

## 1

## Introdução

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

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

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

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

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

### 1.1. Estado da Arte

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.2. Justificativa

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

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

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

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

### 1.3. Escolha dos materiais

Este trabalho é motivado principalmente pelo fato de que existe atualmente, um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes utilizando íons terras-raras como centro emissor, principalmente visando suas aplicações tecnológicas. Dentre estes destacamos os complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras por exibirem uma série de propriedades de interesse científico e tecnológico, tais como eletroluminescência, fotoluminescência, triboluminescência, condutividade elétrica e etc. Dessa forma esses materiais são excelentes candidatos à fabricação de displays *full colors* com alta eficiência e pureza de cor. Para tanto, é necessário que se busque os melhores emissores na região espectral do vermelho, verde e azul, para compor o sistema RGB (Red, Green and Blue), normalmente usado nesse tipo de display. Dentre os íons Terras-Raras, o  $\text{Eu}^{3+}$ , o  $\text{Tb}^{3+}$  e o  $\text{Tm}^{3+}$  são os candidatos mais indicados para formar o sistema RGB, respectivamente. Assim, promover um estudo científico de filmes finos orgânicos usados na fabricação de dispositivos orgânicos, mais especificamente os OLEDs é uma ação que visa, primeiramente o estudo acadêmico para o desenvolvimento de física básica e aplicada; segundo, a formação pessoal mais qualificada nessa área, possibilitando assim futuras colaborações e suporte às instituições de ensino e pesquisas nacionais e por fim visa a possibilidade de apoiar e auxiliar as inserções de novas tecnologias no mercado, auxiliando à crescente indústria brasileira neste setor. Dessa forma, esta tese foi concebida com o intuito de implementar estas iniciativas, se ocupando de quase todas as problemáticas relacionadas com a produção, a caracterização e a utilização de OLEDs baseados em compostos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras (TR).

### 1.4. Objetivos Gerais

Para implementar as iniciativas descritas na seção anterior, esta proposta teve como objetivo principal a fabricação e a caracterização de dispositivos

orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras. Essa é uma ação que visa a continuação e o fortalecimento de uma linha de pesquisa em OLEDs contendo terras-raras que começou em nosso grupo com o trabalho desenvolvido por Reynaldo G. Reyes no período de 2000-2004<sup>[30]</sup> além da parceria com uma extensa rede de colaborações existente entre os grupos de pesquisa, nacionais e internacionais, atuantes na área. Colaboram neste trabalho os Grupos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), coordenado pelo professor Hermi F. Brito, do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), coordenado pelo professor Severino A. Junior, do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP/Araraquara), coordenado pela professora Marian R. Davolos. Por fim, este trabalho se enquadra no âmbito da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces – RENAMI, dos Institutos do Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP) de Materiais Complexos (IM2C) e do Instituto Virtual de Nanociência e Nanotecnologia, dos quais nosso grupo faz parte.

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

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

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

#### **1.4.1. Objetivos Específicos**

1. Produção de filmes finos e dispositivos emissores de luz.

- a. Crescer os filmes finos através das várias técnicas de deposição disponíveis.
  - b. Depositar os compostos orgânicos sobre o ânodo ITO - (Óxido de Estanho dopado com Índio, depositados sobre vidro e/ou sobre superfícies plásticas flexíveis) usando os seguintes compostos orgânicos<sup>2</sup>: (i) MTCD, NPB e TPD – usados como transportadores de buracos, (ii) Alq<sub>3</sub> - usado como transportador de elétrons e/ou camada luminescente. (iii) complexos de  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras usados como camadas emissoras de luz (iv) Al – usado como cátodo. Outros compostos, usados normalmente para melhoria e/ou funcionamento do dispositivo final, como por exemplo, LiF, CuPC e etc, poderão ser usados em alguns dispositivos.
2. Caracterizar filmes finos e dispositivos emissores de luz. A caracterização dos filmes finos empregados na fabricação de dispositivos orgânicos é fundamental como “feedback” na otimização do processo de crescimento dos filmes. Para tanto foram realizadas a determinação das características físicas dos filmes finos depositados (espessura, morfologia e etc.), a determinação das características ópticas dos filmes depositados (absorbância, transmitância, refletância, modos vibracionais e etc.) e a determinação das características eletro-ópticas dos dispositivos fabricados (curva IxV, luminância, potência luminosa e etc.). Para este fim, foi utilizado o arsenal de técnicas disponíveis nos laboratórios da PUC e em alguns casos nos laboratórios colaboradores.
  3. Obtenção de dispositivos com altos rendimentos quânticos e eficientes. Como consequência, tem-se a necessidade de obter complexos  $\beta$ -dicetonatos contendo íons terras-raras com altos rendimentos quânticos de emissão e tempo de vida longo. Neste caso, a abordagem deste objetivo é estritamente de química orgânica, permitindo o planejamento e a síntese de novos materiais a partir dos requisitos dos dispositivos produzidos. Os

---

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

grupos de Química mencionados acima foram os responsáveis pela preparação dos compostos de terras-raras.

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

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

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

### **1.6. Organização da Tese**

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

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

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

eletroluminescência e os processos de transferência de energia desses compostos.

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

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

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

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

## Referências Bibliográficas do Capítulo 1

- 
- [1] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescence Materials*, Springer Verlag, Heildeberg, 1994.
- [2] A.A.S. Araujo, H.F. Brito, O.L. Malta, J.R. Matos, E.E.S. Teotonio, S. Storpirtis, C.M.S. Izumi, *J. Inorg. Biochem.* 88 (2002) 87.
- [3] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357.
- [4] Legnani, Cristiano, Louro, S.R., Quirino, W.G., Tabak, M., Cremona, M., *Thin Solid Films*, 515, 902-906, 2006.
- [5] Quirino, W.G., Legnani, C., Lima, P.P., Junior, S.A., Malta, O.L., Cremona, M., *Thin Solid Films*, 23-27, 494, 2005.
- [6] Rack, P.D., Naman, A., Holloway, P.H., Sun, S.S., Tueng, R.T., *MRS Bull.* 21 (3), 49, 1996.
- [7] T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Hamada, K. Shibata e K. Kuroki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995)1883.
- [8] L. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Films", Chapman and Hall LTDA, London, 6a.
- [9] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. Silva, H.F. Brito, and C.A. Achete, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 23.
- [10] R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, *Thin Solid Films* 469-470 (2004) 59.
- [11] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr. A.V.M. de Andrade, *J. Lumin.* 75 ( 1997 ) 255.
- [12] G.F. de Sá, O.L. Malta, C.D. Donega, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 300.
- [13] Quirino, W.G., Legnani, C., Cremona, M., Adati, R.D., Lima, S.A.M., Davolos, M.R., *Thin Solids Films*, 515, 927-931, 2006.
- [14] Lima, S.A.M., Quirino, W.G., Legnani, C., Davolos, M.R., Cremona, M., *Journal Of Alloys and Compounds*, 2005.
- [15] <http://www.wikipedia.org.br/>
- [16] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *Journal of Chemical Physics*, 38 (1963) 2042.
- [17] Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxidoquinolina) alumínio, José Pedro Mansueto Serbena, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Curitiba, 2005.
- [18] E. Gurnee, R. Fernandez, US Patent 3172862 (1965).

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