



Flávio Silva Lopes

**Fabricação e caracterização de Diodos Orgânicos
Emissores de Luz (OLEDs) baseados nos complexos beta-
dicetonatos [Eu(dbm)₃phen], [Eu(hfac)₃dpsO] e
[Eu(hfac)₃dbso]**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de mestre pelo Programa de Pós-
graduação em Física do Departamento de Física da PUC-
Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro

Novembro de 2019



Flávio Silva Lopes

**Fabricação e caracterização de Diodos Orgânicos
Emissores de Luz (OLEDs) baseados nos complexos
beta-dicetonatos [Eu(dbm)₃phen], [Eu(hfac)₃dpsO] e
[Eu(hfac)₃dbso]**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Arthur Rodrigues Jardim Barreto

Co-Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Welber Gianini Quirino

UFJF

Prof. Tommaso Del Rosso

Departamento de Física – PUC-Rio

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Flávio Silva Lopes

Graduou-se em Física Bacharelado pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES em 2016.

Ficha Catalográfica

Lopes, Flávio Silva

Fabricação e caracterização de Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) baseados nos complexos beta-dicetonatos [Eu(dbm)₃phen], [Eu(hfac)₃dpsO] e [Eu(hfac)₃dbso] / Flávio Silva Lopes; orientador: Marco Cremona. - Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2019.

116f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2019.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. OLED. 3. Eletrônica Orgânica. 4. Eletroluminescência. 5. Semicondutores Orgânicos. 6. Filmes Finos. 7. Nanotecnologia. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

A toda a minha família.

Agradecimentos

Aos meus pais Maria Helena Silva Lopes e Izidoro Lopes da Silveira pela educação e todo amor que me conduziram até aqui. Aos meus irmãos Alexandre, Cristiano, Cláudia e Ricardo, pelos exemplos e por compartilhar as experiências que tanto me motivaram e me deram força.

Agradeço a minha namorada Gabriela de Castro Silva, por ser exemplo de dedicação e força e por todo carinho e amor que mesmo a distância sempre me motivou e inspirou.

Ao professor Marco Cremona por toda orientação, pela oportunidade de trabalhar neste grupo de pesquisa, por todos os conselhos, pela atenção, compreensão, dedicação e auxílio nos momentos mais difíceis.

Aos colegas da secretaria do departamento de física e da secretaria da Pós-graduação: Giza, Márcia, Malvino, Juliana e Eduardo por toda atenção, suporte e dedicação que me foi dado.

Aos amigos que fiz durante todo o mestrado, dos quais sou muito grato por compartilhar todo o companheirismo, apoio, conversas, ideias e auxílio durante a minha pesquisa. Os meus sinceros agradecimentos à: Rian, Rafael, Arthur, Leonardo, Aline, Alessandra, Harold, Beatriz, Giulia, Tahir, Quaid, Guillermo, Jackes, Gabriel, Caio, Pedro Ventura, e a tantos outros que não cito aqui, mas que carregam a mais cara gratidão em meu coração.

Às agências de fomento CNPq, FAPERJ pelas bolsas de estudo e pelo apoio financeiro. Também à PUC-Rio, pela bolsa de isenção e pela utilização das instalações e laboratórios.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Resumo

Lopes, Flávio Silva; Cremona, Marco (orientador). **Fabricação e caracterização de Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) baseados nos complexos beta-dicetonatos [Eu(dbm)₃phen], [Eu(hfac)₃dpso] e [Eu(hfac)₃dbso]** Rio de Janeiro, 2019. 116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta dissertação de mestrado apresenta como proposta a investigação, a síntese e a caracterização de novos complexos baseados em terras-raras para aplicação em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Para isto, três complexos beta-dicetonatos de Európio foram estudados. O foco da investigação consistiu nos dois novos complexos [Eu(hfac)₃dpso] e [Eu(hfac)₃dbso], sintetizado pelo nosso grupo, cuja principal diferença consistiu em avaliar o comportamento do complexo [Eu(hfac)₃X], em função de dois ligante ancilares: dpso e dbso. O que poderá implicar na variação da absorção do complexo e também no processo de transferência de energia dos ligantes para o íon de Európio. Além disso, um terceiro complexo comercial [Eu(dbm)₃phen] foi empregado com o objetivo de ser utilizado como referência para a fabricação e a otimização da arquitetura dos OLEDs. Estes complexos beta-dicetonatos com ligantes ancilantes coordenados por N ou O foram caracterizados através de diferentes técnicas (ótica, eletroquímica e morfológica), sob a forma de filmes finos e em pó. A partir do estudo e da otimização do OLED baseado no complexo [Eu(dbm)₃phen] se chegou a arquitetura que apresentou um compromisso entre a performance do OLED e o grau de complexidade associado a fabricação. A camada emissora se baseou na técnica de codeposição, onde uma matriz Spiro-2CBP foi escolhida de tal forma que: 1) a energia possa ser transferida para o dopante, no caso, [Eu(dbm)₃phen] e 2) que a mobilidade efetiva no transporte de portadores de carga aumente em relação a baixa mobilidade comum em complexos de beta-dicetonas. A arquitetura otimizada foi ITO/ MoO₃(10nm)/ TAPC(30nm)/ Spiro-2CBP:[Eu(dbm)₃phen] (30nm, 10%)/ TPBi(40nm)/ LiF(0.1nm)/ Al(100nm). A partir desta arquitetura, foram fabricados os outros dispositivos OLEDs com os complexos [Eu(hfac)₃dpso] e [Eu(hfac)₃dbso]. Em estudo comparativo, de acordo com as medidas de eficiência fotométrica de corrente (EFC), verificou-se que o OLED baseado no complexo de [Eu(hfac)₃dpso] apresentou uma eficiência superior ao OLED com [Eu(hfac)₃dbso] apresentando um ganho de 7.5%, para uma densidade de corrente em torno de 75mA/cm². Em

resumo, considerando os resultados dos OLEDs e também da disposição dos níveis de energia tripleto dos ligantes hfac, dbso e dpso, verifica-se que ambas indicam que o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ apresente um melhor desempenho que o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

Palavras-chave

Semicondutores Orgânicos; Beta-dicetona; Terras-raras; Fotoluminescência; Filmes finos; OLED; Codeposição; Eletroluminescência;

Abstract

Lopes, Flávio Silva; Cremona, Marco (Advisor). **Fabrication and characterization of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) based on beta-diketons complexes [Eu(dbm)₃phen], [Eu(hfac)₃dpso] and [Eu(hfac)₃dbso].** Rio de Janeiro, 2019. 116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This master thesis presents as research, manufacture and characterization of new rare-earth-based complexes for application in light-emitting organic diodes (OLEDs). For this, three europium beta-dicetonated complexes were studied. The focus of the investigation was the two new complexes, [Eu(hfac)₃dpso] and [Eu(hfac)₃dbso], synthesized in our group, whose main difference was to evaluate the behavior of the complex [Eu(hfac)₃X], as a function of two ancillary ligands: dpso and dbso. This may imply variations in the absorption of the complex and also in the process of energy transfer from ligands to the Europium ion. Also, a third commercial complex [Eu(dbm)₃phen] was employed as a reference for the manufacture and optimization of OLED architecture. These beta-diketoned complexes with N or O coordinated binding ligands were characterized by different techniques (optical, electrochemical and morphological) in both thin film and powder form. From the study of OLED optimization based on the complex [Eu(dbm)₃phen], the architecture that presented a compromise between the OLED's performance and the degree of complexity associated with its fabrication. The emitter layer was based on the co-deposition technique, where a Spiro-2CBP matrix was chosen because: 1) good energy transfer to the dopant, in this case [Eu(dbm)₃phen] and 2) the effective charge mobility in the co-deposited layer is higher than the common mobility in beta-diketone complexes. The optimized architecture was ITO / MoO₃ (10nm) / TAPC (30nm) / Spiro-2CBP: [Eu(dbm)₃phen] (30nm, 10%) / TPBi (40nm) / LiF (0.1nm) / Al (100nm). From this architecture other OLEDs devices were fabricated with the complex [Eu(hfac)₃dpso] and [Eu(hfac)₃dbso]. The comparative study, according to the current efficiency measurements, found that the [Eu(hfac)₃dpso] complex-based OLED had higher efficiency than the [Eu(hfac)₃dbso] OLED with a gain of 7.5% for a current density of around 75mA /cm². In summary, considering the OLED results and also the arrangement of the triplet energy levels of the hfac, dbso and

dpso ligands, both imply that the $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ complex has a better performance than the complex $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

Keywords

Organic Semiconductors; Beta diketone; Rare earths; Photoluminescence;
Thin films; OLED; Co-deposition; Electroluminescence;

Sumário

1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Objetivos	26
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
2.1 Semicondutores orgânicos	24
2.2 O transporte de cargas em semicondutores orgânicos	30
2.3 Luminescência	31
2.4 Absorção e Fotoluminescência	32
2.5 Eletroluminescência	34
2.6 Íons Terras Raras (TR^{3+})	36
2.6.1 Níveis de energia dos íons terras-raras	37
2.6.2 Complexos beta-dicetonatos de terra-rara	38
2.6.3 Transferência de energia em complexos terras-raras	40
2.6.4 Transição de estados dos complexos de Európio	41
2.6.5 Diferentes tipos de transferência de energia	42
2.7 Princípio de funcionamento dos OLEDs	44
2.7.1 Processo de injeção de cargas	46
2.7.2 Processos de transporte de cargas	48
2.7.3 Formação do éxciton	50
2.7.4 Emissão	52
2.7.5 Cálculo da eficiência de um OLED	52
2.7.6 Diagrama CIE	53
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	47
3.1 Materiais utilizados	47
3.1.1 Moléculas emissoras investigadas	56
3.1.2 Demais materiais orgânicos	56
3.2 Procedimentos experimentais	59
3.2.1 Limpeza dos substratos	59
3.2.2 Deposição de Filmes Finos	60
3.2.3 Deposição por evaporação térmica	60

3.2.4 Técnica de codeposição	62
3.3 Técnicas de caracterização dos filmes	64
3.3.1 Perfilometria	.64
3.3.2 Voltametria Cíclica	65
3.3.3 Espectroscopia de absorção UV-Visível	.66
3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência PL	.68
3.4 Técnicas de caracterização dos dispositivos orgânicos OLEDs	69
3.5 Caracterizações dos OLEDs	69
3.5.1 Espectroscopia de Eletroluminescência (EL)	69
3.5.2 Medidas elétricas, fotométricas e radiométrica	70
 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	 72
4.1 Caracterização dos complexos de terras-raras	72
4.1.1 Medidas de absorção	72
4.1.2 Espectro de Fotoluminescência (PL)	.73
4.1.3 Determinação dos níveis HOMO e LUMO	.75
4.2 OLEDs baseados nos complexos de Európio	77
4.2.1 Filmes codepositados	81
4.2.2 OLED com camada co-depositada [Eu(dbm) ₃ phen]	.84
4.2.3 Densidade de Corrente, Brilho e Eficiência dos OLEDs baseado no complexo [Eu(dbm) ₃ phen]	93
4.3 OLED baseado nos complexos [Eu(hfac) ₃ dpso] e [Eu(hfac) ₃ dbso]	95
4.3.1 Caracterização ótica OLED [Eu(hfac) ₃ dpso]	.96
4.3.2 Caracterização ótica OLED [Eu(hfac) ₃ dbso]	.98
4.3.3 Comparação e caracterização elétrica OLEDs [Eu(hfac) ₃ dpso] e [Eu(hfac) ₃ dbso]	100
 5. CONCLUSÃO	 106
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 110

Lista de Figuras

- Figura 1- (a) Exposição de luminárias de OLEDs; (b) Aplicação da tecnologia OLED no farol de um carro esportivo da Audi [15]; (c) Apresentação da tela OLED flexível e transparente da LG [16]. 24
- Figura 2– Estrutura química de algumas moléculas orgânicas (a) poliacetileno, (b) pentaceno, (c) politiofeno, (d) poli-p-fenilenovinileno e (e) polianilina. [20] 24
- Figura 3- Ligação entre carbonos hibridizados sp^2 mostrando a formação das ligações tipo σ e tipo π [22]. 29
- Figura 4- Processo de *hopping* do portador de carga por entre uma densidade de estados (DOS) gaussianos bem localizados com energia σ . [21]. 31
- Figura 5- Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas presentes em uma molécula desde o processo de absorção até os processos de decaimento radiativos ou não radiativos [27]. As linhas tracejadas representam os estados vibracionais. 33
- Figura 6- Processos de formação de éxciton, de recombinação e de emissão num dispositivo OLED [27]. 35
- Figura 7- Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes (TR^{+3}) [43] com destaque para as transições do íon de Európio estudado nesta dissertação. 39
- Figura 8– Fórmula estrutural de um complexo de beta-dicetona. Dentro do colchete n está representado o ligante principal de beta dicetona e no colchete m, está representado o ligante ancilar. 39
- Figura 9- Representação do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terra-rara [44, 45]. 40

Figura 10- Diagrama de transferência de energia entre os estados tripleto dos ligantes para o íon de Európio.	41
Figura 11- Ilustração do espectro de emissão da molécula doadora superposta ao espectro de absorção da molécula aceitadora [47].	43
Figura 12- Diagrama da transferência de energia do tipo Förster e do tipo Dexter [27].	43
Figura 13- Estrutura de um OLED com mais de uma camada [36].	45
Figura 14- Os mecanismos de funcionamento de um OLED [27] .	45
Figura 15- Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termiônica, onde φ é a altura da barreira de um potencial e V é a tensão aplicada.	46
Figura 16- Tipos de transporte em cada região da curva $J \times F$ para um OLED [51].	49
Figura 17- Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos. Éxcitons de Frenkel localizados em uma única molécula, excitons CT ligeiramente localizada sobre duas ou várias moléculas adjacentes e éxcitons de Wannier-Mott altamente não-localizado com um raio superior ao parâmetro de rede [36].	51
Figura 18- a) Curvas padrões para as cores primárias do CIE. b) Diagrama de cromaticidade CIE 1931.	54
Figura 19- Apresentação das fórmulas químicas e estruturas das séries dos complexos de Európio: $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, respectivamente.	56
Figura 20- Substratos de vidro recoberto com camada de ITO com as dimensões especificadas.	58
Figura 21- Fotografia dos sistema de deposição Leybold 300 acoplada a uma <i>glovebox</i> Mbraum (esquerda), a câmara de deposição (direita, cima), as	

5 disposições possíveis para a colocação de cadinhos na câmara de deposição (direita, baixo) [75]. 61

Figura 22- a) Representação da superposição dos espectros de emissão (PL) da matriz com a absorção (Abs) do dopante em uma camada codepositada. b) Representação esquemática da codeposição com destaque para a posição dos sensores de taxa de deposição e dos cadinhos da matriz e dopante. 63

Figura 23- Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_{GAP} , do GAP. Em detalhe, o diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO, cuja diferença resulta no valor de GAP. 67

Figura 24- Representação esquemática do espectrofluorímetro da PTI: **1.** Lâmpada de arco de *Xe* 75 Watts; **2.** Fendas ajustáveis; **3.** Módulo monocromador de excitação; **4.** Câmara da amostra; **5.** Lentes para focalização; **6.** Suporte para a amostra; **7.** Módulo monocromador de emissão; **8.** Fotomultiplicadora [27] . 68

Figura 25- a) Representação do espectrofluorímetro para medidas de Eletroluminescência e b) detalhe do porta-amostra para OLEDs [27]. 70

Figura 26- a) Representação de dois sistemas de medidas de potência e de luminância: (1.) Detector de Silício (Newport 918-UV) para Vis (2.) Par de lentes convergentes (3.) Representação de um *OLED* devidamente conectado (4.) Medidor Konica Minolta LS-100 (5.) Powermeter Modelo 1936-C Newport (6.) Keithley modelo 2400 b) ilustração do programa de controle e aquisição customizado em Labview no LOEM [75]. 71

Figura 27- a) Espectros de absorção normalizados dos complexos [Eu(hfac)₃dpsO], [Eu(hfac)₃dbso] e b) [Eu(dbm)₃phen] na forma de filmes finos. 73

Figura 28- Espectros de fotoluminescência dos filmes dos complexos a) [Eu(hfac) ₃ dpsO], b) [Eu(hfac) ₃ dbso], c) [Eu(dbm) ₃ phen] e d) Transição de estados do íon de Európio.	74
Figura 29- Voltamograma referente ao complexo de Európio [Eu(hfac) ₃ dpsO].	76
Figura 30- Diagrama rígido de bandas de energia da arquitetura 1 que foi escolhida para a fabricação deste OLED.	77
Figura 31- EL do OLED da arquitetura 1. Pode-se ver um pico em 586 de uma banda de emissão que possivelmente está relacionado a formação de exciplex.	78
Figura 32- (a) Espectro de eletroluminescência 14V com destaque para a banda de emissão (curva gaussiana) centrada a 586nm. (b) destaque para a recombinação exciplex na interface das camadas [Eu(dbm) ₃ Phen] e BCP.	79
Figura 33- Diagrama de bandas rígidas para arquitetura 2.	80
Figura 34- Espectro de EL do OLED de arquitetura 2.	80
Figura 35- PL do filme fino de Spiro 2-CBP sobreposto com a curva de absorção do filme fino de Eu(dbm) ₃ phen.	82
Figura 36- Absorção dos filmes depositados em quartzo de [Eu(dbm) ₃ phen], Spiro-2CBP e do filme de 50 nm de Spiro-2CBP como matriz (95%) codepositado com dopagem de [Eu(dbm) ₃ phen] (5%).	83
Figura 37- Comparação entre os espectros de PL para os filmes: a) puro de [Eu(dbm) ₃ phen] e b) codepositado Spiro-2CBP:[Eu(dbm) ₃ phen] em função da excitação de dois comprimentos de onda.	84
Figura 38- Diagrama de bandas de Energia para o OLED de arquitetura 3.	85
Figura 39- Espectro de EL do OLED de arquitetura 3.	86

Figura 40- Comparação entre o espectro de EL do OLED de arquitetura 3 com os espectros de PL do TAPC, do BCP , do TPBi e do exciplex representado através da curva gaussiana.	87
Figura 41- Diagrama de bandas rígido de energia do OLED de arquitetura 4.	88
Figura 42- Espectro de EL do OLED de arquitetura 4.	89
Figura 43- Comparação entre os espectros EL do OLED de arquitetura 4 com os espectros de PL dos filmes de TAPC e do TPBi.	90
Figura 44- Espectro de EL do OLED de arquitetura 5.	92
Figura 45- a) Curvas densidades de correntes e tensão e b) Curvas de luminância e densidade de corrente em função das arquiteturas.	93
Figura 46- Diagrama rígido de bandas de energia do OLED de arquitetura 6.	97
Figura 47- Espectro de EL do dispositivo de arquitetura 6 dopado com o complexo de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$.	97
Figura 48- Espectro de EL do OLED de arquitetura 6 com as curvas de PL dos materiais com possíveis contribuições de emissão.	98
Figura 49- Diagrama de bandas de energia do OLED de arquitetura 7 dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.	99
Figura 50- Espectro de EL do OLED de arquitetura 7 dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.	99
Figura 51- Espectro de EL do dispositivo de arquitetura 7 com as curvas de PL dos materiais com possíveis contribuições de emissão.	100
Figura 52- As caracterizações dos OLEDs baseados nos complexos de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ forneceram as respectivas curvas: a) Curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada; b) Curvas de luminância em função da tensão; c) Gráficos da luminância	

em função da densidade de corrente; d) Eficiência fotométrica de corrente em função da tensão aplicada. 103

Figura 53- Espectro de PL do filme de Spiro-2CBP sobreposto aos espectros de absorção dos filmes dos complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$. 104

Figura 54- a) Diagrama CIE obtido da PL dos filmes finos dos complexos de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$. b) Diagrama CIE obtido da EL dos OLEDs dos respectivos complexos. 105

Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação dos tipos de luminescência em função de seus respectivos estímulos de excitação.	32
Tabela 2- Lista de materiais utilizados na dissertação.	57
Tabela 3- Valores LUMO e HOMO do $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{dpso}]$ obtidos pela voltametria cíclica, com exceção do $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}$ que os valores foram obtidos da literatura [81].	76
Tabela 4- Arquiteturas de OLEDs desenvolvidas no processo de otimização dos dispositivos.	93
Tabela 5- Comparação entre as densidades de correntes e as luminâncias dos OLEDs fabricados com arquiteturas 1,2,3 e 4, quando aplicado 14V de tensão. Para o dispositivo de arquitetura 5 foi considerado uma tensão de 10V, visto que o OLED queimou antes de alcançar 14V.	95
Tabela 6- Coordenadas CIE dos filmes dos complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, além das coordenadas CIE dos OLEDs produzidos com os mesmos complexos.	105

Lista de abreviações e símbolos

Abs = Absorção

acac = Acetilacetona

Al = Alumínio

Ag = Prata

BCP = 2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina

cd = Candela

CE = Camada emissora

CBB = Camada bloqueadora de buracos

CBE = Camada bloqueadora de elétrons

CI = Conversão Interna

CIB = Camada injetora de buracos

CIE = Commission Internationale d'Eclairage

CIS = Cruzamento intersistema (ISC – intersystem crossing)

Cl = Cloro

CTB = Camada transportadora de buracos

CTE = Camada transportadora de elétrons

dbm = Dibenzoilmetano

dbso = Dibenzoilsulfóxido

DOS = Densidade de estados

dpso = Difenil sulfóxido

EFC = Eficiência fotométrica de corrente

E_g = Gap de energia

EL = Eletroluminescência

EO = Eletrônica orgânica

EQE = Eficiência quântica externa

E'_{ox} = Potencial de oxidação

φ_e = Barreira potencial efetiva

h = Constante de Planck

hfac = *Hexafluoroacetylacetone*

HOMO = *Highest occupied molecular orbital* (orbital molecular mais alto ocupado)

IP = Potencial de ionização

ITO = Óxido de estanho e de índio

J = Densidade de corrente

K = Constante de boltzmann

λ = Comprimento de onda

LiF = Fluoreto de lítio

LUMO = *Lowest unoccupied molecular orbital* (orbital molecular mais baixo desocupado)

LOEM = Laboratório de Optoeletrônica Molecular

MoO₃ = Óxido de Molibdênio

n_0 = Densidade de carga livre gerada termicamente

OLED = Organic light-emitting device (dispositivo orgânico emissor de luz)

OPV = Célula fotovoltaica

PL = Fotoluminescência

S₀ = Estado singleto fundamental

S₁ = Estado singleto excitado

SCLC = *Space charge limited current* (corrente limitada por carga espacial)

SI = Semicondutores inorgânicos

SO = Semicondutores orgânicos

Spiro-2CBP = 2,7-bis (carbazol-9-il) -9,9-spirobifluoreno

T = Temperatura

T₁ = Estado tripleto

TAPC = Di- [4- (N, N-di-p-tolil-amino) -fenil] ciclo-hexano

TCL = *Trapped-charge limited current* (corrente limitada por cargas aprisionadas)

FC = *Crosstalking Factor*

TF = *Tooling Factor*

TFSCLC = *Trap-free space charge limited current* (corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas).

TPBi = 2,2', 2''- (1,3,5-Benzinetriil) -tris (1-fenil-1-H-benzimidazole)

TR⁺³ = Íons terras-raras

tta = Tenoiltrifluoroacetona

μ = Mobilidade de portadores de cargas

χ = Afinidade eletrônica

1.

Introdução

Nossa sociedade experimentou uma grande mudança com o advento da terceira revolução industrial, que se baseou na chegada da eletrônica convencional fundamentada nos semicondutores inorgânicos, como por exemplo, o silício e o germânio. A partir destes semicondutores, desenvolveu-se toda uma indústria que fornece dos mais variados produtos eletrônicos: computadores, televisores, celulares, satélites, entre outros.

Nos últimos 30 anos, testemunhamos o rápido avanço da área da eletrônica orgânica (EO), muito motivada pelas propriedades dos semicondutores orgânicos. Atualmente já encontramos no mercado, produtos baseados nestes materiais, como por exemplo, a tecnologia de display orgânicos que ganhou popularidade no comércio global devido ao aumento nas vendas de smartphones e smart-TVs.

O rápido crescimento se deu em virtude de um ambiente interdisciplinar onde pesquisadores de diferentes áreas convergiram esforços buscando entender e desenvolver novos semicondutores orgânicos (SO). Em comparação com os semicondutores inorgânicos (SI), os SO são interessantes por apresentarem características distintas dos SI, como por exemplo: uma versatilidade química em termos de combinações de estruturas orgânicas na síntese de novos materiais, uma maior variabilidade nos espectros de emissão, um baixo valor associado a fabricação de dispositivos orgânicos e a possibilidade de utilizá-los para a fabricação de dispositivos sobre substratos flexíveis e/ou biocompatíveis.

Todas essas características dos SO possibilitaram o desenvolvimento de dispositivos, tais como: OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) [1] em português-diodo orgânico emissor de luz; (ii) OFET (*Organic Field- Effect Transistor*)-

transistores orgânicos de efeito de campo [2]; (iii) OPV (*Organic Photovoltaic*)-células fotovoltaicas orgânicas [3]; (iv) sensores óticos e químicos [4]; e (iv) baterias orgânicas híbridas com metais [5].

Dentre as diversas áreas de pesquisa da EO, o desenvolvimento de OLEDs se encontra amplamente estabelecido. A principal motivação que proporcionou o desenvolvimento dos OLEDs se consistiu nas áreas de iluminação e displays, onde tornou-se possível as seguintes ideias: possibilidade de telas flexíveis, maior ângulo de visão, tempo de resposta mais rápido, alto contraste, cores vibrantes, maior eficiência na conversão de energia em luz, maior luminância [6], [7], [8].

Apesar da tecnologia de OLEDs estar amplamente estabelecida atualmente, a observação de certa emissão luminosa a partir de uma excitação elétrica foi observada em 1963, quando Pope et al. relataram a observação da eletroluminescência em cristais de antraceno quando sujeitos a uma tensão de 400V [9]. Apenas um ano depois, em 1964, Heilfrich e Schneider repetiram o feito reduzindo em aproximadamente um quarto a tensão utilizada: 100V [10].

Um dos fatos que é considerado um marco na história da eletroluminescência de compostos orgânicos foi a publicação do artigo de Tang e Van. Slyke, em 1987, sobre a fabricação do primeiro dispositivo eletroluminescente a base de compostos orgânicos que funcionava a baixas tensões (menores que 10 V) [11]. Outro acontecimento de igual importância ocorreu em 1990, quando Burroughes et al. anunciaram a fabricação de dispositivo emissor de luz que utilizava um polímero conjugado como camada emissora [12].

Desde então novos semicondutores orgânicos têm se tornado realidade e uma crescente evolução em termos de eficiência de iluminação e de condução de cargas tem sido verificado. Logo podemos dizer que desenvolvimento em pesquisas de Eletrônica Orgânica (EO) já alcançou o mercado tecnológico, onde bilhões de dólares são investidos em pesquisas.

Tal reflexo pode ser observado na região da Ásia-Pacífico que detém a maior participação de mercado devido à presença de empresas de renome mundial, como LG Electronics e Samsung Electronics, entre outras [13]. No ano de 2018, o setor

de displays registrou um valor de US \$ 25,5 bilhões, subindo para US \$ 30,3 bilhões em 2019. Mais de US \$ 15 bilhões foram investidos no setor de displays orgânicos de 2016 a 2018 [14], com fabricantes de painéis baseados principalmente na China, Coréia, Japão e Taiwan. A estimativa é que mais US \$ 25.731 milhões sejam investidos até 2023.

Na Figura 1 são apresentados exemplos de aplicações de dispositivos OLEDs como (a.) iluminação de ambientes, (b.) iluminação automotiva, protótipo de farol traseiro de um Audi cupê TT, desenvolvido pela OSRAM em 2016 e uma Tela flexível e transparente de OLED da LG.

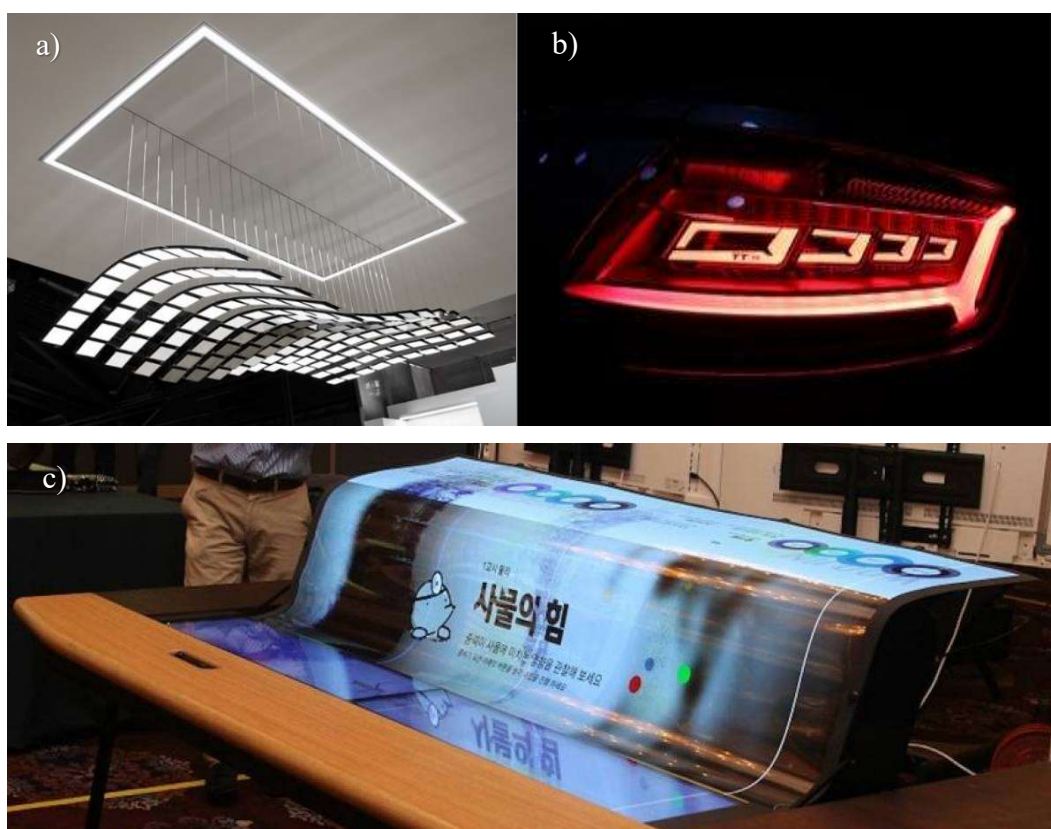


Figura 1- (a) Exposição de luminárias de OLEDs; (b) Aplicação da tecnologia OLED no farol de um carro esportivo da Audi [15]; (c) Apresentação da tela OLED flexível e transparente da LG [16].

Existem alguns centros de pesquisa aqui no Brasil que trabalham no estudo de materiais. Entretanto, poucos deles se dedicam à pesquisa de materiais semicondutores orgânicos e ainda menos se empenham no desenvolvimento de dispositivos propriamente ditos [17]. Aqui existem iniciativas nacionais como, por exemplo, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica

INCT-INEO, onde grupos de pesquisa distribuídos nos estados unem competências para pesquisa interdisciplinar. O nosso grupo (LOEM-Laboratório de Optoeletrônica Molecular) possui uma vasta experiência no estudo de caracterização de novos materiais e na fabricação de dispositivos orgânicos como, por exemplo, OLEDs, OPVs, OFET e foto sensores. No panorama nacional, o nosso grupo se posiciona como um dos poucos grupos de referência na área de eletrônica orgânica, principalmente pela capacidade de desenvolver dispositivos, além do pioneirismo no emprego de moléculas pequenas. O desenvolvimento de OLEDs baseados em complexos orgânicos de terras-raras é um dos pontos de força do nosso grupo. Os complexos beta-dicetonas de terras-raras são formados por ligantes beta-dicetonas que são ligados ao íon terra-rara e este ligado a outros ligantes chamados ancilares. Estes ligantes são responsáveis pelo efeito antena que consiste na absorção de energia por parte dos ligantes, essa energia é transferida para o íon terra-rara que por sua vez irá emitir luz. Dessa forma são usados as betas-dicetonas visando aumentar o espectro de absorção do complexo e que promovam a transferência de energia para o íon terra-rara com o consequente aumentando da emissão do mesmo. Nos próximos capítulos esses processos de absorção de luz, transferência de energia e emissão serão discutidos em maior profundidade.

Neste trabalho, foram realizados estudos de investigação de dois novos complexos e de um complexo comercial, baseados no íon Európio (terra-rara), aplicados em dispositivos OLEDs. Os dois novos complexos de Európio baseados em $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, foram sintetizados e fornecidos pelo pós doutorando no nosso grupo, o Dr. Zubair Ahmed, sendo que ambos possuem ligantes ancilares coordenados por O. No caso do complexo comercial de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, o ligante ancilar é coordenado por N. A proposta inicial desta investigação consistiu em se observar as diferenças entre os OLEDs, fazendo uso dos complexos de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ como camadas emissoras. Para isto, os complexos foram caracterizados através de diferentes técnicas (ótica, eletroquímica e morfológica) e sob a forma de filmes finos.

Para a fabricação de dispositivos OLED, foi utilizado inicialmente o complexo de európio comercial $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ com o objetivo de se encontrar

uma arquitetura eficiente e de menor grau de complexidade. A partir do estudo de otimização da arquitetura, foi possível alcançar o objetivo final desta dissertação que consistiu na aplicação e na fabricação dos novos complexos de Európio nos OLEDs.

Esta dissertação está organizada em 5 capítulos. Inicialmente é apresentada a introdução, seguido pelo capítulo 2, fundamentos teóricos, onde serão apresentados os principais conceitos que embasarão esta dissertação, o capítulo 3 com os materiais e os procedimentos experimentais onde serão destacadas as metodologias usadas. No capítulo 4 serão apresentados os resultados desta dissertação, assim como as discussões e implicações. Finalmente o capítulo 5 com as conclusões e os trabalhos futuros desta dissertação.

1.1

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo comparativo de OLEDs baseados em complexos beta-dicetonas de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, motivado pela obtenção de dispositivos com alta pureza espectral de emissão no vermelho. Para isto, foi utilizado o complexo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ como camada emissora para a fabricação e otimização dos OLEDs, sendo que como escolha do melhor dispositivo levou-se em conta o compromisso dos resultados das caracterizações entre: o brilho, a pureza da cor obtida pelo espectro de eletroluminescência (EL), a eficiência fotométrica de corrente (EFC) e a degradação dos dispositivos.

Para isso, são previstos os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterizar do ponto de vista físico e químico os novos complexos beta-dicetonas de Európio: $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$; $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$;
2. Depositar por evaporação térmica e caracterizar os filmes finos dos complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$:
 - a. Espectroscopia de eletroluminescência UV-Vis.
 - b. Espectroscopia de fotoluminescência (PL).
 - c. Medida de Perfilometria.

3. Codepositar filmes finos dos três complexos na matriz Spiro-2CBP (2,7-*Bis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluorene*).
4. Desenvolver uma arquitetura eficiente de OLED utilizando um composto comercial com o [Eu(dbm)3phen] como camada emissora.
 - a. Caracterizar as propriedades elétricas e óticas dos OLEDs de diferentes arquiteturas com o [Eu(dbm)3phen]:
 - i. Espectroscopia de eletroluminescência (EL).
 - ii. Medidas de tensão, corrente e potência.
 - iii. Medidas de luminância.
 - iv. Cálculos de eficiência fotométrica de corrente (EFC) e eficiência quântica externa (EQE).
5. Com a arquitetura otimizada, fabricar e caracterizar os OLEDs baseados nos complexos [Eu(hfac)3dpso] e [Eu(hfac)3dbso] a partir das seguintes técnicas:
 - a. Espectroscopia de eletroluminescência.
 - b. Medidas de tensão, corrente e potência.
 - c. Medidas de luminância.
 - d. Cálculos de eficiência fotométrica de corrente (EFC) e eficiência quântica de externa (EQE).
6. Realizar um estudo comparativo entre as propriedades de EL obtendo-se também a pureza da cor, fenômenos de transferência de energia e das eficiências dos dispositivos.

2.

Fundamentos teóricos

2.1

Semicondutores orgânicos

A eletrônica orgânica (EO) se baseia na utilização dos semicondutores orgânicos. Os SO pertencem a uma classe de materiais que agregam as vantagens eletrônicas dos semicondutores além das propriedades químicas e mecânicas próprias dos materiais orgânicos [18].

Os SO são materiais formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio podendo estar ligados a outros átomos tais como, enxofre, oxigênio e nitrogênio, podendo ser classificados, a princípio, em duas categorias: (a) polímeros ou (b) moléculas pequenas [19]. Na Figura 2 são apresentados alguns exemplos destes materiais.

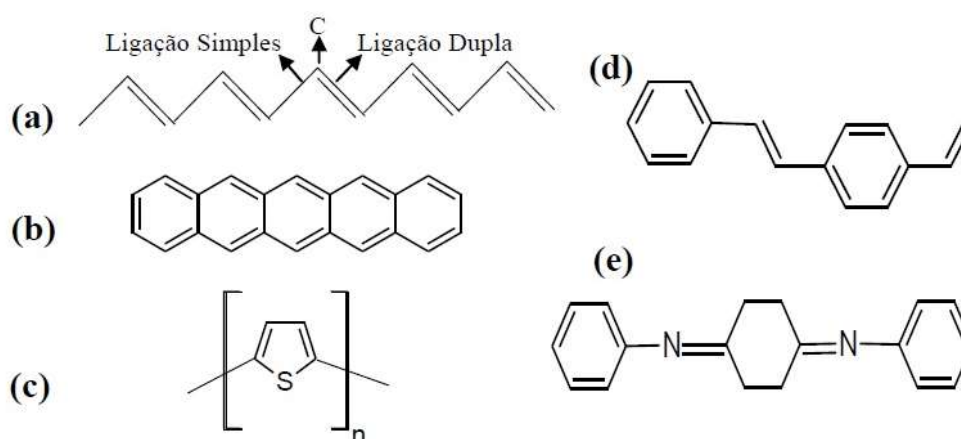


Figura 2— Estrutura química de algumas moléculas orgânicas (a) poliacetileno, (b) pentaceno, (c) politiofeno, (d) poli-p-fenilenovinileno e (e) polianilina. [20]

O processo de condução elétrica em semicondutores orgânicos está atribuído a suas ligações conjugadas (ligações simples e duplas alternadas) que são formadas por átomos de carbono e possuem orbitais atômicos hibridizados (Figura 3). Dos três orbitais sp^2 , dois formam ligações do tipo σ com os outros carbonos vizinhos e o terceiro orbital sp^2 forma a última ligação σ com um átomo de hidrogênio ou um radical [21]. A formação das ligações π , se origina da possível sobreposição dos orbitais perpendiculares p_z . Estas duas ligações em p_z juntas, dão origem aos orbitais moleculares ligantes π , dos quais os portadores de cargas são transportados. Estes orbitais são conhecidos como orbital molecular mais alto ocupado (HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*) e antiligantes π^* , cujo o orbital é chamado de orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [22].

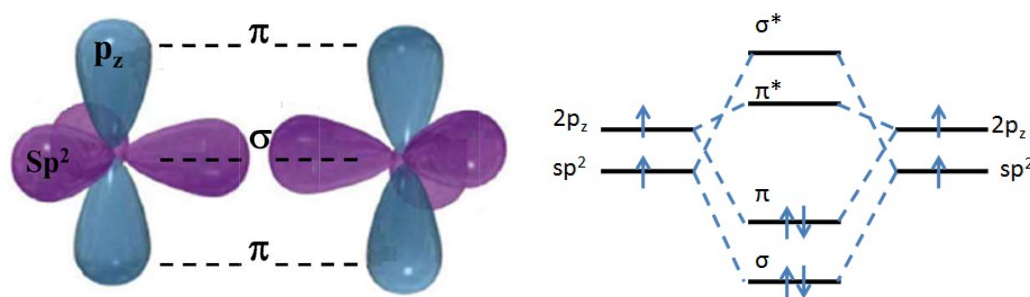


Figura 3- Ligação entre carbonos hibridizados sp^2 mostrando a formação das ligações tipo σ e tipo π [22].

Uma vez que, as ligações π são as mais fracas das ligações, os elétrons existentes podem ser excitados a níveis mais altos, em π^* , assim podendo transitar pelas superposições dos orbitais p_z . O que resulta na deslocalização de elétrons ao longo da molécula por meio dos orbitais π .

Nos semicondutores orgânicos, a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é conhecida como *gap* de energia (E_g) ou *bandgap*, ou seja, essa é uma região de energia proibida para os elétrons.

2.2

O transporte de cargas em semicondutores orgânicos

Da mesma forma que nos semicondutores inorgânicos (SI), os SO podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (semicondutor tipo-n) ou transportadores majoritários de buracos (semicondutor tipo-p). No entanto, os filmes finos de semicondutores orgânicos, amplamente utilizados na eletrônica orgânica, não possuem uma rede cristalina ou bem organizada para a maioria dos casos.

Em geral, os SO possuem um grande número de defeitos (armadilhas em energia) em sua estrutura química originados no processo de síntese do material, ou devido a processos de degradação térmica (que podem gerar 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.

Como consequência desta grande distribuição de defeitos nos compostos orgânicos, o transporte de cargas é limitado por estados de energia localizados. Por isso o transporte se torna lento e bastante incoerente o que exige, em muitos casos, processos de dopagem. Em todos os semicondutores orgânicos o transporte tanto de elétrons como de buracos é realizado por meio de um mecanismo conhecido como hopping [23] no qual o portador de carga se desloca (saltando) pelos estados de energia bem definidos que constituem os níveis HOMO e LUMO segundo uma distribuição do tipo gaussiana (Figura 4). Os buracos são transportados pelo HOMO e os elétrons pelo LUMO. Os buracos e os elétrons devido a interações coulombianas com a vizinhança local do filme fino causam uma distorção na rede. Esta distorção carregada positivamente (para buracos) ou negativamente (para elétrons) é chamada de pólaron (positivo ou negativo respectivamente) [24].

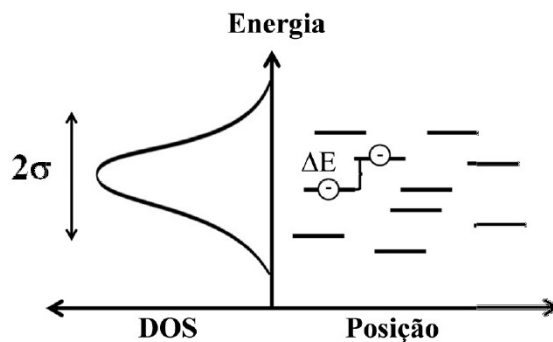


Figura 4- Processo de *hopping* do portador de carga por entre uma densidade de estados (DOS) gaussianos bem localizados com energia σ . [21].

A mobilidade do semiconductor orgânico μ depende do campo elétrico e da temperatura conforme apresentado na eq. (1):

$$\mu(F, T) \approx \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \exp\left(\frac{C\sqrt{F}}{kT}\right), \quad (1)$$

onde ΔF é a energia de ativação para o salto, F é o campo aplicado, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e C é uma constante.

Para materiais amorfos o transporte de cargas depende da mobilidade dos portadores de cargas e do número de armadilhas energéticas presentes.

2.3

Luminescência

O processo de emissão de fótons através da relaxação de elétrons no estado excitado, singleto S_1 ou tripleto T_1 , para o estado fundamental de um material é denominado de luminescência. Em função do estímulo de excitação provocado podemos classificar a luminescência por diferentes tipos. Na Tabela 1 podemos ver a classificação dos tipos de luminescência em função dos estímulos de excitação.

Tabela 1: Classificação dos tipos de luminescência em função de seus respectivos estímulos de excitação.

Tipos de luminescência	Fontes de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Radioluminescência	Radiação Ionizante
Quimioluminescência	Processos Químicos
Termoluminescência	Calor
Triboluminescência	Atrito
Eletroluminescência	Campo Elétrico

Nesta dissertação foram estudados os processos dos fenômenos relacionados à fotoluminescência para os materiais orgânicos e a eletroluminescência para os dispositivos orgânicos fabricados.

2.4

Absorção e Fotoluminescência

A incidência de uma radiação contínua (feixe de luz) sobre uma amostra resulta em absorção da radiação, onde as moléculas passam de um estado de energia mais baixa (estado fundamental) para um estado de energia maior (estado excitado). Segundo o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons no estado fundamental ocupam os orbitais moleculares σ ou π , onde o último orbital ocupado é chamado de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia). No estado excitado, os elétrons ocupam os orbitais moleculares LUMO (orbitais moleculares desocupados de menor energia).

A radiação absorvida é quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental [25]. A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula.

Absorção: O processo consiste na excitação de um fóton com energia ($h\nu$) igual ou superior ao *gap* de energia de uma molécula. A absorção de um fóton eleva a molécula do estado fundamental para o estado excitado ($S_0 \rightarrow S_{1,2}$). Tipicamente

esta transição é extremamente rápida em relação aos outros processos, da ordem de 10^{-15} s. Não há deslocamento do núcleo, de acordo com o princípio de Franck-Condon.

Para a demonstração dos mecanismos envolvidos no processo de luminescência, destacamos o processo de fotoluminescência, representado através do diagrama de Jablonski [26], conforme podemos ver na Figura 5, onde podem ser verificados os processos de absorção de fótons, de conversão interna, de fluorescência, do cruzamento intersistema e de fosforescência.

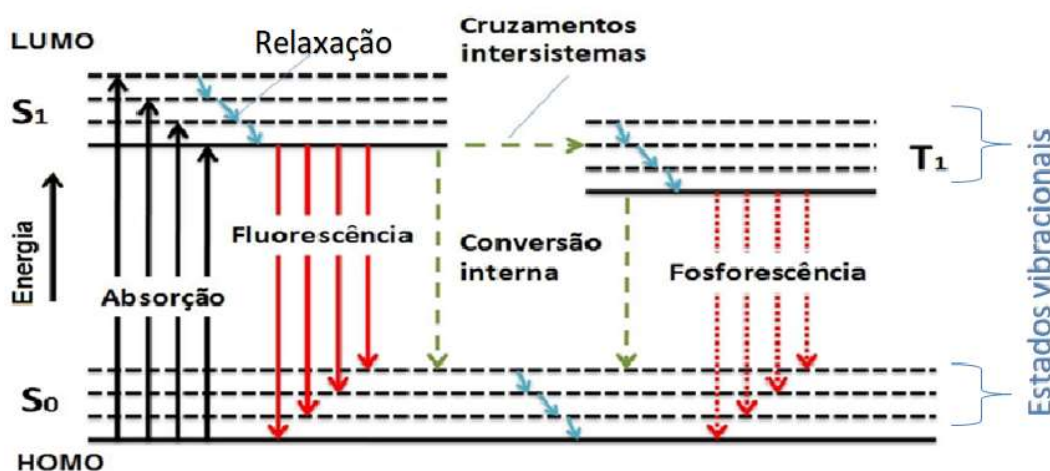


Figura 5- Diagrama de Jablonski ilustrando as transições eletrônicas presentes em uma molécula desde o processo de absorção até os processos de decaimento radiativos ou não radiativos [27]. As linhas tracejadas representam os estados vibracionais.

Devido ao fato de existirem diversos subníveis (roto-vibracionais) na molécula, são observadas bandas ao invés de linhas finas no espectro de absorção.

Em resumo, quando moléculas orgânicas são excitadas, estas podem apresentar processos de decaimentos radiativos e não radiativos. Os decaimentos não-radiativos correspondem na dissipação de energia do estado excitado por relaxação vibracional. Já os mecanismos de decaimento radiativo consistem na emissão de luz e podem ser classificados como fluorescência ou da fosforescência. Estes processos são descritos a seguir:

Conversão Interna (CI): é um decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em sólidos, este processo é seguido

por uma relaxação vibracional para o nível mais baixo do estado eletrônico final, com tempo de decaimento característico de 10^{-13} a 10^{-11} s.

Cruzamento Intersistema (CIS): é uma transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes aos estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada, com um elétron no menor nível vibracional do estado S_1 pode transferi-lo para um nível vibracional isoenergético do estado tripleto T_1 seguindo então para uma relaxação vibracional até nível mais baixo de T_1 . O cruzamento intersistema pode ser suficientemente rápido (10^{-7} – 10^{-9} s) para competir com outros caminhos de decaimento a partir de S_1 (fluorescência e conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$).

Fluorescência: é definida como o decaimento radiativo de um estado singleto excitado para um estado de menor energia (normalmente o estado fundamental) com mesma multiplicidade de spin, ou seja, a emissão de fótons originada a partir da transição entre os estados $S_1 \rightarrow S_0$ sem a variação do momento do spin ($\Delta S=0$). Dos éxcitons gerados, apenas éxcitons de singleto participam do processo radiativo. O tempo de decaimento característico para a emissão tipo singleto-singleto de um fóton é 10^{-9} – 10^{-6} s [26].

Fosforescência: é um decaimento radiativo de um estado de vibração do mais baixo estado eletrônico de tripleto para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) ($\Delta S=1$). Tal transição é proibida devido a regra de spin. No entanto, é observada quando existe um forte acoplamento spin-órbita, é também relaxada em determinados casos a temperatura ambiente. Esta transição é um processo muito lento, da ordem de 10^{-3} a horas. As moléculas, portanto, emitem após a excitação durante um longo tempo [28].

2.5

Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL), consiste na conversão de um estímulo elétrico em radiação luminosa [29], seja em um meio material no estado sólido, gasoso ou no estado de plasma. No caso deste trabalho, a EL é produzida em sólidos, mais especificamente, em filmes finos de moléculas orgânicas.

Para que o OLED emita luz, é aplicada uma tensão entre o catodo e o anodo. Com isso gera-se um campo elétrico através das diversas camadas orgânicas que possibilita a injeção e o transporte de cargas. Os buracos são transportados pelo HOMO e os elétrons pelo LUMO e a recombinação do par elétron-buraco forma uma quase partícula neutra chamada de éxciton, que transporta energia.

Na Figura 6 é apresentado um diagrama que descreve os processos de formação do éxciton, recombinação e o decaimento por meios radiativos e não radiativos. Mais informações sobre o funcionamento de um OLED serão fornecidas na próxima seção.

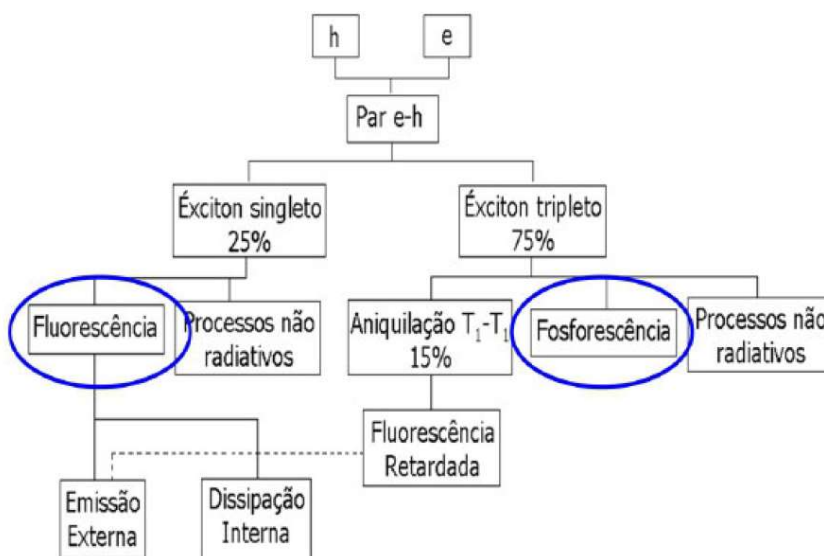


Figura 6- Processos de formação de éxciton, de recombinação e de emissão num dispositivo OLED [27].

De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total $S=0$ (antissimétricos) e são chamados de éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total $S=1$ (simétricos) e são chamados éxcitons de tripleto [30, 31].

Destes éxcitons, somente os de singleto participam da emissão fluorescente, devido ao decaimento do estado excitado para o estado fundamental (antissimétrico) ter uma diferença de spin total $S=0$. Logo o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido pelas regras de seleção, enquanto que o decaimento do éxciton de tripleto que apresenta uma diferença de spin total $S=1$ é proibido.

Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não puder ser utilizada para a luminescência do composto, como é o caso dos compostos fluorescentes, os OLEDs

fabricados com compostos fluorescentes são limitados com eficiência máxima em 25%.

No entanto, existem algumas interações nos compostos fosforescentes, como o acoplamento spin-órbita ou acoplamento entre estados vibracionais, que permitem relaxar as regras de seleção e realizar transições do estado tripleto para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$). Desta forma, é possível obter emissão fosforescente, em OLEDs fabricados com compostos fosforescentes, que possam alcançar uma eficiência máxima teórica de 100%, dado que estão envolvidos os éxcitons de singleto e de tripleto.

2.6

Íons Terras Raras (TR^{3+})

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a denominação “série do lantânio” deve ser utilizada para referir-se aos elementos La [32] até Lu da tabela periódica, enquanto que o termo “lantanídeos” compreende do Ce [33] ao Lu. Se considerarmos também os elementos escândio e ítrio, teremos então o grupo chamado de “terras-raras”.

Os elementos terras-raras, apesar do nome, são bastante abundantes na crosta terrestre. Inicialmente, eles foram assim chamados pois até 1803, os óxidos que continham estes elementos eram obtidos apenas na região da Escandinávia, e possuíam propriedades físico-químicas muito parecidas, tornando sua separação muito complicada. Por isso, eles foram classificados como raros. Naquela época, a denominação geral para óxidos metálicos era “terra”, assim, estes elementos passaram a ser chamados de terras-raras.

A grande dificuldade em se obter separadamente cada uma das terras- raros fez com que fosse necessário mais de um século para que elas fossem corretamente identificadas.

No final do século XVIII, C.A. Arrhenius encontrou um curioso mineral preto nas minas de feldspato de Ytterby, na Suécia, ao qual chamaram de ytterbite [34]. A partir da *yterbite* foram isolados os elementos itérbio, ítrio, térbio, érbio, escândio, hólmio, túlio, disprósio e lutécio. Já no início do século XIX, na cidade

de Bastnäs foi encontrado um mineral que se acreditava ser de ferro-tungstênio, a partir do qual J.J. Berzelius e W. Hisinger obtiveram um óxido branco que chamaram de ceria ou cerita. A partir da ceria foram obtidos lantânio, cério, a mistura dídímio, samário, európio e gadolínio. Dídímio foi depois separado em praseodímio e neodímio.

Já em 1913, Moseley demonstrou que restava apenas uma terra-rara a ser descoberta, o elemento 61, e que elas seriam um total de 17. Ele determinou o número atômico dos elementos e mostrou que a tabela periódica deveria ser ordenada em função do número atômico e não da massa atômica, como propôs Mendeleev. Para o caso dos lantanídeos, isto foi interpretado por Bohr como o preenchimento gradual da subcamada f . A descoberta do elemento 61 teve que esperar até o desenvolvimento de uma nova técnica de separação e o final dos trabalhos na bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial. Em 1947, Marinsky, Glendenin, e Coryell anunciaram a descoberta do elemento que eles chamaram de promécio.

2.6.1

Níveis de energia dos íons terras-raras

Os terra-raras possuem a configuração eletrônica baseada na do Xenônio, $[Xe] 4f^n 6s^2$ ou $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$, onde n varia de 1 à 14 (Ce a Lu), que é uma das principais características dos terra-raras: possuir a subcamada f incompleta, com exceção apenas do La e do Lu. Os elétrons de valência estão localizados nas subcamadas $6s 5d$, mas ao formarem íons trivalentes, os terra-raras assumem a configuração $[Xe] 4f^n$ e os elétrons presentes na subcamada f são blindados pelas subcamadas mais externas e totalmente preenchidas $5s^2 5p^6$. Com isto, os elétrons das camadas f interajam muito fracamente com outros átomos ou moléculas ao redor, e também suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico. Quando um íon terra-rara forma um novo composto, o íon trivalente é a forma mais estável [35].

Quanto maior for o número atômico do elemento, maior será o número de elétrons que preenchem a subcamada $4f$, entretanto esses elétrons não são muito eficientes ao exercer a blindagem que atenua o efeito do núcleo sobre os elétrons

mais externos. Com isto, temos o resultado de uma carga nuclear efetiva maior, o que leva a uma diminuição do raio atômico, fenômeno este que é conhecido como “contração lantanídica”. É justamente por conta deste processo e da proteção da subcamada f pelos orbitais $5s^25p^6$ que faz os elementos terras-raras possuírem características físico-químicas tão semelhantes e o motivo de que sempre foram muito difíceis de separar e identificar.

As transições dos elétrons $4f$ são responsáveis por características fotofísicas muito importantes, tais como alta luminescência, possuir linhas de absorção e de emissão muito finas, além de tempo de vida do estado excitado muito longo, da ordem de micro à milissegundos [36]. Os níveis de energia dos íons terras-raras podem ser observados na

Figura 7

No entanto, ainda que muitos compostos de terra-raras apresentem um bom rendimento quântico, a absorvidade molar é baixa, e a excitação direta dos íons TR^{3+} raramente produz materiais altamente luminescentes. Nesse sentido, ligantes orgânicos têm sido cada vez mais utilizados para a produção de complexos de íons terra-raras [37].

2.6.2

Complexos beta-dicetonatos de terra-rara

Existem muitos tipos de ligantes que podem ser utilizados na formação dos complexos com íons de terras-raras; dentre eles destacam-se as piridinas, bipyridinas [38], calixarenos [39], óxidos de trefenilfosfina [40], dimetilsulfóxidos, fenantrolinas [41] e beta-dicetonas [37].

As beta-dicetonas são escolhidas de acordo com o íon de terra-rara, de modo que a transferência de energia dos ligantes beta-dicetona para o íon seja favorecida. A partir da Figura 8 é apresentada a fórmula estrutural de um composto de terra-rara, formado pelos ligantes beta-dicetona e ligantes ancilares. Os radicais R1, R2 e R3, representam os possíveis tipos de estruturas químicas que podem ser anexados.

As beta-dicetonas possuem dois grupos carbonila em sua estrutura, separados por um átomo de carbono. Os radicais utilizados influenciam diretamente nas propriedades do material. A escolha dos ligantes está condicionada a diferença de energia entre os níveis do ligante e dos íons terra-raras. A luminescência do complexo, por exemplo, é altamente influenciada pela posição dos estados tripleto do ligante. Estes estados podem ser determinados a partir de espectros de emissão dos complexos com íon Gd^{3+} a baixa temperatura (77K) [42].

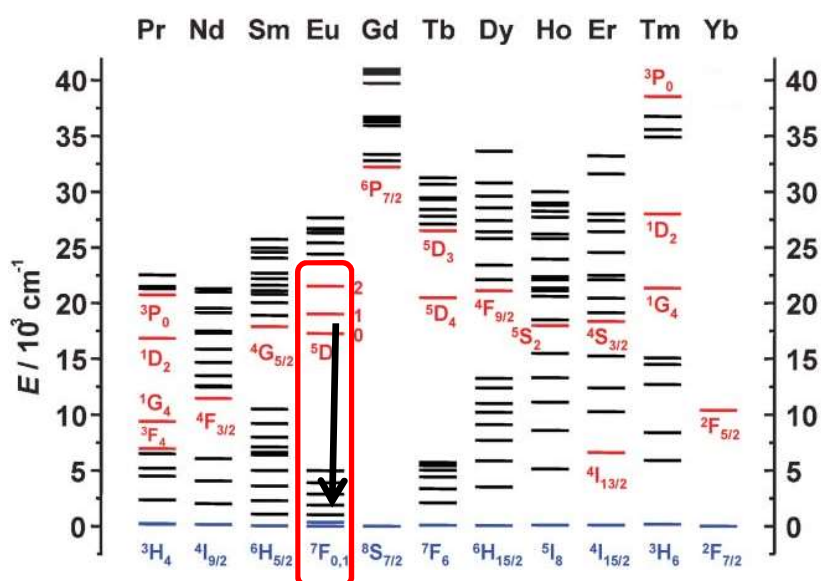


Figura 7- Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes (TR^{3+}) [43] com destaque para as transições do íon de Európio estudado nesta dissertação.

Isto porque o primeiro estado emissor do Gd^{3+} (32.000cm^{-1}) está muito acima dos estados excitados tripletos das beta-dicetonas normalmente utilizadas. Dessa forma, ao registrar-se o espectro de emissão de um complexo com este íon, será observada somente a emissão referente ao ligante em questão.

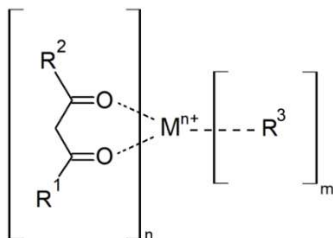


Figura 8– Fórmula estrutural de um complexo de beta-dicetona. Dentro do colchete n está representado o ligante principal de beta dicetona e no colchete m, está representado o ligante ancilar.

No estudo de terras-raras podemos citar o dibenzoilmetano (dbm), o tenoiltrifluoroacetona (tta) e a acetilacetona (acac), que são uma das betadiconas mais utilizadas e cujos os estados T_1 respectivamente são 20.660 cm^{-1} , 20.300 cm^{-1} , 26.000 cm^{-1} .

2.6.3 Transferência de energia em complexos terras-raras

O processo de transferência de energia que ocorre nos complexos de terras-raras é conhecido como “efeito antena” [44, 45, 46]. A excitação direta de íons terras-raras é muito fraca devido a blindagem dos elétrons presentes na subcamada f pelas subcamadas mais externas, o que se observa é uma fraca emissão. O processo de transferência de energia por efeito antena visa aumentar a população de elétrons nos estados excitados do íon terra-rara (TR^{3+}), tornando a emissão de luz mais intensa. Para isto, ligantes orgânicos são cuidadosamente escolhidos para cada íon TR^{3+} visando uma transferência energética eficiente.

Os ligantes orgânicos atuam como “antenas” nos complexos, sendo os responsáveis pela absorção da radiação incidente e também pelo transporte de cargas e pela captura de éxcitons. Uma vez excitados, estes transferem parte da energia para o íon através de transições entre os estados tripletos (T_1) do ligante orgânico para os níveis de energia do íon TR^{3+} .

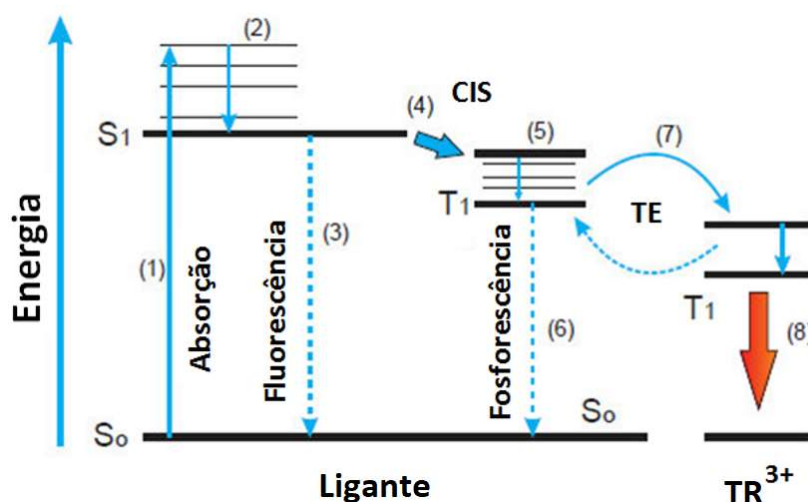


Figura 9- Representação do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terra-rara [44, 45].

Para isto, cabe ressaltar que os níveis de energia do estado tripleto do ligante (ou dos níveis populados) devem possuir uma energia um pouco superior ao do nível emissor do íon terra-rara. Caso contrário, a retro-transferência é favorecida e pode-se observar fenômenos como fluorescência atrasada ou dissipação de energia. É por isso que dependendo do tipo de íon de terra-rara os ligantes orgânicos devem ser escolhidos de forma oportuna.

2.6.4

Transição de estados dos complexos de Európio

Além da fotoluminescência é também extremamente interessante apresentar os mecanismos de absorção e de emissão dos complexos de Európio. Figura 10 é apresentado um esquema onde são destacados os níveis de energia (singlete e tripleto) dos ligantes orgânicos, assim como, os níveis de energia do íon de Európio trivalente.

Este diagrama será importante para discussão dos resultados dos OLEDs que são apresentados mais adiante.

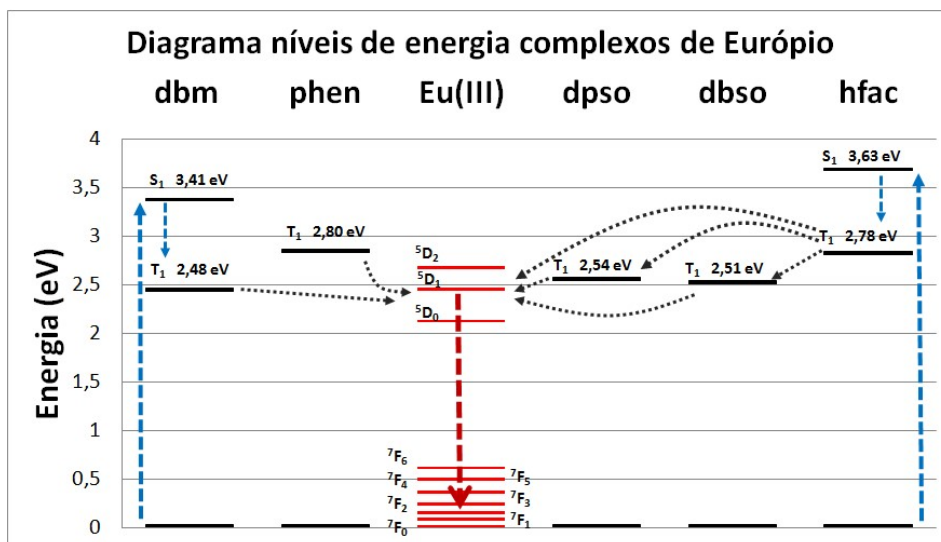


Figura 10- Diagrama de transferência de energia entre os estados tripletos dos ligantes para o íon de Európio.

O mecanismo de transferência de energia, para o complexo de [Eu(dbm)₃phen] se baseia nos ligantes dbm e phen com níveis de energia S₁ de 3,41eV e de T₁ de 2,48eV, S₁ de 3,90eV e T₁ de 2,80eV, respectivamente. Fótons

são absorvidos pelos ligantes orgânicos, transferindo elétrons para os estados excitados de singlete. Para o ligante dbm, toda a energia excitada é transferida para o estado tripleto do dbm e que por sua vez é transferido para o íon de európio. Outra possibilidade é a absorção e a excitação do ligante phen, podendo se destacar duas possibilidades. A primeira consiste na transferência de energia do estado excitado S_1 (3,9eV, não representado na Figura 10) para o estado tripleto 2,80eV e por sua vez a transferência para o íon e a segunda consiste na transferência singlete-singlete do phen para o ligante dbm.

Dentre as muitas transições radiativas permitidas no íon de Európio, na Figura 10, se destacada a transição mais intensa do európio (613nm) que corresponde a transição entre os níveis $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$.

Para os complexos $[Eu(hfac)_3dpso]$ e $[Eu(hfac)_3dbso]$ a transferência de energia se dá pelos ligantes hfac, dpso e dbso. O ligante hfac desempenha um importante papel nestes complexos. A energia absorvida do estado singlete S_1 (3,63eV) é transferida para o estado tripleto do hfac T_1 (2,78eV). A partir deste estado tripleto existem a princípio 2 possibilidades de transferência de energia para o íon de Európio: (a) transição direta do estado tripleto para o complexo ou (b) transferência entre estados tripletos (dbso T_1 2,51eV, dpso T_1 2,54eV) e depois transferência para o íon Európio.

2.6.5

Diferentes tipos de transferência de energia

A transferência de energia intermolecular, pode ocorrer por processos radiativos que incluem a emissão e a absorção de fótons pelas respectivas moléculas doadora e aceitadora. Outra possibilidade de transferência de energia é por meio de processos não radiativos, como por exemplo, a transferência de energia Föster ou Dexter.

i. Transferência de energia radiativa.

Se baseia na emissão de um fóton através da recombinação do éxciton pela molécula aceitadora. Na Figura 11 podemos ver a condição necessária para que esta transferência ocorra, pois consiste na sobreposição do espectro de emissão da

molécula aceitadora com o de absorção da molécula emissora. Este processo pode alcançar longas distâncias, superando até os 10nm.

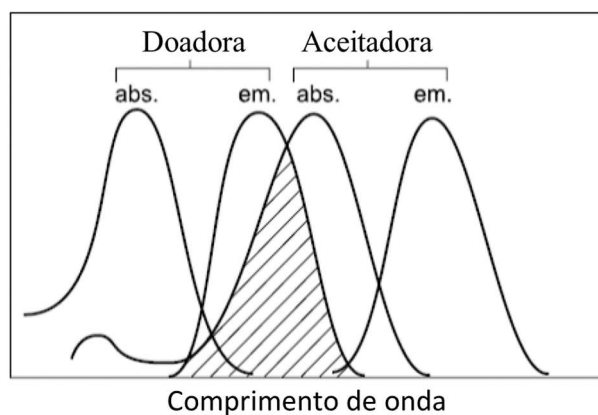


Figura 11- Ilustração do espectro de emissão da molécula doadora superposta ao espectro de absorção da molécula aceitadora [47].

ii. Transferência de energia não radiativa.

Através de interações coulombianas e interações de sobreposição de orbitais intermoleculares, ocorre à transferência de energia não radiativa entre as duas moléculas (doadora e aceitadora). Dentre os possíveis mecanismos desta transferência de energia, podemos citar as transferências do tipo Dexter e Förster, onde se encontram representados na Figura 12.

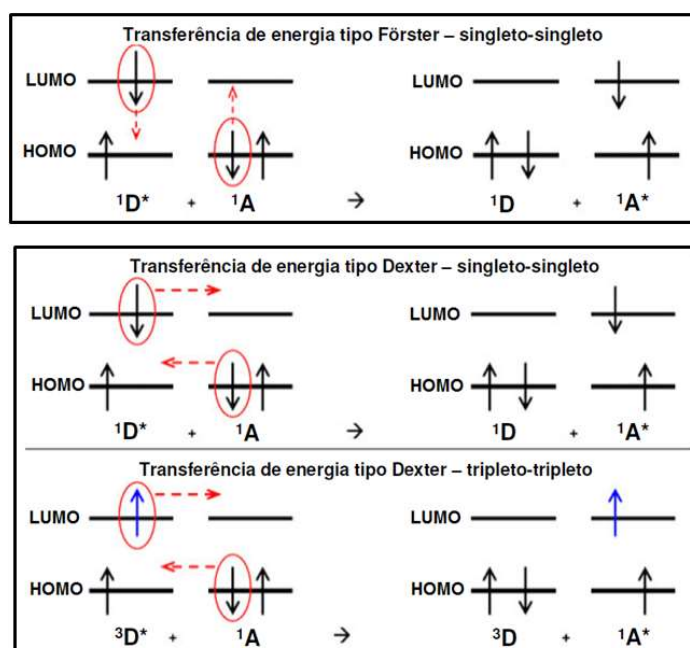


Figura 12– Diagrama da transferência de energia do tipo Förster e do tipo Dexter [27].

- **Transferência de energia tipo Förster**

A transferência de energia tipo Förster [48] ocorre a partir da interação dipolo-dipolo entre as moléculas doadora e aceitadora, o que induz uma transição ressonante da molécula doadora para o estado fundamental e a molécula aceitadora para o estado excitado. Este processo possui um alcance da ordem de 1 a 10nm de distância e com duração de 10^{-9} s. A transferência de energia também depende da sobreposição espectral, apesar de nenhum fóton ser emitido.

- **Transferência de energia tipo Dexter**

A transferência de energia tipo Dexter ocorre a partir da superposição de orbitais intermoleculares entre as moléculas doadora e aceitadora. Este mecanismo de transferência de energia conserva o spin total do sistema e permite o intercâmbio de elétrons entre moléculas. Com a superposição de orbitais moleculares, a transferências de energia de tripleto-triplete e singleto-triplete ocorrem dentro de um alcance muito curto da ordem de 1nm de distância. Além disso, esta transferência é extremamente dependente da distância entre as moléculas doadora e aceitadora.

2.7

Princípio de funcionamento dos OLEDs

Um diodo orgânico emissor de luz (OLED) é constituído por uma sucessão de filmes finos orgânicos entre dois eletrodos metálicos, conforme mostrado na Figura 13. Necessariamente um desses eletrodos deve ser transparente para que possa haver emissão de luz. A arquitetura de um OLED pode variar de acordo com o número de camadas podendo existir arquiteturas de dispositivos bicamada, tricamadas ou multicamadas.

Cada camada no dispositivo desempenha uma determinada função. Dentre elas podemos destacar: camada injetora de buracos (CIB), camada injetora de elétrons (CIE), camada transportadora de buracos (CTB), camada transportadora de elétrons (CTE) e camada emissora (CE). Além disso, podem ser introduzidas na arquitetura do OLED camadas bloqueadoras de buracos e de elétrons (CBB e CBE

respectivamente) com o objetivo de impedir ou atrasar o avanço destes portadores de carga.

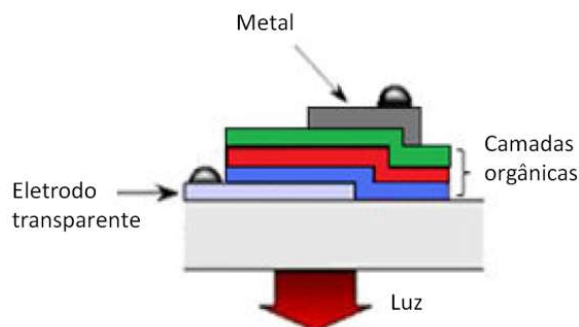


Figura 13- Estrutura de um OLED com mais de uma camada [36].

Na Figura 14 podemos visualizar um diagrama esquemático dos mecanismos de funcionamento de um OLED. Ao todo, se constituem em 4 etapas: (1) injeção, onde os portadores de carga passam dos eletrodos metálicos para os SO; (2) transporte, este que deve ocorrer de forma equilibrada para que os dois tipos de portadores de carga se encontrem ao mesmo tempo na região de recombinação; (3) recombinação, onde ocorre a formação dos éxcitons e a recombinação de carga; e (4) emissão, que ocorre em decorrência da recombinação de cargas, sendo a emissão luminosa o intuito final de um dispositivo OLED [36]. Estas etapas serão discutidas em detalhes nas seções seguintes.

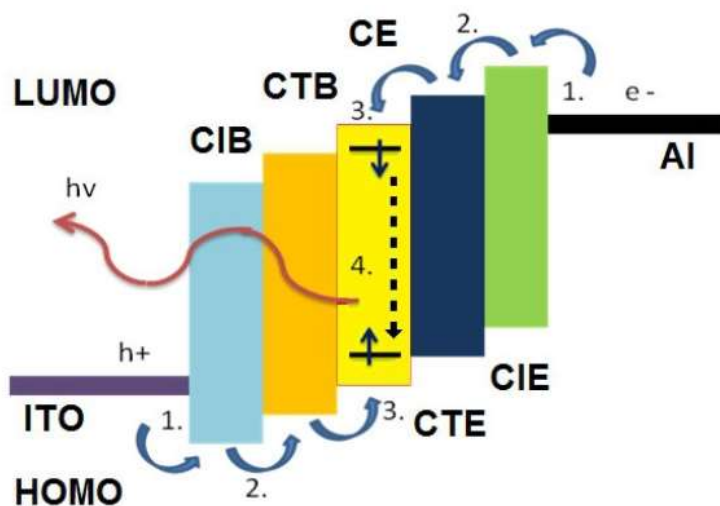


Figura 14— Os mecanismos de funcionamento de um OLED [27] .

2.7.1

Processo de injeção de cargas

O mecanismo de injeção de cargas ocorre a partir da aplicação de uma tensão entre os dois eletrodos do dispositivo. A injeção de elétrons através do catodo, e a de buracos através do anodo.

Existem modelos matemáticos que são usados para o estudo de injeção de cargas nos semicondutores orgânicos: o de emissão termiônica e o de Fowler-Nordheim (emissão de campo), representados na Figura 15.

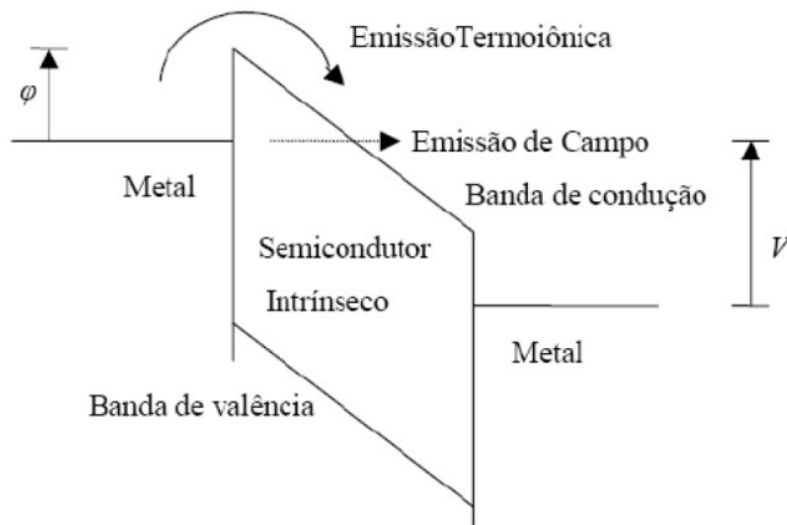


Figura 15- Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termiônica, onde φ é a altura da barreira de um potencial e V é a tensão aplicada.

O mecanismo de Fowler-Nordheim deriva da teoria de emissão de campo [49]. Ele explica a transmissão dos elétrons por tunelamento através de uma barreira de potencial triangular devido à existência de um campo elétrico na superfície do metal. Se considerarmos que, para a injeção de elétrons, existe uma barreira potencial φ no semicondutor então temos que a densidade de corrente é descrita por:

$$J = \frac{q^3}{2\pi\hbar} \frac{F^2}{\varphi} \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3qF} \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \right], \quad (2)$$

onde F é a intensidade do campo elétrico, φ a altura da barreira potencial, m a massa efetiva do portador de carga, q a carga do elétron e h é a constante de Planck. Este processo de injeção está fortemente dependente do campo elétrico aplicado F , mas não depende, pelo menos em primeira aproximação, da temperatura. Neste caso a dependência da corrente em função do campo é quadrática.

No caso da injeção termiônica, os elétrons usam a energia térmica para superar a barreira potencial φ . Se este tipo de injeção for predominante, podemos expressar a densidade de corrente pela seguinte equação:

$$J = \left(\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[-\frac{\varphi}{kT} \right], \quad (3)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Aqui a densidade de corrente é função da temperatura T ao quadrado.

Também é possível obter, para a injeção termiônica, uma expressão da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Isso se deve ao efeito Schottky [50], que consiste na diminuição da barreira potencial efetiva (φ_e) devido a interação dos elétrons com o campo elétrico e com a carga imagem. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor é dada por:

$$\varphi_e = \varphi - \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} F^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

e a expressão encontrada é proporcional à raiz quadrada do campo elétrico

$$J = \left(\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\varphi_e + \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}} F \right) \right]. \quad (5)$$

2.7.2

Processos de transporte de cargas

O mecanismo de transporte de cargas em um dispositivo orgânico consiste no deslocamento dos portadores de carga através das camadas dos filmes orgânicos, a partir de um campo elétrico aplicado. Para os portadores de carga do tipo buraco, o transporte é feito por meio dos orbitais moleculares ocupados de maior energia HOMO que é o equivalente ao topo da banda de valência nos semicondutores. Os buracos percorrem do anodo até o interior do dispositivo, na camada eletroluminescente. Já os elétrons são transportados pelos orbitais moleculares desocupados de menor energia, LUMO.

Conforme já visto no início deste capítulo o transporte se dá pelo mecanismo chamado de hopping, onde a carga salta de uma molécula para outra. O que é fortemente influenciado pela mobilidade dos portadores e pelo número de armadilhas presente nos materiais orgânicos. Tipicamente, os compostos moleculares orgânicos possuem baixa mobilidade de elétrons, da ordem de 10^{-4} cm²/V.s, enquanto que os buracos possuem mobilidade da ordem de 10^{-6} cm/V.s.

O comportamento da densidade de corrente J em função do campo elétrico aplicado, F , pode ser observado a partir de uma medida elétrica, tensão \times corrente. Quando se aplica no gráfico a escala log-log, é possível identificar os diferentes regimes de transporte de cargas presentes nos semicondutores orgânicos, conforme é apresentado na Figura 16. Entre eles estão o regime ôhmico, o regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC, *space charge limited current*), o regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL, *trapped-charge limited current*) e o regime de corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCLC, *trap free space charge limited current*).

Regime ôhmico:

É observado para baixos valores de tensão aplicada no dispositivo e é caracterizada pelo comportamento linear entre a tensão aplicada e a densidade de corrente. Este regime é expresso pela seguinte equação:

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (6)$$

onde μ_n é a mobilidade do elétron, q é a carga do elétron, n_0 é a densidade de carga livre gerada termicamente e d a espessura do filme orgânico.

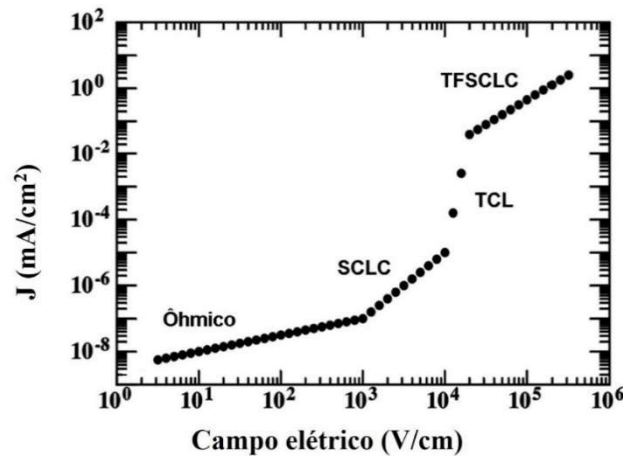


Figura 16- Tipos de transporte em cada região da curva $J \times F$ para um OLED [51].

Regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC):

Este regime é observado logo após o regime ôhmico e a principal característica observada consiste na relação quadrática da tensão com a densidade de corrente ($J \approx V^2$). Isto se deve ao fato da densidade de carga livre gerada termicamente (n_0) ser desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi localiza-se abaixo da energia das armadilhas, o que resulta no excesso de carga espacial nas proximidades do eletrodo, que limitará a corrente do dispositivo. A densidade de corrente neste modelo é dada pela Lei de Mott-Gurney.

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3}, \quad (7)$$

em que ε é a permissividade da camada orgânica, μ_n é a mobilidade do elétron e d a espessura do filme orgânico.

Regime de corrente limitada por armadilha (TCL):

Esse regime é observado após o regime SCLC e é caracterizado pelo deslocamento do nível de Fermi em direção ao LUMO devido ao aumento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi são preenchidas, reduzindo a quantidade de armadilhas vazias e aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons. A expressão que descreve este regime TCL é regido por uma lei de potência, como pode ser visto na eq. (8):

$$J = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left(\frac{\varepsilon m}{N_1(m+1)} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}}, \quad (8)$$

onde $m = \frac{T_t}{T}$, em que T_t é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas dadas por $T_t = \frac{E_t}{k}$, sendo E_t a energia característica das armadilhas e N_{LUMO} é a densidade de estados no LUMO.

Regime de corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCLC):

Com tensões mais elevadas aplicadas, após o regime TCL, a densidade de portadores torna-se grande o suficiente para que todas as armadilhas estejam ocupadas. Depois que a última armadilha é preenchida, há uma nova mudança no regime de transporte observado nos OLEDs: ele passa a ser o TFSCLC. Novamente a dependência da densidade de corrente com a tensão é quadrática, mas a mobilidade é maior que no SCLC.

2.7.3

Formação do éxciton

Com o campo aplicado no dispositivo os elétrons e os buracos se deslocam através das camadas do dispositivo até se encontrarem na zona de recombinação. Devido a interação coulombiana essas cargas se aproximam entre si e resultam na formação de um par ligado elétron-buraco (quase-partícula neutra), que por sua vez pode transferir a energia para a molécula que passará para o estado excitado.

Os éxcitons podem ser classificados como éxcitons de Wannier-Mott (WM), éxcitons de Transferência de Carga (*charge transfer* CT) ou éxcitons de Frenkel [52].

Devido ao alto grau de desordem nos semicondutores orgânicos, o tipo de éxciton que prevalece neste caso é o éxciton de Frenkel [53] (que corresponde ao par elétron-buraco localizado em uma mesma molécula). Este éxciton pode difundir-se de um local para outro, e seu raio de interação é comparável ao tamanho da molécula $\sim 1\text{nm}$ [54], com uma energia de ligação da ordem $0,1\text{-}1\text{eV}$ [55]. A Figura 17 ilustra o raio de interação entre o par elétron buraco para os três tipos de éxcitons WM, CT e Frenkel.

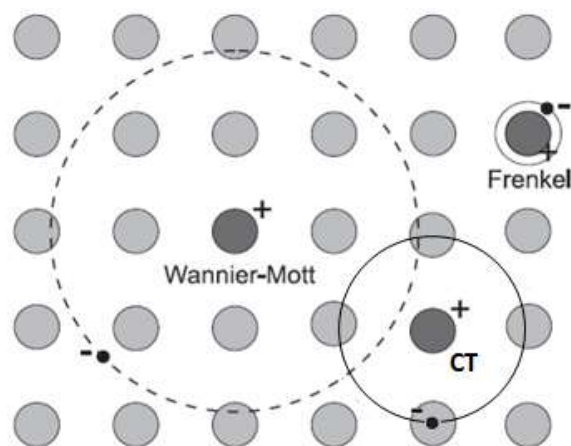


Figura 17- Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos. Éxcitons de Frenkel localizados em uma única molécula, éxcitons CT ligeiramente localizada sobre duas ou várias moléculas adjacentes e éxcitons de Wannier-Mott altamente não-localizado com um raio superior ao parâmetro de rede [36].

Existem também a formação de éxcitons tipo exciplex, esses tipos são indesejados nas arquiteturas dos OLEDs em geral pois consistem de um éxciton em que, um dos portadores de carga está presente em uma molécula e o outro portador de carga está em outra molécula de outro material muito próximo. Um dos exemplos que podemos citar que se pode ocorrer a formação do exciplex, se dá quando dois diferentes materiais utilizados em camadas diferentes de um OLED possuem HOMO e LUMO muito diferentes e consequentemente formando um alto degrau energético entre si na interface. Tal formação de éxciton do tipo exciplex é melhor discutido em [56].

2.7.4

Emissão

O processo de eletroluminescência de um dispositivo OLED se dá a partir da relaxação da molécula emissora do estado excitado para o estado fundamental. Conforme já visto na seção 2.5, de acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total $S=0$ e são antissimétricos e denominados de éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total $S=1$, são simétricos e éxcitons de tripleto. Em função do tipo de composto orgânico que está sendo utilizado, caso o material seja fluorescente somente os éxcitons de singleto poderão ser usados para emissão luminosa. Por outro lado, se o material for fosforescente, ambos os tipos de éxcitons singleto e tripleto participaram da emissão luminosa. Nos dispositivos orgânicos, a cor de emissão se dá pela diferença entre os níveis de energia destes.

2.7.5

Cálculo da eficiência de um OLED

Uma das formas de se avaliar um OLED é saber o quão eficiente este dispositivo se comporta. Aqui serão apresentados dois cálculos: de eficiência fotométrica de corrente e a eficiência quântica externa.

Eficiência fotométrica de corrente (EFC):

A definição de eficiência fotométrica de corrente (EFC) é dada pela razão entre a luminância medida em cd/m^2 e a densidade de corrente, medida em mA/cm^2 . A seguir, na eq. ((9), é apresentada a expressão utilizada para o cálculo de eficiência em OLEDs na unidade fotométrica dada por:

$$EFC \left(\frac{\text{cd}}{\text{A}} \right) = 10 \frac{\text{Luminancia } (\text{cd/m}^2)}{\text{Densidade de corrente } (\text{mA/cm}^2)}, \quad (9)$$

onde as medidas de luminância e de densidade de corrente são obtidas experimentalmente.

Eficiência quântica externa (EQE):

A eficiência EQE é calculada como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de elétrons injetados no dispositivo. O cálculo de EQE é definido de acordo com a seguinte eq. (10):

$$EQE (\%) = \frac{\pi(Pot_{detc})L^2\lambda e}{I(A_{detc})hc} 100(\%) \quad (10)$$

onde Pot_{detc} , L , λ , e , I , A_{detc} , h e c correspondem respectivamente a potência medida pelo detector, a distância do dispositivo ao detector, ao comprimento de onda da luz emitida, a carga do elétron, a corrente elétrica medida, a área do detector, a constante de Planck (eV.s) e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente [57].

Como exemplo, na literatura, o máximo de EQE (%) reportado para um OLED baseado em um complexo de Európio foi de 10.5% [58].

2.7.6

Diagrama CIE

Todas as cores visíveis podem ser obtidas a partir da combinação de três cores fundamentais monocromáticas: azul, verde e vermelho. A comissão Internationale d'Eclairage (CIE) adotou um colorímetro padrão [59] que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. O olho humano é sensível a comprimentos de onda que variam de 350 a 700nm.

Os valores cartesianos deste diagrama derivam-se dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$, os quais são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$ corresponde à resposta fotônica pelo olho humano da cor verde e a normalização desta curva corresponde a um pico em 550nm [60]. As curvas $z(\lambda)$ e $x(\lambda)$ correspondem a cor azul e vermelha, respectivamente, de acordo com Figura 18 (a).

Tipicamente são consideradas apenas duas coordenadas x e y , uma vez que a coordenada z pode ser determinada em função das outras ($z = 1 - x - y$). Isto

resulta num mapa multicromático, em função de x e y (Figura 18), definido como diagrama de Cromaticidade CIE 1931 [61].

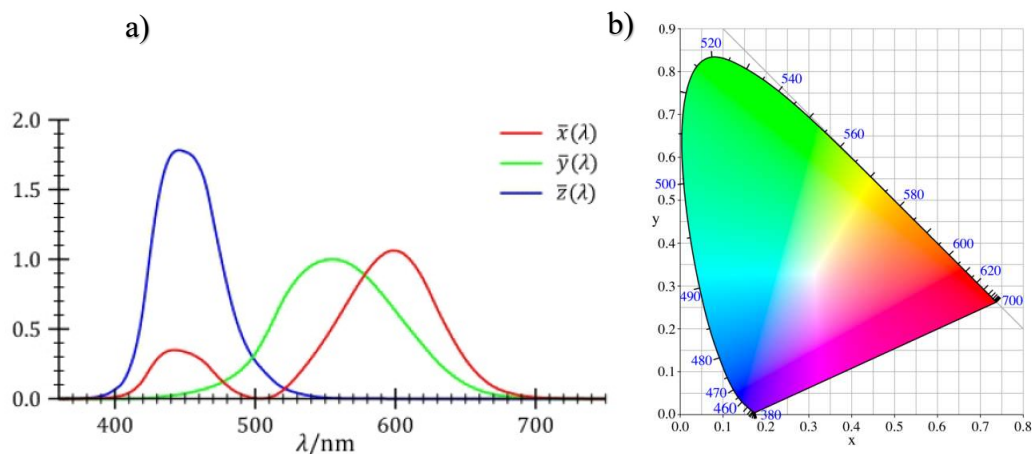


Figura 18- a) Curvas padrões para as cores primárias do CIE. b) Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

No diagrama de cromaticidade as cores puras estão indicadas na borda do mesmo diagrama, enquanto que cores compostas (como o branco), estão contidas no interior. Todas as cores visíveis podem ser representadas por duas coordenadas x e y , indicadas no diagrama. Por exemplo, a cor branca é indicada por $x=0,33$ e $y=0,33$ [62].

3.

Materiais e procedimentos experimentais

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram investigados nesta dissertação, assim como os outros materiais orgânicos utilizados. Serão descritos os procedimentos de limpeza dos substratos e as técnicas para a deposição de filmes finos orgânicos (técnica de evaporação térmica resistiva). Será descrita a técnica de codeposição que é amplamente utilizada na fabricação de OLEDs multicamadas e em particular nos dispositivos baseados em complexos de terra-raras. Por fim, serão descritas as técnicas de caracterização dos materiais orgânicos e dos dispositivos OLEDs fabricados.

3.1

Materiais utilizados

Semicondutores orgânicos, pequenas moléculas ou polímeros, possuem um papel de destaque na fabricação dos mais variados tipos de dispositivos orgânicos. Dispositivos orgânicos eficientes são resultados de uma equação que envolve a limpeza de substratos, a escolha de adequados e eficientes materiais orgânicos e o projeto de uma arquitetura de dispositivo eficiente.

Existem diferentes tipos de semicondutores orgânicos, cada um para uma determinada aplicação, como por exemplo: os materiais transportadores de cargas (de buracos ou de elétrons), os materiais bloqueadores de buracos ou de elétrons, as camadas emissoras, etc. O conhecimento das propriedades de cada um dos materiais, aliado ao seu emprego na correta disposição dos filmes finos é o caminho para se desenvolver a arquitetura ideal.

Nesta dissertação, foram estudados materiais baseados em complexos de terras-raras emissores no espectro visível.

3.1.1

Moléculas emissoras investigadas

Nesta dissertação, foram estudados 3 complexos baseados no terra-rara de Európio. Os complexos de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ foram sintetizados no nosso grupo pelo pós-doc Dr. Zubair Ahmed. Já o complexo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ foi adquirido comercialmente pela empresa Lumtec.

A Figura 19 apresenta as fórmulas estruturais das séries dos complexos de Európio, que foram caracterizados e aplicados em dispositivos OLEDs. É importante ressaltar que os dois novos complexos possuem os mesmos ligantes principais (hfac) e apenas diferenciam entre si pelos seus ligantes ancilares dpso e dbso. Estes dois últimos são ligantes muito parecidos, estruturalmente falando, entretanto o dbso possui dois carbonos a mais que o dpso, localizados entre o enxofre (S) e o benzeno conforme podemos ver na Figura 19. Os resultados e assim como as discussões serão apresentados no capítulo 4.

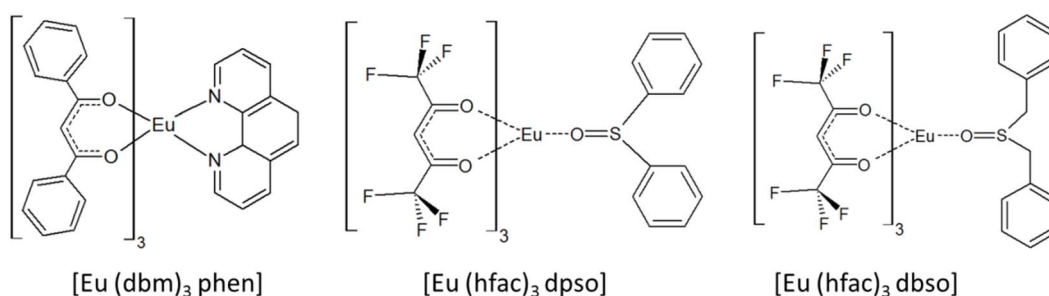


Figura 19- Apresentação das fórmulas químicas e estruturas das séries dos complexos de Európio: $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, respectivamente.

3.1.2

Demais materiais orgânicos

Além dos materiais específicos estudados, também foram utilizados materiais comerciais que desempenharam funções complementares na fabricação dos diversos dispositivos orgânicos. Na Tabela 2, são destacados os compostos responsáveis para o transporte de buracos, bloqueio de buracos, transporte de elétrons, as matrizes e os injetores de buracos. Esta classificação é dada de acordo com valores dos níveis de HOMO e LUMO. Tais compostos foram adquiridos pela empresa Lumtec [63] e pela Sigma-Aldrich [64].

Tabela 2- Lista de materiais utilizados na dissertação.

Material transportador de buraco	Sigla	Estrutura
Di- [4- (N, N-di-p-tolil-amino) –fenil] ciclo-hexano [65]	TAPC	
Material bloqueador de buraco	Sigla	Estrutura
2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina [66]	BCP	
Material transportador de elétron	Sigla	Estrutura
2,2',2'' - (1,3,5-Benzinetriil) -tris (1-fenil-1-Hbenzimidazole)	TPBi	
Matriz utilizada na codeposição	Sigla	Estrutura
2,7-bis (carbazol-9-il) - 9,9-spirobifluoreno [67]	Spiro-2CBP	

Os compostos apresentados na Tabela 2 são amplamente usados em OLEDs por apresentarem condutividade para o transporte de cargas, além de possuírem luminescência no espectro visível. O uso destes materiais visa à melhoria das propriedades elétricas de condução e transferência de energia na dinâmica de funcionamento dos dispositivos fabricados nesta dissertação. Além destes materiais, foi utilizado o Alumínio (Al) como cátodo, que foi adquirido na empresa *Kurt & Lesker* [68].

Uma fina camada de LiF é depositada logo após o semicondutor orgânico e antes do cátodo. O LiF possui a finalidade de modificar a função trabalho do metal,

criando níveis intermediários de energia que reduzem a barreira de potencial existente entre o semicondutor orgânico e o metal, aumentando desta forma, a injeção de elétrons no dispositivo e diminuindo a tensão de funcionamento [69].

O eletrodo ânodo utilizado neste trabalho é o Óxido de Índio e Estanho (ITO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{Sn}$. Este óxido é considerado um semicondutor tipo-n, altamente degenerado, o qual tem uma baixa resistividade elétrica entre 2 e $4 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ [70]. Devido às boas propriedades de condução elétrica e de transparência, o filme de ITO possui uma grande variedade de aplicações, entre elas o uso em para-brisas de aeronaves em sistema de anticondensação e como condutor em eletrodos transparentes [71].

Para a maior eficiência de injeção de buracos do OLED, uma fina camada de MoO_3 (óxido de Molibdênio) foi depositada sobre o ITO.

Nesta dissertação, todos os OLEDs foram fabricados sobre substratos de vidro já cobertos por um padrão de ITO litografado, conforme ilustrado na Figura 20. Tipicamente, os substratos de ITO litografado apresentam três faixas paralelas de ITO que correspondem aos eletrodos anódicos, enquanto a outra faixa perpendicular corresponde ao eletrodo catódico comum. Desta forma, para cada substrato pode-se fabricar três dispositivos OLEDs. Os substratos são adquiridos da empresa Lumtec nas dimensões 15 mm x 25 mm. A camada de ITO no vidro apresenta uma superfície uniforme e uma resistividade de folha de $15 \Omega/\text{sq}$. A área ativa de cada um dos OLED fabricados foi de 3 – 4 mm^2 .

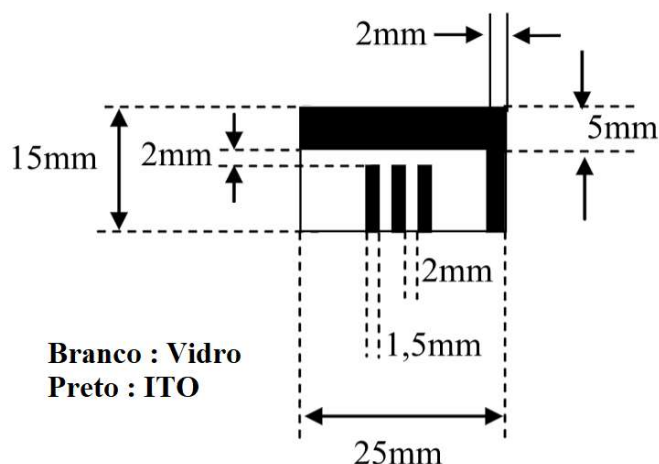


Figura 20- Substratos de vidro recoberto com camada de ITO com as dimensões especificadas.

3.2

Procedimentos experimentais

Todos os procedimentos experimentais foram executados nas dependências do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) do Departamento de Física da PUC-Rio, além disso todos os dispositivos foram medidos sem encapsulamento e sob condição ambiente.

3.2.1

Limpeza dos substratos

Para o estudo morfológico, óptico e eletro-óptico de filmes finos e dispositivos, além de um bom desempenho de OLEDs [72] é fundamental a utilização de substratos muito bem limpos. A presença de impurezas pode alterar a composição do filme resultando na mudança do perfil, do espectro de absorção UV-Vis e o de fotoluminescência. Já a alteração estrutural em função da presença de impurezas pode resultar em medidas incorretas de espessura [73]. Estas razões justificam um processo de limpeza muito criterioso e realizado em um ambiente onde a atmosfera seja o máximo possível controlado.

Existe uma variedade de métodos recomendados para a limpeza de substratos e de vidrarias destinadas a deposição ou ao manuseio de compostos orgânicos. Os procedimentos de limpeza de substratos e de vidrarias encontra-se descrito a seguir:

1. Inicialmente, com o auxílio de um lenço umedecido com éter de petróleo, os substratos são gentilmente esfregados, a fim de remover a gordura e outras impurezas de origem orgânica presentes no substrato.
2. Colocam-se os substratos no ultra-som em solução com detergente industrial detertec (Vetec), submetendo-os a um aquecimento de 70°C por por 15min.
3. Os substratos são enxaguados em água deionizada;
4. Os substratos são colocados no ultra-som com água deionizada por 15 min.
5. São imersos em acetona, no ultrassom, por 10 minutos;
6. São imersos em álcool isopropílico, no ultrassom, por 10 minutos;
7. Finalmente, os substratos são mergulhados e armazenados num recipiente em álcool isopropílico.

8. Para a utilização, aplica-se um jato de nitrogênio 99,995% obliquamente a superfície do substrato de forma a secá-los.

Os substratos de vidro com camada de ITO para fabricação de OLEDs seguiram todas as etapas de limpeza descritas acima. Logo em seguida é feito um tratamento de “ativação UV”, utilizando o equipamento *Novascan PSD*, no qual o substrato é tratado a 100° C durante 10min de forma simultânea a incidência de radiação ultravioleta. Este tratamento visa à melhoria das condições de condutividade e injeção de carga no ITO [74].

Os substratos de quartzo e silício, destinados às medidas de espectroscopias de UV-Vis e fotoluminescência, e de espessura por perfilômetria, seguiram as mesmas etapas descritas acima.

3.2.2

Deposição de Filmes Finos

O grupo LOEM possui essencialmente, quatro (4) tipos de técnicas de deposição de filmes finos. Das técnicas existentes, apenas foi empregada a deposição por evaporação térmica. As outras técnicas de deposições presentes no laboratório são por feixe de elétrons (*Eléctron Beam*), por pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e por *spin coating*.

3.2.3

Deposição por evaporação térmica

A deposição por evaporação térmica de filmes finos é realizada em um sistema de alto vácuo (10^{-6} mbar) da Leybold, modelo UNIVEX 300. Na Figura 21 é apresentado o sistema de evaporação que é constituído por uma câmara de deposição, duas bombas de vácuo, duas fontes de corrente (Fonte 1 e 2), medidores de corrente e dois sensores para medida das espessuras. A câmara de deposição encontra-se instalada dentro de uma *glovebox* modelo 200MB da MBraum fabricada sob medida, com uma atmosfera de nitrogênio (N_2) controlada, com baixíssima umidade (H_2O) e oxigênio (O_2) ($<0,1$ ppm).



Figura 21- Fotografia dos sistema de deposição Leybold 300 acoplada a uma *glovebox* Mbraum (esquerda), a câmara de deposição (direita, cima), as 5 disposições possíveis para a colocação de cadinhos na câmara de deposição (direita, baixo) [75].

A deposição de filmes finos ocorre em uma câmara de alto vácuo que consiste de duas bombas de vácuo conectadas em série a câmara de deposição. Uma bomba mecânica de vácuo com palhetas rotativas lubrificadas a óleo e uma bomba turbo molecular. Cada uma das bombas de vácuo atua em regimes diferentes. A primeira bomba mecânica, atinge uma pressão na ordem de 10^{-3} mbar na câmara e a segunda bomba turbo, atinge um vácuo final na ordem de 10^{-6} mbar ; esta última só é acionada depois que a primeira tiver atingido seu limite.

O monitoramento da pressão do sistema conta com dois medidores: um para alto vácuo (Penning) e outro para baixo vácuo (Pirani). A existência de alto vácuo na câmara, além de reduzir os riscos de contaminação do filme produzido, reduz a temperatura de evaporação do composto, visto que, a sua pressão de vapor diminui com a pressão.

A medida de espessura do filme fino é realizada através de dois sensores de micro balança, que por sua vez, são conectados a um sistema de monitoramento da Leybold, modelo Sigma INFICON. A existência dos dois sensores permite utilizar a técnica de codeposição, que consiste na deposição simultânea de dois materiais de forma independente. Esta técnica é muito utilizada no desenvolvimento de dispositivos orgânicos, como será visto mais adiante.

A medida de espessura é baseada na variação de frequência de oscilação de um cristal de quartzo, inversamente proporcional à massa depositada sobre o

mesmo. Este sensor fornece também a taxa de deposição do composto, que pode ser controlada pelo operador. Para que o valor observado e a taxa de deposição correspondam a valores reais, o controlador INFICON necessita da introdução de três parâmetros. São eles: a densidade do composto g/cm^3 , o “*Z-ratio*”(fator puramente geométrico) e o “*Tooling Factor*”(TF), sendo o último mais relevante no processo de calibração de novos materiais, é definido através da eq. (11):

$$TF_{Real} = TF_{Indicado} \frac{Espessura_{Real}}{Espessura_{Indicada}}, \quad (11)$$

onde $TF_{Indicado}$, corresponde a um parâmetro inicial dado pelo controlador (em geral é um valor estipulado de 100%); a $Espessura_{real}$ é obtida através da técnica de perfilometria; $Espessura_{indicada}$ é o valor acusado pelo controlador (referente ao $TF_{Indicado}$) e o TF_{Real} é o valor calibrado que passa a ser usado como referência para a deposição do composto.

O sistema de deposição é constituído por duas fontes de corrente, com as quais se pode obter um controle preciso (manual) da corrente que passa nos eletrodos. Cadinhos com os semicondutores orgânicos são colocados entre os eletrodos. Com a passagem de corrente elétrica e pelo efeito Joule, o cadinho aquece provocando a fusão e a evaporação ou a sublimação do semicondutor orgânico. Dois multímetros são conectados ao sistema a fim de monitorar com precisão os valores de corrente, utilizada para o aquecimento dos materiais. Em geral, estes cadinhos podem ser fabricados a partir de diferentes tipos de materiais como, por exemplo, Molibdênio, Tântalo e Tungstênio, por resistirem altas temperaturas e não contaminarem os materiais a serem depositados.

3.2.4

Técnica de codeposição

A técnica de codeposição [76] consiste na evaporação simultânea de dois materiais, sobre o mesmo substrato: tipicamente um dos materiais, em maior proporção, é definido como matriz; e o outro material, em menor proporção, é definido como dopante. A codeposição permite a transferência intermolecular de energia entre uma matriz e um dopante [77], contorna problemas relacionados a processos de supressão de luminescência como o *quenching* [78] e a aniquilação

triplete-triplete. Além disso, também melhora condutividade elétrica efetiva como o uso de uma matriz com uma mobilidade de cargas superior ao do dopante.

Para que a transferência de energia intermolecular no sentido da matriz para o dopante seja favorecida, alguns critérios que devem ser satisfeitos:

1. O espectro de emissão da molécula doadora deve sobrepor o espectro de absorção da molécula aceitadora, conforme ilustrado pela Figura 22 (a).
2. Ambas as moléculas, da matriz e do dopante, devem estar próximas uma da outra (10 nm aproximadamente), conforme foi dito na seção 2.6.5 item (i).

A partir do esquema verifica-se os níveis de energia da matriz e do dopante para o processo de transferência de energia.

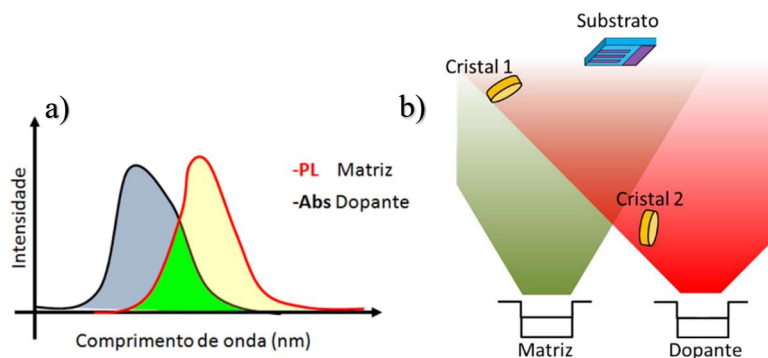


Figura 22- a) Representação da superposição dos espectros de emissão (PL) da matriz com a absorção (Abs) do dopante em uma camada codepositada. b) Representação esquemática da codeposição com destaque para a posição dos sensores de taxa de deposição e dos cadinhos da matriz e dopante.

A fabricação do filme fino por codeposição baseia-se em quatro fatores:

1. O posicionamento dos sensores da taxa de deposição;
2. A escolha da taxa de deposição em relação aos cadinhos que contêm a matriz e o dopante;
3. O conhecimento do “*Tooling Factor*” (TF), fator de correção que correlaciona a espessura real do filme fino com o valor indicado no sistema de deposição e
4. A relação entre as taxas de deposição da matriz e do dopante.

A partir da Figura 22 (b) pode-se verificar o posicionamento dos sensores de deposição 1 (cristal 1) e 2 (cristal 2). O sensor 2 detecta a evaporação do dopante

enquanto que o sensor 1 detecta tanto a evaporação da matriz quanto do dopante. Em função disto, para corrigir o sinal de detecção pelo sensor 1, outro fator de correção é introduzido, chamado de “*Crosstalking Factor*” (FC). O parâmetro FC é definido como a razão das espessuras registradas pelos sensores 1 e 2 para a deposição do dopante, de acordo com eq. (12):

$$FC = \frac{d_1}{d_2}, \quad (12)$$

onde d_1 se refere a espessura registrada no sensor 1 e d_2 se refere a espessura registrada pelo sensor 2.

A relação entre as taxas de deposição da matriz (T_m) e do dopante (T_d) fornece o percentual de dopagem do filme (%) de acordo com a equação (13),

$$T_d = \frac{\%}{1-\%} T_m. \quad (13)$$

3.3

Técnicas de caracterização dos filmes

3.3.1

Perfilômetria

O conhecimento do valor da espessura do filme fino depositado é fundamental para o processo de caracterização de material. Todas as medidas de espessura foram realizadas utilizando o perfilômetro da marca Veeco modelo DekTak 150 do LOEM, no Departamento de Física da PUC-Rio. O equipamento possui uma ponta da agulha de diamante com o diâmetro da ordem de $10\mu\text{m}$ e uma força aplicada que varia de 0,15 a 3mg. Cabe frisar, que o perfilômetro disponível no LOEM foi adquirido com um sistema especial (*low force option*) que permite a aplicação de forças extremamente pequenas para evitar que a ponta danifique o material orgânico (tipicamente muito macio).

Medidas de espessura de filmes orgânicos são realizadas sobre substratos de silício devido a sua baixa rugosidade superficial e homogeneidade quando comparado, por exemplo, com o vidro, o que é fundamental para referenciar as medidas de espessura de filmes finos.

O método de perfilômetria consiste em medir com precisão, a topografia de um filme fino sobre um substrato. A medida de espessura é determinada através de um “degrau” existente entre o material depositado e o substrato, quando o deslocamento da ponta sobre a superfície faz com que um perfil topográfico seja registrado. Além disso, informações sobre a rugosidade também são obtidas, as quais acusam o grau de uniformidade do material.

3.3.2

Voltametria Cíclica

A técnica da voltametria cíclica fornece uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos a partir da determinação dos valores dos níveis HOMO e/ou LUMO dos complexos orgânicos estudados. Parâmetros como o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (χ) são utilizados para a construção do diagrama rígido de bandas de energia para os dispositivos orgânicos. O que é fundamental para a compreensão dos mecanismos de funcionamento nos dispositivos orgânicos.

A diferença entre IP e χ fornece o valor do gap E_{GAP} , que está associado às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas do material. Experimentalmente, o valor do gap pode ser observado na voltametria cíclica quando a medida apresenta em sua varredura, sinais referentes a processos de oxidação e redução [79]. Além disso, para que seja mantida a correlação entre os potenciais de redução e oxidação com o IP e a χ , os processos eletroquímicos não podem resultar em degradação da molécula orgânica.

O potencial de oxidação (E'_{OX}), a estimativa do potencial de ionização (IP) e a eletro afinidade (χ) são referenciados em função ao nível do vácuo. Tipicamente, o valor do E'_{OX} a ser determinado é convencionalmente relacionado ao eletrodo padrão de hidrogênio (*SHE*, *Standard Hydrogen Electrode*), que corresponde a aproximadamente $-4,6 \pm 0,1$ eV na escala do vácuo [80]. Considerando que neste trabalho utilizou-se o eletrodo de referência Ag/AgCl, tem-se a eq. (14)

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{SHE} - 0,2(eV), \quad (14)$$

onde $E_{Ag/AgCl}$ e E_{SHE} correspondem ao potencial do eletrodo de referência Ag/AgCl e ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio, respectivamente. À partir do valor

do potencial de oxidação E'_{ox} pode-se calcular o potencial de ionização (IP) relativo ao nível do vácuo, pela eq. (15).

$$IP(eV) = e^*E'_{ox}(V) + 4,4(eV), \quad (15)$$

onde e corresponde a carga elementar do elétron. Desta forma, obtém-se o nível HOMO em um diagrama de energia, correlacionado a outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e anodo.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas no equipamento “Compact Stat” da *Ivium Technologies*, pertencente ao LOEM, em meio líquido [18] para um sistema de três eletrodos imersos em solução. Um eletrodo de trabalho (grafite, onde ocorre o processo redox), um de referência (Ag/AgCl, valor de potencial constante e conhecido) e um contra eletrodo de platina (composto que não sofre processo redox, só fecha o circuito). Estes eletrodos, assim como, as células eletroquímicas foram adquiridas através da empresa *ALS-Japan*. O procedimento de medida consistiu em três ciclos de varreduras com intervalo entre $-1,9V$ a $1,9V$ e velocidade de varredura de $50mV/s$.

O solvente não deve sofrer processo redox dentro da faixa de potencial estudada e também não deve reagir como a amostra. Em geral utilizam-se solventes anidros, que apresentam um alto teor de pureza.

Esta técnica foi empregada para caracterizar os novos complexos de terras-raras de Európio conforme serão apresentados no capítulo 4.

3.3.3

Espectroscopia de absorção UV-Visível

A incidência de uma radiação luminosa sobre um semicondutor orgânico resulta na absorção de uma parte desta radiação, que é característico para cada composto. As principais características de uma banda de absorção são a sua posição, sua intensidade e sua semi largura. A posição da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual ao necessário para que ocorra a transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado. A intensidade dependerá, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

A quantidade de luz absorvida consiste na diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A quantidade de luz transmitida é

expressa tanto em transmitância como absorbância. A transmitância e a absorbância são definidas respectivamente pela eq. (16) e eq. (17):

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (16)$$

$$A = -\log(T). \quad (17)$$

Os espectros de absorbância e transmitância foram obtidos através do espectrômetro da PerkinElmer Lambda 950 UV-Vis-NIR, com lâmpadas de tungstênio e de Deutério, capaz de varrer o espectro a partir de 175nm a 3300nm, disponível em nosso departamento. As medidas de absorbância óptica foram realizadas tipicamente a partir de 200 até 800nm, com um passo de 2nm.

Medidas de absorção são de grande utilidade por permitirem a determinação do valor do *gap* óptico de energia $E_{GAP\ OPT}$. Este valor pode ser obtido pela eq. (18) a seguir:

$$E_{GAP\ OPT} (eV) = \frac{h c}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda (nm)}. \quad (18)$$

O cálculo leva em consideração o comprimento de onda (λ) referente ao ponto de inflexão da banda de absorção conforme representado pela linha vertical na Figura 23. As constantes h e c referem-se a constante de Planck e a velocidade da luz no vácuo, respectivamente.

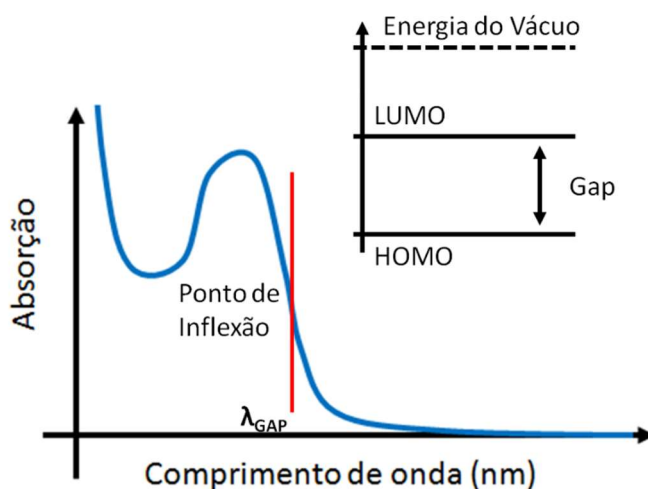


Figura 23- Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_{GAP} , do GAP. Em detalhe, o diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO, cuja diferença resulta no valor de GAP.

3.3.4

Espectroscopia de Fotoluminescência PL

Todos os espectros de fotoluminescência e de eletroluminescência foram obtidos através do espectrofluorímetro da *Photon Technology International* (PTI) modelo Quanta Master 40, apresentado Figura 24. O controle e a aquisição dos dados são realizados por meio do programa FeliX (PTI).

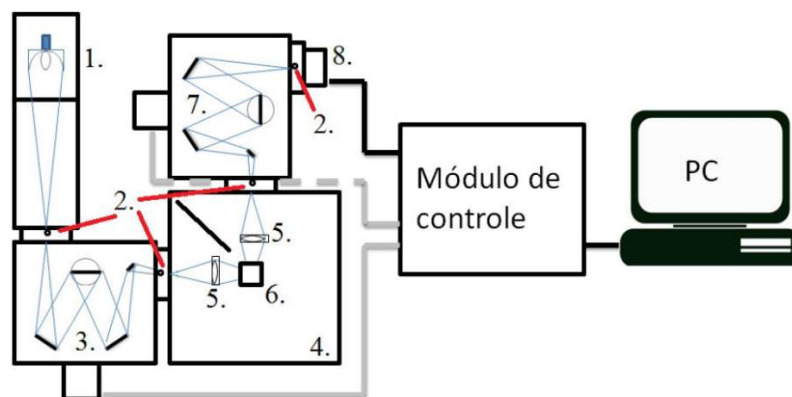


Figura 24- Representação esquemática do espectrofluorímetro da PTI: 1. Lâmpada de arco de X_e 75 Watts; 2. Fendas ajustáveis; 3. Módulo monocromador de excitação; 4. Câmara da amostra; 5. Lentes para focalização; 6. Suporte para a amostra; 7. Módulo monocromador de emissão; 8. Fotomultiplicadora [27] .

No caso de medidas de fotoluminescência, a excitação luminosa é gerada pela lâmpada de Xenônio (Xe) de 75W, que por sua vez é direcionada e focalizada diretamente no monocromador de excitação. O monocromador de excitação tem a função de selecionar o comprimento que excitará a amostra. A emissão proveniente da amostra é direcionada no monocromador de emissão cujo sinal pode ser direcionado e amplificado para a fotomultiplicadora sensível ao intervalo de 200nm a 800nm que corresponde ao espectro visível.

Dentre os recursos do fluorímetro PTI, este apresenta como modalidade de medição varreduras: de emissão, de excitação e intensidade em função do tempo.

A primeira modalidade consiste na medida de emissão onde se mantém fixo um determinado comprimento de onda de excitação (monocromador 1), enquanto varre-se os comprimentos de onda da emissão (monocromador 2).

A segunda modalidade é similar, porém de forma inversa a primeira. Este modo consiste basicamente em se manter o comprimento de onda de emissão fixo

(monocromador 2), enquanto varre-se o espectro de excitação da amostra (monocromador 1).

Para se realizar as medidas de excitação, emissão e intensidade em função do tempo, as amostras, tipicamente filmes finos sobre substratos rígidos de quartzo, são colocados sobre um porta-amostra, de tal forma que nenhuma luz da fonte chegue ao detector. Fendas de excitação e emissão são ajustadas a fim de otimizar o sinal observado através de uma relação de compromisso entre a intensidade e a resolução da resposta luminosa do material.

3.4

Técnicas de caracterização dos dispositivos orgânicos OLEDs

Dispositivos orgânicos como os OLEDs são caracterizados de acordo com o formato do espectro de emissão, segundo as passagens de corrente, intensidade luminosa e eficiência.

3.5

Caracterizações dos OLEDs

Uma vez fabricados e encapsulados em atmosfera de N_2 , os OLEDs são submetidos a essencialmente duas séries de medidas. São realizadas medidas de espectro de eletroluminescência e também medidas de tensão, corrente e brilho (cd/m^2).

3.5.1 Espectroscopia de Eletroluminescência (EL)

As medidas de eletroluminescência de OLEDs com emissões no espectro visível são realizadas no equipamento PTI fluorímetro, conforme já descrito anteriormente. Porém não sendo necessário o uso da lâmpada uma vez que a emissão provém do próprio OLED. Um porta-amostra específico é utilizado para fixar e conectar o OLED à uma fonte de tensão e corrente Keithley modelo 2400.

Este porta-amostra é posicionado na câmara da amostra, de tal forma que a emissão do dispositivo esteja direcionada para o detector. As fendas de emissão são ajustadas conforme a intensidade de emissão dos dispositivos OLEDs. Uma das vantagens de se utilizar a fonte Keithley 2400 é viabilidade de se realizar medidas do espectro dos OLEDs para tensões constantes ou para correntes constantes.

O OLED é fixado no porta amostra (Figura 25 (b)) e uma fonte de tensão e corrente, (Keithley modelo 2400) fornece energia ao dispositivo que pretendemos medir.

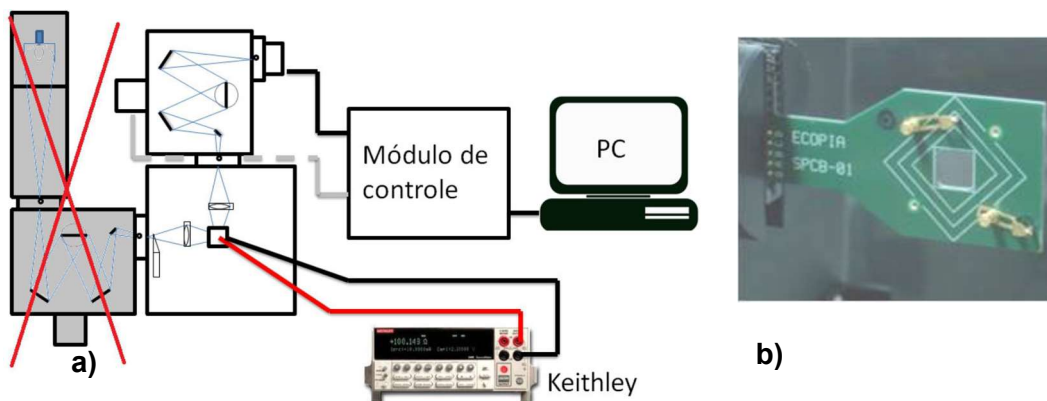


Figura 25- a) Representação do espectrofluorímetro para medidas de Eletroluminescência e b) detalhe do porta-amostra para OLEDs [27].

Para realização das medidas os OLEDs são fixados sobre o porta amostra, que é posicionado na câmara da amostra, de forma que a face emissora do dispositivo esteja voltada para o detector. As fendas de emissão são ajustadas conforme a intensidade de emissão dos dispositivos OLEDs. O equipamento Keithley viabiliza a realização de medidas de espectro de OLEDs para tensões constantes, ou então, para correntes constantes.

3.5.2 Medidas elétricas, fotométricas e radiométrica

As medidas de tensão, corrente e brilho consistem na aplicação gradual de tensão no dispositivo e na medição do valor de corrente e da intensidade luminosa correspondente. Essas medidas foram realizadas através de um sistema montado no LOEM, que consiste de uma fonte de tensão e corrente (Keithley modelo 2400) e um programa responsável pelo controle e pela aquisição dos dados, desenvolvido em Labview.

Em geral estas medidas de tensão e corrente são realizadas simultaneamente a medidas de emissão luminosa, como exemplificado na Figura 26 (a) Cabe ressaltar, que existem dois possíveis modos de medidas de brilho no LOEM. Uma destinada a potência luminosa (W) podendo ser operado também no espectro visível e outra exclusiva para o espectro visível medida de luminância (cd/m^2). Estes

sistemas são de extrema importância para caracterização eletro-óptica do dispositivo.

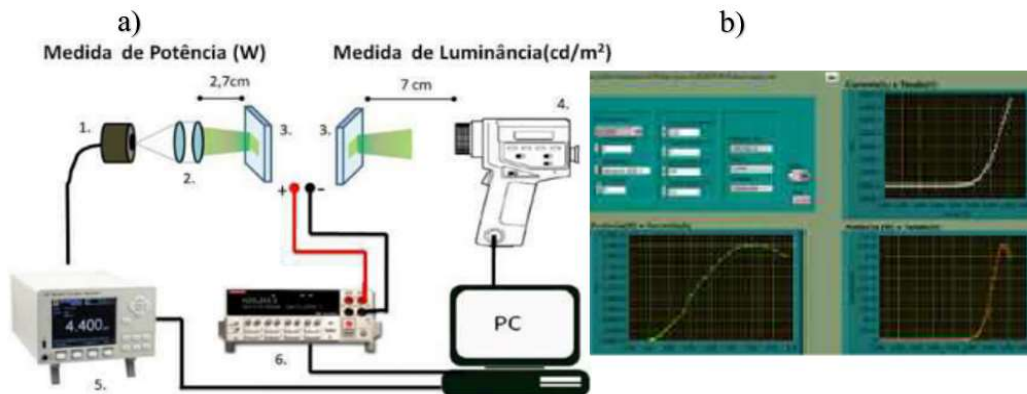


Figura 26- a) Representação de dois sistemas de medidas de potência e de luminância: (1.) Detector de Silício (Newport 918-UV) para Vis (2.) Par de lentes convergentes (3.) Representação de um *OLED* devidamente conectado (4.) Medidor Konica Minolta LS-100 (5.) Powermeter Modelo 1936-C Newport (6.) Keithley modelo 2400 b) ilustração do programa de controle e aquisição customizado em Labview no LOEM [75].

4.

Resultados e discussões

A organização deste capítulo consiste na apresentação dos resultados de caracterizações dos compostos orgânicos luminescentes (complexos de európio) e em seguida a apresentação e discussão dos resultados dos OLEDs fabricados a partir destes complexos de európio empregados como camada emissora.

Como já mencionado anteriormente nesta dissertação, o interesse estará focado na investigação de dois novos materiais emissores baseados nos terra-raras európio: $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpsO}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, ambos fornecidos pelo Dr. Zubair Ahmed. Além disso, foi utilizado o complexo comercial de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ para arquitetura da estrutura dos OLEDs e também para fins de comparação.

4.1

Caracterização dos complexos de terras-raras

Para caracterização desses complexos foram necessárias as realizações de medidas óticas, eletroquímicas e morfológicas. Para a caracterização ótica foram feitas medidas de absorção e de fotoluminescência. A determinação dos níveis energéticos foi obtida através da técnica eletroquímica, neste caso, por voltametria cíclica. A determinação da espessura dos filmes finos foi medida através da técnica de perfilometria.

4.1.1

Medidas de absorção

As medidas de absorção foram realizadas para os complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpsO}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ sob forma de filmes finos. Estes filmes foram depositados termicamente a uma taxa de deposição de $0,4\text{\AA/s}$ sobre substratos de

quartzo com uma espessura de 30nm. Na Figura 27- são apresentados os espectros normalizados de absorção para os três complexos.

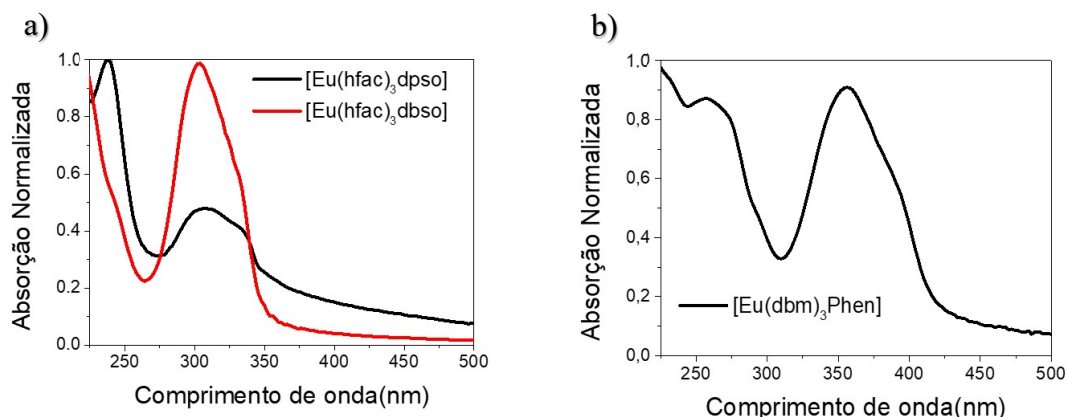


Figura 27- a) Espectros de absorção normalizados dos complexos $[Eu(hfac)_3dpso]$, $[Eu(hfac)_3dbso]$ e b) $[Eu(dbm)_3phen]$ na forma de filmes finos.

A partir da Figura 27 (a) são observados os espectros de absorção para os complexos $[Eu(hfac)_3dpso]$ e $[Eu(hfac)_3dbso]$ onde se verifica uma banda de absorção localizada entre 275nm a 350nm. O máximo de absorção para esta banda do complexo $[Eu(hfac)_3dbso]$ está localizado em 304nm. Além disso, é possível observar uma contribuição em 332nm.

Para o complexo $[Eu(hfac)_3dpso]$ o máximo da banda de absorção está localizado em 306nm com uma contribuição em 334nm. Em ambos os complexos esta banda principal cujo o máximo está localizado em torno de 305nm é referente a absorção do principal ligante deste complexo, hfac. As absorções observadas para comprimentos de onda inferiores a 275nm são devidas as absorções dos ligantes auxiliares (dpso e dbso), diferindo para cada um dos complexos.

Na Figura 27 (b) se observa o espectro de absorção do complexo $[Eu(dbm)_3phen]$. A principal banda de absorção está localizada entre 300 a 400nm cujo máximo se localiza em 356nm, se refere ao ligante dbm. Além disso, também se observa uma contribuição entorno de 394nm.

4.1.2

Espectro de Fotoluminescência (PL)

Após as medidas de absorção, foram realizadas medidas de fotoluminescência a partir dos mesmos filmes. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos, no

fluorímetro, a partir de uma excitação de um comprimento de onda de 330nm para os complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e de 360nm para o complexo comercial $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$. As fendas do fluorímetro de excitação e de emissão foram ajustadas para 2mm, no caso dos dois primeiros complexos, e para 0,25mm no caso do $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$. Na Figura 28 são apresentados os espectros de fotoluminescência para os filmes dos complexos.

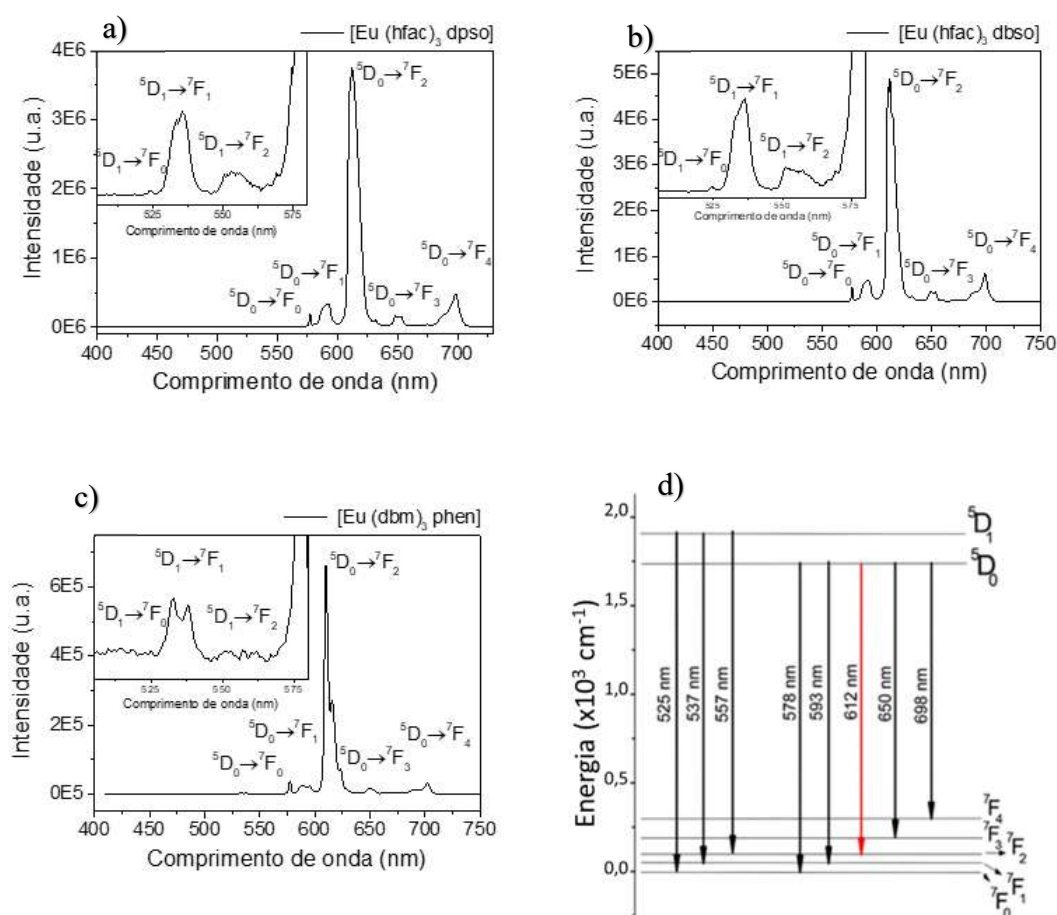


Figura 28- Espectros de fotoluminescência dos filmes dos complexos a) $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$, b) $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, c) $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ e d) Transição de estados do íon de Európio.

Ao observar os três espectros de PL da Figura 28 (a), (b) e (c) dos complexos estudados podemos destacar as cinco principais transições pertencentes ao íon de Európio, conforme se verifica na Figura 28 (d). A primeira delas, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ está localizada em 580nm, a segunda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ está localizada em 590nm. A terceira e a mais intensa transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ está localizada em 612nm, este máximo de emissão apresentou pequenas variações entre os filmes finos dos complexos

([Eu(hfac)₃dpsO] 612nm, [Eu(hfac)₃dbso] 610nm e [Eu(dbm)₃phen] 612nm). A quarta $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ localizada em 650nm e a última transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ localizada em 690nm.

4.1.3

Determinação dos níveis HOMO e LUMO

Saber a localização dos níveis de energia dos materiais em geral é extremamente importante para a elaboração da arquitetura do dispositivo. Os níveis de energia HOMO e LUMO, assim como o gap, são normalmente obtidos através da técnica eletroquímica de voltametria cíclica.

Porém dependendo do material investigado nem sempre é possível obter na mesma medida (voltamograma) os níveis de energia HOMO e LUMO. A alternativa, muitas vezes empregada, consiste na combinação de duas medidas: voltametria cíclica e absorção ótica.

As medições de voltametria cíclica foram realizadas utilizando soluções preparadas com concentração de $10^{-3}M$ de complexo. Em seguida, foram realizadas varreduras de corrente em função de um potencial cíclico. A partir deste ciclo é possível a identificação dos sinais de oxidação e/ou redução do complexo, que por sua vez estão relacionados aos níveis HOMO e LUMO do material.

A Figura 29 apresenta a medida de um ciclo no voltamograma do complexo [Eu(hfac)₃dpsO], onde se destaca o pico de oxidação. A partir deste sinal no voltamograma, a determinação do potencial (E_{OX}) foi realizada através da interseção destas retas projetadas: uma horizontalmente e outra tangente ao pico de oxidação. A interseção das retas é projetada no potencial, e desta forma se obtém o E_{OX} .

A determinação do valor da energia do HOMO ocorre através do E_{OX} , conforme e é apresentada pela eq. (19):

$$E_{HOMO} = e * E_{OX}(V) + 4,4eV - \Delta(Calib.Fc^+). \quad (19)$$

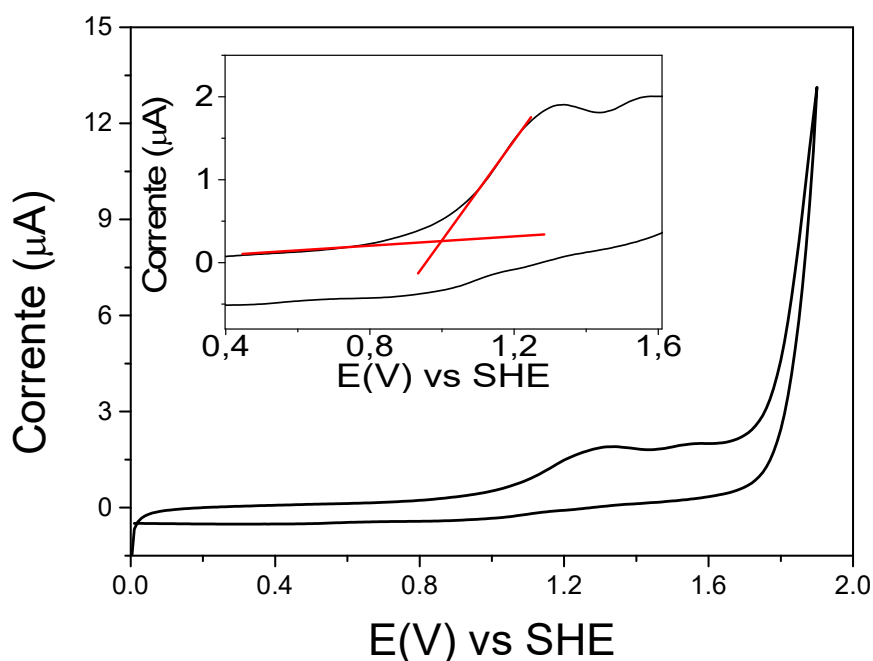


Figura 29- Voltamograma referente ao complexo de Európio [Eu(hfac)₃dpso].

O potencial 4,4eV se refere ao eletrodo de referência Ag/AgCl em função à energia de vácuo. A determinação da energia do LUMO se deu de forma indireta através da obtenção da energia de *gap* (E_{gap}), que por sua vez é obtida a partir do ponto de inflexão da curva de absorção óptica. A energia do LUMO é dada pela eq. (20):

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{gap}}. \quad (20)$$

A seguir na Tabela 3 são apresentados os valores dos níveis de energia HOMO, LUMO, E_{GAP} para os complexos de Európio estudados nesta dissertação. Os níveis de energia para o complexo [Eu(dbm)₃Phen] foram obtidos da literatura.

Tabela 3- Valores LUMO e HOMO do [Eu(dbm)₃dpso] e [Eu(dbm)₃dpso] obtidos pela voltametria cíclica, com exceção do Eu(dbm)₃Phen que os valores foram obtidos da literatura [81].

Materiais	E_{LUMO}	E_{HOMO}	E_{GAP}
Eu(dbm) ₃ Phen	2,42 eV	5,63 eV	3,21 eV
Eu(hfac)DPSO	2,44 eV	6,07 eV	3,63 eV
Eu(hfac)DBSO	2,36 eV	6,03 eV	3,67 eV

OLEDs baseados nos complexos de Európio

Desta forma a primeira arquitetura escolhida foi uma multicamada conforme é apresentado logo a seguir.

Arquitetura 1:

- ITO/ MoO₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ [Eu(dbm)₃Phen] (30nm)/ BCP (10nm)/ TPBi (40nm)/ LiF (0.1nm)/ Al (100nm).

Nesta arquitetura temos a molécula de MoO_3 como camada injetora de buracos, o TAPC como camada transportadora de buracos, o TPBi como camada transportadora de elétrons. O LiF é utilizado para modificar a função trabalho do Al.

A Figura 30 mostra o diagrama rígido de bandas de energia onde podemos ver os níveis HOMO e LUMO de cada material, além das disposições das camadas da arquitetura 1 deste OLED. Neste diagrama, assim como nos próximos, os processos de interface das diversas camadas como, a distorção dos níveis HOMO e LUMO não são considerados.

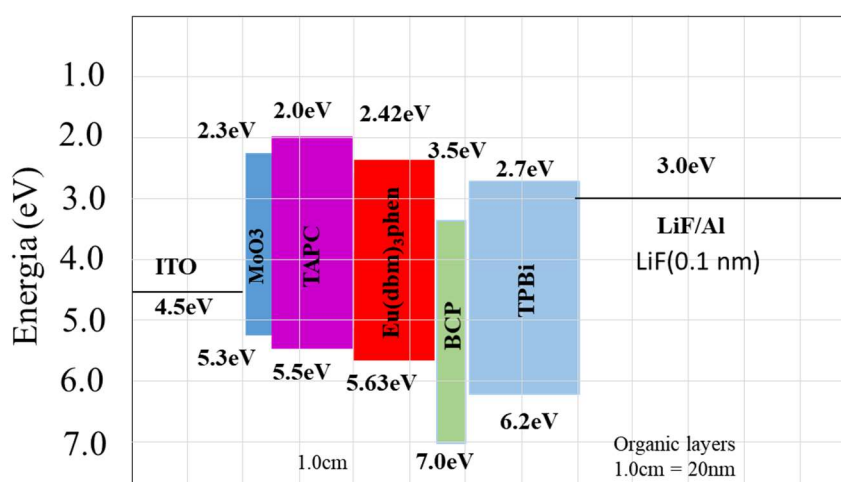


Figura 30- Diagrama rígido de bandas de energia da arquitetura 1 que foi escolhida para a fabricação deste OLED.

De acordo com a Figura 30, a arquitetura foi escolhida de tal forma que a injeção e transporte dos buracos pelo HOMO ocorresse através do MoO₃, seguindo na camada transportadora de buracos TAPC, chegando ao complexo [Eu(dbm)₃phen] e sendo bloqueado pela camada de BCP. A injeção e o transporte de elétrons se dá pelo LUMO de tal forma que passe pelo TPBi e pelo BCP, chegando na camada emissora.

A partir desta estrutura, foi fabricado o dispositivo de arquitetura 1, e em seguida foram realizadas as caracterizações elétricas e óticas. Este dispositivo apresentou uma luminância de 7,3 cd/m² a 14 V e uma densidade de corrente J=5,5 mA/cm².

Na Figura 31 são apresentados os espectros de eletroluminescência em função de uma tensão aplicada constante. Estas medidas foram feitas no fluorímetro e as fendas foram ajustadas em 0,25mm. Como é possível observar, este dispositivo apresentou a transição de emissão característica do európio $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que corresponde a 612nm e também a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, 700nm. Além disso, este dispositivo apresentou uma intensa banda cujo máximo está localizado em torno de 586nm.

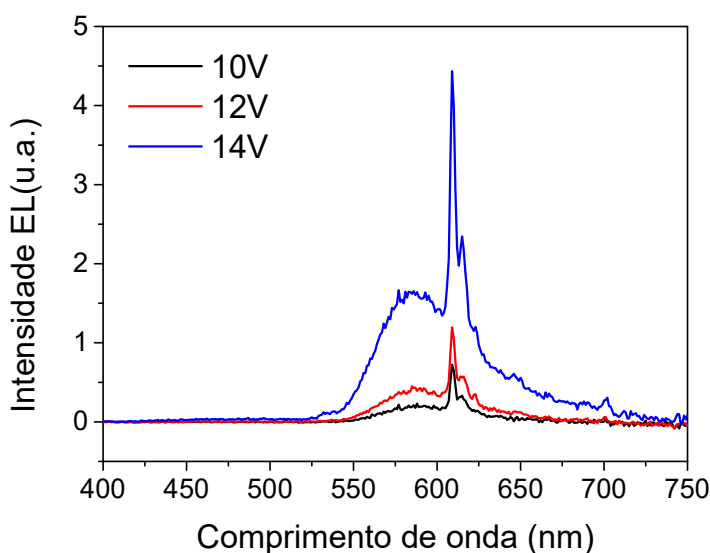


Figura 31- EL do OLED da arquitetura 1. Pode-se ver um pico em 586 de uma banda de emissão que possivelmente está relacionado a formação de exciplex.

Conforme pode ser observado na Figura 31, a explicação para a presença desta banda pode ser devida a recombinação intermolecular de buracos e elétrons,

conhecido na literatura como exciplex. A diferença entre os níveis de energia do HOMO do $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ de 5,63eV e do LUMO do BCP a 3,5eV está entorno de 2,1eV. Por outro lado, quando verificamos que o máximo desta banda está localizado a 586nm e convertemos em energia, encontramos o valor de 2,11eV. Isto é compatível com a energia do exciplex.

Em função deste espectro, a fim de tornar o espectro de emissão do OLED, o mais próximo possível do espectro de fotoluminescência, uma nova arquitetura foi proposta. Nesta nova arquitetura a camada de BCP foi retirada da estrutura e as demais espessuras das camadas foram mantidas as mesmas. Esta nova estrutura é apresentada a seguir como arquitetura 2.

Arquitetura 2:

- ITO/ MoO_3 (10nm)/ TAPC (30nm)/ $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ (30nm)/ TPBi (40nm)/ LiF (0,1nm)/ Al (100nm).

Na Figura 33 é apresentado o diagrama de bandas rígidas de energia da arquitetura 2. O que se espera com a retirada da camada de BCP é uma redução na barreira de potencial entre a camada de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ e do TPBi no transporte de buracos. O que talvez implique em um aumento na passagem de corrente sobre o dispositivo.

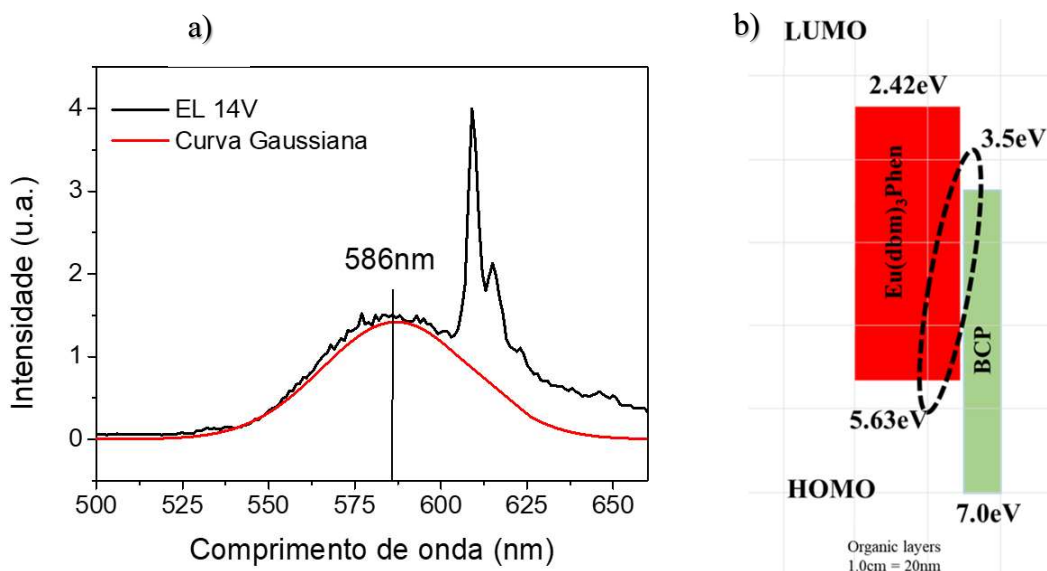


Figura 32- (a) Espectro de eletroluminescência 14V com destaque para a banda de emissão (curva gaussiana) centrada a 586nm. (b) destaque para a recombinação exciplex na interface das camadas $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ e BCP.



Figura 34- Espectro de EL do OLED de arquitetura 2.

O brilho foi de $8,9\text{cd/m}^2$, pode-se ver que houve um pequeno aumento neste OLED de arquitetura 2 ao se comparar com o brilho do dispositivo de arquitetura 1 que foi de $7,3\text{cd/m}^2$, ambos a tensão de 14V. O mesmo pode ser observado para a densidade de corrente, onde se verificou um aumento na passagem de corrente de

5,5mA/cm² para 9,6mA/cm² como o mesmo valor de tensão (14V), para ambos OLEDs, conforme inicialmente previsto. Ainda assim, estes dispositivos apresentaram baixos valores de luminância apesar de uma melhora significativa no espectro de eletroluminescência.

Como já conhecido na literatura, complexos de terras-raras baseados em ligantes de beta-dicetona apresentam baixa mobilidade de cargas na ordem 10⁻⁷ a 10⁻¹⁰cm²/Vs [82]. Muitas vezes estes dispositivos costumam apresentar baixa expectativa de vida em função de processos de degradação. Além disso, também há perda de luminescência através da aniquilação de energia dos estados tripleto (*quenching*) devido à proximidade dos complexos [83].

Em virtude disso, uma nova abordagem foi necessária insistindo na utilização de uma matriz orgânica capaz de conferir mobilidade de cargas na camada emissora e de um dopante, neste caso o material emissor a ser investigado. Isto consiste no princípio básico de uma codeposição.

4.2.1

Filmes codepositados

Na codeposição, conforme já explicado anteriormente dois materiais são depositados simultaneamente, uma matriz em maior proporção e um dopante em menor proporção. Este método aumenta a condutividade da camada emissora utilizando também a transferência de energia entre matriz e dopante. Para que esta transferência seja favorecida, deve-se verificar a superposição entre os espectros de absorção do dopante e de emissão da matriz.

A matriz escolhida para este estudo foi o Spiro-2CBP, pois conforme podemos observar na Figura 35, o espectro de PL do Spiro 2-CBP se sobrepõe à curva de absorção do Eu(dbm)₃Phen. São apresentados os espectros de fotoluminescência do filme da matriz Spiro-2CBP e o de absorção do filme do complexo de [Eu(dbm)₃phen], onde é ressaltado a região onde possui maior área de interseção entre si. Essa região de sobreposição é uma das indicações condicionais para que o processo de transferência de energia intermolecular ocorra. Outro fator importante para uma boa transferência de energia é a localização do nível tripleto do Spiro-2CBP (2,80 eV) que está no mesmo nível que o ligante phen (2,80 eV) e

também por estar acima do nível tripleto do ligante dbm (2,48 eV). Ou seja, a transferência de energia é favorecida através dos dois ligantes do complexo [Eu(dbm)₃phen].

A superposição dos espectros entre os dois materiais, a matriz (Spiro-2CBP) e o dopante [Eu(dbm)₃phen] é apresentado na Figura 35. Podemos observar uma região no espectro visível onde ocorre a superposição entre o espectro de absorção do [Eu(dbm)₃phen] com o espectro de PL do Spiro-2CBP.

Para evitar o efeito de *quenching*, onde a própria molécula emissora reabsorve a energia de emissão e se pode ter decaimento não radiativo, a dopagem do complexo na matriz deve ser de forma a se distribuir as moléculas emissoras entre as moléculas da matriz, a fim de contornar este problema. Portanto a escolha da dopagem é algo muito importante no processo de construção do dispositivo.

Definido como matriz o Spiro-2CBP, iniciamos a etapa de construção dos filmes codepositados com dopagem do complexo [Eu(dbm)₃phen] e as devidas caracterizações destes filmes.

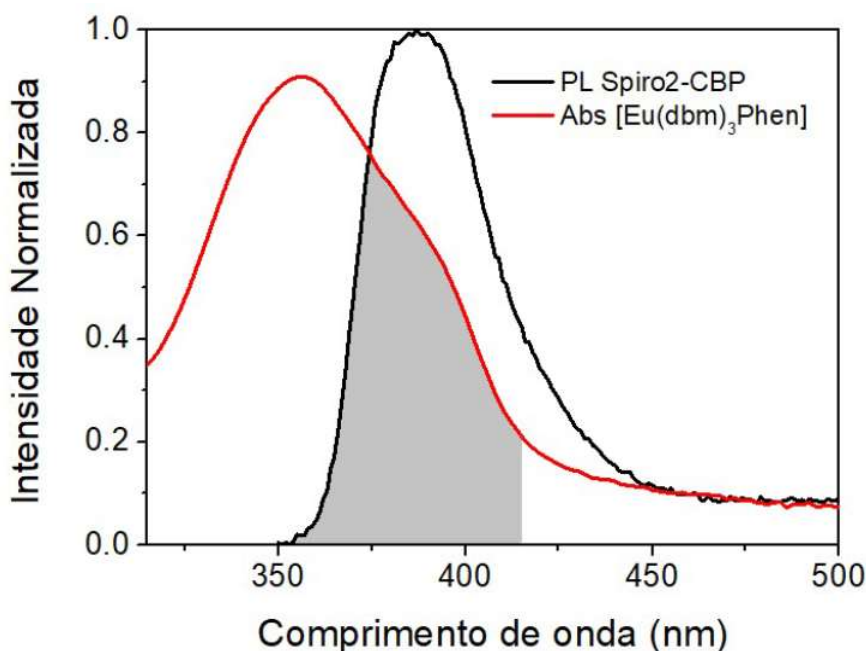


Figura 35- PL do filme fino de Spiro 2-CBP sobreposto com a curva de absorção do filme fino de Eu(dbm)₃phen.

Na Figura 36 podemos ver que a absorção do filme codepositado, com Spiro-2CBP : [Eu(dbm)₃phen] (5% de dopagem), é resultado da combinação entre os

espectros de absorção da matriz Spiro-2CBP e do dopante $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$. Evidentemente que como a dopagem de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ é de apenas 5% teremos uma contribuição muito maior do Spiro-2CBP no resultado final do espectro de absorção resultante.

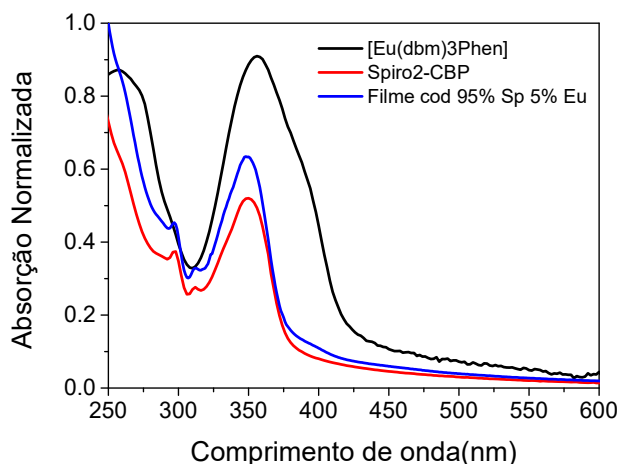


Figura 36- Absorção dos filmes depositados em quartzo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, Spiro-2CBP e do filme de 50 nm de Spiro-2CBP como matriz (95%) codepositado com dopagem de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ (5%).

Foram realizadas medidas de PL, a partir de filmes com 50nm de espessura cada, em função de dois comprimentos de onda, 350nm e 400nm. No espectro de absorção do filme codepositado observamos na região próxima de 400nm a contribuição de absorção do Európio enquanto que a matriz Spiro-2CBP passa a apresentar uma banda de absorção em 375nm. Tal configuração nos permite realizar um estudo comparativo em função da intensidade de emissão em 612nm do Európio, a fim de observar uma indicação de transferência de energia da matriz para o dopante.

Na Figura 37 são apresentadas medidas de PL para filmes: puro de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ e codepositado Spiro-2CBP: $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ em função da excitação de dois comprimentos de onda (350nm e 400nm). No filme puro de Európio com 50nm de espessura se observou que tanto para excitações em 350nm e 400nm, a intensidade de emissão variou pouco, sendo a mais intensa a excitação em 400nm. Ou seja, a excitação em 350nm e 400nm no complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ resultou em uma relação próxima de intensidade.

Para o filme codepositado Spiro-2CBP:[Eu(dbm)₃phen] se verificou uma mudança na relação de intensidades onde, a excitação em 350nm apresentou uma maior intensidade do que o observado em 400nm. Assumindo que a relação de intensidade para o complexo de Európio se comporte como o observado para o filme puro, este aumento de intensidade pode ser devido a transferência de energia da matriz Spiro-2CBP para o dopante [Eu(dbm)₃phen], conforme inicialmente previsto.

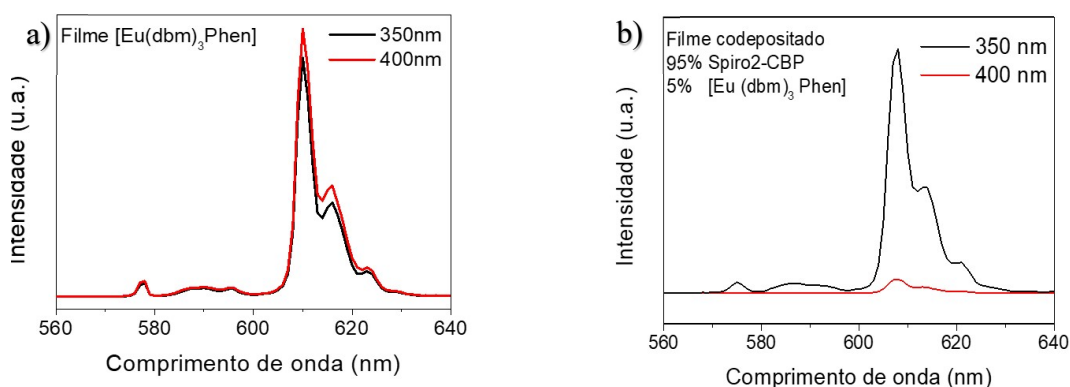


Figura 37- Comparação entre os espectros de PL para os filmes: a) puro de [Eu(dbm)₃phen] e b) codepositado Spiro-2CBP:[Eu(dbm)₃phen] em função da excitação de dois comprimentos de onda.

Na próxima seção veremos novas arquiteturas desenvolvidas com camadas emissoras codepositadas, os resultados alcançados e as devidas alterações de arquitetura e dopagem com o intuito de otimizar os OLEDs desenvolvidos. Assim que alcançar o melhor dispositivo fabricado, usaremos esta arquitetura para testar novos dopantes ([Eu(hfac)₃DPSO] e o [Eu(hfac)₃DBSO]) e dessa forma realizar uma análise entre eles.

4.2.2

OLED com camada co-depositada [Eu(dbm)₃phen]

Com o intuito de otimizar os dispositivos dos complexos de Európio, foram fabricados novas arquiteturas utilizando como camada emissora um filme codepositado de Spiro-2CBP e o complexo [Eu(dbm)₃Phen], para alcançar maior eficiência de emissão. A proporção inicial desta camada foi estipulada em 9:1 de matriz e de dopante. Esta nova estrutura é apresentada a seguir e chamada de arquitetura 3.

Arquitetura 3:

- ITO/ MoO₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro-2CBP:[Eu(dbm)₃Phen] (30nm; 10%)/ BCP (10nm) /TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Na literatura [84] é conhecido que materiais orgânicos apresentam tipicamente uma maior mobilidade para transporte de cargas do tipo buraco do que para o transporte de cargas do tipo elétron. Com a introdução de uma camada codepositada na arquitetura do dispositivo, espera-se que a mobilidade efetiva na camada emissora aumente. Uma vez que também é conhecido na literatura que complexos de beta-dicetonas apresentam baixa mobilidade de cargas (buracos e elétrons). Com o provável aumento da mobilidade na camada emissora, o equilíbrio do transporte e o equilíbrio da recombinação de cargas pode se deslocar para as outras camadas do dispositivo.

Prevendo tal mudança para arquitetura 3, foi reintroduzido na estrutura a camada de BCP com o objetivo de atrasar o deslocamento dos portadores de buraco e confina-los na camada emissora. De tal forma que os elétrons injetados no dispositivo sejam transportados e recombinados dentro da camada emissora.

Na Figura 38 é apresentado o diagrama de bandas de energia do OLED de arquitetura 3.

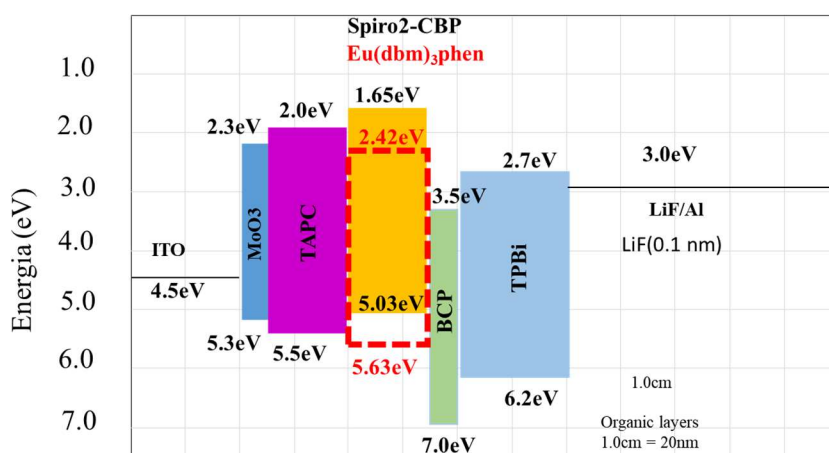


Figura 38- Diagrama de bandas de Energia para o OLED de arquitetura 3.

Como podemos verificar no diagrama, na camada emissora codepositada vemos que a matriz Spiro-2CBP possui LUMO 1,65 e HOMO 5,03 enquanto que o dopante [Eu(dbm)₃phen] possui LUMO 2,42 e HOMO 5,63. Os buracos são

facilmente transportados da camada TAPC para o Spiro-2CBP devido a uma diferença energética de 0,5 eV aproximadamente. Enquanto que para o transporte de elétrons, existe uma barreira de potencial na ordem de 1,85 eV entre o BCP e o Spiro-2CBP. Por outro lado, em relação ao $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, a barreira de potencial para o transporte de elétrons é menor, na ordem de 1,08 eV.

Na Figura 39 é apresentado o espectro de eletroluminescência do OLED de arquitetura 3 em função da tensão constante. A partir deste gráfico, é possível verificar as transições características do íon de Európio: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ localizada em 580nm, a mais intensa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ localizada em 612nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ localizada em 650nm e por último $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ localizada em 690nm.

Além disso, verifica-se também bandas largas de emissão localizadas em 420nm, 504nm e 531nm, que se estendem desde o espectro azul e o espectro verde chegando até a emissão do $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$. Estas contribuições são devidas a recombinação das cargas fora da camada emissora. A emissão entorno de 420nm pode ser devida a emissão da matriz Spiro-2CBP e/ou emissão do BCP e do TAPC. Por outro lado, a emissão entorno de 500 e 530nm pode ser entre outros motivos, devido a emissão do TPBi. Tais afirmações podem ser melhor observadas na Figura 40 onde foi realizado um aumento na região de interesse para evidenciar estas bandas. Na Figura 40 foram sobrepostas as bandas de emissão conhecidas dos compostos TAPC, Spiro-2CBP, BCP e TPBi e uma gaussiana que representa um exciplex.

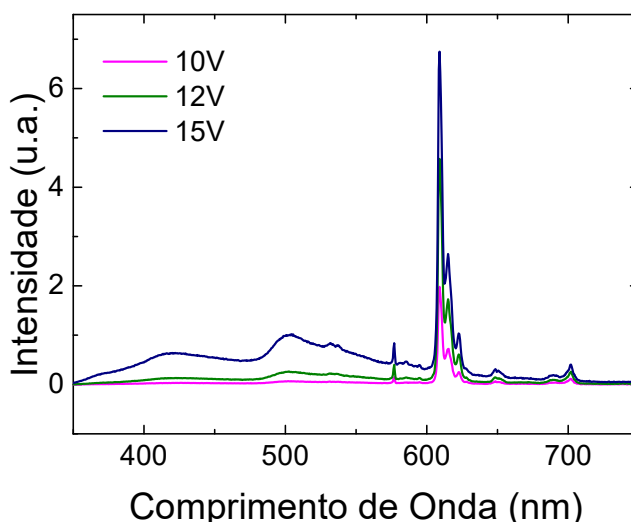


Figura 39- Espectro de EL do OLED de arquitetura 3.

Em termos de brilho esse dispositivo apresentou $131,6 \text{ cd/m}^2$ a 14 V , o que representa um aumento de duas ordens de grandeza em relação aos dispositivos anteriores (arquitetura 1 foi $7,3 \text{ cd/m}^2$ e arquitetura 2 foi de $8,9 \text{ cd/m}^2$) comparados com a mesma tensão de 14 V . Visto que estes dois primeiros dispositivos, com camadas unicamente de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, apresentaram baixa condutividade. A melhora significativa do brilho da arquitetura 3, se deve ao fato do aumento da densidade de corrente devido a melhor condutividade de cargas através da matriz de Spiro-2CBP. Foi observado no dispositivo uma densidade de corrente de $J=33,1 \text{ mA/cm}^2$ a uma tensão de 14 V . Outro motivo do maior brilho desta arquitetura pode ser devido, também, a presença das bandas largas de emissão dos comprimentos de onda que se estendem de 350 nm a 600 nm .

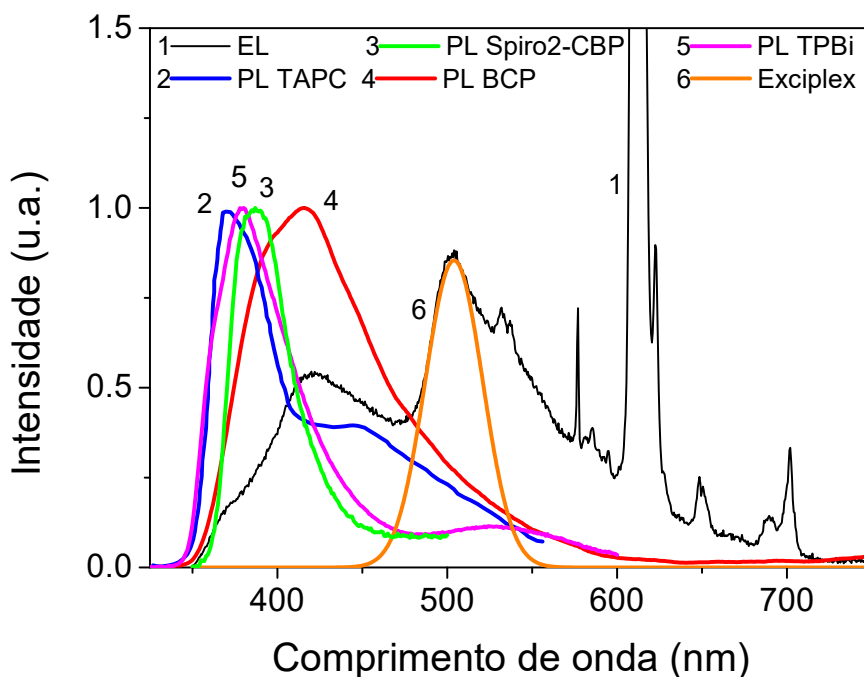


Figura 40- Comparação entre o espectro de EL do OLED de arquitetura 3 com os espectros de PL do TAPC, do BCP, do TPBi e do exciplex representado através da curva gaussiana.

Porém como pode ser verificado na Figura 41 do diagrama de bandas de energia, a introdução do BCP foi benéfica para a dinâmica de buracos, por outro lado prejudicou o transporte de elétrons com uma barreira na ordem de $1,85 \text{ eV}$.

Arquitetura 4:

- Com a retirada da camada do BCP podemos verificar na Figura 41 que o transporte de elétrons foi favorecido, uma vez que a barreira de potencial entre o Spiro-2CBP e o TPBi no LUMO é menor em relação a arquitetura 3 com o valor de 1,05eV. Por outro lado, o transporte de buracos é conduzido até a camada emissora, restando ao TPBi atuar também como camada bloqueadora de buracos. A barreira de potencial formada no HOMO para esta interface (Spiro-2CBP e o TPBi) é de 1,17eV. Tanto para o transporte de elétrons no LUMO quanto para o transporte de buracos no HOMO esta arquitetura apresenta barreiras de potencial na ordem de 1eV.

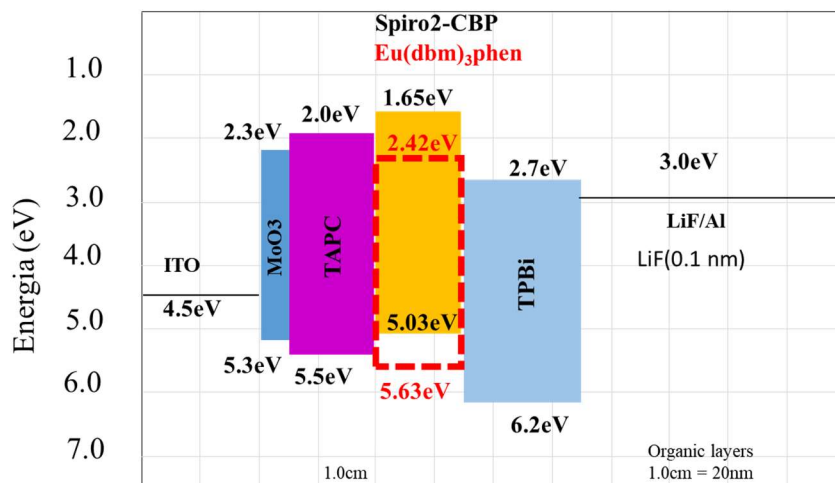


Figura 41- Diagrama de bandas rígido de energia do OLED de arquitetura 4.

Na Figura 42 são apresentados os espectros de EL do OLED de arquitetura 4. Em função da estabilidade elétrica deste dispositivo, essas medidas foram realizadas no fluorímetro com fendas ajustadas a 0,25mm e passo de 0,25nm.

A partir destes espectros se observou de forma mais evidente, as transições características do íon de Európio, conforme já mencionadas anteriormente ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ localizada em 580nm, a mais intensa $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ localizada em 612nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ localizada em 650nm e por último, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ localizada em 690nm).

O espectro de EL deste OLED de arquitetura 4, conforme observado, representa um avanço em direção a otimização da arquitetura dos OLEDs, uma vez que a emissão observada é bastante próxima do espectro de PL do complexo de $[Eu(dbm)_3phen]$.

Além disso, houve uma redução de intensidade nas bandas localizadas em 420nm, 504nm e 531nm, conforme observado no OLED de arquitetura 3. A partir da Figura 43 são comparados os espectros de EL com os espectros de PL do TAPC e do TPBi, onde a banda de EL na região do azul corresponde de forma majoritária a emissão do TPBi. Paralelo a isso, a contribuição no espectro de EL na região do verde pode ser devida também ao TPBi. Outra observação que se pode fazer, está relacionada a redução do espectro entorno de 575nm que coincide com a retirada do BCP. Isto pode indicar que também ocorria emissão deste material, visto que parte de seu espectro de PL compreendia a emissão neste comprimento de onda específico.

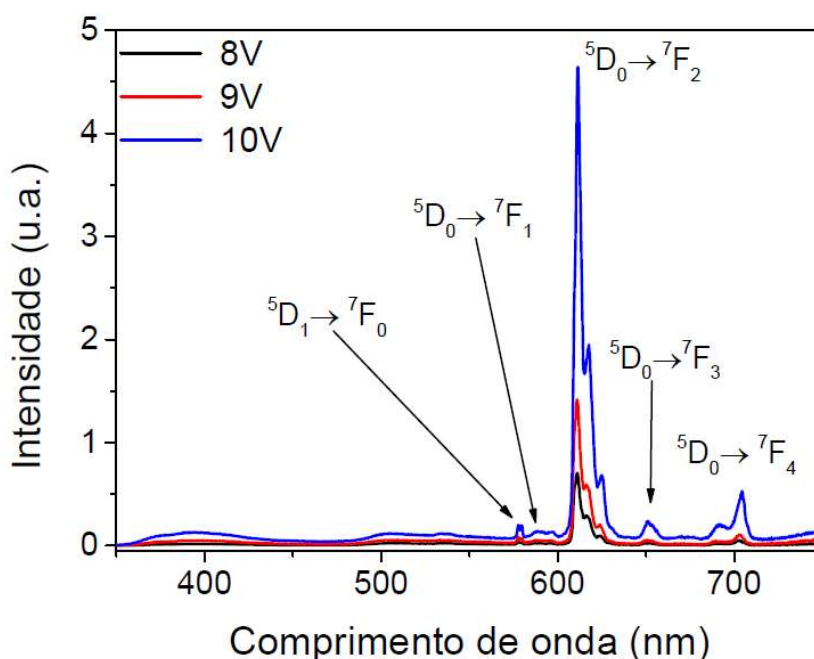


Figura 42- Espectro de EL do OLED de arquitetura 4.

Em relação ao brilho, este dispositivo alcançou $378,4 \text{ cd/m}^2$ a uma tensão de 14V, o que equivale a um aumento na ordem de três vezes ao brilho em comparação com o OLED anterior (arquitetura 3). Ao mesmo tempo a densidade de corrente observada foi de 342 mA/cm^2 . Conforme previsto anteriormente, com a retirada da camada do BCP, esta arquitetura 4 proporcionou uma melhor condutividade de cargas através do dispositivo. A evolução observada da arquitetura 3 para a arquitetura 4, foi um expressivo aumento da densidade de corrente passando de $33,1 \text{ mA/cm}^2$ para 342 mA/cm^2 , o que representa um aumento de uma ordem de grandeza.

Uma nova abordagem foi elaborada desta vez procurando aumentar a intensidade de emissão localizada a 612 nm com a variação da taxa de dopagem na camada emissora. É conhecido na literatura que a quantidade de dopante na camada emissora com a intensidade de emissão obedece uma relação de compromisso. Ou seja, uma dopagem de 1:1 de matriz e dopante pode, em teoria, conferir a camada emissora uma melhor capacidade no transporte de portadores de cargas em relação a um filme puro de dopante. No entanto, esta proporção de 1:1 é pouco usual, podendo apresentar problemas para o transporte de portadores de cargas e também pela possibilidade de perda de luminescência por *quenching*.

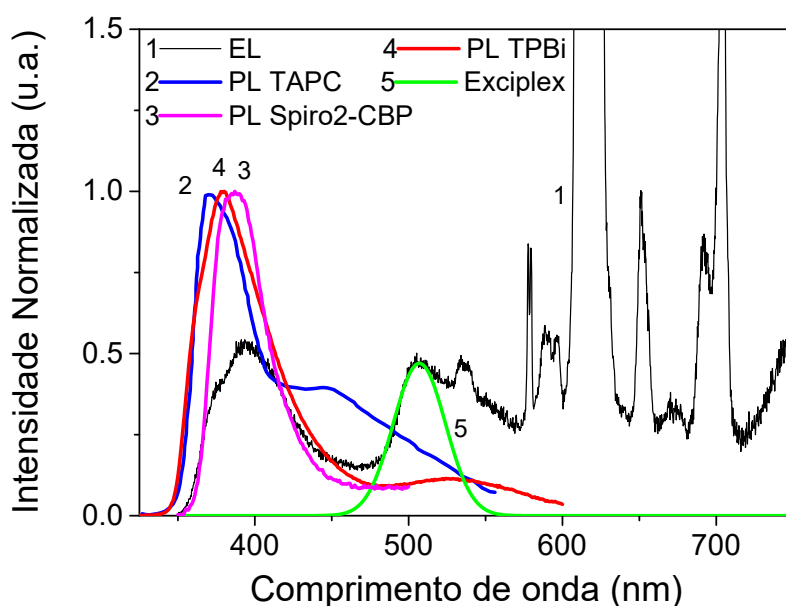


Figura 43- Comparação entre os espectros EL do OLED de arquitetura 4 com os espectros de PL dos filmes de TAPC e do TPBi.

Seguindo esta direção, um teste foi realizado, onde se propôs a fabricação de um OLED com uma maior dopagem de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$. A proporção escolhida foi de 3:2 de matriz e dopante. Cujo objetivo consistiu em fornecer a camada emissora, uma maior presença de dopante em relação aos OLEDs fabricados (9:1) e desta forma uma maior intensidade de emissão. Por outro lado, com apenas 60% de matriz, se espera que ocorra uma redução da mobilidade dos portadores de cargas.

Neste sentido esta nova arquitetura proposta foi chamada de Arquitetura 5.

Arquitetura 5:

- ITO/ MoO_3 (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro-2CBP: $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ (30nm; 40%)/ BCP (10nm) /TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Um OLED de arquitetura 5 foi fabricado e os espectros de EL obtidos são apresentados na Figura 44. A partir deste dispositivo foi possível observar a emissão característica do íon de Európio, com as 5 transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, a mais intensa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.

Além da emissão do Európio, também se observou uma banda larga localizada entorno de 588nm. Por outro lado, diferente do que foi observado em outros dispositivos, não houve contribuições no espectro de EL nas regiões do azul e do verde do espectro visível. Esta banda muito provavelmente se deve a uma contribuição de exciplex, conforme observada também nas arquiteturas iniciais.

Em termos de funcionamento, este dispositivo apresentou uma perda de intensidade de EL entre as medidas de 8 e 9V, com correntes na ordem de 40 μA e 50 μA , respectivamente. Em função da baixa corrente observada e da perda de intensidade, podemos concluir que o principal motivo para a perda de rendimento deste dispositivo foi o fato estar mais resistivo. Esta hipótese está em concordância com as medidas densidade de corrente e tensão, conforme será apresentada na próxima seção.

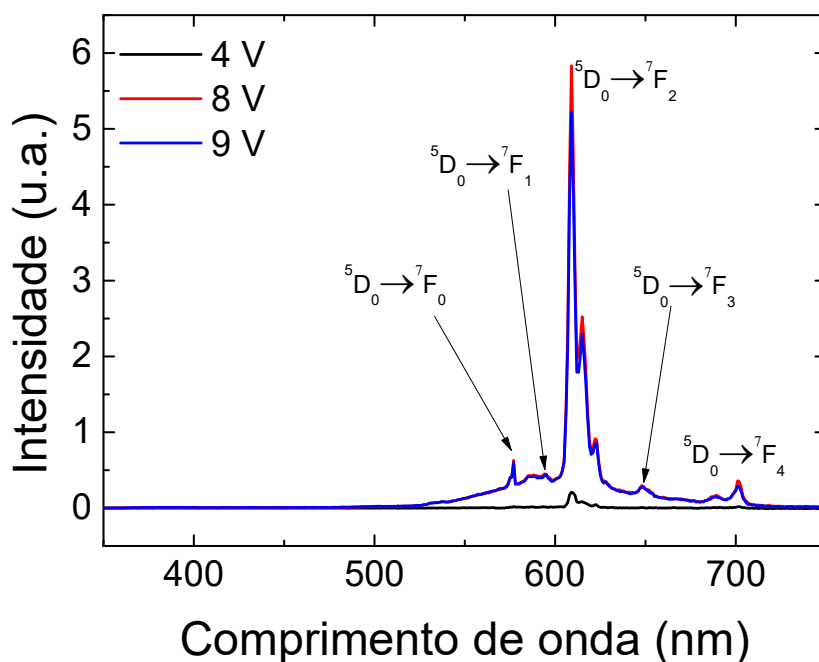


Figura 44- Espectro de EL do OLED de arquitetura 5.

Em relação ao brilho este dispositivo, apresentou degradação a partir de 9V não sendo possível alcançar a tensão de 14V. O máximo valor observado de luminância foi de $22,7\text{mA}/\text{cm}^2$ e uma densidade de corrente de $122,9\text{cd}/\text{m}^2$, ambos a uma tensão de 10V.

Apesar do inicialmente proposto para este dispositivo de arquitetura 5, o aumento da concentração de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ se mostrou uma escolha equivocada. Uma vez que foram observados baixos valores de corrente, como por exemplo, no espectro de EL na Figura 44 as correntes observadas estavam na ordem de $10\mu\text{A}$, $40\mu\text{A}$ e $50\mu\text{A}$ para as tensões 4V, 8V e 9V, respectivamente. O dispositivo apresentou uma baixa expectativa de funcionamento, vindo a degradar rapidamente.

Na seguinte seção serão apresentados os resultados comparativos das arquiteturas utilizadas nos OLEDs de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$.

4.2.3

Densidade de Corrente, Brilho e Eficiência dos OLEDs baseado no complexo [Eu(dbm)₃phen]

Foram fabricados uma série de dispositivos onde se modificou a arquitetura a fim de se encontrar uma arquitetura otimizada para o complexo [Eu(dbm)₃phen]. Na Tabela 4 são apresentadas de forma resumida as arquiteturas fabricadas.

Tabela 4- Arquiteturas de OLEDs desenvolvidas no processo de otimização dos dispositivos.

Resumo de arquiteturas fabricadas	
Arquitetura 1	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Eu(dbm) ₃ Phen] (30nm)/ BCP (10nm) /TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
Arquitetura 2	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ [Eu(dbm) ₃ Phen] (30nm)/TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
Arquitetura 3	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro2-CB:[Eu(dbm) ₃ Phen] (30nm; 10%)/ BCP (10nm) /TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
Arquitetura 4	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro2-CB:[Eu(dbm) ₃ Phen] (30nm; 10%) /TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)
Arquitetura 5	ITO/ MoO ₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro2-CB:[Eu(dbm) ₃ Phen] (30nm; 40%) /TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Uma vez fabricado estes dispositivos, foram realizadas medidas de densidade de corrente e tensão e também medidas de luminância e densidade de corrente. Estes resultados são apresentados na Figura 45 de modo comparativo.

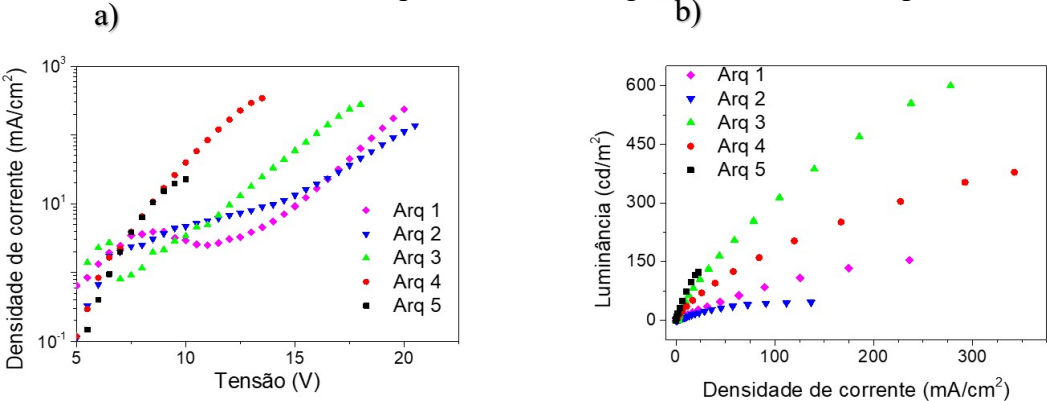


Figura 45- a) Curvas densidades de correntes e tensão e b) Curvas de luminância e densidade de corrente em função das arquiteturas.

De acordo com a Figura 45 (a), se verifica que o dispositivo menos resistivo foi aquele que apresentou a maior densidade de corrente, destacando o dispositivo de arquitetura 4, que consiste no dispositivo com a camada emissora codepositada em 10% do dopante. Outro dispositivo com comportamento similar foi o de arquitetura 5, porém vindo a degradar em função da alta concentração de dopante (40%). Os dispositivos de arquitetura 1 e 2 apresentaram as menores correntes relativo a tensões maiores que 10V. Este comportamento está relacionado a baixa condutividade de portadores de cargas da camada emissora, nestes casos, formado por uma camada de 30nm do complexo de Európio.

A partir da Figura 45 (b) são apresentados as curvas de luminância e densidade de corrente em função das arquiteturas fabricadas. A eficiência fotométrica de corrente (cd/A) é dada pela razão entre o brilho (luminância- cd/m^2) e a corrente (densidade de corrente- mA/cm^2), e pode ser estimada a partir da inclinação da curva. Desta forma constatamos que a arquitetura que apresentou a maior eficiência foi a arquitetura 5 para baixos valores de densidade de corrente. No entanto esta eficiência não está diretamente ligada com o brilho alcançado uma vez que este atingiu o máximo de $122,9 \text{ cd/m}^2$.

Ainda de acordo com a Figura 45 (b), o segundo mais eficiente consistiu na arquitetura 3 onde o brilho máximo foi de $131,6 \text{ cd/m}^2$, enquanto que o terceiro mais eficiente foi o dispositivo de arquitetura 4 com brilho máximo de $378,4 \text{ cd/m}^2$. O fato do dispositivo de arquitetura 3 apresentar uma eficiência fotométrica de corrente superior ao dispositivo de arquitetura 4 deve-se a diferença de uma ordem de grandeza na corrente entre os dispositivos. Outro fator a se considerar é o fato da pureza de cor, uma vez que o dispositivo de arquitetura 3 apresentou além da emissão do Európio, contribuições nas bandas do azul e do verde no espectro visível. Já o dispositivo de arquitetura 4, apresentou um espectro de emissão mais próximo ao espectro de PL do Európio tornando esta estrutura a que apresentou uma cor mais pura.

Para o cálculo da eficiência fotométrica de corrente (EFC), como visto na seção 2.7.5, foi aplicado o cálculo da eq. (9).

Tabela 5 são destacados os resultados da densidade de corrente e da luminância para cada arquitetura fabricada.

Tabela 5- Comparação entre as densidades de correntes e as luminâncias dos OLEDs fabricados com arquiteturas 1,2,3 e 4, quando aplicado 14V de tensão. Para o dispositivo de arquitetura 5 foi considerado uma tensão de 10V, visto que o OLED queimou antes de alcançar 14V.

OLED	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Luminância (cd/m ²)	Eficiência fotométrica de corrente (cd/A)
Arquitetura 1	5,5mA/cm ²	7,3cd/m ²	13,27
Arquitetura 2	9,6mA/cm ²	8,9cd/m ²	9,27
Arquitetura 3	33,1mA/cm ²	131,6cd/m ²	39,76
Arquitetura 4	342mA/cm ²	378,4cd/m ²	11,05
Arquitetura 5	22,7mA/cm ² (10V)	122,9cd/m ² (10V)	54,14(10V)

A escolha da arquitetura para a fabricação dos OLEDs de [Eu(hfac)₃dpso] e de [Eu(hfac)₃dbso] partiu de um processo de otimização do OLED onde foram considerados o brilho, pureza de cor, densidade de corrente e eficiências de corrente.

A estrutura escolhida foi a arquitetura 4 por apresentar um melhor compromisso entre os valores de brilho 378,4cd/m² e a pureza de cor do dispositivo (o espectro de EL está mais próximo do espectro de PL do filme de [Eu(dbm)₃phen]) com a eficiência fotométrica de corrente (EFC) de 11,05cd/A e do valor da densidade de corrente de 342mA/cm².

4.3

OLED baseado nos complexos [Eu(hfac)₃dpso] e [Eu(hfac)₃dbso]

A partir do estudo de otimização da arquitetura do OLED, o próximo passo consistiu na fabricação de OLEDs baseados nos novos complexos sintetizados em nosso laboratório pelo Dr. Zubair Ahmed. Nas seções seguintes serão apresentados as caracterizações óticas dos OLEDs, baseados nos complexos [Eu(hfac)₃dpso] e [Eu(hfac)₃dbso], e as caracterizações elétricas destes OLEDs assim como as eficiências.

4.3.1

Caracterização ótica OLED [Eu(hfac)₃dpsO]

Nesta seção serão apresentados os resultados a partir do dispositivo OLED com o complexo [Eu(hfac)₃dpsO]. A estrutura utilizada neste dispositivo se dá através da arquitetura 4, conforme verificada a partir do estudo de otimização. A seguir é apresentada a estrutura utilizada, sendo denominada arquitetura 6:

Arquitetura 6:

- ITO/ MoO₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro-2CBP:[Eu(hfac)₃dpsO] (30nm; 10%)/ TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)

Na Figura 46 é apresentado o diagrama de bandas rígidos de energia para o OLED de arquitetura 6. Conforme já observado para o OLED de arquitetura 4, ambos possuem a mesma estrutura sendo a única diferença o complexo dopado na camada emissora. A princípio a condução de elétrons nesse dispositivo (arquitetura 6) deve apresentar pequena variação uma vez que o LUMO do complexo [Eu(hfac)₃dpsO] é de 2,44eV e do complexo Eu(dbm)₃phen é de 2,42eV. Por outro lado, nota-se uma grande diferença para a energia do HOMO entre os complexos sendo de 6,07eV e de 5,63eV respectivamente. Apesar da diferença de 0,4eV entre os dois complexos, espera-se uma mudança na dinâmica de transporte de buracos pelo HOMO. A transferência de energia da matriz Spiro-2CBP para o dopante [Eu(hfac)₃dpsO] é garantida através dos níveis tripletos entre os materiais envolvidos. O Spiro-2CBP possui estado de tripleto em torno de 2,8eV, que está acima dos níveis de tripleto do complexo (hfac 2,78eV e dpsO 2,54eV).

Em seguida foram realizadas medidas de caracterização ótica e elétricas neste OLED. Conforme pode ser observado na Figura 47, os espectros de EL apresentam a emissão característica do Európio, onde destacamos as transições ⁵D₀→⁷F₀ localizada em torno de 578nm, ⁵D₀→⁷F₁ em torno de 590nm, a mais intensa ⁵D₀→⁷F₂ localizada em torno de 612nm, ⁵D₀→⁷F₃ localizada em 650nm e por último ⁵D₀→⁷F₄ localizada em torno de 690nm). Essas medidas foram realizadas para a tensões constantes, com fendas 1,5mm.

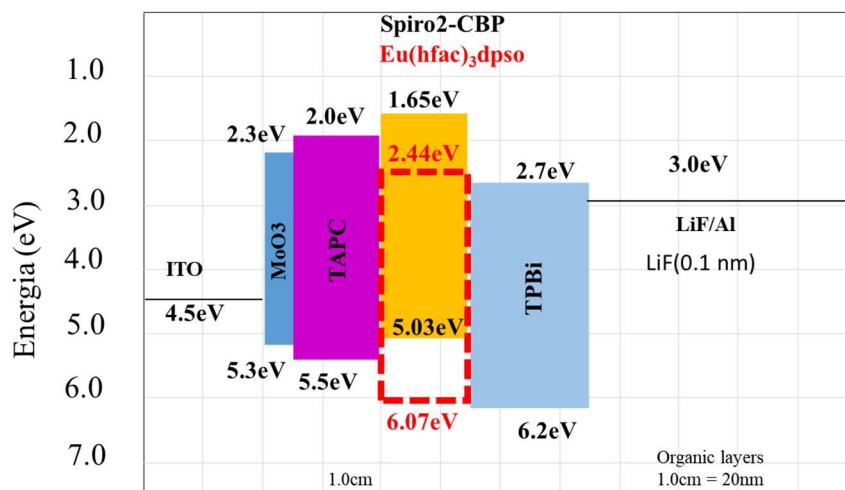


Figura 46- Diagrama rígido de bandas de energia do OLED de arquitetura 6.

Além disso, também se observa bandas de emissão localizadas na região do azul e do verde. Isto pode ser visto na Figura 48 onde são apresentados os espectros de PL dos materiais utilizados comparados com o espectro de EL com tensão de 19V. Na região do azul, existem três materiais com emissões de PL, sendo eles: TAPC, Spiro-2CBP e o TPBi. O que mais se aproxima a banda observada de EL é o material Spiro-2CBP, uma vez que parte dos éxcitons formados na camada emissora não conseguiu ser transferidos para o dopante. Na região do espectro verde, mais precisamente entorno de 500nm, a banda de emissão observada é devida a recombinação exciplex entre a interface das camadas TPBi e o Spiro-2CBP. A diferença de energia entre os níveis LUMO TPBi e o HOMO Spiro-2CBP proporciona uma banda de emissão representada no gráfico por uma gaussiana.

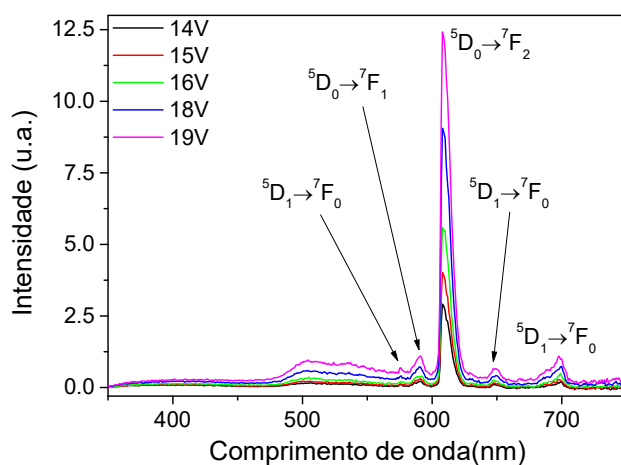


Figura 47- Espectro de EL do dispositivo de arquitetura 6 dopado com o complexo de $[Eu(hfac)_3dpso]$.

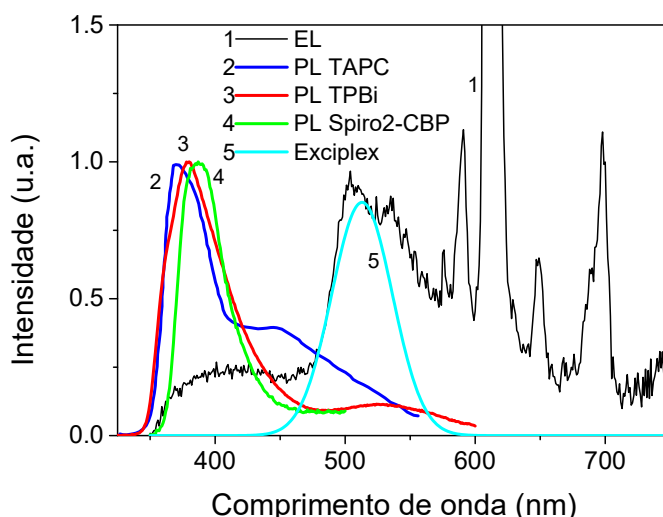


Figura 48- Espectro de EL do OLED de arquitetura 6 com as curvas de PL dos materiais com possíveis contribuições de emissão.

4.3.2

Caracterização ótica OLED [Eu(hfac)₃dbso]

De igual forma ao que foi feito anteriormente para o complexo [Eu(hfac)₃dpso], também foi proposta a fabricação de um OLED baseado no complexo [Eu(hfac)₃dbso]. A arquitetura escolhida para este dispositivo foi a arquitetura 4, sendo chamada neste caso de arquitetura 7, conforme pode ser verificado a seguir.

Arquitetura 7:

- ITO/ MoO₃ (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro-2CBP:[Eu(hfac)₃dbso] (30nm; 10%)/ TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm).

Na Figura 49 é apresentado o diagrama rígidos de bandas de energia do OLED de arquitetura 7. O retângulo tracejado representa os níveis de energia HOMO e LUMO do complexo [Eu(hfac)₃dbso] com 6,03 eV e 2,36 eV respectivamente. A transferência de energia da matriz para o dopante pode ser verificada através dos níveis de energia tripleto com Spiro-2CBP (T₁ 2,80eV) superior aos níveis tripleto do dopante [Eu(hfac)₃dbso] (T₁ hfac 2,78eV e T₁ dbso 2,51eV).

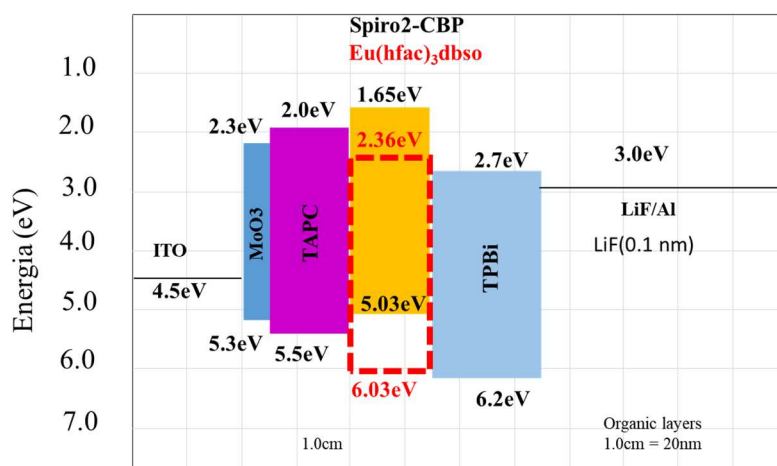


Figura 49- Diagrama de bandas de energia do OLED de arquitetura 7 dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

Conforme pode ser observado na, os espectros de EL apresentam as cinco principais emissões características do Európio, onde destacamos a transição mais intensa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ localizada em torno de 612 nm. Essas medidas foram realizadas para a tensões constantes, com fendas 1,5 mm. Além da constatação da emissão do Európio, também foi observado contribuições no espectro de EL nas regiões azul e verde do espectro visível.

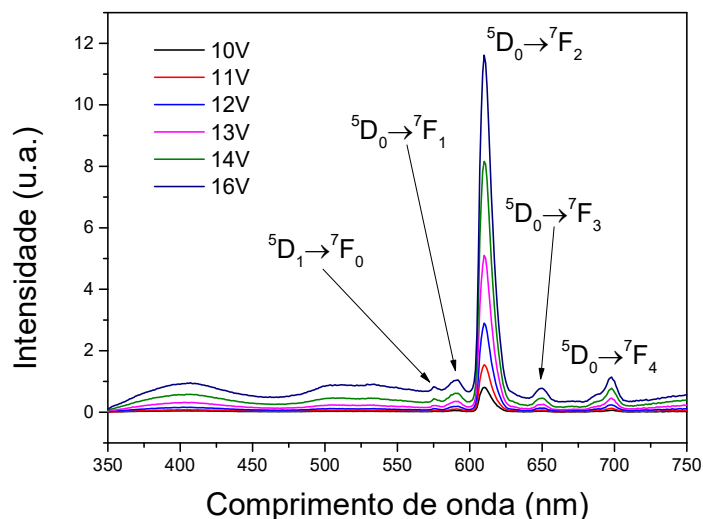


Figura 50- Espectro de EL do OLED de arquitetura 7 dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

Essas contribuições podem ser verificadas através da Figura 51, onde os espectros de PL dos materiais envolvidos na arquitetura são comparados com o

espectro de EL. A banda de emissão observada na região do azul é resultado de uma combinação de emissões dos materiais: TAPC, Spiro-2CBP e TPBi. Ou seja, diferente do que foi observado para o dispositivo de arquitetura 6, onde a formação e a recombinação de éxcitons ocorreu na camada emissora, para o dispositivo de arquitetura 7, esta recombinação se deu na camada emissora e também na camada transportadora de elétrons TPBi.

Já a contribuição observada na região verde do espectro visível se deu em função de uma recombinação por exciplex entre o LUMO do TPBi e o HOMO do Spiro-2CBP. Na Figura 51 a contribuição por exciplex é representada por uma gaussiana.

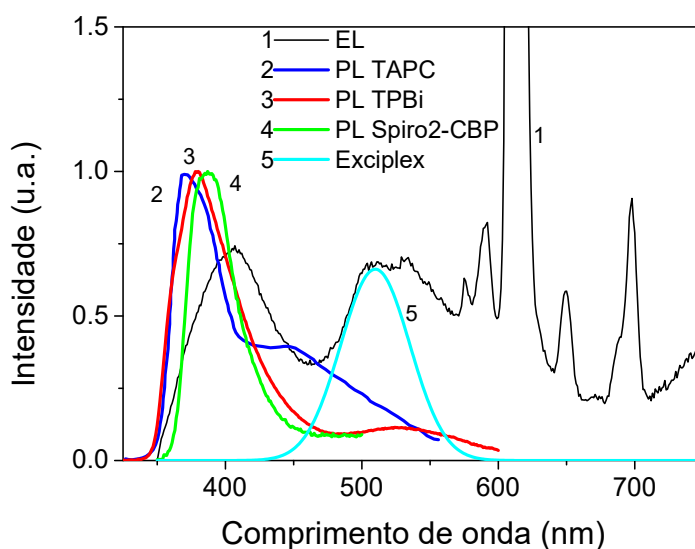


Figura 51- Espectro de EL do dispositivo de arquitetura 7 com as curvas de PL dos materiais com possíveis contribuições de emissão.

4.3.3

Comparação e caracterização elétrica OLEDs [Eu(hfac)₃dpso] e [Eu(hfac)₃dbso]

Nessa seção será apresentado os resultados através de caracterizações elétricas e óticas. Como os dois dispositivos fabricados apresentam a mesma estrutura em suas arquiteturas, os resultados serão apresentados de modo

comparativo entre si. Foram realizadas medidas de tensão (V), corrente elétrica (A), de potência (W) e também de luminância (cd/m^2).

Na Figura 52 (a) são apresentadas curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada para os dois OLEDs fabricados. A partir deste gráfico se verificou que o OLED baseado no complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ apresentou uma densidade de corrente de 178 mA/cm^2 a 14V, enquanto que o outro dispositivo baseada no complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ alcançou apenas uma densidade de corrente de 77 mA/cm^2 , ou seja, uma diferença de uma ordem de grandeza.

Na Figura 52 (b), é apresentado medidas destes dois dispositivos de luminância em função da tensão aplicada. Uma informação importante de ser extraída neste gráfico é a determinação do valor de tensão no qual o dispositivo OLED tem um sinal de emissão, indicando que em 6V o dispositivo já apresenta significativa emissão luminosa. Não existe um consenso preciso sobre para o qual se determine a intensidade de brilho limiar em que o dispositivo esteja apagado ou aceso. Nesta dissertação de mestrado estipulamos a intensidade do brilho em $0,1 \text{ cd/m}^2$. A partir deste entendimento, pode ser verificado que ambos os dispositivos acendem por volta de 7V.

Além disso, também é possível verificar que o OLED baseado no complexo de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ apresentou um brilho de $54,3 \text{ cd/m}^2$ a 14V enquanto que o OLED baseado no complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ apresentou um brilho de $34,7 \text{ cd/m}^2$. Respectivamente, o valor máximo registrado de luminância para estes dois dispositivos foram de $67,7 \text{ cd/m}^2$ e $44,2 \text{ cd/m}^2$.

Na Figura 52 (c) é apresentado um gráfico da luminância em função da densidade de corrente para ambos os dispositivos. Conforme já verificado anteriormente, o OLED baseado no $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ apresentou um menor valor de densidade de corrente do que o outro dispositivo. No entanto, através deste gráfico, podemos observar que o conjunto de dados referentes ao OLED $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ tende a se aproximar de uma reta e o coeficiente de inclinação desta reta, está ligeiramente maior do que o observado para o OLED $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$. Como já visto na discussão do trabalho de otimização das arquiteturas, esta inclinação indica o quão eficiente foi a corrente no dispositivo.

Isto pode ser melhor verificado através da Figura 52 (d) onde é apresentado o gráfico de eficiência fotométrica de corrente (cd/A) em função da tensão aplicada. De acordo com o que foi previsto pelo Figura 52 (c), está mais evidente que o OLED baseado no $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ foi mais eficiente do que o OLED $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$. Em termos de valores o dispositivo mais eficiente apresentou o máximo em 8,1cd/A com uma tensão de 9V, enquanto que o OLED $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ apresentou o máximo em 4,7cd/A para uma tensão de 10V. Em termos de comparação para uma tensão de 14V, a eficiência fotométrica de corrente (EFC) de corrente foi de 4,5cd/A e 3cd/A, respectivamente.

Para o cálculo da eficiência quântica externa foi utilizado a equação (9) apresentada na seção 2.7.5. Os valores (EQE) foram calculados a partir da potência da principal transição do Európio em 612nm e da densidade de corrente sobre o dispositivo

Também foram realizados cálculos de EQE para estes dispositivos, ambos na faixa de 0,01%, o que é considerado baixo.

Os OLEDs baseados nos novos complexos apresentaram resultados inferiores aos resultados observados para o dispositivo de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$. Isto pode ser verificado através da comparação da eficiência fotométrica de corrente onde, como visto na seção anterior, o OLED de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ apresentou uma eficiência fotométrica de corrente(EFC) de 10cd/A a 14V e um máximo entorno de 50cd/A. Em termos de desempenho, a substituição do dopante na arquitetura do dispositivo representou aproximadamente uma diferença de uma ordem de grandeza.

A princípio por duas hipóteses foram elaboradas de tal forma que justifiquem o menor desempenho.

A primeira hipótese consiste ao fato da arquitetura do dispositivo OLED ser desenvolvida em torno do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, o que consequentemente poderia resultar em uma arquitetura diferente da arquitetura encontrada. Dentre as diferenças como os níveis de energia que podem ter contribuído para um desempenho inferior, também podemos acrescentar diferenças quanto ao transporte de cargas através destes complexos.

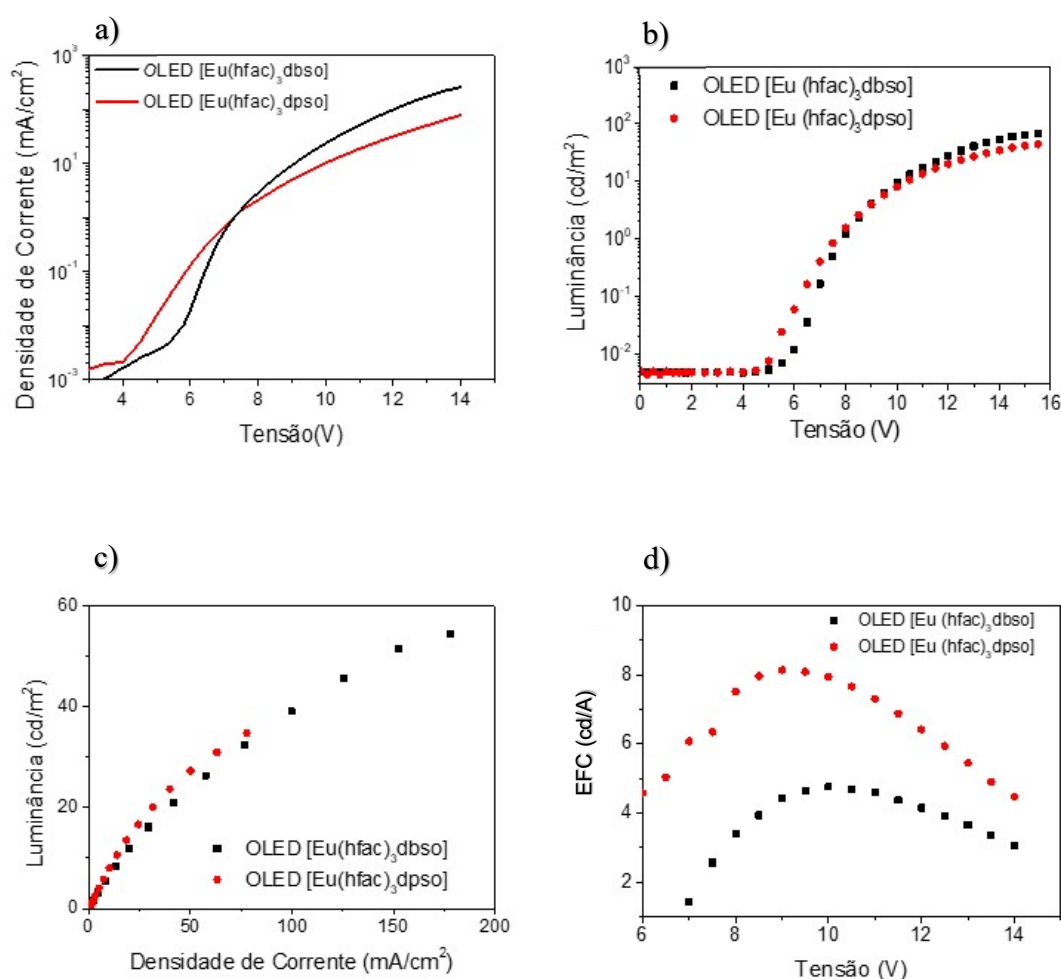


Figura 52- As caracterizações dos OLEDs baseados nos complexos de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ forneceram as respectivas curvas: a) Curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada; b) Curvas de luminância em função da tensão; c) Gráficos da luminância em função da densidade de corrente; d) Eficiência fotométrica de corrente em função da tensão aplicada.

A segunda hipótese se baseia na transferência de energia entre a matriz Spiro-2CBP e os dopantes $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ no OLED. Apesar dos níveis energia de tripleto garantirem a transferência de energia, isto não pode ser afirmado através da superposição entre os espectros de PL da matriz e absorção dos dopantes, conforme pode ser verificado através da Figura 53.

Espera-se que o desempenho do OLED aumente através da escolha de uma matriz de forma que a condição de transferência de energia seja garantida, não pelos níveis tripleto, mas também por uma superposição entre os espectros de absorção e de PL. Associado a isso, estaria a proposta de desenvolver a arquitetura do OLED

em torno do complexo de estudo, neste caso os complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$.

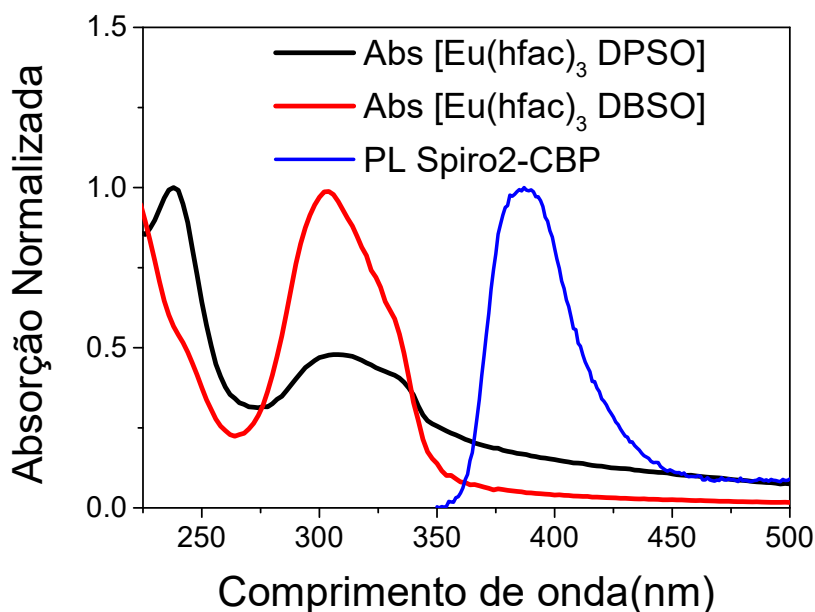


Figura 53- Espectro de PL do filme de Spiro-2CBP sobreposto aos espectros de absorção dos filmes dos complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$.

Outra interessante análise a ser feita, constitui-se na análise de cores entre os materiais emissores no visível, os complexos de Európio, e os dispositivos OLEDs fabricados baseados nos materiais estudados.

A partir da Tabela 6 são apresentadas as coordenadas de emissão de PL para os complexos e para os dispositivos OLEDs fabricados no diagrama CIE 1931. As coordenadas de PL para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ são x: 0,6638 e y: 0,3353 enquanto que para o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ são x: 0,6612 e y: 0,3377. O complexo de referência deste estudo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ são x: 0,6526 e y: 0,3410.

De igual forma, a partir dos dispositivos fabricados foram obtidas coordenadas de cores e também são apresentadas através do diagrama CIE Figura 54 (b). Os dispositivos fabricados apresentaram as seguintes coordenadas, para o OLED $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ x: 0,5153 e y: 0,3879, para o OLED $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ x: 0,4893 e y: 0,3551 e para o OLED de referência $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ x: 0,5698 e y: 0,3497.

Tabela 6- Coordenadas CIE dos filmes dos complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, além das coordenadas CIE dos OLEDs produzidos com os mesmos complexos.

PL dos Complexos	Coordenada CIE		EL dos OLEDs	Coordenada CIE	
	X	Y		X	Y
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$	0,6526	0,3410	$[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$	0,5698	0,3497
$[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$	0,6638	0,3353	$[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$	0,5153	0,3879
$[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$	0,6612	0,3377	$[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$	0,4893	0,3551

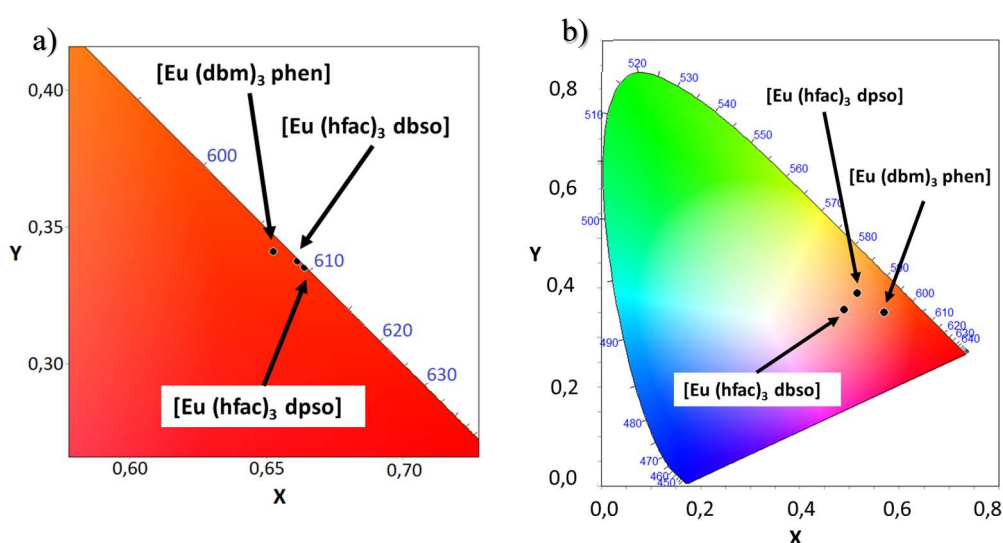


Figura 54- a) Diagrama CIE obtido da PL dos filmes finos dos complexos de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$. b) Diagrama CIE obtido da EL dos OLEDs dos respectivos complexos.

Como pode ser observado na Figura 54 os complexos apresentam cores puras próximas as bordas do diagrama CIE. Por outro lado, a partir dos espectros de EL, as coordenadas observadas estão deslocadas em relação as coordenadas dos complexos, cujo o principal motivo se deu em razão das bandas de emissão no espectro de EL nas regiões do azul e do verde do espectro visível.

5.

Conclusão

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo principal o estudo de dois novos complexos de Európio, sintetizados no nosso grupo.

A investigação consistiu em avaliar o comportamento do complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{X}]$, em função de dois ligantes ancilares: dpso e dbso. O que se espera com a substituição de um ligante ancilar por outro é uma variação na absorção do complexo o que pode influenciar no processo de transferência de energia dos ligantes para o íon de Európio. Esta escolha, combinada com a interação do ligante principal hfac, determinará o quão eficiente será a emissão do complexo de Európio.

Estes dois novos complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$, foram caracterizados através de diferentes técnicas morfológicas, eletroquímicas e óticas, com o objetivo de se determinar a espessura, encontrar os níveis de energia HOMO e LUMO, e de se observar os espectros de absorção e de fotoluminescência.

Além disso, também foi estudado e caracterizado o complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ com o objetivo de utiliza-lo como referência para a fabricação e a otimização da arquitetura do OLED.

Durante o processo de otimização do OLED, foram fabricadas diferentes arquiteturas variando o grau de complexidade, partindo de uma estrutura de simples fabricação e passando para arquiteturas mais complexas, onde se envolveu a técnica de codeposição. Ao todo foram propostas cinco arquiteturas, sendo a arquitetura de número 4 (ITO/ MoO_3 (10nm)/ TAPC (30nm)/ Spiro-2CBP: $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ (30nm; 10%)/ TPBi (40nm)/ LiF(0,1nm)/ Al(100nm)), por

apresentar maior intensidade de luminância e uma melhor eficiência fotométrica de corrente (EFC) a arquitetura escolhida para usar com os dois novos complexos de estudo.

Uma vez decidido qual arquitetura a ser utilizada, foram fabricados os dispositivos OLEDs a partir dos complexos $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$. A intensidade de emissão a 612nm em função da densidade de corrente, da intensidade de luminância e da eficiência fotométrica de corrente (EFC).

Como a proposta deste trabalho foi a investigação destes dois novos complexos aplicados em dispositivos, foi observado que o OLED baseado no complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ apresentou uma densidade de corrente $77\text{mA}/\text{cm}^2$ e uma luminância $34\text{cd}/\text{m}^2$ a 14V. Já o dispositivo baseado no complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ apresentou uma maior densidade de corrente $178\text{mA}/\text{cm}^2$ e também uma maior luminância $54,3\text{cd}/\text{m}^2$ a 14V.

Esta simples análise nos direciona para o que foi verificado nos níveis de energia do estado tripleto para os ligantes orgânicos e o íon de európio. O principal fator corresponde a ressonância entre os níveis de tripleto dado pela proximidade do nível de tripleto do ligante ancilar dbso de 2,51eV com o nível do Európio $5D_1 \sim 2,48\text{eV}$. Por outro lado, a diferença é maior entre o ligante dpso de 2,54eV. Esta diferença é suficiente para que uma molécula $[\text{Eu}(\text{hfac})\text{dbso}]$ seja mais eficiente em termos de transferência de energia do que o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})\text{dpso}]$.

Já o dispositivo OLED, de acordo com a eficiência fotométrica de corrente verificou-se que o dispositivo baseado no complexo de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ apresentou uma intensidade maior do que o dispositivo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ com um ganho de 7,5%, para uma densidade de corrente em torno de $75\text{mA}/\text{cm}^2$. Tal comportamento observado pode ser explicado devido ao fato do OLED baseado no complexo de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ apresentar uma maior densidade de corrente do que o outro dispositivo, e também pelo fato de ambos apresentaram uma intensidade próxima de brilho luminoso. Logo o OLED baseado no complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ foi mais eficiente que o OLDE $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

Além disso, outra interessante discussão pode ser feita a partir da pureza de cor dos dispositivos. Como já é conhecido na literatura, os íons de Európio apresentam níveis de energia que permitem transições radioativas muito bem definidas, e consequentemente, estreitas bandas de emissão que resultam em uma maior pureza de cor. Todos os três complexos apresentaram alta pureza de cor com pequenas variações entre eles.

Por outro lado, os dispositivos fabricados não conseguiram reproduzir o mesmo grau de pureza de cor. Em relação aos dispositivos baseados nos dois novos complexos, o que apresentou uma melhor pureza foi o OLED de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ em relação ao OLED de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

Apesar da otimização da arquitetura do OLED de $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$, os resultados observados para os OLEDs baseados nos dois novos complexos estiveram uma ordem de grandeza abaixo dos resultados do OLED de referência. Como já discutido na seção anterior podemos destacar duas hipóteses que justifiquem o baixo desempenho dos dispositivos baseados nos complexos de $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$.

A primeira hipótese se baseia no fato do uso do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$ para a otimização dos OLEDs, ao invés de se usar um dos outros dois novos complexos para tal fim. Caso se buscasse otimizar a arquitetura dos OLEDs com o complexo $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ ou $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$, poderíamos encontrar uma arquitetura diferente que favorecesse o desempenho com o uso destes materiais. Podemos destacar as diferenças entre os níveis de energia entre esses três complexos, o que pode explicar o desempenho inferior dos dois novos complexos, além disso, pode-se acrescentar diferenças quanto ao transporte de cargas através destes complexos.

A segunda hipótese consiste na transferência de energia entre a matriz Spiro-2CBP e os dopantes $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dbso}]$ e $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{dpso}]$ no dispositivo. Foi verificado que, apesar dos níveis de energia tripleto, que em teoria torna possível a transferência de energia, isto não pode ser confirmado ao se observar a superposição entre os espectros de PL da matriz e de absorção dos dopantes, conforme já

mostrado na Figura 53, ou seja, a PL do Spiro-2CBP não favorece a absorção dos dois complexos.

Trabalhos futuros:

1. Fabricar dispositivos OLEDs mais eficientes a partir de um estudo direcionado ao dopante investigado e da otimização das espessuras das camadas orgânicas;
2. Escolha apropriada de uma matriz orgânica que favoreça a transferência de energia através da superposição dos espectros e dos níveis de energia do estado tripleto;
3. Fabricar dispositivos que envolvam arquitetura de dupla camada codepositada em sua camada emissora, a fim de alcançar valores de luminância superiores a 1000 cd/m².

Referências bibliográficas

- 1 QUIRINO, W. et. al. **Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter.** Synthetic Metals, v. 161, n. 11-12, p. 964-968, 2011.
- 2 IRIMIA-VLADU, M. et. al. **A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits.** Advanced Materials, v. 24, n. 3, p. 375 - 380, 2012.
- 3 BLACKBURN, O. A. et al. **N-Aryl stilbazolium dyes as sensitizers for solar cells.** Dyes and Pigments, p. 766 – 777, 2011.
- 4 SERNAS, J. **Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos dopados: estudo da influência dos métodos de deposição nas propriedades ópticas e elétricas.** 2011. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio.
- 5 NISHIDE, Hiroyuki et al. **Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material.** Electrochimica acta, v. 50, n. 2-3, p. 827-831, 2004.
- 6 VAN SLYKE, Steven A.; CHEN, C. H.; TANG, Ching Wan. **Organic electroluminescent devices with improved stability.** Applied physics letters, v. 69, n. 15, p. 2160-2162, 1996.
- 7 YOU, Han et al. **Efficient red organic light-emitting diodes based on a dinuclear europium complex.** Optical Materials, v. 29, n. 11, p. 1514-1517, 2007.
- 8 CALIL, Vanessa Luz et al. **Transparent thermally stable poly (etherimide) film as flexible substrate for OLEDs.** Thin Solid Films, v. 518, n. 5, p. 1419-1423, 2009.
- 9 POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. **Electroluminescence in Organic Crystals.** Journal of Chemical Physics, v. 38, p. 2042, 1963.
- 10 HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. **Recombination radiation in anthracene crystals.** Physical Review Letters, v. 14, n. 7, p. 229 - 231, 1965.
- 11 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. **Organic electroluminescent diodes.** Applied Physics Letters, v. 51, n. 12, p. 913 - 915, 1987.

- 12 BURROUGHES, J. H. et al. **Light-emitting diodes based on conjugated polymers.** Nature, v. 347, p. 539 - 541, 1990.
- 13 <https://www.alliedmarketresearch.com/oled-materials-market> (acessado em 11/09/2019).
- 14 <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-and-foldable-oled-displays-2019-2029/629> (acessado em 11/09/2019).
- 15 <https://www.oled-info.com/oled-lighting-audio-tt-rs-are-produced-osram> (acessado em 13/09/2019)
- 16 <https://olhardigital.com.br/noticia/lg-apresenta-tela-oled-de-77-polegadas-flexivel-e-transparente/69208> (acessado em 13/09/2019)
- 17 <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/institutions/> (acessado em 01/09/19).
- 18 KÖHLER, Anna; BÄSSLER, Heinz. **Electronic processes in organic semiconductors: An introduction.** Editora: Wiley-VCH, p.168, 2015.
- 19 COROPCEANU, Veaceslav et al. **Charge transport in organic semiconductors.** Chemical reviews, v. 107, n. 4, p. 926-952, 2007.
- 20 ÁVILA, H. J. C. **Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes de poli (3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente, utilizando diferentes técnicas experimentais.** 2016. Tese de Doutorado. PUC-Rio.
- 21 CARVALHO, R. dos S. **Estudo da influência do acoplamento spin-órbita sobre o efeito da magnetorresistência orgânica em dispositivos baseados em complexos de terras-raras.** 2016. Tese de Doutorado. PUC-Rio.
- 22 BARRETO, A. R. J. **Desenvolvimento e caracterização de Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs) baseados em moléculas pequenas conjugadas.** 2018. Tese (Doutorado em Física). PUC-Rio.
- 23 MONTERO, Jose M.; BISQUERT, Juan. **Trap origin of field-dependent mobility of the carrier transport in organic layers.** Solid-State Electronics, v. 55, n. 1, p. 1-4, 2011.
- 24 KOSCHORRECK, Marco et al. **Attractive and repulsive Fermi polarons in two dimensions.** Nature, v. 485, n. 7400, p. 619, 2012.

- 25 Pavia, D.L.; et al. **Introdução à espectroscopia**. 4 ed., 2010
- 26 VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.
- 27 ADERNE, Rian E. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes**. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2013.
- 28 SCHULMAN, Stephen G. **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practice**. Elsevier, 2017.
- 29 Mueller G., **Electroluminescence I, Semiconductor and Semimetals**. [S.l.]: Acad. Press, v. 64, 2000.
- 30 BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. **Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices**. Pure and Applied Chemistry, v. 71, n. 11, p. 2095-2106, 1999.
- 31 TSUBOI, Taiju. **Electronic states of phosphorescent molecules Ir (ppy) 3 and PtOEP used in organic light emitting diodes**. Journal of luminescence, v. 119, p. 288-292, 2006.
- 32 A. D. McNaught and A. Wilkinson. **Compendium of Chemical Terminology**. The Gold Book, Blackwell Science, Second Edition, 1997.
- 33
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer) (acessado em 04/10/2019)
- 34 BÜNZLI, Jean-Claude G. et al. **New opportunities for lanthanide luminescence**. Journal of rare earths, v. 25, n. 3, p. 257-274, 2007.
- 35 BINNEMANS, K.; **Rare-earth beta-diketonates**, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earth, v. 35, c. 225, 2005
- 36 TEIXEIRA, K. C. **Estudo de complexos beta-dicetonatos de túlio e európio para aplicações em OLEDs**. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2014.

- 37 DE SILVA, Channa R. et al. **Adducts of lanthanide β -diketonates with 2, 4, 6-tri (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies.** Polyhedron, v. 26, n. 6, p. 1229-1238, 2007.
- 38 HÖLLER, Christoph J. et al. **The interaction of rare earth chlorides with 4, 4'-bipyridine for the reversible formation of template based luminescent Ln-N-MOFs.** Dalton Transactions, v. 39, n. 2, p. 461-468, 2010.
- 39 BÜNZLI, Jean-Claude G. **Benefiting from the unique properties of lanthanide ions.** Accounts of chemical research, v. 39, n. 1, p. 53-61, 2006.
- 40 ELISEEVA, Svetlana et al. **Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide.** Synthetic metals, v. 141, n. 3, p. 225-230, 2004.
- 41 FANG, Junfeng et al. **Ligand effect on the performance of organic light-emitting diodes based on europium complexes.** Journal of luminescence, v. 124, n. 1, p. 157-161, 2007.
- 42 STRASSER, Andreas; VOGLER, Arnd. **Phosphorescence of gadolinium (III) chelates under ambient conditions.** Inorganica chimica acta, v. 357, n. 8, p. 2345-2348, 2004.
- 43 BÜNZLI, Jean-Claude G.; PIGUET, Claude. **Taking advantage of luminescent lanthanide ions.** Chemical Society Reviews, v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.
- 44 LIU, Guokui; JACQUIER, Bernard (Ed.). **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials.** Springer Science & Business Media, 2006.
- 45 BUENZLI, Jean-Claude G. **On the design of highly luminescent lanthanide complexes.** Coordination Chemistry Reviews, v. 293, p. 19-47, 2015.
- 46 MOORE, Evan G.; SAMUEL, Amanda PS; RAYMOND, Kenneth N. **From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence.** Accounts of chemical research, v. 42, n. 4, p. 542-552, 2009.
- 47 VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications,** Wiley, 2001.
- 48 FÖSTER, T. **10TH Spiers Memorial Lecture Transfer Mechanisms of Electronic Excitation.** Discussions of the Faraday Society, v. 27, p. 7 - 17, 1959

- 49 NORDHEIM, L. **Electron emission in intense electric fields**. Proc. R. Soc. Lond. A, v. 119, n. 781, p. 173-181, 1928.
- 50 <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/528219/Schottky-effect> (acessado em 26/07/2019).
- 51 KALINOWSKI, Jan. **Electroluminescence in organics**. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 32, n. 24, p. R179, 1999
- 52 HILL, I. G. et al. **Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules**. Chemical Physics Letters, v. 327, n. 3-4, p. 181-188, 2000.
- 53 KARL, Norbert. **High purity organic molecular crystals. In: Organic Crystals, Germanates, Semiconductors**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-100, 1980.
- 54 MIKHENKO, O. V. et al. **Temperature Dependence of Exciton Diffusion in Conjugated Polymers**. Journal of Physical Chemistry B, v. 112, p. 11601–11604, 2008.
- 55 POPE, M.; SWENBERG, C. E.; **Electronic Processes in Organic Crystals**, ed. Oxford Univ Pr, 1982.
- 56 CHANDROSS, E. A.; THOMAS, H. T. **Intramolecular exciplex formation in naphthylalkylamines**. Chemical Physics Letters, v. 9, n. 5, p. 393-396, 1971.
- 57 FORREST, Stephen R.; BRADLEY, Donal DC; THOMPSON, Mark E. **Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices**. Advanced Materials, v. 15, n. 13, p. 1043-1048, 2003.
- 58 WANG, Liding et al. **Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes**. Advanced Optical Materials, p. 1801256, 2019.
- 59 SMITH, T.; GUILD, J. **The C.I.E. colorimetric standards and their use**. Transactions of the Optical Society, v. 33, n. 3, p. 73, 1931.
- 60 ONO, Y. A. **Electroluminescent Displays**. Singapore: World Scientific, 1995.
- 61 <http://www.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dotorg/chap10/F10-03R.jpg> (acessado em 22/09/2019)
- 62 WYSZECKI, Gunter; STILES, Walter Stanley. **Color science**. New York: Wiley, 1982.

- 63 <http://www.lumtec.com.tw/> (acessado em 20/09/2019).
- 64 <https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> (acessado em 28/05/2019).
- 65 DONG, Shou-Cheng; XU, Lisong; TANG, Ching W. **Chemical degradation mechanism of TAPC as hole transport layer in blue phosphorescent OLED**. Organic Electronics, v. 42, p. 379-386, 2017.
- 66 KIM, Dong-Eun et al. **Characteristics of white OLED using Zn (phen) as a yellowish green emitting layer and BCP as a hole blocking layer**. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, v. 313, p. 320-323, 2008.
- 67 LEE, Dong Hyung et al. **Improved efficiency and lifetime for green phosphorescent organic light-emitting diodes using charge control layer**. Displays, v. 35, n. 2, p. 79-83, 2014.
- 68 <https://www.lesker.com> (acesso em 21/09/2019).
- 69 PARK, S. Y.; LEE, C. H.; SONG, W. J. **Enhanced electron injection in organic light-emitting devices using Al/LiF electrodes**. Current Applied Physics, v. 1, n. 1, p. 116-120, 2001.
- 70 KIM, H. et al. **Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices**. Journal of Applied Physics, v. 86, n. 11, p. 6451-6461, 1999.
- 71 GORDON, Roy G. **Criteria for choosing transparent conductors**. MRS bulletin, v. 25, n. 8, p. 52-57, 2000.
- 72 KIM, Ji-Seon et al. **Indium–tin oxide treatments for single-and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance**. Journal of Applied Physics, v. 84, n. 12, p. 6859-6870, 1998.
- 73 LEE, Ho-Chul; PARK, O. Ok. **Round pinholes in indium-tin-oxide thin films on the glass substrates: a Taguchi method analysis and theoretical approach to their origins**. Vacuum, v. 72, n. 4, p. 411-418, 2004.
- 74 LI, C. N. et al. **Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments**. Thin Solid Films, v. 477, n. 1-2, p. 57-62, 2005.

- 75 ADERNE, R. E. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs no infravermelho próximo e de dispositivos orgânicos de up-conversion do infravermelho próximo para o visível.** Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2018.
- 76 HOLZMUELLER, Felix et al. **Co-evaporant induced crystallization of zinc phthalocyanine: C60 blends for solar cells.** Organic Electronics, v. 27, p. 133-136, 2015.
- 77 BALDO, M. A.; SOOS, Z. G.; FORREST, S. R. **Local order in amorphous organic molecular thin films.** Chemical physics letters, v. 347, n. 4-6, p. 297-303, 2001.
- 78 PEREIRA, Luiz FR. **Organic light emitting diodes: The use of rare earth and transition metals.** Pan Stanford, 2012.
- 79 BOCKRIS, John O.'M.; KHAN, Shahad UM. **Surface electrochemistry: a molecular level approach.** Springer Science & Business Media, 2013.
- 80 ECKHARDT, H. et al. **The electronic and electrochemical properties of poly (phenylene vinylenes) and poly (thienylene vinylenes): An experimental and theoretical study.** The Journal of Chemical Physics, v. 91, n. 2, p. 1303-1315, 1989.
- 81 RUAN, Limin et al. **Preparation and characteristics of Eu (DBM) 3phen: Synthesis, single-crystal structure and spectroscopic analysis.** Journal of Molecular Structure, v. 1149, p. 265-272, 2017.
- 82 MARTÍN-RAMOS, Pablo et al. **Charge transport and sensitized 1.5 μm electroluminescence properties of full solution-processed NIR-OLED based on novel Er (III) fluorinated β -diketonate ternary complex.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 19, p. 10020-10030, 2013.
- 83 PEREIRA, L. **Organic Light-Emitting Diodes The use of Rare-Earth and Transition Metals,** Editora: Taylor & Francis Group, LLC, p.116, 2012.
- 84 CHEN, B. J. et al. **Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris (8-hydroxyquinolinolato) aluminum.** Applied Physics Letters, v. 75, n. 25, p. 4010-4012, 1999.