Mech *et al.*, *J. Alloys Comp.* **451** (2008) 215–219.
- 55 B. Valeur, **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**, Wiley, 2001.
- 56 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836
- 57 IUPAC, **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd Edition (1997)
- 58 [http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical\\_Chemistry/Fundamentals/Dexter\\_Energy\\_Transfer](http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer) (acessado em 07/10/2014)
- 59 V. K. Praveen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 4222.
- 60 [http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical\\_Chemistry/Fundamentals/Fluorescence\\_Resonance\\_Energy\\_Transfer](http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Fluorescence_Resonance_Energy_Transfer) (acessado em 07/10/2014)
- 61 J. H. S. Restrepo, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- 62 A. Pereira, *et al.*, *Organic Electronics*, **13** (2012) 90-97.
- 63 R. Reyes *et al.*, *Journal of Luminescence*, **134** (2013) 369–373
- 64 K.C. Teixeira, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- 65 T. B. Paolini, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2011).
- 66 J. H. Rohling, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- 67 W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana; **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).
- 68 W. T. Carnall; *J. Chem. Phys.*, **96**, 8713 (1992).
- 69 P. P. Lima, *et al.*, *Chem. Mater.*, **25** (2013) 586–598
- 70 J. A. Kai *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3796.
- 71 X. G. Huang *et al.*, *Phys. Chem. C* **115** (2011) 2332.

- 
- 72 C. G. Gameiro *et al.*, *Mater. Sci. Forum* **249** (1999) 315–317
- 73 W. G. Quirino *et al.*, *M. Synth. Met.* **161** (2011) 964.
- 74 K. Binnemans, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 448.
- 75 L. Maggini *et al.*, *Chem – Eur. J.* **18** (2012) 5889.
- 76 Q. Yan, *et al.*, *J. Spectrochim. Acta A* **75** (2010) 992.
- 77 S. B. Yamaki, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1996).
- 78 J. McMurry, **Química Orgânica**, combo vol 1 e 2, 6ed, 2009, Cengage Learning.
- 79 <http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=25> (acessado em 11/10/2014)
- 80 [http://en.wikipedia.org/wiki/Cis%E2%80%93trans\\_isomerism](http://en.wikipedia.org/wiki/Cis%E2%80%93trans_isomerism) (acessado em 11/10/2014)
- 81 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, **Organic Chemistry**, Oxford, 2001.
- 82 M. C. Lin e K. J. Laidler, *Canadian Journal of Chemistry* **46** (1968)
- 83 J. B. Russel, **Química Geral – vol 2**, 2 ed, São Paulo, Makron Books, 2006
- 84 M. A. Guedes, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 85 <http://www.lumtec.com.tw/> (acessado em 30/09/2014)
- 86 M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, V M. Kobryanskii, *Physica Scripta* **53** (1996) 635-637.
- 87 A. Adams *et al.*, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 5565-5571.
- 88 A. P. Alivisatos *et al.*, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 6540-6549
- 89 J. S. Kim *et al.*, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6859-6870.
- 90 [http://www.novascan.com/products/psd\\_uvozone.php](http://www.novascan.com/products/psd_uvozone.php) (acessado em 30/10/2014)
- 91 B-S. Kim, *Journal of the Korean Physical Society*, **50** (2007) 1858-1861.
- 92 M. Ohring, **The Materials Science of Thin Films**, Academic Press, San Diego (1991).
- 93 M. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Nature* **403** (2000).
- 94 C. Vicki, *et al.*, *Adv. Matter* **11** (1999) 4.
- 95 M. A. Baldo, Z. G. Soos, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **347** (2001) 297-303.
- 96 Y. A. Paredes, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- 97 Manual de instruções do controlador de espessura INFICOM modelo CYGNUS (2007).

- 
- 98 T. Hatakeyama, F. X. Quinn, **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**, 2 ed, John Wiley & Sons Ltd. (1999).
- 99 E. Niyama, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2008).
- 100 E. D. Kim, *et. al. Thin Solid Films* **516** (2008) 3633-3636.
- 101 R. P. Moses, P. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **47** (1975) 1882.
- 102 H. Eckhardt *et al.*, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 1303.
- 103 R. E. Aderne, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2013)
- 104 R. R. Gagne; C. A. Koval; G. C. Lisensky; **Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements**, *Inorganic Chemistry*, 19 (1980) 9
- 105 D. T. Sawyer; A. Sobkowjak; J. L. Roberts; **Electrochemistry for Chemists**. 2. ed. New York: Wiley, 1995.
- 106 D. A. Skoog, J. J. Leary, **Principles of Instrumental Analysis**, 4 ed, Bookman, 1992.
- 107 M. C. P. Brandão, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora (2006).
- 108 M. E. H. M. Costa, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2005)
- 109 R. A. Zoppi, *Quim. Nova* **16** (1993) 560-569.
- 110 W. W. Wendlandt; **Thermal Analysis**, John Wiley & Sons, New York (1986).
- 111 H.F. Brito, O.L. Malta, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, **The chemistry of metal enolates**, in: J. Zabicky (Ed.), *Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates*, vol.1, John Wiley & Sons Ltd., England 2009, pp. 131–184 Chapter 3.
- 112 J. Kalinowski *et al*, *Chemical Physics* **297** (2004) 39–48.
- 113 S. Reineke, *et. al.*, *Nature* **459** (2009) 234-239.
- 114 J-J Lin *et al*, DOI: 10.1002/adfm.200700537.
- 115 Y. A. Paredes *et.al.*, *Optical Materials* **35** (2013) 2440-2443.
- 116 [http://www.lumtec.com.tw/product\\_detail.php?big\\_id=11&small\\_id=16&new\\_id=1687](http://www.lumtec.com.tw/product_detail.php?big_id=11&small_id=16&new_id=1687) (acessado em 31/10/2014)
- 117 S. Wang *et al.*, *Materials Science and Engineering B* **79** (2001) 45–48
- 118 M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Physical Review B* **62** (200) 10967-10977
- 119 A. Pereira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

---

120 J-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, **Lanthanide Probes in Life, Chemicals and Earth Sciences**, Cap 7, Elsevier, 1989.

121 A. F. Kirby, F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 2544-2556.

122 V. L. Calil, Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2010).