# 5. Análise de Resultados

Neste capítulo, apresentam-se os resultados referentes aos complexos tetrakis (8-hidroxiquinolina) de terras raras. Os mesmos foram caracterizados por diversas técnicas, entre as quais: i) análise térmogravimétrica, ii) espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, iii) voltametria cíclica, iv) espectroscopia de fotoluminescência estacionária (FL) e v) espectroscopia resolvida no tempo. Em seguida, foram fabricados e caracterizados os dispositivos orgânicos eletroluminescentes baseados nos complexos estudados.

## 5.1. Caracterização óptica dos complexos M[TR(q)$_4$]

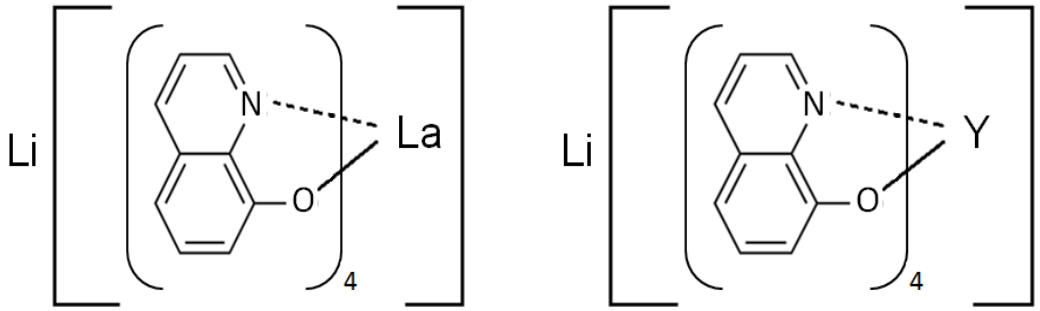
Inicialmente foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Vis e de fotoluminescência (FL) dos complexos dos sistemas Li[TR(q)$_4$], Na[TR(q)$_4$] e K[TR(q)$_4$] onde TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$ na forma de pó e de filmes finos depositados por evaporação térmica sobre substrato de quartzo com espessuras aproximadas de 50 nm. Todos os espetros de FL dos complexos foram registrados utilizando-se um espectrofluorímetro da marca Photon Technology Internacional (PTI), modelo Quanta Master 30; com as seguintes condições: fendas de excitação: 0,5mm; fendas de emissão: 0,5mm; temperatura: ambiente, tempo de integração: 0,2s; e incremento: 1 nm. Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos através de um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo Lambda 19 HP 8452A.

### 5.1.1. Os complexos de Li[TR(q)$_4$]

Os complexos de Li[TR(q)$_4$] com íons TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$ (sais de lítio) e as fórmulas estruturais estão apresentadas na Figura 5-1.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

**a.** **b.**




**c.**

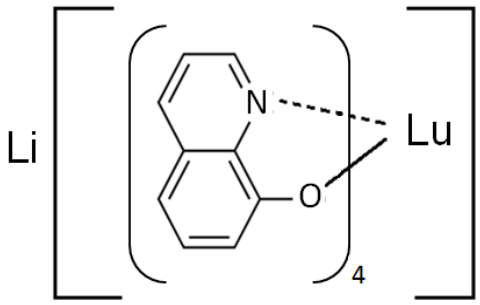



**Figura 5-1** Fórmulas estruturais dos sais de Lítio **a.** Li[La(q)$_4$], **b.** Li[Y(q)$_4$] e **c.** Li[Lu(q)$_4$]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

**Espectros de absorção na região do UV-Vis e de FL dos complexos Li[TR(q)$_4$]**

Na Figura 5-2, são mostrados os espectros normalizados de absorbância na região do UV-Vis e de emissão na região do visível para os complexos na forma de pó e de filmes finos obtidos à temperatura ambiente. A curva em verde apresenta a absorbância dos filmes de: Li[La(q)$_4$], Li[Y(q)$_4$] e Li[Lu(q)$_4$], depositados sobre quartzo. A curva em preto apresenta o espectro de emissão do pó sobre quartzo, com comprimento de excitação em $\lambda_{ex}$ = 382nm, mostrando a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante de q em $\lambda_{em}$ = 482nm, neste espectro observa-se que existe uma dependência entre os íons centrais e o comprimento de onda de emissão: $La^{3+}$($\lambda_{em}$ = 484nm), $Y^{3+}$($\lambda_{em}$ = 492nm) e $Lu^{3+}$($\lambda_{em}$ = 510nm). A curva em vermelho apresenta o espectro de emissão do filme sobre o quartzo com comprimento de excitação em $\lambda_{ex}$ = 382nm, mostrando a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante de q[1]; onde também se verifica a dependência entre o íon central e o comprimento da onda de emissão, além de um deslocamento para a região do vermelho, devido a uma provável

interação dipolo-dipolo que ocorre em função da homogeneidade do filme: $La^{3+}$($\lambda_{em}$ = 505nm), $Y^{3+}$($\lambda_{em}$ = 520nm) e $Lu^{3+}$($\lambda_{em}$ = 522nm).

O deslocamento referente à posição dos picos de emissão para a região do vermelho verificado entre os espectros dos pós para os dos filmes finos, pode ser explicado pelo processo de formação do filme fino, quando as moléculas orgânicas polares do complexo adquirem uma assimetria durante o crescimento do filme, que resulta num momento dipolar permanente nas moléculas do complexo, que por sua vez vai resultar no deslocamento produzido[1]. Esta forte interação intramolecular entre moléculas adjacentes dos complexos, do tipo dipolo-dipolo é ligada à formação de um ordenamento local no filme.

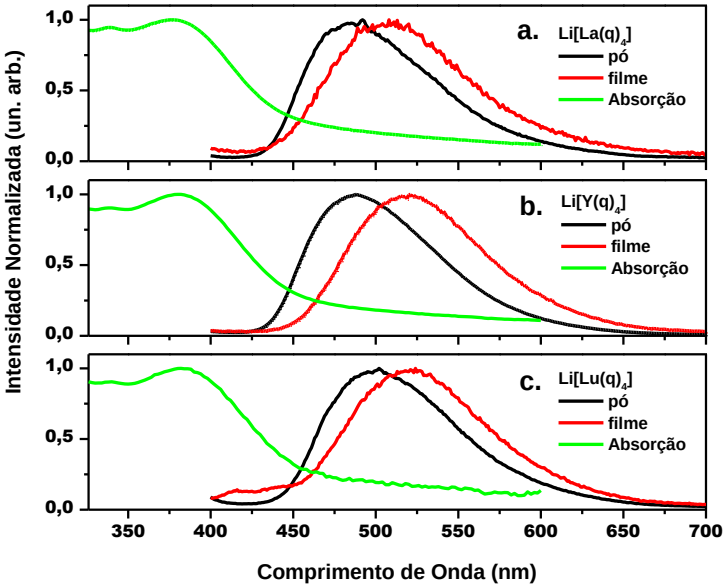



**Figura 5-2** Espectros de absorção e FL dos complexos **a.** $Li[La(q)_4]$ **b.** $Li[Y(q)_4]$ e **c.** $Li[Lu(q)_4]$.

Analisando os espectros de emissão destes complexos percebe-se que não é possível observar as transições características dos íons terras raras, assim pode-se concluir que se visualiza apenas a emissão dos ligantes. Em função da elevada estabilidade destes complexos no processo de deposição, verificado através de uma taxa de deposição estável, associado à elevada intensidade de emissão, esses complexos foram selecionados para a continuidade do estudo mais detalhado desenvolvido neste trabalho.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

### 5.1.2. Os complexos de Na[TR(q)$_4$]

Os complexos de Na[TR(q)$_4$] com íons $TR^{3+}$: $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$ (sais de Sódio) são apresentados na Figura 5-3, através de suas fórmulas estruturais dos sais de Sódio.

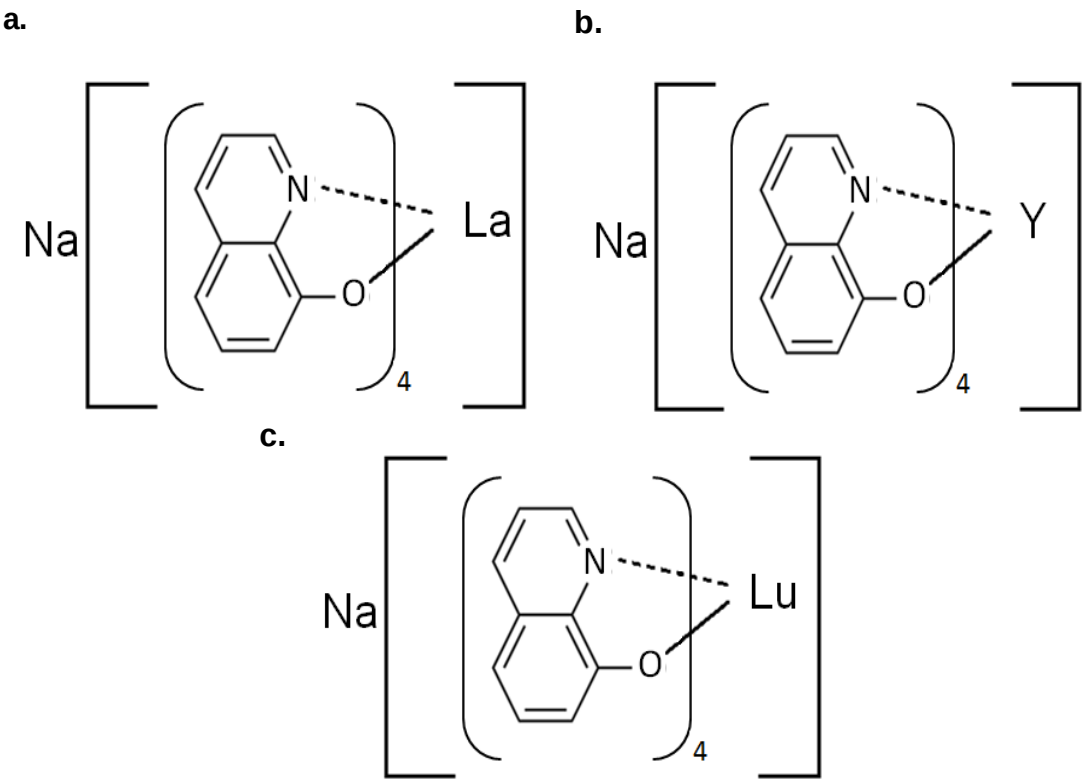



**Figura 5-3** Fórmulas estruturais dos sais de Sódio **a.** Na[La(q)$_4$] **b.** Na[Y(q)$_4$] e **c.** Na[Lu(q)$_4$].

**Espectros de absorção na região do UV-Vis e de FL dos complexos Na[TR(q)$_4$]**

Na Figura 5-4 são apresentados os espectros normalizados de absorbância e de emissão para os complexos, tanto na forma de pó como de filmes finos. A curva em verde mostra os espectros de absorção na região UV-Vis dos complexos na forma de filmes finos, nos quais se pode observar que todos os complexos apresentaram o pico máximo de absorção em 386nm do ligante. A curva em preto apresenta o espectro de emissão do pó sobre quartzo com excitação em $\lambda_{ex}$ = 386nm, mostrando a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante de (q)[1]. Nestes espectros se observa que existe uma dependência entre os íons centrais e o pico máximo de emissão: $La^{3+}$($\lambda_{em}$ = 493nm), $Y^{3+}$($\lambda_{em}$ = 509 nm) e $Lu^{3+}$($\lambda_{em}$ = 510nm). A curva em vermelho apresenta o espectro de emissão do filme sobre quartzo com excitação em $\lambda_{ex}$ =

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

386nm, mostrando, também a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante de (q), aqui nota-se também a existência de certa dependência entre o íon central e o pico máximo de emissão, além de um deslocamento no vermelho, produto das possíveis interações dipolo-dipolo que acontecem no filme[1]: $La^{3+}$($\lambda_{em}$ = 507nm), $Y^{3+}$($\lambda_{em}$ = 523nm) e $Lu^{3+}$($\lambda_{em}$ = 516nm).

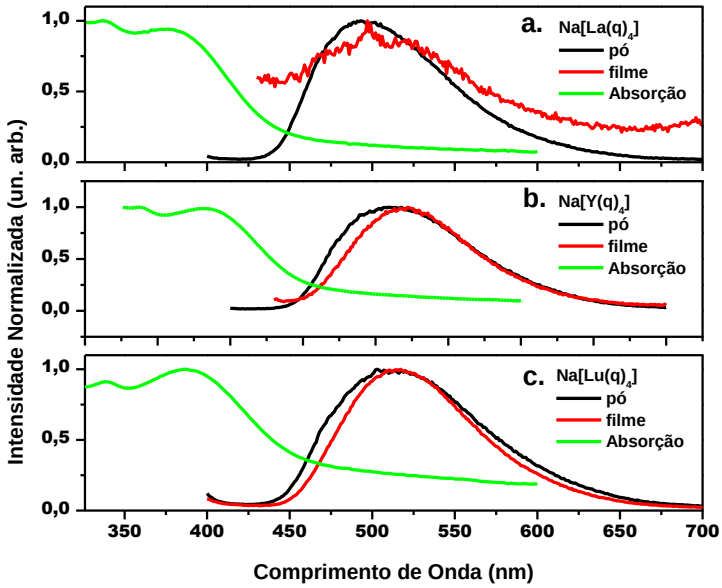



**Figura 5-4** Espectros de absorção e FL dos complexos **a**. Na[La(q)$_4$] **b.** Na[Y(q)$_4$] e **c.** Na[Lu(q)$_4$].

Também no caso destes complexos a análise dos espectros de emissão não permite identificar as transições características provenientes das terras raras. Devido a baixa estabilidade térmica no momento da deposição, associado à baixa intensidade de emissão destes complexos estes complexos não tiveram um estudo detalhado levado adiante neste trabalho.

### 5.1.3. Os complexos de K[TR(q)$_4$]

Os complexos de K[TR(q)$_4$] onde TR = $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$ (sais de Potássio) são apresentados na Figura 5-5, através de suas fórmulas estruturais.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

**a.** **b.**

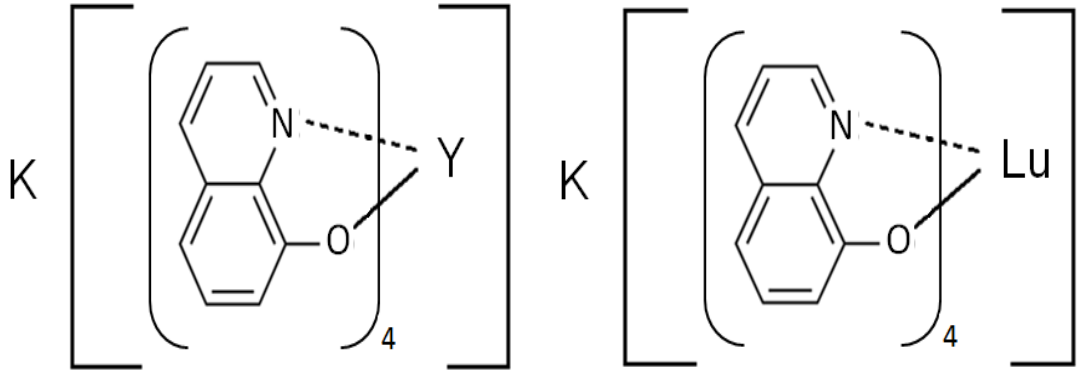



**Figura 5-5** Fórmulas estruturais dos sais de potássio **a.** $K[Y(q)_4]$ e **b.** $K[Lu(q)_4]$

**Espectros de absorção na região do UV-Vis e de FL dos complexos $K[TR(q)_4]$**

Na Figura 5-6 são apresentados os espectros normalizados de absorbância e de emissão para complexos, tanto na forma de pó como na forma de filmes. A curva em verde apresenta a absorbância dos filmes finos de $K[Y(q)_4]$ e $K[Lu(q)_4]$ depositados sobre quartzo. A curva em preto apresenta o espectro de emissão em pó sobre quartzo com excitação em $\lambda_{ex}$ = 386nm, mostrando a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante de (q)[1], novamente se observa que existe uma dependência entre o íon central e o comprimento de onda de emissão: $Y^{3+}$($\lambda_{em}$ = 534nm) e $Lu^{3+}$($\lambda_{em}$ = 536nm). A curva em vermelho apresenta o espectro de emissão do filme fino sobre quartzo com excitação em $\lambda_{ex}$ = 386nm, que também apresenta a principal transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante de (q), mas para os complexos com o contra-cátion de $K^+$, o deslocamento ocorre para a região do azul.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

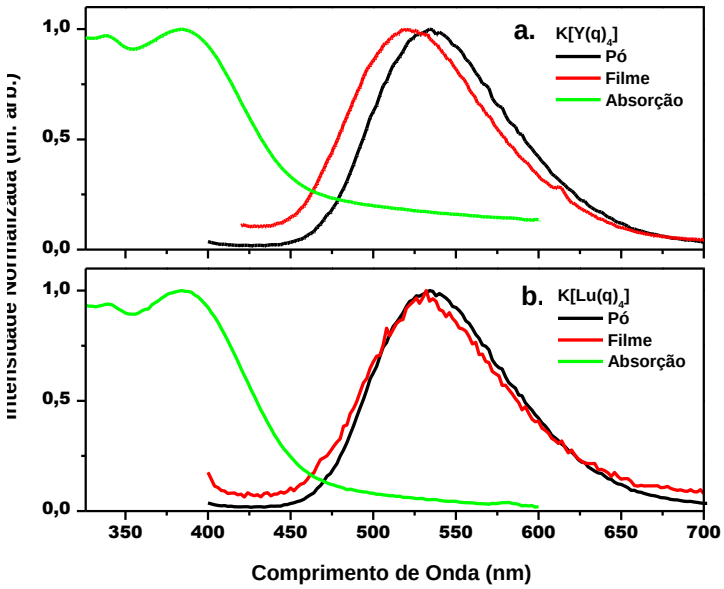



**Figura 5-6** Espectro de absorção e FL dos complexos **a.** $K[Y(q)_4]$ e **b.** $K[Lu(q)_4]$.

Devido a baixa estabilidade térmica no momento da deposição, verificado pela taxa de deposição instável, associado à baixa intensidade de emissão destes complexos não houve prosseguimento ao estudo detalhado.

A partir deste estudo preliminar decidiu-se trabalhar somente com os complexos com contra cátion de Li, devido ao fato deles apresentarem as melhores propriedades, como estabilidade térmica e alta intensidade de emissão.

Para os complexos de $Li[TR(q)_4]$ (TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$), foi realizado a análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio confirmando a sua fórmula geral apresentada. O resultado evidencia a presença de moléculas de água no complexo devido a absorção destas da atmosfera. Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) mostraram que o ligante q encontra-se coordenado ao íon $TR^{3+}$ através dos átomos de oxigênio e nitrogênio e confirmam a presença de água nos complexos devido a presença do modo vibracional característico da água na região de 3500 a 3300 $cm^{-1}$. Estes resultados são apresentados nos apêndices I e II.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## 5.2. Análise Térmica dos complexos Li[TR(q)$_4$]

A Figura 5-7, apresenta as curvas TG para todos os complexos Li[La(q)$_4$], Li[Y(q)$_4$], e Li[Lu(q)$_4$], realizados na USP. As curvas apresentam um processo de decomposição no intervalo de temperatura de 85 a 100ºC, que correspondem à perda das moléculas de água (perda de massa de ~3%). Observa-se, também que os complexos sintetizados são termicamente estáveis até cerca de 328ºC, e cabe notar que durante o processo de deposição térmica dos materiais, a temperatura máxima atingida foi de 270°C, valor determinado utilizando um termopar em contato com cadinho durante a deposição, (apêndice IV).

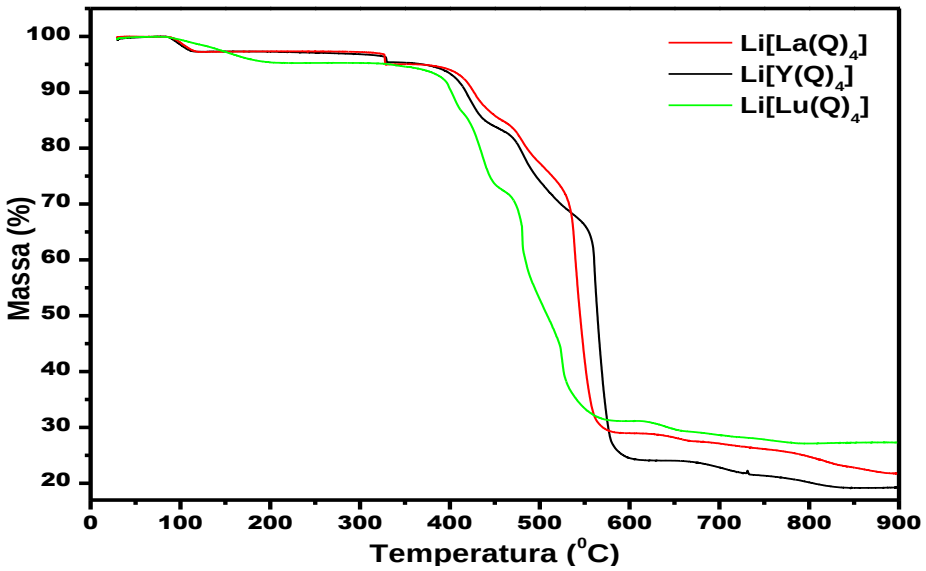



**Figura 5-7** Curvas termogravimétricas dos complexos Li[TR(q)$_4$] com íons TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$, e $Lu^{3+}$.

**Tabela 5-1** Dados termoanalíticos para os complexos Li[TR(q)$_4$]

| | %M$_1$ | T$_1$($^0$C) | %M$_2$ | T$_2$($^0$C) | %M$_3$ | T$_3$($^0$C) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Li[La[q)$_4$] | 3,0 | 88 | 2,0 | 328 | 70,5 | 533 |
| Li[Y(q)$_4$] | 3,0 | 88 | 2,0 | 328 | 66,5 | 557 |
| Li[Lu(q)$_4$] | 5,0 | 141 | 0,7 | 340 | 63,5 | 484 |

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## 5.3. Análise eletroquímica dos complexos Li[TR(q)$_4$]

Através das medidas de voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo modificado, é possível determinar o valor de HOMO, veja Figura 5-8 até 5-10. Para a deposição do complexo, inicialmente preparamos uma solução com 10 mg/mL de concentração, cabe frisar que todos os complexos são solúveis numa mistura 1:1 de clorofórmio e acetona. O filme é depositado por a técnica de *scating*, que consiste em pingar na superfície do eletrodo de grafite, uma gota de solução, que após a evaporação do solvente resulta em um filme fino. Então o conjunto eletrodo-filme é inserido numa solução de KCl de 0,1M, devido à interface eletrodo/filme/solução, este tipo de voltametria cíclica é chamada de eletrodo modificado. As condições experimentais utilizadas foram: faixa de varredura de -1,0 até 1,5 V, taxa de 0,05 V/s e passo de 0,02 V. Esta faixa de varredura foi escolhida porque garante obter a resposta do material sem a influência da solução.

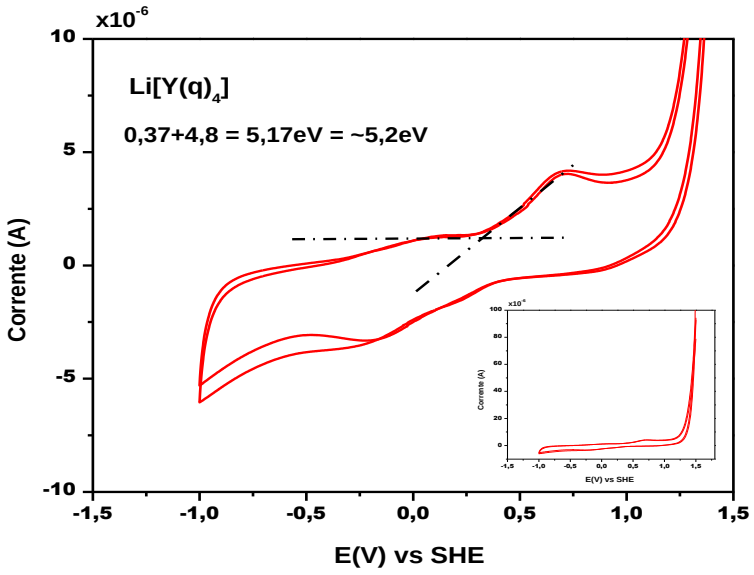



**Figura 5-8** Voltamograma do complexo Li[Y(q)$_4$]**.** É indicado também o procedimento para obter o valor de HOMO, através das retas pontilhadas cuja interseção fornece o valor de HOMO do complexo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

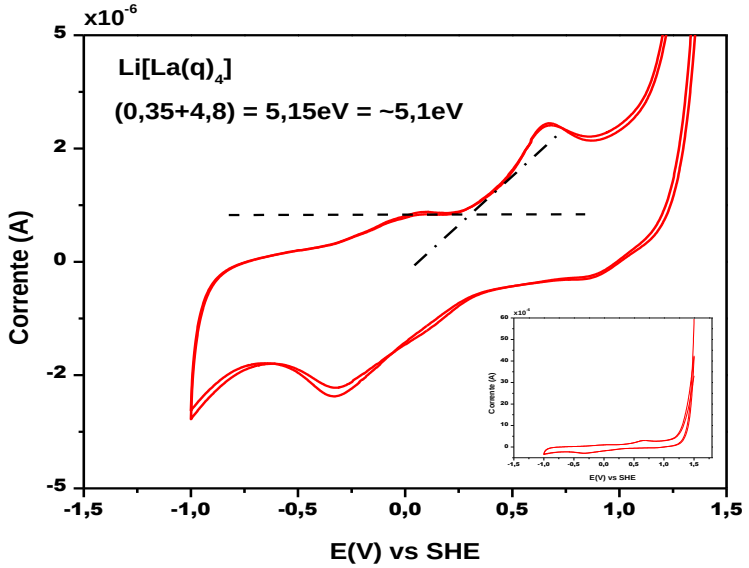



**Figura 5-9** Voltamograma do complexo Li[La(q)$_4$]. É indicado também o procedimento para obter o valor de HOMO, através das retas pontilhadas cuja interseção fornece o valor de HOMO do complexo.

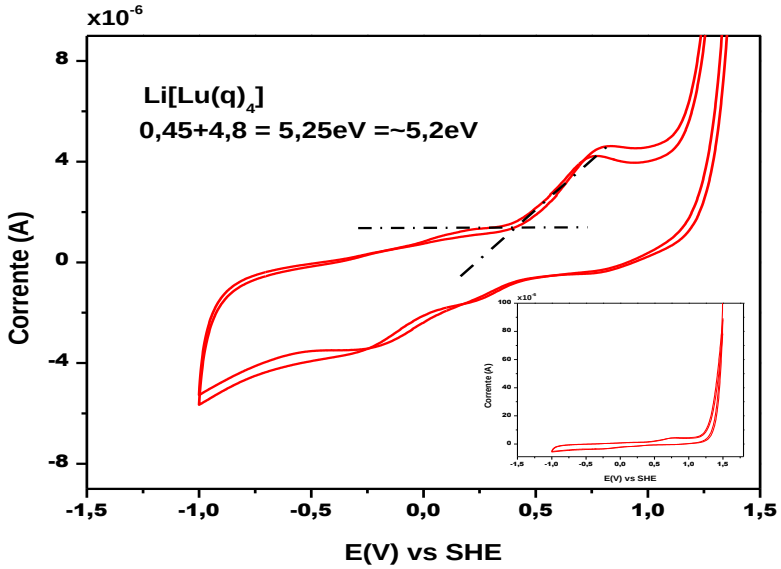



**Figura 5-10** Voltamograma do complexo Li[Lu(q)4]. É indicado também o procedimento para obter o valor de HOMO, através das retas pontilhadas cuja interseção fornece o valor de HOMO do complexo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Na tabela 5-1, são mostrados os valores de HOMO, LUMO e do Gap óptico para todos os complexos com contra cations de Li.

**Tabela 5-2** Valores de energia para os diferentes complexos de sais de Lítio.

| *Complexos* | *HOMO (eV)* | *LUMO (eV)* | *Gap (eV)* |
|---|---|---|---|
| **$Li[Y(q)_4]$** | **5,2** | **2,2** | **3,0** |
| **$Li[La(q)_4]$** | **5,1** | **2,2** | **3,0** |
| **$Li[Lu(q)_4]$** | **5,2** | **2,2** | **3,0** |
| **$Alq_3$** | **5,7** | **2,7** | **3,0** |

Os valores do gap óptico foram determinados utilizando os espectros de absorção dos complexos (próxima seção).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## 5.4. Espectroscopia de absorção dos complexos Li[TR(q)$_4$]

A Figura 5-11 mostra os espectros de absorção UV-Vis dos complexos à temperatura ambiente, os quais foram obtidos tanto para os complexos na forma de filmes finos.

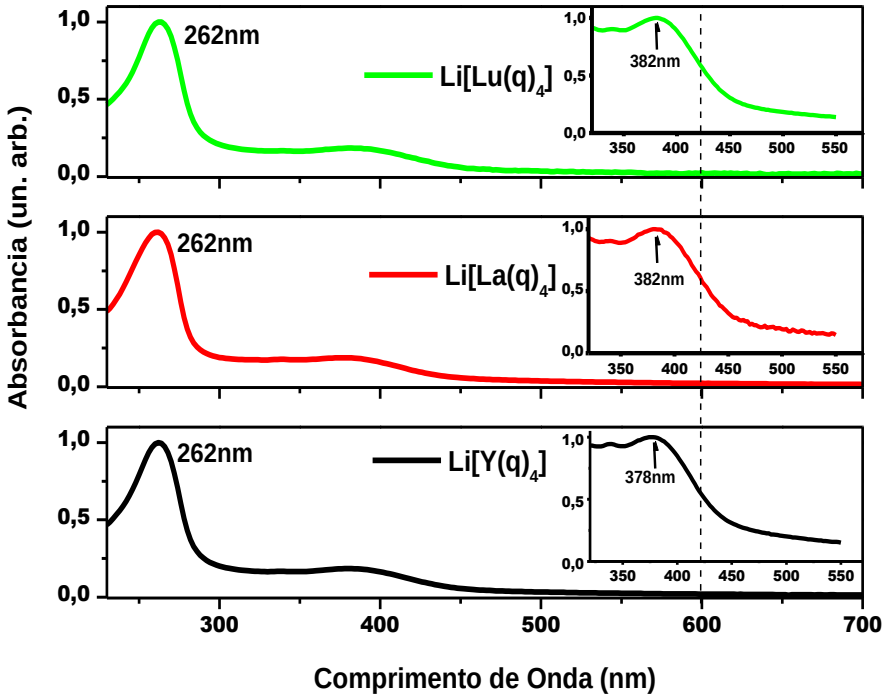



**Figura 5-11** Espectro de absorção dos diferentes complexos Li[TR(q)$_4$] em forma de filmes finos à temperatura ambiente.

Os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo, com espessuras na ordem de 50nm, e espectro de absorção foi obtido entre 230 a 700nm. Na Figura 5-11 é possível ver que não há diferença significativa entre os espectros dos três complexos que mostram picos de absorção em 262 e 382nm. Comparando estes espectros de absorção com aqueles de outros complexos baseados em (q)[2,3], é possível dizer que as bandas de absorção em 382 e 262nm são devidas às trasições $\pi \rightarrow \pi^*$ do estado fundamental aos estados excitados $^1L_a$ e $^1B_b$ da (q)[3,4,5].

Utilizando os valores de HOMO determinados através da técnica de voltametria cíclica e do Gap óptico determinados através dos espectros de absorção na região do UV-Vis é possivel obter os valores de LUMO para todos os complexos, os quais

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

foram apresentados na seção anterior na Tabela 5-1 e a Figura 5-12 mostra os diagramas rígidos das bandas de energias para os sais de Lítio.

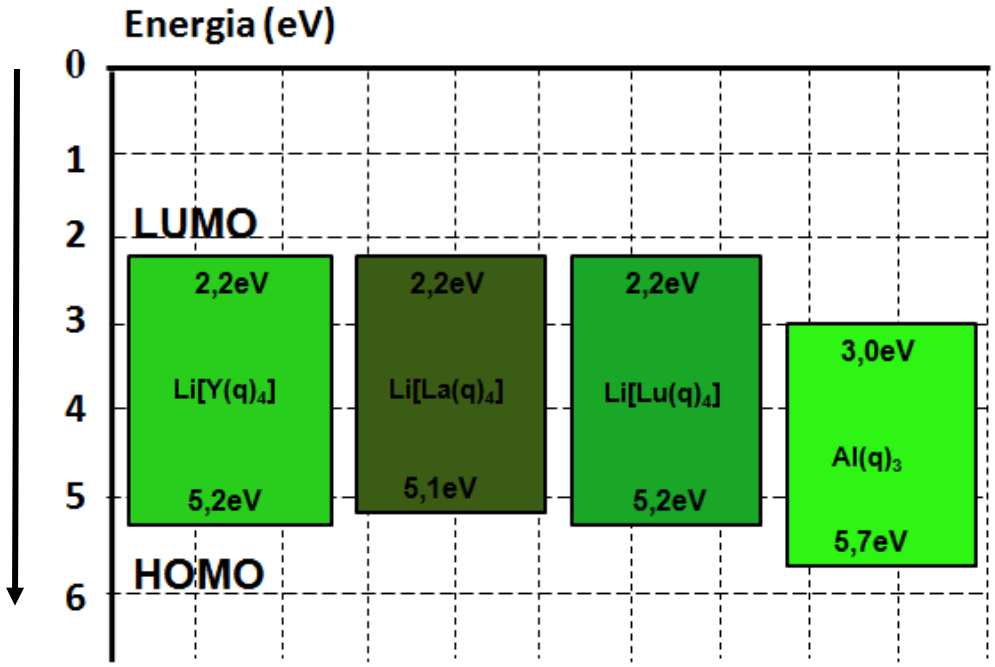



**Figura 5-12** Diagramas rígidos das bandas de energias para os complexos com contra cátions de Li.

O conhecimento destes diagramas é fundamental para a fabricação dos dispositivos eletroluminescentes, na medida em que permite o ajuste dos níveis de energias das diversas camadas constituintes do OLED, de forma que o transporte de cargas encontre o mínimo de barreiras energéticas. Na Fig. 5-12 é possível ver que existe um degrau entre os níveis HOMO e LUMO dos complexos com contra cátions de Lítio com relação ao $Alq_3$, de forma geral o menor valor de LUMO pode dificultar a injeção de elétrons quando o catodo de Al é usado, enquanto o maior valor de HOMO pode ajudar na injeção de buracos pelo ITO.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## 5.5. Espectroscopia de FL dos complexos Li[TR(q)$_4$].

As medidas de espectroscopia de FL foram realizadas a temperatura ambiente em amostras na forma em pó e na forma de filmes finos depositados termicamente sobre substratos de quartzo.

### 5.5.1. Espectroscopia de FL do Li[Y(q)$_4$]

Na Figura 5-13, são apresentados os espectros de FL normalizados para o complexo Li[Y(q)$_4$], na forma em pó e na forma de filme fino, os quais foram registrados em um intervalo de $\lambda_{em}$ = 400 até 700nm, com o comprimento de onda de excitação de $\lambda_{ex}$ = 378nm.

Para o caso em pó tem-se um pico de emissão centrado em $\lambda_{em}$ = 491nm e nos filmes o pico de emissão está centrado em $\lambda_{em}$ = 518nm, assim verifica-se um pequeno deslocamento para a região do vermelho com uma diferença de $\Delta\lambda$ = 27nm (370370,4 cm$^{-1}$), além disso observa-se que o perfil espectral e a semi-largura mantém-se igual.

O deslocamento para a região do vermelho, referente à posição dos picos máximos de emissão pode ser explicado pelo processo de formação do filme fino no qual, quando as moléculas orgânicas polares do complexo adquirem uma assimetria durante o crescimento do filme, que resulta num momento dipolar permanente nas moléculas do complexo. Esse momento dipolar permanente que por sua vez vai resultar no deslocamento produzido[1]. Esta forte interação intermolecular entre moléculas adjacentes de Li[Y(q)$_4$] do tipo dipolo-dipolo é ligada à formação de um ordenamento local no filme. A Figura 5-14 apresenta os espectros de emissão e de excitação do complexo Li[Y(q)$_4$].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

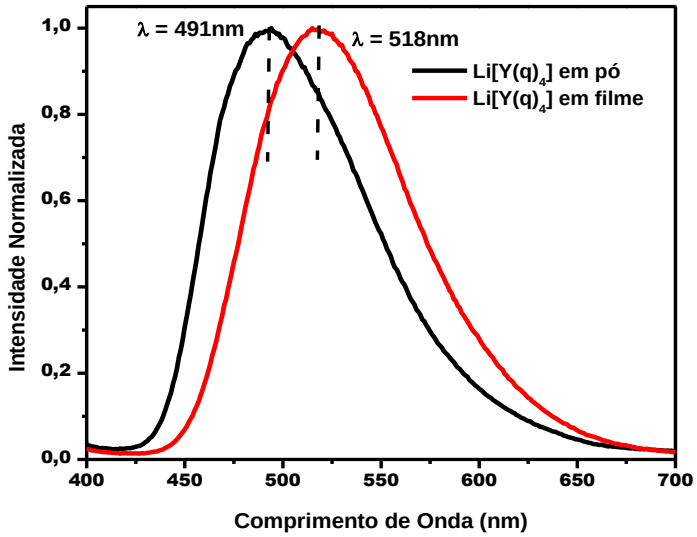



**Figura 5-13** Espectros de FL normalizado do complexo Li[Y(q)$_4$] na forma de pó e filme fino.

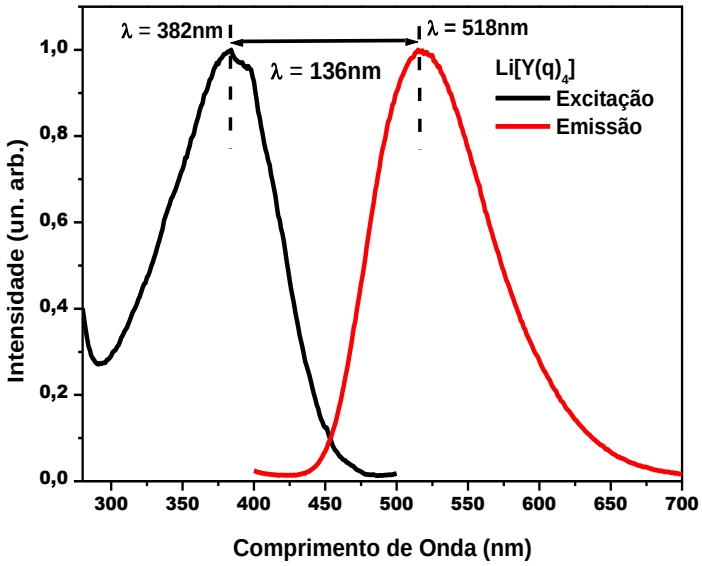



**Figura 5-14** Espectro de excitação e emissão do complexo Li[Y(q)$_4$].

Devido ao grande deslocamento Stokes observado para este complexo, existe pouca superposição entre as duas bandas (emissão e excitação), assim o complexo Li[Y(q)$_4$] é praticamente transparente à sua própria radiação luminescente, o que permite que este material possa ser utilizado na fabricação dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

### 5.5.2. Espectroscopia de FL do Li[La(q)$_4$]

Para o caso do complexo Li[La(q)$_4$] são apresentados os espectros de FL normalizados na forma em pó e na forma de filme fino (Figura 5-15), os quais foram registrados em um intervalo de $\lambda_{em}$ = 400 até 700nm, com um comprimento de onda de excitação de $\lambda_{ex}$ = 382nm.

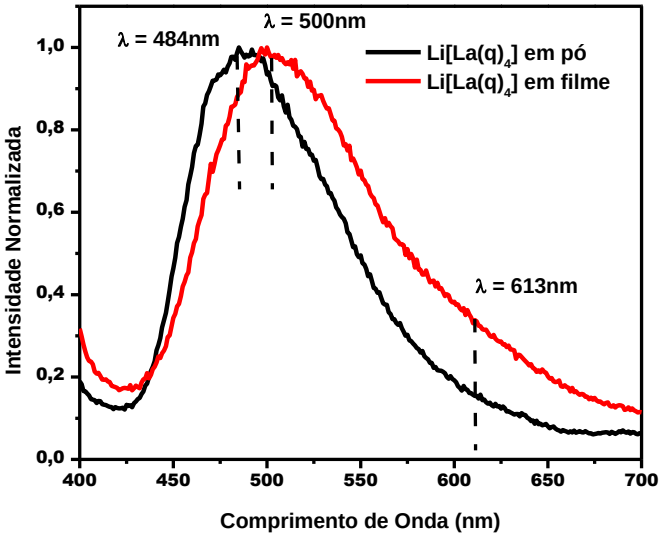



**Figura 5-15** Comparação do espectro de fotoluminescência do complexo Li[La(q)$_4$] na forma de filme fino e pó.

Observam-se as diferenças entre os espectros na forma de pó e na de filmes finos. Uma destas diferenças é o perfil espectral, que para o caso do pó possui um pico de emissão em $\lambda_{em}$ = 484nm e para o caso dos filmes finos, apresenta um pico em $\lambda_{em}$ = 500 e um ombro em 613nm. Nota-se, aí, um ligeiro deslocamento para a região do vermelho com uma diferença de $\Delta\lambda$ = 16nm (625000 cm$^{-1}$).

Neste caso, de forma similar ao complexo Li[Y(q)$_4$], as moléculas adquirem uma simetria, o que pode resultar em um momento dipolar permanente, que causa o deslocamento para a região do vermelho[1], de forma análoga do complexo de Li[Y(q)$_4$]. Esta forte interação entre as moléculas adjacentes relaciona-se à conformação de um ordenamento local presente nos filmes finos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Quanto a presença de um pico de emissão com contribuição de um ombro no complexo Li[La(q)$_4$], isto deve-se à emissão da fluorescência e da fosforescência. Cálculos teóricos realizados para o Alq$_3$ por Martin[6] confirmam o estado de singleto e tripleto para a (q): 2,77eV (447nm) e 2,13eV (581nm), respectivamente. Burrows[7] observou a fosforescência do Alq$_3$ em uma matriz vítrea de iodeto de etilo, que promove um cruzamento intersistema (CIS) devido à presença do átomo de iodo o que é denominado de efeito de átomo pesado[8], estimando o valor de tripleto em 2,17±0,10eV.

Os espectros de FL foram obtidos para o ligante q (Figura 5-16a), para confirmar a hipótese sobre a luminescência (Fluorescência e Fosforescência) em complexos Li[La(q)$_4$].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

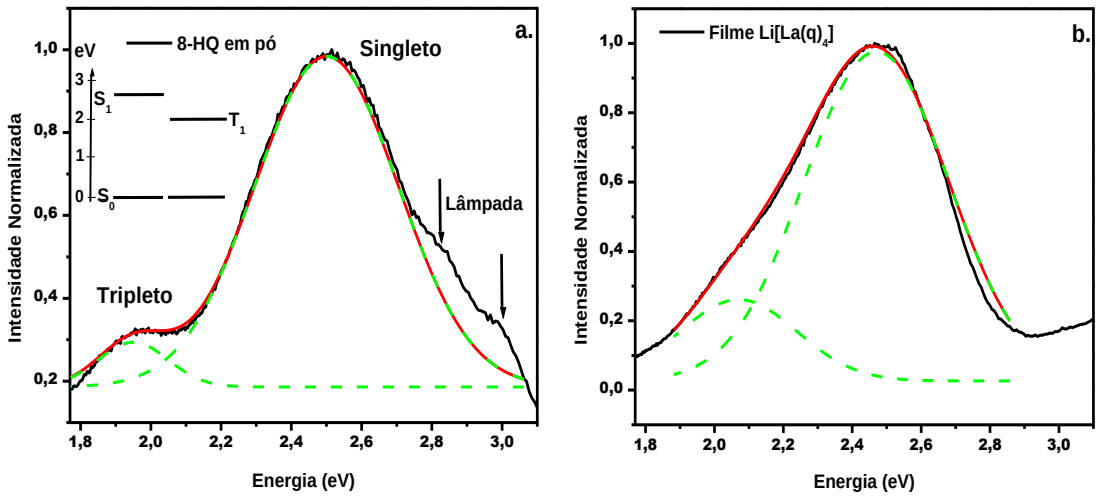



**Figura 5-16** Comparação do espectro de fotoluminescência do complexo **a.** (q) na forma em pó. e **b.** Li[La(q)$_4$] na forma de filme.

Não foi fácil determinar o espectro de FL, devido ao espalhamento da amostra de (q). Para tal, foi necessário realizar alterações no espectrofluorímetro, onde utilizou-se o mesmo espectrofluorímetro da Photon Technology Internacional (PTI), modelo Quanta Master 30, mas com a substituição da lâmpada de excitação de xenônio de 70W, por uma de maior potencia 150W, as de mais variáveis permaneceram constantes durante as medidas: as fendas de excitação de 2mm e as fendas de emissão 2mm. Para realizar as medidas de emissão da (q) em pó, a amostra foi

colocada sobre substrato de Si em um ângulo de 135º e dentro do compartimento da amostra foram acoplados dois filtros passa banda (altas e baixas), tanto na parte de excitação como na de emissão, para evitar que nenhuma luz proveniente da fonte atingisse o fotomultiplicador. Com estas alterações foi possível observar o espectro luminescência da (q) em pó, que é apresentado na Figura 5-16a, assim na luminescência do ligante, o primeiro pico em ~500nm (2,5eV) é devido à emissão do estado de singleto (fluorescência), enquanto que o ombro em 613nm (2,02eV), é devido à emissão do tripleto do ligante (fosforescência)[9].

Para os espectros de emissão da (q) e Li[La(q)$_4$] (Figura 5-16), realizam-se as deconvoluções dos respectivos espectros. Observa-se na Figura 5-16b que este espectro pode ser ajustado mediante duas curvas gaussianas, as quais são atribuídas ao ligante (q), esta hipótese é confirmada realizando uma deconvolução para o espectro de luminescência da (q), onde vemos que existem semelhanças entre os dois espectros. Pode-se então supor que a produção de estados tripletos e singletos via cruzamentos intersistemas nestes compostos é valida pela presença de um íon pesado, também chamado efeito de átomo pesado[10].

**Tabela 5-3** Valores da deconvolução do espectro de FL do complexo Li[La(q)$_4$] e (q).

| | **(q)** | **Filme Li[La(q)$_4$]** |
|---|---|---|
| **Fluorescência** | $X_1$ = 2,50 | $X_1$ = 2,47 |
| | $W_1$ = 0,41 | $W_1$ = 0,41 |
| **Fosforescência** | $X_2$ = 1,95 | $X_2$ = 2,05 |
| | $W_2$ = 0,23 | $W_2$ = 0,30 |

Para os dados da Tabela 5-2, $X_1$ e $X_2$ são os valores do pico máximo de emissão em eV; $W_1$ e $W_2$ são os valores da semi-largura. Foram feitas medidas de tempos de vidas para corroborar que o complexo Li[La(q)$_4$] apresenta luminescência tanto de fluorescência como de fosforescência. Para o comprimento de onda 505nm obteve-se o tempo de vida $\tau$ = (16,0±0,1)ns, e para o comprimento de onda 613nm obteve-se o tempo de vida $\tau$ = (3,5±0,5)μs[11], cujos espectros podem ser visto no apêndice IV. A Figura 5-17 mostra que o máximo de excitação é $\lambda_{ex}$ = 391nm, desta forma, utiliza-se este valor para excitar e obter o máximo do valor de emissão $\lambda_{em}$ = 505nm,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

de maneira similar, calcula-se o deslocamento Stokes e a diferença entre os máximos de excitação e de emissão, cujo resultado é um valor de 114nm (87719,3 $cm^{-1}$).

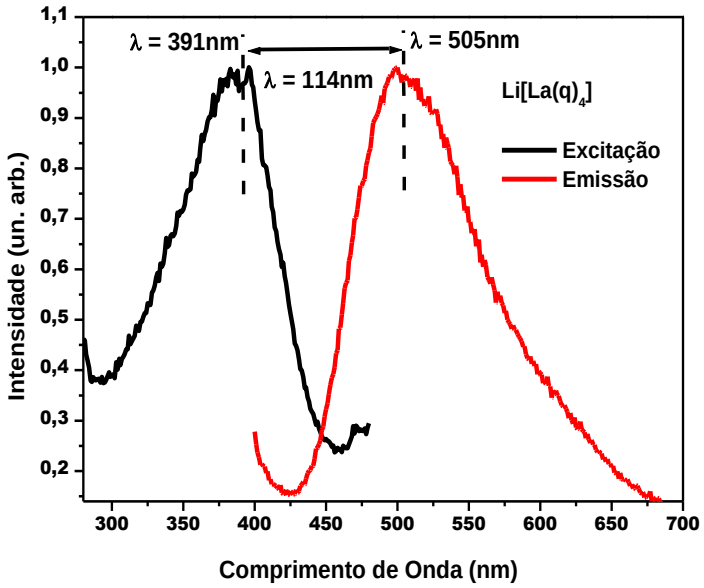



**Figura 5-17** Espectro de excitação e emissão do complexo $Li[La(q)_4]$.

Devido ao grande deslocamento de Stockes, existe pouca superposição entre as duas bandas (emissão e excitação) e, portanto, o complexo $Li[La(q)_4]$ é praticamente transparente à sua própria radiação luminescente. Isto faz com que este material possa ser utilizado sem problemas na fabricação dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes.

### 5.5.3. Espectroscopia de FL do $Li[Lu(q)_4]$

Na Figura 5-18, são apresentados os espectros de FL normalizados para o complexo $Li[Lu(q)_4]$ tanto em pó como em filme fino, que foram obtidos em um intervalo de $\lambda_{em}$ = 400 até 700nm, com um comprimento de onda de excitação de $\lambda_{ex}$ = 382nm, correspondente ao máximo pico de absorção.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

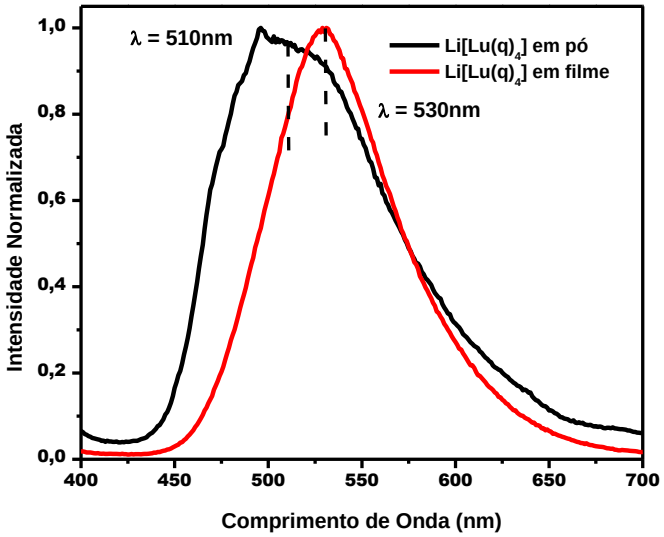



**Figura 5-18** Espectro de fotoluminescência do complexo Li[Lu(q)$_4$] na forma de filme e pó.

Notam-se diferenças dos espectros na forma em pó e na forma de filmes finos, uma das quais refere-se a forma do espectro. Para o caso do pó o espectro apresenta um pico de emissão em $\lambda_{em}$ = 510nm com semi-largura de 0,48eV, para o caso do filme fino o pico de emissão está em torno de $\lambda_{em}$ = 530nm com semi-largura em torno de 0,32eV.

A Figura 5-19, apresenta os espectros de emissão e de excitação do complexo Li[Lu(q)$_4$], que apresenta máximo de excitação em $\lambda_{ex}$ = 396nm e o máximo de emissão acontece em $\lambda_{em}$ = 531nm, onde se observa um grande deslocamento Stokes, no valor de 135 nm (74074,1 cm$^{-1}$), que é resultante da diferença entre os máximos de excitação e de emissão.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

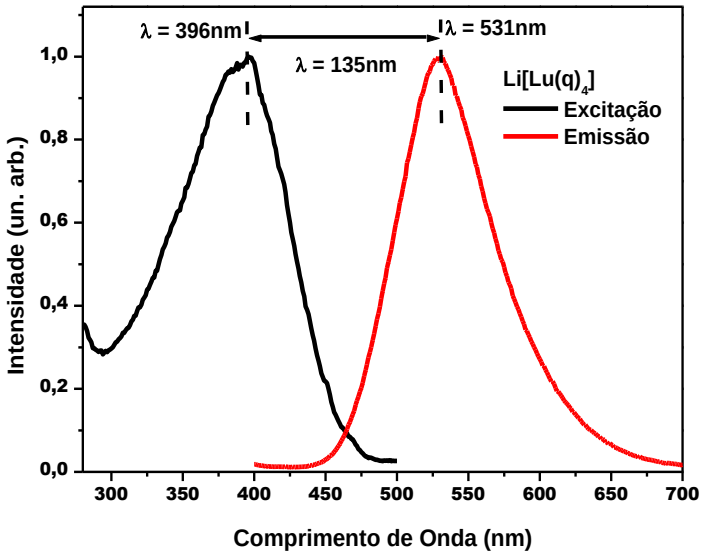



**Figura 5-19** Espectro de excitação e emissão do complexo Li[Lu(q)$_4$].

De maneira similar aos complexos anteriores, o complexo Li[Lu(q)$_4$] possui pouca superposição entre as duas bandas (emissão e excitação), portanto, este material pode ser utilizado na fabricação dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes. Com a análise anterior da FL, tanto na forma em pó como na forma de filmes finos, pode-se concluir que os três complexos são praticamente transparentes à sua própria radiação. Estas características motivam a utilização dos materiais na aplicação em OLEDs.

As análises do tempo de decaimento (fluorescência e fosforescência) dos complexos com contra cátions de Li foram feitas na forma em pó sobre substratos de silício; inicialmente, os dados de fluorescência foram coletados com excitação a 372nm e a detecção em 510nm e resultaram em duas funções exponenciais com valores de tempo constantes, para o caso fosforescência os dados foram coletados com excitação a 382nm e a detecção em 613nm, os quais resultaram em três funções exponenciais com valores de tempo constantes. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3, tanto de fluorescência como de fosforescência dos complexos:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

**Tabela 5-4** Valores de tempos de vida para os diferentes complexos.

| **Tempos de Vida** | **$Li[Y(q)_4]$** | **$Li[La(q)_4]$** | **$Li[Lu(q)_4]$** | **$Alq_3$** |
|---|---|---|---|---|
| Fluorescência (ns) | 0,11±0,03 | 37,0±0,1 | 80,0±0,1 | 0,24±0,07 |
| Fosforescência (μs) | 6,4±0,1 | 5,4,±0,3 | 6,0±0,4 | 4,10±0,6 |

Estes resultados demonstram que os complexos contra cátions de Lítio apresentam tanto tempo de vida em fluorescência com fosforescência (ver apêndice IV).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## 5.6. Eletroluminescência de dispositivos orgânicos nos complexos Li[TR(q)$_4$]

Os complexos de Li[TR(q)$_4$] onde TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$, apresentaram boas propriedades de emissão além da estabilidade térmica observada através da taxa de deposição estável no processo de evaporação térmica resistiva. Por esta razão propôs-se a fabricação de OLEDs baseados nestes materiais, como emissores e transportadores de elétrons similares ao $Alq_3$.

A estrutura dos dispositivos pode ser uma simple bicamada (heterojunção) formada por um transportador de buracos (β-NPB, por exemplo) e o $Alq_3$, que pode ser usado para testar o comportamento dos complexos de Li[TR(q)$_4$], de forma comparativa ao $Alq_3$. Neste caso, estaremos avaliando o comportamento destes complexos não somente como emissores, mas também como transportadores de cargas. Em seguida, os complexos serão utilizados em um OLED com uma arquitetura mais complexa onde atuarão somente como transportadores de cargas.

### 5.6.1. OLED baseado no complexo Li[Y(q)$_4$]

Construiu-se o Dispositivo 1 bicamada com camadas de β-NPB e Li[Y(q)$_4$]. O diagrama rígido de energias do dispositivo é mostrado na Figura 5-20.

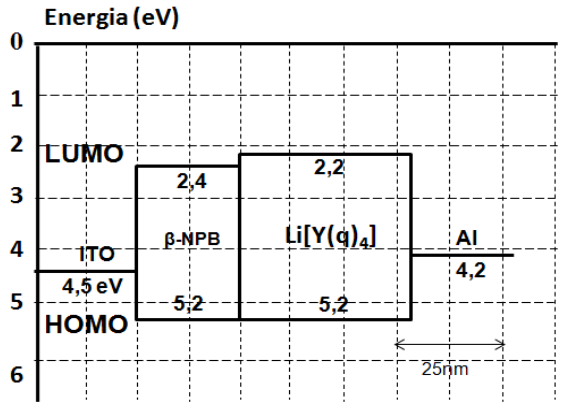



**Figura 5-20** Diagrama rígido de bandas de energias para o Dispositivo 1**.**

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Dispositivo 1: ITO/β-NPB(25nm)/Li[Y(q)$_4$](40nm)/Al(120nm). Cabe frisar que a arquitetura do Dispositivo 1 foi derivada de um dispositivo análogo baseado em Alq$_3$.

Na Figura 5-21 é mostrada a curva de EL do Dispositivo 1 para diferentes tensões aplicadas (16-20V), cujo máximo de emissão encontra-se centrado em torno de $\lambda_{em}$ = 548nm. A Figura 5-21 também apresenta um gráfico inserido com a relação linear entre a corrente aplicada e a intensidade de luz emitida pelo OLED. As propriedades de emissão do Dispositivo 1 são controladas pelo complexo Li[Y(q)$_4$], sendo que a camada β-NPB age como transportadora de buracos. É possível afirmar que durante as condições de medida, o Dispositivo 1 não sofreu degradação à medida que aumentamos a tensão aplicada o que pode ser verificado através da comparação da posição e da forma (semi-largura) das bandas de EL normalizadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

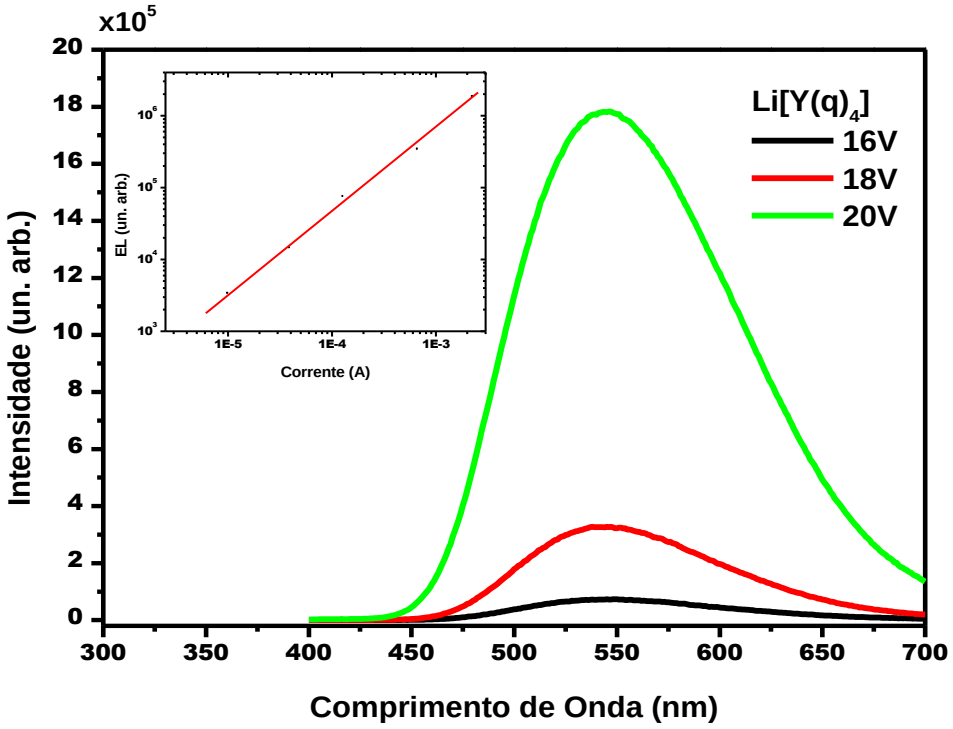



**Figura 5-21** Espectro de EL do complexo Li[Y(q)$_4$].

### 5.6.2. OLED baseado no complexo Li[La(q)$_4$]

A Figura 5-22 apresenta o diagrama de bandas energia para o Dispositivo 2, que difere do dispositivo anterior somente pela camada do complexo de Li[La(q)$_4$].

Dispositivo 2: ITO/NPB(25nm)/Li[La(q)$_4$](40nm)/Al(120nm).

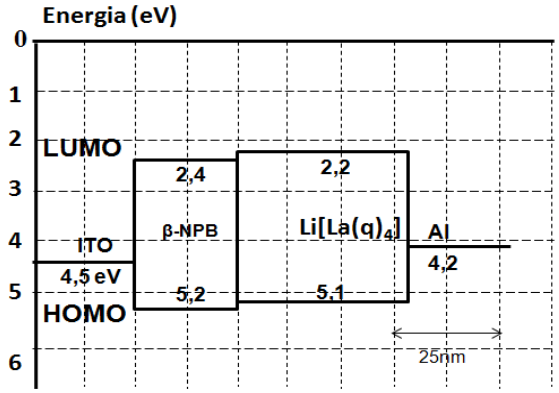



**Figura 5-22** Diagrama rígido de bandas de energias para o Dispositivo 2.

A Figura 5-23 apresenta-se o espectro de EL em função da tensão aplicada deste segundo OLED, onde se observam um pico de emissão $\lambda_{em}$ = 553nm e um ombro em 620nm. Este dispositivo também exibe uma relação quase linear entre a tensão aplicada e a intensidade de luz emitida, no intervalo de tensões entre 12 e 16V (gráfico inserido na figura).

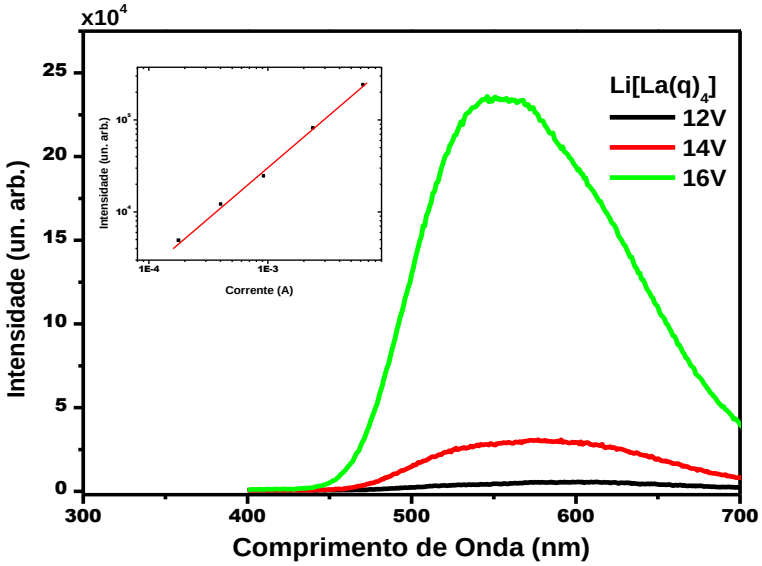



**Figura 5-23** Espectro de EL do complexo Li[La(q)$_4$].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

### 5.6.3. OLED baseado no complexo Li[Lu(q)$_4$]

A Figura 5-24 mostra o diagrama rígido de bandas de energia para o Dispositivo 3, baseado no complexo de Li[Lu(q)$_4$].

Dispositivo 3: ITO/β-NPB(25nm)/Li[Lu(q)$_4$](40nm)/Al(120nm).

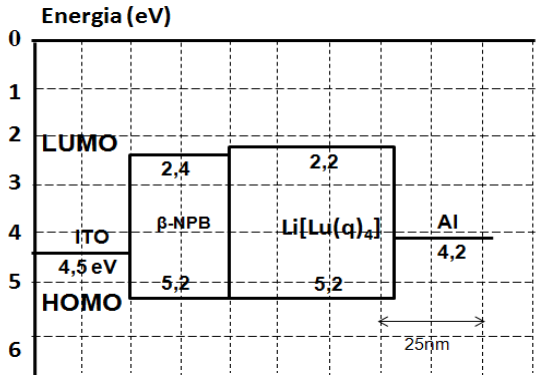



**Figura 5-24** Diagrama rígido de bandas de energias para o Dispositivo 3.

A Figura 5-25 apresenta o espectro de EL em função da tensão aplicada no Dispositivo 3 no intervalo entre 8 e 12V, no qual se observa que o pico de emissão centrado em $\lambda_{em}$ = 538nm. Neste caso parece ser ausente o ombro em 620nm. Na figura inserida no gráfico verifica-se que a relação entre a tensão aplicada e a luz emitida continua sendo linear.

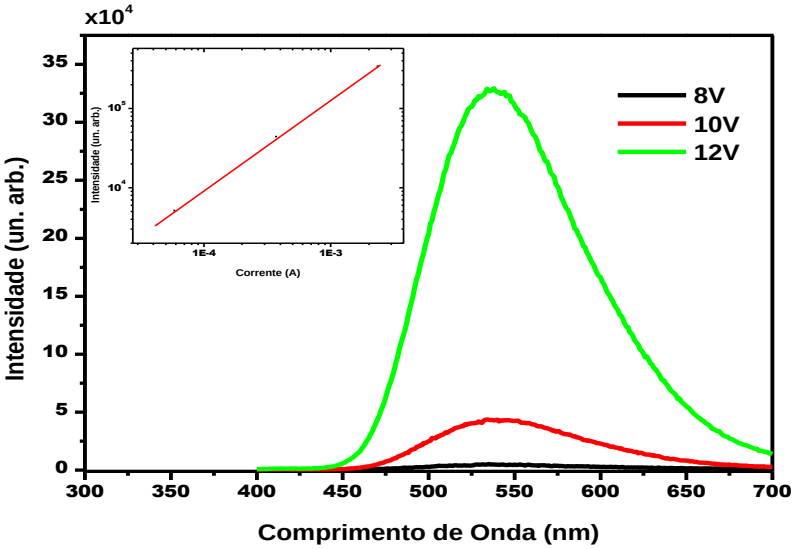



**Figura 5-25** Espectro de EL do complexo Li[Lu(q)$_4$].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

### 5.6.4. OLED baseado no complexo $Alq_3$

A Figura 5-26 refere-se ao diagrama de bandas de energia do Dispositivo 4, baseado no complexo de $Alq_3$:

Dispositivo 4: ITO/β-NPB(25nm)/$Alq_3$(40nm)/Al(120nm).

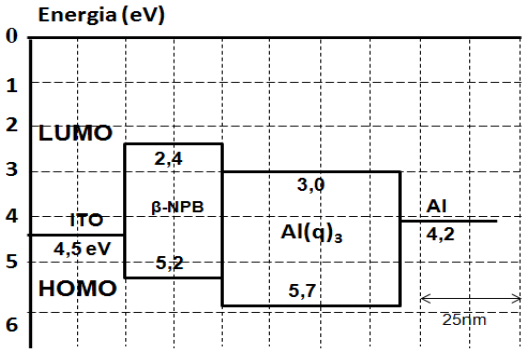



**Figura 5-26** Diagrama rígido de bandas de energia para o Dispositivo 4.

A Figura 5-27 apresenta o espectro de EL em função da tensão aplicada para o Dispositivo 4 entre 12 e 16V, onde se observa que o pico de emissão está centrado em $\lambda_{em}$ = 524nm, no quadro inserido na figura também verifica-se uma relação linear entre a tensão aplicada e a intensidade de luz emitida.

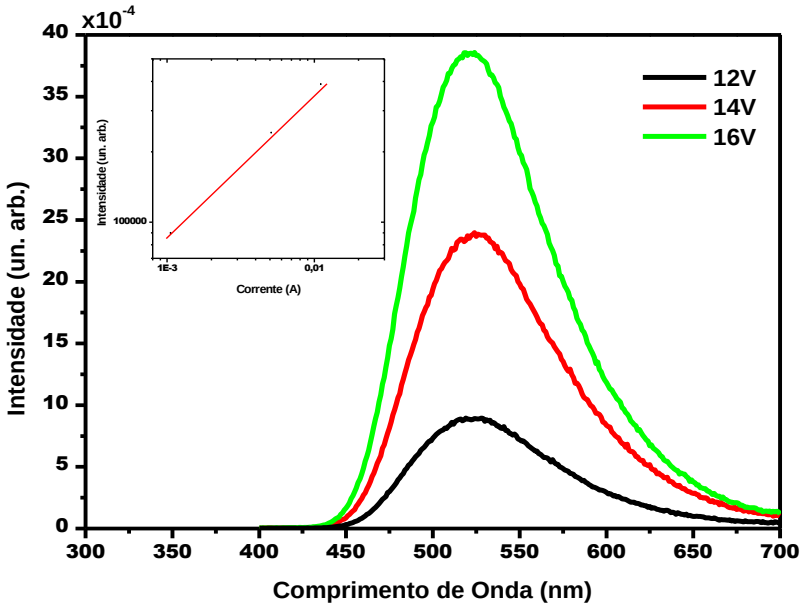



**Figura 5-27** Espectro de EL do complexo $Alq_3$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Comparando os dispositivos 1, 2, 3 e 4 fabricados, é possível ver que os OLEDs baseados nos complexos de Li[TR(q)$_4$] possuem um comportamento similar aquele do dispositivo 4 baseado no complexo de Alq$_3$, inclusive com intensidades de emissão similares; porém os espectros apresentam diferença na posição e na semi-largura da banda de emissão.

De fato, normalizando os espectros de EL para todos os dispositivos é possível obter o comportamento mostrado na Figura 5-28. Nesta figura é possível visualizar uma redução da energia do pico de emissão, além de um alargamento da banda; o que ocorre em função do íon de terra rara utilizado.

Na maioria destes complexos a presença de $O_2$ causa supressão de fosforescência, devido ao nível tripleto estar acoplado ao nível de tripleto do ligante, o que permite a relaxação ao estado fundamental. Contudo, a ausência de oxigênio, que pode ser causada pelo processo de crescimento dos filmes finos em condições de alto vácuo, permite a observação da emissão do tripleto (fosforescência)[12]; o que pode ser uma possível explicação para a mudança da semilargura da banda.

Na tabela abaixo são apresentados os raios iônicos[13,14] dos íons $La^{3+}$, $Y^{3+}$, $Lu^{3+}$ e $Al^{3+}$ cujos complexos emitem nos comprimentos de onda de 553, 548, 538 e 524nm respectivamente.

**Tabela 5-5** Valores do máximo da banda de EL e semi-largura dos diversos complexos usados. A ultima coluna apresenta os raios iônicos dos íons presentes nos complexos deste trabalho.

| Complexos | Pico de EL (eV) | Semi-largura (eV) | Raio Iônico (pm) |
|---|---|---|---|
| **Li[La(q)$_4$]** | 2,23 | 0,57 | 103,2 |
| **Li[Y(q)$_4$]** | 2,26 | 0,52 | 89,3 |
| **Li[Lu(q)$_4$]** | 2,30 | 0,46 | 86,1 |
| **Alq$_3$** | 2,36 | 0,43 | 53,5 |

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

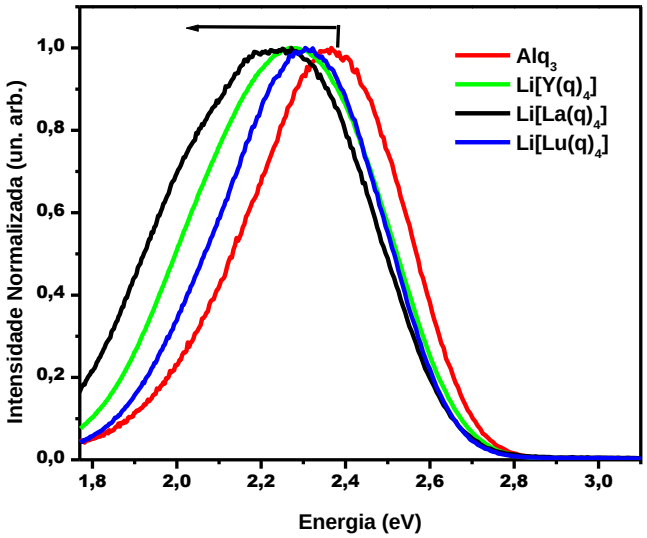



**Figura 5-28** Espectros de EL normalizados dos complexos Li[TR(q)$_4$].

A Figura 5-29 mostra os comportamentos lineares da semilargura e da banda de emissão em função do raio iônico das $TR^{3+}$ dos complexos. No caso da semilargura, evidenciou-se um comportamento linear crescente à medida que o raio iônico das $TR^{3+}$ aumenta, enquanto que no caso do pico de emissão, observou-se um comportamento linear decrescente à medida que o raio iônico aumenta.

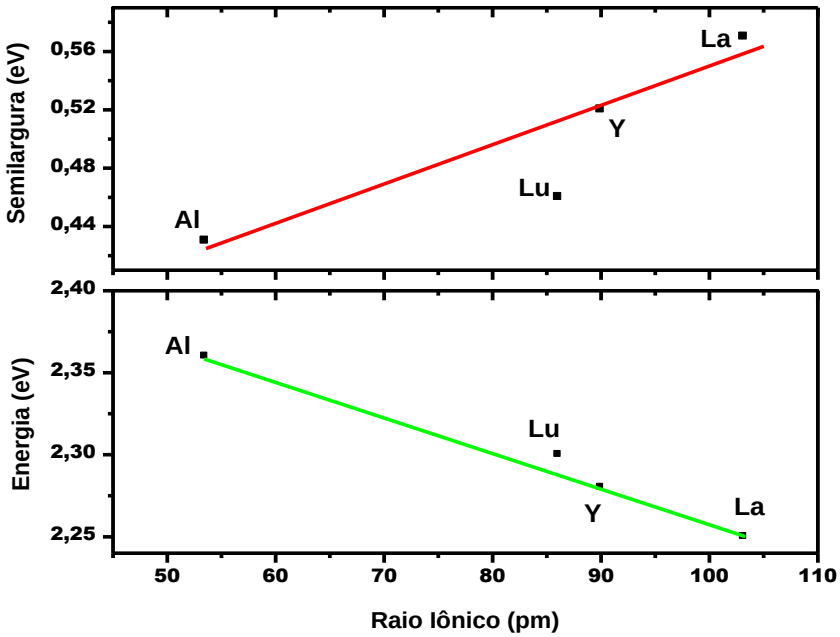



**Figura 5-29** Comportamento linear entre os raios iônicos versus máximo da banda de EL e semilargura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Os comportamentos observados na Fig. 5-29 podem ser resultado do caráter covalente da ligação metal-ligante (principalmente metal-nitrogênio) cuja intensidade aumenta em função do raio iônico[15,,16].Em outras palavras, quanto menor for o raio iônico dos íons centrais no complexo, maior é à força de ligação entre metal-ligante, o que influencia diretamente no deslocamento da banda de emissão para o vermelho.

O diagrama de cromaticidade do CIE (*Commission Internacionale de L'Eclairage*). para os dispositivos baseados em complexos Li[TR(q)$_4$] encontra-se na Figura 5-30. As coordenadas CIE dos dispositivos bicamadas fabricados são as seguintes X,Y:

**1.** Li[La(q)$_4$] (X=0.42;Y=0.52)

**2.** Li[Y(q)$_4$] (X=0.39;Y=0.53)

**3.** Li[Lu(q)$_4$ (X=0.36;Y=0.55)

**4.** Alq$_3$ (X=0.30;Y=0.54).

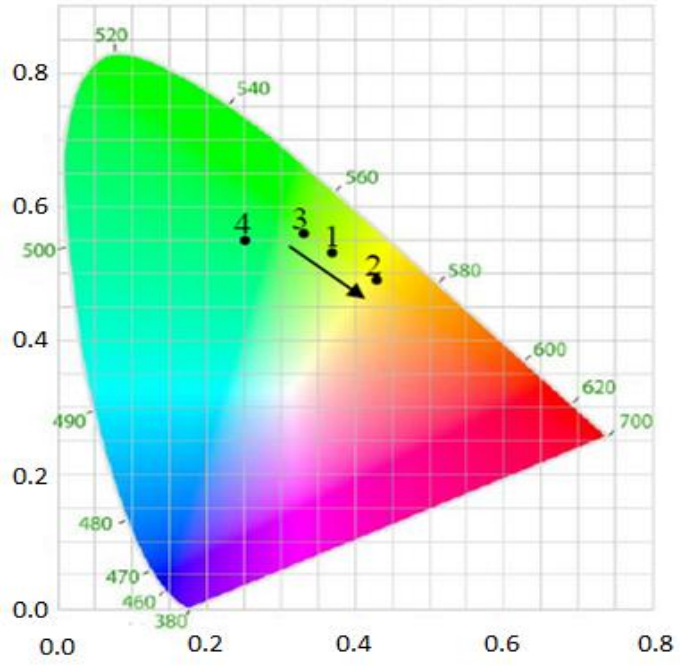



**Figura 5-30** Diagrama de cromaticidade do CIE para os OLEDs bicamada contendo os complexos com contra cátions de Li e Alq$_3$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## 5.7. Propriedades elétricas dos OLEDs bicamadas

Foram realizadas as medidas elétricas corrente-tensão (J-V) e potência-tensão (P-V) para os diferentes dispositivos OLEDs bicamadas; as quais permitiram caracterizar os dispositivos e determinar os diferentes regimes de transportes e os valores de mobilidades. (Ver capítulo 2).

### 5.7.1. OLEDs baseados em Li[Y(q)$_4$]

Na Figura 5-31 apresenta-se o comportamento J-V do Dispositivo 1. Este dispositivo apresentou emissão eletroluminescente com uma tensão de aproximadamente 14 V e atingiu o máximo de tensão de trabalho em torno de 20 V. As densidades de corrente de funcionamento são relativamente baixas na faixa de 0-120mA/cm$^2$.

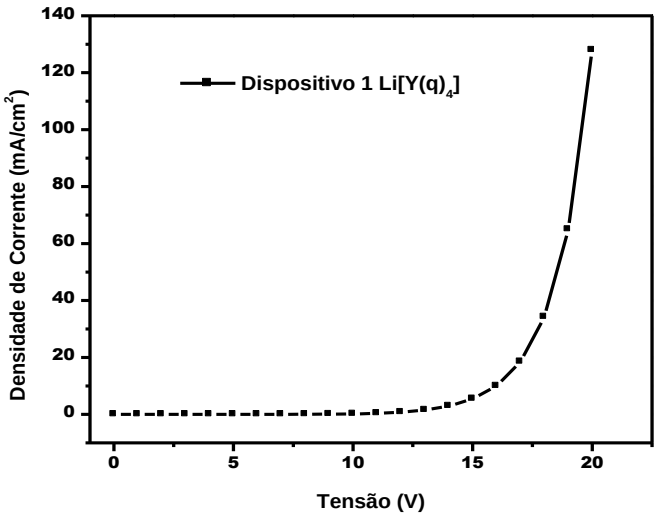



**Figura 5-31** Característica J-V para o Dispositivo 1 baseado de Li[Y(q)$_4$].

Para definir os regimes de transportes ajustou-se a curva anterior num gráfico log-log, e então procedeu-se um ajuste do tipo $J \sim V^{m+1}$[20]; que permitiu determinar três regiões de transporte de cargas: a primeira, para m = 1,2±0,5, entre 0 e 4 V, caracteriza uma condução tipo Ôhmica (m=1); a segunda, para m = 5,5±0,5, de 5 a 10 V, caracteriza um regime de transporte limitado por carga espacial SCLC e, finalmente, uma terceira região, para m = 8,5±0,5, de 10 a 20 V, que caracteriza um transporte limitado por cargas aprisionadas TCL (Figura 5-32).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

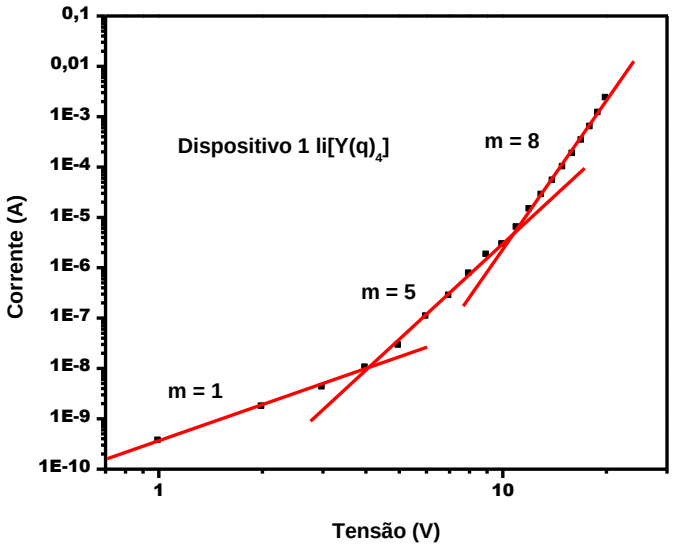



**Figura 5-32** Características J-V do Dispositivo 1**.**

### 5.7.2. OLEDs baseados em Li[La(q)$_4$].

Na Figura 5-33 apresenta-se o comportamento J-V do Dispositivo 2. Este dispositivo apresentou emissão eletroluminescente com uma tensão de aproximadamente 11 V e atingiu o máximo de tensão de trabalho em torno de 16 V. As densidades de corrente de funcionamento também são relativamente baixas na faixa de 0-110mA/cm$^2$.

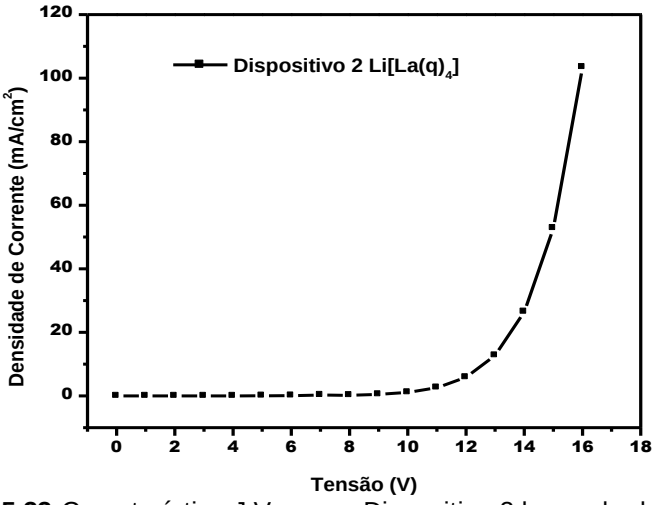



**Figura 5-33** Característica J-V para o Dispositivo 2 baseado de Li[La(q)$_4$].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

De forma análoga ao dispositivo 1, ajustou-se a curva anterior num gráfico log-log, e fez-se uso de um ajuste do tipo $J \sim V^{m+1}$[17]; que permitiu determinar três regiões de transporte de cargas: a primeira, para m = 1,6±0,5, entre 0 e 3 V, caracteriza uma condução tipo Ôhmica (m=1); a segunda, para m = 5,6±0,5, de 4 a 7 V, caracteriza um regime de transporte limitado por carga espacial SCLC e, finalmente, uma terceira região, para m = 8,2±0,5, de 8 a 16 V, que caracteriza um transporte limitado por cargas aprisionadas TCL, (Figura 5-34).

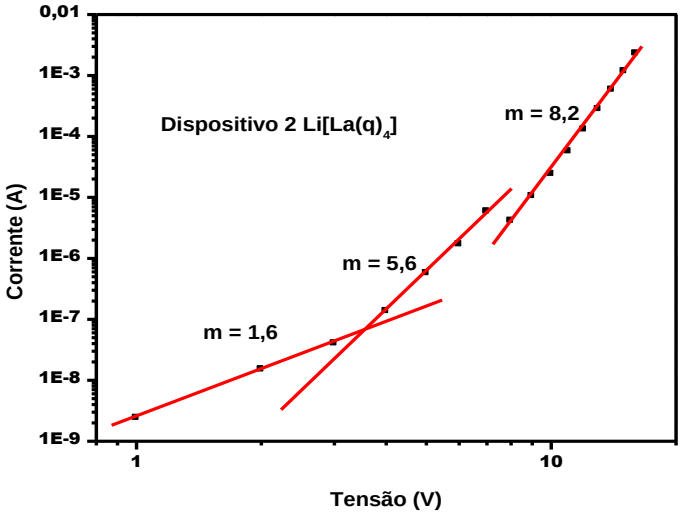



**Figura 5-34** Características J-V do Dispositivo 2.

### 5.7.3. OLEDs baseados em Li[Lu(q)$_4$].

Na Figura 5-35 apresenta-se o comportamento J-V do Dispositivo 3. Este dispositivo apresentou emissão eletroluminescente com uma tensão de aproximadamente 8 V e atingiu o máximo de tensão de trabalho em torno de 13 V. As densidades de corrente de funcionamento são relativamente baixas na faixa de 0-180mA/cm$^2$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

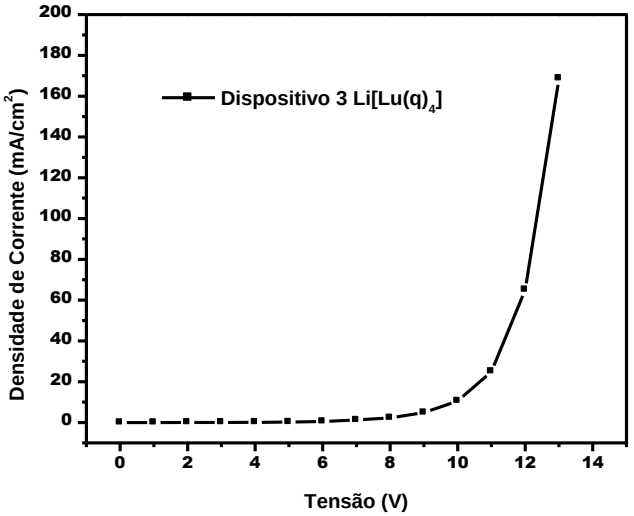



**Figura 5-35** Característica J-V para o Dispositivo 3 baseado de Li[Lu(q)$_4$].

Novamente ajustou-se a curva a um gráfico log-log para determinar os regimes de transportes (Figura 5-36). Com isso, foi possível determinar três regiões de transporte de cargas: a primeira, para m = 2,1 ±0,5, entre 0 e 4 V, que se caracteriza por uma condução limitada por carga espacial SCLC; a segunda, para m = 3,8±0,5, de 5 a 10 V, que caracteriza um transporte limitado por carga espacial TCL e, finalmente, uma terceira região, para m = 8,6±0,5, de 11 a 13 V, que caracteriza um transporte corrente limitado por cargas aprisionadas TCL, (Figura 5-36).

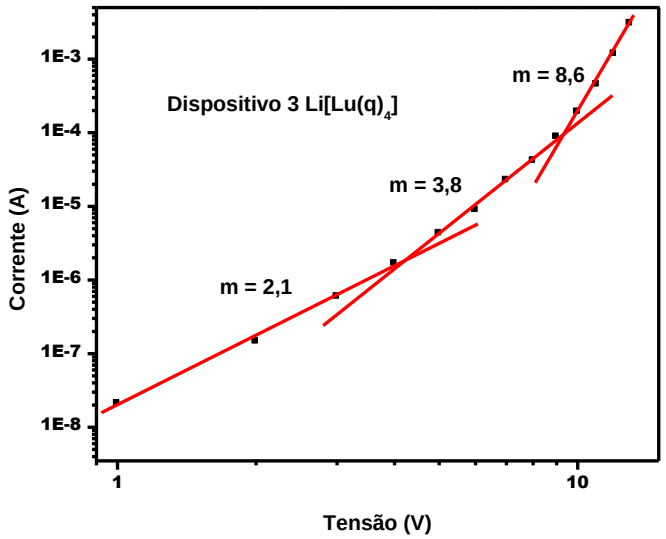



**Figura 5-36** Características J-V do Dispositivo 3.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

### 5.7.4. OLEDs baseados em $Alq_3$

O Dispositivo 4 foi caracterizado com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os OLEDs baseados em complexos $Li[TR(q)_4]$. Na Figura 5-37 apresenta-se o comportamento J-V deste Dispositivo, que apresentou emissão eletroluminescente com uma tensão de aproximadamente 5 V e atingiu o máximo de tensão de trabalho em torno de 16 V. As densidades de corrente de funcionamento são relativamente baixas na faixa de 0-110mA/cm$^2$.

Para definir os regimes de transportes também ajustou-se a curva num gráfico log-log, e procedeu-se um ajuste do tipo $J \sim V^{m+1}$; que permitiu determinar duas regiões de transporte de cargas: a primeira, para m = 1,7±0,5, entre 0 e 3,5 V, caracteriza uma região de condução limitada por carga espacial SCLC; e a segunda, para m = 5,6±0,5, de 8 a 13 V, que caracteriza um transporte corrente limitado por cargas aprisionadas TCL, (Figura 5-38).

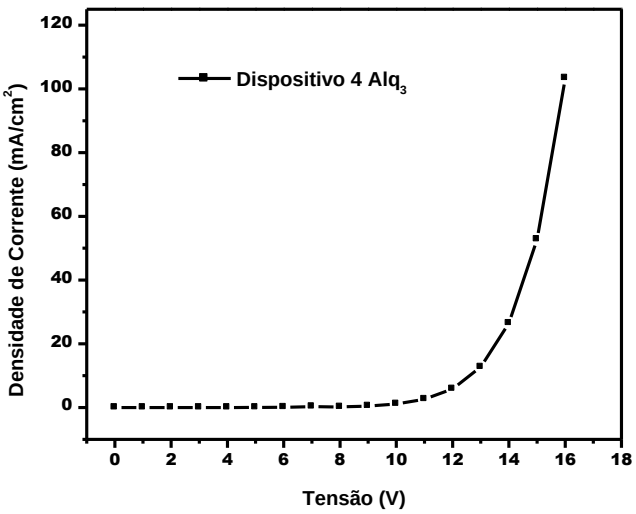



**Figura 5-37** Característica J-V para o Dispositivo 4 baseado de $Alq_3$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

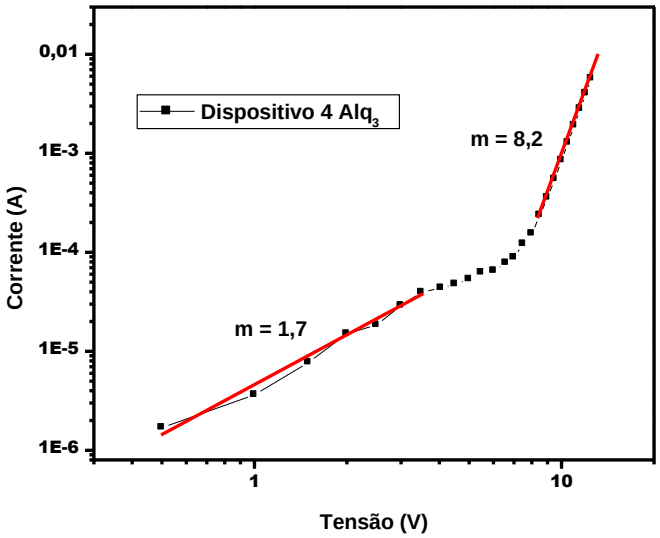



**Figura 5-38** Características J-V do Dispositivo 4.

A Figura 5-39 mostra uma comparação das características elétricas dos diversos dispositivos fabricados; como resultado geral podemos dizer que o dispositivo que apresenta características J-V similares ao baseado em $Alq_3$ é o dispositivo baseado em $Li[Lu(q)_4]$.

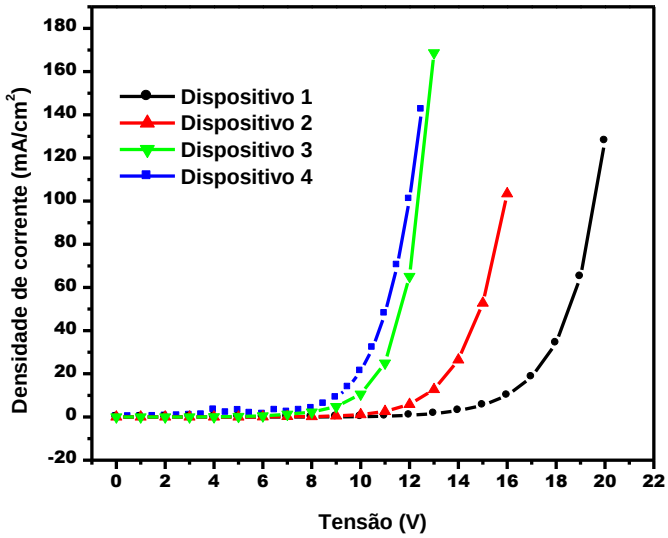



**Figura 5-39** Características J-V dos dispositivos 1, 2, 3 e 4.

Para cada dispositivo, foram determinados os diferentes regimes de transporte de carga, calculando os valores de mobilidade de acordo com o capitulo 2. Na tabela 5-5 mostram-se os valores das mobilidades para os diferentes dispositivos produzidos;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

onde pode verificar-se que os dispositivos baseados em complexos com contra cátions Li apresentam três regiões de transporte de carga (ôhmico, SCLC e TLC), enquanto que o dispositivo baseado de $Alq_3$ apresenta somente duas regiões (SCLC e TLC).

É importante sinalizar que foi realizada uma comparação direta entre os dispositivos baseados em complexos $Li[Y(q)_4]$ , $Li[La(q)_4]$ e $Li[Lu(q)_4]$, nos quais se observa que a mobilidade de carga diminui em uma ordem de grandeza do primeiro ao terceiro. Este fato, não é resultante da altura da barreira de potencial entre $Li[TR(q)_4]$/Al, pois a altura da barreira é aproximadamente igual para todos os complexos, mas deve-se a natureza dos complexos $Li[TR(q)_4]$ com íons TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$. O dispositivo baseado no complexo $Li[Lu(q)_4]$ apresentou valores de mobilidade similares ao dispositivo baseado no complexo de $Alq_3$[18] ~$10^{-10}cm^2/Vs$ (tabela 5-5).

**Tabela 5-6** Valores de mobilidade calculados para os diferentes dispositivos.

| **Complexos** | **Densidade de corrente J ($A/cm^2$)** | **Tensão (V)** | **m** | **Mobilidade $\mu_{eff}(cm^2/Vs)$** |
|---|---|---|---|---|
| **$Li[Y(q)_4]$** | $9,50X10^{-8}$ | 2 | 1,22 | $2,18x10^{-11}$ |
| **$Li[La(q)_4]$** | $6,80X10^{--7}$ | 2 | 1,60 | $1,55x10^{-10}$ |
| **$Li[Lu(q)_4]$** | $8,10X10^{--6}$ | 2 | 2,10 | $1,85x10^{-9}$ |
| **$Alq_3$** | $1,50x10^{-10}$ | 2 | 1,60 | $1,55x10^{-10}$ |

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Nas Figuras 5-40 até 5-42 são mostradas as curvas de: luminância - densidade de corrente, eficiência de corrente – densidade de corrente e eficiência de potência – densidade de corrente.

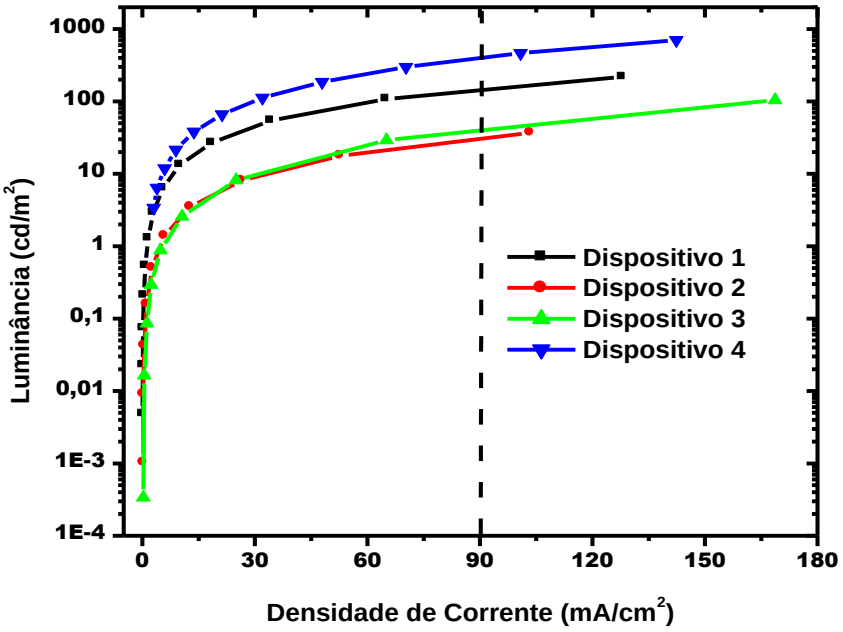



**Figura 5-40** Gráfico de Luminância - Densidade de corrente L-J.

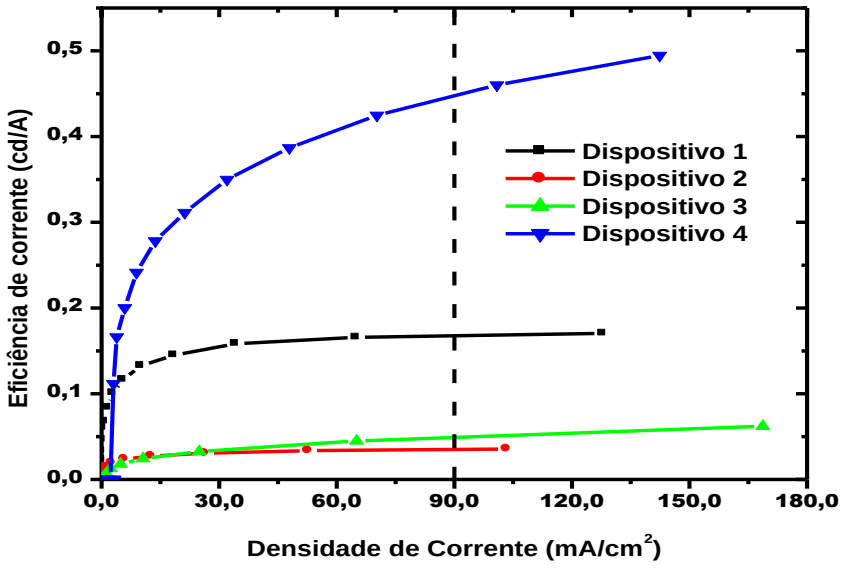



**Figura 5-41** Gráfico de Eficiência de Corrente – Densidade de Corrente $\eta_{EC.}$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

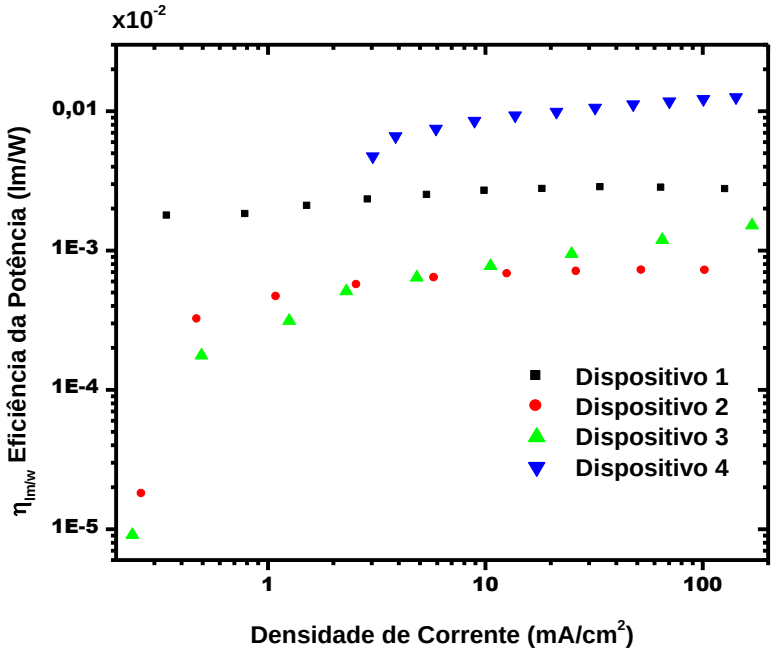



**Figura 5-42** Gráfico de Eficiência da Potência – Densidade de Corrente $\eta_{lm/w.}$

**Tabela 5-7** Valores característicos dos dispositivos.

| | **Dispositivo 1** | **Dispositivo 2** | **Dispositivo 3** | **Dispositivo 4** |
|---|---|---|---|---|
| **Tensão aplicada (V)** | 19,6 | 15,8 | 12,4 | 11,8 |
| **Densidade de Corrente (mA/cm²)** | 90 | 90 | 90 | 90 |
| **Maximo de Luminância (cd/m²)** | 218 | 36 | 104 | 704 |
| **Luminância a (cd/m²)** | 48 | 9 | 12 | 103 |
| **Eficiência de corrente (cd/A)** | 0,170 | 0,034 | 0,050 | 0,450 |
| **Eficiência da Potência (lm/W)** | $2,7x10^{-3}$ | $7,1x10^{-4}$ | $1,3x10^{-3}$ | $1,2x10^{-2}$ |

Para o cálculo de eficiência, o dispositivo que apresentou as melhores propriedades foi o Dispositivo 1 baseado em $Li[Y(q)_4]$, pois o comportamento óptico e elétrico destes complexos ofereceram resultados comparáveis ao $Alq_3$., mesmo sem a otimização dos dispositivos. Assim este complexo torna-se um potencial candidato para substituição do $Alq_3$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

Uma possível solução para a obtenção de melhores resultados, é a otimização da interface complexo Li[TR(q)$_4$]\Al, com a redução da função trabalho para aprimorar a injeção de cargas na camada orgânica dos complexos Li[TR(q)$_4$]. Este resultado pode ser obtido através da alteração do catodo (Al) e/ou com a inserção de um catodo com baixa função trabalho, como por exemplo, o Mg (3,66eV), ou também usando ligas metálicas como fluoreto de lítio e de Alumínio (LiF/Al)[19].

Embora os complexos estudados neste trabalho tenham apresentado bons resultados, o dispositivo que apresentou as melhores propriedades de transporte, luminância, eficiência de corrente e eficiência de potência foi o Dispositivo 4 baseado em $Alq_3$. Este fato pode ser explicado a partir da análise das duas interfaces $Alq_3$/Al e β-NPB/$Alq_3$, através do estudo dos diagramas rígidos de bandas de energia dos dispositivos onde pode-se observar que o menor valor na barreira de injeção de elétrons corresponde ao da interface do $Alq_3$/Al[20] de 1,2eV; que permite que mais elétrons participem no transporte. Além disso, o Dispositivo 4 é o único que forma uma zona de recombinação radioativa na qual os pares elétron-buraco, ficam confinados na interface β-NPB/$Alq_3$, ajudando a aumentar a taxa de recombinação radiativa destes pares. Na tabela 5-6, são escritas de forma sucinta as propriedades dos dispositivos: luminância, eficiência de corrente e eficiência de potência.

## 5.8. Utilização dos complexos Li[TR(q)$_4$] como camadas transportadoras

Os complexos de Li[TR(q)$_4$] onde TR = $La^{3+}$, $Y^{3+}$ e $Lu^{3+}$, apresentaram boas propriedades de transporte entre os dispositivos bicamada. Por esta razão, propôs-se a fabricação de OLEDs multicamadas baseados nestes complexos, em que estes atuem como camada transportadora de elétrons.

A estrutura dos OLEDs multicamadas é formada pelas seguintes camadas: i) transportadora de buracos (β-NPB), ii) camada emissora [Eu(DBM)$_3$phen], iii) camada transportadora de elétrons e bloqueadora de buracos BCP e iv) camada transportadora de elétrons Li[TR(q)$_4$], veja Figura 5-43. Neste caso, portanto, estaremos avaliando o comportamento destes complexos somente como, transportadores de cargas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

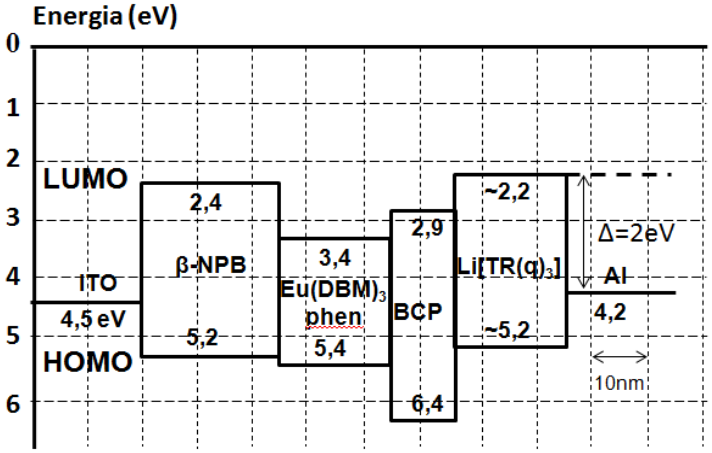



**Figura 5-43** Diagrama rígido de bandas de energias dos Dispositivos 5, 6 e 7.

As Figuras 5-44 até 5-46 exibem os espectros de EL para os Dispositivos 5,6 e 7, respectivamente para diferentes valores de tensões à temperatura ambiente. É possível identificar para todos os dispositivos as transições típicas do íon $Eu^{3+}$ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ com elevada intensidade de emissão, além disso os espectros de EL não apresentaram bandas de emissão do β-NPB, ou BCP, o que mostra as potencialidades dos complexos na utilização em OLEDs como camada transportadora.

Os dispositivos apresentaram correntes de funcionamento relativamente baixas na faixa de 0-25μA, ao custo de tensões altas de 23 ate 34 V (veja gráficos inseridos nas figuras 5-44 até 5-46), indicando assim, um possível problema de injeção de cargas (veja capitulo 2). A barreira de injeção de elétrons apresenta um valor alto de Δ = 2eV, correspondente à diferença entre o nível de Fermi do alumínio e o LUMO dos complexos tetrakis; o que dificulta a injeção de portadores de carga (elétrons) nos dispositivos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

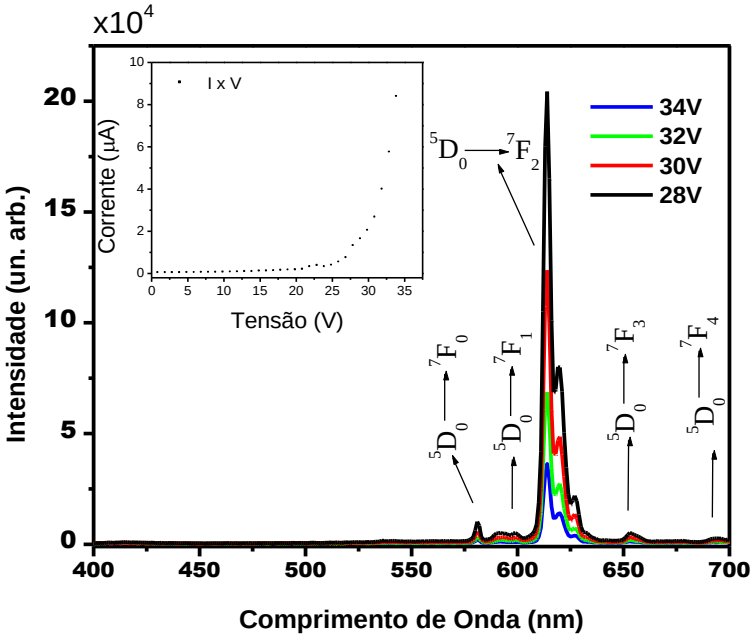



**Figura 5-44** Espectro de EL à temperatura ambiente do Dispositivo 5, Gráfico inserido:curvas (I-V).

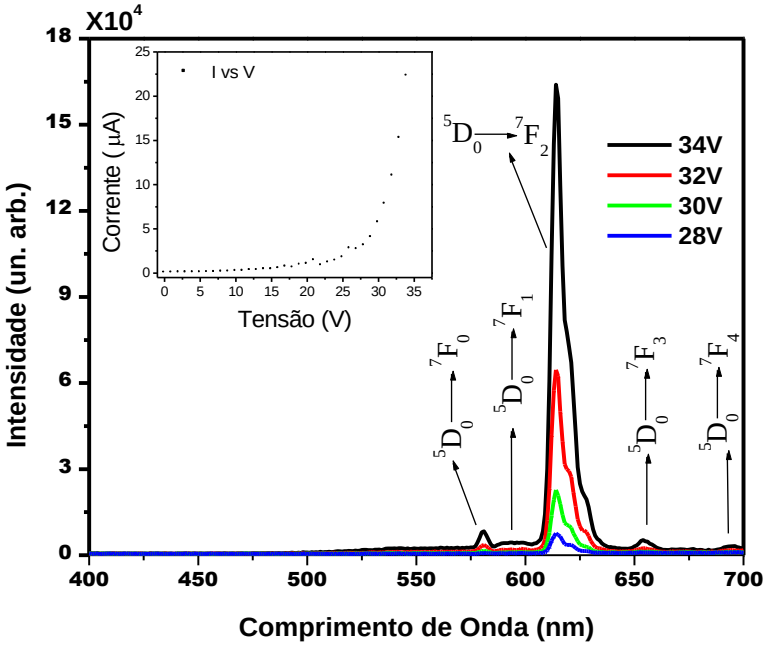



**Figura 5-45** Espectro de EL à temperatura ambiente do Dispositivo 6. Gráfico inserido:curva (I-V).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

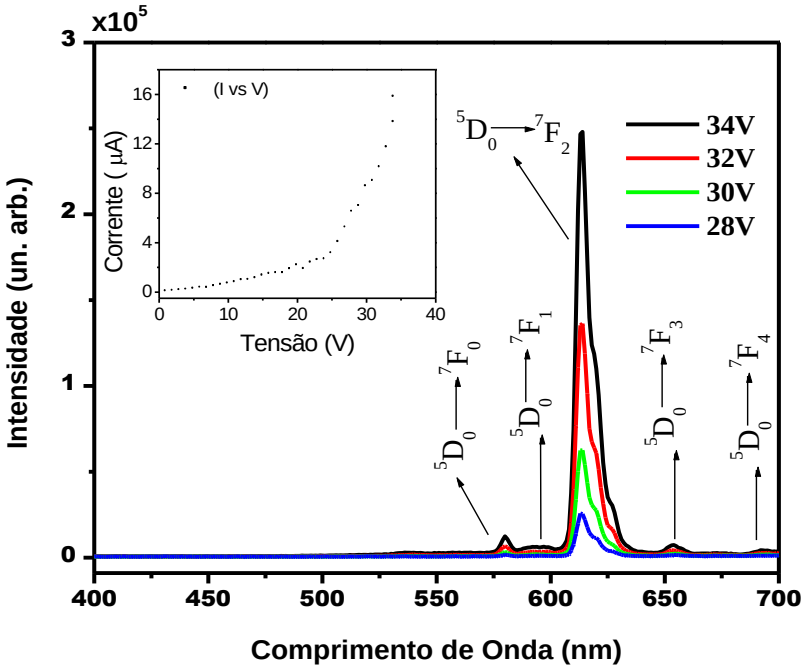



**Figura 5-46.** Espectro de EL à temperatura ambiente do Dispositivo 7. Gráfico inserido:curva (I-V).

Os gráficos inseridos nas figuras de EL dos dispositivos 5,6 e 7 correspondem as curvas I-V; que apresentam um comportamento típico de diodo. Estes dispositivos apresentaram emissão eletroluminescente com tensões de aproximada 23 ate 25 V e atingiram o máximo de tensão de trabalho em torno de 34 V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

## Referências

[1] Baldo, M. A.; Soos, Z. G.; Forrest, S.R. **Local order in amorphous organic molecular thin films**, Chemical Physic Letters 347, p. 297-303, 2001.

[2] Garbuzov, D. Z. et al. **Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate ($Alq_3$) thin films.** Chemical Physics Letters 249, p. 433-437, 1996.

[3] Perkampus, H. H.; Kortum, K. **Über die Elektronenanregungsspektren einiger Metall-8-hydroxy-chinolinate,-4-hydroxy-acridinate und 4-hydroxyphenazinate** Fresenius Journal of Analytical Chemistry 190, p.111-126, 1962.

[4] Bulovic, V. et al. Organic Electronic Materials, Berlin, 2001.

[5] Aziz, A.; Narasimhan, K. L. **Subband gap optical absorption and defects in Tris(8 hydroxy quinolato) aluminium.** Synthetic Metals 131, p. 71-77, 2002.

[6] Martin R. L. et al. **ubband gap optical absorption and defects in Tris(8 hydroxy quinolato) aluminium.** Physic Review B 61, p. 15804-15811, 2000.

[7] Burrows H.D., fernanddes M., De Melo J. S., Monkman A.P., Navaratnam S., J. Am. Chem. Soc. 125, p.15310, (2003).

[8] Jayanthi, S. S.; Ramamurthy, P. **Excited Singlet State Reactions of Thiopyrylium with Electron Donors: Electron Transfer, Induction of Triplet by Internal and External Heavy Atom Effect, and Comparison of Pyrylium and Thiopyrylium Reactions.** The Journal of physical Chemistry A 102, p. 511-518, 1998.

[9] Ballardini, R. et al. **Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior.** Inorganic Chemistry 25, p. 3858-3865, 1986.

[10] McGlynn, S. P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. **Molecular spectroscopy of the Triplet State.** PrenticeHall, New York, 1969.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA

[11] Baldo M.A., Forrest S. R., **Transient analysis of organic electrophosphorescence: I. Transient analysis of triplet energy transfer.** Physic Review B 62, p. 10958-10966, 2000.

[12] Kunkely, H. et al. **Photoluminescence of 8quinolinolato(trioxo)rhenium(VII).** Inorganic Chemistry Communications 3, p. 645-647, 2000.

[13] Simon, C. **Lanthanide and Actinide chemistry**, Jhon Wiley & Sons, great Britain, 2006.

[14] Bunzli, J. C.; Chopin, G. R. **Lanthanide Probes in life, Chemical and earth scientes-Theory and Practice**, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[15] Chen, C.H.; Jianmin, S. **Metal chelates as emitting materials for organic electroluminescence.** coordination Chemical Reviews 171, p 161-174, 1998.

[16] Bhatnagar, D. C.; Forster, L. S. **The luminescence of oxines and metal oxinates.** Spectrochimica Acta 21, p. 1803-1807, 1965.

[17] Kiy, M. et al. **The luminescence of oxines and metal oxinates.** Applied Physics Letters 80, p.1198-1200, 2002.

[18] Kepler R.G., et al. **Electron and hole mobility in *tris*(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum.** Applied Physics Letters 66, p. 3618-3620, 1995.

[19] Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G. **Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode.** Applied Physics Letters 70, p.152-154, 1997.

[20] Chen, B.J.; Sun, X. W.; Li, Y. K. **Influences of central metal ions on the electroluminescene and transport properties of tris-(8-hydroxyquinoline) metal chelates.** Applied Physics Letters 82, p. 3017-3019, 2003.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0922005/CA