

6

Fabricação e Caracterização de OLEDs usando complexos β -dicetonatos de Terras-Raras como camada emissora

6.1. Introdução

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

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

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

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

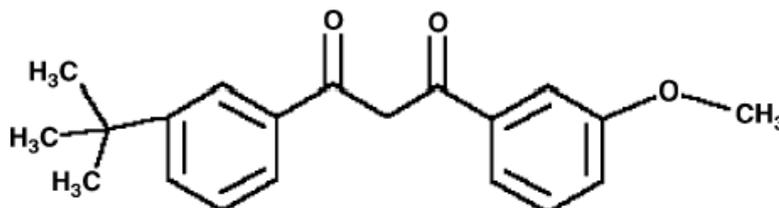


Fig. 6.1 - Estrutura química do ligante bmdm.

O grupo coordenado pela professora Marian R. Davolos, do Instituto de Química da Unesp/Araraquara usou esta molécula como ligante do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$. Estudos realizados com este complexo mostraram excelente absorção de radiação U.V, seguida de uma excelente transferência de energia para o íon terra-rara. Essas características conferem a esse complexo uma forte fotoemissão do íon Európio com alta pureza de cor. Isto significa que não foi observada a presença de bandas espúrias de luminescência de nenhum dos ligantes usados, apresentando somente os picos estreitos típicos do íon Európio [5].

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

6.2.1. Experimental

6.2.1.1. Síntese do Complexo

O complexo β -dicetonato de Európio, cuja estrutura química é mostrada na Fig. 6.2, foi obtido na forma de pó, usando-se os precursores: (i) butil metoxidibenzoil-metano (bmdm), (ii) tppo = óxido trifenilfosfina e (iii) cloreto de Európio em solução aquosa. Para isso, seguiu-se a seguinte rota: o butil metoxidibenzoil-metano ($1,756 \times 10^{-3}$ mol) foi dissolvido em 95% etanol sob constante agitação. Esta solução foi misturada com uma solução aquosa de cloreto de európio numa razão estequiométrica molar de 1:4 (metal:ligante). Em seguida, esta solução foi aquecida a 80 °C durante 1 h, e o pH foi ajustado para ficar entre 4,5 e 5,0 pela adição lenta de uma solução aquosa de amônia. O sólido de aparência amarelada, formado por essa mistura, foi lavado em etanol e secado a vácuo. Ao final dessa última etapa, obteve-se o complexo $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bmdm})_4]$, o qual foi misturado ao precursor (tppo), na proporção 1:2 sob agitação durante 2 horas à temperatura ambiente. Os cristais sólidos formados dessa mistura foram, em seguida, lavados em acetona e novamente secados a vácuo. No término do processo, conseguiu-se monocristais de $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$.

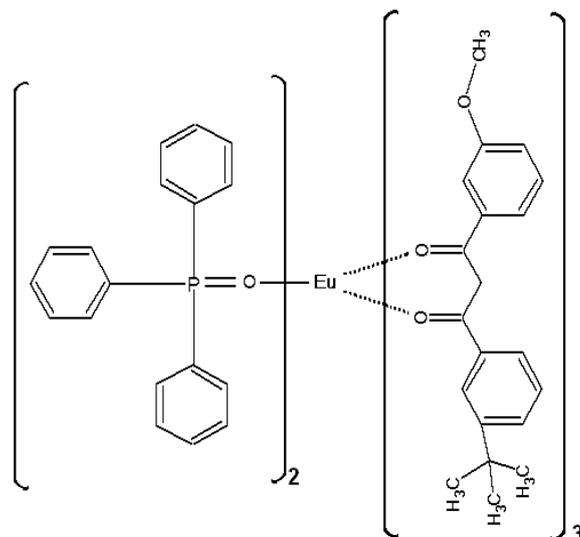


Fig. 6.2 - Representação esquemática do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$

6.2.1.2. Fabricação dos dispositivos

Os dispositivos foram construídos usando-se uma heterojunção de compostos orgânicos, sendo o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4'-diamina (TPD) como camada transportadora de buracos, o composto β -dicetonato $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ como camada transportadora e emissora de luz, e o tris(8-hidroxiquinolina alumínio) (Alq_3) como camada transportadora de elétrons. Todas as camadas foram seqüencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4.

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

Foram construídos três tipos de dispositivos, conforme listado abaixo. Entre parênteses estão indicadas as respectivas espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa de cada dispositivo era de aproximadamente 5 mm^2 .

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

Dispositivo 1: Bicamada

ITO / TPD(40) / Eu(bmdm)₃(tppo)₂(40) / Al(150);

Dispositivo 2: Tricamada

ITO / TPD(40) / Eu(bmdm)₃(tppo)₂(40) / Alq₃(20) / Al(150).

Dispositivo 3: Bicamada do ligante

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

6.2.2. Resultados e Discussão

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

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

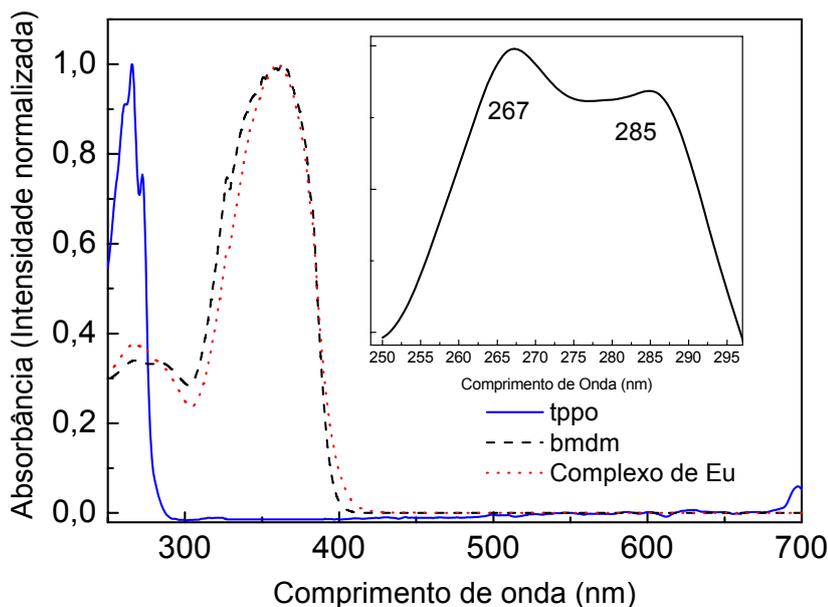


Fig. 6.3 - Espectros de Absorção na região do UV-vis do complexo de Európio (linha pontilhada – gap = 3,22 eV), bmdm (linha tracejada – gap = 3,22 eV) e tppo (linha contínua – gap = 4,50 eV) todos em solução alcoólica e medidos a temperatura ambiente.

O espectro de fotoluminescência a baixa temperatura (77K) do complexo $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ é mostrado na

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

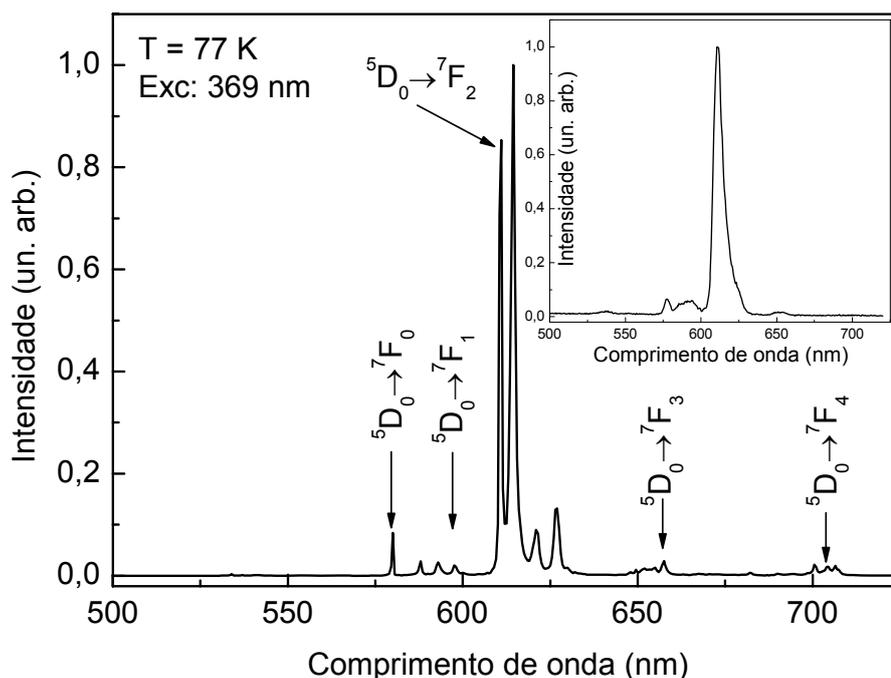


Fig. 6.4 - Espectro de fotoluminescência a 77 K do complexo de Európio, mostrando as estreitas e típicas linhas de emissão do íon Eu^{3+} , atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). O gráfico inserido mostra o espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de um filme de 50nm depositado termicamente sobre quartzo.

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

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

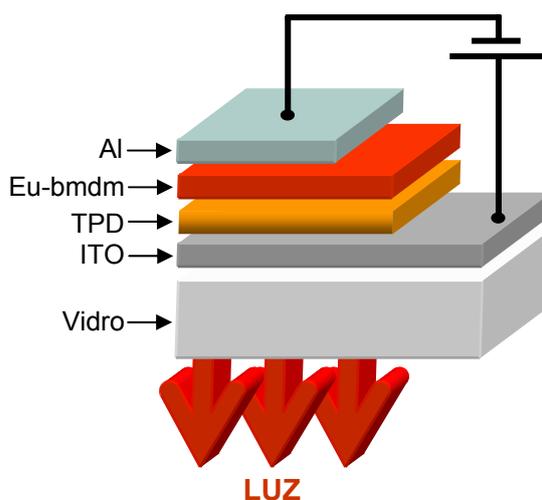


Fig. 6.5 – Estrutura esquemática do dispositivo 1

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

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

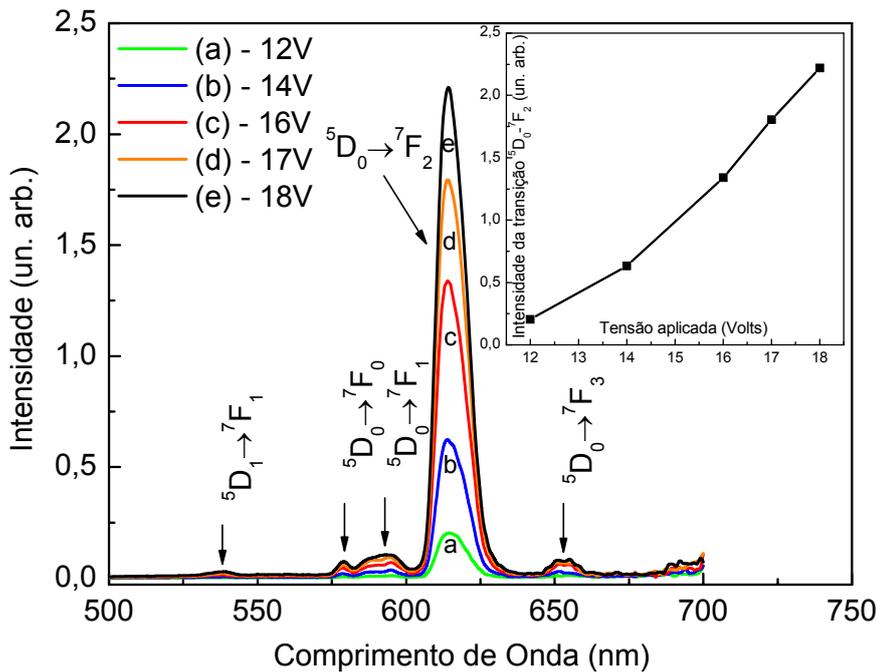


Fig. 6.6 - Eletroluminescência do dispositivo 1 – (bicamada) em função da tensão aplicada. O gráfico inserido mostra o aumento da intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função do aumento da tensão aplicada.

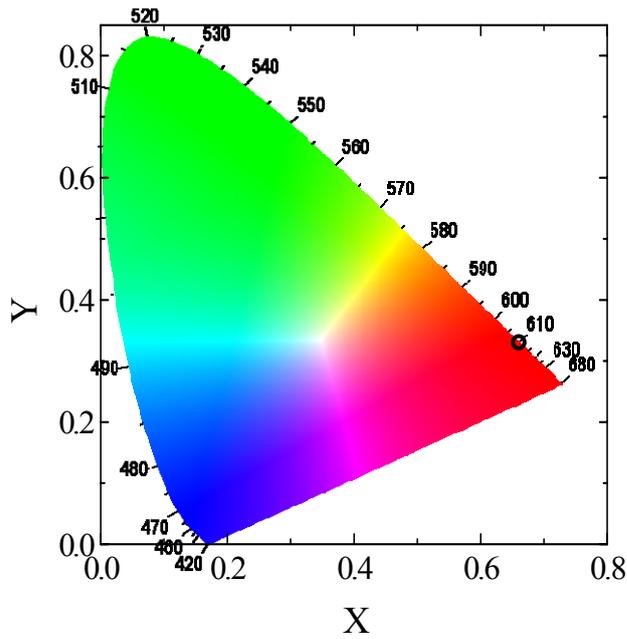


Fig. 6.7 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0.66, Y = 0,33 (circulo)

No gráfico da Fig. 6.8, a curva IxV deste dispositivo mostra claramente um comportamento típico de diodo. O dispositivo liga com uma tensão de aproximadamente 10 volts e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 21V.

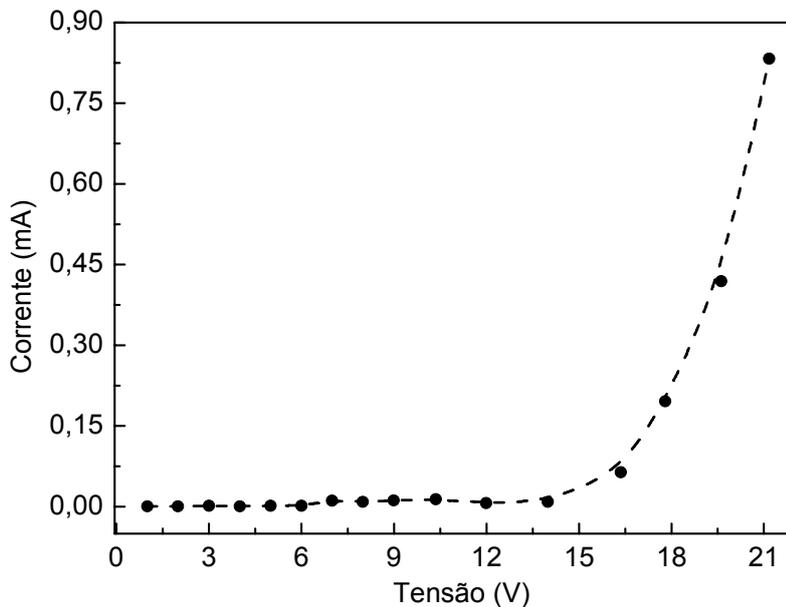


Fig. 6.8 – Característica I vs V para o dispositivo 1 - bicamada

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

camada de Alq_3 , com a finalidade de investigar a possibilidade de aumentar a luminância e a estabilidade do dispositivo, Fig. 6.9.

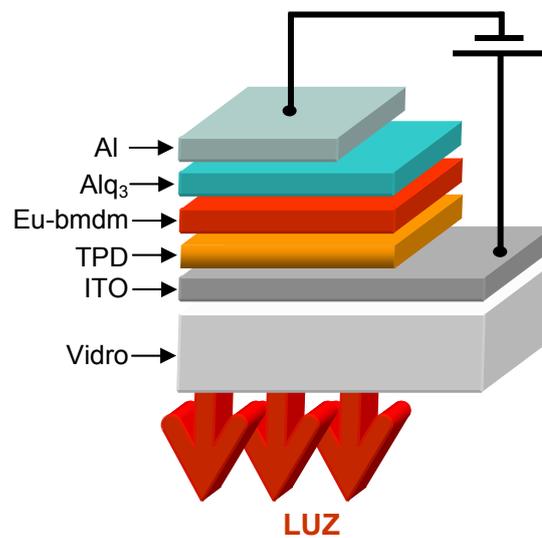


Fig. 6.9 - Estrutura esquemática do dispositivo 2

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

Portanto, para justificar o aumento repentino da transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ neste dispositivo, estamos investigando duas possibilidades. A primeira, a possibilidade de que o campo elétrico externo, ou seja, aquele aplicado ao dispositivo altere o espaçamento em energia entre os níveis e dificulte a transição não radiativa do nível 5D_1 para 5D_0 . A segunda idéia é a possibilidade de que a inclusão da camada de Alq_3 aumente substancialmente o número de éxcitons formados promovendo um alto bombeamento do nível 5D_1 . Dessa forma a taxa de bombeamento desse nível pode superar a taxa de relaxações cruzadas que estão ocorrendo, dando chance ao decaimento radiativo do excedente da população do nível 5D_1 para o nível 7F_1 ^[10].

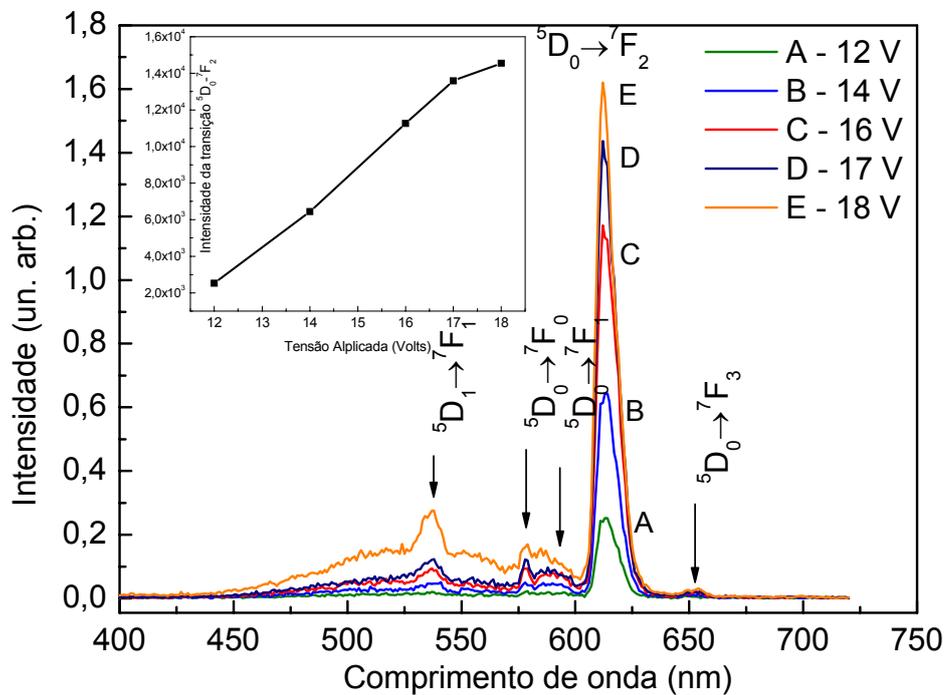


Fig. 6.10 – Eletroluminescência do dispositivo 2 – tricamada em função da tensão aplicada.

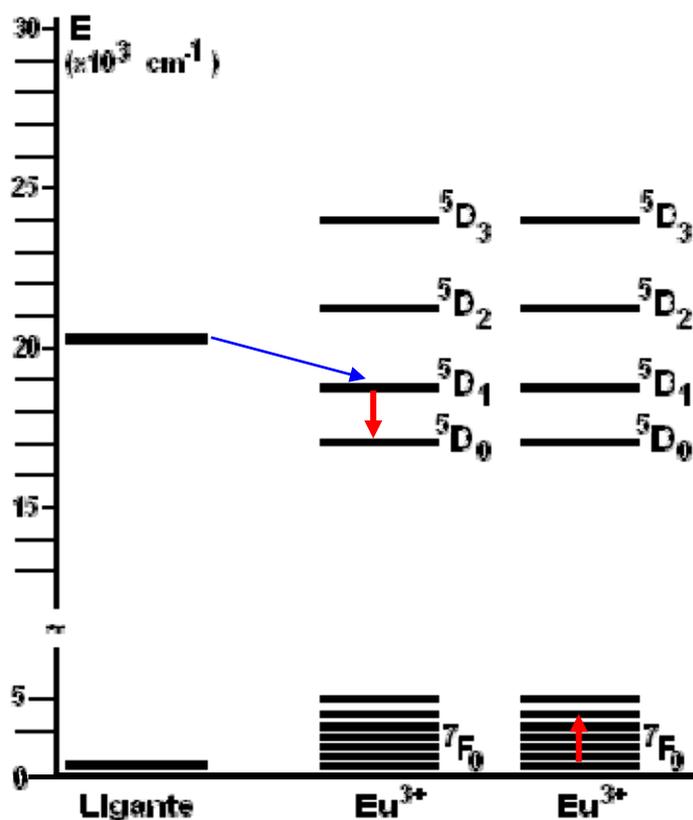


Fig. 6.11 – A transição radiativa ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ não é favorecida devido ao efeito de desativação por relaxação cruzada entre íons TR vizinhos.

A segunda diferença entre a eletroluminescência do dispositivo 1 e a eletroluminescência do dispositivo 2 é a aparição de uma banda larga, centrada em 2,34 eV (~530 nm) e com meia-largura de 0,30 eV junto com os picos característicos do Eu^{3+} . Com o surgimento inesperado dessa banda, criou-se a necessidade de uma investigação mais detalhada da origem da mesma. A primeira idéia foi estudar a possibilidade desta banda ser proveniente de uma transição do ligante bmdm, devido a algumas perdas no processo de transferência de energia. Essa idéia surgiu depois de estudar o espectro de fotoemissão do ligante bmdm, conforme mostra a Fig. 6.12. Para sustentar a idéia de que a banda larga que estava presente no dispositivo 2 era proveniente do ligante bmdm, foi necessário verificar se essa molécula era também capaz de emitir luz por excitação elétrica. Para isso, foi fabricado um dispositivo onde somente o ligante bmdm foi usado como camada emissora de luz, dispositivo 3.

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

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

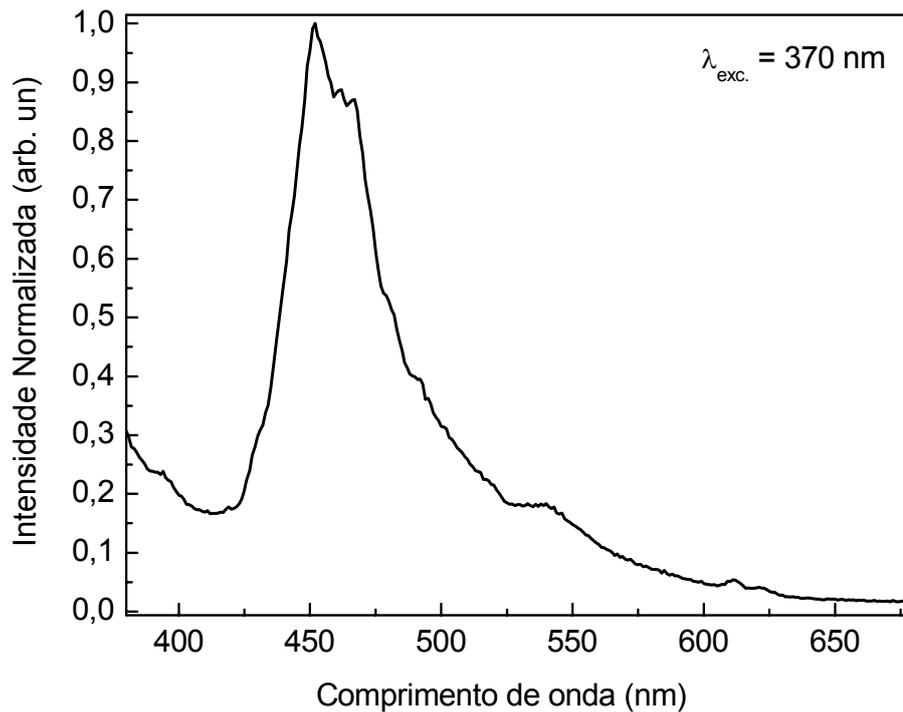


Fig. 6.12 – Espectro de Fotoluminescência do complexo ligante bmdm excitado a $\lambda = 360$ nm.

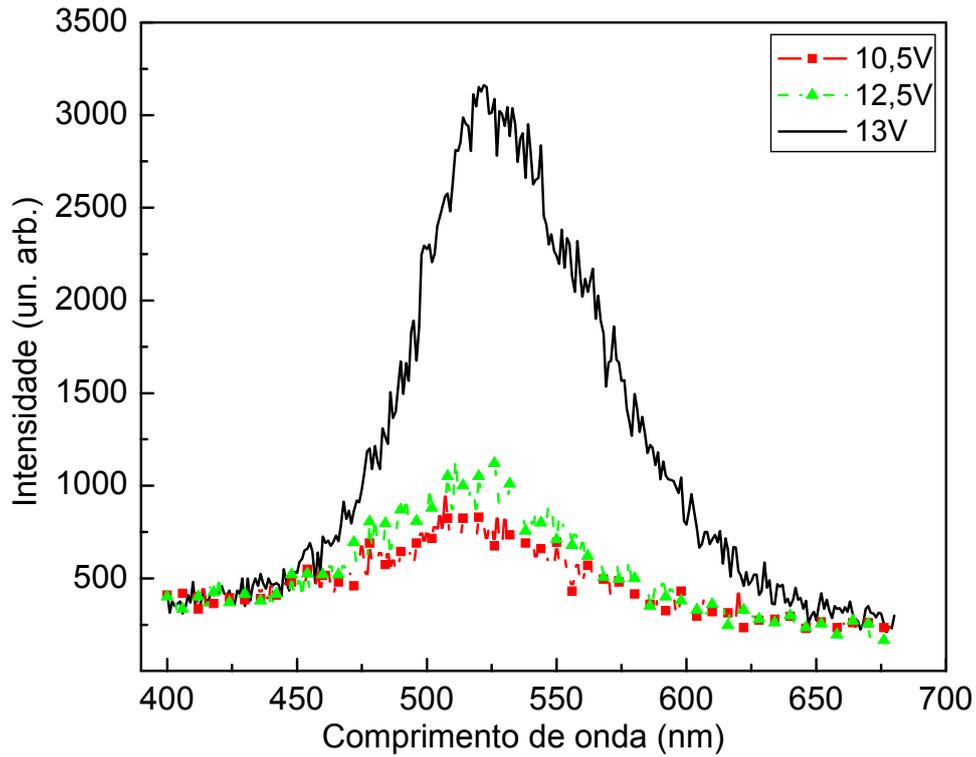


Fig. 6.13 - Eletroluminescência do dispositivo 3 em função de algumas tensões aplicadas.

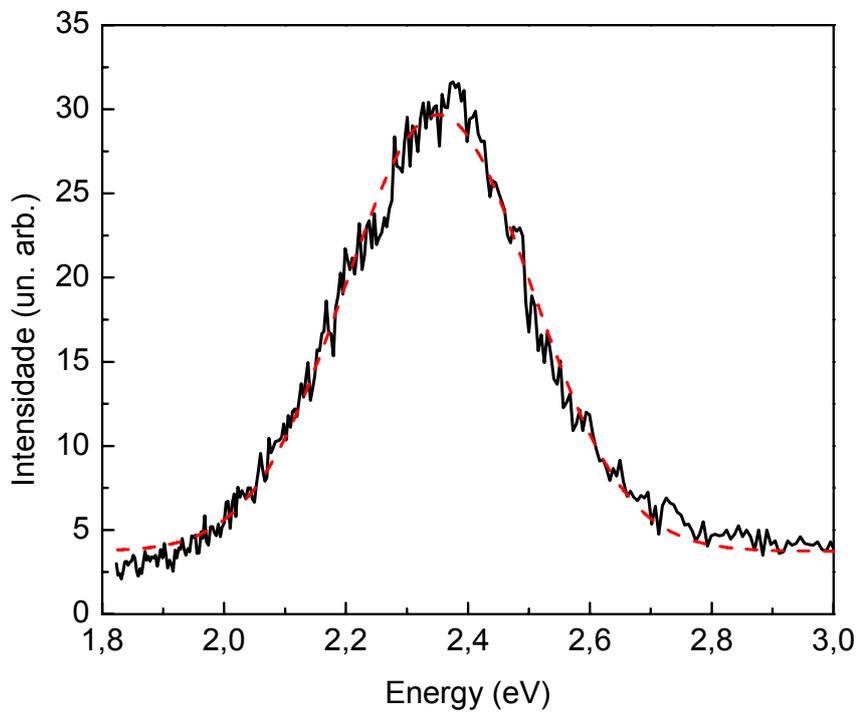


Fig. 6.14 - Eletroluminescência do dispositivo 3 com o ligante bmdm como camada emissora (linha preta contínua). Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 2 (linha pontilhada vermelha).

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

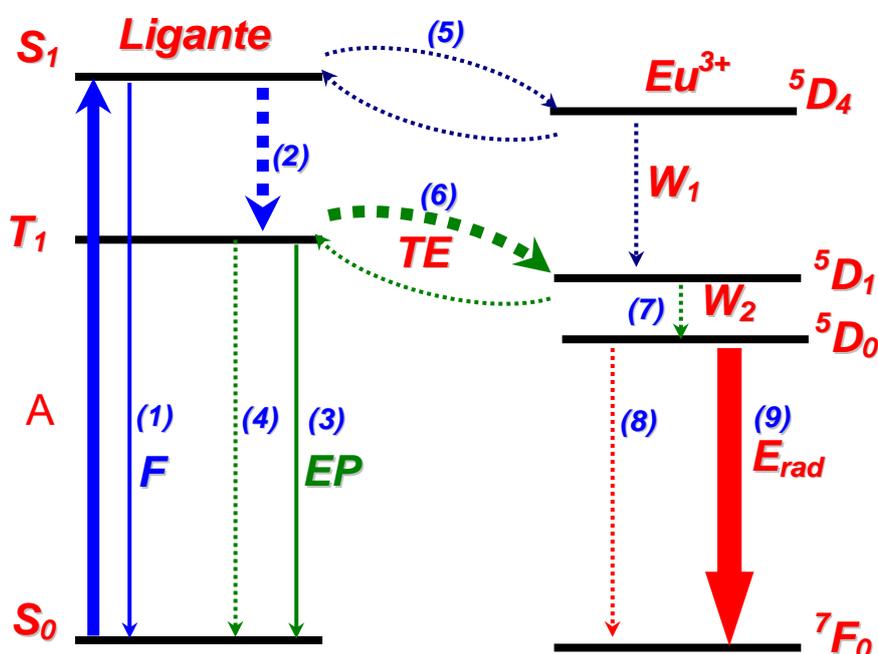


Fig. 6.15 - Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon lantanídeo trivalente, Eu^{3+} , com ênfase para o mecanismo de eletrofosforescência molecular (EP), $T_1 - S_0$, linha (3). Notação: A = absorção; F = fluorescência; EP = Eletrofosforescência;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

Por fim, neste estágio, a dissipação dessa energia pode ocorrer também de dois modos: pode ocorrer a fosforescência molecular, que neste caso específico é comumente chamada de eletrofosforescência (EP), e é entendida como sendo o decaimento radiativo entre o estado tripleto e o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) do ligante, linha (3). Este processo pode ser a principal rota de dissipação de energia ^[13], ou pode ocorrer uma transferência intramolecular de energia do estado de tripleto do ligante para um nível ressonante do íon coordenado de Eu^{3+} e então daí para o seu estado

fundamental, gerando as linhas finas características do Eu^{3+} observadas na EL na Fig. 6.15, linhas (6, 7 e 9). Assim, concluímos que a banda larga observada na Fig. 6.14 pode ser atribuída à eletrofosforescência do ligante bmdm do complexo de Európio, devido a um ineficiente processo de transferência de energia do estado de tripleto do ligante para o íon de terra-rara central para altos valores de tensão e na presença de Alq_3 . Este último, por sua vez, contribui para o aumento do número de éxcitons na camada do complexo de Európio e consequentemente contribui para o aumento da possibilidade de se ter eletrofosforescência. Com efeito, o aparecimento dessa banda larga no espectro de eletrofosforescência do dispositivo 2 muda a cor emitida pelo OLED, como pode ser visto no diagrama do CIE da Fig. 6.16. Agora, o comprimento de onda dominante passou para $\lambda_d = 580 \text{ nm}$, com $(X = 0,46, Y = 0,44, \text{triângulo})$ e o “color gamut” desse dispositivo mudou para 0,69 no espaço de cor do CIE.

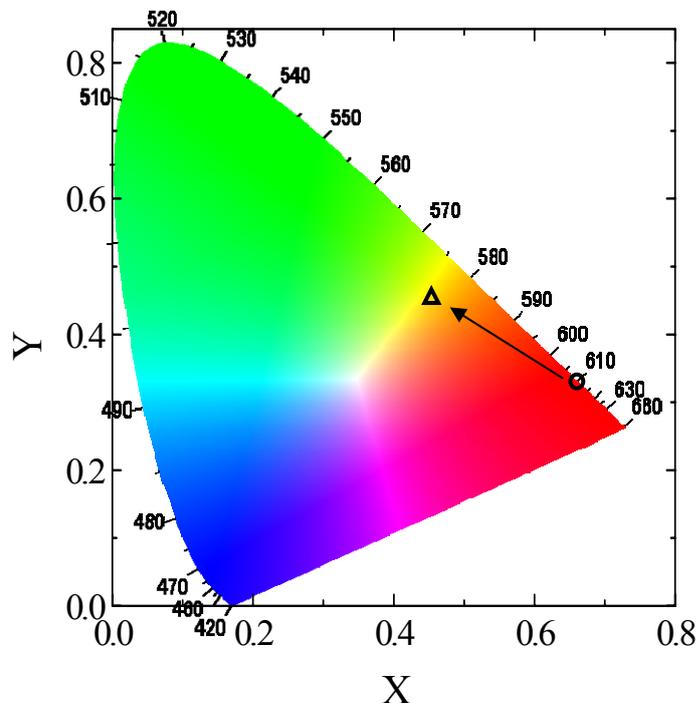


Fig. 6.16 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, $X = 0.66, Y = 0.33$ (círculo) e para o dispositivo 2, $X = 0.46, Y = 0.44$ (triângulo)

Para confirmar a reprodutibilidade da Eletrofosforescência do ligante bmdm, foram feitos outros dispositivos com a mesma configuração, ou seja, iguais ao dispositivo 2. Em todos eles, observou-se a presença da banda atribuída à transição do ligante bmdm, conforme mostrado na Fig. 6.17. Note, por outro lado, que nem todos os dispositivos funcionam da mesma maneira e nem têm o mesmo desempenho. O primeiro dispositivo tricamada mostrado (Fig. 6.10), por exemplo, funcionou com tensões menores do que este outro

dispositivo tricamada mostrado na Fig. 6.17. Este fato está diretamente ligado às condições de fabricação do dispositivo, tais como limpeza dos substrados, taxas de deposição, pressão de deposição e etc.

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

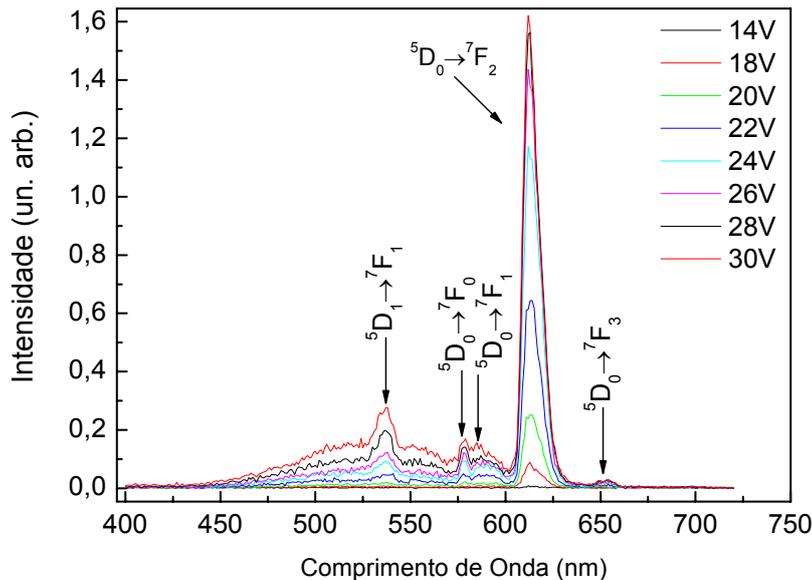


Fig. 6.17 - Eletroluminescência de outro dispositivo tricamada em função da tensão aplicada.

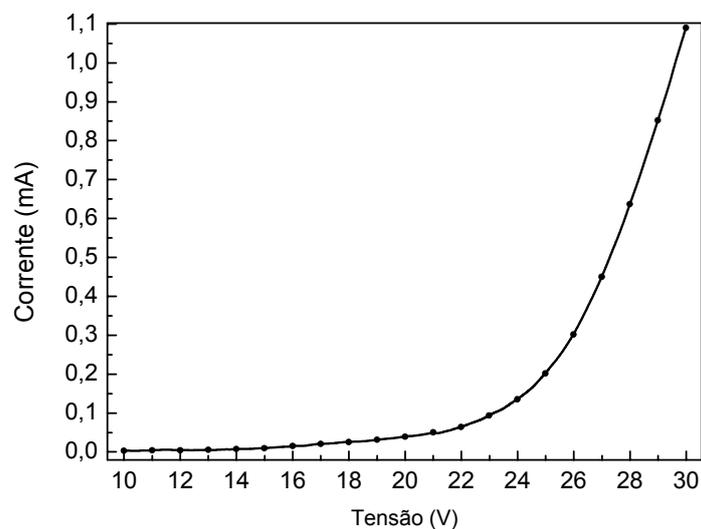


Fig. 6.18 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 - tricamada, utilizando a fonte de tensão programável Keithley 2240.

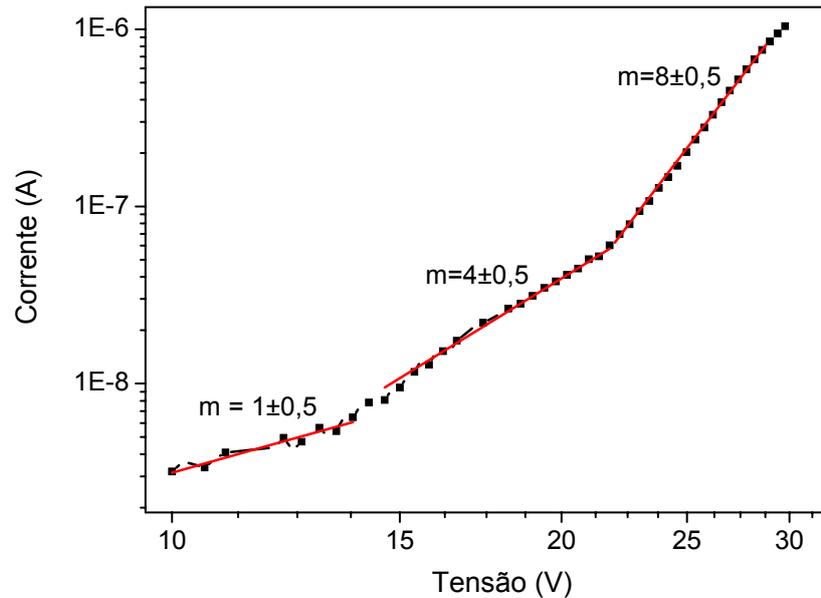


Fig. 6.19 - Característica I vs V do dispositivo 2 –
ITO/TPD(40nm)/Eu(bmdm)₃(tppo)₂(40nm)/Alq₃(20nm)/Al(150 nm) com eixos log-log.

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

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

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

é possível determinar três regiões de transporte de cargas: a primeira, de 0 a 14 V, $m = 1 \pm 0,5$, caracterizando uma condução limitada por carga espacial, SCLC, uma segunda região, de 14 a 22 V, com $m = 4 \pm 0,5$, caracterizando um transporte limitado por cargas aprisionadas, TCL e uma terceira região, de 22 a 30 V, com $m = 8 \pm 1$ que também caracteriza uma condução limitada por cargas aprisionadas, TCL.

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

forma, é possível afirmar que para o complexo $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ tricamada o mecanismo de injeção é por tunelamento. A região de tensões em que o dispositivo apresenta eletroluminescência é a relativa aos potenciais altos, onde a injeção de elétrons é majoritária. Assim, é possível afirmar que a eletroluminescência é governada pela injeção de elétrons.

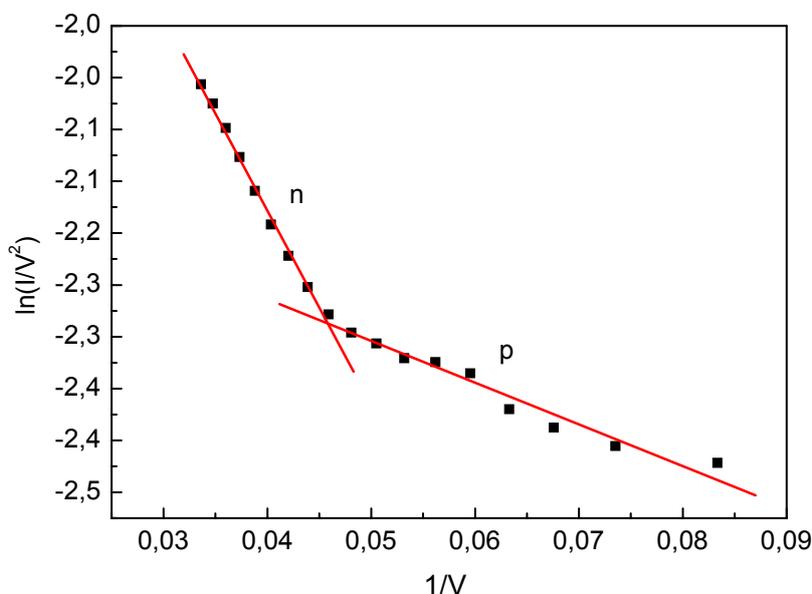


Fig. 6.20 - Comportamento característico para o gráfico $\ln(I/V^2) \times (1/V)$ para o OLED baseado $\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$ tricamada. É possível distinguir duas regiões distintas de injeção de cargas; a primeira (p) onde temos injeção predominante de buracos e uma segunda (n) com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

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

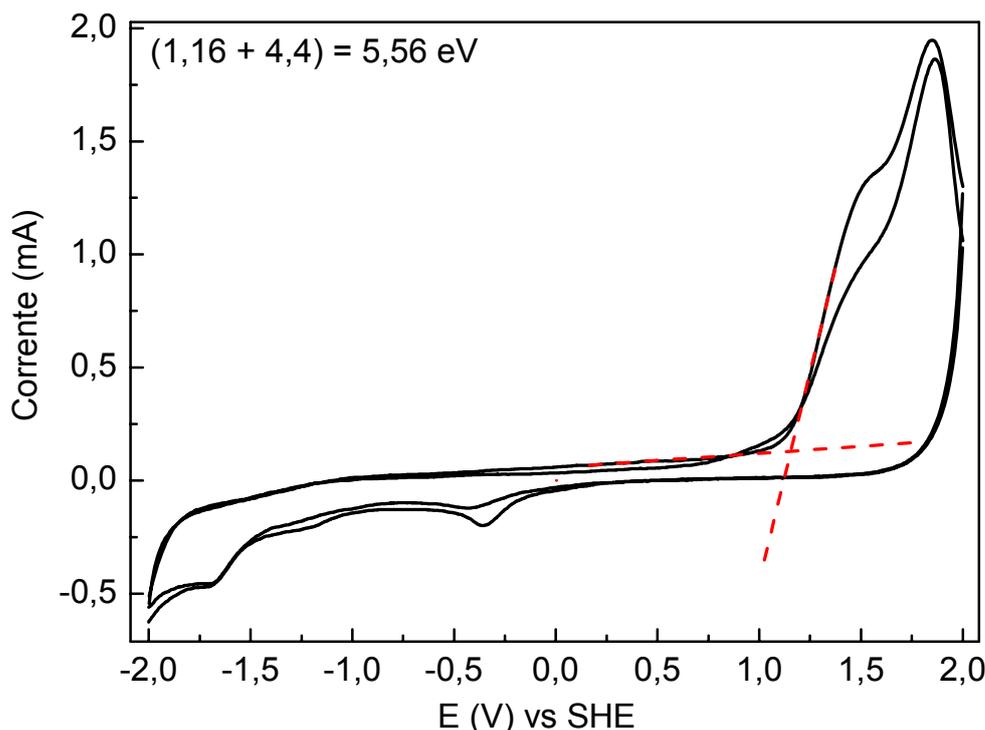


Fig. 6.21 – Voltamograma do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite. A expressão matemática inserida no gráfico mostra o cálculo realizado para achar o valor em energia do HOMO, utilizando a expressão (5.7) da Sec. (5.4.2).

Finalmente, a energia do gap (E_g) e o potencial de ionização (IP) do complexo de Európio são calculados usando-se o gap óptico e a técnica de voltametria cíclica^[14]. Baseado nestes experimentos foi possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), para o complexo de Európio, TPD e Alq_3 , mostrado na Fig. 6.22 juntamente com a função trabalho do Alumínio e do ITO. O diagrama de energia é essencial para se entender e otimizar o desempenho dos dispositivos.

Os níveis são calculados em função do nível de vácuo (zero) e sendo assim, encontramos para o complexo de Európio um valor de HOMO de 5,6 eV indicando uma barreira pequena (0,5 eV) para a injeção de buracos a partir do HOMO do TPD que é usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 1,1 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira de energia alta em torno de 1,6 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Európio. Essa diferença sugere que nos OLEDs estudados aqui (sistema 1) os buracos são injetados mais eficientemente que os elétrons. A fina camada de Alq_3 usada no dispositivo 2, linhas pontilhadas da Fig. 6.22, não ajudou a balancear as mobilidades de carga para este dispositivo visto que, primeiro, possui um valor de LUMO de 2,6 eV, igual ao complexo de Európio, ou seja, não contribui para o transporte de cargas, através do “efeito escada” e

segundo, como vimos na prática e já discutimos acima, a inserção dessa camada aumenta a possibilidade de eletrofosforescência do ligante bmdm e conseqüentemente uma emissão menos pura. Neste caso, a camada de Alq₃ aumenta a injeção de elétrons no dispositivo o que provavelmente aumenta o número de éxcitons. Desta forma, a transferência de energia pode não ser suficientemente eficiente para promover todos estes éxcitons para o íon Eu³⁺, possibilitando assim a eletrofosforescência do ligante.

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

Por fim, é preciso dizer que este experimento traz à tona uma contradição. Aqui, a disposição dos níveis de energia sugere uma injeção mais eficiente de buracos, enquanto que no experimento anterior que determina a injeção de portadores através do ajuste gráfico do comportamento elétrico do dispositivo, mostrado na Fig. 6.20, mostra que a eletroluminescência é governada pela injeção de elétrons. A respeito disso, temos alguns critérios que nos levam a acreditar que os valores dos níveis de energia construídos a partir da voltametria cíclica são mais confiáveis. Primeiro, porque os valores em energia oferecidos por este experimento foram bem testados para compostos conhecidos, como o Alq₃, NPB, TPD etc e os valores encontrados coincidem com os dados publicados na literatura. Segundo, o ajuste gráfico depende de uma aproximação teórica que ainda hoje é motivo de discussões e, além disso, para que o ajuste gráfico seja confiável é necessário que sejam feitos vários dispositivos de espessuras variadas para que haja um volume de dados suficientes para gerar uma estatística confiável, o que infelizmente ainda não pode ser feito para este composto.

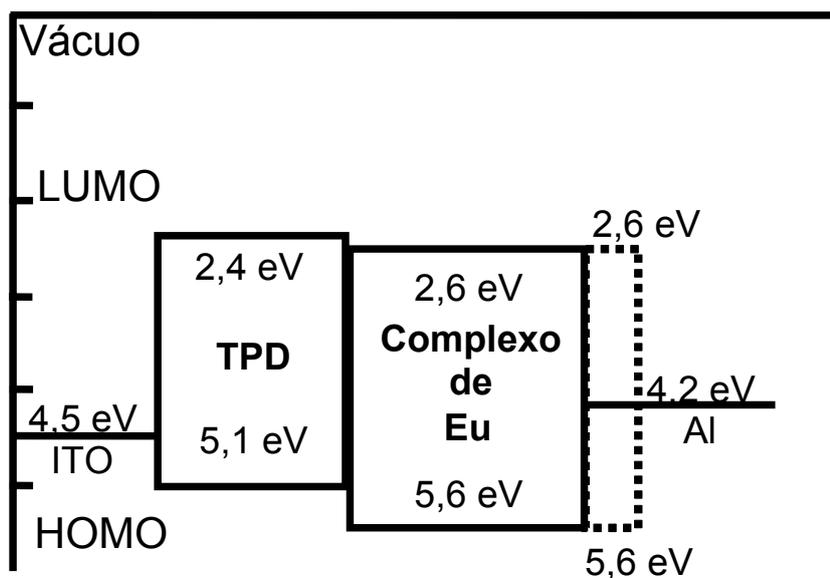


Fig. 6.22 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorvância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq₃ (HOMO = 5,6 eV e LUMO = 2,6 eV).

6.2.3. Conclusão (Sistema 1)

Pela primeira vez o complexo β -dicetonato butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm) – C₂₀H₂₂O₃, bastante utilizado como agente em uma grande variedade de protetores solares, foi utilizado na fabricação de OLEDs através do composto [Eu(bmdm)₃(tppo)₂]. Os OLEDs baseados neste complexo como camada emissora e transportadora de elétrons foram caracterizados. Este estudo mostrou que com esse complexo é possível obter um dispositivo capaz de emitir uma luz vermelha muito pura: X= 0,66, Y = 0,33 no diagrama de cor CIE. Foi mostrado que esta cor depende da eletroluminescência do íon Eu³⁺ via transferência de energia intramolecular em que a molécula β -dicetona bmdm age como grupo absorvedor de energia com satisfatória transferência de energia através do efeito antena.

As bandas emitidas pelo dispositivo 1 são linhas finas provenientes das transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Eu³⁺, sendo as que a mais expressivas são as $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0,1,2,3,4), com destaque para a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm) que mostra uma alta intensidade relativa.

Ambos os dispositivos OLEDs, bicamada e tricamada, exibiram alta intensidade de foto e eletroluminescência. Porém a inserção de uma camada de Alq₃ no dispositivo 2 promoveu o aumento da eletrofosforescência do ligante

bmdm dando, conseqüentemente, um banda de EL menos pura que a banda emitida pelo dispositivo 1. Foi também mostrado que o fato de o dispositivo 1 funcionar tão bem sem a camada transportadora de elétrons, sugere que o complexo de Európio pode agir como emissor e transportador de elétrons ao mesmo tempo.

6.3. Sistema 2 – O Complexo Binuclear β -dicetonato de Eu e Tb

6.3.1. Introdução

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



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

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

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

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

6.3.1.1. Sistema Aceitador-Doador

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

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

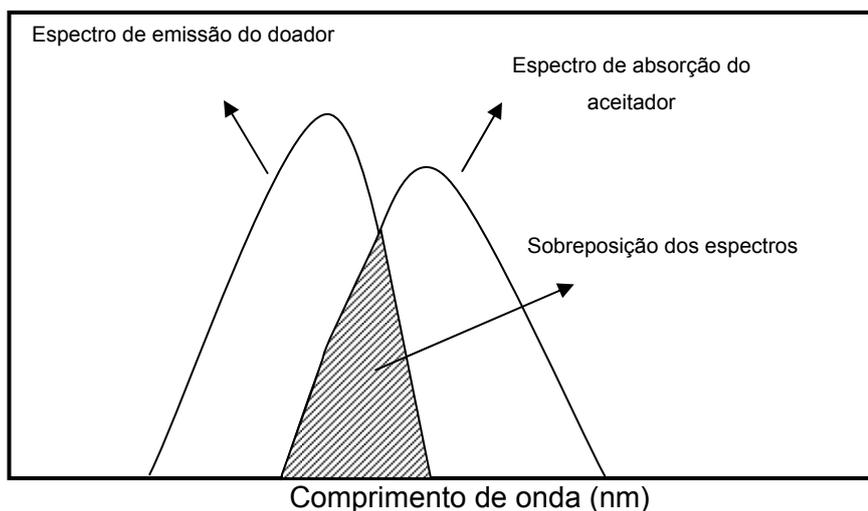


Fig. 6.24 – Sistema doador-aceitador. A sobreposição das bandas é condição necessária para transferência de energia.

6.3.2. Experimental

6.3.2.1. Síntese do Complexo binuclear

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

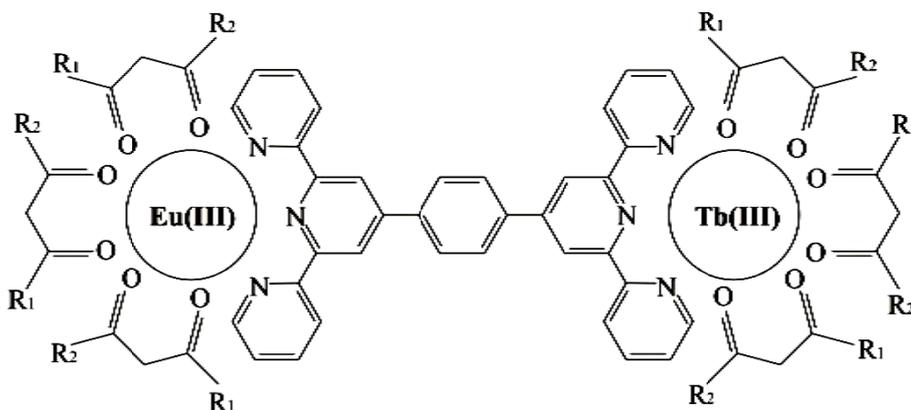


Fig. 6.25 – Estrutura Molecular do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$

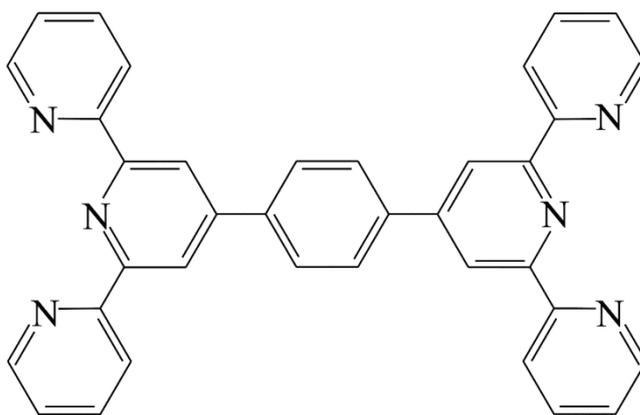


Fig. 6.26 – Estrutura molecular do ligante phenterpy - 4',4''''-(1,4-Phenileno)bis-(2,2':6',2''-terpiridina), chamado ao longo deste trabalho de apenas "phenterpy".

6.3.2.2. Fabricação dos Dispositivos

Os dispositivos foram construídos usando-se uma heterojunção de compostos orgânicos, contendo (NPB) como camada transportadora de buracos, o composto binuclear β -dicetonato de terra-rara, [Eu(btfa)₃•phenterpy•Tb(acac)₃] como camada emissora, e o (Alq₃) como camada transportadora de elétrons.

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

Foram construídos três tipos de dispositivos, conforme listado abaixo. Os dispositivos foram crescidos na ordem em que estão escritos. Entre parênteses estão indicadas as espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa de cada dispositivo foi de aproximadamente 5 mm². Os dispositivos eletroluminescentes construídos operaram de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

Dispositivo 1 - Bicamada:

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

Dispositivo 2 - Bicamada:

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

Dispositivo 3 – Monocamada de NPB:

ITO/NPB(40)/Al(100)

Dispositivo 4 - Tricamada:ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)₃•phenterpy•Tb(acac)₃(20)]/Alq₃(30)/Al(100)Dispositivo 5 - Tricamada:ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)₃•phenterpy•Tb(acac)₃(40)]/Alq₃(20)/Al(100)

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

6.3.3. Resultados e Discussão

A Fig. 6.27 mostra dois espectros de excitação entre 300-420 nm desse mesmo filme depositado termicamente, sendo que em um deles o monocromador do detector estava ajustado para a absorvância do complexo de Têrbio (440 nm) e o outro para a do Európio (612 nm). Observa-se que há pouca diferença entre os espectros. Ambos os espectros apresentam bandas de absorção próximos de 340 nm. Isso se deve ao fato de que este pico de absorção está associada principalmente com as transições $S_0 \rightarrow S_n$ (onde $n = 1$ e 2) com um forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ do complexo binuclear como um todo. Analisando o espectro de absorção estimamos um gap óptico de 3,61 eV. Este valor será usado para construção das bandas de energia HOMO e LUMO deste complexo, com auxílio da voltametria cíclica, mostrada mais a frente.

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

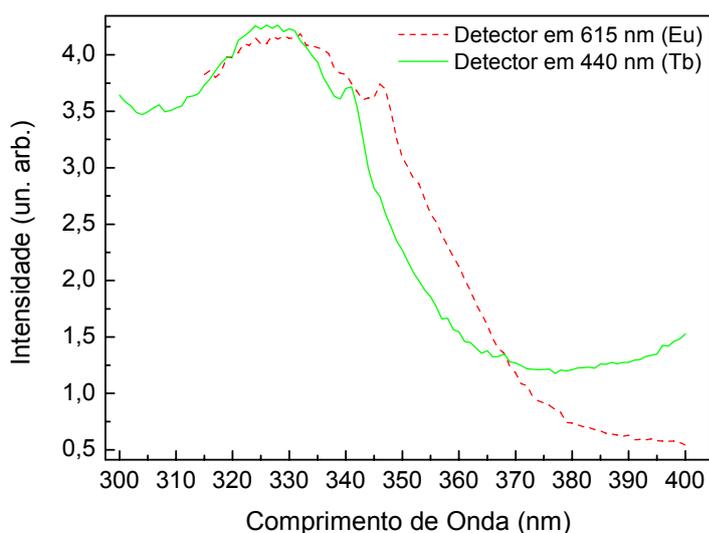
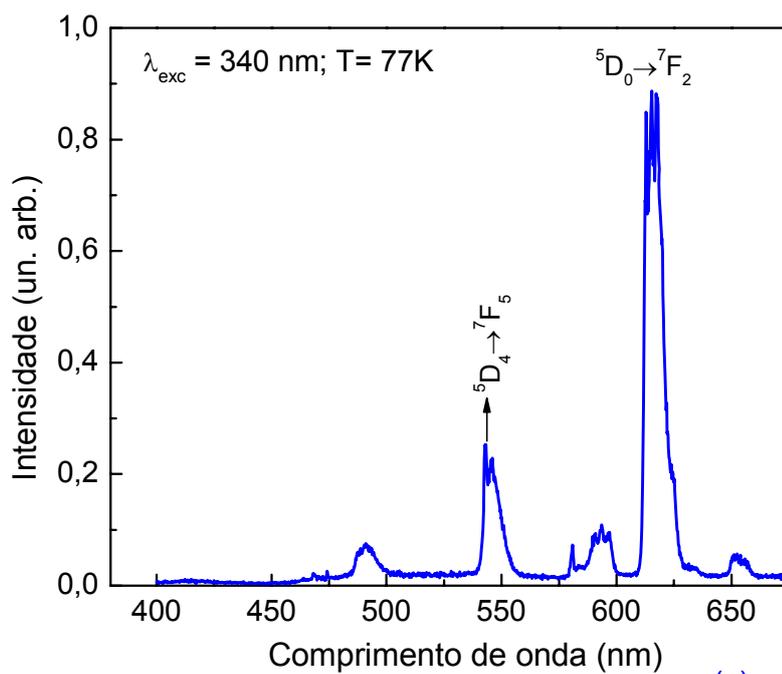
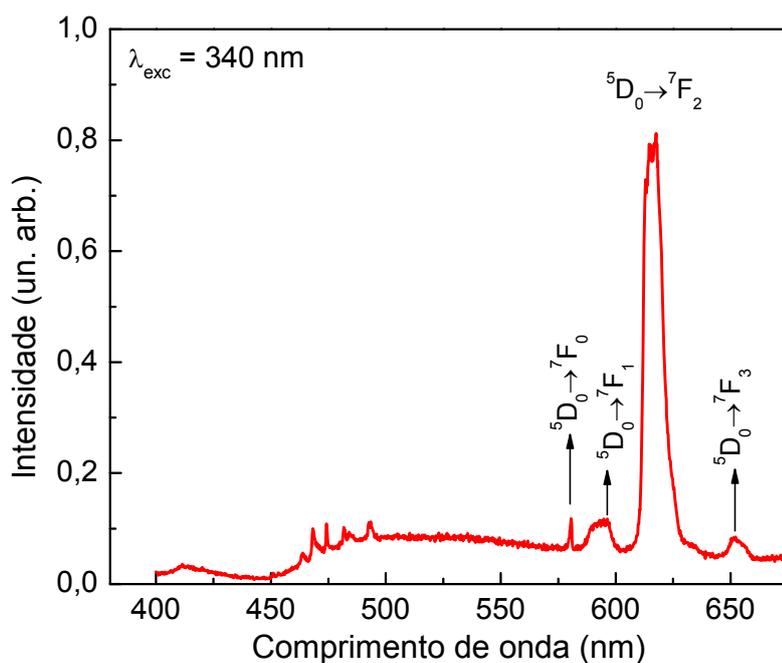


Fig. 6.27 - Espectros de excitação na região do UV-vis do complexo binuclear, (linha tracejada vermelha – detector em 614 nm, (Eu)), (linha contínua – detector em 440 nm, (Tb)). Ambos os espectros foram obtidos a partir de um filme do complexo binuclear depositado termicamente sobre quartzo e medidos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

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



(a)



(b)

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 $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$. O pico em 614 nm corresponde à transição eletrônica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , enquanto que o pico em 550 nm corresponde à transição eletrônica do ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} .

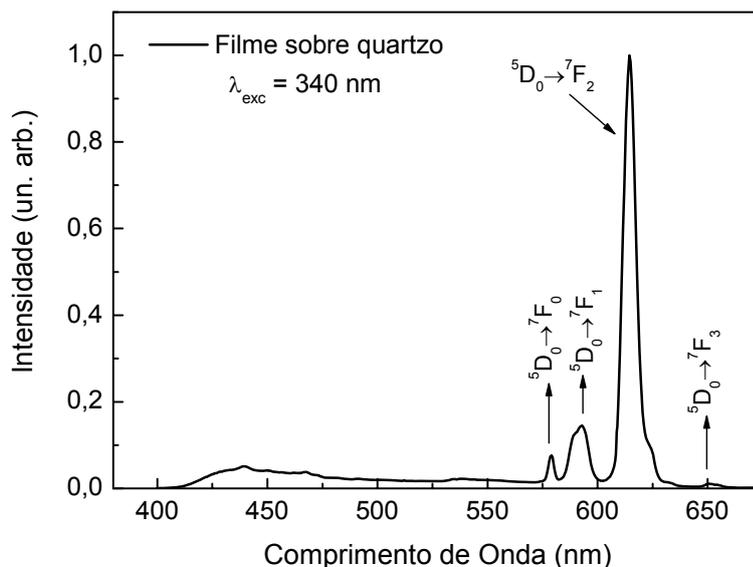


Fig. 6.29 - Espectro de Fotoluminescência à temperatura ambiente do filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{phenterpy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$ depositado sobre quartzo com $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$. Não há diferença significativa entre este espectro e o obtido a partir do composto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

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

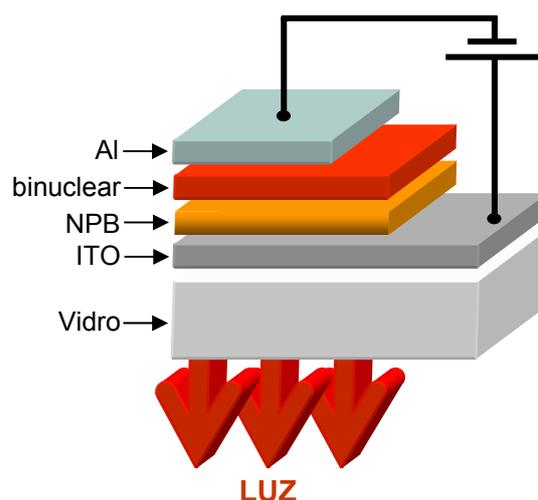


Fig. 6.30 - Estrutura esquemática do dispositivo 1

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

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

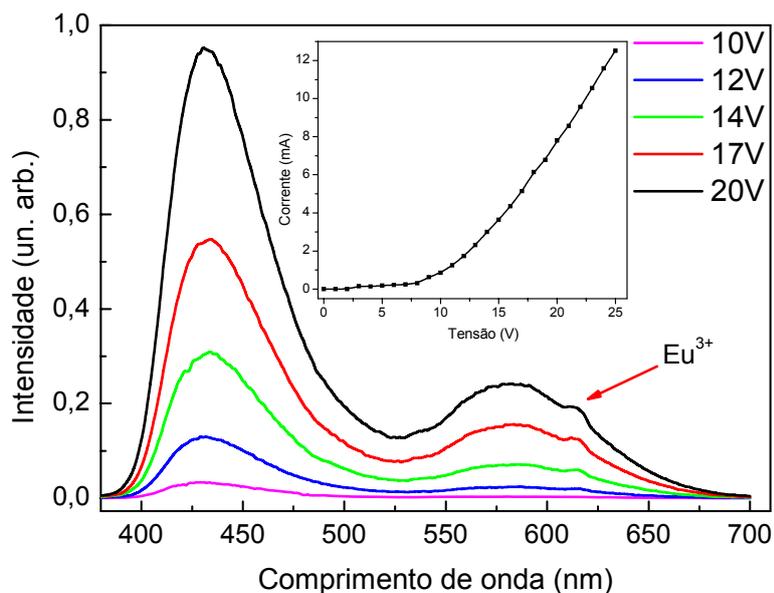


Fig. 6.31 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)₃•phenterpy•Tb(acac)₃(20)]/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 580 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB. A 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.

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

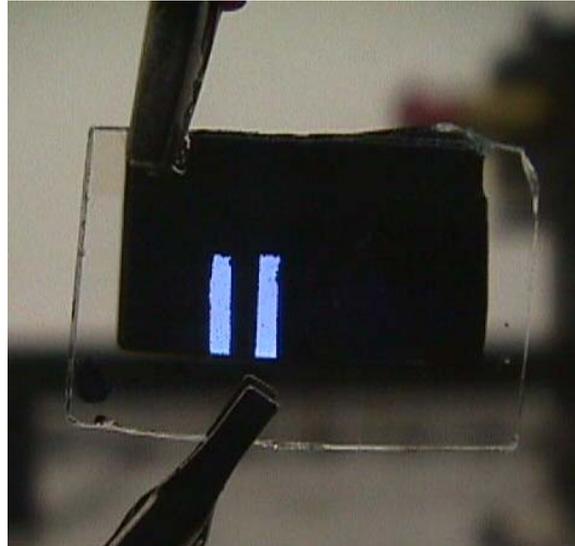


Fig. 6.32 – Foto do dispositivo 1 - ITO/ NPB(40)/ [Eu(btfa)₃•phenterpy•Tb(acac)₃(20)]/ Al(100) em funcionamento com emissão predominantemente azul, conseqüência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência dos ligantes.

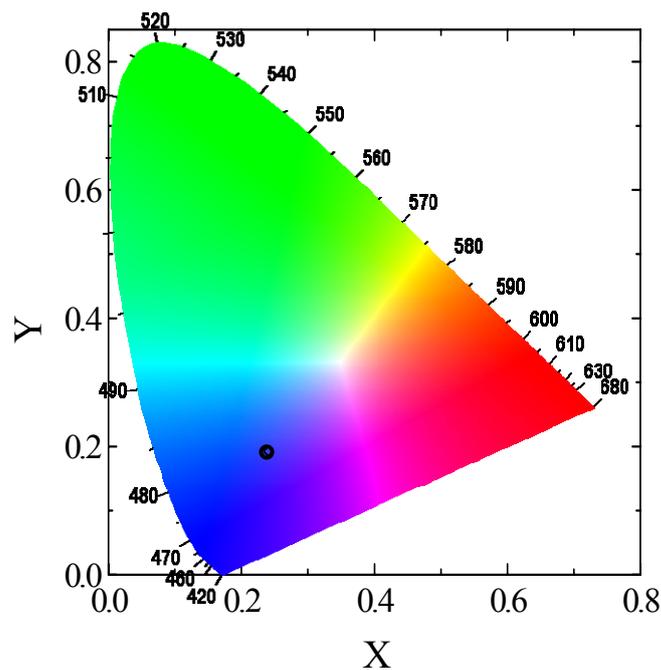


Fig. 6.33 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,24; Y = 0,19 (círculo)

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

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

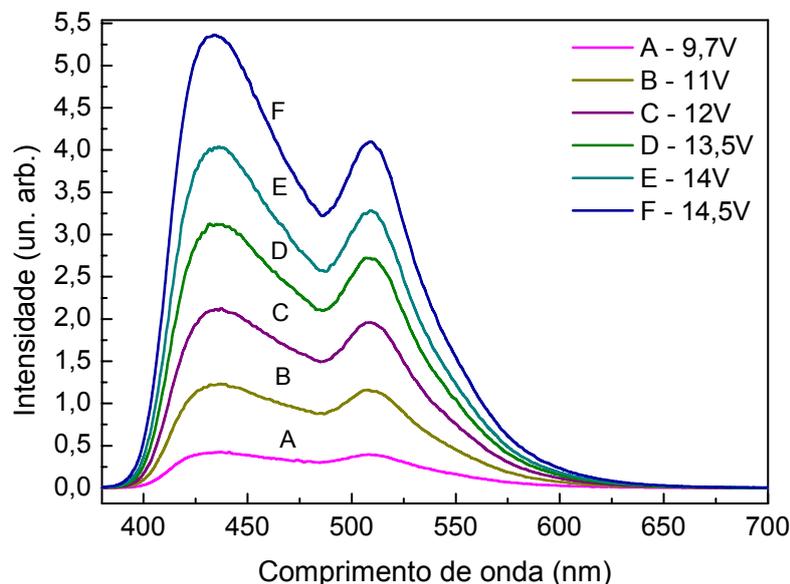


Fig. 6.34 - Espectros de eletroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/phenterpy(20)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 510 nm pode ser associada com a eletrofosforescência do ligante phterpy.

Além da eletrofosforescência do(s) ligante(s), a natureza da banda em 435 nm que aparece em ambos os dispositivos pode ser confirmada, observando

os espectros do dispositivo 3, mostrados na Fig. 6.35, em função da voltagem DC aplicada. Neste caso, o NPB está atuando como ambos: camada transportadora de buracos e camada emissora [26,27]. A barreira de energia (~0,55 eV) existente entre o NPB (HOMO) e a função trabalho do ITO (~4,7 eV) induz a recombinação dentro da camada de NPB. Essa idéia é reforçada, comparando os valores de meia-altura/meia-largura e o pico central em 435 nm das bandas mostradas nas Fig. 6.31 e Fig. 6.35. Ao se fazer isso, nota-se que esses valores são praticamente os mesmos (meia altura a meia largura = 0,26 eV com pico em 2,85 eV), conforme mostrado pela Fig. 6.36.

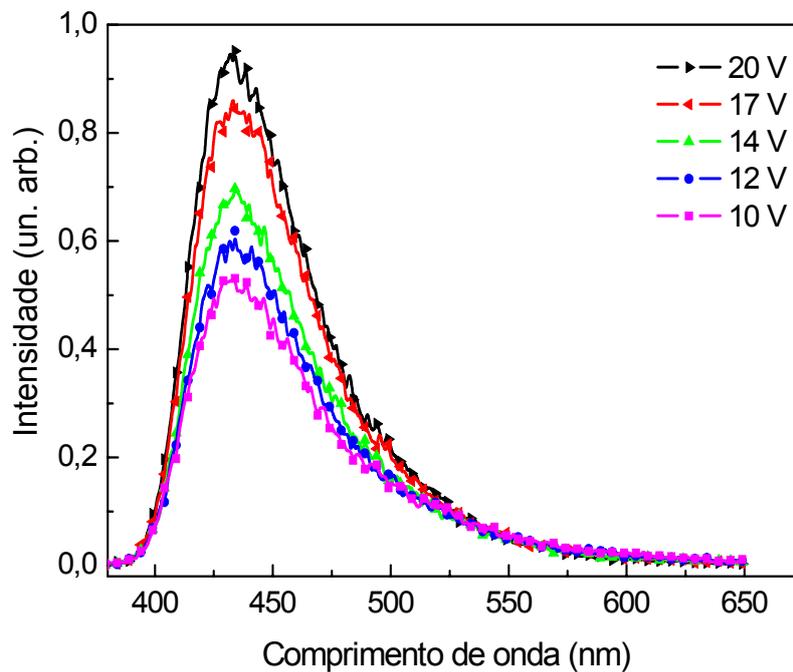


Fig. 6.35 – Espectros de electroluminescência na região do azul à temperatura ambiente do dispositivo 2: ITO/NPB(40)/Al(100) para diferentes valores de tensão.

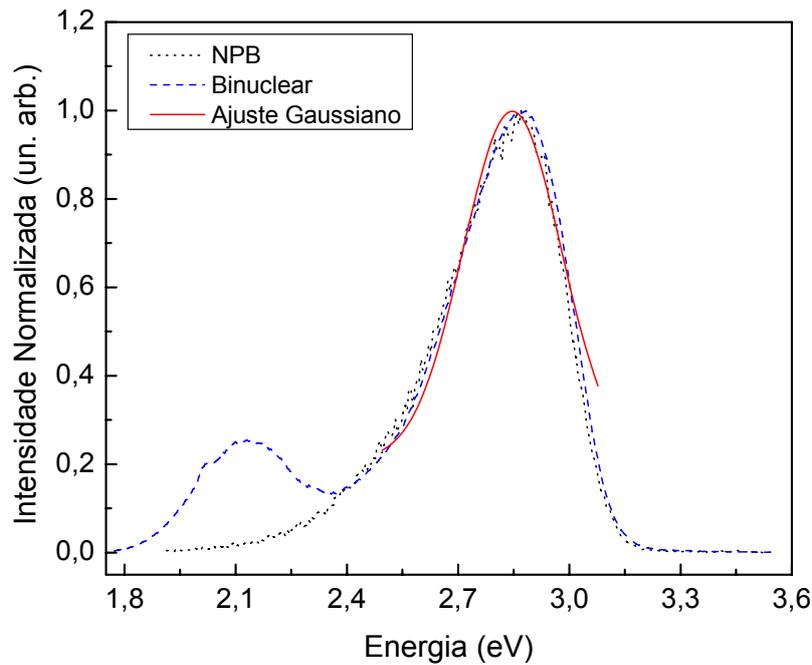


Fig. 6.36 - Eletroluminescência do dispositivo 1 com o complexo binuclear como camada emissora (linha tracejada azul); Eletroluminescência do dispositivo 3 com o complexo phterpy como camada emissora (linha pontilhada preta). Ajuste gaussiano realizado na banda larga do dispositivo 3 (linha vermelha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

Convertendo-se o espectro de emissão deste dispositivo no diagrama de cromaticidade CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), obtemos as coordenadas $X=0,15$, $Y=0,12$, o que mostra um dispositivo de emissão azul intenso. Com essas coordenadas obtemos que o comprimento de onda dominante é de $\lambda_d = 475$ nm, e o “color gamut” ou pureza de cor para esse dispositivo é de 0,8 no espaço de cor do CIE, Fig. 6.37.

O gráfico da Fig. 6.38 mostra a curva $I \times V$ deste dispositivo. Como no caso do dispositivo 1, este também mostra um comportamento típico de diodo e também liga com uma tensão de aproximadamente 10V e atinge o máximo de tensão de trabalho em torno de 12V.

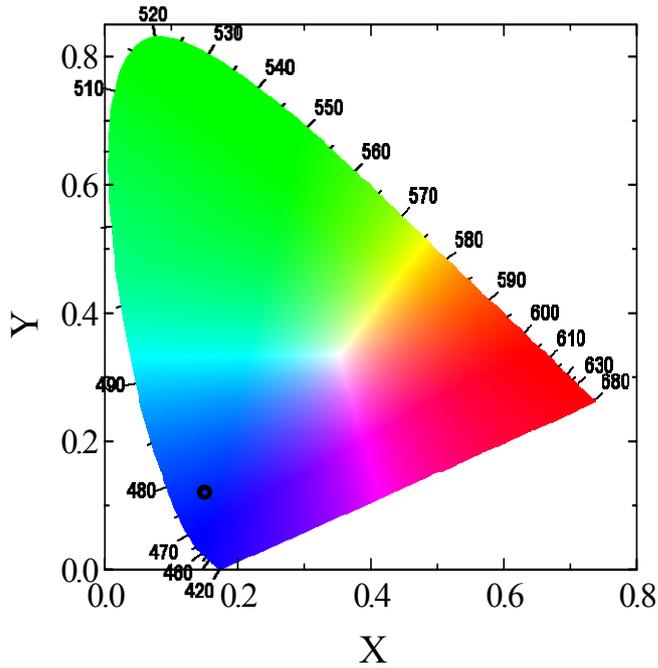


Fig. 6.37 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, X = 0,15, Y = 0,12 (círculo).

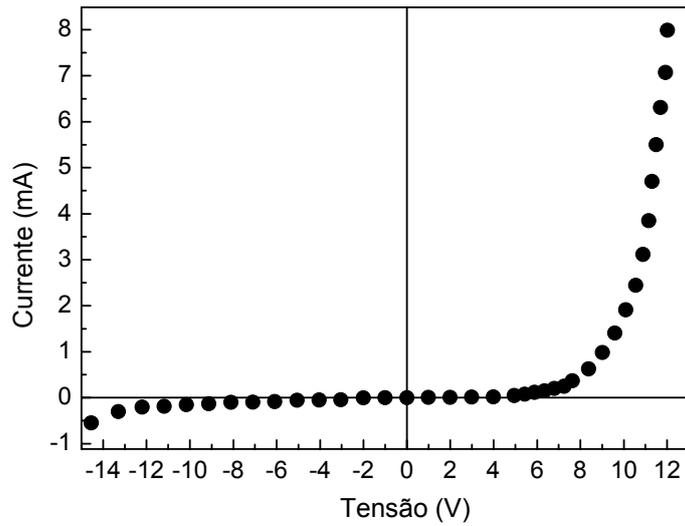


Fig. 6.38 - Característica I vs V para o dispositivo 2.

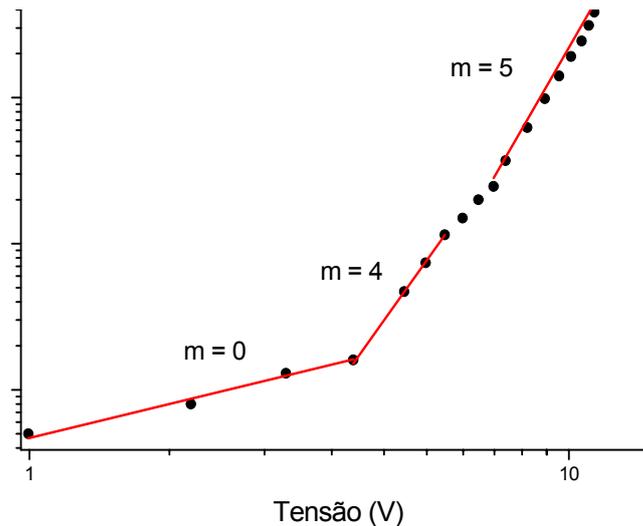


Fig. 6.39 - Característica I vs V do segundo dispositivo 2 com eixos log-log.

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

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

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

Uma vez investigadas as características eletro-ópticas do dispositivo 1, 2 e 3, passamos a estudar o dispositivo 4, Fig. 6.40. A Fig. 6.41 apresenta a eletroluminescência do dispositivo 4 em função da voltagem aplicada. Este dispositivo difere do primeiro pela adição de uma fina camada de Alq_3 (30 nm) a fim de promover uma injeção de elétrons mais eficiente, na tentativa de melhorar a transferência de energia do estado tripleto do ligante para o íon terra-rara e conseqüentemente aumentar a luminosidade do dispositivo. No entanto, a introdução de Alq_3 somente intensificou a emissão na região do verde em torno de 510 nm, típico deste material, levando a uma banda larga entre 500 a 600 nm. Essa banda larga é resultado da composição da emissão (EL) do Alq_3 , pela eletrofosforescência do ligante (já presente na Fig. 6.31) e pela fina emissão do íon Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

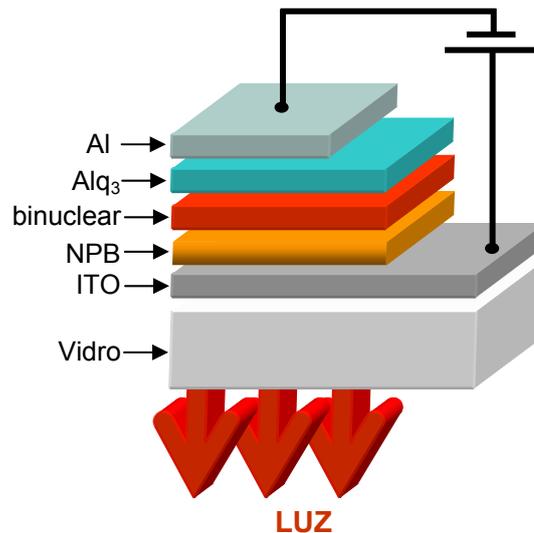


Fig. 6.40 - Estrutura esquemática do dispositivo 4

Deste modo, junto com a banda azul centrada em 435 nm do NPB, este dispositivo apresenta uma larga emissão eletroluminescente branca com uma Luminância⁹ de 20,5 cd/m². Esta emissão está representada como um círculo de coordenadas ($X=0,28$, $Y=0,35$), no diagrama CIE da Fig. 6.44 e corresponde a uma emissão branca, lembrando que o branco puro é definido pelas coordenadas $X = 0,33$ e $Y = 0,33$ deste diagrama. A foto da Fig. 6.42 mostra o dispositivo funcionando a 18 V.

A componente verde dessa emissão pode ser modulada mudando-se a espessura da camada de Alq₃ do dispositivo tricamada. Porém, por causa da baixa emissão de vermelho, este dispositivo apresenta uma cor levemente verde-azulada.

⁹ A Luminância foi medida diretamente com o uso do Luminancímetro da marca Konica Minolta, descrito no Capítulo 5.

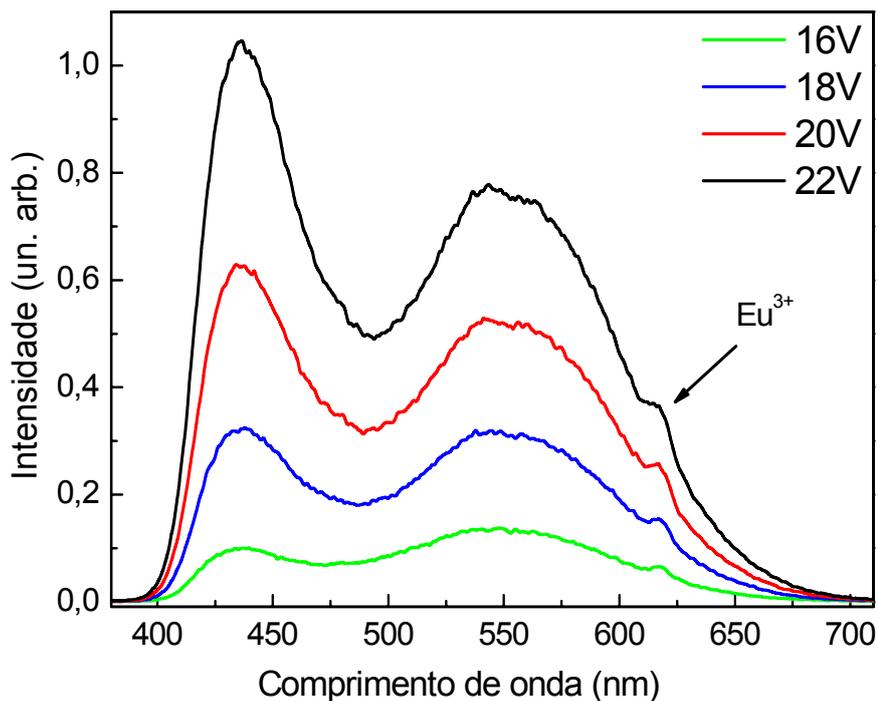


Fig. 6.41 - Espectros de eletroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)₃•phenterpy•Tb(acac)₃(20)]/Alq₃(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Houve um aumento da banda larga centrada em 580 nm associada com a eletrofosforescência do ligante. Este aumento se deve ao aumento da banda centrada em 510 nm associada com a emissão do Alq₃. A seta indica a eletroeluminescência do Európio sob a banda da eletrofosforescência do ligante.

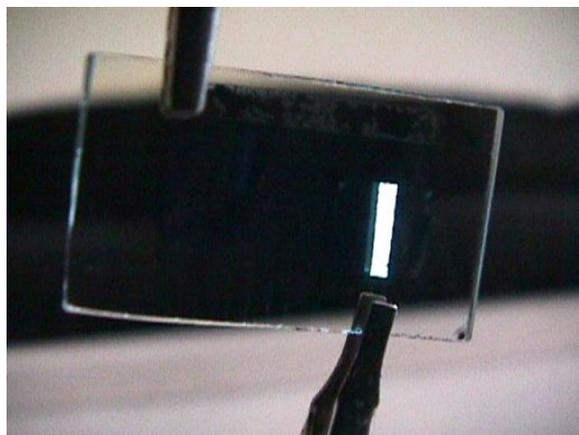


Fig. 6.42 - Foto do dispositivo 4 em funcionamento. A intensa emissão branca (20 cd/m²) é consequência da soma das emissões: (i) fluorescência do NPB, (ii) eletrofosforescência do ligante, (iii) fluorescência do Alq₃ e (iv) fluorescência do Eu³⁺.

Na Fig. 6.43 é mostrado a emissão eletroluminescente do dispositivo 5 em função da voltagem aplicada, mas desta vez a camada do complexo binuclear foi incrementada para 40 nm e a do Alq₃ diminuída para 20 nm. Neste dispositivo a contribuição da componente amarelo-vermelha do complexo

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

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

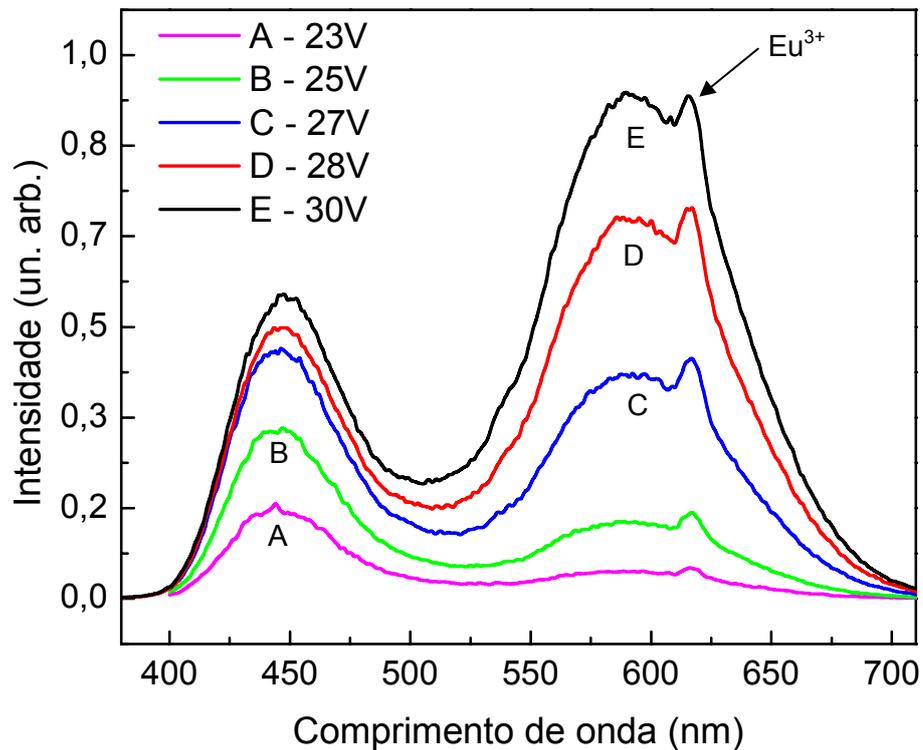


Fig. 6.43 – Espectros de Electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 5 com maior espessura do complexo binuclear (40 nm) e menor espessura do Alq_3 (20 nm) para diferentes valores de voltagem aplicada.

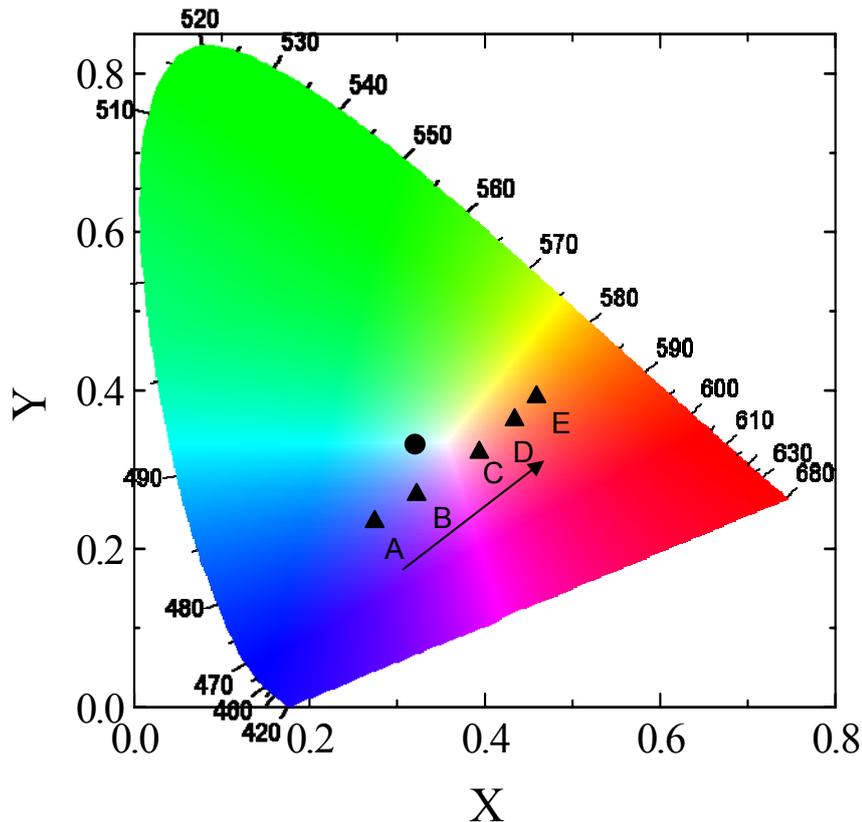


Fig. 6.44 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE (círculo) para o dispositivo 4 funcionando a 18 V e (triângulos) quando o dispositivos está funcionando a diferentes voltagens (A=23V, B=25V, C=27V, D=28V and E=30). O espectro correspondente a cada um desses pontos está mostrado na Fig. 6.43.

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

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

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

Alq₃, mostrado na Fig. 6.46 juntamente com a função trabalho do Alumínio e do ITO.

Os níveis são calculados em função do nível de vácuo (zero) e sendo assim, encontramos para o complexo binuclear um valor de HOMO de 5,65 eV, indicando uma barreira pequena (0,55 eV) para a injeção de buracos a partir do HOMO do NPB que é usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 1,1 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira de energia alta em torno de 2,15 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Európio. Essa diferença sugere que nos OLEDs estudados aqui (sistema 2) os buracos são injetados muito mais eficientemente que os elétrons. A fina camada de Alq₃ usada nos dispositivos 4 e 5, linhas pontilhadas da Fig. 6.46, mesmo contribuindo para o efeito escada, pois possui um valor de LUMO de 2,6 eV, não eliminou a eletroemissão do NPB. Este fato pode ser explicado comparando os valores de LUMO do NPB e do complexo binuclear. Com a inserção de Alq₃ espera-se um aumento no número de elétrons no dispositivo e como não há barreira de potencial entre o complexo binuclear e o NPB que impessa a migração de elétrons do binuclear para o NPB, pelo contrário, ela é até favorecida, pode continuar havendo formação de éxcitons dentro da camada do NPB. Por outro lado, como a injeção de buracos é muito mais eficiente e, além disso, lembrando que a suas mobilidades são ordens de grandeza superior à dos elétrons, descobrimos que o aumento da banda larga do dispositivo se deve realmente à eletroemissão do Alq₃ uma vez que é aceitável que com essa configuração de bandas de energia é possível que os buracos avancem sobre todas as camadas.

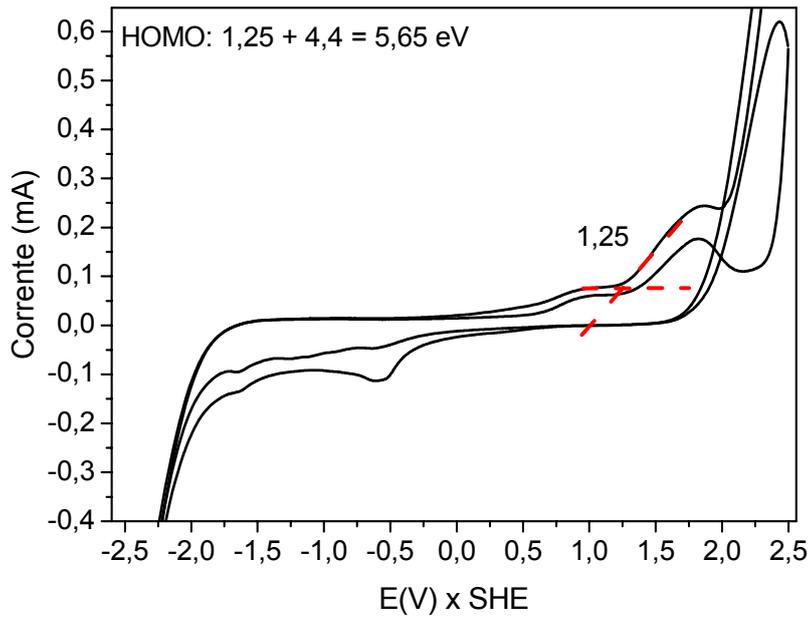


Fig. 6.45 - Voltamograma do complexo binuclear. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica.

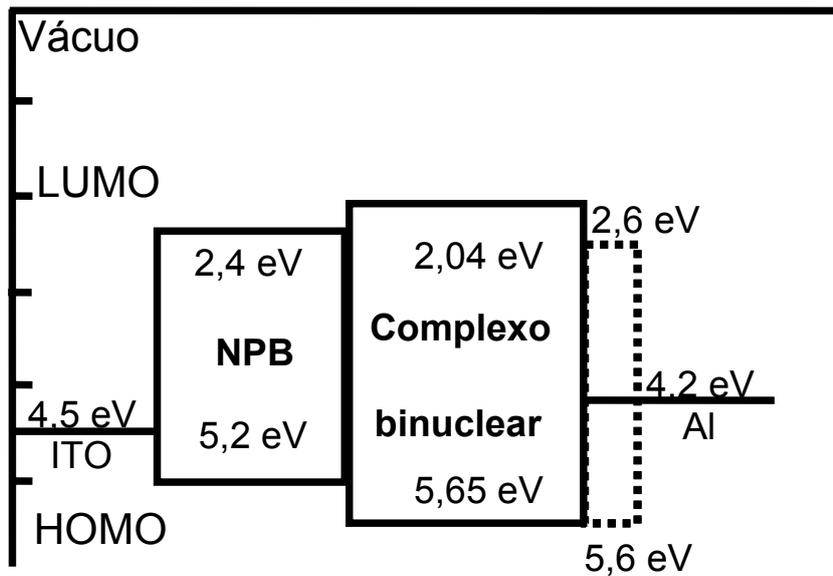


Fig. 6.46 - Diagrama de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq₃. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorvância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq₃ (HOMO = 5,6eV e LUMO = 2,6 eV).

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

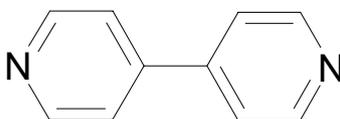


Fig. 6.47 – Estrutura molecular do ligante 4'4'Bipiridina

Da mesma forma que para o complexo binuclear 1, um dispositivo com o binuclear 2 foi construído, conforme listado abaixo. O dispositivo foi crescido na ordem em que está escrito e entre parênteses estão indicadas as espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa do dispositivo foi de aproximadamente 5mm^2 , operando de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

Dispositivo 6 - Tricamada:

ITO/NPB(40)/ $[Eu(btfa)_3 \cdot Bipy \cdot Tb(acac)_3](8)$ /Alq₃(30)/Al(100)

O espectro de fotoluminescência do $Eu(btfa)_3 \cdot Bipy \cdot Tb(acac)_3$ foi obtido pelo grupo do professor Severino, entre 450-720 nm com excitações em $\lambda = 357$ nm e $\lambda = 369,9$ nm, como mostrado na Fig. 6.48. A escolha desses valores está baseada na análise dos espectros de excitação para essa nova molécula, Fig. 6.49.

Analisando-se o espectro da Fig. 6.48 é possível identificar claramente as estreitas bandas 614, 595 e 550 nm as quais são atribuídas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon Eu^{3+} e a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} . O pico centrado em 614 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) mostra uma alta intensidade relativa. Diferentemente do

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

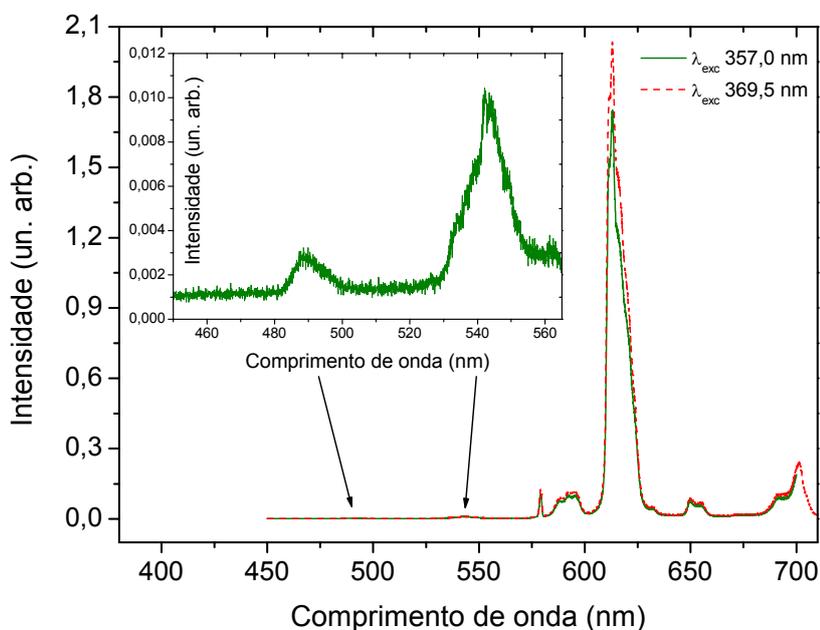


Fig. 6.48 - Espectro de Fotoluminescência do $\text{Eu}(\text{btfa})_3 \cdot \text{Bipy} \cdot \text{Tb}(\text{acac})_3$ à temperatura ambiente com $\lambda = 357 \text{ nm}$ e $\lambda = 369,5 \text{ nm}$. O pico em 614 nm corresponde à transição eletrônica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$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

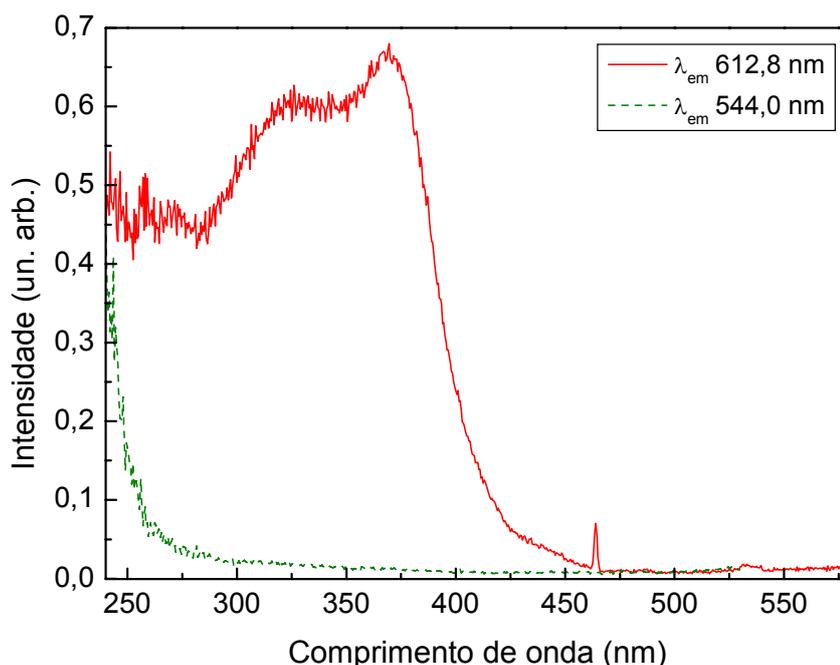


Fig. 6.49 – Espectros de excitação do complexo binuclear 2. Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do Eu^{3+} (linha vermelha contínua). Curva de excitação obtida com o detector centrado na transição hipersensível do Tb^{3+} (linha tracejada verde).

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

transferência de energia leva o dispositivo 6 a exibir uma forte emissão eletrofosforescente.

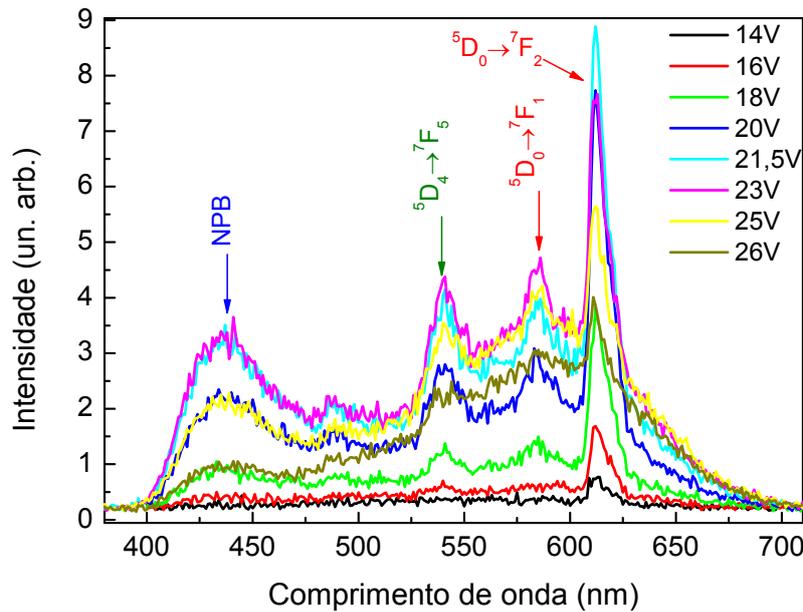


Fig. 6.50 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo A: ITO/NPB(40)/[Eu(btfa)₃•Bipy•Tb(acac)₃(10)]/Alq₃(30)/Al(100) para diferentes valores de voltagem. Neste caso, uma banda larga está cobrindo todo o espectro de 400 a 700 nm. Esta banda está, como no caso dos dispositivos anteriores, associada com a eletrofosforescência do ligante mais a eletroemissão do NPB e do Alq₃. É possível identificar agora a eletroemissão do Tb³⁺ junto com algumas bandas do Eu³⁺, ambas parcialmente encobertas pela banda larga mencionada acima.

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

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

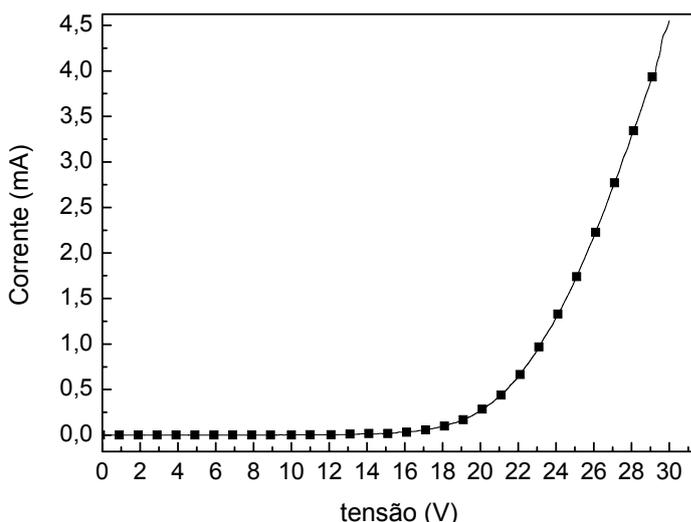


Fig. 6.51 – Característica I vs V do dispositivo 6 – binuclear 2.

Atualmente, dois novos compostos estão sendo estudados. Está em andamento o estudo de um terceiro composto binuclear, (binuclear 3) cuja fórmula molecular difere do primeiro em dois dos ligantes. O ligante responsável pela coordenação do Tb mudou de acac para bzac, Fig. 6.52, onde bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona e tem a seguinte fórmula molecular: $C_{10}H_8O_2$, e o ligante phenterpy foi substituído pelo ligante bpye, cuja fórmula é 1,2-Bis(4-piridil)-etano. Assim, o complexo binuclear 3 fica com a seguinte fórmula $Eu(bzac)_3 \cdot Bipy \cdot Tb(acac)_3$. Até o presente momento, não foi obtido nenhum resultado relevante que pudesse ser apresentado neste trabalho.

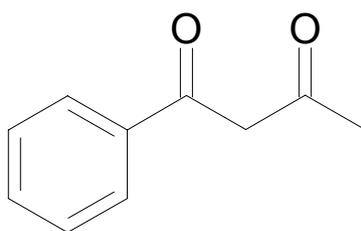


Fig. 6.52 – Estrutura molecular do ligante bzac = 1-fenil-1,3-butanodiona

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

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

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

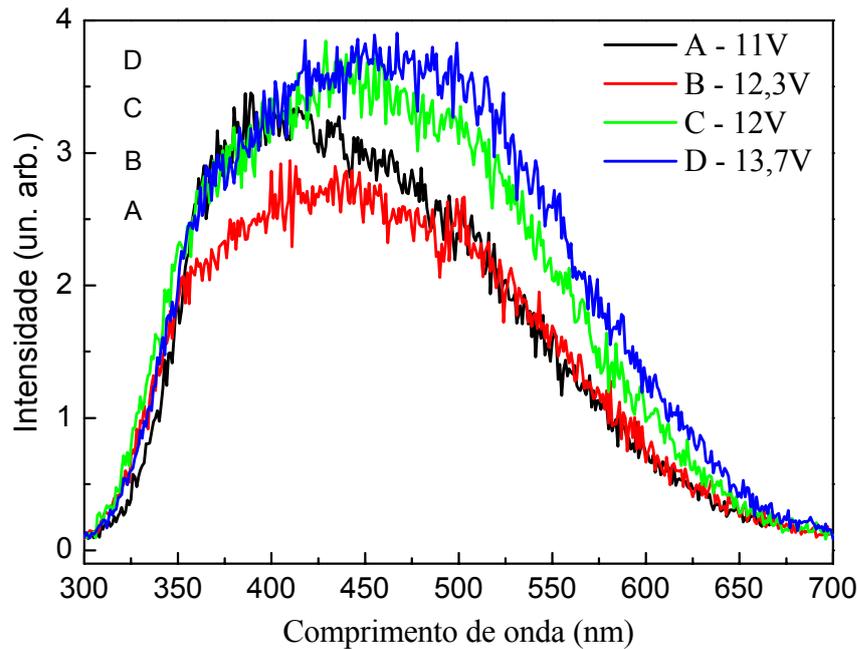


Fig. 6.53 - Espectros de Electroluminescência a temperatura ambiente do OLED baseado no composto trinuclear, com Tm(0,8), Tb(0,15) e Eu(0,05). O resultado é uma banda larga que cobre todo o espectro visível.

6.3.4. Conclusão (Sistema 2)

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

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

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

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

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

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

6.4.1. Introdução

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

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

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

orgânica protonada (piridina, isoquinolina,...) ou íons quaternários de amônia (Et4N, But4N, Hex4N,...)^[30,34].

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

A fabricação de dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos tetrakis(β -dicetonatos) de TR é bastante escassa, mas há indícios de que a eletroluminescência também é incrementada em dispositivos baseados nesses complexos^[35].

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

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

6.4.2. Experimental

6.4.2.1. Os Complexos de Eu e Tb

Os sais de Lítio estudados neste trabalho são o complexo tetrakis-dibenzoilmetrano de európio (III) tetrahidratado, $Li[Eu(dbm)_4]$ e o complexo tetrakis-acetilacetato de térbio (III), $Li[Tb(acac)_4]$, cujas fórmulas estruturais estão representadas pelas Fig. 6.54 e Fig. 6.55, respectivamente.

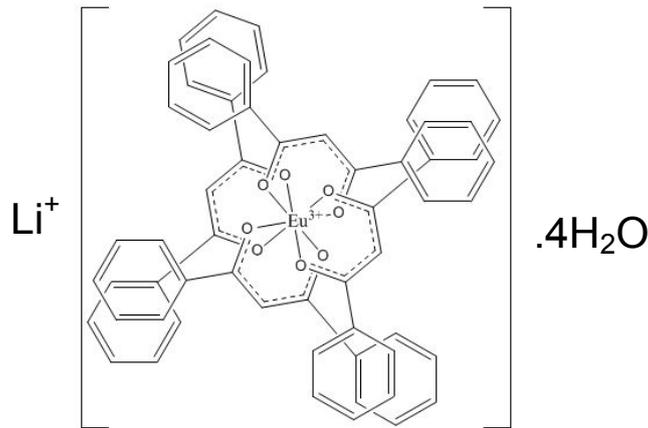


Fig. 6.54 – Fórmula estrutural do complexo tetrakis-dibenzoilmetrano de európio (III) tetrahidratado.

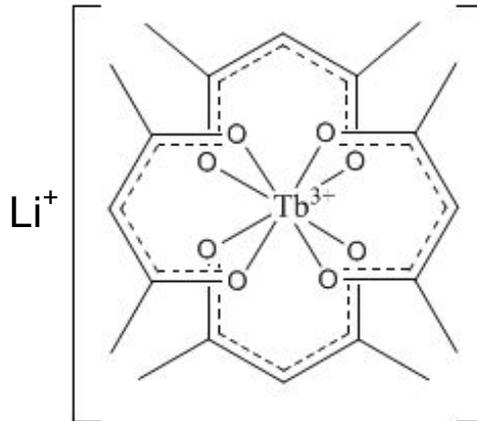


Fig. 6.55 - Fórmula estrutural do complexo tetrakis-acetilacetato de térbio (III).

6.4.2.2. Fabricação dos Dispositivos

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

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

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

estão indicadas as espessuras, em nanômetros, de cada camada. A área ativa de cada dispositivo foi de aproximadamente 5 mm². Os dispositivos eletroluminescentes construídos operaram de forma direta, ou seja, o ITO como eletrodo positivo e o Al como eletrodo negativo.

Dispositivos com Európio:

Dispositivo 1 - Bicamada:

ITO/NPB(40)/Li[Eu(dbm)₄](50)/Al(160)

Dispositivo 2 - Tricamada:

ITO/NPB(40)/Li[Eu(dbm)₄](50)/Alq₃(25)/Al(130)

Dispositivo 3 – Tricamada:

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

Dispositivos com Térbio:

Dispositivo 4 - Bicamada:

ITO/NPB(40)/Li[Tb(acac)₄](50)/Al(160)

Dispositivo 5 - Bicamada:

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

6.4.3. Resultados e Discussão

6.4.3.1. Caracterizações ópticas dos compostos dos sais de lítio na forma de pó e filmes finos

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

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

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

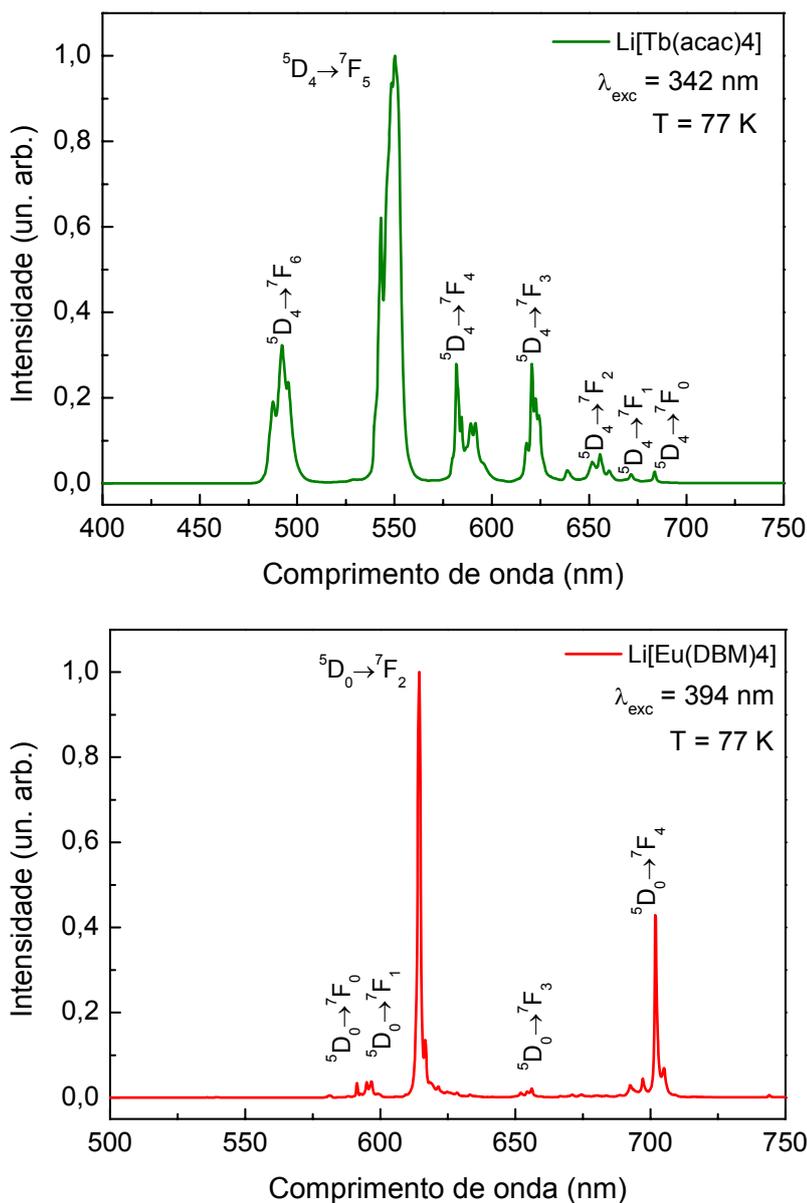


Fig. 6.56 - O espectro de fotoluminescência do complexo sólido $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ à baixa temperatura com $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ mostra as transições típicas do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$), acima. O espectro de fotoluminescência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

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

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

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

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

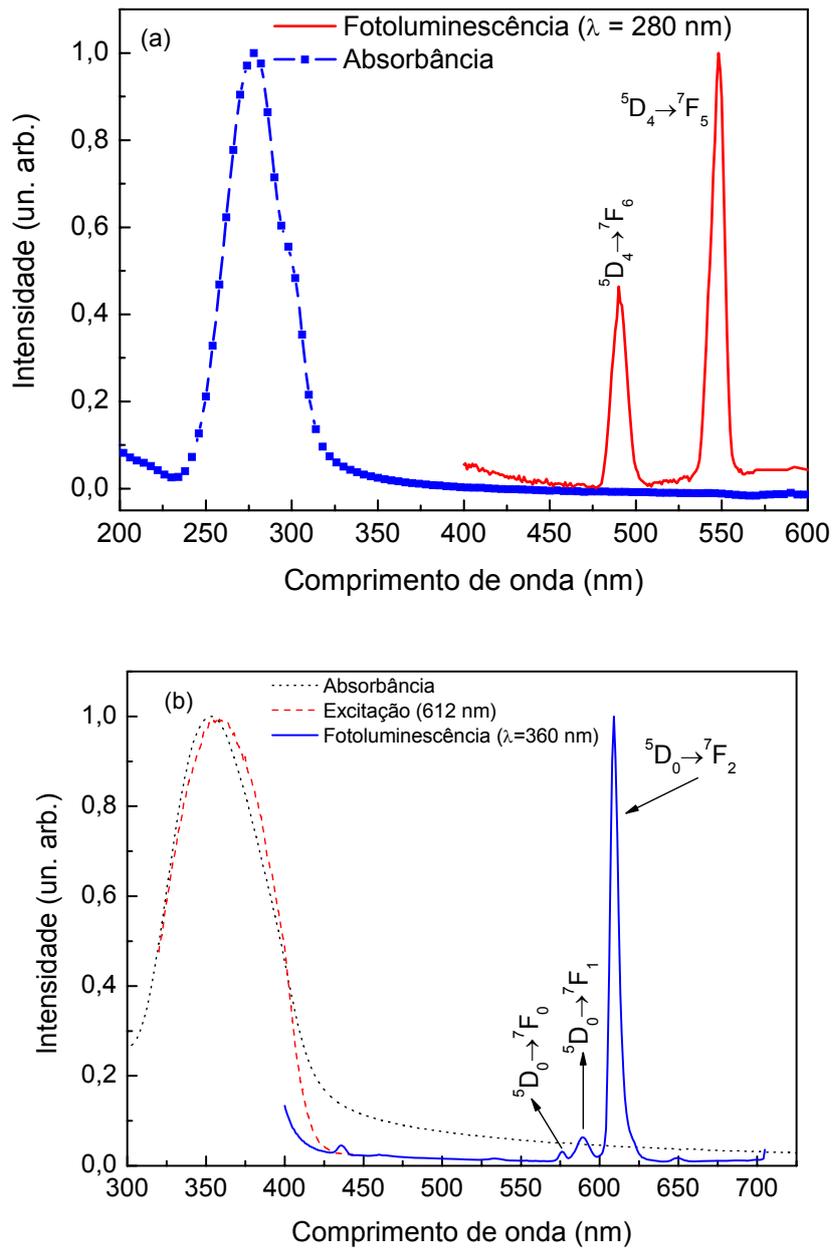


Fig. 6.57 – Espectros de absorção e fotoluminescência na região do UV-vis do filme do complexo $\text{Li}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, gráfico (a). Espectros de absorção, excitação e de fotoluminescência do filme de $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, gráfico (b). Todos os espectros foram obtidos a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

6.4.3.2. Dispositivos com o complexo $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$

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

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

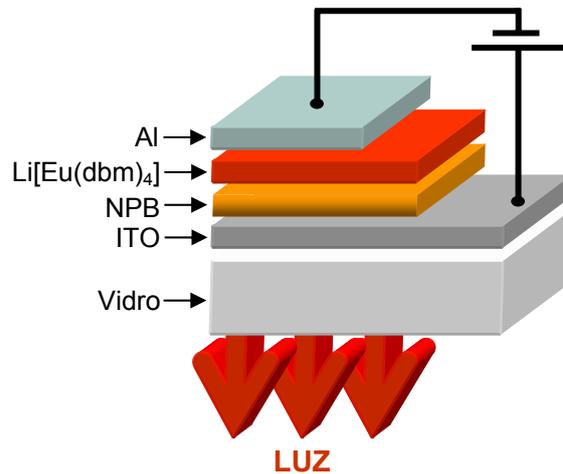


Fig. 6.58 – Estrutura esquemática do dispositivo 1

A eletroluminescência (EL) desse OLED está mostrada na Fig. 6.59. As transições típicas do íon Eu^{3+} ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$, são facilmente observadas e, como no caso da PL, a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (em torno de 612 nm) é a mais proeminente. Como já mencionado antes, se a transferência de energia do ligante para o íon TR^{3+} não é eficiente, pode haver transição radiativa dos estados excitados do ligante para o seu estado fundamental, gerando assim bandas espúrias e indesejadas no espectro de emissão do dispositivo. Para este dispositivo, isso não acontece, o que indica que a transferência de energia dos quatro ligantes bdm é bastante eficiente. Porém os espectros apresentam uma pequena banda centrada em 435 nm, que foi identificada posteriormente como sendo a eletroemissão do NPB^[22,23,24]. Essa banda tem baixa intensidade quando comparada à intensidade da transição (0-2) do Európio. Porém, essa intensidade é suficientemente intensa para prejudicar a pureza da cor emitida pelo dispositivo. Isso pode ser comprovado pelo diagrama de cromaticidade CIE, obtemos as coordenadas $X=0,54$, $Y=0,35$, Fig. 6.63 – ponto 1. O gráfico inserido nesta mesma figura é uma medida da curva $I \times V$ deste dispositivo, mostrando um comportamento típico de diodo. O dispositivo ligou com uma tensão de aproximadamente 10 Volts e atinge o máximo de tensão de

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

Dessa forma, com o intuito de obter um dispositivo com uma melhor relação I vs V , com maior intensidade de emissão do íon Eu^{3+} e principalmente sem a banda espúria do NPB, construímos um segundo dispositivo, com a inclusão de uma camada de Alq_3 , conhecido pelo seu eficiente transporte de elétrons.

A Fig. 6.60 mostra o resultado da caracterização desse dispositivo. Ao contrário do esperado, não houve melhora no balanço de cargas. Note que a inclusão de Alq_3 não resultou em um dispositivo com emissões mais intensas, nem tampouco sem a banda de NPB, que pelo contrário, aumentou. O gráfico inserido mostra que o comportamento I vs V do dispositivo, apesar das altas tensões, é melhor que o comportamento do primeiro, sem as oscilações de intensidade ao longo da curva. Como resultado final, um dispositivo com baixa pureza de cor, conforme pode ser visto pelo diagrama de cromaticidade (CIE), Fig. 6.63, com $X = 0,40$, $Y = 0,33$ – ponto 2.

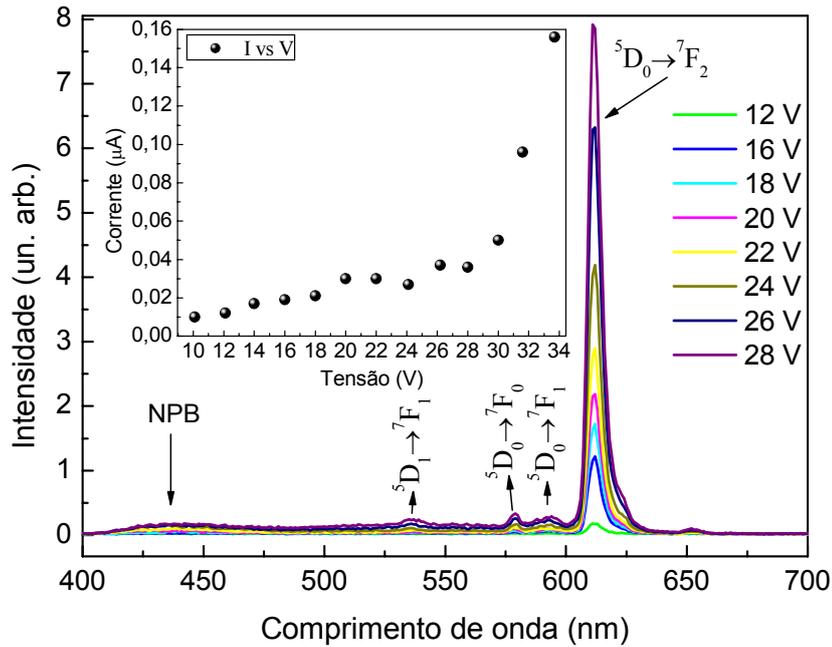


Fig. 6.59 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)₄](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. A pequena banda larga centrada em 435 nm pode ser associada com a eletroemissão do NPB. O gráfico inserido mostra que o dispositivo funciona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

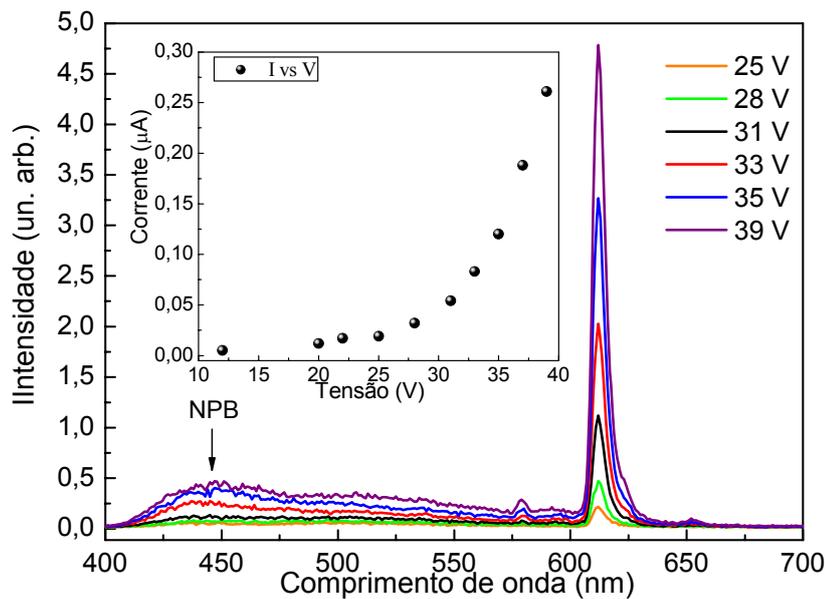


Fig. 6.60 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 1: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)₄](50)/Alq₃(25)/Al(130) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB. O gráfico inserido, mostra que o dispositivo funciona como um diodo típico.

Assim, foi então construído um terceiro dispositivo com uma camada de Li[Eu(dbm)₄] maior, sem Alq₃ e com a inclusão de uma fina camada de LiF (Fluoreto de Lítio), que normalmente tem o papel de abaixar a tensão de trabalho nesse tipo de dispositivo^[36], (sec. 2.2.1.1).

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

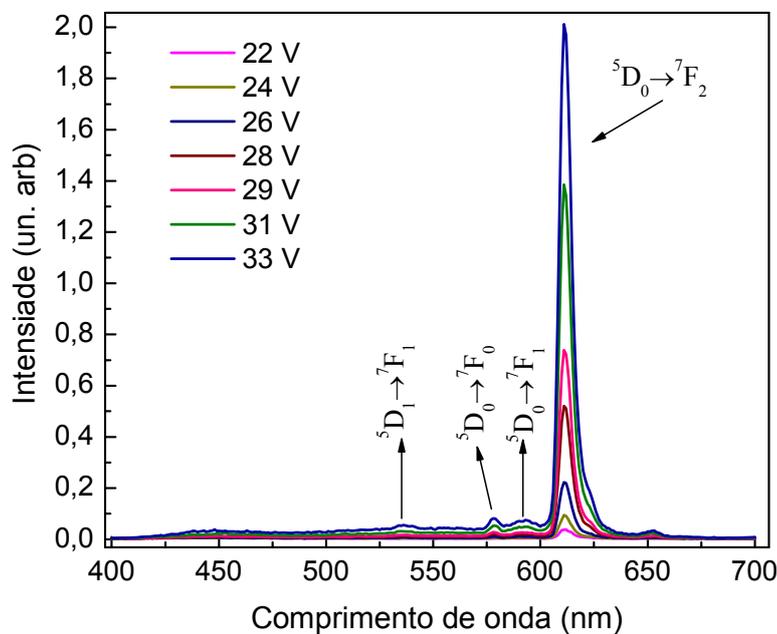


Fig. 6.61 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 3: ITO/NPB(40)/Li[Eu(BDM)4](70)/LiF(0,5)/Al(150) para diferentes valores de voltagem.

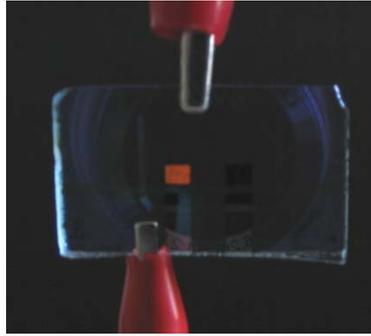


Fig. 6.62 - Foto do dispositivo 3 em funcionamento com emissão predominantemente vermelha do íon Európio.

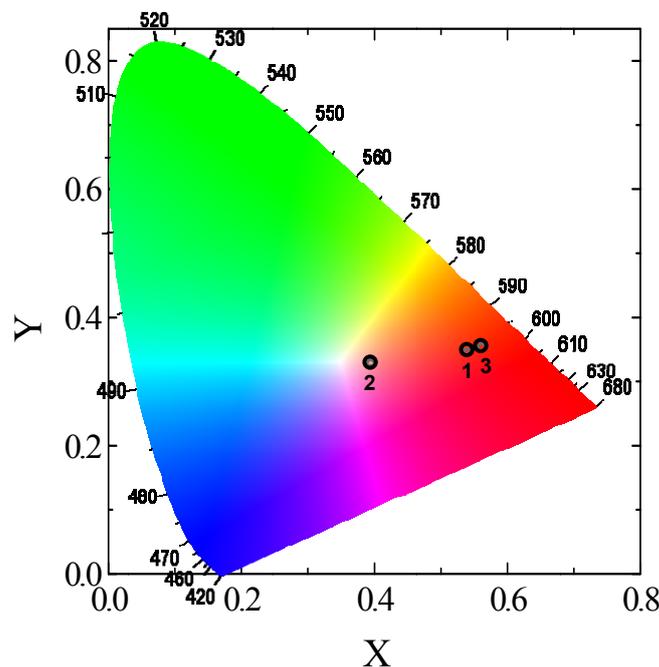


Fig. 6.63 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 1, $X = 0,54$, $Y = 0,35$, dispositivo 2, $X=0,40$; $Y=0,33$ e dispositivo 3, $X=0,56$; $Y=0,36$.

6.4.3.3. Dispositivos com complexo $\text{Li}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$

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

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

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

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

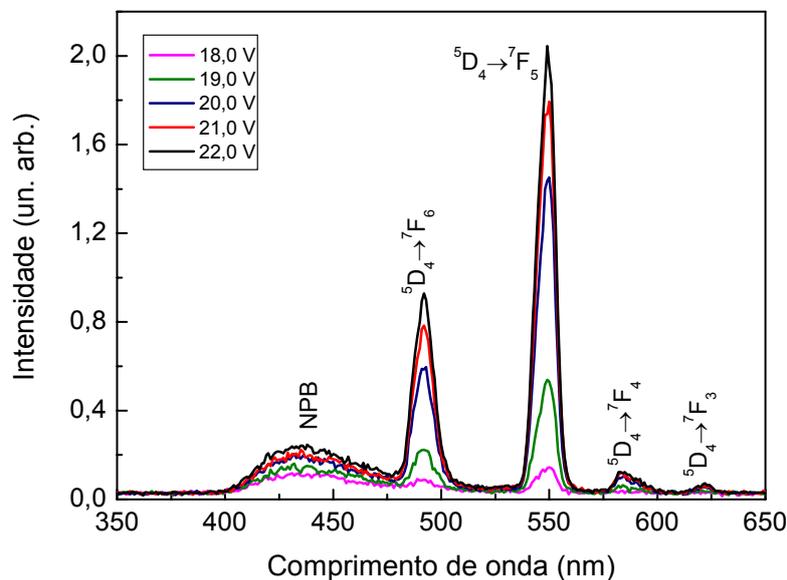


Fig. 6.64 - Espectros de Eletroluminescência a temperatura ambiente do dispositivo 4: ITO/NPB(40)/Li[Tb(acac)₄](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem. A banda larga centrada em 435 nm é devida à eletroemissão do NPB.

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

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

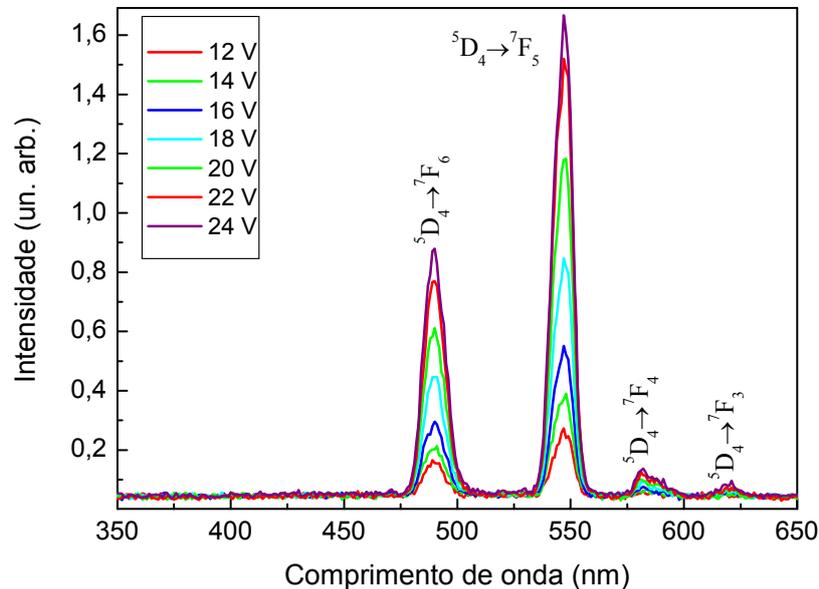


Fig. 6.65 - Espectros de electroluminescência à temperatura ambiente do dispositivo 5: ITO/MTCD(40)/Li[Tb(acac)₄](50)/Al(160) para diferentes valores de voltagem.

As bandas emitidas por este último dispositivo são somente as linhas finas provenientes das transições intra-configuracionais f-f do íon Tb³⁺, sendo que as mais expressivas são as $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($J = 3,4,5,6$), com destaque para a transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~550 nm), que mostra uma alta intensidade relativa. Não é visível nenhuma banda de EL proveniente do MTCD.

Conseqüentemente, conseguimos fabricar um dispositivo com alta pureza de cor, uma vez que não existem outras transições, que não sejam as linhas finas de emissão do Tb³⁺, conforme pode ser visto no diagrama de CIE, Fig. 6.66, onde $X = 0,24$; $Y = 0,50$ - ponto 5.

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

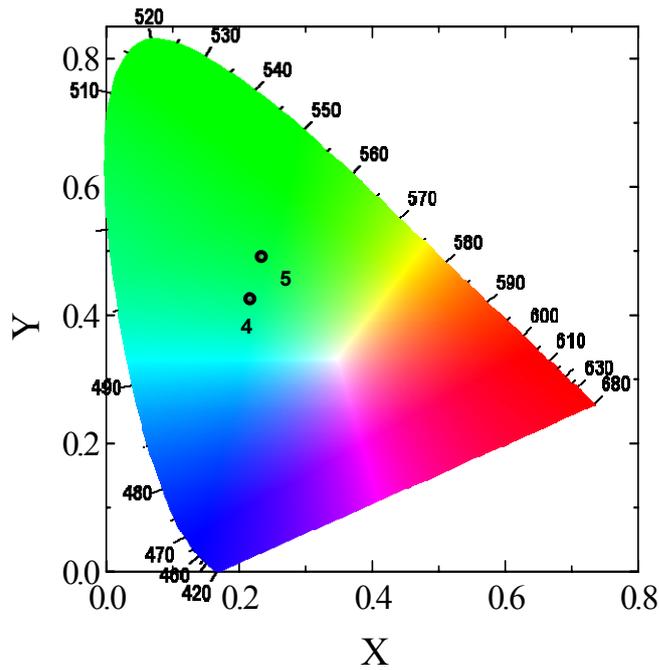


Fig. 6.66 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo 4, $X = 0,22$, $Y = 0,43$ e para o dispositivo 5, $X=0,24$; $Y=0,50$.

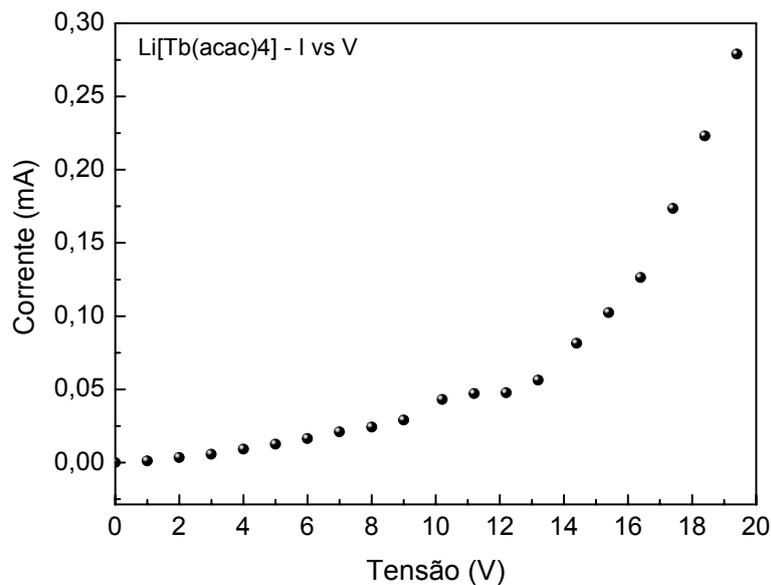


Fig. 6.67 - Característica I vs V para o dispositivo 5 - bicamada

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

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

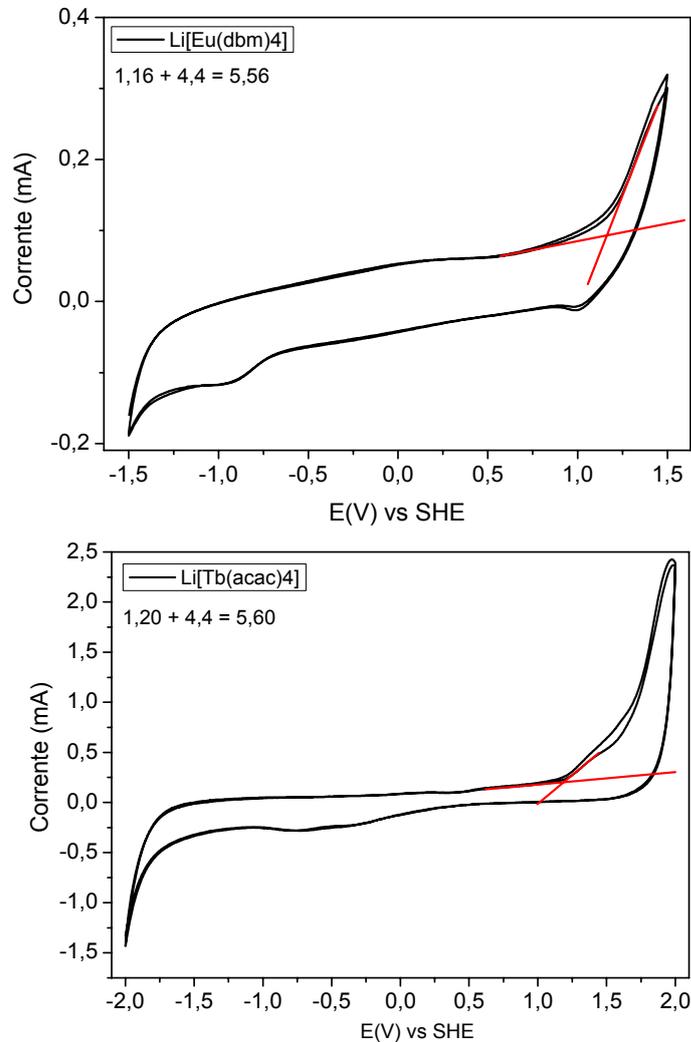


Fig. 6.68 - Voltamogramas dos sais de lítio. O complexo é depositado sobre o eletrodo de grafite por meio de uma solução alcoólica.

Baseado nos valores do gap óptico e do HOMO, obtidos pelos experimentos de absorvância e voltametria cíclica, respectivamente, foi possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), para o complexo de Európio, Térbio, mostrado na Fig. 6.69 juntamente com a função trabalho do NPB, MTCD, Alq₃, Alumínio e ITO.

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

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

Para o complexo de Európio, a fina camada de Alq₃ usada no dispositivo 2, linhas pontilhadas da Fig. 6.69, não ajudou a balancear as mobilidades de carga para este dispositivo visto que, primeiro, possui um valor de LUMO de 2,6 eV, muito próximo ao valor encontrado para o complexo de Európio, ou seja, não contribui para o transporte de cargas, através do “efeito escada” e segundo, como já discutido para o complexo de Európio do sistema 1, a inserção dessa camada aumenta a injeção de elétrons no dispositivo, o que provavelmente aumenta o número de éxcitons. Desta forma, a transferência de energia pode não ser suficientemente eficiente para promover todos estes éxcitons para o íon Eu³⁺, possibilitando assim a eletroluminescência do NPB. Porém, a viabilidade de construir o dispositivo sem uma camada de transportador de elétrons é uma indicação de que o complexo Li[Eu(dbm)₄] estudado aqui tem boas propriedades de condução elétrica.

Fazendo o mesmo tipo de análise para o composto de Térbio, encontramos um valor de HOMO de 5,6 eV e LUMO de 1,8 eV. A grande diferença entre os dois sais está no valor do LUMO. Isso se deve ao fato de que o ligante orgânico *acac* tem uma forte absorção em torno de 280 nm ($E_g = 3,8$ eV), contra a absorção do ligante *bdm* que está para menores energias, em torno de 360 nm ($E_g = 2,82$ eV). Sendo assim, existe uma grande barreira (2,4 eV) entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo de Térbio. Este é um típico caso, onde é esperado que a inserção de uma camada de Alq₃ contribua para o efeito escada, promovendo um transporte mais equilibrado entre portadores positivos e negativos. Porém, como mencionado anteriormente, devido à falta de material, não foi possível construir um OLED com essa arquitetura.

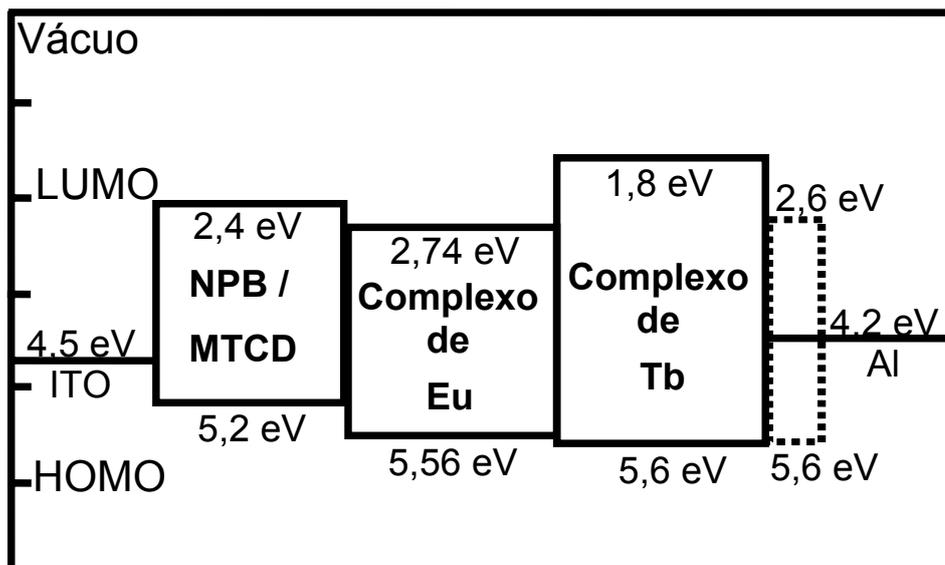


Fig. 6.69 - Diagrama rígido de energia obtido por medidas de voltametria cíclica para determinar o HOMO dos compostos NPB, binuclear e Alq₃. O LUMO é obtido pela soma dos valores do HOMO com o gap óptico, obtido por medidas de absorvância. As linhas pontilhadas representam a posição do Alq₃ (HOMO = 5,6 eV e LUMO = 2,6 eV).

6.4.4. Conclusão (Sistema 3)

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

Analisando primeiramente o complexo de Európio, concluímos que, ambos os dispositivos OLEDs, bicamada e tricamada, exibem alta intensidade eletroluminescente. Porém, a inserção de uma camada de Alq₃ no dispositivo 2 - tricamada promoveu o aumento da eletroluminescência do NPB dando, conseqüentemente, um banda de EL menos pura que a banda emitida pelo dispositivo 1. A explicação sugerida para o surgimento da banda do NPB está baseada na análise do diagrama rígido de energia construído para estes compostos. De acordo com essa análise, pode ter havido, neste caso, um ineficiente aproveitamento por parte do complexo de Európio do maior número

de éxcitons gerados, devido à inserção da camada de Alq₃, possibilitando assim, a migração de parte desses éxcitons para a camada do NPB.

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

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

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

Referências Bibliográficas do Capítulo 6

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

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