

## 4 Resultados e discussões

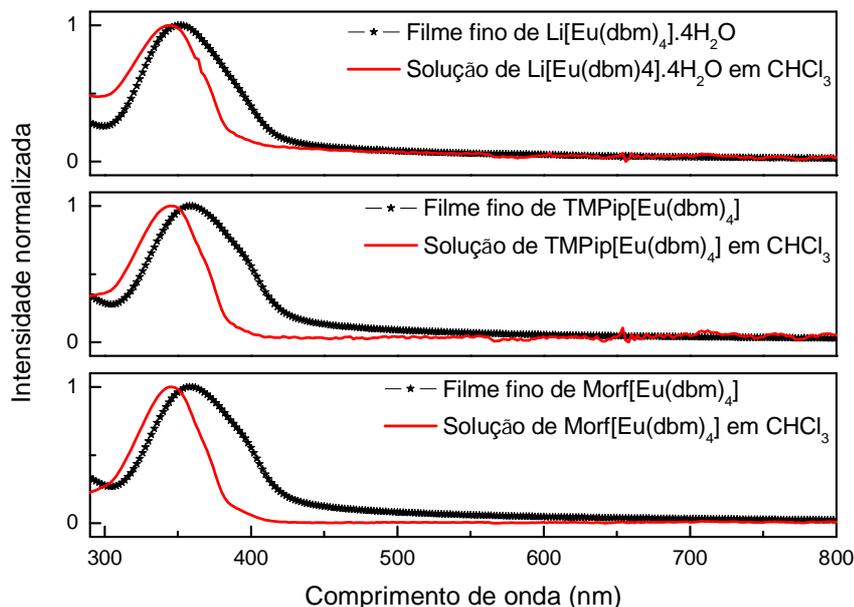
Os complexos beta-dicetonatos de európio  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  foram caracterizados por diversas técnicas, entre elas: absorção, fotoluminescência estacionária, espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria, voltametria cíclica, eletroluminescência, medidas de corrente vs. tensão e de potência vs. tensão. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos neste capítulo.

### 4.1. Medidas ópticas

Para a caracterização óptica dos materiais, foram estudadas a absorbância e a fotoluminescência (PL) dos complexos  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ . No caso da absorção foram utilizados filmes finos depositados termicamente e soluções dos compostos em clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). Já para a fotoluminescência foram obtidos espectros para os materiais em forma de filmes finos depositados termicamente, filmes finos depositados por *spin-coating* e para os materiais em forma de pó.

Os filmes finos foram depositados termicamente sobre substratos de quartzo, vidro e silício. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, sendo que os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotômetro HP 8452A, e os espectros de excitação e emissão foram registrados no espectrofluorímetro PTI 1469 (ambos os aparelhos descritos no capítulo 3).

Os espectros de absorção de cada composto na região de 290-800nm são apresentados na Figura 4-1, na qual são comparados os resultados obtidos para filme fino depositado termicamente e solução em clorofórmio.



**Figura 4-1 - Espectros de absorvância dos complexos beta-dicetonatos em forma de filme fino e em solução em clorofórmio.**

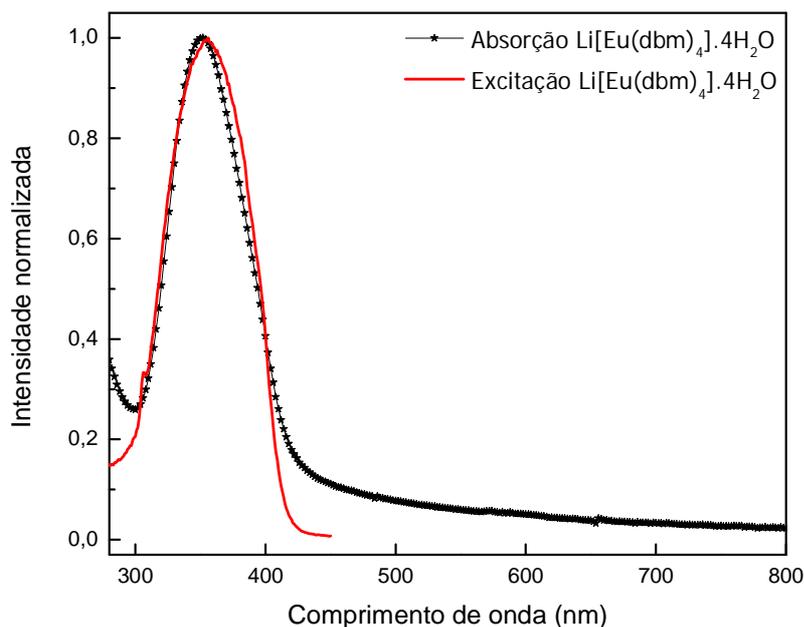
Na literatura encontra-se que o espectro de absorvância do ligante dbm em solução de  $\text{CHCl}_3$  apresenta seu máximo em 342nm atribuído à banda de absorção do isômero dbm-enol.<sup>1</sup> Nos espectros dos complexos de terras-raras em  $\text{CHCl}_3$  observa-se um pequeno deslocamento batocrômico (ou seja, um desvio para o vermelho) desta banda em relação ao espectro de ligante livre. Este deslocamento é explicado pela metalação, que pode aumentar a conjugação e a delocalização de todo o sistema eletrônico, e resultar na diminuição de energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do cromóforo conjugado<sup>1</sup>. Os máximos de absorvância são observados em 344nm para o complexo com o contra-íon Li e em 346nm para os outros contra-cátions TMPip e Morf. A forte absorção dos complexos beta-dicetonatos no ultravioleta próximo indica que as bandas em questão de fato não podem ser provenientes das transições eletrônicas f-f ou f-d dos íons terras-raras, que em geral são facilmente sobrepostas, mas sim provêm dessa variação de energia das intensas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  relativas ao quelatos formados entre os íons de európio e o dbm.

Os espectros de absorção dos filmes finos também sofrem um deslocamento para o vermelho quando comparados àqueles das soluções em clorofórmio, provavelmente devido à agregação molecular ocorrida nos filmes<sup>2</sup>.

Os máximos estão localizados em 352nm para o  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e em 358nm para os complexos com cátions orgânicos.

Ainda utilizando os espectros de absorção é possível, para cada um dos três complexos de európio estudados, calcular o *gap* óptico (conforme visto no capítulo 3). Considerando-se apenas uma casa decimal, o valor obtido para os três complexos foi o mesmo: 3,1eV. Este valor difere ligeiramente do valor encontrado na literatura para o complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , que é de 2,8eV.<sup>3</sup> Na literatura não existe um consenso com relação ao melhor método para a determinação do *gap* óptico, sendo que os mais utilizados são o método da inflexão e o da meia-altura. Assim, talvez a diferença observada entre o valor calculado e o encontrado na literatura seja proveniente da escolha de diferentes metodologias.

Na Figura 4-2 é apresentada uma comparação entre o espectro de excitação na região de 290-450nm, com emissão monitorada em 612nm, e o espectro de absorção, ambos para filmes finos depositados termicamente, do complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4-2 - Espectros de absorbância e excitação do complexo beta-dicetonato  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Na região de maior intensidade a curva de excitação possui forma semelhante à curva de absorção, apresentando uma banda muito larga. Seu máximo está localizado em 356nm, ou seja, na mesma região que o máximo da curva de absorbância. Isto evidencia que a energia obtida através da alta

absorção do ligante dbm é transferida com grande eficiência para o íon európio<sup>3</sup>. O mesmo comportamento é observado para os outros dois complexos, que apresentaram curvas de excitação com máximos em 361nm.

Na Figura 4-3 são apresentados os espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes finos depositados termicamente de cada complexo beta-dicetonato de európio estudado. Eles foram registrados à temperatura ambiente, no intervalo 500-700nm e comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) de 360nm.

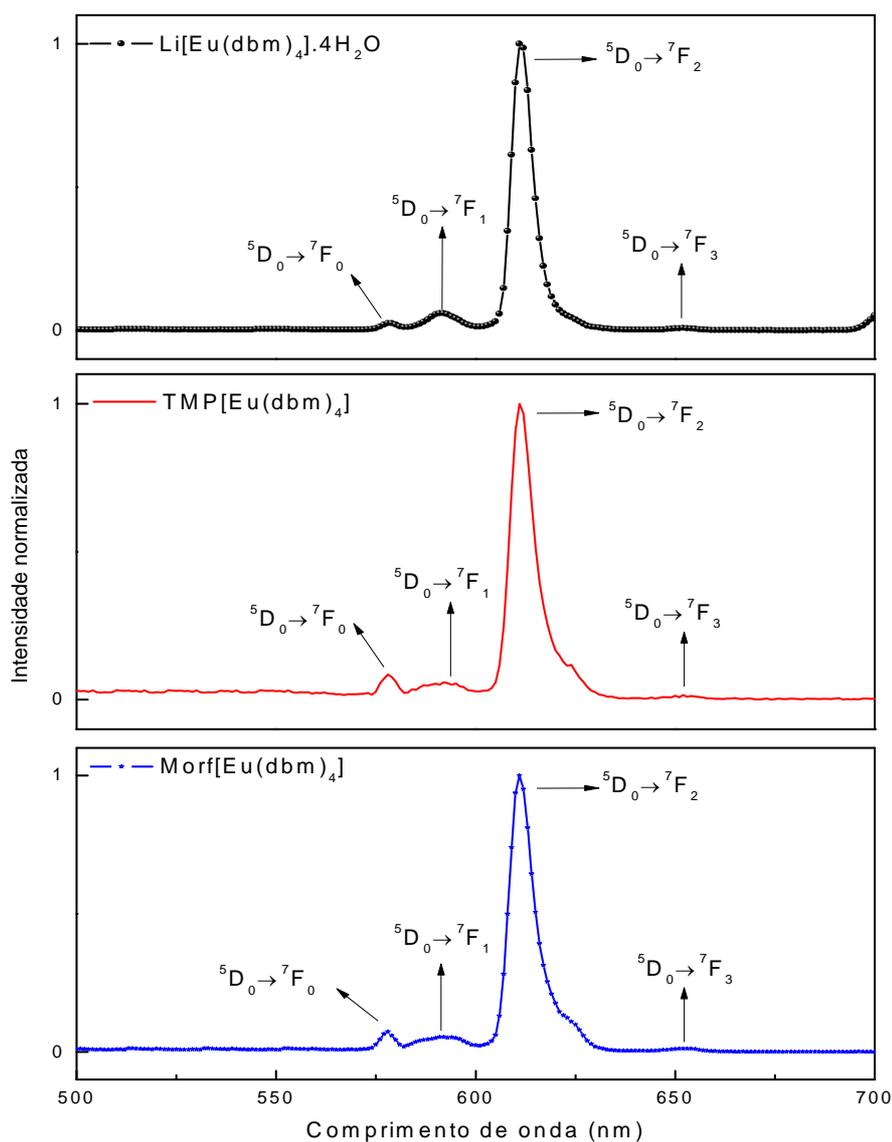


Figura 4-3 – Espectros de emissão dos complexos beta-dicetonatos de európio ( $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ ) registrados à temperatura ambiente.

É possível notar a presença de quatro das transições características do íon európio:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  em 578nm (normalmente observada na faixa espectral de 577 a 581nm),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  em 590nm (normalmente presente na faixa espectral de 585 a 600nm), transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 612nm (observada na faixa espectral de 610 a 625nm) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  em 653nm (observada na faixa espectral de 640 a 655nm). É importante lembrar que sendo estes espectros medidos à temperatura ambiente não é possível observar com melhor resolução as diversas linhas de emissão.

Em nenhum dos espectros apresentados são observadas emissões provenientes dos ligantes, o que novamente nos leva a inferir que ocorre uma eficiente transferência de energia das beta-dicetonas para o íon európio e, desta forma, a pureza de cor alcançada é grande. Esta transferência se dá pelo chamado “efeito antena”, já abordado e discutido no capítulo 1. No entanto, como pode ser notado na Figura 4-4, a intensidade obtida nos espectros de PL de cada composto é diferente, o que indica uma provável influência do contra-íon. O valor da intensidade obtido para o  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  é duas vezes maior que o valor obtido para  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , e vinte vezes maior que o obtido para o  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , para medidas realizadas nas mesmas condições experimentais (filmes produzidos sob as mesmas pressões de deposição e medidas realizadas com a mesma montagem experimental).

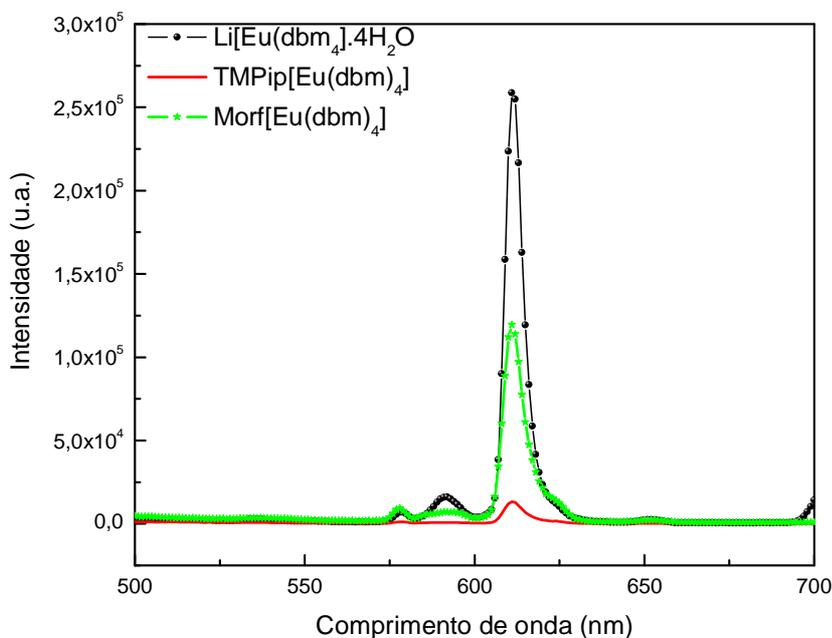
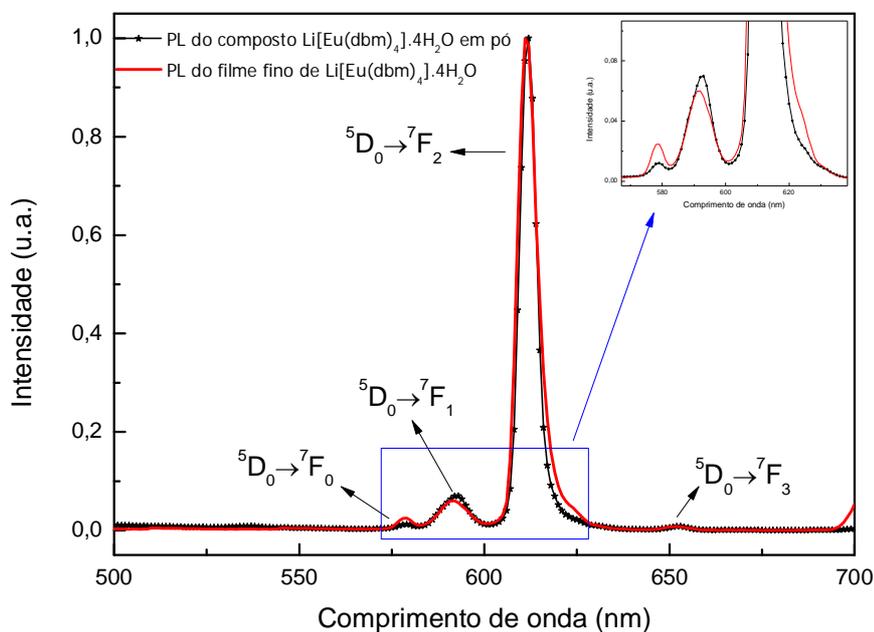


Figura 4-4 – Comparação entre as intensidades de fotoluminescência dos complexos  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .

Nas Figuras 4-5, 4-7 e 4-8 são apresentadas comparações entre os espectros de fotoluminescência obtidos para filmes finos depositados termicamente e para os materiais em forma de pó, onde é dada ênfase aos picos relativos às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-3}$ .

Analisando-se o gráfico apresentado na Figura 4-5 é possível notar uma grande semelhança entre as curvas obtidas para o composto  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  na forma de pó e na forma filme fino depositado termicamente. Não houve alteração significativa na forma das bandas ou na posição, ocorrendo apenas uma ligeira mudança na intensidade relativa dos picos. Isto indica que, provavelmente, não ocorre degradação durante a deposição deste complexo.



**Figura 4-5 – Comparação entre os espectros de fotoluminescência do  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  na forma de pó e de filme fino e aumento na região de 565-640nm.**

Esta hipótese também é reforçada observando-se na Figura 4-6 a análise de TG/FTIR acoplado obtido para o composto  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . É possível observar na curva de TG que a degradação do material ocorre apenas a partir de  $320^\circ\text{C}$  aproximadamente, que coincide com a temperatura de início da decomposição térmica encontrada na literatura<sup>4</sup>. Na Figura 4-6(a), os picos observados no FTIR são relativos à eliminação da água presente no complexo a uma temperatura um pouco abaixo de  $100^\circ\text{C}$  e à presença de  $\text{CO}_2$  proveniente da purga. Somente a partir de  $250^\circ\text{C}$  há um ligeiro aumento na quantidade de

CO<sub>2</sub> liberada, indicando que abaixo dessa temperatura só há eliminação de água.

Vale lembrar que durante o processo de deposição térmica, a temperatura máxima atingida é de 180°C, valor este determinado utilizando um termopar em contato com cadinho durante a deposição.

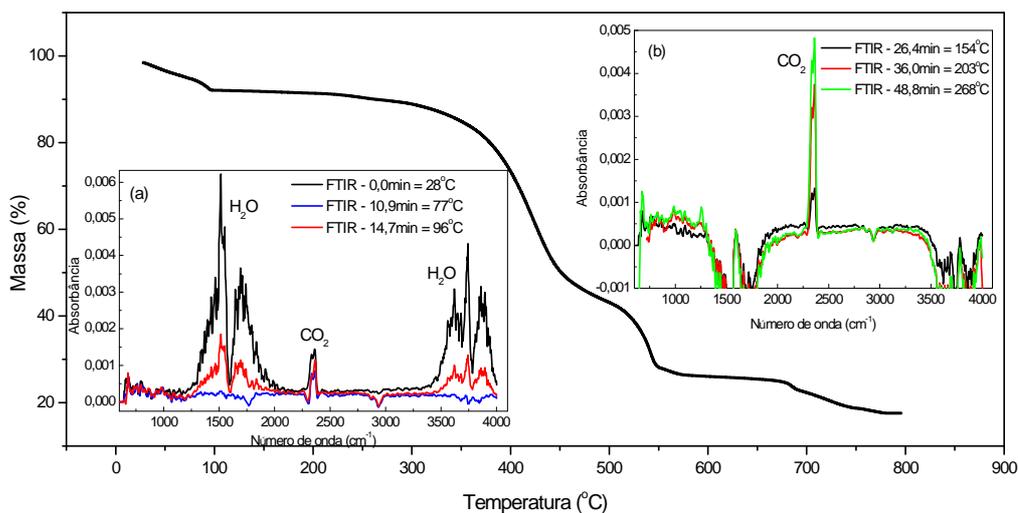


Figura 4-6 – Análise TG/FTIR para o composto Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O

Os espectros de PL registrados para os complexos Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] na forma de pó e de filme fino depositado termicamente encontram-se nas Figuras 4-7 e 4-8 respectivamente, e os resultados obtidos são muito semelhantes nos dois casos.

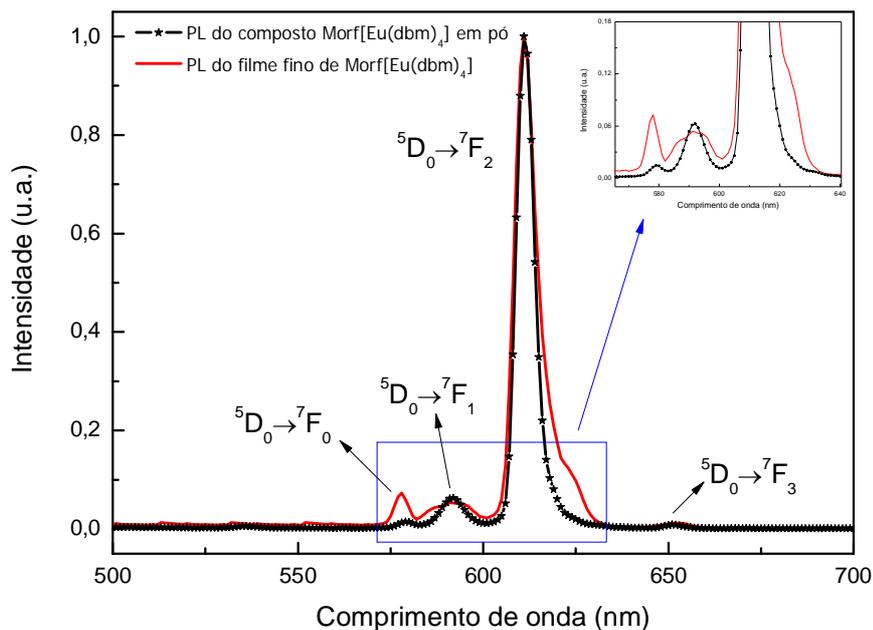


Figura 4-7 – Comparação entre os espectros de fotoluminescência do Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] na forma de pó e de filme fino.

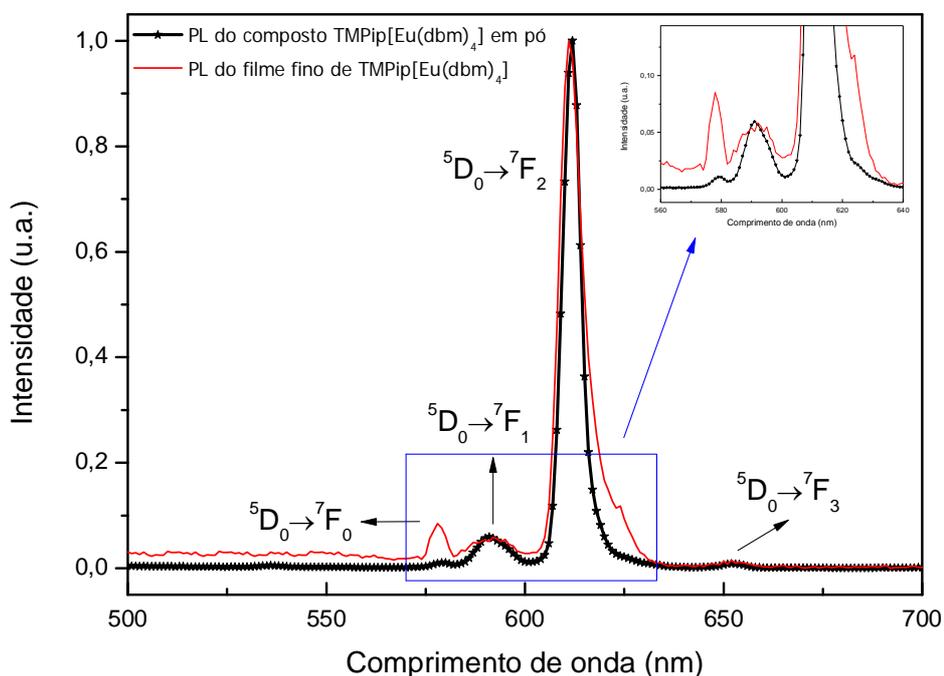


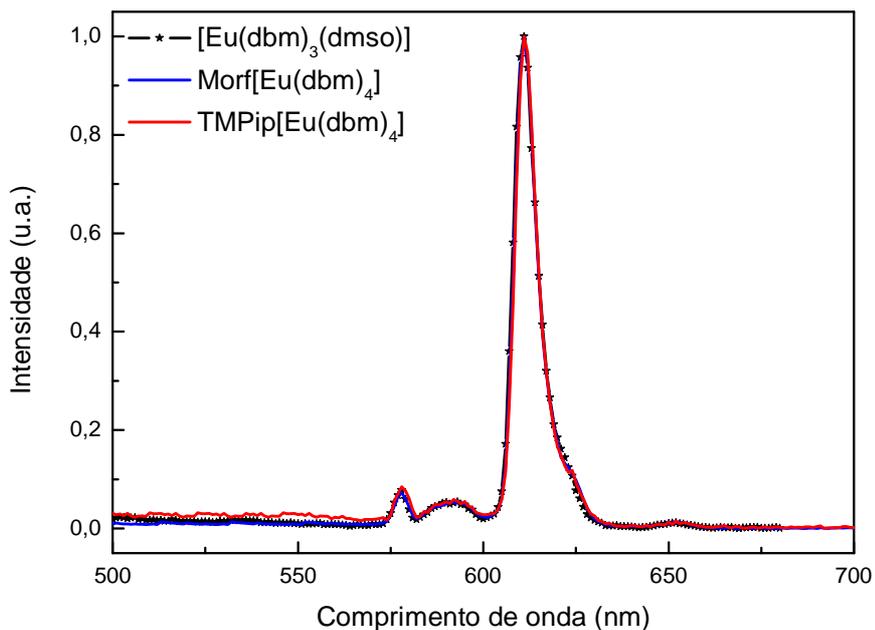
Figura 4-8 – Comparação entre os espectros de fotoluminescência do TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] na forma de pó e de filme fino, e aumento na região de 565-640nm.

Observa-se, claramente, diferenças entre os espectros apresentados para o complexo na forma de pó e para os filmes finos. Há uma inversão na

intensidade dos dois primeiros picos de európio para o filme fino: o pico presente em 578nm passa a ser mais intenso que aquele presente em 590nm, ao contrário do que se obtém para o pó. Verifica-se também uma mudança na forma das bandas relativas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e da transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , com o aparecimento de um “ombro” na região de 620nm. Os desdobramentos dos níveis de energia  $^{2S+1}L_J$  podem fornecer informações valiosas a respeito da simetria em torno do íon metálico devido à interação com o ambiente químico<sup>5</sup>, e é isto o que ocorre. Este “ombro” pode indicar que os desdobramentos dos níveis de energia são diferentes nos dois casos e que, portanto, a simetria em torno do íon metálico também teria mudado. Provavelmente, ao ser aquecido o composto sofre uma degradação térmica, e o resultado se reflete no espectro de PL do filme fino, que não coincide mais com o espectro de PL do material na forma de pó. Podemos então supor que, neste caso, o filme obtido não é mais do complexo tetrakis inicial ou, pelo menos, não inteiramente. Este pequeno “ombro” também pode ser notado no espectro da Figura 4-5, mas com intensidade muito menor que aquela apresentada pelos espectros dos complexos com cátions orgânicos, indicando que neste caso não deve haver decomposição da espécie. Provavelmente, essa pequena mudança de ambiente químico indica a perda de água do material ou um rearranjo estrutural do filme.

De posse destas informações passou-se então a especular que tipo de material havia sido de fato depositado no caso dos complexos Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>]. Uma possibilidade considerada é que durante o aquecimento houve a liberação do cátion presente inicialmente no material e a liberação de um dos quatro ligantes beta-dicetonatos do composto, dando origem ao complexo tris beta-dicetonato de európio [Eu(dbm)<sub>3</sub>]. Supõe-se também que ou este cátion Q<sup>+</sup> liberado (Q<sup>+</sup> = Morf<sup>+</sup> ou TMPip<sup>+</sup>) tenha formado um sal com o ligante dbm, dando origem à espécie [Qdbm], ou que cada uma das partes liberadas tenha dado origem às suas respectivas espécies neutras dibenzoilmetano e morfolina ou 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Com o intuito de investigar esta hipótese de formação da espécie tris, uma nova comparação foi realizada, desta vez entre os filmes finos do complexo tris beta-dicetonato de európio [Eu(dbm)<sub>3</sub>(dmsu)] e dos complexos tetrakis Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] (Figura 4-9).



**Figura 4-9 – Comparação entre os espectros de fotoluminescência dos filmes finos de [Eu(dbm)<sub>3</sub>(dmsO)], Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>].**

Os três espectros na Figura 4-9 aparecem sobrepostos, indicando que não há alterações significativas nas formas das bandas, em suas posições ou intensidades relativas. Tal semelhança nos leva a crer que a degradação térmica dos complexos tetrakis de fato está dando origem ao complexo tris beta-dicetonato, hipótese também reforçada pelas temperaturas de decomposição obtidas para cada composto através da análise termogravimétrica. Observando-se as curvas TG dos materiais TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] (Figura 4-10) e Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] (Figura 4-11), verifica-se que ocorre algum tipo de decomposição destas espécies em temperaturas abaixo da temperatura de deposição, que é aproximadamente 180°C.

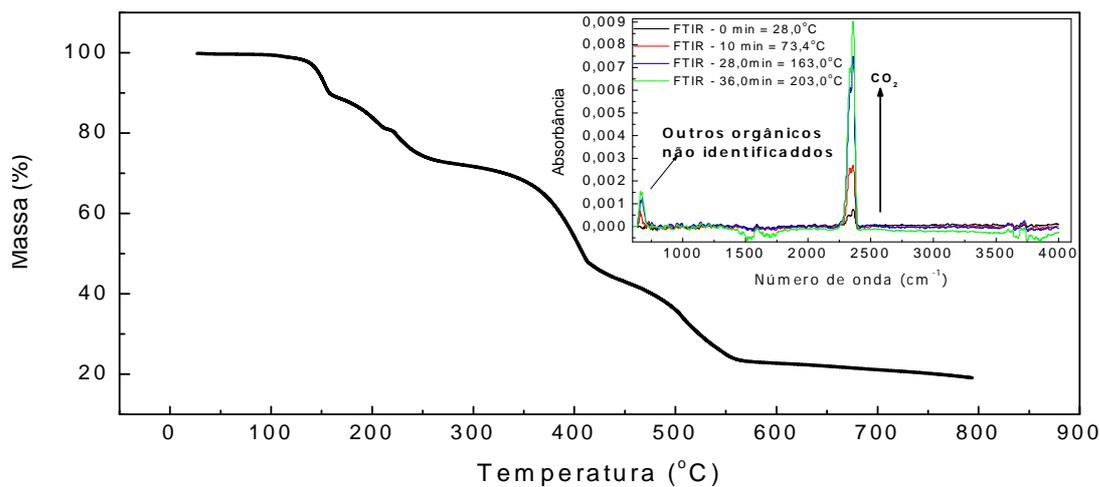


Figura 4-10 – Curva TG/FTIR para o composto  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .

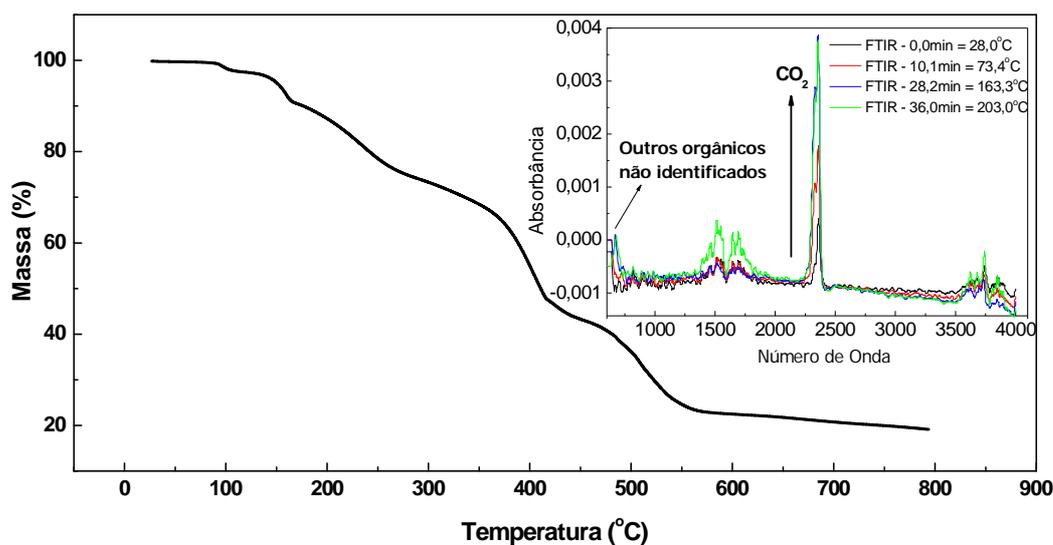
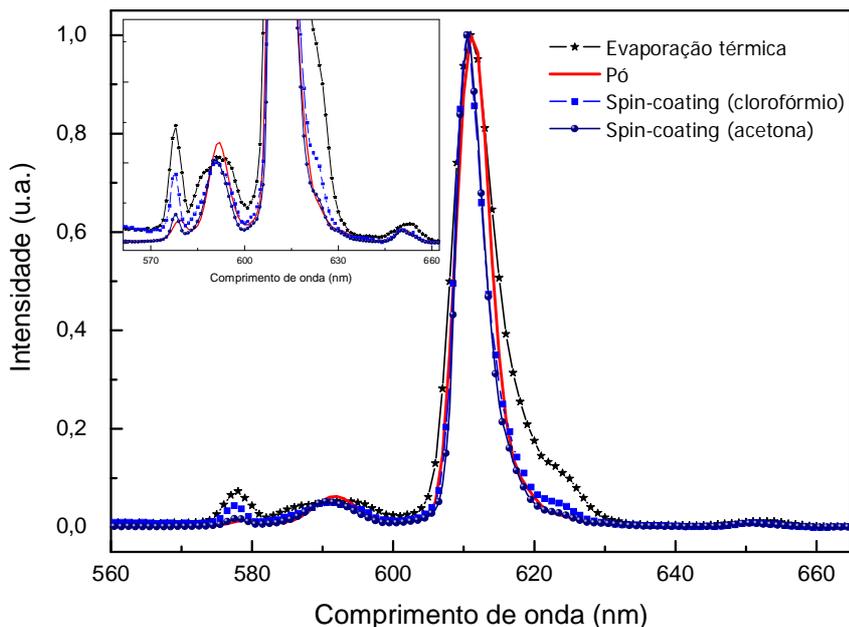


Figura 4-11 – Curva TG/FTIR para o composto  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .

O complexo  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  também apresenta comportamento interessante quando comparamos os espectros de filmes finos obtidos por evaporação térmica e por *spin-coating* (veja Figura 4-12). Para os filmes depositados por *spin-coating* foram utilizados como solventes clorofórmio e acetona. Os outros dois complexos não foram estudados por esta técnica.



**Figura 4-12 – Comparação entre os espectros de fotoluminescência do material na forma de pó e de filmes finos depositados por evaporação térmica e por *spin-coating* (solventes clorofórmio e acetona), e aumento na região de 565-640nm.**

Esperava-se que os filmes finos obtidos por *spin-coating*, por não serem aquecidos, apresentassem comportamento semelhante ao do pó. No entanto, percebeu-se que o solvente utilizado influencia diretamente no perfil do espectro de fotoluminescência. A curva referente ao filme fino formado a partir da solução em acetona reproduz de forma satisfatória o espectro do pó. Já aquela obtida a partir da solução em clorofórmio não o faz de forma fiel, apresentando no pico da transição hipersensível o mesmo “ombro” presente no espectro do filme fino depositado termicamente. Também é possível observar que as bandas relativas às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  possuem intensidades aproximadamente iguais, o que, conforme dito anteriormente, não ocorre com o pó. Isto nos leva a acreditar que o clorofórmio não dissolve os complexos  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , mas sim interage com os mesmos, propiciando a presença da forma tris beta-dicetona em ambos casos, que também seria um indício de degradação.

A espectroscopia de absorção no infravermelho também foi utilizada como ferramenta na caracterização dos compostos em estudo. Os espectros para os três complexos na forma de pó foram registrados utilizando-se janela de KBr, sendo que para isso cada material foi prensado juntamente com o brometo de

potássio no momento de preparar a pastilha. Para o complexo Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] também foi registrado espectro para o filme fino depositado termicamente sobre silício. Foi utilizado um espectrofotômetro Spectrun GX da Perkin Elmer no modo de transmissão, no intervalo de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>.

O espectro obtido para cada complexo na forma de pó encontra-se na Figura 4-13. Observa-se na Figura 4-13 (a), em torno de 3620cm<sup>-1</sup>, um pico estreito relativo às vibrações das ligações O – H das moléculas de água presentes no complexo Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O, o que não é observado no caso dos espectros com cátions derivados de bases nitrogenadas.

Em todos os espectros apresentados é possível observar a presença de picos na região de 3100 a 3000 cm<sup>-1</sup>, devido à deformação axial do C – H dos anéis aromáticos. Esses anéis benzênicos estão presentes no dibenzoilmetano.

São observadas algumas frequências de vibração relativas aos estiramentos do anel quelato (consequência do equilíbrio ceto-enólico), em particular: estiramento simétrico C=O em 1598 cm<sup>-1</sup>, assimétrico C=C em 1519 cm<sup>-1</sup> e assimétrico C=O em 1420cm<sup>-1</sup>. Os estiramentos simétrico e assimétrico C=C do grupo fenil na região de 1553 cm<sup>-1</sup> também estão presentes. As contribuições relativas às vibrações da forma dicetona apresentam intensidade relativa tão mais baixa que as contribuições da forma enólica que a visualização de suas bandas fica prejudicada.

De 1500 a 1400 cm<sup>-1</sup> tem-se o intervalo de vibração de esqueleto envolvendo a deformação axial das ligações C – C dos anéis aromáticos. A região de 1300 a 900 cm<sup>-1</sup> apresenta muitas bandas e modos de vibração acoplados, sendo assim de difícil identificação e atribuição.

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

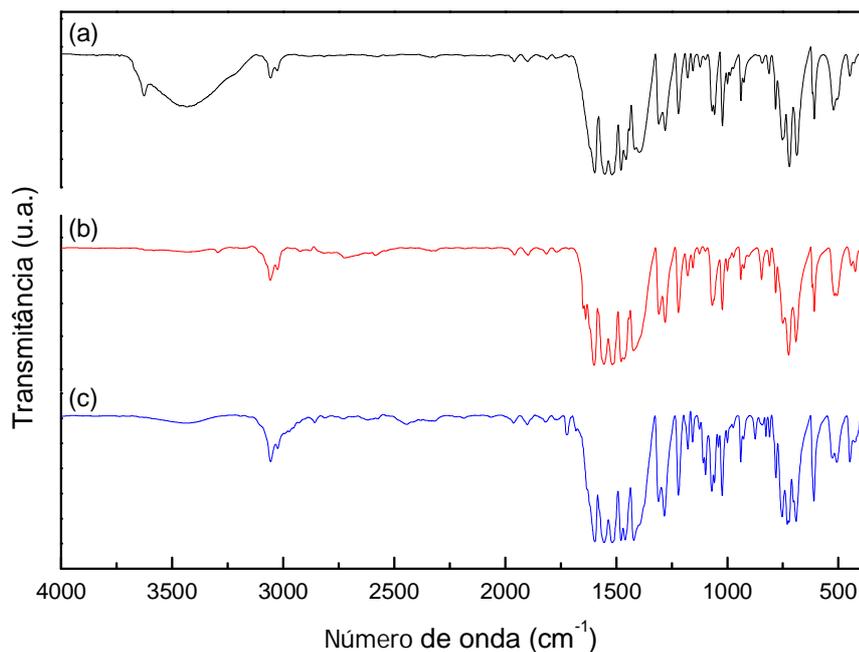


Figura 4-13 – Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos complexos (a)  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e (c)  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .

Na Figura 4-14 é apresentada a comparação entre os espectros obtidos para o composto  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  em forma de pó utilizando-se janela de KBr e para o filme fino depositado termicamente sobre silício.

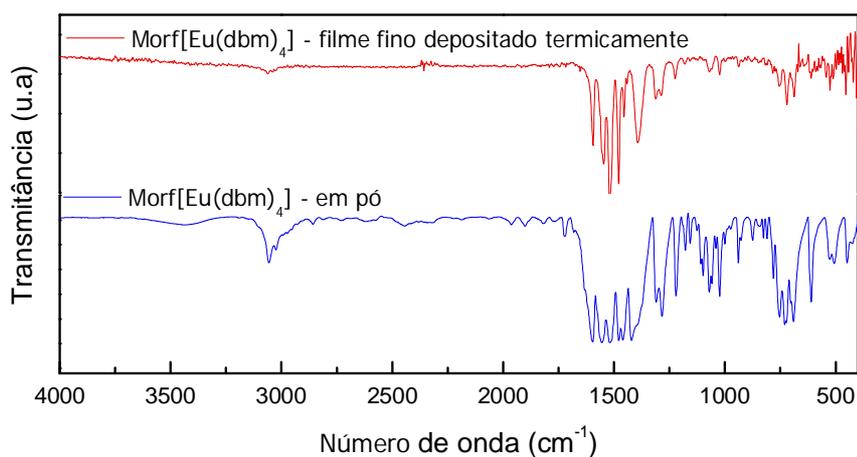


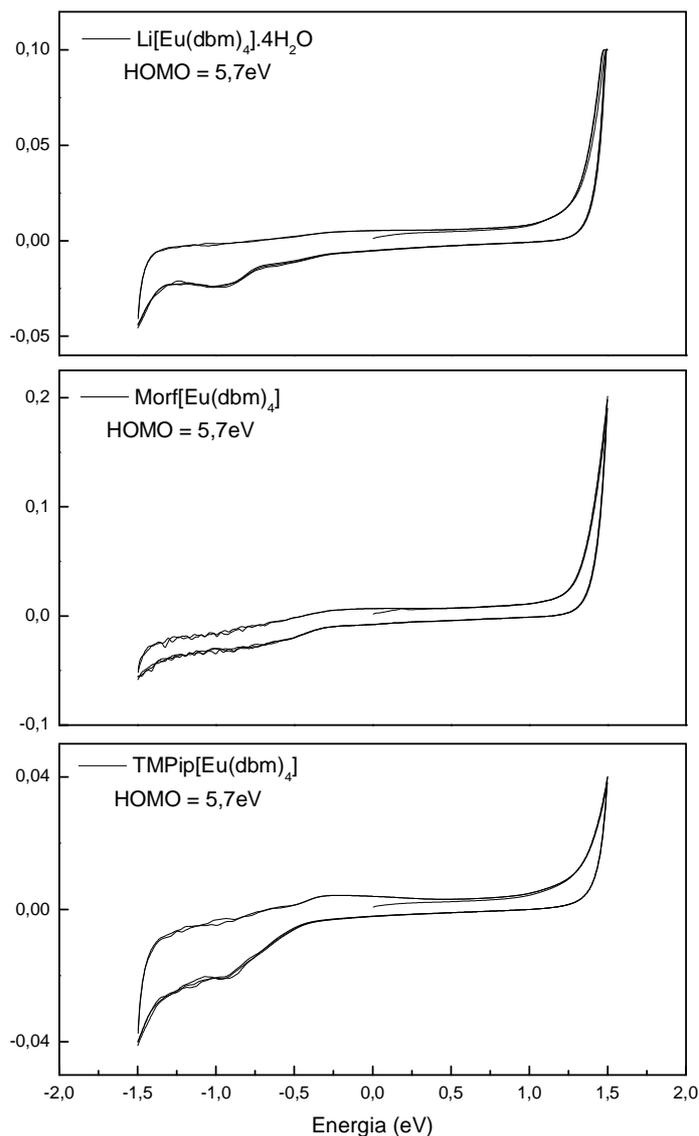
Figura 4-14 – Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) do complexo  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  em forma pó e de filme fino depositado termicamente.

É possível notar diferenças significativas entre os dois espectros. No entanto, neste caso não foi possível fazer uma precisa atribuição de bandas que possibilitasse a identificação de quais ligações haviam sido rompidas, e conseqüentemente, de quais formas presentes no complexo haviam sofrido decomposição.

## **4.2. Medidas Eletroquímicas**

### **4.2.1. Voltametria cíclica**

A partir dos experimentos de voltametria cíclica, utilizando-se a técnica do eletrodo modificado (veja cap. 3), é possível determinar o valor do HOMO de cada um dos complexos utilizados. Na Figura 4-15 são apresentados os voltamogramas obtidos para filmes depositados sobre eletrodo de grafite, a partir de uma solução em acetonitrila.



**Figura 4-15 – Voltamograma obtido para o complexos  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  respectivo valor de HOMO.**

Para todos os complexos de európio foram obtidos os mesmos valores de HOMO: 5,7eV. Utilizando estes resultados e também o valor do gap óptico já encontrado através das medidas de absorção óptica, foi determinado o valor do LUMO, que é igual a 2,6eV. De posse desses valores é possível construir o diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO) para cada um dos complexos utilizados, no qual também são apresentados os valores dos níveis de energia e as funções trabalho dos materiais utilizados na fabricação dos OLEDs. Neste diagrama, os valores são apresentados em módulo e os processos de interface das diversas camadas não são considerados.

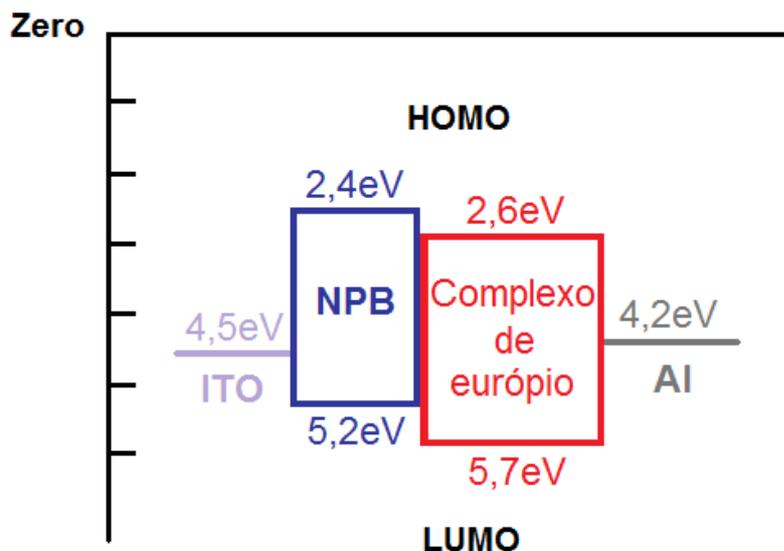


Figura 4-16 – Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados nos dispositivos bicamada e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

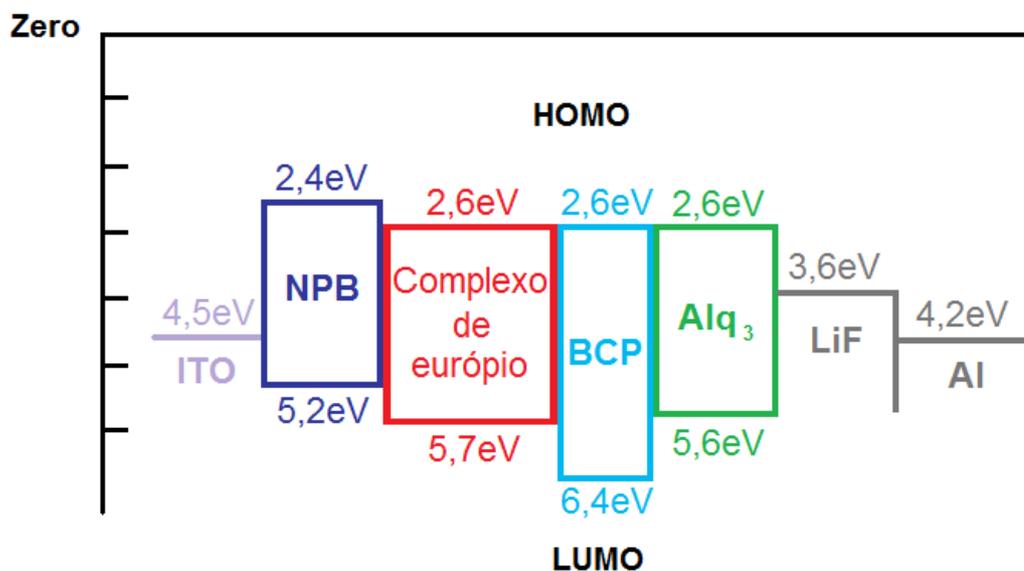


Figura 4-17 – Diagrama rígido de bandas de energia, no qual são apresentados os valores dos níveis HOMO e LUMO dos materiais utilizados nos dispositivos multicamada e as funções trabalho do ITO e do alumínio.

Em ambos os tipos de dispositivo, verifica-se que há uma pequena barreira de 0,5eV para a injeção de buracos partindo do HOMO do NPB em direção ao complexo de európio. A camada de BCP, por possuir um alto valor de HOMO (6,4eV), é utilizada nos OLEDs multicamada como bloqueadora de buracos. Sua

presença impõe uma barreira de 0,7eV aos portadores provenientes do HOMO dos complexos de európio, favorecendo a recombinação na camada do complexo.

Nos dispositivos bicamada, a barreira para a injeção de elétrons é de 1,6eV – valor este relativo à diferença entre o nível de Fermi do alumínio e o LUMO dos complexos tetrakis. Já para os dispositivos multicamada, esta barreira é diminuída pela inserção da camada de LiF, tendo a altura de 0,6eV entre o cátodo e o LiF, e de 1,0eV entre o LiF e o Alq<sub>3</sub>. No entanto, no nosso caso não houve diminuição da tensão de trabalho dos dispositivos fabricados apesar da inserção da camada de LiF, como será visto na próxima seção.

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

A inserção da camada de Alq<sub>3</sub> nesse caso não contribuiu para uma melhora na injeção de elétrons, visto que o valor de seu nível LUMO é igual ao dos complexos de európio e, portanto, não foi possível diminuir a barreira encontrada. O mesmo ocorre com o LUMO do BCP. Ainda assim, Alq<sub>3</sub> e BCP contribuem para o balanço de cargas.

### 4.3. Medidas eletro-ópticas

A pureza de cor que pode ser obtida em dispositivos fabricados a partir de complexos de terras-raras, aliada aos resultados obtidos na fotoluminescência dos tetrakis apresentados, nos motivou a estudar a aplicação destes materiais em OLEDs.

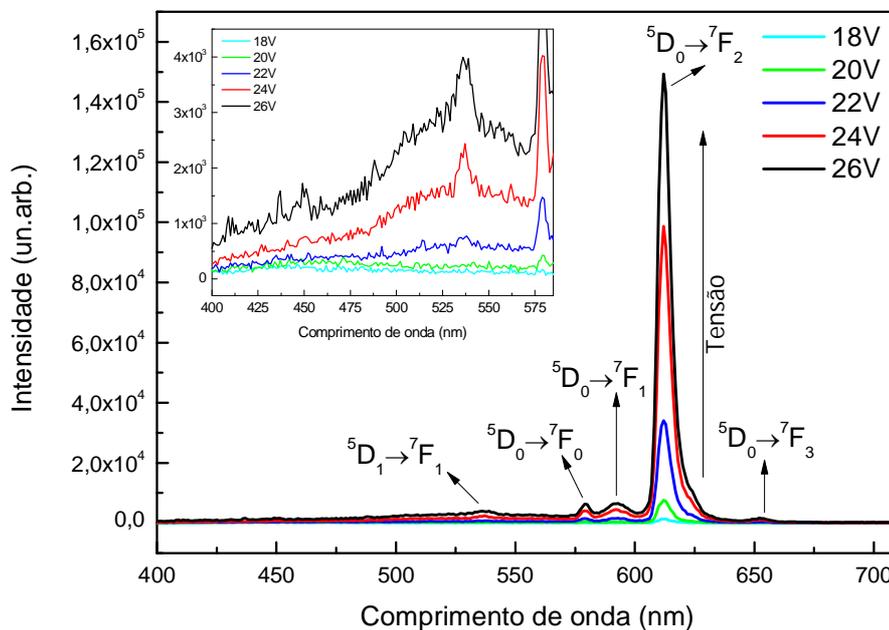
A primeira arquitetura utilizada, chamada de bicamada, visou avaliar a capacidade destes compostos de coordenação de atuar simultaneamente como camada emissora e camada transportadora de elétrons. A estrutura utilizada foi a seguinte (as espessuras estão indicadas em nanômetros, entre parênteses):

#### Dispositivo 1:

ITO / NPB(35) / Q[Eu(dbm)<sub>4</sub>](30) / Al(150)

onde NPB é a camada transportadora de buracos e Q<sup>+</sup> = Li<sup>+</sup>, TMPip<sup>+</sup> e Morf<sup>+</sup>.

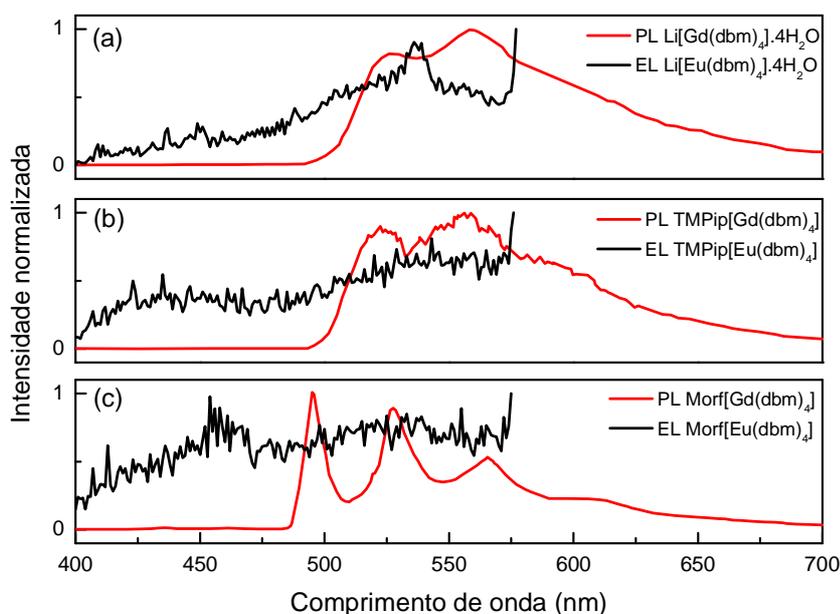
Na Figura 4-18 é apresentado o espectro de eletroluminescência (EL) para o dispositivo 1 do complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em função de algumas tensões aplicadas. O gráfico inserido mostra um aumento da região entre 400 a 585nm.



**Figura 4-18 – Espectros de eletroluminescência do complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em função de algumas tensões aplicadas. Gráfico inserido: aumento da região entre 400nm – 585nm.**

Assim como no caso dos espectros de fotoluminescência, é possível notar para a EL a presença dos picos relativos às transições do európio  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-3}$ . No entanto, observando-se o gráfico inserido na Figura 4-18 é possível observar a presença do pico centrado em 536nm relativo à transição  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ , de baixa intensidade e que não foi observado na PL. Uma possível explicação para este fenômeno seria que o campo elétrico aplicado no dispositivo altera o espaçamento entre os níveis de energia e favorece a transição radiativa do nível  $F_1$ <sup>6</sup>. Juntamente com este pico é verificada a presença de uma banda de baixa intensidade, porém larga, centrada em aproximadamente 530nm, visível com o aumento desta região. Com o surgimento dessa banda fez-se necessária uma investigação sobre a origem da mesma, e uma hipótese levantada foi a de ela ser proveniente da emissão dos ligantes. Para estudar esta possibilidade comparou-se as curvas aqui obtidas aos espectros de fotoluminescência registrados para compostos que contenham os mesmos ligantes, mas complexados com o íon gadolínio ao invés do íon európio. Isto porque, como discutido no capítulo 1, o primeiro nível excitado do gadolínio está muito acima

dos níveis de tripleto de qualquer ligante ou matriz normalmente usados, e por isso, ele não gera luminescência. Os espectros de emissão dos complexos de gadolínio  $\text{Li}[\text{Gd}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TMPip}[\text{Gd}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{Morf}[\text{Gd}(\text{dbm})_4]$  foram registrados entre 400 e 700nm, a  $T = 77\text{K}$  e com  $\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ . Eles foram retirados da referência [4], e sua comparação com os complexos de európio estudados nesta dissertação encontra-se na Figura 4-19.

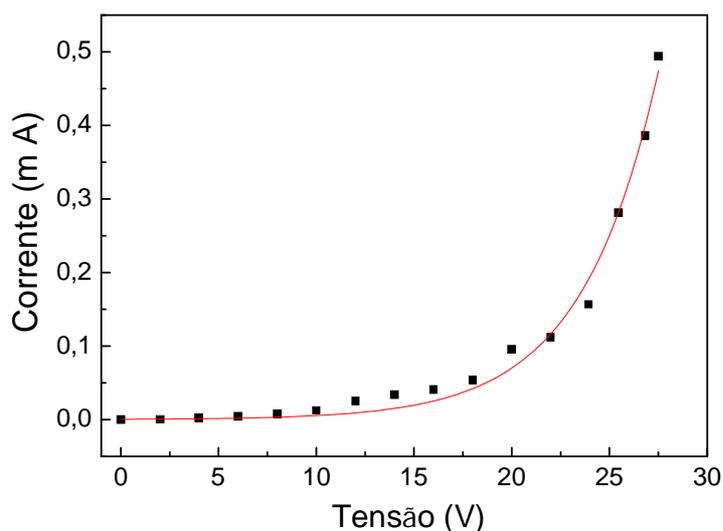


**Figura 4-19 – EL dos complexos beta-dicetonatos de európio na região 400-575nm e PL de cada ligante a  $T=77\text{K}$  e  $\lambda_{\text{exc}}=330\text{nm}$  para os contra-íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{TMPip}^+$  e  $\text{Morf}^+$ .**

O fato dos espectros de PL terem sido registrados à baixa temperatura e dos espectros de EL à temperatura ambiente dificulta esta comparação. Apesar disso, a origem desta banda larga de baixa intensidade pode estar de fato relacionada aos ligantes, cujas emissões resultam em uma contribuição neste comprimento de onda aproximadamente. É possível notar a presença dessa banda espúria nos espectros da Figura 4-18, mas para que ela seja vista é necessário realizar o aumento apresentado no gráfico inserido. Assim, a presença desta banda não exerce uma grande influência na cor final dos dispositivos fabricados.

Na Figura 4-20 é apresentado o gráfico de corrente vs. tensão aplicada ( $I \times V$ ) para um dispositivo bicamada de  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . O dispositivo passou a operar a partir uma tensão de 12V, com um comportamento típico de diodo, e sua tensão máxima de trabalho foi de aproximadamente 26V. Apesar de o complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ser altamente luminescente, ele não aparenta ser

um bom condutor de cargas, visto que os valores de operação apresentados são considerados razoavelmente altos para os OLEDs. Este fato também explicaria outro fenômeno: não foi possível registrar medidas de potência luminosa para nenhum dispositivo bicamada, com nenhum dos três complexos, já que os valores obtidos eram extremamente baixos, não atingindo a escala das dezenas de nW.



**Figura 4-20 - Curva IxV para o dispositivo bicamada do complexo Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O. A curva vermelha corresponde ao ajuste obtido para uma lei de diodo.**

Nas Figuras 4-21 e 4-22 são apresentados, respectivamente, os espectros de EL dos complexos TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] em função de algumas tensões aplicadas, e inseridos, os gráficos com aumento da região entre 400 e 585nm.

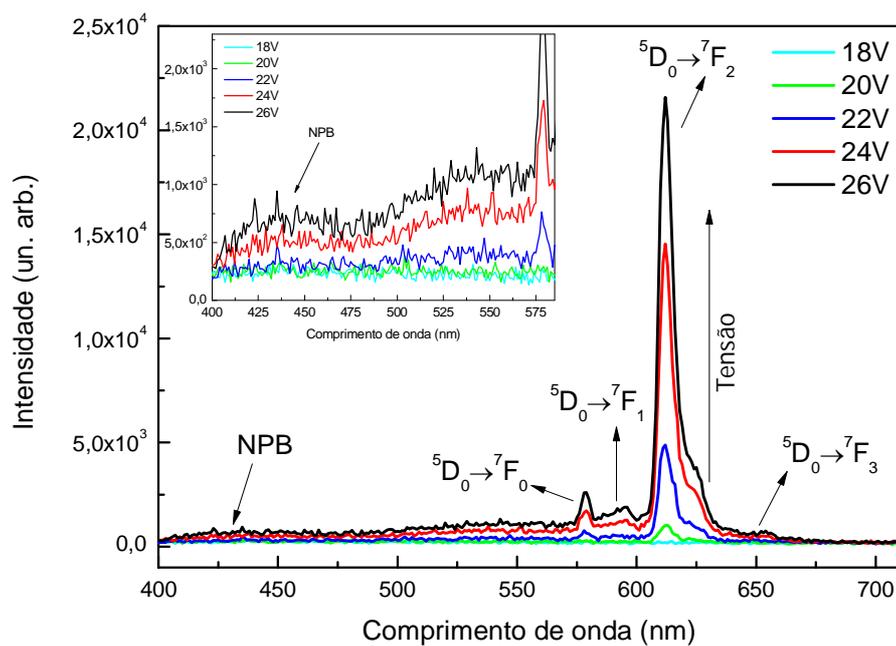


Figura 4-21 – Espectros de eletroluminescência do complexo  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  em função de diferentes tensões aplicadas. Gráfico inserido: aumento da região 400-585nm.

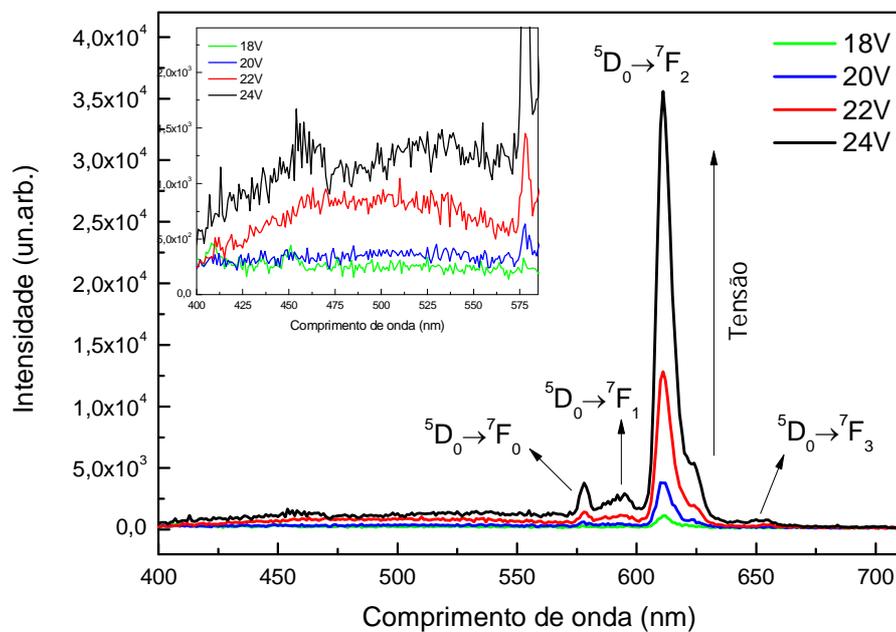
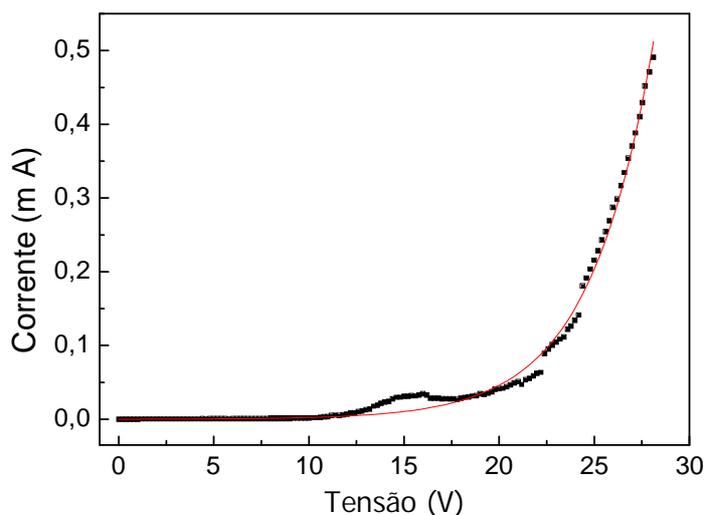


Figura 4-22 – Espectros de eletroluminescência do complexo  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  em função de diferentes tensões aplicadas. Gráfico inserido: aumento da região 400-585nm.

Os picos característicos das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-3}$  estão presentes nos espectros de EL destes complexos assim como nos espectros de PL, no entanto, os espectros obtidos de EL são claramente mais ruidosos. Na região de 500-575nm é possível notar uma banda larga e de baixa intensidade relativa, mas que já é suficientemente intensa para prejudicar a pureza de cor destes OLEDs. Assim como no caso do complexo com o cátion  $Li^+$ , a origem desta pequena banda pode estar relacionada aos ligantes, cujas emissões resultam em uma contribuição neste comprimento de onda aproximadamente (veja Figura 4-19 (b) e (c)). A intensidade máxima de emissão destes dispositivos foi uma ordem de grandeza menor que aquela alcançada pelo OLED com  $Li[Eu(dbm)_4].4H_2O$ , corroborando o resultado obtido na fotoluminescência.

Observando-se os gráficos inseridos nas Figuras Figura 4-21 e Figura 4-22, nota-se também a presença de outra banda, agora centrada em 435nm. É amplamente encontrado na literatura que a emissão do NPB é centrada justamente neste comprimento de onda<sup>7</sup>. Acredita-se, então, que esta seja a origem da banda observada. Dois fatores principais podem ser citados como possíveis razões para o surgimento da banda de emissão do NPB: primeiro, um problema de injeção e transporte de cargas, resultando no transporte desbalanceado de portadores positivos e negativos. Este pode ser indício que os compostos de coordenação utilizados provavelmente não possuem a capacidade de atuar simultaneamente como camada emissora e camada transportadora de elétrons. Segundo, a não otimização das espessuras de cada camada do dispositivo para a obtenção de um bom balanceamento de cargas. Isto poderia causar um deslocamento da região de recombinação, que ao invés de ocorrer na camada do complexo de európio passaria para a interface do NPB, favorecendo assim o aparecimento desta banda.

A curva  $IxV$  para o dispositivo com complexo  $TMPip[Eu(dbm)_4]$  pode ser observada na Figura 4-23. Sua forma difere ligeiramente da forma da curva para o dispositivo com contra-cátion  $Li^+$ , mas ainda assim apresenta comportamento típico de um diodo. A tensão inicial de operação foi de 12V, e a final, 26V.



**Figura 4-23 – Curva IxV para o dispositivo bicamada do complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>]. A curva vermelha corresponde ao ajuste obtido para uma lei de diodo.**

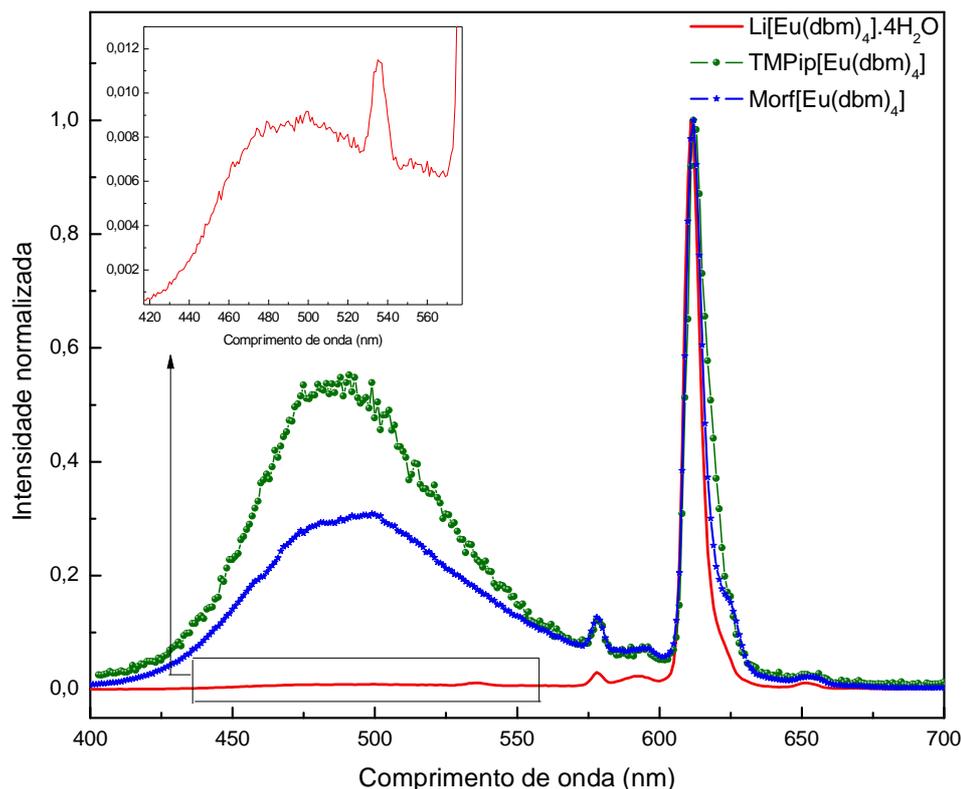
Com a intenção de aperfeiçoar o funcionamento dos dispositivos fabricados e melhorar os resultados obtidos principalmente com relação às medidas de potência, à condução e para baixar a tensão de trabalho, foi montada uma nova estrutura para o OLED, chamada de multicamada:

Dispositivo 2:

ITO / NPB(35) / Q[Eu(dbm)<sub>4</sub>](30) / BCP(20) / Alq<sub>3</sub>(30) / LiF(0,5) / Al(150),

onde o NPB é a camada transportadora de buracos, Q<sup>+</sup> = Li<sup>+</sup>, TMPip<sup>+</sup> e Morf<sup>+</sup>, BCP é a camada bloqueadora de buracos, Alq<sub>3</sub> é a camada transportadora de elétrons e a camada de LiF tem o papel de baixar a tensão de trabalho do dispositivo<sup>8,9</sup>.

Os espectros de eletroluminescência normalizados para os OLEDs multicamada de todos os complexos de európio estudados nesta dissertação encontram-se na Figura 4-24.



**Figura 4-24 – Espectros de EL dos dispositivos com estrutura ITO / NPB(35) / Q[Eu(dbm)<sub>4</sub>](30) / Alq<sub>3</sub>(30) / BCP(20) / LiF(0,5) / Al(150). Gráfico inserido: espectro ampliado da região 420nm-570nm para o complexo Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O.**

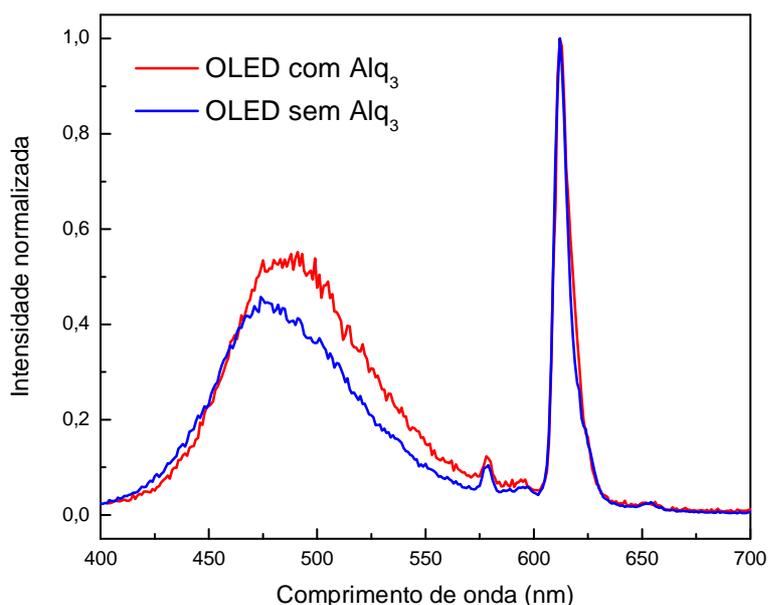
Com a nova estrutura utilizada foi possível aprimorar o funcionamento dos dispositivos, cujas emissões passaram a ser visíveis a olho nu e a potência luminosa pôde finalmente ser medida. No entanto, houve uma mudança significativa na forma dos espectros de eletroluminescência em relação aos espectros dos dispositivos bicamada. Foram obtidas não somente as estreitas linhas de emissão do európio, mas também uma banda larga centrada em 480nm, com uma intensidade que variou em função do contra-íon. Para o caso dos cátions TMPip<sup>+</sup> e Morf<sup>+</sup>, a banda apresentou uma intensidade relativa muito alta, com praticamente metade da altura do pico da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , enquanto que para o Li<sup>+</sup> sua presença só foi notada observando-se um aumento na região entre 420 e 570nm (gráfico inserido).

Algumas hipóteses foram levantadas acerca da origem desta banda espúria. A princípio imaginou-se que a luminescência do Alq<sub>3</sub> estivesse contribuindo para tal fenômeno, então fabricou-se um OLED sem esta camada para o complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>], com a estrutura indicada abaixo:

Dispositivo 3:

ITO / NPB(35) / TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>](30) / BCP(50) / LiF(1) / Al(150).

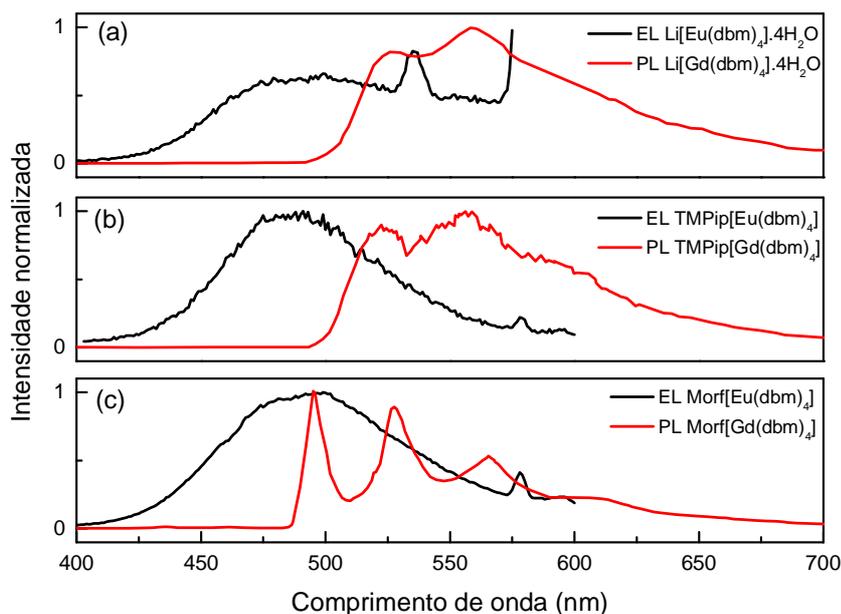
A escolha do complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] foi devida a maior quantidade de material disponível. Novos espectros foram registrados, e uma comparação entre os resultados obtidos para os OLEDs com e sem Alq<sub>3</sub> é apresentada na Figura 4-25.



**Figura 4-25 – Comparação entre ELs dos OLEDs do complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] com e sem a camada de Alq<sub>3</sub>.**

Imediatamente percebe-se que a banda larga não desaparece apesar da retirada da camada de Alq<sub>3</sub> do dispositivo, donde se conclui que a origem desta banda não era a presença de Alq<sub>3</sub>. Assim, para continuar os estudos sobre a procedência da banda espúria, voltamos a utilizar o dispositivo tipo 2, visto que a presença da camada de Alq<sub>3</sub> pode ajudar na condução de elétrons.

Outra possibilidade analisada foi a interferência dos ligantes de cada complexo, comparando-se a EL dos OLEDs de cada um dos tetrakis na região da banda espúria com a PL do respectivo ligante a T = 77K e  $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$ , apresentada na Figura 4-26.



**Figura 4-26 – Comparação entre os espectros de EL dos complexos beta-dicetonatos de európio na região da banda espúria e entre os espectros de PL de cada ligante a  $T=77K$  e  $\lambda_{exc}=360nm$  para os contra-íons  $Li^+$ ,  $TMPip^+$  e  $Morf^+$ .**

Analisando-se a PL dos ligantes é possível perceber que sua luminescência gera uma contribuição principalmente na região entre 498-625nm para os complexos com cátions  $Li^+$  e  $TMPip^+$ , e 488-625nm, com contra-cátion  $Morf^+$ . No entanto, a banda espúria observada na EL dos dispositivos multicamada é centrada em 480nm, o que indica que esta também não é a origem da emissão em questão.

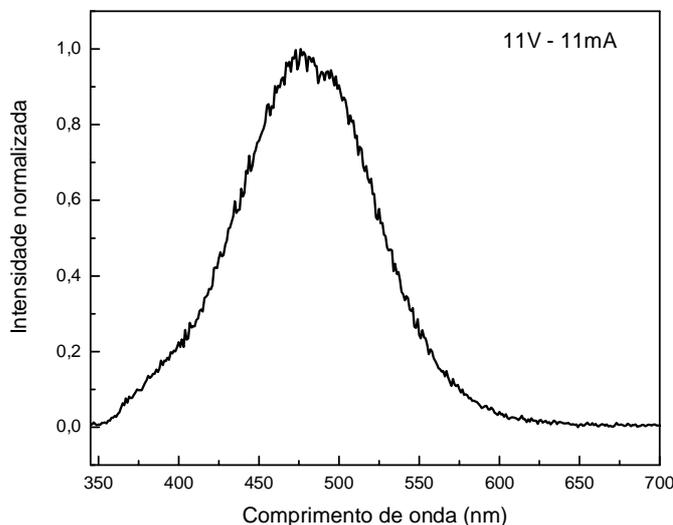
Outra hipótese cogitada foi a influência da camada de BCP, que é amplamente conhecida e utilizada como bloqueadora de buracos<sup>10,11,12</sup>. Para analisar seu comportamento enquanto camada emissora foi montada uma nova estrutura:

#### Dispositivo 4:

ITO / CuPC(5) / BCP(100) / Mg:Ag(50:5) / Ag(50).

Inicialmente, foi fabricado um dispositivo com a estrutura ITO / BCP(100) / Mg:Ag(50:5) / Ag(50), no entanto, nenhuma das amostras obtidas funcionou. Provavelmente, devido ao alto valor de HOMO do BCP (veja Figura 4-17), a injeção de buracos foi prejudicada e a região de recombinação foi deslocada para a interface ITO-BCP, deixando o dispositivo em curto-circuito. Optou-se

então pela inserção de uma fina camada de CuPC, por ser conhecido como material injetor de buracos<sup>13</sup> e por possuir emissão no infravermelho, em 1120nm<sup>14</sup>, que não iria influenciar o resultado. O espectro obtido para o dispositivo 4 encontra-se na Figura 4-27.

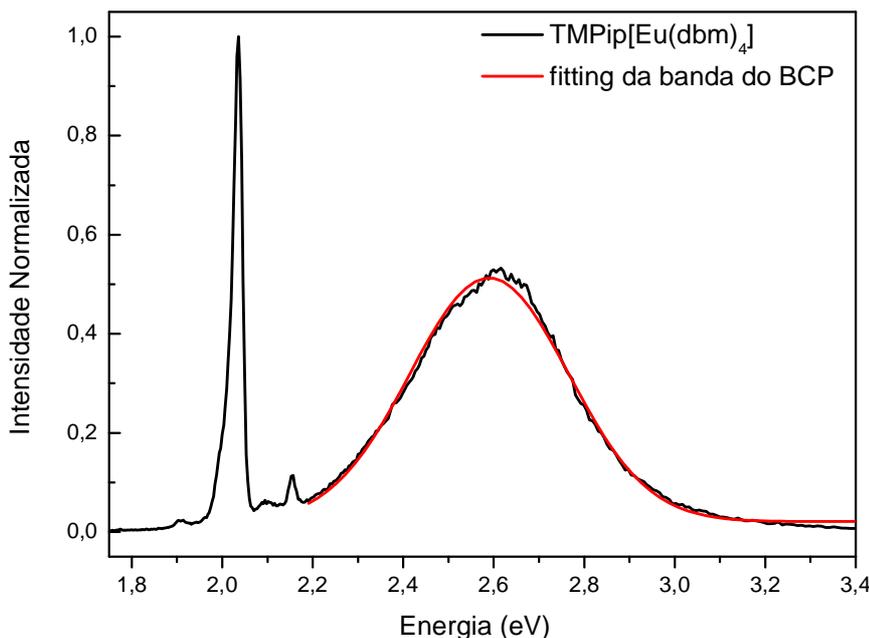


**Figura 4-27 – Espectro de EL do OLED com estrutura ITO / CuPC(5) / BCP(100) / Mg:Ag(50:5) / Ag(50).**

Apesar de possuir um espectro com bastante ruído e de baixa intensidade, o OLED fabricado apresenta de fato eletroluminescência, indicando que o BCP pode ser considerado uma possível fonte para a banda espúria obtida anteriormente. Por estas razões, foi realizado um estudo<sup>15</sup> para analisar a banda da Figura 4-27, utilizando uma nova estrutura baseada em materiais com emissões bem conhecidas na literatura e que possibilitassem a obtenção de espectros de EL mais intensos.

Para o espectro de Figura 4-27 foi realizado um ajuste utilizando uma curva gaussiana, na qual os parâmetros posição do pico e valor da largura a meia-altura foram fixados com os valores encontrados na literatura para o BCP, e o parâmetro intensidade ficou livre para variar.

Comparando-se o ajuste gaussiano obtido e a EL dos complexos na região de interesse, verifica-se que a banda situada em 480nm é realmente proveniente da luminescência do BCP. Esta comparação é apresentada na Figura 4-28, para o complexo TMPip[Eu(dbm<sub>4</sub>)].



**Figura 4-28 – Comparação entre o espectro de EL do OLED do complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e o ajuste obtido para a EL do OLED baseado em BCP.**

Em relação à primeira série de dispositivos fabricados (bicamada), os OLEDs multicamada apresentaram uma sensível melhora no funcionamento, sendo possível medir sua potência luminosa e observar sua emissão a olho nu. As curvas JxV (densidade de corrente vs. tensão) e PxV (densidade de potência vs. tensão) obtidas para os três complexos estão nas Figuras 4-29 a 4-31. Como na primeira série de dispositivos não foi possível medir potência luminosa, as áreas desse OLEDs não foram medidas. Por isso anteriormente as curvas apresentadas foram de corrente vs. tensão (Figura 4-20 e Figura 4-23) e agora são densidade de corrente vs. tensão.

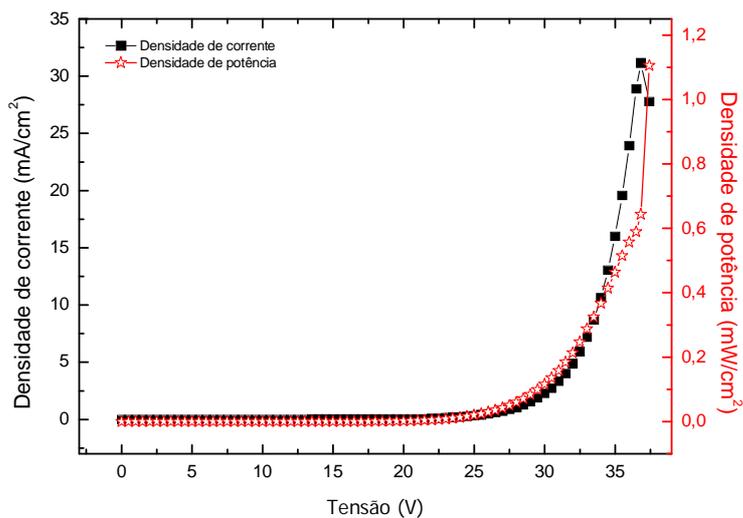


Figura 4-29 – Curvas JxV e PxV para o OLED multicamada baseado no complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

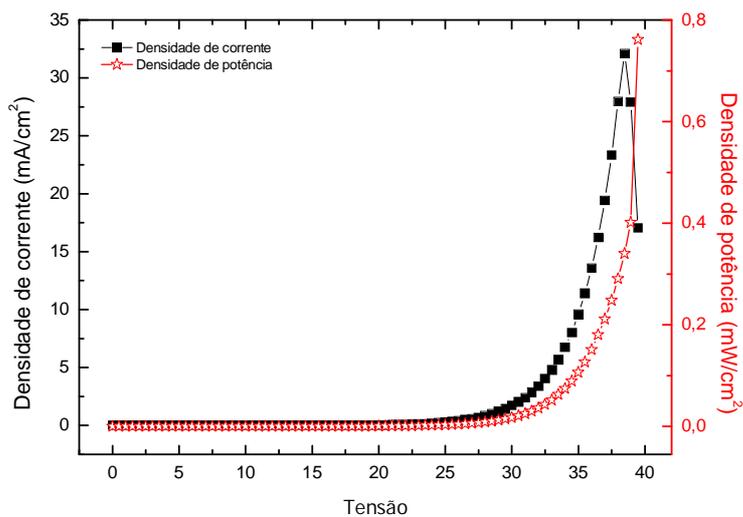
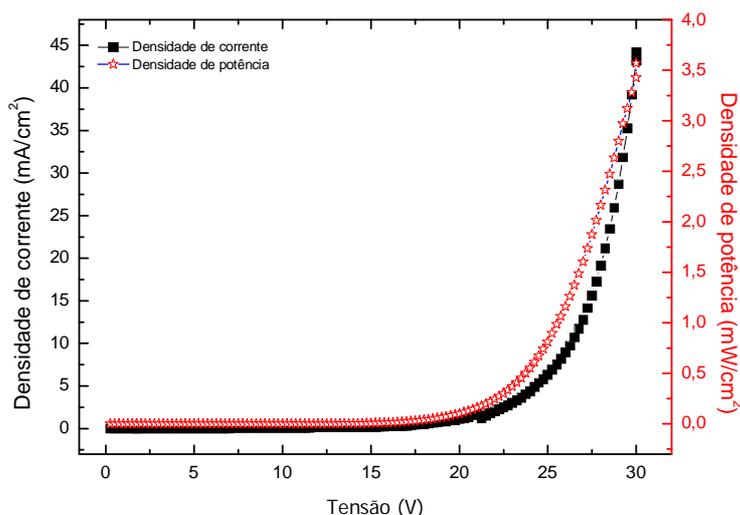


Figura 4-30 - Curvas JxV e PxV para o OLED multicamada baseado no complexo  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .



**Figura 4-31 - Curvas JxV e PxV para o OLED multicamada baseado no complexo Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>].**

Apesar da melhoria alcançada através da mudança de estrutura dos OLEDs, os valores de densidade de potência obtidos (alguns mW/cm<sup>2</sup>) ainda são baixos ao custo de tensões bastante elevadas. A inserção da camada de LiF não surtiu o efeito esperado, visto que a tensão de trabalho não diminuiu em relação ao dispositivo 1. De fato, as tensões observadas para os dispositivos multicamada são ainda maiores que as obtidas anteriormente. É provável que a arquitetura destes OLEDs, que possui uma espessura total maior, apresente também maior resistência à passagem dos portadores de carga.

A tensão inicial de operação foi de 18V no caso do Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>], 20V para o Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O e 22V do TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>], enquanto que a tensão final foi respectivamente de 30,0, 37,0 e 38,5V. A potência luminosa medida foi da ordem de centenas de nanowatts para todos os dispositivos. Na Tabela 4-1, é apresentada uma comparação entre os valores de tensão aplicada e densidade de potência obtidos para valores próximos de densidade de corrente nos OLEDs multicamada.

**Tabela 4-1 – Comparação entre tensão aplicada e densidade de potência para valores próximos de densidade de corrente nos OLEDs multicamada.**

Complexo	Dens. de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Tensão (V)	Dens. de potência (mW/cm <sup>2</sup> )
Li[Eu(dbm) <sub>4</sub> ].4H <sub>2</sub> O	31,2	36,8	0,64
TMPip[Eu(dbm) <sub>4</sub> ]	32,1	38,5	0,34
Morf[Eu(dbm) <sub>4</sub> ]	31,8	29,2	2,97

O complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] foi o menos eficiente, apresentando os menores valores de densidade de potência e sendo o único a atingir 40 volts. No valor de densidade de corrente escolhido para comparação (aproximadamente 32mA/cm<sup>2</sup>), atingiu apenas 0,34mW/cm<sup>2</sup>, enquanto seu máximo de 0,76 mW/cm<sup>2</sup> foi alcançado aos 39,5V.

Já o Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O obteve um máximo de densidade de corrente de 1,10mW/cm<sup>2</sup> aos 37,5V, e atingiu 0,64mW/cm<sup>2</sup> no ponto de comparação apresentado na tabela, ou seja, quase o dobro que o complexo com cátion TMPip<sup>+</sup>.

O material que atingiu as maiores densidades de potência foi o Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>], apresentando no ponto de comparação valor aproximadamente nove vezes maior que o TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e quase cinco vezes maior que o Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O. Sua tensão máxima de trabalho foi de 30,0V, dez volts a menos que para o outro cátion orgânico, e atingiu o valor máximo de 3,57mW/cm<sup>2</sup>.

Com base nesses dados podemos afirmar que o complexo TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] é o menos eficiente em converter a energia elétrica aplicada em potência luminosa. No entanto, antes de afirmarmos qual dos outros dois materiais é o mais eficiente, há fatores que devem ser levados em consideração. Por exemplo, apesar do composto com cátion Li<sup>+</sup> ter apresentado menores valores de densidade de potência que o composto com cátion Morf<sup>+</sup>, ele ainda é o complexo que possui a maior pureza de cor quando comparamos as emissões dos OLEDs fabricados. Analisando novamente a Figura 4-24, relembramos que a banda relativa à emissão do BCP no OLED com Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O só pode ser vista quando é realizado um “zoom” naquela região, enquanto que para o Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] a mesma banda tem intensidade relativa de 30% da altura do pico da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>. Ou seja, a contribuição da banda de emissão do BCP

na densidade de potência do complexo Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] torna-se muito relevante, visto que não é utilizado um filtro durante a medida.

Nas Figuras 4-32 e 4-33 são apresentadas fotos dos OLEDs multicamada de Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O e Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] em operação.

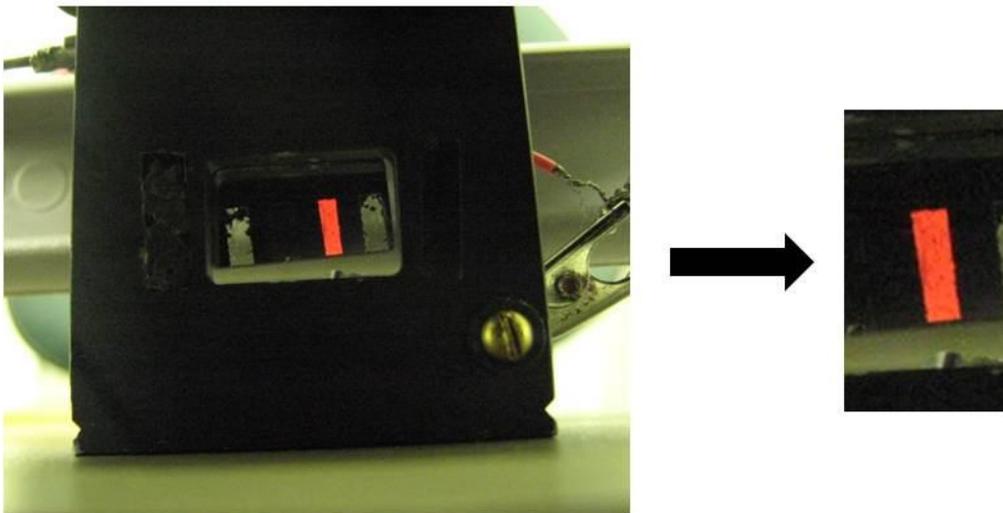


Figura 4-32 – Foto do OLED multicamada de Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O em operação.

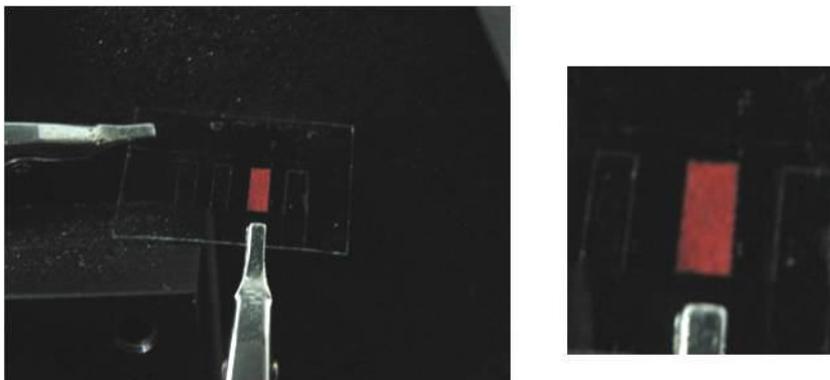


Figura 4-33 – Foto do OLED multicamada baseado em Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] em operação.

Para que fosse possível estudar a pureza de cor das emissões dos três OLEDs multicamada fabricados foram traçados os diagramas de cromaticidade do CIE, conforme discutido no Capítulo 1. Todavia, os resultados obtidos requerem uma discussão um pouco mais cuidadosa.

O diagrama de cromaticidade do CIE para o complexo Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] encontra-se na Figura 4-34. O ponto A referente ao dispositivo tipo 2 (multicamada), que é do mesmo tipo cuja foto é apresentada na Figura 4-33, curiosamente tem coordenadas  $X = 0,32$  e  $Y = 0,34$ . A cor obtida no diagrama não corresponde à cor observada durante a emissão do OLED, como pode ser percebido pela foto, indicando que os valores obtidos para X e Y não estão corretos.

As informações contidas nos espectros de EL servem para realizar os cálculos dos diagramas de cromaticidade. Contudo, o espectrofluorímetro utilizado para realizar tais medidas fornece espectros que precisam ter a intensidade corrigida em função da resposta do equipamento para diferentes comprimentos de onda. Isso faz com que a banda espúria de BCP presente em alguns dos espectros estudados seja superestimada durante o cálculo dos valores das coordenadas X e Y no diagrama CIE. Para espectros cujas análises sejam relativas ou comparativas, a correção torna-se irrelevante. No entanto, quando se trata de uma medida absoluta, como no caso da determinação da cor de um dispositivo, por exemplo, ela não somente torna-se importante como necessária. A curva de correção pode ser vista na Figura 4-35.

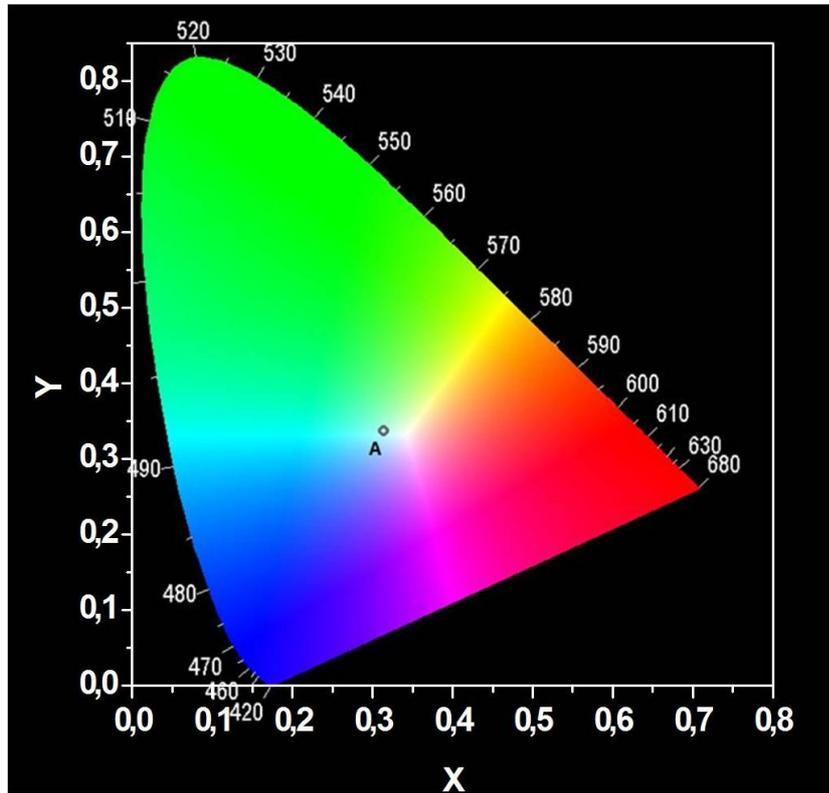


Figura 4-34 – Diagrama de cromaticidade do CIE para o OLED multicamada baseado em Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>] sem correção.

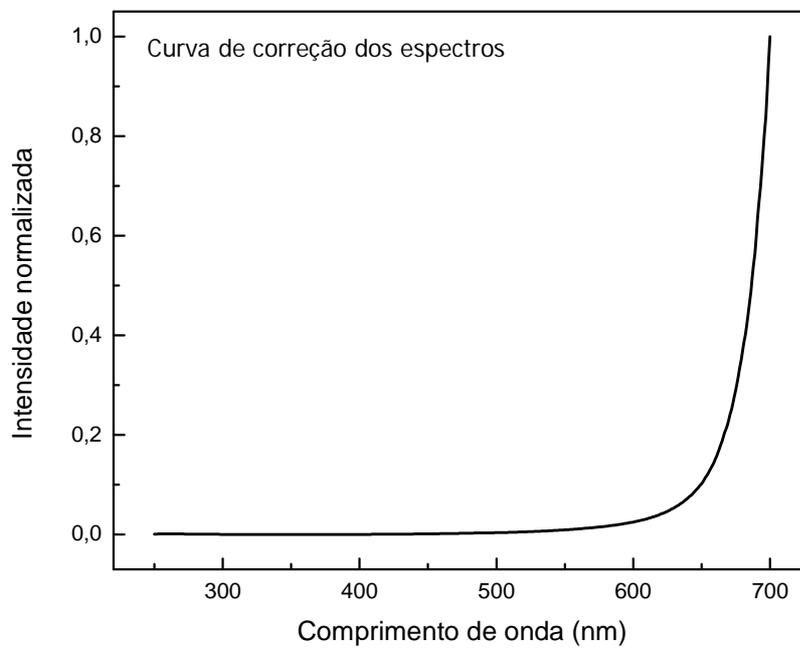
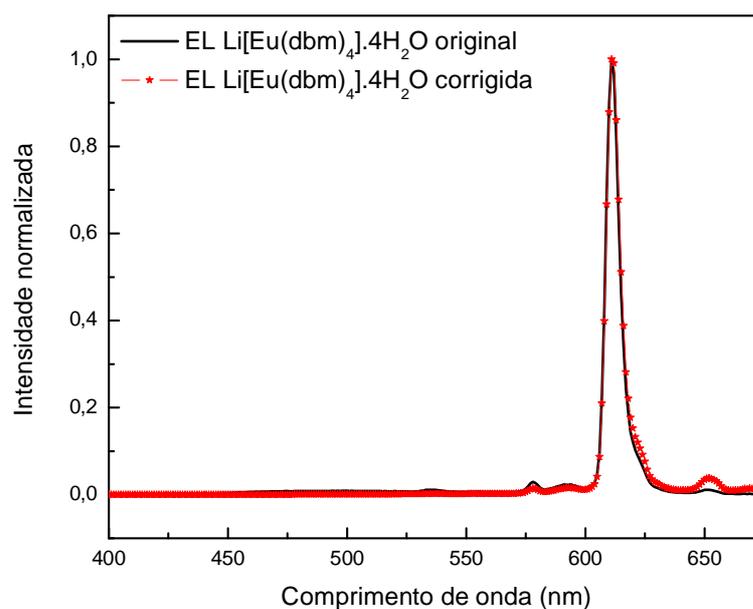


Figura 4-35 – Curva de correção do fluorímetro PTI utilizado nas medidas.

Motivados então pela discrepância entre a cor observada no dispositivo e a cor definida pelos cálculos no diagrama do CIE, realizou-se a correção dos espectros de emissão para os OLEDs multicamada dos complexos  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ . As comparações entre os espectros corrigidos e não corrigidos encontram-se nas Figuras 4-36, 4-37 e 4-38.



**Figura 4-36 – Comparação entre os espectros de EL corrigido e não corrigido do dispositivo multicamada de  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

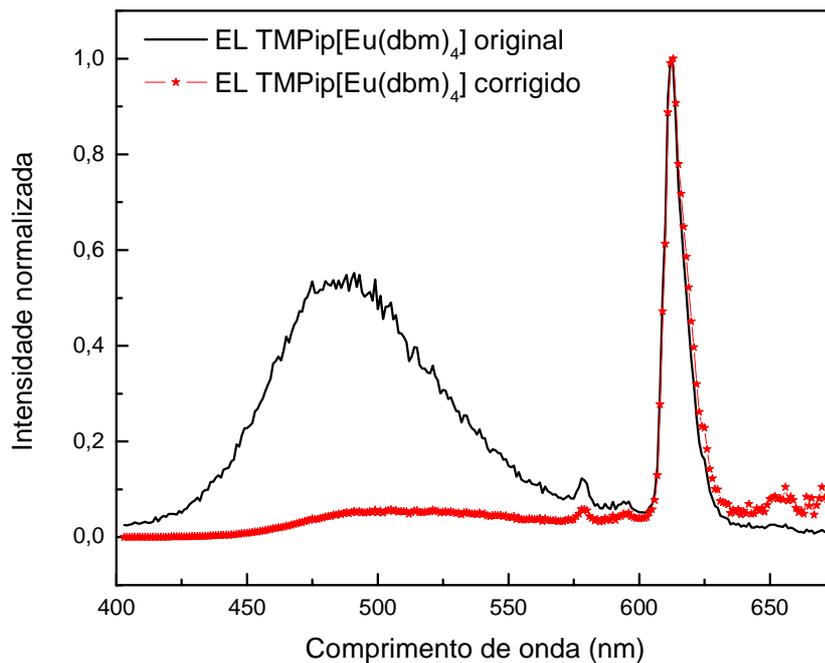


Figura 4-37 – Comparação entre os espectros de EL corrigido e não corrigido do dispositivo multicamada de TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>].

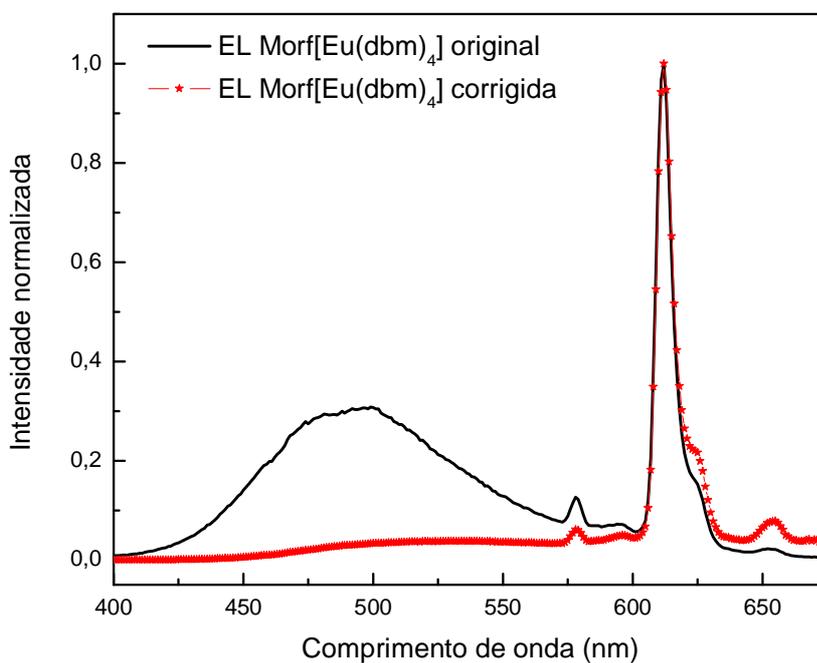


Figura 4-38 – Comparação entre os espectros de EL corrigido e não corrigido do dispositivo multicamada de Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>].

É facilmente verificado que a banda espúria relativa à emissão do BCP diminui drasticamente de intensidade com a correção do espectro, tanto no caso

do complexo com cátion  $\text{TMPip}^+$  como no caso do  $\text{Morf}^+$ . Verifica-se também outra mudança importante para os três complexos estudados: há uma variação na intensidade dos picos relativos às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ . Depois da correção, observa-se uma diminuição da intensidade dos dois primeiros picos, enquanto que o pico da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  em 653nm fica super-estimado. Porém, com o intervalo utilizado nas medidas de eletroluminescência, não foi possível obter nestes espectros a banda relativa à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , que em geral é bastante intensa e com muitos desdobramentos. A intensidade desta banda costuma ser maior que a intensidade do pico que representa a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  e, às vezes, até que o da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Assim, é possível que a ausência da banda da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  esteja sendo compensada pela intensidade super-estimada relativa à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ .

A Figura 4-39 apresenta o diagrama de cromaticidade com a comparação entre os espectros não corrigido (ponto A) e corrigido (ponto B) para OLEDs com  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ . Verifica-se que o ponto B, relativo à curva corrigida, de fato corresponde à cor indicada na foto deste OLED em operação, com coordenadas  $X = 0,58$  e  $Y = 0,37$ .

O diagrama de cromaticidade com os pontos obtidos a partir das curvas de EL corrigidas dos três complexos estudados são apresentados na Figura 4-40, onde o ponto (I) representa o OLED com complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , o ponto (II) o OLED com  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  e o ponto (III), com  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .

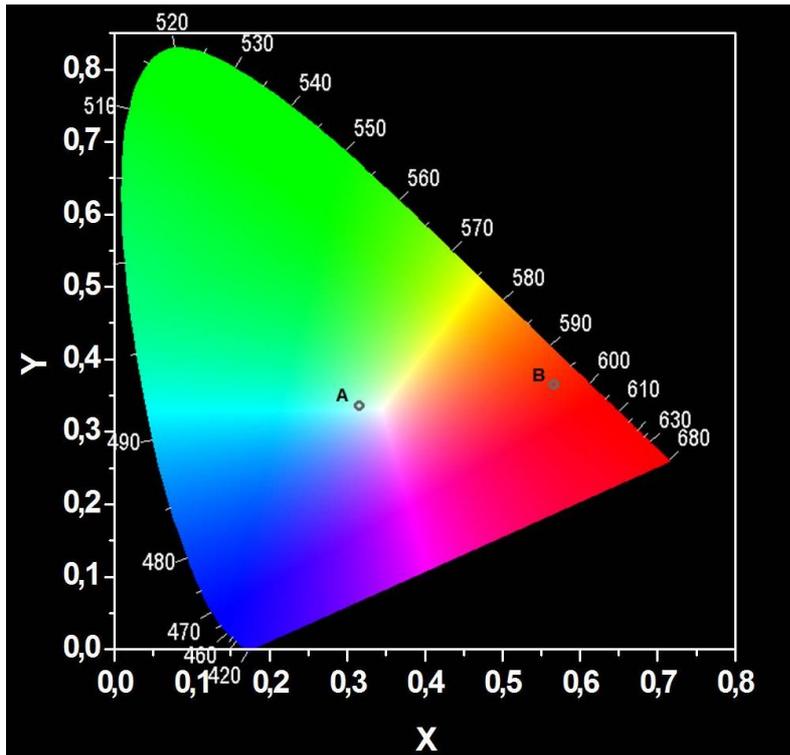


Figura 4-39 – Diagrama de cromaticidade do CIE para os OLEDs multicamada com Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>]: (A) espectro não corrigido, (B) espectro corrigido.

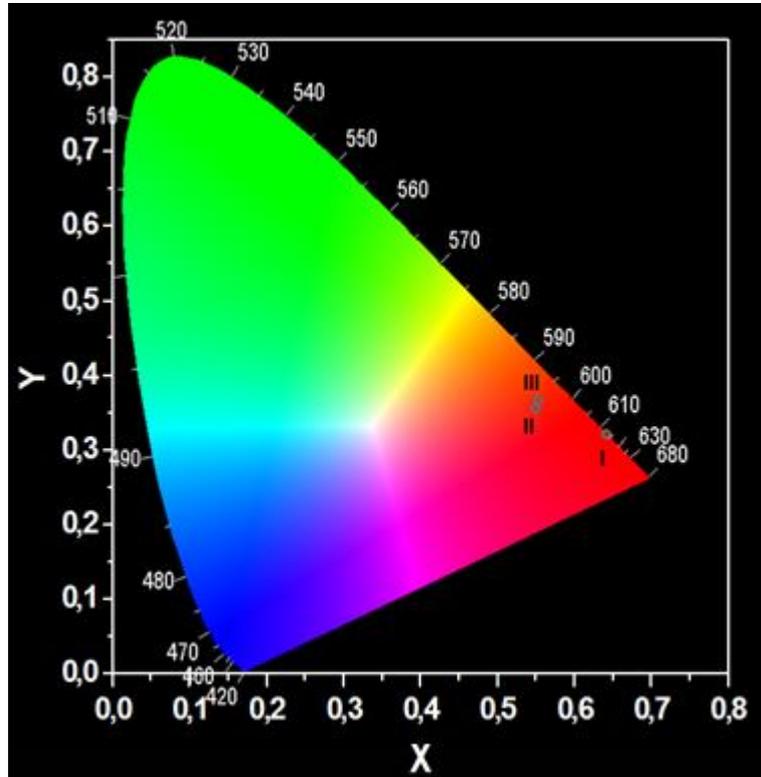


Figura 4-40 – Diagrama de cromaticidade do CIE para os OLEDs multicamada fabricados: (I) Li[Eu(dbm)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O, (II) TMPip[Eu(dbm)<sub>4</sub>] e (III) Morf[Eu(dbm)<sub>4</sub>].

A pureza de cor esperada para a emissão destes OLEDs (e já encontrada nos espectros de PL) foi alcançada e pode ser conferida nos diagramas de cromaticidade. As coordenadas obtidas para o complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ponto I) são  $X = 0,67$  e  $Y = 0,32$ ; para o  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  (ponto II) são  $X = 0,58$  e  $Y = 0,36$  e para o  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  (ponto III) são  $X = 0,58$  e  $Y = 0,37$ .

A maior pureza de cor observada na emissão dos OLEDs fabricados com o complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  também foi confirmada pelo diagrama de cromaticidade. Os pontos situados na borda do diagrama correspondem praticamente a emissões monocromáticas e é o que acontece com a emissão deste composto (veja posição do ponto I na figura 4-38). O complexo  $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , apesar de ter apresentado maiores valores de potência luminosa e menores tensões de trabalho, possui uma pureza de cor menor que o complexo  $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Já o complexo  $\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , conforme dito anteriormente, é o menos eficiente em converter a energia elétrica aplicada em potência luminosa.

## Referências – Capítulo 4

- <sup>1</sup> X. Jiang, Y. Wu, C. He, *Mater. Lett.* **62** (2008) 286-288.
- <sup>2</sup> S. Wang *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **79** (2001) 45-48.
- <sup>3</sup> W. G. Quirino, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2007).
- <sup>4</sup> M. A. Guedes, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).
- <sup>5</sup> A. F. Kirby, F. S. Richardson, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 2544-2556.
- <sup>6</sup> A. H. Kitai, *Solid State Luminescence: Theory, Materials and Devices*, 1st Ed., Chapman and Hall, London, 1993.
- <sup>7</sup> P. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7480-7486
- <sup>8</sup> L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 152-154.
- <sup>9</sup> S. K. M. Jönsson, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 014901 1-4.
- <sup>10</sup> H. Tang, H. Liao, L. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **381** (2003) 605-608.
- <sup>11</sup> C. Qiu *et al.*, *Synth. Met.* **140** (2004) 101-104.
- <sup>12</sup> S. Yang *et al.*, *J. Lumin.* **122-123** (2007) 614-616.
- <sup>13</sup> Z. Zhang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **14** (1997) 302-305.
- <sup>14</sup> F. Yan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 203512 1-3.
- <sup>15</sup> J. H. Serna, Y. Angulo, W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – Anais do Congresso, 2009.