



**Welber Gianini Quirino**

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

**Tese de Doutorado**

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

Orientador: Prof. Marco Cremona.

Rio de Janeiro, 16 de Março de 2007.



**Welber Gianini Quirino**

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

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

**Prof. Marco Cremona**

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

**Profa. Sônia Renaux Wanderley Louro**

Departamento de Física - PUC-Rio

**Prof. Hermi Felinto de Brito**

USP

**Profa. Maria Luiza Rocco Duarte Pereira**

UFRJ

**Profa. Maria José Valenzuela Bell**

UFJF

**Prof. José Eugênio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de Março de 2007

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

**Welber Gianini Quirino**

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

#### Ficha Catalográfica

Quirino, Welber Gianini

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

1v., 260 p.: il.; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

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

CDD: 530

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

## Agradecimentos

Agradeço a Deus.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Sumário

1 Introdução	28
1.1. Estado da Arte	29
1.2. Justificativa	34
1.3. Escolha dos materiais	35
1.4. Objetivos Gerais	35
1.4.1. Objetivos Específicos	36
1.5. Metas e Resultados Esperados	38
1.6. Organização da Tese	38
2 Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs	42
2.1. Configuração e Funcionamento	42
2.1.1. Fabricação e Arquitetura dos Dispositivos	42
2.1.2. Funcionamento	45
2.2. Materiais	47
2.2.1. Injetores de Carga	47
2.2.1.1. Injetores de Elétrons	48
2.2.1.2. Injetores de Buracos	50
2.2.2. Transportadores de Carga	53
2.2.2.1. Transportadores de Elétrons	53
2.2.2.2. Transportadores de Buracos	55
2.3. Mecanismos de Injeção e de Transporte de Cargas	56
2.3.1. Mecanismo de Injeção de Cargas em OLEDs	57
2.3.2. Influência do processo de transporte na condutividade elétrica	59
2.3.3. Injeção e transporte de cargas num OLED tipo heterojunção	61
2.3.4. A eletroluminescência nos OLEDs de heterojunção	65
2.3.5. Limites Operacionais de Funcionamento	67
2.3.5.1. Acoplamento Óptico	67
2.3.5.2. Eficiência Quântica	68
3 Os Íons Terras-Raras	75
3.1. Introdução	75
3.2. Resumo Histórico	75

3.3. Propriedades Gerais	76
3.4. Propriedades Espectroscópicas dos Íons $TR^{3+}$	77
3.5. Os Complexos de Terras-Raras	80
3.5.1. Estrutura dos complexos $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras	80
3.5.2. Mecanismo de transferência de energia	81
3.5.3. Eletroluminescência dos complexos contendo íons lantanídeos	84
4 Procedimentos Experimentais	90
4.1. Introdução	90
4.2. Amostras	90
4.3. Síntese dos compostos $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras	92
4.4. Preparação das amostras	93
4.4.1. Preparação dos substratos dos dispositivos	93
4.4.1.1. Padrões simples com fita adesiva	93
4.4.1.2. Padrões Especiais com Fotolitografia	96
4.4.1.3. Limpeza	99
4.5. Deposição de filmes finos	99
4.5.1. Deposição física de filmes finos por fase vapor	99
4.5.2. Descrição do sistema de deposição	101
4.5.3. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos	103
4.5.3.1. Parâmetros de calibração do sistema de medidas de espessura dos filmes orgânicos (INFICON)	104
4.5.4. Deposição de filmes finos por <i>spin-coating</i>	105
4.5.5. Desenho dos dispositivos	106
4.5.6. Fabricação dos OLEDs	108
5 Técnicas Analíticas	110
5.1. Introdução	110
5.2. Medidas Ópticas	110
5.2.1. Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência	114
5.2.2. Absorbância	116
5.2.3. Medidas de Fotometria e Radiometria	117
5.2.3.1. Fluxo ou Potência Radiante	117

5.2.3.2. Curva estandar de visibilidade do CIE	118
5.2.3.3. Fluxo Luminoso	118
5.2.3.4. Intensidade Radiante e Luminosa	120
5.2.3.5. Irradiância e Iluminância	121
5.2.3.6. Radiância e Luminância	121
5.3. Medidas Elétricas	123
5.3.1. Medidas I vs V	124
5.4. Caracterização Física e Química das amostras	125
5.4.1. Medidas de Espessura de Filmes Finos	125
5.4.2. Voltametria Cíclica	126
5.4.2.1. Obtenção dos parâmetros eletroquímicos	126
5.4.2.2. Eletrodos quimicamente modificados	130
5.4.2.3. Medidas de Voltametria Cíclica	131
5.4.3. Transição Vítea	133
6 Fabricação e Caracterização de OLEDs usando complexos $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras como camada emissora	136
6.1. Introdução	136
6.2. <u>Sistema 1</u> – O Complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$	136
6.2.1. Experimental	137
6.2.1.1. Síntese do Complexo	137
6.2.1.2. Fabricação dos dispositivos	138
6.2.2. Resultados e Discussão	139
6.2.3. Conclusão (Sistema 1)	157
6.3. <u>Sistema 2</u> – O Complexo Binuclear $\beta$ -dicetonato de Eu e Tb	159
6.3.1. Introdução	159
6.3.1.1. Sistema Aceitador-Doador	161
6.3.2. Experimental	161
6.3.2.1. Síntese do Complexo binuclear	162
6.3.2.2. Fabricação dos Dispositivos	163
6.3.3. Resultados e Discussão	164
6.3.4. Conclusão (Sistema 2)	188
6.4. <u>Sistema 3</u> – Os Complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de $\text{TR}^{3+}$ - (Sais de Lítio)	190
6.4.1. Introdução	190
6.4.2. Experimental	191

6.4.2.1. Os Complexos de Eu e Tb	191
6.4.2.2. Fabricação dos Dispositivos	192
6.4.3. Resultados e Discussão	193
6.4.3.1. Caracterizações ópticas dos compostos dos sais de lítio na forma de pó e filmes finos	193
6.4.3.2. Dispositivos com o complexo Li[Eu(dbm) <sub>4</sub> ]	197
6.4.3.3. Dispositivos com complexo Li[Tb(acac) <sub>4</sub> ]	202
6.4.4. Conclusão (Sistema 3)	208
7 Fotodegradação de Compostos Orgânicos	212
7.1. Introdução	212
7.2. Espectroscopia de fotoelétrons	213
7.2.1. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy)	214
7.3. Espectroscopia de Fotoabsorção - NEXAFS ( <i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i> )	216
7.3.1. Ressonâncias $\pi^*$	218
7.3.2. Ressonâncias de Forma, $\sigma^*$	218
7.4. Luz Síncrotron	219
7.4.1. Linhas de Luz utilizadas neste trabalho	221
7.4.2. D08A - SGM ( <i>Spherical Grating Monochromator</i> )	221
7.4.3. D05A - TGM ( <i>Toroidal Grating Monochromator</i> )	221
7.5. Experimental	222
7.5.1. Deposição dos filmes	222
7.5.2. Montagem dos filmes orgânicos para análise por UPS, XPS e NEXAFS	222
7.6. Resultados	224
7.6.1. Alq <sub>3</sub>	226
7.6.2. MTCD	230
7.6.3. Complexo de Európio - Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub>	234
7.6.4. Conclusão	240
7.7. Aplicação – OLED usado como dosímetro portátil de radiação UV	242
7.7.1. Introdução	242
7.7.2. Experimental	244
7.7.3. Resultados	245

7.8. Conclusão	251
8 Conclusões	254
9 Produção	259
9.1. - Lista de publicações	259
9.2. - Patente registrada	260

## Lista de Figuras

- Fig. 2.1 - Arquiteturas típicas de OLEDs – (a) OLED monocamada, (b) OLED bicamada, (c) OLED tricamada e (d) OLED multicamada, onde CIB é a camada injetora de buracos, CTB é a camada transportadora de buracos, CEL é a camada eletroluminescente, CTE a camada transportadora de electrons e CIE a camada injetora de elétrons. ....43
- Fig. 2.2 – Representação da região de recombinação. (a) No dispositivo monocamada as mobilidades entre buracos e elétrons são bem diferentes, causando a recombinação em várias regiões diferentes, sendo que muitas das cargas são perdidas ao se recombinarem perto dos eletrodos. (b) no dispositivo tri-camada ideal as mobilidades de cargas são balanceadas, fazendo com que os portadores se recombinem numa região ótima, ou seja, dentro da camada CEL. ....45
- Fig. 2.3 – Processo esquemático da Eletroluminescência. ....46
- Fig. 2.4 – Diagrama de energias para um OLED monocamada de  $\text{Alq}_3$  para dois metais, mostrando a diferença entre Mg e Al. ....48
- Fig. 2.5 – Característica (corrente-voltagem) para três OLEDs usando Al, Mg:Ag e LiF/Al como catodo, respectivamente [3]. ....49
- Fig. 2.6 – (I a IV) Representação de algumas das várias reflexões que a luz emitida por um OLED pode sofrer ao passar de uma camada para outra até sair através do vidro. Também há emissão de luz pelas laterais do dispositivo (V), mas como a espessura de todas as camadas somadas não passa de algumas centenas de nanômetros, essa porção de luz é praticamente desprezível. Dependendo dos índice de refração das várias camadas e também do ângulo em que raio de luz é emitido dentro da zona de recombinação, este pode sofrer reflexões totais e/ou parciais durante sua trajetória até escapar para o ambiente. Nota: Usaremos na seção 2.3.5 essa mesma figura para analisar mais detalhadamente os limites operacionais de funcionamento. ....53
- Fig. 2.7 – Estrutura molecular do  $\text{Alq}_3$  .....54
- Fig. 2.8 – Eletroluminescência do  $\text{Alq}_3$  .....54
- Fig. 2.9 - Estrutura molecular de materiais orgânicos transportadores de buracos .....56
- Fig. 2.10 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e a injeção termoiônica, em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal.

$\phi$ é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e $V$ é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.....	57
Fig. 2.11 - (a) Vista em seção esquemática de um OLED com estrutura tipo heterojunção. (b) Esquema mostrando a distribuição exponencial de armadilhas no Alq <sub>3</sub> , em relação às energias orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi. (HOMO: <i>highest occupied molecular orbital</i> ; LUMO: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> ). .....	62
Fig. 2.12 – Junção orgânica “tipo p-n” num dispositivo bicamada sob tensão. A recombinação na CEL emite luz verde (~510 nm) proveniente dos estados excitados do Alq <sub>3</sub> . .....	63
Fig. 2.13 - Esquema mostrando a relaxação dos elétrons aprisionados no Alq <sub>3</sub> com um buraco minoritário, para formar uma distribuição de éxcitons Frenkel no gap do Alq <sub>3</sub> , os quais posteriormente se recombinam para gerar a emissão eletroluminescente. ....	66
Fig. 2.14 – Modelo clássico para a distribuição da luz no interior de um dispositivo OLED. ....	68
Fig. 2.15 - Diagrama esquemático mostrando os processos de Eletroluminescência.....	69
Fig. 3.1 - Níveis de energia para os TR <sup>3+</sup> . Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida sobre o íon no estado fundamental radiação, cuja frequência é variada continuamente <sup>¶</sup> .....	79
Fig. 3.2 - Estrutura simplificada dos complexos de terras-raras octacoordenados. [O] indica o íon terra-rara central, [●] indica os átomos de oxigênio e/ou nitrogênio provenientes dos ligantes. ....	81
Fig. 3.3 - (a) Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras. Como exemplo foi usada uma das molécula $\beta$ -dicetonas estudadas nesta tese (Eu(dmbm) <sub>3</sub> (tppo) <sub>2</sub> ), que será descrita posteriormente. (b) Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para um íon lantanídeo trivalente, Ln <sup>3+</sup> , neste exemplo específico o íon Eu <sup>3+</sup> , onde o nível <sup>5</sup> D <sub>1</sub> é mais baixo que o estado tripleto T <sub>1</sub> . Notação: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia.....	82
Fig. 3.4 - Representação esquemática do processo de emissão eletroluminescente envolvendo o “efeito antena”. ....	86
4.1 – Esquema do desenvolvimento do processo de Fotolitografia. ....	97

Fig. 4.2 – Fotos mostrando o equipamento de deposição utilizado (UNIVEX 300) (esquerda) e parte interior da câmara de alto vácuo, onde são colocados os cadinhos com os materiais a serem depositados. ....	101
Fig. 4.3 – Esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo utilizado para a deposição dos filmes orgânicos. (1) câmara de deposição, (2) visor (obló), (3) eixo central para rotação do porta-amostra, (4) porta-amostra, (5) “shutter”, (6) cristal de quartzo do controlador XTC-INFICON, (7) cadinhos, (8) eletrodos da fonte de alimentação.....	102
Fig. 4.4 – porta substratos usado na deposição dos filmes e dispositivos orgânicos. ....	103
Fig. 5.1 - Diagrama ilustrando a absorção, o decaimento radiativo e não radiativo caracterizados pelas suas taxas $\Gamma$ e $k$ , respectivamente. (A, absorção; F, fluorescência). ....	113
Fig. 5.2 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. O sistema eletrônico de controle e o computador não são mostrados.....	115
Fig. 5.3 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. A região em destaque ilustra como é feita a conexão para a medida de eletroluminescência. ....	116
Fig. 5.4 - Exemplo de um espectro de absorção de um material na vizinhança do edge ( $\lambda_0$ ) de absorção. Nesta aproximação, $E_g = hc/\lambda_0$ . ....	117
Fig. 5.5 – Função da luminosidade relativa, como definido pela CIE para a visão fotóptica normal. ....	119
Fig. 5.6 - Esquema utilizado nesta tese para obter as curvas características $I$ - $V$ dos OLEDs. ( $\Omega$ ) resistência elétrica ( $1K\Omega$ ). ....	124
Fig. 5.7 - Linha traçada pelo perfilômetro de um risco feito num filme orgânico. ....	125
Fig. 5.8 - Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal. ....	126
Fig. 5.9 - Relação entre o potencial eletroquímico, $E'_{ox}$ e $E'_{red}$ , potencial de ionização IP e banda proibida $E_g$ , de um estrutura de bandas de uma molécula. ....	127
Fig. 5.10 - Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização. Em destaque, o ponto onde se determina o IP.....	130
Fig. 5.11 – Ciclo voltamograma de um filme fino de $Alq_3$ depositado sobre o eletrodo de grafite. ....	132
Fig. 6.1 - Estrutura química do ligante bmdm. ....	136
Fig. 6.2 - Representação esquemática do complexo $[Eu(bmdm)_3(tppo)_2]$ .....	138

- Fig. 6.3 - Espectros de Absorção na região do UV-vis do complexo de Európio (linha pontilhada – gap = 3,22 eV), bmdm (linha tracejada – gap = 3,22 eV) e tppo (linha contínua – gap = 4,50 eV) todos em solução alcoólica e medidos a temperatura ambiente. .... 140
- Fig. 6.4 - Espectro de fotoluminescência a 77 K do complexo de Európio, mostrando as estreitas e típicas linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuídas às transições  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). O gráfico inserido mostra o espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de um filme de 50nm depositado termicamente sobre quartzo..... 141
- Fig. 6.5 – Estrutura esquemática do dispositivo 1 ..... 142
- Fig. 6.6 - Eletroluminescência do dispositivo 1 – (bicamada) em função da tensão aplicada. O gráfico inserido mostra o aumento da intensidade da transição hipersensível  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  em função do aumento da tensão aplicada..... 143
- Fig. 6.7 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1,  $X = 0.66$ ,  $Y = 0.33$  (circulo) ..... 144
- Fig. 6.8 – Característica I vs V para o dispositivo 1 - bicamada ..... 144
- Fig. 6.9 - Estrutura esquemática do dispositivo 2..... 145
- Fig. 6.10 – Eletroluminescência do dispositivo 2 – tricamada em função da tensão aplicada..... 146
- Fig. 6.11 – A transição radiativa  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$  não é favorecida devido ao efeito de desativação por relaxação cruzada entre íons TR vizinhos. .... 147
- Fig. 6.12 – Espectro de Fotoluminescência do complexo ligante bmdm excitado a  $\lambda = 360$  nm..... 148
- Fig. 6.13 - Eletroluminescência do dispositivo 3 em função de algumas tensões aplicadas..... 149
- Fig. 6.14 – Eletroluminescência do dispositivo 3 com o ligante bmdm como camada emissora (linha preta contínua). Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 2 (linha pontilhada vermelha)..... 149
- Fig. 6.15 - Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon lantanídeo trivalente,  $\text{Eu}^{3+}$ , com ênfase para o mecanismo de eletrofosforescência molecular (EP),  $T_1 - S_0$ , linha (3). Notação: A = absorção; F = fluorescência; EP = Eletrofosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia. .... 150
- Fig. 6.16 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1,  $X = 0.66$ ,  $Y = 0.33$  (circulo) e para o dispositivo 2,  $X = 0.46$ ,  $Y = 0.44$  (triângulo) .... 151

Fig. 6.17 - Eletroluminescência de outro dispositivo tricamada em função da tensão aplicada.....	152
Fig. 6.18 – Característica I vs V do segundo dispositivo 2 – tricamada, utilizando a fonte de tensão programável Keithley 2240. ....	152
Fig. 6.19 - Característica I vs V do dispositivo 2 –.....	153
Fig. 6.20 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ tricamada. É possível distinguir duas regiões distintas de injeção de cargas; a primeira (p) onde temos injeção predominante de buracos e uma segunda (n) com injeção predominante de elétrons. As duas linhas contínuas representam aproximações do modelo de injeção por tunelamento (Fowler-Nordheim).....	154
Fig. 6.21 – Voltamograma do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ . O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite. A expressão matemática inserida no gráfico mostra o cálculo realizado para achar o valor em energia do HOMO, utilizando a expressão (5.7) da Sec. (5.4.2). ....	155
Fig. 6.22 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorbância. As linhas pontilhadas representam a posição do $\text{Alq}_3$ (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV). ....	157
Fig. 6.23 – Passado e futuro da iluminação ambiente. Um OLED branco produzido pela <i>GE Global Research</i> , que produz 70 lúmens e com uma eficiência de 7 lm/W.....	160
Fig. 6.24 – Sistema doador-aceitador. A sobreposição das bandas é condição necessária para transferência de energia.....	161
Fig. 6.25 – Estrutura Molecular do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$ ...	162
Fig. 6.26 – Estrutura molecular do ligante phenterpy - 4',4'''-(1,4-Phenileno)bis-(2,2':6',2''-terpiridina), chamado ao longo deste trabalho de apenas "phenterpy". ....	163
Fig. 6.27 - Espectros de excitação na região do UV-vis do complexo binuclear, (linha tracejada vermelha – detector em 614 nm, (Eu)), (linha contínua – detector em 440 nm, (Tb)). Ambos os espectros foram obtidos a partir de um filme do complexo binuclear depositado termicamente sobre quartzo e medidos a temperatura ambiente. O gap óptico foi estimado em 3,61 eV. ....	165
Fig. 6.28 – Espectros de Fotoluminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$ (a) baixa temperatura e (b) temperatura	

- ambiente com  $\lambda_{exc} = 340$  nm. O pico em 614 nm corresponde à transição eletrônica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $Eu^{3+}$ , enquanto que o pico em 550 nm corresponde à transição eletrônica do  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  do  $Tb^{3+}$ . ..... 166
- Fig. 6.29 - Espectro de Fotoluminescência à temperatura ambiente do filme de  $Eu(btfa)_3 \cdot phenterpy \cdot Tb(acac)_3$  depositado sobre quartzo com  $\lambda_{exc} = 340$  nm. Não há diferença significativa entre este espectro e o obtido a partir do composto em pó. .... 167
- Fig. 6.30 - Estrutura esquemática do dispositivo 1 ..... 168
- Fig. 6.31 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/[ $Eu(btfa)_3 \cdot phenterpy \cdot Tb(acac)_3(20)$ ]/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 580 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB. A seta indica a eletroemissão do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante. O gráfico inserido mostra a característica I vs V de um diodo típico. .... 169
- Fig. 6.32 - Foto do dispositivo 1 - ITO/ NPB(40)/ [ $Eu(btfa)_3 \cdot phenterpy \cdot Tb(acac)_3(20)$ ]/ Al(100) em funcionamento com emissão predominantemente azul, consequência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência dos ligantes. .... 170
- Fig. 6.33 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,24; Y = 0,19 (círculo) ..... 170
- Fig. 6.34 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/phenterpy(20)]/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 510 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante phterpy. .... 171
- Fig. 6.35 - Espectros de electroluminescência na região do azul à temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/Al(100) para diferentes valores de tensão. .... 172
- Fig. 6.36 - Eletroluminescência do dispositivo 1 com o complexo binuclear como camada emissora (linha tracejada azul); Eletroluminescência do dispositivo 3 com o complexo phterpy como camada emissora (linha pontilhada preta). Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 3 (linha vermelha contínua). .... 173
- Fig. 6.37 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,15, Y = 0,12 (círculo). .... 174
- Fig. 6.38 - Característica I vs V para o dispositivo 2. .... 174
- Fig. 6.39 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 com eixos log-log. .... 175

- Fig. 6.40 - Estrutura esquemática do dispositivo 4 ..... 176
- Fig. 6.41 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 4:  
ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•phenterpy•Tb(acac)<sub>3</sub>(20)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Houve um aumento da banda larga centrada em 580 nm associada com a eletrofosforescência do ligante. Este aumento se deve ao aumento da banda centrada em 510 nm associada com a emissão do Alq<sub>3</sub>. A seta indica a eletroeluminescência do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante. .... 177
- Fig. 6.42 - Foto do dispositivo 4 em funcionamento. A intensa emissão branca (20 cd/m<sup>2</sup>) é consequência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência do ligante, (iii) fluorescência do Alq<sub>3</sub> e (iv) fluorescência do Eu<sup>3+</sup> ..... 177
- Fig. 6.43 – Espectros de Electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 5 com maior espessura do complexo binuclear (40 nm) e menor espessura do Alq<sub>3</sub> (20 nm) para diferentes valores de voltagem aplicada. .... 178
- Fig. 6.44 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE (círculo) para o dispositivo 4 funcionando a 18 V e (triângulos) quando o dispositivos está funcionando a diferentes voltagens (A=23V, B=25V, C=27V, D=28V and E=30). O espectro correspondente a cada um desses pontos está mostrado na Fig. 6.43. ... 179
- Fig. 6.45 - Voltamograma do complexo binuclear. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica..... 181
- Fig. 6.46 - Diagrama de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq<sub>3</sub>. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorbância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq<sub>3</sub> (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV). .... 181
- Fig. 6.47 – Estrutura molecular do ligante 4'4'Bipiridina..... 182
- Fig. 6.48 - Espectro de Fotoluminescência do Eu(btfa)<sub>3</sub>•Bipy•Tb(acac)<sub>3</sub> à temperatura ambiente com  $\lambda = 357$  nm e  $\lambda = 369,5$  nm. O pico em 614 nm corresponde à transição eletrônica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do Eu<sup>3+</sup>. O gráfico inserido é uma ampliação da região 450 a 560 e mostra os picos característicos do Tb<sup>3+</sup>, onde a transição em 550 nm corresponde à transição eletrônica  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . .... 183
- Fig. 6.49 – Espectros de excitação do complexo binuclear 2. Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do Eu<sup>3+</sup> (linha

- vermelha contínua). Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do  $Tb^{3+}$  (linha tracejada verde). ..... 184
- Fig. 6.50 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo A: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)<sub>3</sub>•Bipy•Tb(acac)<sub>3</sub>(10)]/Alq<sub>3</sub>(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Neste caso, uma banda larga está cobrindo todo o espectro de 400 a 700 nm. Esta banda está, como no caso dos dispositivos anteriores, associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB e do Alq<sub>3</sub>. É possível identificar agora a eletroemissão do  $Tb^{3+}$  junto com algumas bandas do  $Eu^{3+}$ , ambas parcialmente encobertas pela banda larga mencionada acima..... 185
- Fig. 6.51 – Característica I vs V do dispositivo 6 – binuclear 2. .... 186
- Fig. 6.52 – Estrutura molecular do ligante bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona ..... 186
- Fig. 6.53 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do OLED baseado no composto trinuclear, com Tm(0,8), Tb(0,15) e Eu(0,05). O resultado é uma banda larga que cobre todo o espectro visível. .... 188
- Fig. 6.54 – Fórmula estrutural do complexo tetrakis-dibenzoilmetrano de európio (III) tetrahidratado. .... 192
- Fig. 6.55 - Fórmula estrutural do complexo tetrakis-acetilacetato de térbio (III). .... 192
- Fig. 6.56 - O espectro de fotoluminescência do complexo sólido Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>] à baixa temperatura com  $\lambda_{exc} = 394$  nm mostra as transições típicas do íon  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0$ - $^7F_{0,1,2,3,4}$ ), acima. O espectro de fotoluminescência do complexo sólido Li[Tb(acac)<sub>4</sub>] à baixa temperatura com  $\lambda_{exc} = 342$  nm mostra as transições típicas do íon  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$ - $^7F_{2,3,4,5,6}$ ), abaixo..... 195
- Fig. 6.57 – Espectros de absorção e fotoluminescência na região do UV-vis do filme do compexlo Li[Tb(acac)<sub>4</sub>], gráfico (a). Espectros de absorção, excitação e de fotoluminescência do filme de Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>], gráfico (b). Todos os espectros foram obtidos a partir de um filme fino sobre uma amostra de quartzo a temperatura ambiente..... 197
- Fig. 6.58 – Estrutura esquemática do dispositivo 1 ..... 198
- Fig. 6.59 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)<sub>4</sub>](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. A pequena banda larga centrada em 435 nm pode ser associada com a eletroemissão do NPB. O gráfico inserido mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico. .... 200
- Fig. 6.60 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)<sub>4</sub>](50)/Alq<sub>3</sub>(25)/Al(130) para

diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB. O gráfico inserido, mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico. ....	200
Fig. 6.61 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 3: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM) <sub>4</sub> ](70)/LiF(0,5)/Al(150) para diferentes valores de voltagem. ....	201
Fig. 6.62 - Foto do dispositivo 3 em funcionamento com emissão predominantemente vermelha do íon Európio. ....	202
Fig. 6.63 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,54, Y = 0,35, dispositivo 2, X=0,40 ; Y=0,33 e dispositivo 3, X=0,56 ; Y=0,36. ....	202
Fig. 6.64 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/Li[Tb(acac) <sub>4</sub> ](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB. ....	203
Fig. 6.65 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 5: ITO/MTCD(40)/Li[Tb(acac) <sub>4</sub> ](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. ....	204
Fig. 6.66 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 4, X = 0,22, Y = 0,43 e para o dispositivo 5, X=0,24 ; Y=0,50. ....	205
Fig. 6.67 - Característica I vs V para o dispositivo 5 - bicamada. ....	205
Fig. 6.68 - Voltamogramas dos sais de lítio. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica. ....	206
Fig. 6.69 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq <sub>3</sub> . O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorbância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq <sub>3</sub> (HOMO = 5,6 eV e LUMO = 2,6 eV). ....	208
Fig. 7.1 - Esquema do processo de fotoemissão. ....	215
Fig. 7.2 – Mapa das linhas de Luz instaladas no LNLS. As linhas de luz que operam em raio-x estão representadas em azul, as linhas de luz que operam em ultravioleta e raios-x moles estão representadas em vermelho. Também aparecem no mapa, em verde, as três novas linhas previstas...	220
Fig. 7.3 - Disposição dos filmes dos compostos orgânicos empregados em OLEDs no porta-amostra utilizado para os experimentos de UPS, XPS e NEXAFS realizados no LNLS. ....	223

- Fig. 7.4 - Representação 3D dos espectros de emissão (FL) do MTCD - gráfico (a), do Alq<sub>3</sub> - gráfico (b) e do complexo de Európio - gráfico (c), irradiados com lâmpada UV em 379, 397 e 348 nm, respectivamente. Decaiemento da intensidade de FL em função do tempo de irradiação para os três compostos, gráfico (d). As constantes de tempo para os compostos são  $45,8 \pm 1,8$  min para o MTCD,  $19,6 \pm 1,4$  min para o Alq<sub>3</sub> e  $23,2 \pm 2,1$  min para o complexo [Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], considerando-se a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon Eu<sup>3+</sup> [28]. .....225
- Fig. 7.5 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). 227
- Fig. 7.6 - Orbitais moleculares do Alq<sub>3</sub> obtidos pelo programa computacional Gaussian 98, utilizando o método Hartree-Fock na base 6-311g\*: a) HOMO, b) LUMO, c) LUMO+1, d) LUMO+2 <sup>[16]</sup>. .....228
- Fig. 7.7 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do nitrogênio do Alq<sub>3</sub> (degradado e não-degradado). .....229
- Fig. 7.8 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do oxigênio do Alq<sub>3</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). 230
- Fig. 7.9 - Espectro de NEXAFS na borda K do nitrogênio do MTCD degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). .....231
- Fig. 7.10 - Espectro de fotoemissão do MTCD na borda 1s do nitrogênio, antes (linha preta) e depois da irradiação em ordem zero da luz síncrotron (linha vermelha) ( $\sim 10^{10}$  fótons s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). .....232
- Fig. 7.11 - Espectros de fotoemissão e de fotodegradação do MTCD na borda 1s do carbono ( $h\nu = 400$  eV), antes (linha preta) e depois da exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron ( $\sim 10^{10}$  fótons s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>). .....233
- Fig. 7.12 - Espectros de fotoemissão do MTCD cobrindo a banda de valência ( $h\nu = 250$  eV) antes (linha preta) e depois de 20 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha). .....234
- Fig. 7.13 - Estrutura molecular do complexo de Európio - Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> ..235
- Fig. 7.14 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono e do oxigênio do complexo de Európio Eu(TTA)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub> degradado (linha vermelha), em comparação com o do filme não-degradado (linha preta). .....235
- Fig. 7.15 - Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da banda de valência ( $h\nu = 250$  eV) até a borda 1s do carbono ( $h\nu = 400$  eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha). .....237

- Fig. 7.16 - Espectros de fotoemissão e fotodegradação do complexo de Európio cobrindo da borda do Eu 4p ( $h\nu = 400$  eV) até a borda 1s do oxigênio ( $h\nu = 600$  eV) antes (linha preta) e depois de 30 minutos de exposição à luz branca (ordem zero) da luz síncrotron (linha vermelha). .....239
- Fig. 7.17 – Mapa da Radiação U.V sobre a Terra ( $\text{kJ/m}^2$ ). .....243
- Fig. 7.18 - Estrutura esquemática do dispositivo tricamada usado como dosímetro de radiação U.V. ....245
- Fig. 7.19 – Estrutura molecular do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{Bipy}$  .....245
- Fig. 7.20 – Espectro de excitação (Exc – linha vermelha) e espectro de absorção do composto  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  depositado na forma de filme fino sobre quartzo. É evidente que ambos os espectros estão centrados em torno de 332 nm, confirmando a posição em energia da excitação para este complexo na forma de filme. ....246
- Fig. 7.21 – Espectro de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  sob a forma de filme fino depositado sobre quartzo. O espectro mostra as estreitas linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuídas às transições  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). .....247
- Fig. 7.22 – Eletroluminescência do dispositivo tricamada do complexo  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$  em função da tensão aplicada. Como no caso da (FL) é possível identificar facilmente as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ...247
- Fig. 7.23 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo sem a exposição da radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que a intensidade inicial ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ) cai à metade em aproximadamente 80 minutos. ....248
- Fig. 7.24 – Montagem esquemática para os experimentos de fotodegradação dos filmes e Oleds baseados no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ , onde, (1) Lâmpada de Xe, (2) monocromador de excitação, (amostra) filme fino ou OLED, (3) monocromador de emissão e (4) detector (fotomultiplicadora). .....249
- Fig. 7.25 – Decaimento da intensidade da eletroluminescência do dispositivo entre doses de radiação U.V. Esta é a degradação natural desse dispositivo. A tensão é aplicada somente no momento de gravar o espectro. O gráfico inserido mostra que a intensidade inicial ( $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ) cai à metade em aproximadamente 60 minutos para o filme (quadrados pretos) contra apenas 5 minutos para o dispositivo (triângulos azuis). .....250

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Valores típicos de algumas propriedades do Alq <sub>3</sub> <sup>[36]</sup> .....	55
Tabela 3.1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente. ....	76
Tabela 4.1 - Lista de compostos orgânicos usados durante a tese .....	91
Tabela 4.2 – Detalhes do processo de decapagem do ITO .....	94
Tabela 4.3 – Fases e protótipos do processo de Fotolitografia.....	98
Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados durante o processo de deposição dos vários compostos estudados. ....	104
Tabela 4.5 – Detalhes dos dispositivos OLEDs construídos .....	107
Tabela 5.1 – Designação dos tipos de luminescência mais significativos.....	111
Tabela 5.2 – Principais unidades de medidas Radiométricas e Fotométricas ..	123
Tabela 5.3 - Valores encontrados na literatura para os níveis HOMO e LUMO para o Alq <sub>3</sub> . ....	132
Tabela 7.1 – Porcentagem de fotodegradação para o complexo de Európio Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> para excitações de O 1s, C 1s e valência. As porcentagens para as excitações do S 2p, S 2s, P 2p e P 2s não estão relacionados na tabela por terem tido 100% de degradação. Todos os espectros foram aproximadamente normalizados à mesma linha de base. ....	240

## Resumo

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

Este trabalho apresenta os resultados de um estudo que envolve a fabricação e a caracterização de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras. O estudo se coloca como continuação lógica da linha de pesquisa em dispositivos eletroluminescentes baseados em íons terras-raras, começada alguns anos atrás neste grupo de pesquisa. Para a produção dos dispositivos foram empregadas várias técnicas de deposição de filmes finos, tais como deposição térmica resistiva, pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e *spin-coating*. A síntese dos compostos orgânicos, bem como alguns estudos adicionais puderam ser realizadas através de colaborações com diversos grupos de pesquisas nacionais, os quais dispõem de recursos e capacitação em áreas complementares. Os complexos orgânicos estudados foram divididos em três conjuntos, que chamamos de sistemas. No sistema 1, estudou-se o complexo  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{ttpo})_2$ , onde o ligante orgânico bmdm é um conhecido agente absorvedor de radiação UV bastante usado em protetores solares. Os OLEDs baseados neste complexo apresentaram intensa foto- e eletroluminescência com alta pureza de cor dada apenas pelas finas transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . No sistema 2, estudou-se o complexo chamado de binuclear. Este composto tem dois núcleos terras-raras coordenados numa mesma molécula. O primeiro binuclear estudado, o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$ , não apresentou as transições características dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  como era esperado inicialmente. Por outro lado, apresentou uma eletroluminescência sintonizável em duas situações distintas, a primeira em função da tensão aplicada e a segunda através de mudanças na arquitetura das camadas constituintes. Por causa desse efeito, mostramos a possibilidade de se construir um dispositivo OLED emissor de luz branca. Ainda nesse sistema, foram estudados OLEDs com complexos modificados quimicamente, chamados de “binuclear 2” e trinuclear. O complexo binuclear 2 apresentou as linhas de emissão dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Apesar de menos eficiente que o primeiro complexo binuclear, este estudo mostrou que através de manipulações

moleculares (nanotecnologia) é possível sintetizar compostos capazes de emitir as linhas características de emissão dos íons terras-raras, ou seja, com um único complexo é possível obter duas emissões distintas. Por último, ainda como sistema 2, o complexo trinuclear, é uma mistura de compostos orgânicos contendo Tm, Tb e Eu e não formam uma única molécula, como no caso dos compostos binucleares. Este estudo foi iniciado recentemente e ainda não foi completamente explorado. Os primeiros testes mostraram que é possível usar este complexo também para fabricar OLEDs com emissão de cor branca, variando-se as quantidades relativas de Tm, Tb e Eu da mistura. Sabendo-se que os ligantes  $\beta$ -dicetonas são os responsáveis pela transferência de energia para os íons  $TR^{3+}$ , através do efeito antena, o sistema 3, despontou como grande novidade, mostrando a construção de dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de TR, ou seja, compostos que possuem quatro ligantes  $\beta$ -dicetonas coordenados a um único íon TR. Com esse sistema conseguimos pela primeira vez uma emissão eficiente e pura das principais transições do íon Tb à temperatura ambiente. O trabalho apontou, também, que tanto a irradiação com luz UV, quanto a exposição aos agentes atmosféricos (oxigênio, água, umidade, etc.) contribuem para uma rápida degradação dos complexos orgânicos com conseqüente decaimento do desempenho dos dispositivos fabricados. Para tanto, iniciamos um estudo para investigar as causas da degradação de alguns dos compostos orgânicos utilizados na fabricação de OLEDs. Os estudos de fotoabsorção e fotoemissão realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron foram fundamentais para uma maior compreensão destes efeitos. Os resultados deste estudo mostraram que as técnicas espectroscópicas empregadas neste trabalho podem ser utilizadas para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. Utilizando a espectroscopia de fluorescência, se estudou a viabilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV.

## Palavras-chave

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

## Abstract

Welber Gianini Quirino. **Production and characterization of organic electroluminescent devices (OLEDs) based on  $\beta$ -diketonate Rare-Earth complexes.** Rio de Janeiro, 2007. 260p. PhD Thesis – Physics Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

In this work we present the results of a study that involves the manufacture and the characterization of organic electroluminescent devices (OLEDs) based on  $\beta$ -diketonates Rare-Earth complexes. The investigation reported is a continuation of the research in electroluminescent devices based on rare-earth ions, started some years ago in our Group. For the production of the devices were applied several thin films deposition techniques: thermal resistive, rf-magnetron-sputtering and spin-coating. The synthesis of organic compounds, as well some additional studies, were carried on through the collaboration with different brazilian research groups, which have resources and qualification in complementary areas. The organic compounds studied in this thesis have been divided in three groups, named systems. In system 1, the studied complex was  $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ , where the organic bmdm ligand is a known UV sensitive material, frequently used in sunblockers. The OLEDs based on this complex presented intense photo- and electroluminescence with high pure color emission due to the almost atomic transitions characteristic of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion. In system 2, a binuclear complex, represented by the molecular formula  $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$  was studied. This complex has two rare-earth nuclei coordinated in the same molecule. The OLEDs based on this complex did not present the  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  characteristic transitions as expected. On the other hand, the complex gave us the possibility to develop an OLED with white color emission. Probably the major novelty of this thesis is represented by system 3. Indeed, knowing that the  $\beta$ -diketone ligands are the main responsible for the  $\text{RE}^{3+}$  ions energy transference through the antenna effect, in system 3, we investigated the possibility to fabricate electroluminescent devices based on RE  $\beta$ -diketonate tetrakis complexes, which have four coordinated  $\beta$ -diketones ligand to an RE ion in order to enhance the energy transfer and the emission efficiency. With this system we obtained, for the first time, an efficient and pure Tb emission at room temperature.

## Keywords

Organic Electroluminescent devices, OLEDs, electroluminescence, Rare-Earths  $\beta$ -diketonates complexes, thin films, nanotechnology.

## Lista de Símbolos e Abreviações

EL – Eletroluminescência; FL – Fotoluminescência

LEDs – Light Emission Diodes

HTL – Transportador de buracos

ETL – Transportador de elétrons

OLEDs – Dispositivos emissores de luz, do inglês *Organic Light Emission Diodes*

LOEM – Laboratório de Optoeletrônica Molecular

SMOLEDs – Oleds baseados em pequenas moléculas, do inglês *Small Molecule Organic Light Emission Diodes*

POLEDs – Oleds baseados em polímeros, do inglês *Polymer Organic Light Emission Diodes*

HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

TCO – Óxidos transparentes condutores

TCL – Transporte de cargas limitado por armadilhas

SCL – Transporte de carga limitado por carga espacial

TFL – Limite de transporte de armadilha cheia

$\varepsilon$  - Campo elétrico aplicado

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

$\Phi$  - Energia do nível molecular

J – Densidade de corrente

$h$  – Constante de Planck

$k$  – Constante de Boltzmann

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

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

$\mu$  - Mobilidade dos portadores