



Yolanda Del Rocío Angulo Paredes

**Desenvolvimento e caracterização de dispositivos
fosforescentes baseados em compostos orgânicos
de baixo peso molecular**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em
Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro

Março de 2012



Yolanda Del Rocío Angulo Paredes

**Desenvolvimento e caracterização de dispositivos
fosforescentes baseados em compostos orgânicos
de baixo peso molecular**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

Profa. Sônia Reanux Wanderley Louro

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Hermi Felinto de Brito

USP - Instituto de Química

Prof. Mamfredo Harri Tabacniks

USP

Profa. Caroline Arantes Silva

INMETRO

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador(a) Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 23 de março de 2012

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

Yolanda Del Rocío Angulo Paredes

Graduou-se em Física pela Escuela Politécnica Nacional (EPN), em 2007 Quito-Ecuador. Tem experiência na área de Física, com ênfase nas áreas de Física da Matéria Condensada e Espectroscopia óptica e optoeletrônica, atuando principalmente nos seguintes temas: física quântica, caracterização de materiais, superfícies e filmes finos, e fabricação de dispositivos orgânicos.

Ficha Catalográfica

Angulo Paredes, Yolanda Del Rocío

Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular / Yolanda Del Rocío Angulo Paredes; orientador: Marco Cremona. – 2012.

211 f.; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2012.

Incluí referências bibliográficas.

1. Física – Teses. 2. PHOLED's. 3. Eletrônica orgânica. 4. Filmes finos. 5. Eletroluminescência. 6. Nanotecnologia. 7. Caracterização dos materiais. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

*A meus padres amados e meus queridos irmãos e amigos.
“Lo esencial es invisible a los ojos”*

Agradecimentos

Agradeço a Deus.

Aos meus pais e irmãos pelo carinho e pelo incentivo durante todos esses anos.

Ao Prof. Marco Cremona, pela orientação, paciência e por ter me ajudado a crescer não só a nível Profissional, se não, também no pessoal.

Ao Prof. Mark E. Thompson (Departamento de Química, USC), Prof. Hermi F. Brito (Instituto de Química, USP), Prof. Sergio Lima (Departamento de Físico-Química, USP), Dra. Wei-Wei, pelas sínteses dos complexos.

Ao Prof. Manfredo H. Tabacniks e Dr. Marcel Dupret (LAMFI-IFUSP) pela amizade, ajuda e colaboração nas análises do RBS.

Aos doutores e bolsistas do Instituto de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) em especial ao Prof. Carlos A. Achete, Dra. Erika G. Gravina, Dra. Andrea P. Campos, Dr. Fábio Cacaís, Dr. Victor Loayza, Dra. Carol Arantes e Marcos Costa E. Silva e aos antigos integrantes do INMETRO, Dr. Rogerio Machado (DFI/UFS), Dr. Welber G Quirino (UFJF), Dr. Cristiano Legnani (UFJF), que me ensinaram, ajudado e brindado sua amizade ao longo deste trabalho.

Aos professores e técnicos do Departamento de Física e do Departamento de Química pelos conhecimentos adquiridos e pelo apoio técnico, em especial a Dra. Sônia R. Louro, Dr. Hélio Carvalho, Dra. Eliane Monsorens, Dra. Cassia R. Ponciano, Sra. Márcia Arjona, Sra. Giza, Sr. Welington, Sr. Zaneli e Sra. Eliane Garcia.

A todos meus amigos queridos que me apoiaram constantemente com conselhos e sua amizade incondicional, em especial aqueles que de alguma forma contribuíram diretamente para a realização desta tese, em especial Emy Niyama, Juan H. Serna, Harold Camargo, Gustavo Lanza, Narely Nicolau, Luiz Felipe Nogueira, Beatriz Saure, Gabriel Lemos e Geronimo Perez.

A Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

Ao Centro Latino-Americano de Física (CLAF), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (Renami), pelo suporte financeiro.

A todos os integrantes do grupo da LOEM.

Resumo

Angulo Paredes, Yolanda Del Rocio; Cremona, Marco. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular**. Rio de Janeiro, 2012. 211p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é apresentado o estudo dos dispositivos orgânicos emissores de luz fosforescentes (PHOLED) baseados em compostos de baixo peso molecular. O estudo foi fundamentado nas análises dos complexos baseados no íon de Ir^{3+} : $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$ e outros complexos já estudados anteriormente a base de Eu^{3+} : $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{DMSO}_2]$. No desenvolvimento dos PHOLEDs, a dopagem de uma matriz orgânica com estes complexos reveste uma importância fundamental. Por tanto, como o intuito de estudar e analisar estes sistemas os complexos foram dopados com diversas concentrações em diferentes matrizes orgânicas. Os resultados obtidos revelaram que no caso dos complexos de Ir^{3+} os melhores valores da concentração do complexo encontram-se na faixa 13-15% em peso. Já no caso dos complexos de íons de terra rara (Eu^{3+}) as melhores concentrações devem ser superiores a 15% em massa, para que ocorra uma transferência de energia eficiente e mantendo o espectro de emissão dos complexos resultando em um aumento da eficiência externa dos dispositivos. Neste trabalho foi desenvolvida também, uma metodologia que, combinando as técnicas de XRF e RBS, permite elaborar um gráfico de calibração para a determinação da concentração efetiva do dopante nos diferentes filmes co-depositados. Finalmente, para aumentar a eficiência dos PHOLEDs foi investigado o efeito da vibração do substrato durante a deposição térmica dos filmes. Os resultados indicam uma redução na densidade de aglomerados e na rugosidade, além de uma melhoria na homogeneidade dos filmes depositados. O aumento de 40% na eficiência do dispositivo fabricados indica que a técnica de vibração é promissora para o desenvolvimento de dispositivos eficientes.

Palavras-chave

PHOLEDs; Eletrônica orgânica; Filmes finos; Eletroluminescência; Nanotecnologia; Caracterização dos materiais.

Abstract

Angulo Paredes, Yolanda Del Rocío; Cremona, Marco (Advisor). **Development and characterization of phosphorescent devices based on low molecular weight organic compounds.** Rio de Janeiro, 2012. 211p. Doctoral Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This thesis reports the investigation of the phosphorescent organic light emitting devices (PHOLED) based on low molecular compounds. The study was carried out by analyzing the optical and electrical characteristics of thin films of Ir³⁺: [Ir(t-pzp)₂pic] and [fac-Ir(t-bupzp)₃] and other complexes based on Eu³⁺: [Eu(DBM)₃PHEN] and [Eu(DBM)₃(DMSO)₂]. In developing of PHOLEDs, technology, the doping of an organic matrix with these complexes has a fundamental importance. Therefore, in order to investigate these systems Ir³⁺ and Eu³⁺ organic complexes were used as doping with a variety of concentrations in different organic matrix. The results revealed that in the case of Iridium complexes the best values are in the range 13-15%. On the other hand, for the rare earth complexes the best concentrations should be greater than 15% in order to obtain an efficient energy transfer preserving the emission spectrum of the complexes. Furthermore, the use of the doping results in an increase of the external efficiency of the device. In this work, a methodology combining the XRF and RBS techniques was also developed which allows the direct determination of the effective dopant concentration in co-deposited films through a calibration curve. Finally, to increase the efficiency of the PHOLEDs, the effect of mechanical vibration of the substrate on the thin films characteristics during the thermal deposition was investigated. The results indicate a reduction in the clusters density and film roughness, and an improved homogeneity of the deposited films. The 40% increase in efficiency of the devices fabricated under these conditions is a clear indication that the technology holds promise for the development of efficient devices.

Keywords

PHOLEDs; Organic Electronics; Thin Films; Electroluminescence; Nanotechnology; Material characterization.

Sumário

Apresentação	26
Objetivos gerais	27
Objetivos específicos	27
1. Introdução	29
1.1. Os OLEDs	31
1.2. Mecanismos de funcionamento do OLED	33
1.2.1. Injeção de carga	33
1.2.2. Transporte de carga	35
1.2.3. Recombinação e emissão	37
1.3. Matrizes e dopantes	38
2. Teoria	40
2.1. Complexos Emissores	41
2.1.1. Transições ópticas dos complexos	41
2.1.2. Regras de conservação do spin	42
2.1.2.1. Acoplamento Spin-Orbita	43
2.1.3. Fosforescência	47
2.1.3.1. Complexos baseados em íons de metais de transição do bloco d	47
2.1.3.2. Complexos baseados em íons de terra rara (bloco f)	48
2.1.4. Processos de transferência de energia e carga	50
2.1.4.1. Transferência de energia entre matriz e complexo	51
2.1.4.2. Transferência de carga	54
2.2. Filmes finos de semicondutor orgânico	57
2.3. Eficiência dos OLEDs	59
3. Procedimentos Experimentais	61
3.1. Materiais utilizados	61
3.2. Preparação dos substratos	65
3.2.1. Substratos de ITO/vidro para a fabricação dos OLEDs	66
3.3. Deposição de filmes finos	67
3.3.1. Técnica de evaporação térmica	67
3.3.2. Descrição do sistema de evaporação térmica	68
3.3.3. Implantação da técnica de co-deposição térmica	71
3.3.4. Técnica de vibração do substrato	76
4. Técnicas de análises	80

4.1. Análises dos filmes crescidos por co-deposição térmica	80
4.2. Análises dos filmes crescidos com a técnica de vibração do substrato	80
4.3. Medição da massa dos filmes depositados	80
4.4. Análises espectroscópicas e ópticas	82
4.4.1. Espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (RBS)	82
4.4.2. Fluorescência de raios-X	84
4.4.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	86
4.4.4. Espectroscopia óptica de absorção	88
4.4.5. Espectroscopia de fluorescência	88
4.4.6. Medidas de eletroluminescência	90
4.5. Análises topográficas e morfológicas	91
4.5.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)	91
4.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão	92
4.6. Análises eletroquímicas e elétricas	95
4.6.1. Voltametria cíclica	95
4.6.2. Medidas elétricas	97
4.7. Cálculo da eficiência em dispositivos emissores de luz	97
5. Resultados	101
5.1. Caracterização dos complexos fosforescentes	101
5.1.1. Análises do complexo [Ir(t-pzp) ₂ pic]	104
5.1.2. Caracterização óptica das matrizes	109
5.2. Caracterização da técnica de co-deposição térmica	112
5.2.1. Medida da concentração do [Ir(ppy) ₃] com a técnica RBS	112
5.2.2. Medida da concentração do [Ir(ppy) ₃] com a técnica XRF	115
5.3. Caracterização óptica do sistema matriz:complexo	122
5.3.1. Fotoluminescência	122
5.3.2. PHOLEDs	134
5.4. Aumento do desempenho dos OLEDs	160
5.4.1. Caracterização dos filmes orgânicos depositados com a técnica de vibração do substrato	162
5.4.2. Análises TEM dos filmes co-depositados [Ir(ppy) ₃]:Spiro2-CBP	166
5.4.3. Análises elétricas dos OLEDs fabricados utilizando a técnica de vibração	175
5.4.4. Influência da injeção de carga no desempenho dos OLEDs	179
5.5. PHOLEDs com emissão branca baseados nos complexos de Ir ³⁺	183

6. Conclusões	188
6.1. Conclusões	188
6.2. Perspectivas	191
7. Produção	193
7.1. Trabalhos publicados durante a tese	193
7.2. Trabalhos submetidos	193
7.3. Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais	193
8. Referências Bibliográficas	196
Apêndice A	209
A.1. Estudos do complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$	209

Lista de figuras

Figura 1.1: Esquema de bandas de energia de um material condutor, isolante e semicondutor	29
Figura 1.2: Exemplos de polímeros conjugados a) polivinilcarbazol, b) polímero tipo PPV – polifenileno vinileno.	30
Figura 1.3: Estrutura básica do dispositivo orgânico eletroluminescente (OLED)	31
Figura 1.4: Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e injeção termiônica, em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal, onde ϕ corresponde a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.	34
Figura 1.5: Representação do comportamento J-V para um OLED, e os respectivos tipos de transporte em cada região da curva [25], sendo (1) ôhmico, (2) corrente limitada por carga espacial (SCLC), (3) corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL) e (4) corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCLC).	36
Figura 1.6: Representação da recombinação de cargas que resultam em éxcitons de caráter singleto e/ou tripleto dependendo da molécula emissora [16].	38
Figura 2.1: Esquema das bandas de energia e dos processos de absorção e emissão (princípio de Franck-Condon) (gráfico modificado [55]).	42
Figura 2.2: (a) Diagrama para os orbitais moleculares para um composto com um único orbital π , d e π^* e as respectivas transições <i>MLCT</i> e <i>LC</i> . (b) Diagrama que apresenta os oito estados de energia que mistura as transições <i>MLCT</i> e <i>LC</i> [16].	48
Figura 2.3: Diagrama de energia com mecanismos de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terra-rara [64].	49
Figura 2.4: Representação dos decaimentos radiativos e não radiativos dos estados de tripleto do sistema doador/receptor. As taxas de transferência direta e inversa k_F e k_R , respectivamente, são determinadas pela variação da energia livre de Gibbs e da sobreposição molecular. Também são mostradas as taxas de decaimento radiativo do doador e receptor dos estados de tripleto, k_d e k_a , respectivamente [50].	53

Figura 2.5: Esquema que representa como uma carga salta com a presença de um campo elétrico. O campo F muda o potencial relativo das moléculas por aqF , onde “a” é o espaçamento molecular. Cada molécula é representada como um oscilador harmônico simples e, como descrito no texto, a transferência de carga ocorre na intercepção entre as curvas da distorção molecular. Adaptado de Closs e Miller (1988) ^[15] .	56
Figura 3.1: Estruturas químicas dos complexos usados como dopantes na camada emissora dos PHOLEDs.	62
Figura 3.2: Estruturas químicas das moléculas orgânicas utilizadas como matrizes: a) Spiro2-CBP, b) TcTa e c) α -NPD.	63
Figura 3.3: Estruturas químicas dos transportadores de carga: a) α -NPB, b) β -NPB, c) MTCD, e d) Alq ₃ .	64
Figura 3.4: Estrutura química de: a) CuPc e b) BCP	65
Figura 3.5: Esquema dos substratos com ITO. (a) padrão da geometria do ITO no substrato de vidro, (b) área de emissão de 6 mm ² dos substratos de ITO.	67
Figura 3.6: Foto do equipamento de deposição térmica (UNIVEX 300) antes da implementação da técnica de co-deposição.	70
Figura 3.7: Foto da parte interna da evaporadora térmica (UNIVEX 300) com os diversos formatos de cadinhos usados.	70
Figura 3.8: Diagramas dos porta substratos para a deposição dos filmes finos para a fabricação dos OLEDs. (a) antigo sistema de porta substratos, (b) novo sistema de porta substratos ^[124] formado por porta substrato (1), porta máscaras (2), máscaras para orgânicos (3) e metais (4).	72
Figura 3.9: Desenho esquemático da câmara de deposição, indicando as distâncias e as posições dos 2 sensores, do substrato e dos cadinhos.	73
Figura 3.10: Fotos da parte interna da UNIVEX 300. No lado direito a foto dos eletrodos com os cadinhos e no lado esquerdo toda a câmara interna da evaporadora térmica e junto a ele o controlador de espessura INFICOM.	75
Figura 3.11: Esquema da técnica de vibração do substrato implementada na câmara de um CVD por K.P. Monhanchandrat e J Uchilt e colaboradores ^[132] .	78
Figura 3.12: Figura esquemática da câmara de deposição, indicando as posições dos sensores, do alto-falante, do substrato e dos cadinhos dentro da câmara.	79

Figura 3.13: Esquema do método de medição da amplitude do alto-falante ^[133] .	79
Figura 4.1: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$ ^[134,136] .	82
Figura 4.2: Esquema dos componentes internos de um espectrômetro de fluorescência de raios-X, A4Pioneer ^[140] .	85
Figura 4.3: Espectros de FTIR de filmes finos de duas moléculas orgânicas, respectivamente, matriz e dopante, co-depositados com diferentes concentrações de dopante (complexo baseado em íon de Ir^{3+}). Na figura inserida na parte superior direita do espectro é apresentada a ampliação da região do pico característico do dopante observado em amostras com diferentes concentrações de dopante.	87
Figura 4.4: Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 3027. A região em destaque ilustra como é feita a conexão para a medida de eletroluminescência, (esquema modificado do original ^[143])	91
Figura 4.5: Esquema simplificado do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão: (a) em modo TEM (feixe paralelo, à esquerda) e (b) STEM (feixe focalizado varrendo a amostra ponto a ponto, à direita). Notar a posição da abertura da objetiva gerando o contraste de difração (feixe paralelo), e a posição dos detectores para a obtenção das imagens nos modos TEM (BF = campo claro) e STEM (BF e HAADF = campo escuro anular por grande ângulo) ^[147] .	93
Figura 4.6: Diagrama dos tipos de sinais obtidos em modo STEM, (esquema modificado do original ^[147])	94
Figura 4.7: (a) Diagrama de bandas para uma estrutura metal/orgânico/metal, (b) voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização com referência ao eletrodo padrão de Hidrogênio. Em destaque, o ponto onde se determina o IP.	96
Figura 4.8: Esquema utilizado para obter as curvas características I-V de OLEDs ^[1] .	97
Figura 4.9: Resposta padronizada dos três fotorreceptores sensíveis do olho. Coordenadas de cor pode ser calculado pela sobreposição de cada uma dessas respostas com o espectro de emissão do OLED ^[151] .	98
Figura 4.10: Gráfico do CIE utilizado para quantificar a sensação do cor.	99

- Figura 5.1:** Espectros de excitação e de emissão do ligante *t-pzp* a 77K. O espectro de emissão em vermelho (aumentado de um fator 10) na região de emissão dos estados tripleto. A figura também apresenta a estrutura química do ligante *t-pzp*. 103
- Figura 5.2:** Formulas estruturais dos isômeros obtidos na síntese do complexo $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$. (a) Trans-pzp (molécula não polar), (b) e (c) Cis-pzp (moléculas polares). Na figura também são mostradas as fotos das soluções dos complexos em diclorometano. 104
- Figura 5.3:** Espectros de absorção e emissão a temperatura ambiente de soluções, pó e filme fino do complexo de $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ registrados. Os estados designados como: $^1,^3\text{LC}$ e $^1,^3\text{MLCT}$ correspondem às transições de estado de singlete e tripleto do complexo^[187]. A linha tracejada em (b) é o espectro de absorção da solução aumentado em fator 100. 105
- Figura 5.4:** Espectros *FTIR* de filmes de $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$, e $[\text{Ir}(\text{ppz})_3]$ com 50nm de espessura depositados termicamente em substratos de KBr. 107
- Figura 5.5:** Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização dos complexos com respeito ao eletrodo padrão de Hidrogênio (SHE): a) $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ e b) $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$. Em destaque, o ponto onde se determina o *IP*. 109
- Figura 5.6:** Espectros de absorção e emissão a temperatura ambiente e baixa temperatura (8 e 77K) de: (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa, (c) α -NPD. Os espectros de 8K foram obtidos da literatura^[16]. 110
- Figura 5.7:** Espectros *RBS* dos filmes de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$ co-depositados com diferentes concentrações de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$. Na parte superior direita, encontra-se a ampliação da região que apresenta as bandas de Irídio e Cobre. 113
- Figura 5.8:** Concentração em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ medido com *RBS* (f_{RBS}) em função da fração relativa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ nominal (f) para filmes co-depositados de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$. 115
- Figura 5.9:** Medidas de espessura e massa dos filmes de Alq_3 com o método de *QCM* em função da espessura do filme. Dentro desta curva a foto de um dos filmes de Alq_3 excitada com lâmpada UV. 116
- Figura 5.10:** Espectro de *XRF* dos filmes de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ com três diferentes massas do filme. 117

- Figura 5.11:** Curva de calibração massa do filme vs. intensidade do *XRF* do sinal Ir. 118
- Figura 5.12:** Concentração em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (f_{XRF}) para filmes co-depositados de (a) $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$:Spiro2-CBP e (b) $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$:CuPc. Valores determinados com *XRF* como função da fração relativa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (f) obtida a partir da equação 3.2. 119
- Figura 5.13:** Relação entre os valores de concentração em massa determinados pelas técnicas de *RBS* (f_{RBS}) e *XRF* (f_{XRF}) para filmes co-depositados de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$:CuPc. 121
- Figura 5.14:** Espectros de absorção e de emissão a temperatura ambiente dos filmes de $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ (linhas tracejadas) e (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c) α -NPD (linhas contínuas). $^1,^3\text{LC}$ e $^1,^3\text{MLCT}$ referem-se ao acrônimo do Ligante Central e da Transferência de Carga do Metal ao Ligante dos estados singleto e tripleto, respectivamente. 123
- Figura 5.15:** Espectros de absorção e emissão a temperatura ambiente dos filmes de Spiro2-CBP (linha tracejada) e (a) $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, (b) $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$, e (c) $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ (linha contínua). 125
- Figura 5.16:** Espectros de emissão dos filmes co-depositados de (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c) α -NPD com concentrações (x) de 4-12% em massa do $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$. A linha tracejada indica o pico de emissão do $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ puro. Os valores em vermelho (y) indicam a concentração efetiva determinada através da técnica implementada e discutida na Seção 3.3.3. 126
- Figura 5.17:** Esquema de níveis de energia do estado de singleto (S_1) e tripleto (T_1) excitado e do estado de fundamental do singleto (S_0), dos diversos processos de transferência de energia e do processo de emissão de luz no sistema $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:X$, onde X é a) α -NPD, b) Spiro2-CBP, c) TcTa. 128
- Figura 5.18:** Espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes de $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$, onde $x\%$ é a concentração em massa do dopante na matriz. As diversas curvas referem-se a diferentes concentrações do complexo de Eu na matriz (em vermelho os valores obtidos com a calibração da técnica de co-deposição). No detalhe um aumento dos espectros na região 350-575nm para evidenciar a contribuição das bandas da matriz e do DBM. 129

Figura 5.19: Espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes de $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{TcTa}$, onde $x\%$ é a concentração em massa do dopante na matriz. As diversas curvas referem-se a diferentes concentrações do complexo de Eu na matriz (em vermelho os valores obtidos com a calibração da técnica de co-deposição). No detalhe um aumento dos espectros na região 350-575nm para evidenciar a contribuição das bandas da matriz e do DBM. 130

Figura 5.20: Espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes de $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]:\text{Spiro2-CBP}$, onde $x\%$ é a concentração em massa do dopante na matriz. As diversas curvas referem-se a diferentes concentrações do complexo de Eu na matriz (em vermelho os valores obtidos com a calibração da técnica de co-deposição). No detalhe um aumento dos espectros na região 350-575nm para evidenciar a contribuição das bandas da matriz e do $(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2$. 131

Figura 5.21: Espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes de $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]:\text{TcTa}$, onde $x\%$ é a concentração em massa do dopante na matriz. As diversas curvas referem-se a diferentes concentrações do complexo de Eu na matriz (em vermelho os valores obtidos com a calibração da técnica de co-deposição). No detalhe um aumento dos espectros na região 350-575nm para evidenciar a contribuição das bandas da matriz e do $(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2$. 131

Figura 5.22: Diagrama parcial de energia e os processos de transferência de energia por excitação óptica, dos filmes co-depositados de (a) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]:\text{TcTa}$ e (b) $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{TcTa}$, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]:\text{Spiro2-CBP}$. 133

Figura 5.23: Estrutura do *PHOLED* de $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO*. 134

Figura 5.24: (a) Comparação entre os espectros de PL do filme de $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ e de EL do *PHOLED*; (b) diagrama de cromaticidade CIE para as emissões de PL e EL. 135

Figura 5.25: Curvas de luminância e de eficiência do *PHOLED* $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$. No detalhe uma foto do *PHOLED* a 18 V. 136

- Figura 5.26:** (a) Estrutura dos *PHOLEDs* dos x% em massa de [Ir(t-pzp)₂pic]:Y sendo Y: Spiro2-CBP ou TcTa e os valores “a” e “b” variam dependendo do HOMO e LUMO do Spiro2-CBP ou TcTa (Tabela 5.6), no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO*, (b) *HOMO* e *LUMO* do complexo e das matrizes. 138
- Figura 5.27:** Espectros de EL e diagramas de cromaticidade CIE dos dispositivos *PHOLEDs* de [Ir(t-pzp)₂pic] dopado em (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c) α -NPD com diferentes concentrações em massa. 140
- Figura 5.28:** Espectros de eletroluminescência em função da tensão aplicada para os *PHOLEDs* de (a) [Ir(t-pzp)₂pic]:Spiro2-CBP e (b) [Ir(t-pzp)₂pic]:TcTa. 141
- Figura 5.29:** Características L-V dos *PHOLEDs* baseados em %x[Ir(t-pzp)₂pic]:Y, onde Y é (a) Spiro2-CBP e (b) TcTa. Os valores em vermelho são os valores efetivos da concentração do dopante calculados usando a calibração da seção 5.2.2.3. Abaixo de cada curva L-V é mostrada a foto do melhor dispositivo a baixa tensão e sua respectiva luminância. 142
- Figura 5.30:** Curvas de eficiência em (lm/watt) e de eficiência quântica externa (EQE) dos melhores *PHOLEDs* baseados em [Ir(t-pzp)₂pic] em Spiro2-CBP e TcTa. Abaixo do gráfico são mostrados as fotos dos dois tipos de *PHOLEDs* para uma mesma densidade de corrente de 10mA/cm². 143
- Figura 5.31:** Espectros de EL dos *PHOLEDs* (a) 8%[Ir(t-bupzp)₃]:Spiro2-CBP e (b) 14% [Ir(t-bupzp)₃]:Spiro2-CBP em função da tensão aplicada. Em (c) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE para os espectros de EL a 20V de (a) e (b). 145
- Figura 5.32:** Comparação entre os espectros de PL do [fac-Ir(t-bupzp)₃] em solução de diclorometano (10⁻⁵mol/L) ^[186] e da EL do dispositivo 4. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente. Na direita a foto do dispositivo a 18V. 145
- Figura 5.33:** Diagrama de energia e processos de transferência de energia por excitação óptica e elétrica do [fac-Ir(t-bupzp)₃] em solução de diclorometano (10⁻⁵mol/L) ^[186] e da EL do dispositivo 4, respectivamente. 146

- Figura 5.34:** Curvas de luminância (cd/m^2) e eficiência (lm/W) em função da voltagem e da densidade da corrente (J) dos *PHOLEDs* de $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]:\text{Spiro2-CBP}$. 147
- Figura 5.35:** Espectros de absorção e emissão dos filmes dos complexos de (a) $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ e (b) $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$. 148
- Figura 5.36:** Espectro de EL de: (a) dispositivo 6 baseado em $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ (x_0) e dispositivo 7 com 10% do mesmo complexo em Spiro2-CBP (x_1) e TcTa (x_2); (b) dispositivo 6 baseado em $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ (x_0) e dispositivo 7 com 7% do mesmo complexo em Spiro2-CBP (x_1) e TcTa (x_2). 149
- Figura 5.37:** Estrutura do dispositivo 6 para os *PHOLEDs* de $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ ou $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para a parte orgânica os níveis de *HOMO* e *LUMO*. 150
- Figura 5.38:** Diagrama de bandas de energia e os processos de transferência de energia dos *PHOLEDs* de $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}:\text{Spiro2-CBP}$ e $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}:\text{TcTa}$. 151
- Figura 5.39:** (a) Luminância (cd/m^2), (b) eficiência (lm/W) e EQE % dos *PHOLEDs* de 10% $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]:\text{Y}$ e 7% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{Y}$, onde Y são as matrizes Spiro2-CBP e TcTa. A direita as fotos dos *PHOLEDs* baseados na matriz Spiro2-CBP para uma mesma densidade de corrente de $1,4\text{mA/cm}^2$. 153
- Figura 5.40:** Curvas de (a) luminância e (b) eficiência para *PHOLEDs* com diferentes concentrações de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ em Spiro2-CBP. Em (c) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE e as fotos dos *PHOLEDs* para as três concentrações de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ para uma densidade corrente de $1,2\text{mA/cm}^2$. 155
- Figura 5.41:** Estrutura do dispositivo 8 para o *PHOLED* de $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$ no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO*. 156

Figura 5.42: Espectro de EL do *PHOLED* com 11,2%[Eu(dbm)₃phen] em Spiro2-CBP em função da tensão aplicada. No detalhe o aumento da região entre 350 e 600nm onde é possível notar a contribuição da emissão das outras camadas. Ao lado direito o espectro da PL a 77K do complexo [Gd(DBM)₃(DMSO)₂]^[57] que mostra a banda de fosforescência do ligante DBM. 156

Figura 5.43: Curvas de (a) luminância e (b) eficiência para *PHOLEDs* com diferentes concentrações de [Eu(DBM)₃PHEN]:TcTa. Em (c) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE e as fotos dos *PHOLEDs* [Eu(DBM)₃PHEN] para uma densidade corrente de 1mA/cm². 157

Figura 5.44: Espectro de EL do *PHOLED* com 15,3%[Eu(DBM)₃PHEN] em TcTa em função da tensão aplicada. No detalhe o aumento da região entre 350 e 600nm onde é possível notar a contribuição da emissão das outras camadas. 158

Figura 5.45: Espectros normalizados de EL dos *PHOLEDs* baseados em [Eu(DBM)₃phen], [Eu(DBM)₃(DMSO)₂] e dos dispositivos baseados em 15,3% em massa de [Eu(DBM)₃phen]:Y e [Eu(DBM)₃(DMSO)₂]:Y, sendo Y as matrizes de Spiro2-CBP e TcTa. No lado as fotos dos *PHOLEDs* de 15,3%[Eu(DBM)₃phen]:Y e 15,3%[Eu(DBM)₃(DMSO)₂]:Y, sendo Y as matrizes de Spiro2-CBP e TcTa com uma densidade de corrente de 1 mA/cm². 159

Figura 5.46: Curvas de (a) luminância e (b) eficiência dos *PHOLEDs* baseados em [Eu(DBM)₃PHEN], [Eu(DBM)₃(DMSO)₂] e 15,3% [Eu(DBM)₃PHEN]:Y e 15,3%[Eu(DBM)₃(DMSO)₂]:Y, sendo Y as matrizes de Spiro2-CBP e TcTa. 160

Figura 5.47: Imagens *AFM* (3 x 3µm) dos filmes de 70nm de Alq₃ depositados termicamente sobre (a) substrato de silício que não foi submetido a vibração; e sobre substratos de silício submetidos a vibração de: (b) 50Hz, (c) 100Hz, (d) 300 Hz, (e) 800Hz. (f) e (g) são imagens *AFM* (1µm x 1µm) em 3D da área indicada pela seta em (a) e da imagem (d), respectivamente. 163

Figura 5.48: Imagens *AFM* de filmes orgânicos depositados termicamente com uma espessura de 70nm de (a) Alq₃ e (b) β-NPB, sobre substratos de silício sem vibrar e substrato de silício vibrando (100 Hz). 165

Figura 5.49: Observação e análise do filme com 10nm de espessura e 10% em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ em Spiro2-CBP: (a) Imagem por campo claro no modo *TEM* do filme; nas regiões 1,2 e 3 observa-se diferenças no contraste do filme de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$:Spiro2-CBP, sendo a região 3 a zona que não tem filme, (b) Espectro *EDS* na região indicada no quadrado 1 confirmando que a amostra possui Irídio. A presença de Cu e parte do C é devido à grade utilizada como substrato.

167

Figura 5.50: Micrografia e análise *EDS* do filme de 40nm de espessura e concentração de 10% em massa de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ em Spiro2-CBP. (a) Imagem por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM* do filme. (b) Espectros *EDS* nas regiões indicadas nos quadrados 1,3 e 4 confirmando que a amostra possui irídio. A presença de Cu é devida à grade usada como substrato.

168

Figura 5.51: Observação e análise *EDS* do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ em Spiro2-CBP. (a) e (b) Imagens por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM*. Abaixo de cada imagem são reportados os respectivos espectros *EDS* das regiões indicadas nos quadrados confirmando a presença de Irídio. A presença de Cu é devida à grade usada como substrato.

170

Figura 5.52: Observação e análise *EDS* do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ em Spiro2-CBP. (a) e (b) Imagens por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM* do filme e (b) Espectros *EDS* das regiões 1 e 2 da micrografia (b), confirmando que a amostra possui Irídio. A presença de Cu é devida à grade do substrato.

171

Figura 5.53: Análises de varreduras lineares no modo *STEM* do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ em Spiro2-CBP. (a) Imagem ($7 \times 7 \mu\text{m}^2$) por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM*, (b) Curvas do sinal de Ir (linha $M\alpha$) espalhado e medido pelo detector *HAADF* em função da posição do filme, e (c) Curvas do sinal *EDS* em função da posição do filme.

172

Figura 5.54: Análises de varreduras lineares no modo *STEM* do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ em Spiro2-CBP usando a técnica de vibração do substrato (100Hz). (a) Imagem ($7 \times 7 \mu\text{m}^2$) por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM*, (b) Curvas do sinal de Ir (linha $M\alpha$) espalhados e medidos pelo detector *HAADF* em função da posição do filme.

174

- Figura 5.55:** Estrutura do *OLED* com emissão no verde usado em este estudo, indicando os níveis de energia dos materiais orgânicos. 176
- Figura 5.56:** Curvas luminância – tensão dos *OLEDs* fabricados em dois condições experimentais diferentes: (a) só o filme de Alq_3 foi depositado com o substrato vibrando, (b) os filmes de Alq_3 e $\beta\text{-NPB}$ foram depositados com o substrato vibrando. 177
- Figura 5.57:** Curvas da eficiência dos *OLEDs* para duas condições diferentes: (a) somente o filme de Alq_3 foi depositado com o substrato vibrando (100 Hz), (b) os filmes de Alq_3 e $\beta\text{-NPB}$ foram depositados com o substrato vibrando (100 Hz). 180
- Figura 5.58:** Espectros de eletroluminescência dos *PHOLEDs* de $7\%[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ em Spiro2-CBP e TcTa, com e sem LiF. 178
- Figura 5.59:** (a) Estrutura do dispositivo 10 no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO* e (b) Diagrama de bandas de energia e processos de transferência de energia dos *PHOLEDs* de $\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}:\text{Spiro2-CBP}$ e $\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}:\text{TcTa}$. 180
- Figura 5.60:** Curvas de luminância (cd/m^2) e eficiência em função da tensão e densidade de corrente, respectivamente, dos *PHOLED* de $7\%[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ em Spiro2-CBP e TcTa, com e sem LiF. 181
- Figura 5.61:** (a) Espectros de EL do dispositivo 11 em função da tensão aplicada, (b) coordenadas de CIE do dispositivo em função da tensão aplicada e (c) fotos do *PHOLED* com diferentes tensões aplicadas ao dispositivo. 182
- Figura 5.62:** (a) Espectros de EL do dispositivo 11 em função da tensão aplicada, (b) coordenadas de CIE do dispositivo em função da tensão aplicada e (c) fotos do *PHOLED* com diferentes tensões aplicadas ao dispositivo. 184
- Figura 5.63:** (a) Espectros de EL do dispositivo 13 em função da tensão aplicada, (b) coordenadas de CIE do dispositivo em função da tensão aplicada e (c) fotos do *PHOLED* com diferentes tensões aplicadas ao dispositivo. 185

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Complexos usados na camada emissora como dopantes fosforescentes	62
Tabela 3.2: Compostos orgânicos usados na camada emissora como matrizes orgânicas	63
Tabela 3.3: Compostos orgânicos denominados como transportadores de carga nos dispositivos OLEDs.	64
Tabela 3.4: Compostos orgânicos usados como injetores ou bloqueadores de carga na fabricação dos OLEDs.	65
Tabela 4.1: Tabela de conversão fotopica para diferentes comprimentos de onda [152,153].	100
Tabela 5.1: Emissão do estado de tripleto dos ligantes: ppz, t-pzp, e ppy	103
Tabela 5.2: Tempo de vida dos complexos a) [Ir(tpzp)2pic], b) [Ir(ppy)3], c) [Ir(btp)2acac] e d) [Ir(fliq)2acac].	107
Tabela 5.3: Modos de vibração e frequência do FTIR de [Ir(t-pzp)2pic] e [Ir(ppz)3]	108
Tabela 5.4: Dados dos níveis de energia dos seguintes complexos fosforescentes: [Ir(t-pzp)2pic], [Ir(ppy)3], [Ir(fliq)2acac], e [Ir(btp)2acac].	109
Tabela 5.5: Gap óptico (E_g), estado de singleto (E_s) e estado do tripleto (E_T) das matrizes utilizadas na fabricação dos PHOLEDs.	111
Tabela 5.6: Valores de HOMO e LUMO para as diversas matrizes estudadas.	111
Tabela 5.7: Resultados obtidos na análise dos espectros RBS para a determinação do numero de átomos de Cu e Ir nos filmes finos co-depositados com diferentes concentração de [Ir(ppy)3] em CuPc. O f é a fração relativa do [Ir(ppy)3] determinada com a técnica de co-deposição térmica e ε é o erro entre os dados experimentais (Ir/Cu) obtidos com RBS em (at/cm ²) e [g] e o f os dados da técnica de co-deposição.	114
Tabela 5.8: Valores da concentração relativa de [Ir(ppy)3] (f) comparadas com os valores da concentração em massa de [Ir(ppy)3] obtidas com as técnicas de XRF e RBS para filmes co-depositados de Ir(ppy)3:CuPc.	120

Tabela 5.9: Valores da concentração relativa do [Ir(ppy) ₃] (<i>f</i>) comparadas com os valores da concentração em massa do [Ir(ppy) ₃] para filmes co-depositados de [Ir(ppy) ₃]:Spiro2-CBP obtidos com as técnicas XRF e o RBS calculados a partir do gráfico da Figura 5.13.	121
Tabela 5.10: Raio de Förster (R ₀) para a análises da transferência de energia entre Spiro2-CBP, TcTa e α-NPD e [Ir(t-pzp) ₂ pic]. O valor de R ₀ do CBP foi obtido da literatura [200].	124
Tabela 5.11: Resumo dos resultados para os PHOLEDs baseados no [Ir(t-pzp) ₂ pic]. Os valores foram medidos para uma densidade de corrente de 10mA/cm ² .	143
Tabela 5.12: Valores da rugosidade quadrática media (RMS) dos filmes de Alq ₃ em função da frequências de vibração do substrato de silício.	164
Tabela 5.13: Valores da rugosidade RMS dos filmes depositados termicamente de Alq ₃ e β-NPB com uma taxa de deposição de 0,1nm/s com o substratos de silício sem vibrar e substratos de silício com vibração fixa (100 Hz).	165
Tabela 5.14: Valores da rugosidade RMS dos filmes de Alq ₃ e β-NPB com diferentes taxas de deposição com o substratos de silício vibrando a 100Hz.	166
Tabela 5.15: Valores meios dos sinais receptadas pelos detectores HAADF e EDS	173
Tabela 5.16: Valores meios dos sinais receptados pelos detectores EDS e HAADF usando a técnica de vibração do substrato na co-deposição do filme [Ir(ppy) ₃]:Spiro2-CBP.	174

Lista de Símbolos e Abreviações

AFM – microscopia de força atômica

EDS – espectroscopia por energia dispersiva

EQI – eficiência quântica interna

EL – eletroluminescência

f - fração de concentração do dopante/composto emissor na matriz/composto emissor num filme fino co-depositado termicamente.

f_{RBS} – concentração em peso do dopante determinada pela técnica RBS

f_{XRF} – concentração em peso do dopante determinada pela técnica XFR

FTIR – espectroscopia no infravermelho

HADAF – detector de campo escuro anular de grande ângulo

HOMO – orbital molecular ocupado mais alto

ISC – cruzamento inter-sistemas

k_d – taxa de decaimento radiativo do doador

k_a – taxa de decaimento radiativo do receptor

LC – ligante central

LUMO – orbital molecular de mais baixa energia

MLCT – transferência de carga metal-ligante.

OLED – Dispositivos emissor de luz orgânico, do inglês Organic Light-emitting diode

PHOLEDs – Oleds baseados em complexos fosforescentes, do inglês Phosphorescent organic light emitting diode

QCM – microbalança de cristal de quartzo

RBS – espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford

SOC – acoplamento spin-órbita

STEM – microscópio eletrônico de varredura por transmissão

T_g – taxa de deposição térmica do dopante

T_h – taxa de deposição térmica da matriz

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

WOLEDs – Oleds com emissão de luz branca, do inglês White organic light emitting diode.

XFR – fluorescência de raios-X