

## 1. Introdução

Nas últimas décadas a pesquisa e o interesse pela eletrônica orgânica vêm aumentando significativamente, devido à produção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em semicondutores orgânicos. Como resultado desta pesquisa, novas tecnologias surgiram, possibilitando o desenvolvimento de diversos dispositivos flexíveis com baixo custo de fabricação.

A eletrônica orgânica, apesar de recente, tem mostrado um grande potencial científico e tecnológico para o desenvolvimento de: i) dispositivos orgânicos emissores de luz (*OLED organic light emitting diode*)<sup>[1]</sup>, ii) células solares<sup>[2]</sup>, iii) sensores e iv) transistores<sup>[3]</sup>. O desenvolvimento destas tecnologias propiciou um aumento significativo no investimento de pesquisas nesta área, em particular na síntese de novos compostos orgânicos luminescentes. Protótipos baseados nestes materiais e nestas estruturas foram construídos permitindo avanços tecnológicos em diversas áreas, tais como: v) telecomunicações<sup>[4]</sup>, vi) optoeletrônica<sup>[5]</sup> e vii) geração de energia<sup>[6]</sup>.

Em decorrência disto, muitas empresas como: Sony, Samsung, LG e Nokia, conhecidas mundialmente pela fabricação de aparelhos eletrônicos baseados em materiais inorgânicos, tem investido financeiramente na tecnologia da eletrônica orgânica com a finalidade da produção de protótipos de TV, *displays* ultra-finos e telefones celulares (Figura 1-1) que aumentem a eficiência na conversão de energia elétrica em luz e em cores vibrantes, de forma ainda mais econômica em relação aos convencionais baseados em materiais inorgânicos.



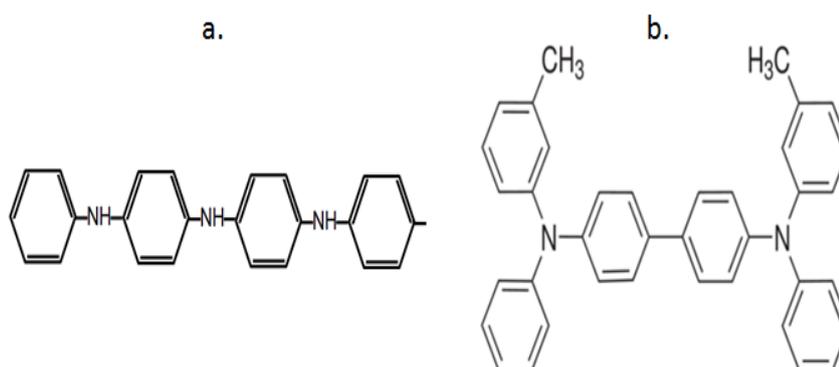
**Figura 1-1** Protótipos de aparelhos baseados em materiais orgânicos **a.** Telefone Celular Samsung Galaxi Sc<sup>[7]</sup> **b.** TV LG<sup>[8]</sup>.

Outra aplicação que ganha destaque atualmente trata do desenvolvimento de novos compostos orgânicos que possam ser utilizados em sistemas de

iluminação, e que sejam competitivos com a tecnologia baseada nos materiais inorgânicos. Com este objetivo, diversos grupos de pesquisa de inúmeros países, incluindo o Brasil, têm realizado trabalhos para a criação de novos compostos orgânicos que emitam cores em toda a faixa do visível e infravermelho, os quais são destinados ao uso em sistemas de iluminação de cor branca.

De maneira geral, os semicondutores orgânicos são constituídos por moléculas formadas majoritariamente por cadeias de carbono e suas propriedades elétricas são diferentes das propriedades dos semicondutores inorgânicos. Os semicondutores orgânicos ser classificados em duas categorias: (a) polímeros, que são macromoléculas formadas por estruturas moleculares orgânicas (monômeros) conjugadas repetidamente que existem na forma natural ou sintetizadas; (b) compostos “orgânicos”, que incluem os complexos, embora estes não sejam uma subclasse dos compostos orgânicos, assim são denominados por se tratarem de moléculas pequenas com grande proporção de átomos de carbono, que em geral são conjugados com ligações do tipo  $\pi$  (Figura 1-2).

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutores do tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (semicondutores do tipo-p), no entanto, os filmes de semicondutores orgânicos não possuem uma rede cristalina. Estes materiais apresentam um grande número de defeitos (armadilhas em energia) em sua estrutura química, que são originados no processo de síntese do composto ou devido a processos de degradação térmica, no qual pode ocorrer a ruptura das ligações químicas (por exemplo); e até mesmo devido a efeitos de origem mecânica, como por exemplo torção ou compressão (estiramento) das cadeias orgânicas.



**Figura 1-2** Estrutura química de alguns compostos orgânicos **a.** polímero polianilina e **b.** composto orgânico (TPD).

Recentemente, o grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular LOEM, em colaboração com o Laboratório dos Elementos do Bloco f do Instituto de Química da USP, coordenado pelo Professor Dr. Hermi Felinto Brito, através de seu aluno MSc. Tiago Becerra Paolini desenvolve a pesquisa de uma nova classe de compostos metalorgânicos baseados em íons de terras raras. Estes compostos apresentam características similares às do tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio III ( $\text{Alq}_3$ ), um dos materiais mais utilizados como transportador de elétrons e emissor em dispositivos eletroluminescentes (OLEDs), devido a sua estabilidade térmica e morfológica.

Na literatura, novos complexos baseados em metais de transição ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$ ) com ligante 8-hidroxiquinolina são utilizados como sensores químicos<sup>[9]</sup> ou como foto-sensibilizadores<sup>[10]</sup>. Outros estudos sobre complexos baseados em íons terras raras ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ ) com o ligante 8-hidroxiquinolina foram desenvolvidos para construção de OLEDs com emissão na região do infravermelho<sup>[11,12]</sup>.

Este trabalho apresenta a caracterização dos complexos  $\text{Li}[\text{TR}(\text{q})_4]$ , onde  $\text{TR} = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , na forma de pó e em filmes finos através das técnicas: i) espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, ii) espectroscopia de fotoluminescência estacionária (FL), iii) espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, iv) espectroscopia resolvida no tempo, v) análise térmica (TGA), vi) perfilometria e vii) voltametria cíclica. Após a caracterização dos complexos procedeu-se, a fabricação dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes baseados nestes complexos.

Foram fabricados OLEDs bicamadas e multicamadas para avaliar as propriedades de emissão e de transporte dentro dos dispositivos. O dispositivo baseado no complexo  $\text{Li}[\text{Lu}(\text{q})_4]$  apresentou valores de mobilidade similares ao dispositivo baseado no complexo de  $\text{Alq}_3$ <sup>[13]</sup>  $\sim 10^{-10} \text{cm}^2/\text{Vs}$  e os dispositivos baseado no complexo  $\text{Li}[\text{Y}(\text{q})_4]$  apresentaram valores de luminância 3 vezes menores em relação aos dispositivos baseados em  $\text{Alq}_3$ . Estes resultados devem considerar que não houve otimização dos dispositivos, o que indica que os complexos  $\text{Li}[\text{TR}(\text{q})_4]$  apresentam-se como candidatos potenciais para substituir o  $\text{Alq}_3$  na eletrônica orgânica.

## 1.1. Estado da Arte

Com o passar das décadas, houve um enorme desenvolvimento do projeto, fabricação e desempenho de dispositivos eletrônicos baseados em materiais orgânicos. As vantagens comerciais destes dispositivos dizem respeito sobretudo ao custo de produção reduzido e ao consumo de energia mais baixo, o que também motiva um investimento cada vez maior na área da optoeletrônica orgânica.

Tudo começou no início dos anos 60, quando Pope<sup>[14]</sup> reportou suas observações de eletroluminescência em cristais de antraceno puros e dopados com aplicação de tensão de 400V. A mesma observação foi verificada por Helfrich e Schneider<sup>[15]</sup>, que também utilizaram cristais de antraceno, mas com redução da tensão para 100V. Estes resultados foram considerados pouco realistas devido às altas tensões aplicadas.

Até meados dos anos 70 os materiais orgânicos eram considerados isolantes. Em 1977, Chiang<sup>[16]</sup> descobriu que alguns materiais orgânicos poderiam conduzir eletricidade, em condições similares as dos semicondutores inorgânicos. O estudo que resultou no aumento da magnitude da condutividade elétrica resultou com a premiação do Nobel de Química em 2000 para Shirakawa, Heeger e Mac Diarmind.

Em 1987 C. Tang e S. VanSlyke<sup>[17]</sup> apresentaram um dispositivo emissor de luz baseados em materiais orgânicos que funcionava com tensões inferiores a 10V. A estrutura selecionada foi um OLED bicamada com uma camada de diamina (transportadora de buracos) e outra camada de tris (8-Hidroxiquinolina) de alumínio III ( $Alq_3$ ), esta que apresenta a função de transporte de elétrons e de emissão. Estes dispositivos foram construídos com a deposição dos compostos orgânicos pela técnica de evaporação térmica resistiva e apresentaram uma luminância de  $1.000\text{cd/m}^2$  e uma eficiência quântica externa de 1%, com tensão nominal de 10V.

Burroughes e colaboradores<sup>[18]</sup> em 1990 fabricaram um dispositivo emissor de luz baseado em polímeros conjugados (Polimers Light Emitting Diode PLED). Como resultado deste trabalho, surgiu a companhia Cambridge Display Technology Ltd (CDT). Para dar início a produção de displays, a CDT firmou colaborações com varias empresas do ramo, como a Philips, Micro Emissive Displays Ltd (MED) e AU Optronics. Estas colaborações firmaram a CDT na

liderança das pesquisas de displays que fazem uso da tecnologia de polímeros conjugados.

Desde então, o grande interesse no campo de dispositivos orgânicos corresponde a aplicação dessa tecnologia em monitores finos, conhecidos como flat panel displays technology, em substituição às telas convencionais de tubos de raios catódicos (cathode Ray Tube CRT), os LCDs e as telas de LED.

Em 2004 Thompson<sup>[19]</sup> utilizou compostos baseados em íons terras raras para a fabricação de dispositivos emissores de luz. Os dispositivos baseados nestes materiais apresentaram linhas de emissão extremamente finas e definidas no espectro visível ao longo de uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde o visível até ao infravermelho.

Entretanto, muitas questões que dizem respeito aos dispositivos orgânicos emissores de luz continuam sendo estudadas. Neste sentido, as estruturas dos novos compostos orgânicos luminescentes baseados em complexos são alvos de pesquisa. Dentre estes materiais, estão os complexos 8-hidroxiquinolina de terras raras, que se apresentam como candidatos potenciais para aplicação em OLEDs.

## 1.2. Justificativa

O complexo tris (8-hidroxiquinolina) de Alumínio Alq<sub>3</sub> é um dos mais importantes semicondutores orgânicos utilizados como transportador de elétrons e emissor em dispositivos eletroluminescentes (OLEDs) devido a sua estabilidade térmica e morfológica. Entretanto, para dar continuidade ao desenvolvimento da tecnologia de OLED, é importante estudar novos materiais, com propriedades similares ou superiores aos do Alq<sub>3</sub>. Neste contexto, a síntese de novos complexos tetrakis (8-hidroxiquinolina) de terras raras torna-se apropriada e relevante, uma vez que a inserção do quarto ligante impede a coordenação de moléculas de água ou de outros grupos supressores de luminescência, aumentando assim a eficiência e a estabilidade térmica do complexo. Deve-se considerar também que aprimorando as características destes materiais, pode-se aperfeiçoar a eficiência dos dispositivos e ajustar a cor de emissão dos mesmos. Finalmente, deve-se considerar que a síntese de novos materiais com tais propriedades em um laboratório de pesquisa brasileiro demonstram o avanço científico do país na área da eletrônica orgânica.

### 1.3. OBJETIVO

Caracterizar os complexos  $M[TR(q)_4]$  onde  $TR = La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $Lu^{3+}$  e  $M = Li^+$ ,  $K^+$  e  $Na^+$ , na forma de pó e filmes finos; e fabricar dispositivos orgânicos eletroluminescentes baseados nestes compostos.

#### Objetivos Específicos

Em função de objetivo principal, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar os complexos  $Li[La(q)_4]$ ,  $Li[Y(q)_4]$  e  $Li[Lu(q)_4]$  através das técnicas: i) espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, ii) espectroscopia de Fotoluminescência, iii) espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, iv) espectroscopia resolvida no tempo, v) voltametria cíclica, vi) análise térmica (TGA), e vii) perfilometria.
- Fabricar dispositivos orgânicos emissores de luz baseados de complexos  $Li[La(q)_4]$ ,  $Li[Y(q)_4]$  e  $Li[Lu(q)_4]$  como camada emissora e transportadora de elétrons.
- Caracterizar os dispositivos orgânicos emissores de luz baseados de complexos  $Li[La(q)_4]$ ,  $Li[Y(q)_4]$  e  $Li[Lu(q)_4]$  como camada emissora e transportadora de elétrons.
- Fabricar dispositivos orgânicos emissores de luz com multicamada utilizando complexos  $Li[La(q)_4]$ ,  $Li[Y(q)_4]$  e  $Li[Lu(q)_4]$  como camada transportadora de carga e o complexo  $[Eu(DBM)_3phen]$  atua como camada emissora.
- Estudar as propriedades elétricas dos dispositivos baseados nestes complexos.

### 1.4. Descrição do trabalho

Este trabalho tem como finalidade estudar os complexos  $Li[Y(q)_4]$ ,  $Li[La(q)_4]$  e  $Li[Lu(q)_4]$  com finalidade de obter um dispositivo eletroluminescente como emissão verde. Para cumprir-se tal propósito esta dissertação foi dividida em 6 capítulos:

O **Capítulo 1** apresenta a introdução, estado de arte, objetivos gerais e objetivos específicos.

O **Capítulo 2** aborda os fundamentos teóricos: fenômenos como absorção, fotoluminescência e eletroluminescência, além da tecnologia OLED, que envolve a fabricação e o funcionamento dos dispositivos.

O **Capítulo 3** apresenta uma revisão detalhada dos materiais estudados e suas características gerais; bem como os processos de transferência de energia.

O **Capítulo 4** apresenta os procedimentos experimentais, as técnicas de deposição para a produção de filmes finos, além da montagem experimental utilizada para a caracterização de filmes finos.

No **capítulo 5** são apresentados os resultados e as discussões destes.

O **capítulo 6** são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

## Referências

- 
- [1] Quirino, W. et al. **Eu- $\beta$ -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter**. Synthetic Metals 161, p. 964-968, 2011.
- [2] Blackburn, O. A., et al. **N-Aryl stilbazolium dyes as sensitizers for solar cells**. Dyes and Pigments 92, p. 766-777, 2012.
- [3] Irimia-Vladu, M. et al. **Indigo - A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits**. Advanced Materials 24, p. 375-380, 2012.
- [4] Usman, M. et al. **In-plane polarization anisotropy of ground state optical intensity in InAs/GaAs quantum dots**. Journal of Applied Physics 110, p. 094512, 2011.
- [5] Liu, X. et al. **Molecular Origins of Optoelectronic Properties in Coumarin Dyes: Toward Designer Solar Cell and Laser Applications**. Journal Physical Chemistry A 116, p. 727-737, 2012.
- [6] Yaacobi-Gross, N. et al. **Molecular control of quantum-dot internal electric field and its application to CdSe-based solar cells**. Nature Materials 10, p. 974-979, 2011.
- [7] <http://www.oled-info.com/samsung-sold-over-2-million-galaxy-note-phones-plans-sell-10-million-2012>.
- [8] <http://www.oled-info.com/lgs-31-oled-3d-tv-go-sale-march-2011-9000>.
- [9] Li, Z. et al. **A highly selective fluorescent chemosensor for Cd(II) based on 8-hydroxyquinoline platform**. Inorganic Chemistry Communications 14, p. 1241-1244, 2011.
- [10] Zhou, C. et al. **Theoretical investigation on quinoline-based platinum (II) complexes as efficient singlet oxygen photosensitizers in photodynamic therapy**. Journal of Organometallic Chemistry 696, p. 3322-3327, 2011.
- [11] Blyth, R. I. R. et al. **Characterisation of thin films of the organic infra-red emitters Yb- and Er-tris(8-hydroxyquinoline) by X-ray photoemission spectroscopy**. Synthetic Metals 139, p. 207-213, 2003.
- [12] Khreis O. M. et al. **Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline)**. Journal Applied Physics 88, p. 777, 2000.

- 
- [13] Kepler R. G. et al. **Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum**. Applied Physic Letter 66, p. 3618, 1995.
- [14] Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P. **Electroluminescence in Organic Crystals**. Journal of Chemical Physics 38, p. 2042-2043, 1963.
- [15] Helfrich, W.; Schneider, W. **Recombination Radiation in Anthracene Crystals**. Physical Review Letters 14, p. 229-231, 1965.
- [16] Chiang, C. K. et al., **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**. Physical Review Letters 39, p. 1098-1101, 1977.
- [17] Tang, C. W., Van Slyke S. A. **Organic Electroluminescent Diodes**. Applied Physics Letters 51, p. 913-915, 1987.
- [18] Burroughes, J. H. et al. **Ligth-emitting diodes based on conjugated polymers**. Nature. 347, p. 539-541, 1990.
- [19] Thompson, J. et al. **Obtaining Characteristic 4f–4f Luminescence from Rare Earth Organic Chelates**. Advanced Functional Materials 14, p. 979-984, 2004.